

**Elektrochemische Untersuchungen zur
reversiblen, planaren Abscheidung
von Lithium aus verschiedenen
Elektrolytsystemen**

**Fachbereich Biologie und Chemie
Justus-Liebig-Universität Gießen**

**zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -**

**vorgelegte
Dissertation
von**

Dipl.-Chem. Rabea Dippel
geboren am 01. Juli 1984 in Herborn

Gießen 2017

Dekan:	Prof. Dr. Volker Wissemann
1. Gutachter:	Prof. Dr. Jürgen Janek
2. Gutachter:	Prof. Dr. Bernd Smarsly
Arbeit eingereicht am	17. Oktober 2017
Tag der mündlichen Prüfung	19. Dezember 2017

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 17.10.2017

Rabea Dippel

The secret of life is, though to fall seven times and to get up eight times.

Paulo Coelho

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die während dieser Arbeit an meiner Seite waren.

Mein Dank gilt im besonderen Prof. Dr. Jürgen Janek für die interessante Themenstellung und das mir entgegengebrachte Vertrauen, das es mir ermöglichte, mich eigenverantwortlich wissenschaftlich zu entfalten.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Bernd Smarsly für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Dr. Klaus Pepler und Dr. Bjoern Luerßen danke ich für ihre stets vorhandene Hilfsbereitschaft, sowie für ihre Korrekturen und Anmerkungen, die mir bei der Fertigstellung dieser Arbeit sehr geholfen haben.

Für die Synthese der Festelektrolytproben und hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen bedanke ich mich bei Dr. Jochen Reinacher, Dr. Henrik Buschmann, Dr. Barbara Michalak und Dr. Stefan Berendts.

Darüber hinaus gilt ein großer Dank Kvetoslava Pica, Ljerka Majdandzic, Harald Weigand und dem Team der Feinmechanikwerkstatt für ihren zuverlässigen technischen Support, ohne den viele meiner experimentellen Ideen nicht umsetzbar gewesen wären.

Bei allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Physikalisch-chemischen Instituts, die mich auf meinem Weg begleitet haben, bedanke ich mich für die kollegiale und angenehme Arbeitsatmosphäre. Mein Dank gilt auch denen die mich vor manch eine Herausforderung gestellt haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Semester, es war mir eine große Freude mit euch studiert zu haben. Ich hoffe wir verlieren uns nicht aus den Augen.

Im besonderen bedanke ich mich bei Dr. Kerstin Sann-Ferro und Dr. Sven Ole Steinmüller, die mich speziell in den letzten Jahren seelisch und moralisch unterstützt haben und mir den Mut und die Kraft gegeben haben diese Arbeit fertigzustellen.

Nicht zuletzt gilt der größte Dank meiner Familie, die mir mein Studium ermöglicht haben und immer hinter mir standen. Danke, dass ihr immer da seid.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen im Rahmen dieses Promotionsprojektes zielen auf ein tieferes Verständnis der Grenzflächenveränderung während der kathodischen Abscheidung von metallischem Lithium ab. Die kathodische Lithiummetallabscheidung wurde mit dem verwendeten Probermodulaufbau hinsichtlich der unterschiedlichen Einflussparameter (Stromdichte, Temperatur, Präparation der Elektrolytoberfläche) auf unterschiedlichen Festelektrolyten erfolgreich untersucht. Die Morphologieunterschiede (Dendrite/Whisker) konnten durch die in situ Beobachtung im HREM visualisiert werden.

Im Stromdichtebereich bis 50 mA/cm^2 konnte whiskerartiges Wachstum beobachtet werden, im Grenzbereich zwischen 100 mA/cm^2 - 300 mA/cm^2 sowohl laterales als auch vertikales Wachstum, und ab 300 mA/cm^2 konnte dendritisches Wachstum beobachtet werden. Der Einfluss der Oberflächenpräparation auf die laterale Ausdehnungsrichtung der Metallabscheidung konnte ebenso gezeigt werden, wie die Ausbildung einer oberflächlichen Abreaktionsschicht auf dem Elektrolyten.

Untersuchungen zur Reversibilität haben gezeigt, dass die Kontaktfläche zwischen Metallabscheidung und Festelektrolyt entscheidend ist für die Reversibilität der Metallabscheidung. Durch Kontaktverluste während der Auflösung kommt es zu einem Verlust an Aktivmaterial. Mit den impedanzspektroskopischen Messungen während der kathodischen Metallabscheidung konnte eine Veränderung des Grenzflächenwiderstands gezeigt werden. Zudem konnten Informationen bezüglich der Leitfähigkeit des Festelektrolytmaterials erlangt werden.

Abstract

The investigations within this project focus on a deeper understanding of changes in the interface during the cathodic deposition of metallic lithium. The cathodic lithium metal deposition was successfully investigated with the used prober module setup with regard to the different influencing parameters (current density, temperature, preparation of electrolyte surface) on different solid electrolytes. The morphological differences (dendrites/whiskers) could be visualized by the in situ observation in the HRSEM.

The whisker-like growth was observed in the current density range up to 50 mA/cm^2 , and both the lateral and the vertical growth could be observed in the transition region between 100 mA/cm^2 - 300 mA/cm^2 and over 300 mA/cm^2 only dendritic growth was observed. The influence of the preparation of the solid electrolyte surface and the formation of a reaction layer on the surface of the electrolyte have also been shown.

The contact area between metal deposit and solid electrolyte is the main factor determining reversibility. Contact loss during the metal dissolution leads to a loss of active material. With impedance spectroscopic measurements during the cathodic metal deposition, a change in the interfacial resistance could be observed. From the impedance spectra measured with microelectrodes the conductivity of the solid electrolyte material could also be obtained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aktueller Stand der Forschung	7
2.1	Lithiummetall-Batterie	7
2.1.1	Lithium-Schwefel-Batterie	8
2.1.2	Lithium-Sauerstoff-Batterie	10
2.1.3	Festkörperbatterie	14
2.2	Feste Lithiumionenleiter	16
2.2.1	Polykristalline Materialien	18
2.2.2	Gläser und Glaskeramische Materialien	20
2.2.3	Polymere Festelektrolyte	21
2.3	Lithiummetallelektrode	22
2.3.1	Elektrodengrenzfläche	22
2.3.2	Zyklisierung	24
2.3.2.1	Veränderung der Grenzschicht	24
2.3.2.2	Kritisches Verhalten der Metallelektrode - Dendriten- wachstum	27
2.3.3	Grundlegende Betrachtung der Metallelektrodengrenzfläche	28
2.4	Metallabscheidung	30
2.4.1	Grundlage des Metallwachstums	31
2.4.2	Untersuchungen zur Lithiummetallabscheidung	35
2.4.2.1	In situ-Untersuchungen	37
2.4.3	Betrachtung der Metallabscheidung	39
2.5	Mikroelektroden	40
2.5.1	Untersuchungen der Elektrodengrenzfläche	40
2.5.2	Elektrochemische Untersuchungsmethoden	40
2.5.2.1	Zyklovoltammetrie (ME)	41
2.5.2.2	Impedanzspektroskopie (ME)	43
3	Mikroelektrodenmodul	47
3.1	Experimenteller Aufbau	47
3.1.1	Einbau des Probermoduls	47
3.1.2	Einbau der Mikroelektroden	50
3.2	Experimenteller Aufbau für elektrochemische Experimente im Raster- elektronenmikroskop	51
3.3	Probentransfer in das Rasterelektronenmikroskop	54

3.4	In situ Beobachtung im Rasterelektronenmikroskop	56
4	Präparation der Festelektrolytmaterialien	59
4.1	Herstellung der verschiedenen Festelektrolytproben	59
4.1.1	Präparation polykristalliner Festelektrolyte	59
4.1.1.1	Herstellung von Festelektrolyttabletten aus polykristal- linen Pulvermaterialen	60
4.1.1.2	Spark Plasma Sintering von polykristallinen Elektrolyt- material	62
4.1.2	Präparation polykristalliner Dünnschichtelektrolyte	62
4.1.3	Präparation einkristalliner Lithiumlanthanzirkonate	63
4.1.4	Präparation der Glaskeramikelektrolyte	64
4.2	Präparation der Festelektrolytoberfläche	65
4.3	Präparation der Lithiummetallelektrode	67
4.4	Probenanalytik der präparierten Festelektrolytmaterialien	68
4.4.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	68
4.4.2	Konfokale Polarisationsmikroskopie	72
4.4.3	Bestimmung der Kristallstruktur	73
5	Elektrochemische Experimente	75
5.1	Experimente zur Untersuchung der Abscheidungsmorphologie	75
5.1.1	Galvanostatische und Potentiostatische Metallabscheidung	75
5.1.2	Metallabscheidungen mit unterschiedlichen Rahmenparametern	78
5.1.2.1	Stromdichte	78
5.1.2.2	Temperatur	79
5.1.2.3	Oberflächenstruktur	79
5.1.3	Experimente zur reversiblen Lithiummetallabscheidung	80
5.1.4	Abscheidungsexperimente ohne Lithiummetall-Gegenelektrode	81
5.2	Experimente mit Referenzelektrode	82
5.3	Impedanzspektroskopische Untersuchungen	83
5.3.1	Impedanzmessungen mit Lithiummetall-Mikroelektroden	83
5.3.2	Impedanzspektroskopische Messungen zur Kontaktfläche der Mi- kroelektroden	85
6	Ergebnisse und Auswertung	87
6.1	Metallabscheidung	87
6.1.1	Galvanostatische Metallabscheidung	87
6.1.2	Potentiostatische Metallabscheidung	91
6.1.3	Weitere Strom-/Spannungsverläufe der Metallabscheidung	93
6.1.4	Metallabscheidung bei unterschiedlichen Temperaturen	97
6.1.5	Metallabscheidung ohne Lithium-Gegenelektrode	98

6.2	Morphologieuntersuchungen	99
6.2.1	Morphologieunterschiede der Lithiummetallabscheidung bei verschiedenen Stromdichten	100
6.2.2	Morphologieunterschiede bei Temperaturveränderungen	105
6.2.3	Morphologieunterschiede auf Grund verschiedener Festelektrolyteigenschaften	108
6.2.3.1	Abscheidungen auf polykristallinen Festelektrolyttabletten	108
6.2.3.2	Abscheidungen auf polykristallinen Dünnschichtelektrolyten	118
6.2.3.3	Abscheidungen auf Glaskeramik	121
6.2.4	Beeinflussung der Abscheidungsmorphologie durch den Elektronenstrahl des HREMs	124
6.3	Reversible Lithiummetallabscheidung	126
6.4	Zyklovoltammetrie	131
6.5	Impedanzspektroskopische Messungen	133
6.5.1	Bestimmung der Elektroden- und Elektrolytwiderstände aus impedanzspektroskopischen Messungen mit Mikroelektroden	134
6.5.1.1	Impedanzmessungen an verschiedenen LLTZO-Festelektrolyten	134
6.5.1.2	Impedanzmessungen an verschiedenen Positionen einer polykristallinen LLTZO-Probe	135
6.5.2	Berechnung der Elektrolytleitfähigkeiten aus den gemessenen Widerständen	139
6.5.3	Impedanzmessungen mit unterschiedlichen Mikroelektrodenmaterialien	140
6.5.4	Bestimmung der Kontaktfläche der Mikroelektroden	144
6.5.5	Impedanzspektroskopische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen	145
6.5.6	Impedanzspektroskopische Messungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Metallabscheidung	147
7	Diskussion	151
7.1	Das Verständnis der morphologischen Untersuchung an Mikroelektroden im Anwendungsbezug	151
8	Ausblick	155
8.1	Modellexperimente im Anwendungsbezug zur Lithiummetall-Batterie	155
8.1.1	Vergleichsmöglichkeiten von mikro- und makroskopischen Messungen	155
8.1.2	Betrachtung der morphologischen Veränderung von Metallabscheidungen	156
8.1.3	Untersuchung der Prozesse in Mikrobatterien	157
8.2	Einsatzmöglichkeiten des Mikroelektrodenmoduls	157
8.2.1	Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Materialien	158

8.2.2 In situ-Zyklisieren von Modellsystemen	158
9 Zusammenfassung	161
10 Summary	165
11 Anhang	169
11.1 Probenbezeichnung	169
11.2 Inhaltsangabe DVD	172
Abkürzungsverzeichnis	173
Symbolverzeichnis	175
Abbildungsverzeichnis	177
Tabellenverzeichnis	183
Literaturverzeichnis	185

1 Einleitung

Die Energiegewinnung und deren Speicherung ist zu einem der bestimmenden Themen der letzten Jahre geworden. Schon seit einigen Jahrzehnten wird der Einsatz verschiedener Batteriearten als Energiespeichermaterial vorangetrieben. Bestimmend ist die Forschung und Entwicklung im Bereich der Elektromobilität, deren Ziel es ist ein Batteriesystem zu entwickeln, das eine hohe Energiedichte aufweist und eine große Energiemenge bei kleinem Volumen und Gewicht aufnehmen kann.

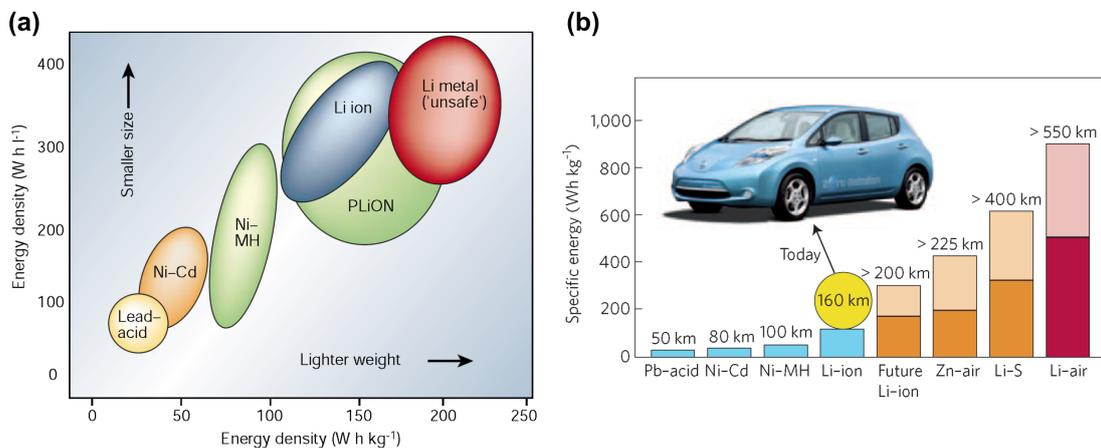


Abbildung 1.1: (a) Auftragung der volumetrischen Energiedichte (Wh/L) gegen die gravimetrische Energiedichte (Wh/kg). [170] (b) Zusammenstellung der spezifischen Energiedichte unterschiedlicher Batteriekonzepte und ihrer potentiellen Reichweite. [35]

Die Auftragung der volumetrischen Energiedichte (Wh/L) gegen die gravimetrische Energiedichte (Wh/kg) in Abbildung 1.1a zeigt unterschiedliche Batteriesysteme im Vergleich.

Auf Grund der gestiegenen Anforderungen an die Leistungsfähigkeit einer Batterie, beschäftigt sich die Forschung seit einigen Jahren mit der Entwicklung von neuen Zellkonzepten. Die Zusammenstellung der spezifischen Energiedichten in Abbildung 1.1b zeigt, dass die Verwendung von Lithium-Schwefel- oder Lithium-Luft-Batterien im Bereich der Elektromobilität zu einer deutlichen Steigerung der Reichweite führen würde. [35] Als potentiell bestes Zellkonzept lässt sich an Hand der Auftragung die Lithiummetall-Batterie ermitteln. Derzeit kommt es in sekundären Zellkonzepten noch zu keinem kommerziellen Einsatz von Lithiummetall-Elektroden. Verschiedene Gründe sprechen

zurzeit noch gegen einen solchen kommerziellen Einsatz, die in den folgenden Kapiteln erörtert werden.

Die im Rahmen dieses Promotionsprojektes durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen zielen auf ein besseres Verständnis der Grenzflächenprozesse einer Lithiummetall-Elektrode hin. Die Entwicklung verschiedener Lithiummetall-Batteriekonzepte wird in Kapitel 2.1 detailliert aufgezeigt. Bereits Mitte der 70er Jahre waren primäre Lithiummetall-Batterien in Gebrauch. [54] Die erste, von Moli Energy kommerziell erhältliche, sekundäre Lithiummetall-Batterie wurde 1989 auf Grund des hohen Sicherheitsrisikos wieder zurückgerufen. [194]

Im Jahr 1991 brachte Sony die erste kommerzielle sekundäre Lithium-Batterie auf den Markt, es handelte sich um eine Lithiumionen-Batterie (3,6 V; 150 Wh/kg) [94], mit Kohlenstoff als Anodenmaterial und LiCoO_2 als Kathodenmaterial. Die fortwährende Verbesserung der Lithiumionen-Batterie (neue Elektroden/Elektrolytmaterialien, Zellgeometrien etc.) hat dazu geführt, dass die Lithiumionen-Batterie derzeit in diversen Elektromobilitätskonzepten zum Einsatz kommt. [143]

Als Elektroden für die Lithiumionen-Batterie werden Insertionsmaterialien verwendet, im Gegensatz zu der Verwendung von Metallelektroden im Falle der Lithiummetall-Batterie. In Abbildung 1.2 sind die Schemata einer Lithiumionen- und Lithiummetall-Batterie im Vergleich gezeigt.

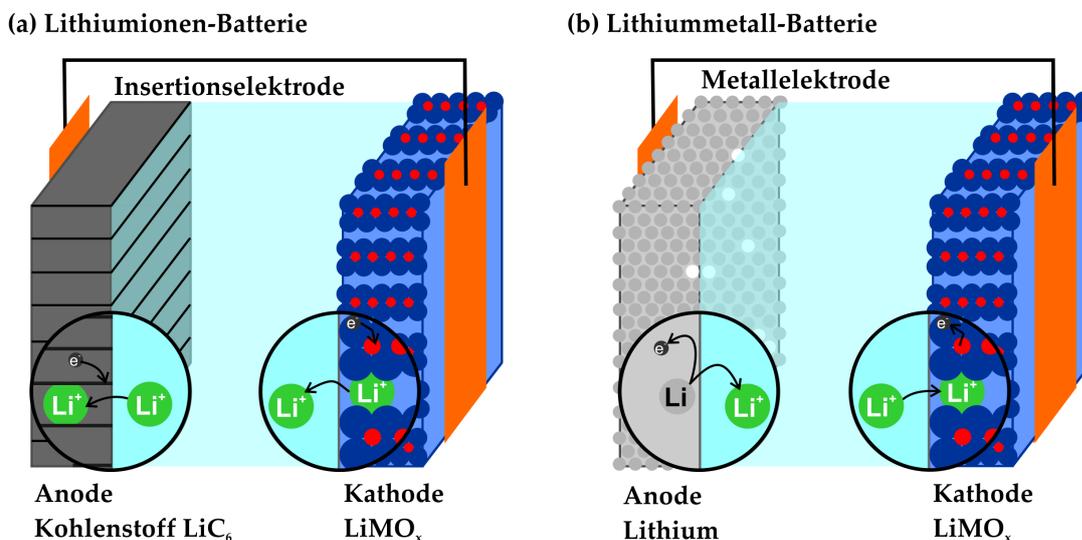
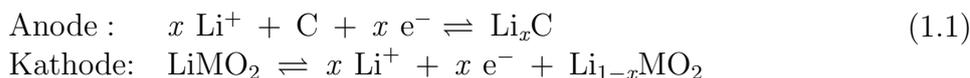


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung unterschiedlicher Zellkonzepte: (a) Lithiumionen-Batterie, (b) Lithiummetall-Batterie

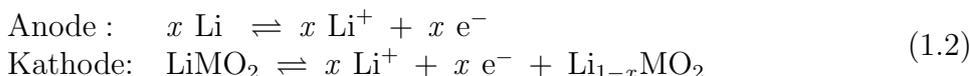
Die während der Zyklisierung ablaufenden Elektrodenprozesse der beiden Zellkonzepte unterscheiden sich. Bei der Lithiumionen-Batterie werden Lithiumionen reversibel aus den Elektrodenmaterial ein- und ausgebaut (Gleichung 1.1). Im Vergleich dazu wird bei der Lithiummetall-Batterie das metallische Lithium aufgelöst und wieder abgeschieden.

Der Unterschied zeigt sich in der redoxaktiven Komponente. Im Fall der Lithiumionen-Batterie wird das Elektrodenmaterial (z.B. Kohlenstoff) oxidiert bzw. reduziert und im Fall der Lithiummetall-Batterie das metallische Lithium (Gleichung 1.2).

Zellreaktion Lithiumionen-Batterie



Zellreaktion Lithiummetall-Batterie



Unabhängig von dem verwendeten Anodenmaterial ist das eingesetzte Kathodenmaterial und somit auch die Kathodenreaktion. Verschiedene Eigenschaften der Zellkonzepte lassen sich durch die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von Kathoden- und Anodenmaterial realisieren. Für die Performanz sind die mechanische und chemische Stabilität der verwendeten Materialien, die Ladekapazität und die Zyklenstabilität entscheidend. Ein kommerzieller Einsatz lässt sich nur realisieren, wenn die Sicherheit, eine hohe Energie- und Leistungsdichte, sowie niedrige Kosten gewährleistet sind. [187] Durch die große Variabilität der Zellkonzepte sind die unterschiedlichsten Einsatzmöglichkeiten denkbar. In Tabelle 1.1 sind verschiedene Zellkonzepte der Lithiumionen- und Lithiummetall-Batterie, sowie deren Zellspannungen und theoretische Kapazitäten aufgelistet.

Trotz der höherer Energiedichte, die eine Lithiummetall-Batterie erreichen kann, verhindert das zu hohe Sicherheitsrisiko derzeit noch den Einsatz von metallischem Lithium als Anodenmaterial. Erst in Hinblick auf neue Batteriekonzepte wird über die Verwendung von Lithiummetall als Anodenmaterial berichtet. Durch den möglichen Einsatz im Bereich der Lithium-Schwefel bzw. Lithium-Luft Batterien und im Bereich der Festkörperbatterien bzw. Dünnschichtbatterien steht die Lithiummetallelektrode wieder vermehrt im Blickpunkt der Forschung, wie in Kapitel 2.1 gezeigt.

Eine detaillierte Betrachtung der Grenzfläche zwischen Metallelektrode und Elektrolyt, sowie der Elektrodenprozesse ist in Kapitel 2.3 zu finden. Das Grenzflächenverhalten der Metallelektrode wird durch die Wahl des Elektrolytsystems beeinflusst. In Kapitel 2.2 werden die für den Einsatz in Lithiummetall-Batterien diskutierten Elektrolytmaterialien vorgestellt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind grundlegend und zielen auf ein besseres Verständnis der Lithiummetallabscheidung auf Festelektrolyten ab. Das hohe Sicherheitsrisiko bei der Verwendung von Lithiummetall-Elektroden lässt sich durch die unregelmäßige Abscheidungsmorphologie von metallischem Lithium erklären. Die Auflösung und Abscheidung von metallischem Lithium führt zur Ausbildung

Tabelle 1.1: Zusammenstellung verschiedener Lithium-Batterietypen, deren Zellspannung und Energiedichte. Die Kapazität der Batterietypen ist in Bezug auf die Masse der jeweiligen Kathode angegeben

Batterietyp	Zellspannung	Kapazität (bezogen auf Kathode)	Quelle
Lithiumionen-Batterien			
Graphit - LiCoO_2	3,6 V	140 mAh/g	[170]
Graphit - LiMn_2O_4	4,1 V	140 mAh/g	[179]
Graphit - LiFePO_4	3,4 V	165 mAh/g	[170]
Lithiummetall-Batterien			
Lithium - Schwefel	2,23 V	1675 mAh/g	[158]
Lithium - Luft	2,9 V	1790 mAh/g	[158]
Lithium - Luft (ohne Aktivmasse „Luft“)	2,9 V	3682 mAh/g	[158]

von Dendriten und Whiskern, welche zu einem internen Kurzschluss in der Zelle führen können. Das in Abbildung 1.3 schematisch abgebildete Verhalten einer Lithiummetallelektrode während des Zyklisierens wird in Kapitel 2.3 im Detail erörtert. Solche Dendriten können im Falle der Lithiumionen-Batterie auch bei einer Überladung der Zelle auftreten.

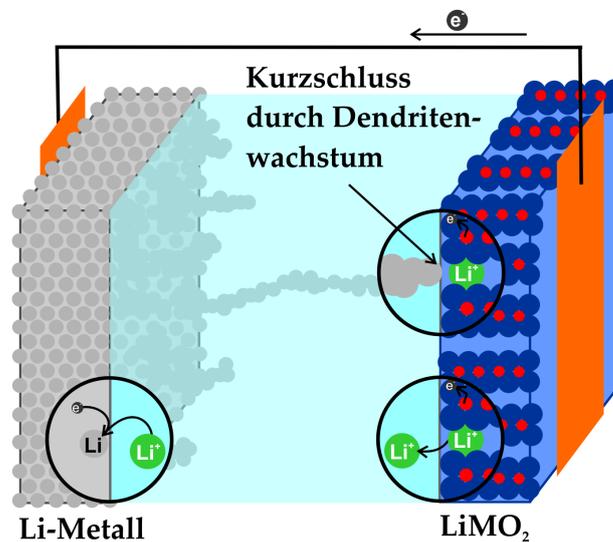


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung eines internen Kurzschlusses durch Ausbildung eines Dendriten während der Metallabscheidung.

Weiterführend werden die theoretischen Ansätze zum Verständnis der Metallabscheidung und deren Morphologie in Kapitel 2.4 aufgezeigt.

Die aktuellen Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Lithiummetall-Batterie setzen ihren Fokus auf eine kommerzielle Einsatzfähigkeit dieses Batteriekonzeptes. Es gibt nur wenige Untersuchungen der einzelnen Materialien und Teilreaktionen. Zielsetzung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist ein besseres Verständnis der Morphologie der Metallabscheidung an der Grenzfläche zwischen Metallelektrode und Elektrolyt.

Durch die Verwendung von Mikroelektroden lassen sich Modellexperimente realisieren, die eine Untersuchung des Grenzflächenverhaltens zwischen Metallelektrode und Elektrolytmaterial ermöglichen. In Kapitel 2.5 werden die Einsatzmöglichkeiten der Mikroelektrodenuntersuchungen im Detail vorgestellt.

2 Aktueller Stand der Forschung

2.1 Lithiummetall-Batterie

Die zuvor zusammengestellten Kenndaten der unterschiedlichen Lithium-Batterien zeigen, dass metallisches Lithium mit Blick auf die Speicherkapazität das ideale Anodenmaterial ist. Die Verwendung von Metallelektroden ermöglicht eine höhere Kapazität (Li, 3860 mAh/g) im Vergleich zur Kohlenstoffelektrode (LiC_6 , 372 mAh/g). [77] Bislang verhindert die geringe Zykleneffizienz und das hohe Sicherheitsrisiko den Einsatz von Metallelektroden. Für verschiedene Batterietypen, wie die Lithium-Schwefel-Batterie (Kap. 2.1.1), die Lithium-Luft/Sauerstoff-Batterie (Kap. 2.1.2) und die Festkörperbatterie (Kap. 2.1.3) wird der Einsatz von Metallelektroden wieder diskutiert. Eine schematische Darstellung der drei Zellkonzepte ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

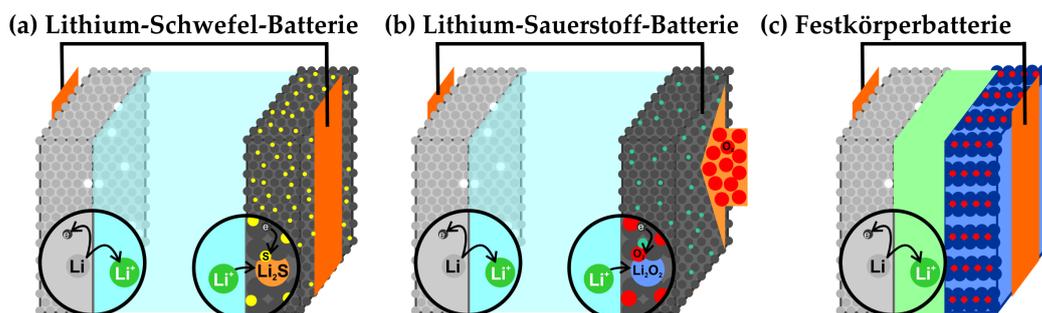


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von Lithiummetall-Batterien: (a) Lithium-Schwefel, (b) Lithium-Sauerstoff/Luft, (c) Festkörperbatterie.

Durch den Einsatz von metallischem Lithium kann eine höhere Energiedichte erreicht werden, als bei dem Einsatz von Kohlenstoffelektroden (Insertionselektroden). Um allerdings einen Kapazitätsverlust während des Zyklisierens zu vermeiden, werden bei den vorgestellten Zellkonzepten die Lithiummetallelektroden meist entsprechend überdimensioniert, was den Gewinn an Energiedichte wieder reduziert. [31] Die Eigenschaften und das Verhalten der Metallelektrode werden in Kapitel 2.3 im Detail behandelt. Sichere sekundäre Lithiummetall-Batterien zu entwickeln ist eine größere Herausforderung, als bei den primären Batterietypen. Das während des Zyklisierens abgeschiedene Lithium zeigt eine hohe Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten. [31]

2.1.1 Lithium-Schwefel-Batterie

Die theoretische Kapazität der Lithium-Schwefel-Batterie liegt bei $1672 \text{ mAh/g}_{\text{Schwefel}}$ [156], und ist damit fast um mehr als eine Größenordnung größer als bei den Zellkonzepten der Lithiumionen-Batterie (siehe Tab. 1.1).

Der Einsatz der Lithium-Schwefel-Batterie verspricht eine deutliche Steigerung der Speicherkapazität im Vergleich zur Lithiumionen-Batterie, allerdings stellt das Zellkonzept die Forschung auch vor einige Herausforderungen. Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Funktionsweise der Batterie. Die während des Zyklisierens ablaufenden Zellreaktionen sind in Gleichung 2.1 zusammengefasst, die erwartete Zellspannung liegt zwischen $2,4 \text{ V}$ und $2,7 \text{ V}$.

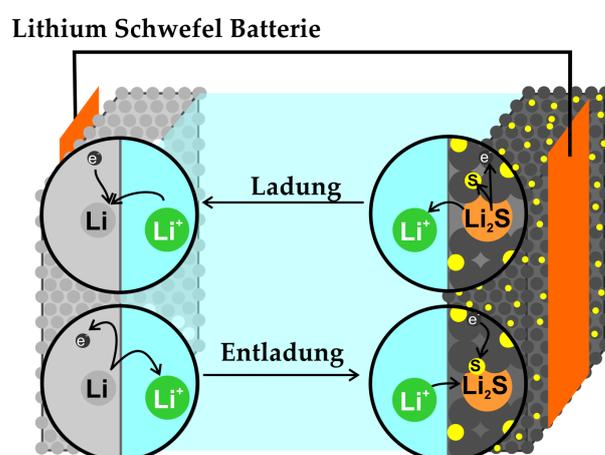
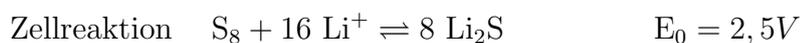


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der bei der Ladung/Entladung ablaufenden Zellreaktionen einer Lithium Schwefel Zelle.

Zellreaktion Lithium-Schwefel-Batterie



Durch die Ausbildung von Polysulfiden (Li_xS_y) können unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen, wie in Abbildung 2.3 zu sehen. Dies wird als „Shuttle-Effekt“ bezeichnet und hat eine große Bedeutung für die praktische Anwendung des Zellkonzeptes. Die (Ent-)Ladekapazität der Schwefelzelle wird durch die Ausbildung von löslichen Polysulfiden minimiert, nach derzeitigem Stand werden lediglich 50 % der theoretisch möglichen Kapazität erreicht. [4] Es gibt Ansätze den „Shuttle-Effekt“ durch verschiedene

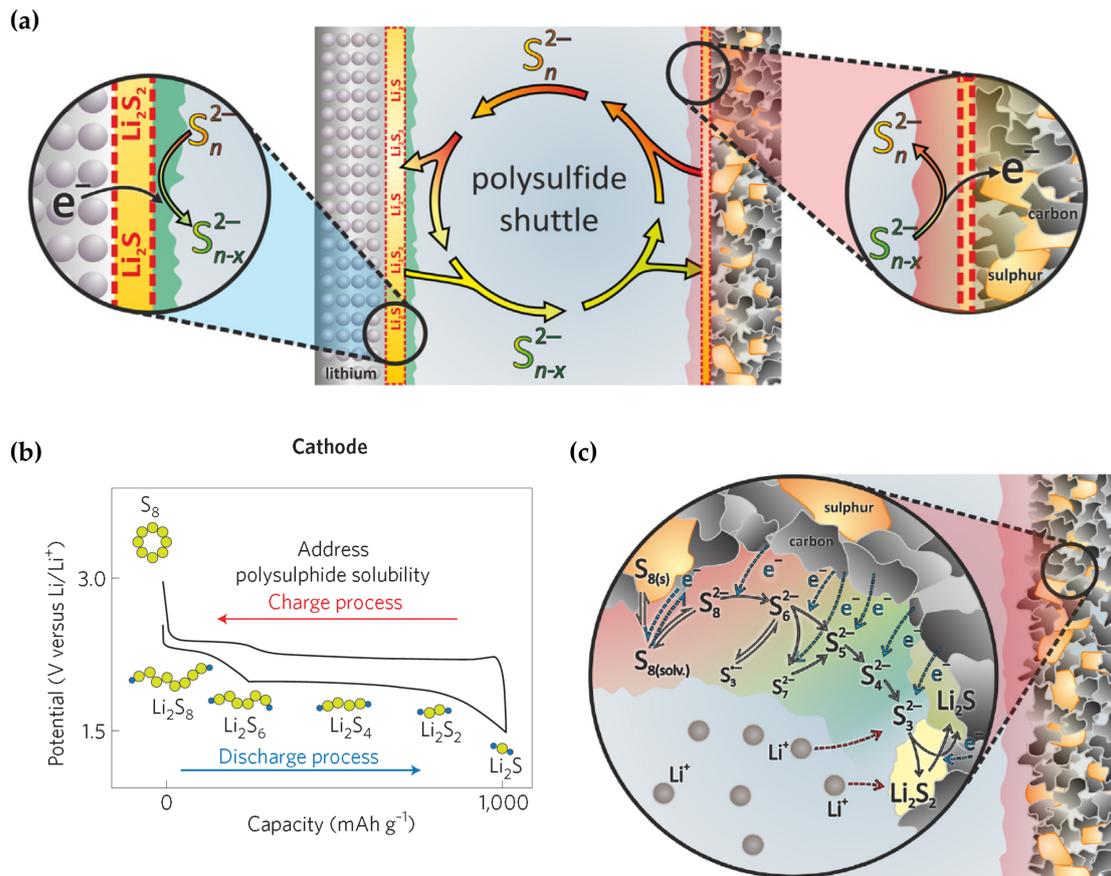


Abbildung 2.3: (a) Shuttle Mechanismus des Lithium-Schwefel-Zellkonzeptes [37]; (b) Ent-/Ladezyklus einer Lithium-Schwefel-Batterie [35]; (c) Kathodische Reduktion von elementarem Schwefel (S_8) zu Li_2S_2/Li_2S [37].

Additive im Elektrolyten zu blockieren [89], oder die Metallanode durch ionenselektive Membrane vor den Polysulfide zu schützen. [73], [80]

Denn auch auf Seiten der Metallanode führen die löslichen Polysulfide zu Schwierigkeiten, da sich durch Reduktion eine passivierende Schicht ausbilden kann. Gegenwärtig wird intensiv an verbesserten Lithium-Schwefel-Batterien gearbeitet. Mit Blick auf die Lithiummetallelektrode ist der zyklische Verbrauch an Elektrolyt nachteilig. [37] Die Ausbildung einer festen Grenzschicht (SEI: solid electrolyte interface) an der Grenzfläche Lithiummetall|Festelektrolyt wie in Abbildung 2.4 schematisch gezeigt führt zu einem kontinuierlichen Verbrauch des Elektrolyten. Durch den Verlust des flüssigen Elektrolyten kommt es während der Zyklisierung zur Austrocknung der Lithium-Schwefel-Batterie. Um eine gewisse Zyklenstabilität zu gewährleisten wird die Batterie mit einem Elektrolytüberschuß gefertigt. [32]

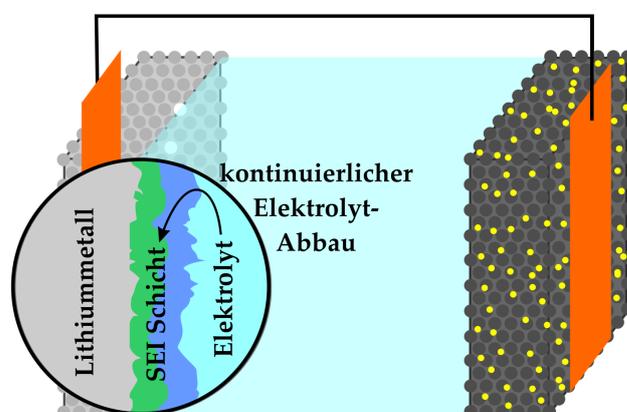


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der SEI Ausbildung an der Grenzfläche Lithiummetall|Elektrolyt.

Das Aufbringen einer Schutzschicht auf die Metallelektrode, bzw. die Verwendung von Polymeren als festes Elektrolytmaterial hilft die Anode vor der Passivierung durch die Polysulfide zu schützen. [100], [168] Die Möglichkeit, eine Lithium-Schwefel-Batterie mit einem Festelektrolyten aufzubauen, wird in Kapitel 2.1.3 diskutiert.

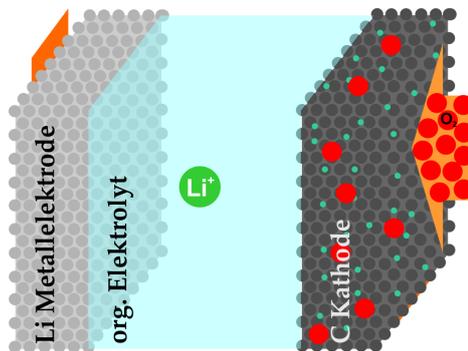
2.1.2 Lithium-Sauerstoff-Batterie

Noch höhere Energiedichten als bei dem System Lithium-Schwefel lassen sich bei dem Zellkonzept der Lithium-Luft/Sauerstoff-Batterie erreichen. Die in der Literatur angegebenen theoretischen Energiedichten unterscheiden sich, je nach Bezugssystem, und liegen zwischen 3505 Wh/kg und 11586 Wh/kg. [35] Entscheidend ist bei der Berechnung, ob man sich lediglich auf die Masse des verwendeten Lithiums bezieht, oder den

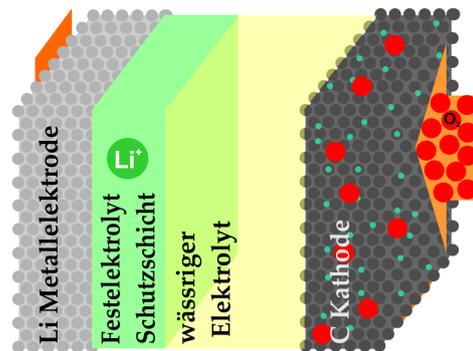
benötigten Sauerstoff mitberechnet.

Die erste von Abraham und Jiang vorgestellte Lithium-Luft-Batterie (250-350 Wh/kg) war eine Dünnschichtbatterie mit Polymerelektrolyten. [81], [1] Im weiteren Verlauf wurden vier, in Bezug auf das Elektrolytsystem unterschiedliche, Zellkonzepte entwickelt. Der Aufbau der unterschiedlichen Lithium-Luft-Batteriekonzepte ist in Abbildung 2.5 schematisch gezeigt. Abbildung 2.5a zeigt eine aprotische Zelle [147], [125], Abbildung 2.5b zeigt die Verwendung von wässrigen Elektrolyten [70], Abbildung 2.5c und d zeigen ein kombiniertes Elektrolytsystem [197] und eine Festkörperbatterie. [97]

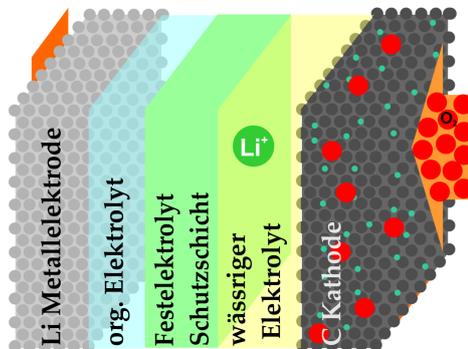
(a) Organischer Elektrolyt



(b) Wässriger Elektrolyt



(c) kombinierte Elektrolyte



(d) Festkörperelektrolyt

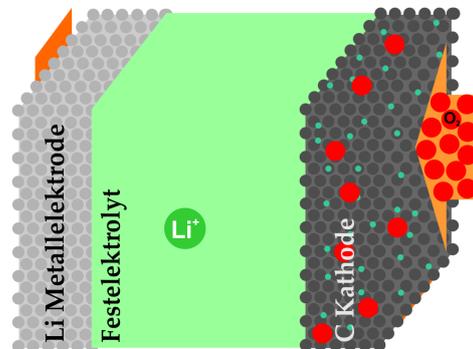


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung unterschiedlicher Lithium-Sauerstoff-Konzepte (nach [70], [99]).

Bei den derzeit im Fokus stehenden Zellkonzepten werden organische Elektrolyte oder ionische Flüssigkeiten eingesetzt. [125], [146], [96] In Abbildung 2.6 sind die während der (Ent-)Ladung ablaufenden Reaktionen schematisch dargestellt.

Während der Entladung wird Sauerstoff von außen zugeführt und an der Kathode reduziert (Gleichung 2.2); das entstehende Lithiumperoxid Li_2O_2 zersetzt sich während der Ladung wieder. [109]

Die Zellspannung liegt, je nach ablaufender Zellreaktion, zwischen 2,9 V und 3,1 V. In

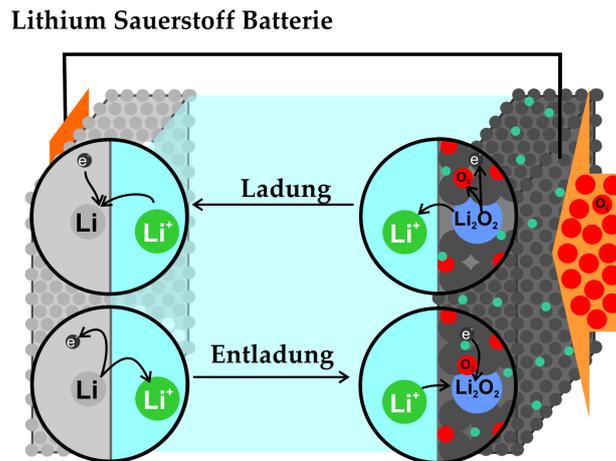
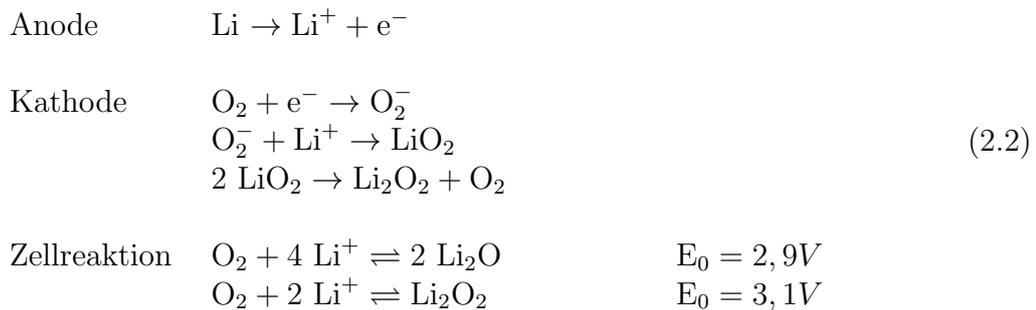


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der bei der Ladung/Entladung ablaufenden Zellreaktionen einer Lithium-Sauerstoff-Batterie.

Gleichung 2.2 sind die möglichen Zellreaktionen aufgezeigt.

Zellreaktion Lithium-Sauerstoff-Batterie



Bei den aktuell in der Forschung untersuchten Zellkonzepten handelt es sich um Lithium-Sauerstoff-Systeme, die mit reinem (wasserfreiem) Sauerstoff betrieben werden. Um das Zellkonzept mit (Umgebungs-)Luft zu betreiben, sind noch einige Weiterentwicklungen nötig. Die in der Luft enthaltenen Komponenten wie H_2O , CO_2 und N_2 beeinflussen die Zykleneffizienz und Sicherheit der Zelle derzeit noch negativ.

Die Lebensdauer der Zelle ist begrenzt, da beim Laden nur ein Bruchteil der Reaktionsprodukte wieder reduziert wird. Um die notwendige Überspannung zu minimieren, werden Katalysatoren eingesetzt, die sowohl die Reduktion von Sauerstoff, als auch die Oxidation von Li_2O_2 katalysieren sollen. [110] Die Zyklenstabilität der Lithium-Sauerstoff Zelle ist noch sehr gering, wie in Abbildung 2.7 zu sehen.

Entsprechend des Zellkonzeptes der Lithium-Schwefel-Batterie wird auch für das Zellkonzept der Lithium-Luft-Batterie ein neues Elektrolytsystem gesucht. Um ein geeignetes System zu ermitteln, müssen die entstehenden Zwischenprodukte bekannt sein.

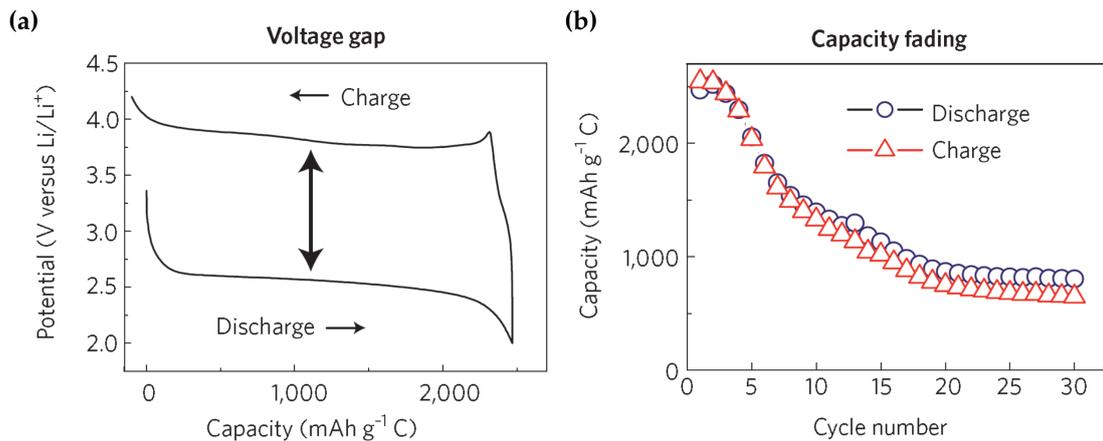


Abbildung 2.7: (a) Entlade- und Ladezyklus einer Li-Luft Batterie, (b) Kapazitätsverlust einer Li-Luft Batterie [35].

Die irreversible Zersetzung des zu Beginn oft verwendeten Lösungsmittels Polyethylen-carbonat (PC) wurde von unterschiedlichen Forschergruppen nachgewiesen. [35]

Der Aufbau des Elektrolytsystems wird eine der Schlüsselrollen bei der Entwicklung von Lithium-Luft-Batterien einnehmen. Der Elektrolyt muss stabil gegenüber Lithium, Sauerstoff und den reaktiven Zwischenprodukten sein. Die Lithiumionenleitfähigkeit des Elektrolyten muss ausreichend sein und er muss eine hohe Sauerstofflöslichkeit haben. Der Kontakt von Lithium mit Wasser muss durch den Elektrolyten verhindert werden und der Dampfdruck des Elektrolyten muss gering sein, damit die offene Zelle nicht austrocknet. [35]

In der Literatur werden derzeit verschiedene flüssige Elektrolytsysteme diskutiert. [35] Auch der Aufbau von festen Lithium-Sauerstoff-Konzepten wird diskutiert, wie in Kapitel 2.1.3 gezeigt. Es gibt unterschiedliche Ansätze, die Metallelektrode mittels Festelektrolytdeckschichten zu schützen [201]. Die Verwendung von wasserstabilen Deckschichten ermöglicht beispielsweise auch den Einsatz von wässrigen Elektrolyten in Kombination mit einer metallischen Anode, wie von Visco et al. gezeigt. [35] Auch das Einbringen einer ionenselektiven Membran wird diskutiert, um einen Kontakt der entstehenden Reaktionsprodukte und eingesetzten Katalysatoren mit der Lithiummetallelektrode zu verhindern. [28]

Bei beiden Zellkonzepten (Li-S/Li-O) wird bislang die Ausbildung von Dendriten und Whiskern bezüglich der Verwendung von Lithiummetallelektroden nur am Rande diskutiert. Dabei ergeben sich an Hand der Zellkonzepte nicht nur die bekannten Probleme in Bezug auf die Zykleneffizienz und das Sicherheitsrisiko, sondern auch der mögliche Kontakt mit verschiedenen Reaktionsprodukten stellt ein Risiko dar. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Zyklenstabilität ist daher das Einbringen einer ionenselektiven Membran, so dass eine Passivierung der Metallanode durch weitere Reaktionsprodukte verhindert werden kann. [28]

Im Fokus der Forschung steht die Reversibilität der Zellreaktion, die Erhöhung der

tatsächlichen Kapazität und Zykleneffizienz, der Schutz der Materialien vor Kontaminationen und die Stabilität der Lithiummetallelektrode. [48], [109] Ein kommerzieller Einsatz der Lithium-Schwefel- und Lithium-Luft-Batterien ist derzeit noch nicht abzusehen.

2.1.3 Festkörperbatterie

Die bekannten flüssigen Elektrolytsysteme erreichen in Kombination mit den Zellkonzepten der Schwefel- und Luft-Batterien ihre Grenzen, daher wird der Einsatz von festen Elektrolytmaterialien vermehrt untersucht. [104] Bereits in den 80er Jahren wurde über Polymerbatterien als möglicher Ansatz für neue Batteriesysteme diskutiert. [1] Kumar et al. stellten erstmals eine Festelektrolyt-Lithium-Luft-Batterie vor [97]

Der Einsatz eines lithiumionenleitenden Festelektrolyten soll zum einen den Verlust an Aktivmaterial auf der Kathodenseite verhindern und zum anderen die Dendritenausbildung auf Seiten der Lithiummetallelektrode verringern.

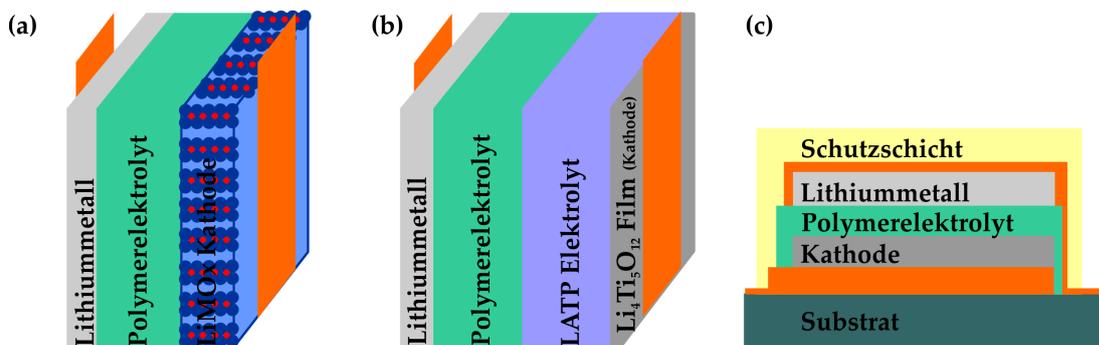


Abbildung 2.8: Schematische Darstellungen von Festelektrolytbatterien (a) Polymerbatterie (Newman Modell) nach [57]; (b) Festelektrolytbatterie nach [150]; (c) Dünnschicht-Polymerbatterie nach [2].

Die schematischen Darstellungen in Abbildung 2.8 zeigen unterschiedliche Aufbaumöglichkeiten einer Festkörperbatterie. Die Oberflächenstruktur der unterschiedlichen Materialien, die Veränderung der Elektroden während der Zyklisierung und auch die Reaktivität der einzelnen Komponenten müssen beachtet werden. In Kombination mit sulfidischen Gläsern ($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$) werden beispielsweise 4 V-Kathoden, wie LiCoO_2 (4,2 V), LiMn_2O_4 (4,6 V), LiNiO_2 (4,2 V) oder $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (4,4 V) eingesetzt. Bei einer Stromdichte von $0,064 \text{ mAh/cm}^2$ konnte eine Zyklensstabilität der Kapazität (50 bis 100 mAh/g) über etwa 100 Zyklen realisiert werden. [92]

Auf Grund dessen, dass die Festelektrolyte nur die Diffusion von Lithiumionen zulassen, kommt es zu keinen weiteren Seitenreaktionen an den Elektroden, da keine Nebenprodukte durch den Elektrolyten diffundieren können. [166] Der größte Nachteil resultiert aus der geringen Lithiumionenleitfähigkeit der Festelektrolyte. Zielsetzung ist es, Materialien zu finden, die eine Lithiumionenleitfähigkeit von mindestens 10^{-3} S/cm bei

Raumtemperatur aufweisen. Einige potenzielle Festelektrolyte werden in Kapitel 2.2 aufgezeigt.

Neben der Leitfähigkeit ist bei der Verwendung von Festelektrolyten auch der Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode entscheidend. Im Unterschied zu den flüssigen Elektrolyten können die Festelektrolyte sich weder der Elektrodengeometrie, noch der Volumenänderung während des Zyklisierens anpassen. Es gibt verschiedene Ansätze zur Verbesserung des Kontaktes zwischen Elektrode und Elektrolyt, Bruce et. al. zeigen beispielsweise unterschiedliche Grenzflächengeometrien für feste Lithium-Luft-Batterien. [74]

Darüber hinaus muss auch die chemische Stabilität des Elektrolytmaterials gegenüber Lithium gegeben sein. Die von Visco et al. eingesetzte wasserstabile Deckschicht ($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$, LATP) beispielsweise reagiert mit Lithium, so dass eine weitere lithiumionenleitende Zwischenschicht (z.B. LIPON $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_2$) benötigt wird, um das Lithium zu schützen. [81] Das amorphe LIPON ist gegenüber metallischem Lithium chemisch, sowie elektrochemisch (bis etwa 5,5 V), stabil. [26] Polymerelektrolyte mit keramischen Additiven zeigen eine erhöhte Lithiumionenleitfähigkeit, sowie eine verbesserte Stabilität gegenüber metallischem Lithium. [114] Eine Variante von Festkörperbatterien sind Dünnschichtbatterien, die in ihren Abmessungen deutlich kleiner sind als die herkömmlichen Zellkonzepte. [150] Eine Festkörperdünnschichtbatterie mit einem typischen Aufbau ist weniger als 20 μm dick. [202] Eine Zusammenstellung verschiedener Dünnschichtbatterien findet sich im Review von Zhou et al. [202] Nanostrukturierte Elektroden können auf Grund von Größeneffekten ein verändertes Verhalten aufweisen. [112] Die Elektrochemie der Dünnschichtelektroden ist sehr komplex. [202]

In Abbildung 2.8c ist ein Zellkonzept einer Mikrobatterien aufgezeigt. Hergestellt werden Dünnschichtbatterien mit unterschiedlichen Abscheidetechniken, wie beispielsweise PLD (pulsed laser deposition), oder Magnetronspütern. [202] Die Miniaturisierung der Elektroden ermöglicht eine Erhöhung der Energiedichte für die vorgestellten Zellkonzepte. Die Nanostrukturierung führt zu einer Vergrößerung der Elektrodenoberfläche und die Dünnschichtelektrolyte ermöglichen eine schnelle Diffusion auf Grund der kurzen Diffusionspfade. [72]

Noch ist der Einsatz von Dünnschichtbatterien nicht üblich, allerdings wird die fortwährende Miniaturisierung von elektronischen Geräte sicherlich zu einer baldigen Notwendigkeit von Batterien mit Mikroabmessungen führen, auch die Forschung auf diesem Themengebiet wird weiter vorangetrieben. In Bezug auf die Dünnschichtbatterien stellen die verwendeten Abscheidungsprozesse eine große Hürde dar, da für eine Kommerzialisierung eine deutlich höherer und kostengünstiger Durchsatz ermöglicht werden muss, als bislang möglich ist. Der Einsatz von Festelektrolyten in den unterschiedlichen Zellkonzepten erweist sich als sehr vielversprechend. Noch führt der Einsatz von festen Elektrolytsystemen zu einem starken Kapazitätsverlust, so dass das Verständnis der ablaufenden Reaktionen von großem Interesse ist. Der Fokus liegt derzeit auf der Suche nach festen Materialien, die eine entsprechend hohe Lithiumionenleitfähigkeit aufweisen. Im folgenden Kapitel 2.2 werden daher unterschiedliche Materialien vorgestellt, die sich für einen Einsatz in Lithium-Batterien als geeignet erweisen.

2.2 Feste Lithiumionenleiter

Die Elektrolytmaterialien, die in unterschiedlichen Batteriekonzepten zum Einsatz kommen, lassen sich in drei Gruppen unterteilen: flüssig, fest und polymer. [186] Die flüssigen lithiumionenleitenden Elektrolyte können in nicht-wässrige und wässrige Systeme aufgeteilt werden, wobei in den kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien organische Elektrolyte (nicht-wässrig) zum Einsatz kommen. Eine umfassende Zusammenstellung der Eigenschaften von flüssigen Elektrolytmaterialien findet sich im Review von Xu. [191]

Im Folgenden werden die Eigenschaften verschiedener fester Elektrolytmaterialien vorgestellt, da in Bezug zu den durchgeführten Experimenten eine detaillierte Betrachtung der Materialeigenschaften von Interesse ist. Die Anforderungen, die ein Elektrolyt erfüllen muss, sind eine ausreichende Ionenleitfähigkeit, sowie eine vernachlässigbare Elektronenleitfähigkeit, ein großes elektrochemisches Fenster, mechanische und thermische Stabilität, sowie chemische Stabilität gegenüber den weiteren Zellkomponenten. [191] Derzeit diskutiert werden unterschiedliche Festelektrolyte, wie keramische, polykristalline Materialien (Kap. 2.2.1), Gläser und glaskeramische Materialien (Kap. 2.2.2) und Polymermaterialien (Kap. 2.2.3). In Abbildung 2.9a ist die Entwicklung auf dem Gebiet der Lithiumionenleiter abgebildet. [166]

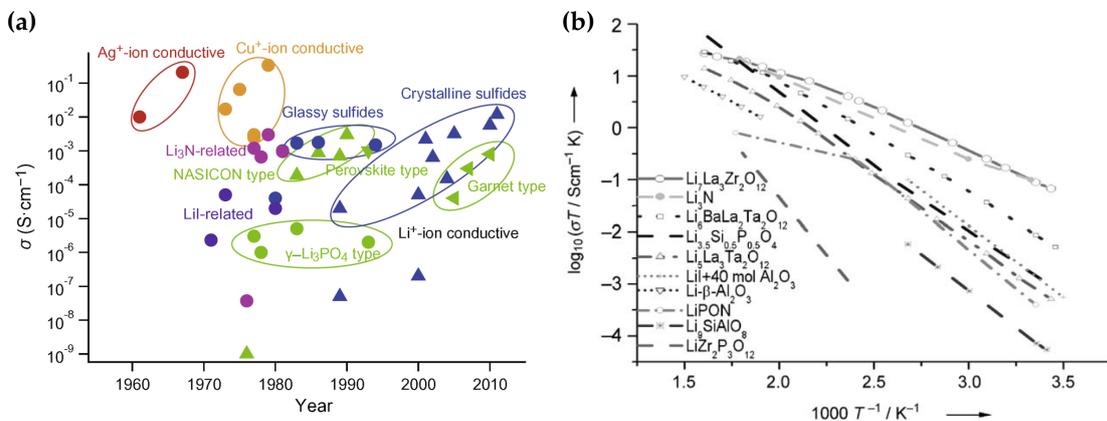


Abbildung 2.9: (a) Auftragung der Entwicklung im Bereich der festen Lithiumionenleiter [166]; (b) Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit unterschiedlicher Festelektrolyte. [120]

In Abbildung 2.9b ist die Leitfähigkeit verschiedener fester Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Die Zusammenstellung der Leitfähigkeiten unterschiedlicher Festelektrolyte bei Raumtemperatur in Tabelle 2.1 zeigt den Vergleich der im Folgenden behandelten Materialien.

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der Leitfähigkeiten von unterschiedlichen Festelektrolyten, wie kristalline Materialien, Gläser bzw. Glaskeramiken und Polymeren.

Festelektrolyt	Leitfähigkeit bei RT	Referenz
Kristalline Materialien		
$\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	$4 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$	[173], [149]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$	[120], [149]
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (Dünnsfilm)	$2,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$	[149]
$\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x)\text{O}_{12}$ (29mol% Al)	$5,2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ ($x = 0,375$)	[39]
$\text{Li}_{6,87}\text{La}_{2,97}(\text{Zr}_{1,60}\text{Ta}_{0,56})\text{O}_{12}$ (SPS)	$1,35 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	[23]
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	$1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	[30]
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	[86], [167]
$\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$	$2,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$	[159]
Gläser/ Glaskeramische Materialien		
a-60 Li_2S -40 SiS_2	$1,8 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$	[111]
$\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$	$1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	[177]
$(1-x)\text{Li}_2\text{S-xP}_2\text{S}_5$	$5,4 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	[38]
$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$	$1 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$	[38]
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)	$3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	[166]
LATP (Dünnsfilm)	$2,46 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$	[45]
$\text{Li}_{1,4}\text{Ge}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$	$3,99 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$	[175]
$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	$5,08 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ ($x=0,5$)	[175]
$\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$	$1,4 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	[82]
LiPON	$1 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$	[38]
LiPON (Dünnsfilm)	$2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$	[149]
Polymer Materialien		
PEO- LiClO_4	$1 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$	[2]
PEO- LiClO_4 (+ SiO_2)	$1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$	[2]
PEO- LiBF_4	$1 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$	[2]
PAN-EC/DEC- LiClO_4	$4 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	[2]
PVdF-EC/PC- LiBF_4	$6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$	[2]

Die Verwendung von festen Lithiumionenleitern verringert zwar das Sicherheitsrisiko der Batterie, auf Grund der Abwesenheit von flüchtigen und entzündlichen Lösungsmitteln, aber der mechanisch unflexible Festelektrolyt führt zu einer Erhöhung des Widerstands beim Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode. [202]

Daher sind die an der Grenzfläche ablaufenden Reaktionen, sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Grenzfläche für die Leistungsfähigkeit entscheidend. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften sind größtenteils bekannt und können durch die Wahl des Materials beeinflusst werden.

Im Hinblick auf die Verwendung von Festkörperbatterien ist eine detaillierte Betrachtung der Grenzflächenprozesse notwendig. Im Kapitel 2.3 wird daher die Grenzfläche Metallelektrode|Festelektrolyt näher betrachtet. Das Verständnis der Grenzflächenprozesse ist für die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit erlangten Ergebnisse in Bezug auf die metallische Abscheidung von Lithium entscheidend.

2.2.1 Polykristalline Materialien

Zu Beginn der Forschung an Festelektrolyten wurden Metalloxide und Metallhalogene diskutiert, wobei die oxidischen Verbindungen auf Grund ihrer besseren mechanischen, chemischen und elektrochemischen Stabilität bevorzugt wurden. [120] Das Ziel besteht darin ein Material zu finden, das sowohl eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit aufweist, als auch elektrochemisch stabil für den Einsatz in Hochvoltbatterien ist.

Titanhaltige Oxide weisen zwar eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit auf, sind jedoch gegenüber Lithium nicht stabil, da Ti^{4+} durch den Einbau von Lithium zu Ti^{3+} reduziert wird. [126]

Im Allgemeinen lassen sich die meisten verwendeten Festelektrolyte auf Grund ihrer Kristallstruktur in vier Gruppen unterteilen: NASICONe ($\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$), Perovskite ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$), LiPON ($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_2$) und Granat-Typ ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$). [172]

Thangadurai und Weppner haben erstmals polykristalline Materialien der Zusammensetzung $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) vorgestellt, die sowohl eine gute Lithiumionenleitfähigkeit, als auch elektrochemische Stabilität gegenüber Lithium zeigen. [120]

Auf Grund der positiven Eigenschaften des Materials wird versucht, durch chemische und strukturelle Modifikation die Leitfähigkeit zu optimieren, im Fokus der Forschung steht dabei das zirkoniumhaltige Material $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO). [120]

Da die Lithiumionenleitfähigkeit von der Kristallstruktur abhängt, kann diese durch geeignete Substitution (z.B. Nb, Ta) erhöht werden ($\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$, $x = 0 - 2$) [126], ($\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$, $x = 0, 5 - 1, 5$), auch die Dotierung mit Aluminium zeigt eine Verbesserung der Lithiumionenleitfähigkeit. [39]

Die kubische Granatstruktur des Materials, die in Abbildung 2.10a gezeigt ist, weist eine höhere Lithiumionenleitfähigkeit auf, als die in Abbildung 2.10b gezeigte tetragonale Kristallstruktur.

Bei der Verwendung von polykristallinen Materialien trägt sowohl die Leitfähigkeit

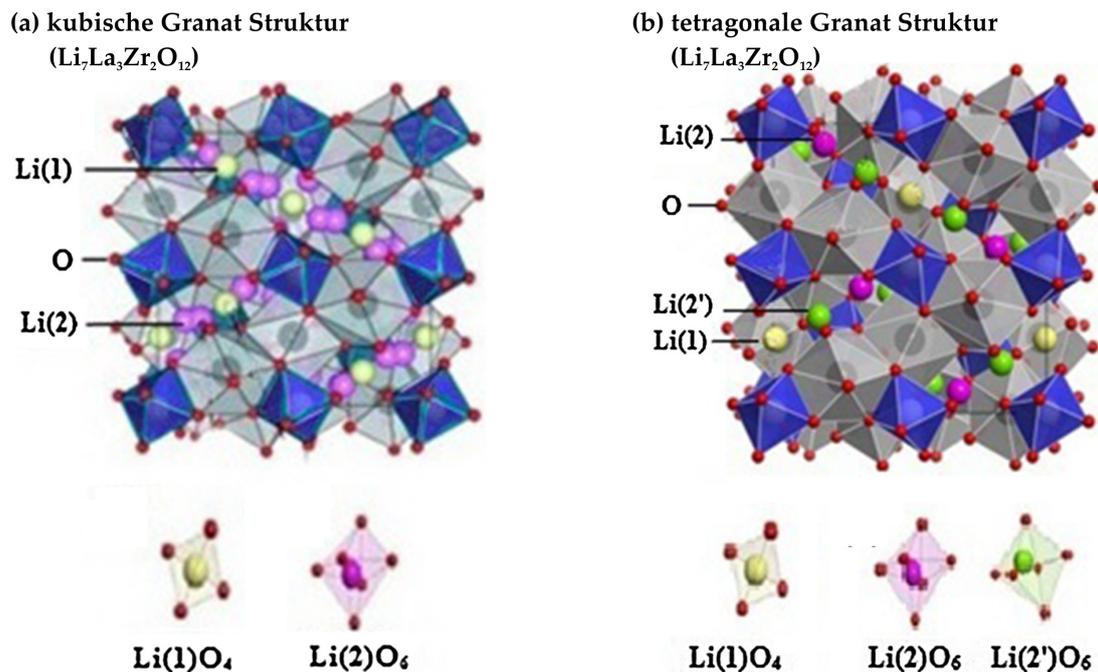


Abbildung 2.10: Darstellung der (a) kubischen Kristallstruktur und (b) tetragonale Kristallstruktur eines Lithium-Granats.

des Kornmaterials, als auch die der Korngrenzflächen zur Gesamtleitfähigkeit bei, das lässt sich an Hand von impedanzspektroskopischen Messungen nachweisen, wie in Kapitel 2.5.2.2 gezeigt.

Die Granatmaterialien sind auf Grund ihrer guten Lithiumionenleitfähigkeit, elektrochemischen Stabilität und ihres geringen Korngrenzenwiderstandes vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in Festkörperbatterien, nachteilig sind jedoch die Instabilität gegenüber Luft/Wasser, sowie die Ausbildung zweier Kristallphasen (Kubisch/Tetragonal). [23]

Eine erhöhte Lithiumionenleitfähigkeit der Granatmaterialien konnte bei Synthese mittels Spark Plasma Sintering (SPS) von Beak et al. gezeigt werden. [23] Diese Synthesemethode ermöglicht eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Elektrolytmaterialien, wie Reduzierung der Porosität und gleichmäßigere Korngrenzen innerhalb des Materials. [85]

Nicht nur die Leitfähigkeit der Granate lässt sich verbessern, auch LATP (NASICON-Struktur), LLTO (Perovskit-Struktur) und andere keramische Festelektrolyte zeigen eine erhöhte Gesamtleitfähigkeit nach der SPS-Synthese. [85]

Für die derzeitige Entwicklung im Bereich der Festkörperbatterie ist die Synthese von Dünnschichtelektrolyten wichtig. Einige polykristalline Materialien konnten bereits durch Verwendung verschiedener Methoden als Dünnschicht hergestellt werden. Eine Herausforderung bei der Dünnschichtherstellung ist die Realisierung der gewünschten Kristallstruktur. Bisher sind die erreichten Leitfähigkeit der polykristallinen Dünnschichten noch

geringer als im Falle der Festelektrolyte. Größere Erfolge konnten bei der Darstellung von glaskeramischen und polymeren Dünnschichten erreicht werden, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt.

Ein Beispiel für weitere keramische Festelektrolyte sind nicht-oxidische Materialien. Deiseroth et al. haben Li-Argyroditen ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) vorgestellt, deren Leitfähigkeiten, nach ersten impedanzspektroskopischen Messungen, im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3} S/cm liegen. [53] Auch die Verwendung dieses Typs als Festelektrolyt in möglichen Festkörperbatterien wurde bereits gezeigt. [30]

Aktuell im Fokus der lithiumionenleitenden Festelektrolytmaterialien stehen Sulfide, die sowohl in kristalliner Struktur, als auch als Gläser eine teilweise sehr hohe Lithiumionenleitfähigkeit aufweisen. Wie in der Auftragung der Leitfähigkeiten in Abbildung 2.9a zu sehen, zeigt das Sulfid $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ eine der höchsten bekannten Lithiumionenleitfähigkeiten für Festelektrolyte. [86], [181]

2.2.2 Gläser und Glaskeramische Materialien

Bereits in den 80er Jahren waren sulfidische Gläser (z.B. $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$) bekannt, die bei Raumtemperatur eine hohe Leitfähigkeit ($\sigma \approx 10^{-4}$ S/cm) aufweisen. [144] Aus dem sulfidischen Glas $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ lässt sich die Glaskeramik $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ synthetisieren, die Leitfähigkeiten bis zu $8,6\cdot 10^{-3}$ S/cm aufweist. [38]

Oxidische Gläser ($\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$) hingegen besitzen bei Raumtemperatur nur eine Lithiumionenleitfähigkeit von $\sigma \approx 10^{-7}$ S/cm. [116]

Ein Ansatzpunkt zur Verbesserung der Stabilität der Gläser gegenüber metallischem Lithium und zur Erhöhung der Lithiumionenleitfähigkeit ist das Dotieren der sulfidischen Gläser mit oxidischen Lithiumverbindungen (Li_xMO_y). [91] Auch die thermische Behandlung von sulfidischen Gläsern führt durch die Ausbildung einer metastabilen kristallinen Phase ($\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$) zu Erhöhung der Leitfähigkeit. [76]

Im Allgemeinen ist die ionische Leitfähigkeit glaskeramischer Materialien geringer als die der ursprünglichen Gläser. Wenn sich jedoch eine gut lithiumionenleitende, kristalline Phase ausbildet, wie beispielsweise bei LATP, dann kann eine erhöhte Lithiumionenleitfähigkeit erreicht werden. [67]

Die Glaskeramiken LAGP und LATP zeigen eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit und lassen sich bei relativ niedrigen Sintertemperaturen (800 °C) darstellen. Verwendet werden diese Materialien oft als Separator, auf Grund ihrer Stabilität gegenüber Wasser. Eine Herausforderung bleibt allerdings die Reaktivität der Materialien gegenüber Lithium. [23] Auf Grund der (elektro-)chemischen Instabilität mancher Elektrolytmaterialien gegenüber metallischem Lithium, werden beispielsweise LiPON oder Polyelektrolyte als Schutzschicht aufgebracht. [49] [200]

Aus den unterschiedlichen, glaskeramischen Materialien wie etwa LiPON oder LATP können Dünnschichtelektrolyte hergestellt werden. Die Lithiumionenleitfähigkeit dieser Dünnschichten hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie Zusammensetzung, Dicke und Morphologie der Schicht. [45]

2.2.3 Polymere Festelektrolyte

Die Polymere lassen sich grundsätzlich in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilen; in feste Polymerelektrolyte (SPE: solid polymer electrolyte) und Gel-Polymerelektrolyte (GPE: gel polymer electrolyte). [145] Unterschiedliche Polymermaterialien wurden für die Verwendung in Lithium-Batterien untersucht; als beste Materialien für Gelpolymere haben sich die PEO- (Poly(ethylenoxid)) und PPO- (Poly(propylenoxid)) basierten Polymere herausgestellt. [89] Für feste Polymere eignen sich beispielsweise PVDF (Poly(vinylidenfluorid)) oder PAN (Poly(akrylnitril)). [145] Der Vorteil von Polymeren ist die hohe mechanische Stabilität und Flexibilität, sowie deren einfache Herstellung (casting/spin coating). Aus den polymeren Materialien lassen sich auch besonders einfach Dünnschichtelektrolyte herstellen.

Für den Einsatz in Festkörperbatterien müssen die Polymerelektrolyte verschiedene Anforderungen erfüllen, wie eine Lithiumionenleitfähigkeit ähnlich den kristallinen Materialien ($\sigma \geq 10^{-4}$ S/cm) und eine ausreichende chemische, elektrochemische, thermische und mechanische Stabilität. [2]

Die geringe Leitfähigkeit der Polymere ($\sigma \approx 10^{-5}$ S/cm) stellt allerdings den größten Nachteil dar, so dass es verschiedene Ansätze gibt, durch Einbringen von keramischen Füllmaterialien, ionischen Flüssigkeiten oder organischen Lösungsmitteln die Leitfähigkeit zu verbessern. [161]

Aktuelle Materialuntersuchungen im Bereich der Polymere sind vielfältig, da die genauen Einflussfaktoren auf die Leitfähigkeit noch nicht hinreichend aufgeklärt sind und das Feld der möglichen Materialkombinationen sehr groß ist.

Kumar et al. haben den kombinierten Einsatz von glaskeramischen und polymerbasierten Elektrolytmaterialien für Lithium-Luft-Batterien gezeigt. [165], [24] Diesen Ansatz haben auch Inda et al. verfolgt und haben in Polymerelektrolyte (PEO/PPO) glaskeramisches Material ($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$) eingebracht ($\sigma = 10^{-5} - 10^{-6}$ S/cm). [82]

Das Einbringen von keramischen (Nano-)Fillermaterialien in Polymerelektrolyte zeigt eine Verbesserung der Grenzflächeneigenschaften zwischen Metallelektrode und Elektrolyt, wie an Hand von impedanzspektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden konnte. [8] [51] [201]

Durch das Einbringen hydrophober ionischer Flüssigkeiten (ionic liquids, IL) sind die Polymerelektrolyte auch in Bezug auf die Verwendung in Lithium-Luft-Batterien interessant. [96], [196] Zhang et al. beispielsweise haben einen Kompositpolymerelektrolyt untersucht, dem Sie sowohl hydrophobe IL, als auch Silika als Additiv hinzugefügt haben und konnten eine Leitfähigkeit von $1,83 \cdot 10^{-3}$ S/cm erreichen. [199]

2.3 Lithiummetallelektrode

Kernpunkt dieses Kapitels ist die Oberfläche der Lithium-Metallelektrode. Aufgezeigt werden das Grenzflächenverhalten des metallischen Lithiums in Kombination mit verschiedenen Elektrolytsystemen (Kapitel 2.3.1) und das Verhalten der Metallelektrode während des Zyklisierens (Kapitel 2.3.2).

Eine weiterführende Betrachtung der Metallabscheidung, insbesondere in Bezug auf die theoretischen Ansätze, sowie die Untersuchung der Morphologie wird im anschließenden Kapitel 2.4 aufgezeigt.

2.3.1 Elektrodengrenzfläche

Theoretisch lässt sich metallisches Lithium auf Grund seiner hohen Reaktivität nicht in Kombination mit organischen Elektrolyten verwenden. Nur durch die Ausbildung einer passivierenden Deckschicht (SEI) ist der Einsatz möglich. Die Ausbildung einer passivierenden Deckschicht wurde erstmals von Peled im Jahr 1979 beschrieben. [138] Die SEI-Schicht (SEI: Solid Electrolyte Interphase) an der Metallelektrode bildet sich nach Kontakt des Lithiums mit dem Elektrolyten aus, sie besteht aus unlöslichen Zersetzungsprodukten und ist ionisch leitend, sowie elektronisch isolierend. Bereits in den frühen Jahren der Batterieforschung gab es einige Untersuchungen zum Verhalten von metallischem Lithium in verschiedenen organischen Elektrolyten. [160], [54], [138], [14] Die Struktur der sich ausbildenden SEI wird durch die Auswahl des Elektrolyten beeinflusst. [89] Die chemische Zusammensetzung der passivierenden Deckschicht hängt von dem verwendeten Elektrolyten und dessen Additiven ab. [48], [185] Der Aufbau und die Zusammensetzung der SEI haben einen direkten Einfluss auf das Verhalten der Metallelektrode während der Zyklisierung, wie in Kapitel 2.3.2 gezeigt wird.

Für einen Einsatz von Metallelektroden ist es entscheidend, dass die SEI eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit aufweist, einen dichten Film ausbildet und eine hohe mechanische Stabilität besitzt. [192]

Die Struktur der passivierenden Schicht bestimmt die Transportwege der Lithiumionen hin zur Elektrode, und hat dadurch Auswirkungen auf die Morphologie der Metallabscheidung. [17], [162] Analysieren lässt sich der Aufbau und die Zusammensetzung mit unterschiedlichen Methoden wie Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS). [11] An Hand der Untersuchungen der Zusammensetzung lässt sich der interne Aufbau der SEI abbilden. Wie in Abbildung 2.11 gezeigt, besteht die SEI aus einer anorganischen Schicht auf Seiten der Metallelektrode und einer organischen Schicht auf Seiten des Elektrolyten.

Die interne Struktur der SEI variiert, ausgehend von der Grenzfläche Li|SEI, an der hauptsächlich anorganische Verbindungen mit niedrigem Oxidationszustand vorliegen (Li_2O_2 , LiX etc.) bis hin zur Grenzfläche SEI|Elektrolyt, an der organische Zersetzungsprodukte zu finden sind (ROCO_2Li , LiOH etc.). Mit impedanzspektroskopischen Mes-

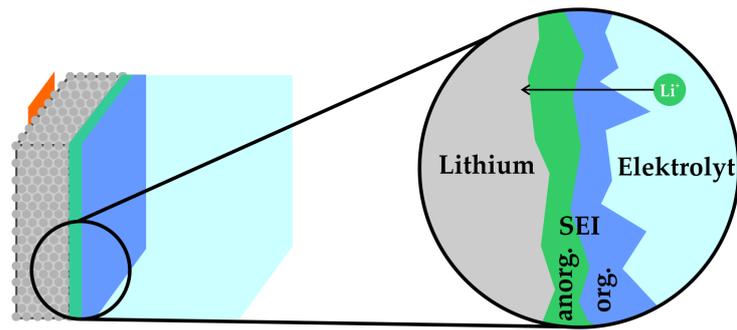


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der internen Struktur einer SEI.(nach [11])

sungen lassen sich die elektrischen Eigenschaften der SEI aufzeigen (siehe Kap. 2.5.2.2). Die Eigenschaften der SEI Schicht lassen sich auch gezielt durch das Einbringen von Oberflächenadditiven variieren. [122] Die SEI entsteht nicht nur bei der Verwendung von flüssigen Elektrolyten. Untersuchungen von Peled et al. haben gezeigt, dass sich auch in Polymerelektrolyten eine passivierende Schicht ausbildet. [140] Mittels verschiedener Techniken wie beispielsweise FTIR-Messungen konnte die Zwischenschicht analysiert werden. [46] In Abbildung 2.12 ist ein Schema der Grenzfläche zwischen Metallelektrode und Polymerelektrolyt gezeigt. [140] Der Aufbau der Grenzschicht ist ausschlaggebend für die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt und somit für den möglichen Ladungstransfer.

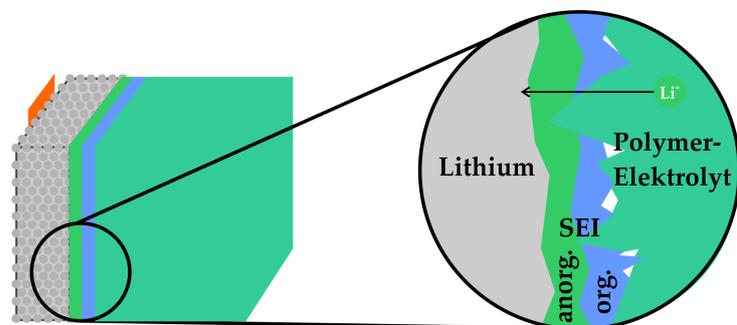


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Grenzfläche Metallelektrode|Polymerelektrolyt.(nach [140])

Die Reaktivität von Lithium gegenüber verschiedenen Bestandteilen von Festelektrolyten kann zu einer Reduktion des Elektrolyten an der Metallelektrode führen, wie beispielsweise für LATP gezeigt wurde. [75] Bei titanhaltigen Elektrolyten ist bekannt, dass diese in Kontakt mit Lithium reduziert werden. Mit XPS-Untersuchungen der Grenzfläche konnte die vom metallischem Lithium ausgehende Abreaktionsschicht im Festelektrolyten untersucht und beschrieben werden. [183], [182]

Je nach Elektrolyteigenschaft kommt es im direkten Kontakt mit Lithiummetall zur Ausbildung unterschiedlicher Reaktionsschichten. An der Kontaktfläche zwischen Li-

thium und thermodynamisch stabilen Elektrolyten kommt es zur Ausbildung einer stabilen Zwischenphase. Bei Elektrolytsystemen die gegenüber Lithium thermodynamisch instabil sind kommt es entweder zur Ausbildung einer ionisch und elektronisch leitenden Zwischenschicht (MCI: Mixed Conducting Interphase) oder einer nur ionisch leitenden Zwischenschicht (SEI: Solid Electrolyte Interphase), welche kinetisch stabil gegenüber Lithium ist. [183], [75] Aus der Ausbildung einer auch elektronisch leitenden MCI-Schicht resultiert eine kontinuierliche Abreaktion des Elektrolyten und somit ein Anwachsen der Grenzschicht. [184] Elektrolytsysteme bei denen es in Kontakt mit Lithium zu einer MCI Schicht kommt, sind für den Einsatz mit Lithiummetallelektroden nicht geeignet.

Der Ladungstransfer über die Grenzfläche Metallelektrode|Festelektrolyt ist für die Verwendung von Festkörperbatterien ein entscheidender Faktor. Durch die Abreaktion an der Elektrolytgrenzfläche kommt es zu einer Erhöhung des Widerstandes. Das Einbringen einer, beispielsweise polymeren, Zwischenschicht kann den Ladungstransfer an der Grenzfläche verbessern. [104]

Bei der Auswahl des Elektrolytmaterials muss nicht nur die chemische Stabilität berücksichtigt werden, sondern auch die Auswirkungen auf den Grenzflächenwiderstand. Eine Betrachtung der Grenzfläche während der Zyklisierung zeigt den Einfluss der Grenzfläche auf die Zyklenstabilität und -effizienz einer Lithiummetall-Batterie, wie im folgenden Kapitel vorgestellt.

2.3.2 Zyklisierung

Während der Zyklisierung einer Lithiummetall-Batterie erfolgt der Lithiumionentransport durch den Elektrolyten und an der Elektrodengrenzfläche erfolgt der Ionentransfer. [112] Die für den Transport entscheidenden Eigenschaften des Elektrolyten wurde in Kapitel 2.2 vorgestellt, im folgenden wird der Einfluss der Grenzfläche auf den Ionentransfer behandelt.

2.3.2.1 Veränderung der Grenzschicht

Nicht nur das chemische Verhalten der Metallgrenzfläche wurde bereits in den frühen Jahren untersucht, auch die Veränderung der Elektrodengrenzfläche während der Zyklisierung wurde untersucht. [198] Die Stabilität der SEI während der Zyklisierung hat einen direkten Einfluss auf die Effizienz der Batterie. Ein Aufbrechen der SEI kann zur möglichen Ausbildung von Dendriten während der Metallabscheidung führen. [89]

Der entscheidende Unterschied in der Betrachtung der Grenzfläche einer Insertionselektrode oder Metallelektrode ist die Volumenänderung. Die SEI wird durch die Volumenänderung der Metallelektrode während der Zyklisierung mechanisch stark beansprucht, wie in Abbildung 2.13 verdeutlicht. [48], [185]

Aurbach et al. haben mit ihren Untersuchungen an unterschiedlichen Elektrolytsyste-

SEI während Zyklisierung: Lithium Metall vs. Kohlenstoff

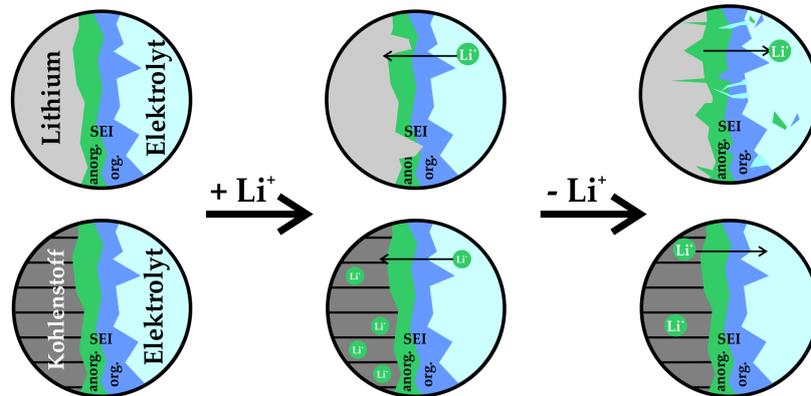


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Veränderung der SEI im Vergleich bei einer Metall- und einer Graphitelektrode.

men zeigen können, dass die Zykleneffizienz einer Metallelektrode nicht nur von der Morphologie der Metallabscheidung abhängt, sondern eben auch von der Ausbildung der passivierenden Deckschicht. [58]

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, unterscheiden sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Metallelektrode und festen oder flüssigen Elektrolyten kaum. In Bezug auf das Verhalten der Grenzfläche während der Zyklisierung zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede in der Verwendung von festen oder flüssigen Elektrolyten. Die Lithiummetallelektrode verändert sich während des Zyklisierens, es kommt zu einer fortwährenden Veränderung der Oberflächenmorphologie.

Die Volumen- und Oberflächenveränderung kann von flüssigen Elektrolyten abgefangen werden, bei dem Einsatz von Festelektrolyten hingegen kann es zu Kontaktverlusten kommen. In Abbildung 2.14 ist das unterschiedliche Verhalten von flüssigen und festen Elektrolyten während der Zyklisierung schematisch gezeigt.

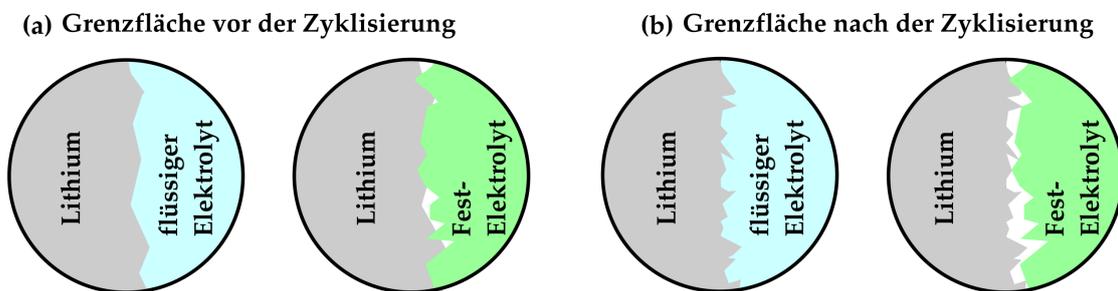


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Grenzflächenveränderung bei flüssigen und festen Elektrolyten.

Durch die Inhomogenität der Elektrodenoberfläche kommt es zu unterschiedlichen Leitungspfaden, daraus resultiert eine ungleichmäßige Metallabscheidung. [90] Untersuchungen zur metallischen Abscheidung von Silber am System Ag|AgJ zeigen die an der Kontaktfläche ablaufenden Prozesse und deren Grenzflächenkinetik. [84], [113], [83] Diese lokalen Inhomogenitäten, die sich während der Zyklisierung an der Grenzfläche Metallelektrode|SEI ausbilden können, sind in Abbildung 2.15 gezeigt. Neben dem Wachstum von mikroskopischen Dendriten, kommt es während der Zyklisierung auf Grund der ungleichmäßigen Stromdichteverteilung auch zu einer makroskopischen Veränderung der Oberfläche der Metallelektrode. [48]

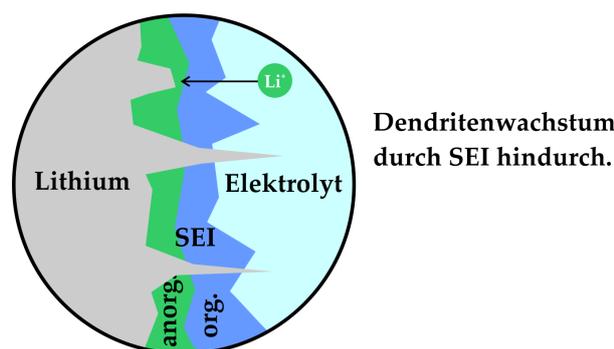


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung von Inhomogenitäten auf Grund von lokalen Leitungspfaden der SEI: Dendritenwachstum durch SEI hindurch. (nach [11])

Die geringe Zykleneffizienz der Metallelektrode ergibt sich aus der elektrochemischen Reaktion zwischen Elektrode und Elektrolyt, sowie dem Kontaktverlust zwischen Elektrode und dem unregelmäßig abgeschiedenem/aufgelöstem Lithium. [77]. Das frisch abgeschiedene metallische Lithium ist besonders reaktiv und reagiert direkt mit dem Elektrolyten, so dass es während der Metallabscheidung zu einer fortwährenden Zersetzung des Elektrolyten kommt. Durch die fortwährende Neuausbildung der SEI ergibt sich eine Minimierung der Zykleneffizienz (Abbau/Verlust von Elektrolyt- und Elektrodenmaterial). [192] Eine Verbesserung der Zyklenstabilität kann durch verschiedene Additive bewirkt werden, die die Eigenschaften der SEI positiv beeinflussen. [131], [130] Ein weiterer Ansatz zur Steigerung der Zykleneffizienz ist die Verwendung von stabilen, polymeren Schutzschichten, die bereits beim Aufbau der Zelle auf Seiten der Metallelektrode eingebracht werden. Die chemische Stabilität der Polymerschicht verhindert die Abreaktion des Elektrolyten. [88] Der positive Effekt von Polymerschichten zeigt sich sowohl bei der Verwendung von flüssigen Elektrolyten, als auch bei der Verwendung von festen Elektrolyten. [47]

Die Zyklenstabilität der Metallelektrode und deren Grenzfläche lässt sich nicht nur über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der eingesetzten Materialien verbessern. Diverse Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die Tiefe der Entladung die Zyklenstabilität positiv beeinflusst werden kann. [192] Die (Ent-)Ladebedingungen haben großen Einfluss auf die Oberflächenveränderung der Metallelektrode. Eine de-

taillierte Betrachtung der morphologischen Auffälligkeiten folgt im nächsten Abschnitt.

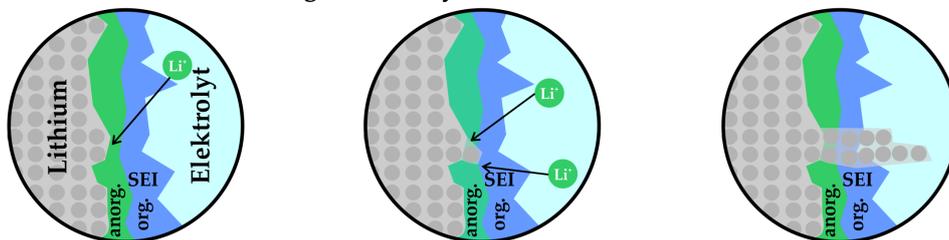
2.3.2.2 Kritisches Verhalten der Metallelektrode - Dendritenwachstum

Verschiedene Modelle, wie in Kapitel 2.4.1 gezeigt werden, beschreiben die Entwicklung der Morphologie während der Abscheidung. Mit unterschiedlichen Methoden lassen sich die morphologischen Veränderungen der Metalloberfläche während der Zyklisierung abbilden, wie beispielsweise optische Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder Rasterkraftmikroskopie (AFM). [163]

Die Untersuchungen des Dendritenwachstums zeigen, dass sich die Ausbildung und das Wachstum der Dendriten durch die Ent-/Ladebedingungen beeinflussen lassen. Untersuchungen in unterschiedlichen Elektrolytsystemen haben gezeigt, dass die Wahl von Elektrolyt und Leitsalz ebenfalls großen Einfluss auf die Morphologie der Metallabscheidung haben. [135] Die durch die Wahl des Salzes bewirkte Veränderung der Abscheidungsmorphologie konnte von Aurbach et al. mittels AFM-Messungen gezeigt werden. [12]

In Abbildung 2.16 wird das Dendritenwachstum schematisch dargestellt. Auf Grund der erhöhten Stromdichte an der Spitze des Dendriten, wächst der Dendrit entsprechend mit beschleunigter Geschwindigkeit im Verlauf der Zyklisierung. [48]

(a) Dendritenwachstum (flüssiger Elektrolyt)



(b) Dendritenwachstum (Festelektrolyt)

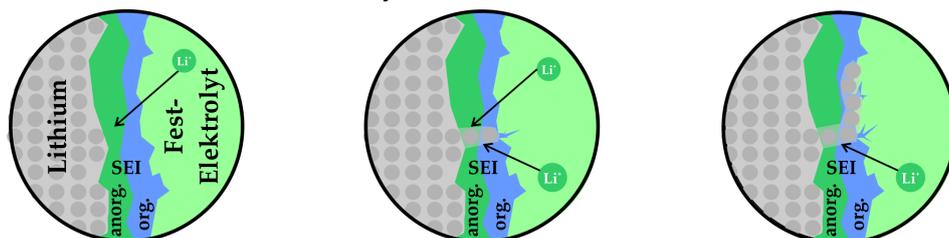


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des Dendritenwachstum in einer Lithiummetall-Batterie. (nach [56])

Der interne Kurzschluss einer Lithiummetall-Batterie durch Dendritenwachstum konnte sowohl bei festen, als auch bei flüssigen Elektrolytsystemen gezeigt werden. In Abbildung 2.17 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines internen Kurz-

schluss zu sehen. In diesem Fall wächst der Dendrit durch den Elektrolyten hindurch bis zur Kathodenseite (s. Abb. 1.3, S. 4).

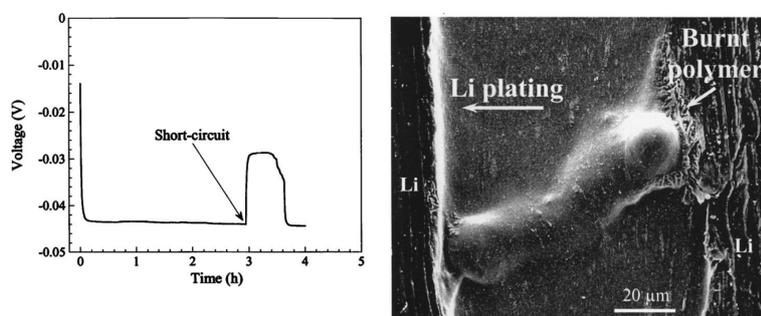


Abbildung 2.17: Spannungsverlauf bei Auftritt eines kurzzeitigen internen Kurzschlusses, durch einen Dendriten, Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Lithiumdendriten in einer Polymerbatterie. [56]

Ein Kurzschluss durch einen einzelnen Dendriten führt zur Selbstentladung der Zelle. Nach kurzer Zeit kann der Dendrit auf Grund des hohen Stromflusses aber auch wieder durchbrennen. Führt der Kurzschluss allerdings zu einer kompletten Entladung der Zelle, kommt es zur Hitzeentwicklung. [48]

Zusätzlich zu der Kurzschlussproblematik bedeutet eine dendritische Abscheidung, dass es zu Verlusten des Aktivmaterials während der Entladung (Auflösung) kommen kann. Das dendritische Metallwachstum während der Abscheidung, kann zu Kontaktverlusten an der Grenzfläche bei der Auflösung führen, so dass das Material nicht mehr elektrochemisch aktiv ist, allerdings ist das Verlustmaterial immer noch als chemisch reaktives Lithium im Elektrolyten vorhanden. Für den kommerziellen Einsatz von Lithiummetall-Batterien ist es wichtig die Abscheidungsmorphologie zu kontrollieren, weitere Ansätze sind zum Beispiel die gezielte Präparation der Metallelektrode, die Veränderung der Ladebedingungen und die Strukturierung der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. In Abbildung 2.18 sind einige diskutierte Ansätze für flüssige und feste Elektrolyte zusammengefasst.

Ziel der meisten Untersuchungen ist es, die nicht-planare Abscheidung von Lithiummetall zu unterdrücken. Grundlegende Untersuchungen, die sich mit dem Entstehen der dendritischen Morphologie während der Lithiummetallabscheidung befassen, gibt es nur wenige. Die Betrachtungen und Untersuchungen dieser Arbeit zielen auf ein grundlegendes Verständnis der Ausbildung verschiedener Abscheidungsmorphologien ab.

2.3.3 Grundlegende Betrachtung der Metallelektrodenrenzfläche

Die Untersuchungen unterschiedlicher Zellkonzepte zeigen, dass die Struktur und die Eigenschaften der Grenzfläche einen entscheidenden Einfluss auf die Zykleneffizienz der Batterie haben. Bisher konnte noch nicht gezeigt werden, dass die Verwendung

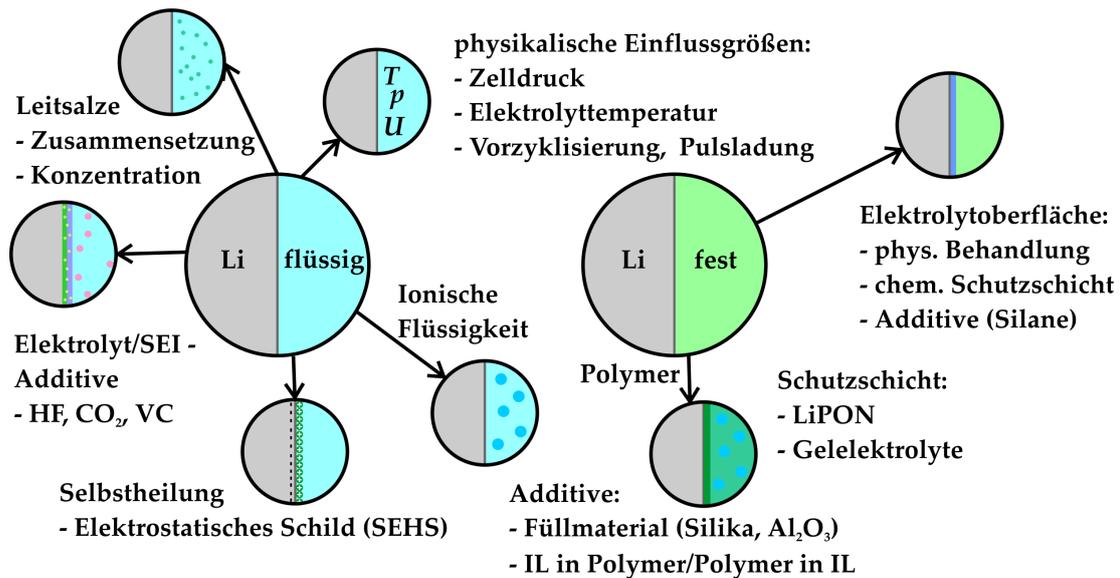


Abbildung 2.18: Zusammenstellung verschiedener Lösungsansätze für die Grenzflächengestaltung Metall|Elektrolyt für flüssige und feste Elektrolytsysteme.

von metallischem Lithium als Elektrodenmaterial in sekundären Batterien risikofrei möglich ist. Die angeführten Lösungsansätze wurden stets unter Betrachtung des gesamten Zellkonzeptes durchgeführt. Um eine gezielte Verbesserung der Eigenschaften der Metallelektrode zu erlangen, ist ein grundlegendes Verständnis der ablaufenden Reaktionen notwendig.

Die in der Literatur diskutierten Lösungsansätze zur Verbesserung der Zykleneffizienz der Metallelektrode sind sehr unterschiedlich. [21] Zum Teil gehen die Ansatzpunkte auf die, in verschiedenen Theorien zum Metallwachstum beschriebenen, Einflussparameter (siehe Kap. 2.4.1) ein, wie etwa die Stromdichte, oder die Ionenleitfähigkeit der Elektrolyte. Darüber hinaus werden aber auch Methoden zur Vorbehandlung der Metallelektrode diskutiert, sowie mögliche Schutzschichten oder Additive, die die Ausbildung der SEI verbessern, bzw. die Abreaktion des Elektrolyten verhindern sollen. Die meisten Untersuchungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch empirische Tests versuchen, eine mögliche Lösung für die kommerzielle Verwendung von Lithium Metallelektroden zu finden.

Um die Zyklenstabilität der Metallelektrode zu verbessern, ist es wichtig, eine genaue Betrachtung der Grenzfläche durchzuführen. Entscheidende Unterschiede der Grenzflächeneigenschaften ergeben sich bei der Betrachtung der Grenzfläche zwischen flüssigen und festen Elektrolyten (siehe Abbildung 2.14).

Die Darstellung verdeutlicht, dass es im Falle der Festelektrolyte zu Punktkontakten zwischen Elektrode und Elektrolyt kommt. Daraus lässt sich ableiten, dass die gezielte Beeinflussung der Morphologie durch Einstellung der Ladebedingungen (Stromdichte)

kaum möglich ist, da die tatsächliche Kontaktfläche (bzw. Stromdichteverteilung) nicht bekannt ist.

Die Modellexperimente an der Festelektrolytgrenzfläche mittels Mikroelektroden, welche im Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden, zielen auf ein besseres Verständnis ebendieser Grenzfläche (Metallelektrode|Festelektrolyt) ab. Durch die Möglichkeit, die Rahmenparameter während der Metallabscheidung zu variieren, lässt sich deren Einfluss abbilden. Die durchgeführten Modellexperimente ermöglichen ein besseres Verständnis der an den Punktkontakten (Grenzfläche Metallelektrode|Festelektrolyt) ablaufenden Reaktionen und sich ausbildenden Abscheidungsmorphologien. Im folgenden Kapitel werden die grundlegenden Theorien für die durchgeführten Modellexperimente aufgezeigt.

2.4 Metallabscheidung

Im Bereich der elektrochemischen Metallabscheidung ist die Ausbildung von unterschiedlichen Morphologien ein bekanntes Phänomen. Unregelmäßige Abscheidungen bei Metallen wie Kupfer, Zink und Silber sind bekannt. Grundlegende Untersuchungen zur Metallabscheidung von Silber auf unterschiedlichen Festelektrolyten wurden bereits von Janek et al. gezeigt. [141], [55] Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen dieser Metalle können auch in Bezug auf die Lithiummetallabscheidung angewandt werden. In Abhängigkeit von den experimentellen Rahmenbedingung können unterschiedliche Abscheidungsmorphologien beobachtet werden, wie Dendriten oder Whisker. [153] Die im Folgenden aufgezeigten grundlegenden Erkenntnisse aus dem Bereich der Elektrodeposition von Metallen sind wichtig für das Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente.

Für den Einsatz von Metallelektroden in Lithiumbatterien muss eine reversible Abscheidung von metallischem Lithium sicher gestellt sein. Hilfreich für das Verständnis ist die theoretische Beschreibung der Elektrodenprozesse, wie in Kapitel 2.4.1 vorgestellt.

Bei einer Vielzahl der Betrachtungen werden die unterschiedlichen Abscheidungsmorphologien nicht im Einzelnen definiert, sondern verallgemeinernd als Dendritenwachstum bezeichnet. Auch im Falle der Lithiummetall-Batterie wird zumeist lediglich von Dendritenwachstum gesprochen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Mikroelektrodenuntersuchungen zeigen jedoch die unterschiedliche Strukturierung der Lithiummetallabscheidung.

2.4.1 Grundlage des Metallwachstums

Die unterschiedlichen Morphologien der Metallabscheidung lassen sich unterteilen in die Ausbildung von Whiskern und Dendriten. Als Whisker werden einzelne Metallstränge definiert, die eine kleine Kontaktfläche zur Metalloberfläche aufweisen und während der Abscheidung in die Höhe wachsen. [108] Dendriten hingegen haben eine größere Kontaktfläche und dehnen sich während der kathodischen Metallabscheidung parallel zur Oberfläche aus. [164]

Das in Abbildung 2.19 schematisch gezeigte Wachstum der Metallabscheidung verdeutlicht den Unterschied zwischen Whiskern (a) und Dendriten (b). In der Literatur zu Lithiumbatterien wird nicht unterschieden zwischen Dendriten und Whiskern, da beide Morphologien ähnlich negativen Einfluss auf eine stabile Zyklisierung haben.

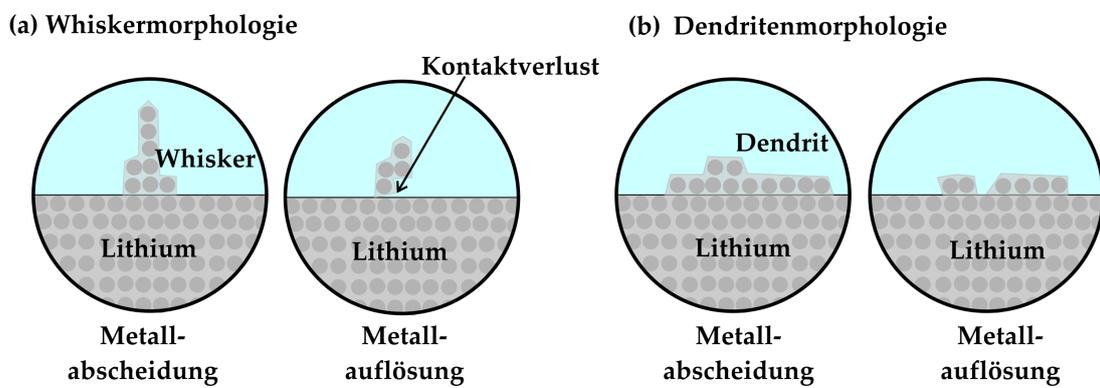


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Metallabscheidung und -auflösung; (a) Whiskerwachstum und (b) Dendritenwachstum. (nach [193])

Theoretische Betrachtungen zeigen, dass die elektrochemische Metallabscheidung beispielsweise durch die Oberflächenspannung oder durch Diffusion und Konvektion im Elektrolyten beeinflusst werden kann. [118], [63], [101] Diverse Forschergruppen konnten unterschiedliche Wachstumsformen bei der Untersuchung und Simulation von Metallabscheidungen aufzeigen. [71], [41], [64]

Die Dendritenausbildung bei der Metallabscheidung von Silber wurde erstmals von Barton und Bockris in zwei Bereiche unterteilt. [25] Grundlage der Theorie ist die Annahme einer idealisierten kugelförmigen Dendritenspitze. Die errechnete Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Oberflächenspannung kann nur im Ansatz auf das reale Verhalten der Metallabscheidung übertragen werden. Monroe und Newman haben auf Grundlage dieser Betrachtung Modellrechnungen für die Lithiummetallabscheidung in Polymersystemen durchgeführt. [118]

Die weiterführenden theoretischen Betrachtungen der Metallabscheidung, unter Berücksichtigung der Diffusion und Elektromigration, zeigen wie die Morphologie beeinflusst werden kann. Nach dem Model von Chazalviel lässt sich die Morphologie in Abhängigkeit von der Stromdichte betrachten. Der theoretische Ansatz fordert eine Unterteilung in eine Abscheidung bei niedrigen und hohen Stromdichten. Das Model

der Dendritenausbildung im hohen Stromdichtebereich basiert auf dem Auftreten von positiven Raumladungen in der Nähe der negativen Elektrode. [44] Der, während der Polarisation entstehende, Konzentrationsgradient wurde von Brissot und Chazalviel et al. entsprechend der Gleichung 2.3 definiert. [192], [151]

$$\frac{\partial C(x)}{\partial x} = \frac{J\mu_a}{eD(\mu_a + \mu_{Li^+})} \quad (2.3)$$

J = Stromdichte

D = Diffusionskoeffizient

e = elektrische Ladung

μ_a/μ_{Li^+} = Mobilität der Ionen

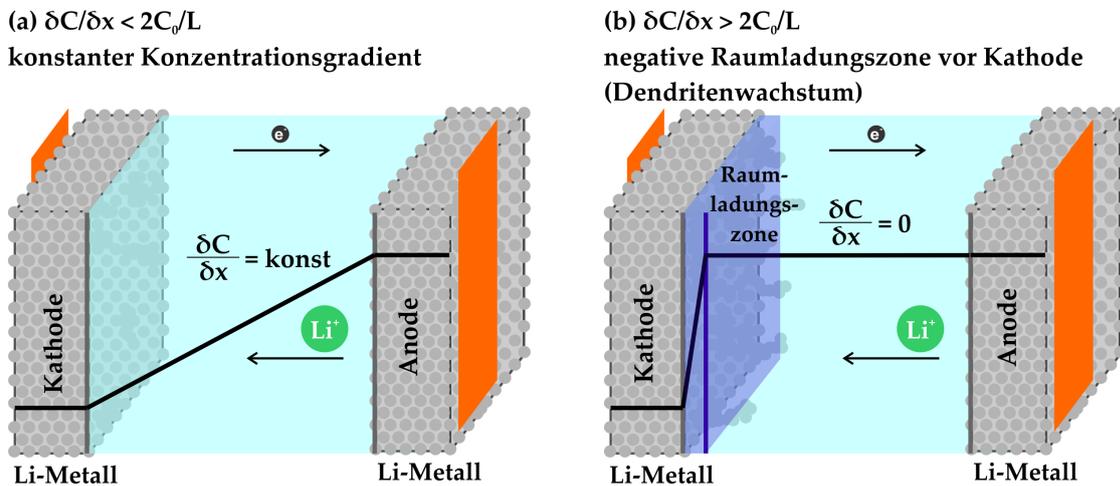


Abbildung 2.20: Unterschiede des Konzentrationsgradienten für die beiden Grenzregionen für die kathodische Metallabscheidung; (a) konstanter Konzentrationsgradient, (b) Ionenkonzentration an der Metallelektrode gegen Null.

Für die Metallabscheidung lassen sich auf Grund der Unterteilung (niedrige/hohe Stromdichte) zwei Grenzfälle definieren, zum einen wenn, die Ionenkonzentration einen Gleichgewichtszustand erreicht und der Konzentrationsgradient konstant ist, und zum anderen wenn die Ionenkonzentration an der Metallanode gegen Null geht. In Abbildung 2.20 sind die Unterschiede der Konzentrationsgradienten für beiden Grenzfälle schematisch dargestellt.

Eine geringe Stromdichte führt zu einem minimalen, stationären Konzentrationsgradienten und während dieses Gleichgewichtszustandes kommt es theoretisch zu keiner Dendritenausbildung.

Wenn eine Zelle mit hohen Stromdichten polarisiert wird, fällt die Ionenkonzentration in der Nähe der negativen Elektrode zur sogenannten Sand-Zeit auf Null ab. Ab

diesem Zeitpunkt kommt es zur Nukleation und zum Wachstum von Dendriten. [192] Gleichung 2.4 zeigt die Abhängigkeit der Sand-Zeit von den unterschiedlichen Einflussfaktoren. [153]

$$\tau_s = \pi D \left(\frac{z_{Li^+} e C_{Li_0^+}}{2J} \right)^2 \left(\frac{\mu_a + \mu_{Li^+}}{\mu_a} \right)^2 \quad (2.4)$$

τ_s = Sand-Zeit

z_a/z_{Li^+} = Ladungszahl der Ionen

$C_{Li_0^+}$ = Lithiumionenkonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$

Chazalviel hat gezeigt, dass die Kationenkonzentration vor der negativen Elektrode zwar klein wird, im Gegensatz zur Anionenkonzentration aber nicht auf null abfällt. Daher kommt es zur Sand-Zeit zur Ausbildung von negativen Raumladungszonen, welche zu einem dendritischen Metallwachstum führen. Nach diesem Model entspricht der Zeitpunkt des Auftretens von Dendritenwachstum der Sand-Zeit. [44]

Auf Grundlage dieser Theorie konnte Chazalviel auch die Wachstumsgeschwindigkeit ν der Dendriten definieren, wie in Gleichung 2.5 zu sehen. [192]

$$\nu = -\mu_a E \quad (2.5)$$

E = Elektrisches Feld

Im niedrigen Stromdichtebereich verhält sich die Charakteristik der Metallabscheidung jedoch entgegen den Erwartungen. Die Abscheidung findet in Abhängigkeit von Instabilitäten im Konzentrationsprofil statt, die auf Grund von lokalen Inhomogenitäten und eines kleinen Elektrodenabstandes auftreten können. [153]

Der Übergang der Gültigkeitsbereiche für die beiden Grenzfälle ergibt sich aus der Stromdichte zu dem Zeitpunkt, wenn die Sand-Zeit und Diffusionszeit gleich sind ($\tau_s = t_D$). Eine weiterführende theoretische Betrachtung des Dendritenwachstums wurde von Newman unter galvanostatischen Abscheidungsbedingungen in flüssigen Elektrolyten durchgeführt. [118] Dabei wächst die Wachstumsgeschwindigkeit der Dendriten über den Elektrolyten hinweg an, entscheidend ist für das Wachstum somit die erreichte Stromdichte. [192]

Nach der entsprechenden Betrachtung zeigt sich, dass die Sand-Zeit, welche als Startpunkt für die Ausbildung von Dendriten definiert wurde, proportional zur Stromdichte ist ($\approx J^{-2}$), vgl. Gleichung 2.4.

Nach dem erweiterten Modell von Monroe und Newman kann eine Wachstumsrate der Dendritenspitze definiert werden, wie in Gleichung 2.6 aufgeführt. Dieser Zusammenhang zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit zwischen Stromdichte und Wachstumsrate.

$$\nu_{Spitze} = \frac{J_n V_m}{F} \quad (2.6)$$

J_n = Stromdichte in Bezug zur Dendritenspitze

V_m = molare Volumen von Lithium

F = Faraday Konstante

Akolkar kommt bei seiner vereinfachten und idealisierten mathematische Betrachtung des Dendritenwachstums der Lithiummetallabscheidung ebenfalls zu dem Schluss, dass die Wachstumsrate von der Stromdichte an der Dendritenspitze abhängt. [3]

An Hand der theoretischen Betrachtungen lässt sich das Metallwachstum in zwei Bereiche einteilen. Theoretisch gibt es eine Grenzstromdichte (Gleichung 2.7) für jedes System, unterhalb derer es zu keiner Ausbildung von Dendriten kommen sollte. [192] Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass es allerdings auch bei der Verwendung niedriger Stromdichten zur Ausbildung von Dendriten kommt. [192]

$$J^* = \frac{2eC_0D}{t_aL} \quad (2.7)$$

J^* = Grenzstromdichte

In den ersten Sekunden der kathodischen Polarisation zeigt das System Sand-Verhalten, und versucht eine homogene Abscheidung zu erreichen. Auf Grund der abnehmenden Ionenkonzentration an der Kathode bildet sich ein sehr großes elektrisches Feld aus. Dieses Feld verursacht Instabilitäten, die zur Elektrokonvektion und dem Beginn einer ungleichmäßigen Metallabscheidung führen. [43] Die in Abbildung 2.21 gezeigte Auftragung stellt unterschiedliche Bereiche dar, die je nach Zellaufbau und den vorliegenden Bedingungen Einfluss auf die Sand-Zeit haben. [152] In Abhängigkeit von der Konzentration und der Zelldicke lassen sich drei Bereiche unterscheiden, den Bereich der reinen Diffusion zu Beginn der Polarisation bei niedrigen Stromdichten, im Verlauf der Polarisation kommt es auf Grund der Konzentrationsänderung im Elektrolyten zur Konvektion vor den Elektroden. Im Weiteren Verlauf wird die Elektrolytbewegung von der Diffusion ausgeglichen, so dass ein ähnliches Verhalten wie zu Beginn der Polarisation vorliegt mit einem erweiterten Diffusionskoeffizienten. Bei niedriger Konzentration und Zelldicke verläuft die Sand-Zeit nur im diffusionskontrollierten Bereich entsprechend Gleichung 2.4 (gelbe Auftragung, Abb. 2.21). In den anderen beiden Bereichen verändert sich die Abhängigkeit der Sand-Zeit von der Stromdichte, wie in Abbildung 2.21 zu sehen (rote Auftragung). [152]

Nach den Untersuchungen zur Lithiummetallabscheidung von Stark et al. formulierten diese zwei unterschiedliche Wachstumsverhalten für Dendriten, unterschieden werden konnten ein Wachstum von der Basis des Dendriten und von der Spitze des Dendriten. [164]

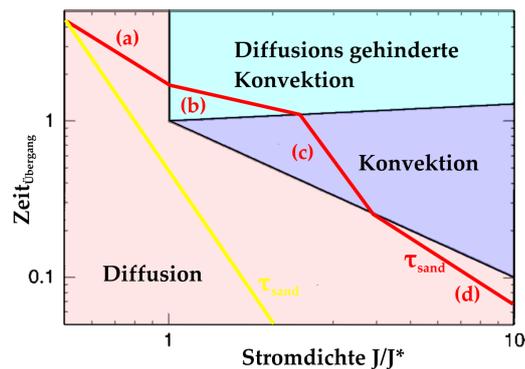


Abbildung 2.21: Auftragung unterschiedlicher Abscheidungsregionen in Abhängigkeit von der Stromdichte (rot/gelb = Verlauf der Sand-Zeit) nach [152]

Die vorgestellten Theorien zur Ausbildung und zum Wachstum von Dendriten zeigen auf, welche Parameter einen Einfluss auf die Morphologie der Metallabscheidung haben können. Die experimentellen Untersuchungen der entsprechenden Einflussfaktoren (z.B. Stromdichte) verdeutlichen, dass die theoretischen Grenzbereiche nach dem Modell von Chazaviel nicht vollständig in die Praxis übertragbar sind. [33], [34]

Die Untersuchungen von Rosso et al. an Lithium-Polymerbatterien haben gezeigt, dass bei niedrigen Stromdichten ($0,05 \text{ mA/cm}^2$) keine Dendriten zu beobachten waren. Im Gegensatz dazu konnten bei Abscheidungen mit hohen Stromdichten ($0,7 \text{ mA/cm}^2$) bereits frühzeitig Dendriten beobachtet werden. [107]

Lithiummetall-Batterien, die kommerziell verwendet werden sollen, werden allerdings im Vergleich bei sehr hohen Stromdichten und Potentialen zyklisiert, so dass eine einfache Übertragung der theoretischen Betrachtung nicht möglich ist.

2.4.2 Untersuchungen zur Lithiummetallabscheidung

Das Dendritenwachstum während der Lithiummetallabscheidung stellt bekanntlich das größte Sicherheitsrisiko dar. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass eine unregelmäßige Oberflächenstruktur der Lithiummetallelektrode leicht zu einer ungleichmäßigen Metallabscheidung führt. [69], [106]

Ein Zusammenhang zwischen der Morphologie der Metallabscheidung und der sich ausbildenden passivierenden Grenzschicht wurde bereits frühzeitig hergestellt. [14], [17] Die Arbeiten beschäftigten sich mit der Zusammensetzung der SEI, den zu verwendenden Elektrolyten, oder möglichen Additiven. [15], [16].

Zur Charakterisierung der Metallabscheidung wurden unterschiedliche Methoden eingesetzt, die sich in zwei Bereiche unterteilen lassen. Zum einen wurden Untersuchungen zum morphologischen Verständnis (optische Methoden) durchgeführt und zum anderen Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung (analytische Methoden).

Eine weiterer Unterschied, vor allem in Bezug auf die hier durchgeführten Experimente,

ist die Unterteilung in ex situ und in situ Untersuchungsmethoden. Die für diese Arbeit entscheidenden in situ Untersuchungen werden in Kapitel 2.4.2.1 im Detail vorgestellt. Die Untersuchung der Grenzfläche mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen erwies sich schon früh als hilfreich. [59] Der morphologische Effekt diverser Materialien, wie Lösungsmittel, Salze oder Additive konnte mittels REM abgebildet werden. Für die Diskussion der Ergebnisse ist die Art und Weise, wie die REM-Aufnahmen generiert wurden wichtig. Ex situ REM-Aufnahmen von post-mortem Proben ermöglichen eine Abbildung der Elektrodenoberfläche. Solche Aufnahmen waren jedoch lange Zeit nicht ohne Probenkontakt zur Atmosphäre zu realisieren. Der Probentransport mittels eines Transfersystems (siehe Abb. 2.22) wurde erst Anfang der 90er Jahre realisiert. [17], [128]

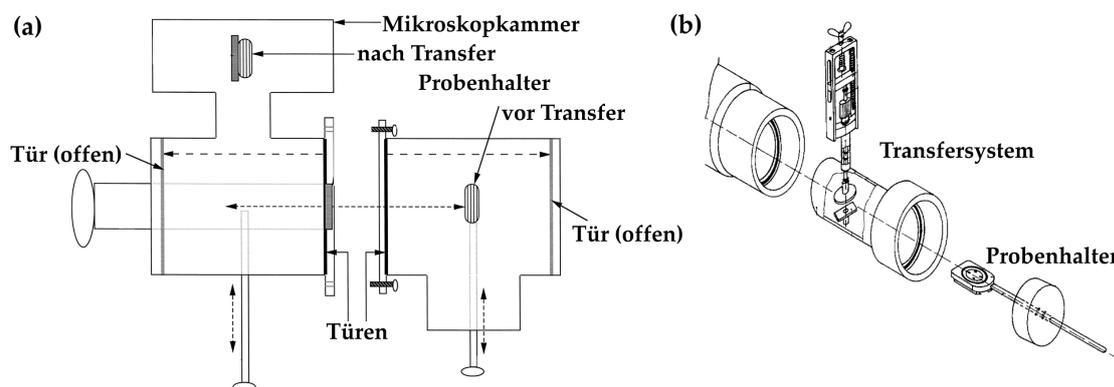


Abbildung 2.22: Verschiedene Transfersysteme für den Probentransfer ohne Luftkontakt in ein Rasterelektronenmikroskop: (a) [128], (b) [17].

Nachteil der meisten optischen Methoden ist, dass eine Betrachtung der Abscheidungs-morphologie erst nach Abschluss der Zyklisierung und nach Ausbau aus der Zelle möglich ist. Die in Abbildung 2.23 gezeigten Aufnahmen von Elektroden- und Festelektrolytoberflächen wurden alle nach dem Ausbau der Zelle und einer anschließenden Präparation aufgenommen. [129] Die Verwendung der Bezeichnung „in situ“ ist somit irreführend.

Mittels der REM-Aufnahmen ist es möglich, den Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Morphologie der Lithiummetallabscheidung aufzuzeigen. Bei einigen der in Abbildung 2.18 zusammengefassten Lösungsansätze konnten die Auswirkungen auf die Morphologie mittels REM-Aufnahmen aufgezeigt werden. [69]

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung der Grenzschicht und deren Auswirkung auf die Metallabscheidung werden meist FTIR- oder XPS-Untersuchungen durchgeführt. Durch die Kombination beider Methoden lassen sich die organischen und anorganischen Bestandteile ermitteln. Eine systematische Untersuchung der Lithiummetalloberfläche, wie Aurbach et al. sie zeigen, lässt Rückschlüsse auf die Reaktionen zu, die zwischen dem metallischen Lithium und den Elektrolytbestandteilen ablaufen. [192] Die Veränderung der Grenzfläche und Zusammensetzung der Grenzschicht konnten auch von Janek et al. mit in situ XPS-Untersuchungen gezeigt werden. [182]

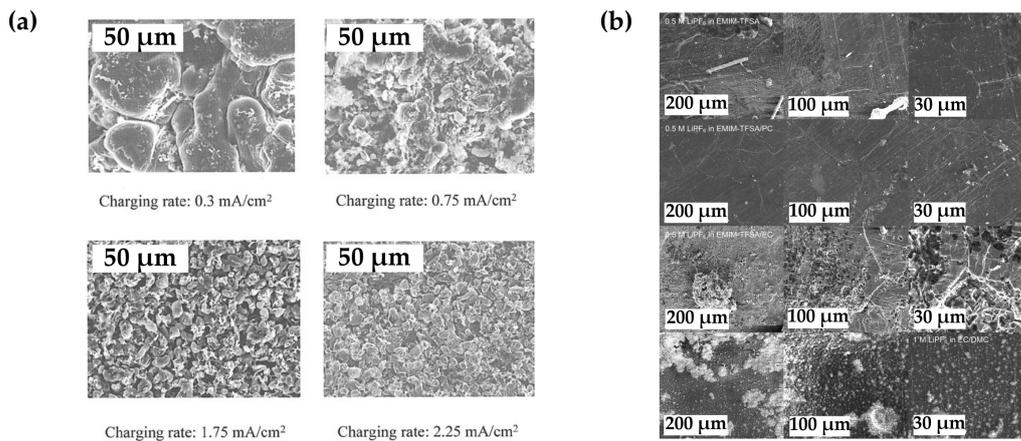


Abbildung 2.23: Ex situ-Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Elektroden- und Festelektrolytoberflächen die nach einer Zyklisierung aufgenommen wurden. (a) [22], (b) [157]

Weitere Methoden, die eingesetzt werden um die chemische Veränderung der Elektrodenoberfläche aufzuzeigen, sind die Raman-Spektroskopie, die Auger-Elektronenspektroskopie (AES), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS), Röntgendiffraktometrie (XRD), Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS) oder Ionenchromatographie (IC).

Die Veränderung der Elektrodenkinetik auf Grundlage der Morphologie des Metallwachstums konnte schon frühzeitig an Hand von impedanzspektroskopischen Messungen gezeigt werden. [41].

Rosso et al. zeigen, basierend auf den impedanzspektroskopischen Daten, dass der Beitrag der Dendriten zum Gesamtwiderstand bestimmt werden kann. Auch lässt sich mit impedanzspektroskopischen Messungen zeigen, dass einzelne Dendriten, die die gegenüberliegende Elektrode erreichen, nach dem Kurzschluss wieder aufschmelzen können, so dass es erst zu einem tatsächlichen Kurzschluss kommt, wenn ein Großteil der Dendriten die Elektrode kontaktiert. [192]

2.4.2.1 In situ-Untersuchungen

Mittels in situ-Techniken kann die Metalloberfläche quantitativ untersucht werden, beispielsweise mit verschiedenen FTIR-, Raman-, NMR- oder XPS-Methoden. [5] Darüber hinaus lässt sich mit verschiedenen qualitativen Methoden das dendritische Wachstum der Lithiummetallabscheidung in situ abbilden.

Zum Einsatz kommen die optische Mikroskopie (z.B. [9], [68], [134], [79], [90], [52], [123], [137], [188]), Rasterelektronenmikroskopie REM (z.B. [128], [131], [56], [121], [155]), Rasterkraftmikroskopie AFM (z.B. [12], [13], [50], [119], [117], [95]) und Transmissionselektronenmikroskopie TEM (z.B. [127], [27], [154]). In Abbildung 2.24 sind beispielhaft

unterschiedliche in situ-Aufnahmen des Metallwachstums gezeigt.

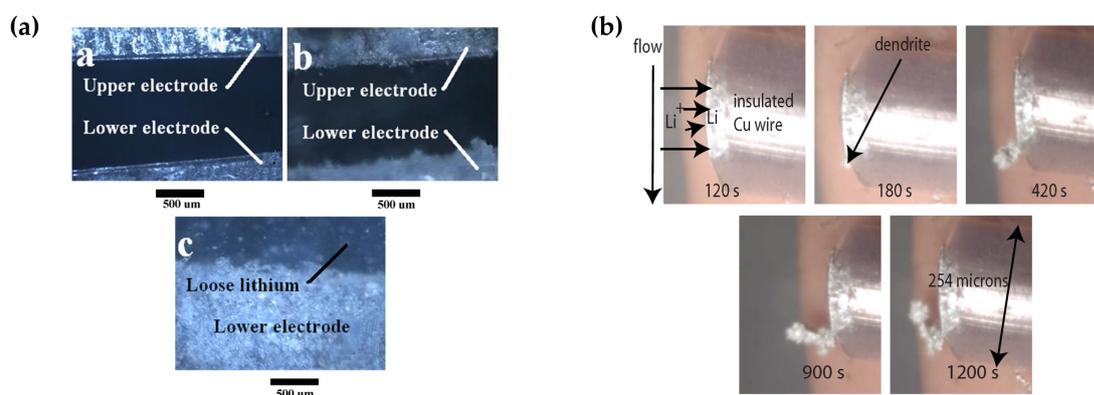


Abbildung 2.24: (a),(b) In situ-Aufnahmen von dendritischem Wachstum einer metallischen Lithiumabscheidung mittels optischer Mikroskopie. [98], [52]

Bei den derzeit für in situ-Untersuchungen hauptsächlich verwendeten Techniken zum Abbilden der morphologischen Veränderung während der Abscheidung, handelt es sich um die optische Mikroskopie und die Rasterkraftmikroskopie (AFM).

Brissot et al. haben eine spezielle „In situ-Zelle“ für den Einsatz in optischen Mikroskopen aufgebaut, um die Metallabscheidung während der Zyklisierung einer Zelle zu beobachten. [192] Die im Vergleich zum REM geringere Auflösung ermöglicht allerdings keine detaillierte Betrachtung der Keimbildung von Dendriten.

Die AFM-Technik hingegen ermöglicht es, die morphologischen Veränderung der Metallelektrode dreidimensional abzubilden, wie von Aurbach und Cohen gezeigt. [192] Die topographischen Abbildungen der Elektrodenoberfläche zeigen sowohl die Veränderung der Oberfläche durch die Lagerung in Kontakt mit den Elektrolyten, als auch den Beginn der Metallabscheidung bei Polarisation der Zelle. [12], [50]

Die in Abbildung 2.15 gezeigten theoretischen Erklärungen des Auf-/Abbaus der SEI-Schicht während der Zyklisierung konnten auf Grund von in situ AFM Betrachtung gemacht werden. [192]

Das Metallwachstum kann auch mittels in situ-Beobachtungen in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht werden. Die bessere Auflösung lässt eine Betrachtung des Metallwachstums auf Nanoskala zu. [192] Auf Grund des Hochvakuums in der Kammer des Rasterelektronenmikroskop ist eine Verwendung von flüssigen Elektrolyten allerdings nicht realisierbar. [192]

Neben den typischen Methoden zur optischen Betrachtung des Metallwachstums ist es auch möglich, die Ausbildung von Dendriten mittels ^7Li -NMR und 2D ^7Li -MRI abzubilden. Die Veränderung der Spektren lässt eine Lokalisierung der morphologischen Veränderung in der Mikrostruktur zu. [192]

Eine gezielte Untersuchung der Grenzfläche ist durch die Kombination unterschiedlicher Methoden möglich und gibt einen Überblick über die Einflüsse und Eigenschaften der Metallelektrode. Die gebräuchlichsten Methoden sind dabei REM, FTIR und XPS,

die in Kombination die wichtigsten Basisinformationen über das abgeschiedene metallische Lithium liefern.

2.4.3 Betrachtung der Metallabscheidung

Um grundsätzliche Fragestellungen der Elektrochemie zu beantworten ist eine methodische Betrachtung von Metallabscheidungen und -auflösungen notwendig. Die bislang beschriebenen Untersuchungen zeigen die Komplexität der Beobachtungen der Metallabscheidung innerhalb eines gesamten Zellkonzeptes.

Die vorgestellten Theorien und Experimente zeigen, dass es bislang nicht möglich war, die Ausbildung von Dendriten während der Lithiummetallabscheidung in einem Batteriekonzept gänzlich zu verhindern. Unterschiedliche Experimente mit verschiedenen Zellkonzepten konnten zeigen, dass durch bestimmte Zellstrukturen oder Zyklisierungsvorgaben die Morphologie beeinflusst werden kann.

Für eine grundlegende Untersuchung der Lithiummetallabscheidung ist es daher sinnvoll idealisierte Modellexperimente durchzuführen. [52] Wie in Abbildung 2.25 zu sehen, lassen sich unterschiedliche Abscheidungsmorphologien bei Modellexperimenten gezielt realisieren.

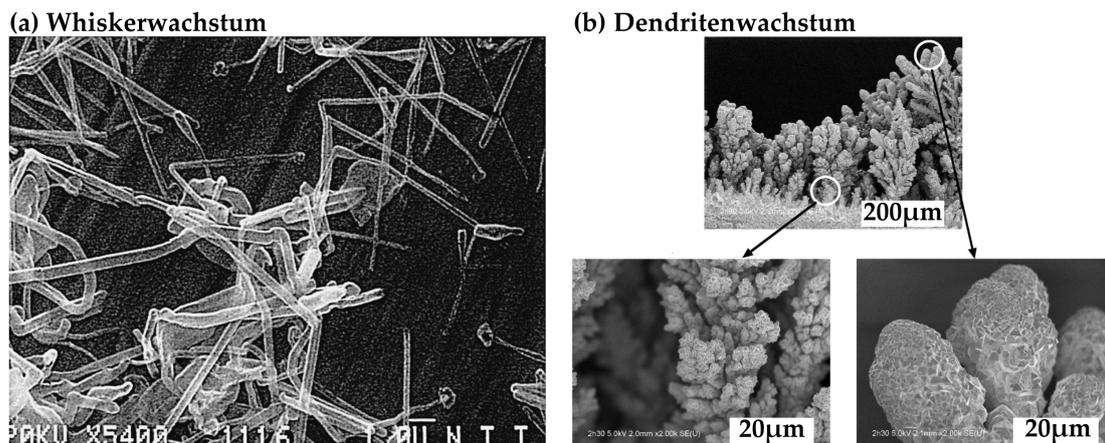


Abbildung 2.25: (a) REM-Aufnahme einer Whiskerabscheidung [193], (b) REM-Aufnahme einer Dendritenabscheidung [124].

Für idealisierte Modellexperimente werden Lithiummetallelektroden eingesetzt, die eine gezielt eingestellte Oberfläche aufweisen. Durch Dünnschichttechniken beispielsweise lassen sich Metallelektroden mit einer reproduzierbaren Oberfläche realisieren. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellexperimente wurden Mikroelektroden verwendet, deren Einsatzweise in Kapitel 2.5 beschrieben wird. Mikroelektroden haben den Vorteil, dass die Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt definiert ist und sich gezielt einstellen lässt.

2.5 Mikroelektroden

Die Verwendung von Mikroelektroden hat verschiedene Vorteile, die zur Verbesserung des Verständnisses von elektrochemischen Prozessen genutzt werden können. [105] Es ist möglich, die Ausbildung unterschiedlicher Abscheidungsmorphologien mit dem Rasterelektronenmikroskop abzubilden, wie die Ergebnisse in Kapitel 6.2, S. 99 zeigen. Darüber hinaus haben die Mikroelektrodenmessungen den Vorteil, dass strukturelle Materialunterschiede abgebildet werden können, wie in Kapitel 6.4, S. 131 und 6.5, S. 133 diskutiert wird.

Der Einsatz von Mikroelektroden wird genutzt, um Modellexperimente unterschiedlicher elektrochemischer Systeme zu realisieren. Ein Vorteil von Mikroelektroden ist, dass die Größe der Elektrodenoberfläche definiert ist und daher auch die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Speziell für den Einsatz bei elektrochemischen Charakterisierungsmethoden, wie der Zyklovoltammetrie und der Impedanzspektroskopie ergeben sich Vorteile durch den Einsatz von Mikroelektroden, wie in den folgenden Kapiteln beschrieben.

2.5.1 Untersuchungen der Elektrodengrenzfläche

Mittels der Mikroelektrodenmessungen ist es möglich, die Metallabscheidung an Punktkontakten zu untersuchen. Gerade im Hinblick auf die Verwendung von Festelektrolyten reichen die idealisierten Bedingungen sehr nah an die tatsächlichen heran, da in diesem Fall die Kontaktfläche aus einzelnen Mikrokontakten besteht. Abbildung 2.26 zeigt schematisch den Vergleich zwischen den Mikroelektrodenuntersuchungen und den tatsächlichen Kontaktstellen einer Festkörperbatterie. Eine mikroskopisch homogene Grenzfläche zwischen Metallelektrode und Festelektrolyt kann über mechanisches Verpressen nicht realisiert werden. [75]

2.5.2 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Neben den vorgestellten Untersuchungen zur Morphologie der Metallabscheidung, lassen sich die Mikroelektrodenuntersuchungen auch zur elektrochemischen Charakterisierung der eingesetzten Materialien verwenden.

Vorteil bei der Verwendung von Mikroelektroden ist, dass bei den an der Elektrode ablaufenden Prozessen der ohm'sche Verlust und die Doppelschichtkapazität gering sind und der Massentransport erhöht ist. [103]

Der Einsatz von Mikroelektroden für unterschiedliche Bereiche der elektrochemischen Charakterisierung wird in den letzten Jahren vermehrt diskutiert. Auch in Bezug auf die Batterietechnik können durch die Miniaturisierung der Elektrode verschiedene Prozesse analysiert werden. [42] Die Untersuchung mit Mikrokohlenstoffelektroden beispielsweise ermöglicht eine detaillierte Untersuchung des Interkalationsprozesses von

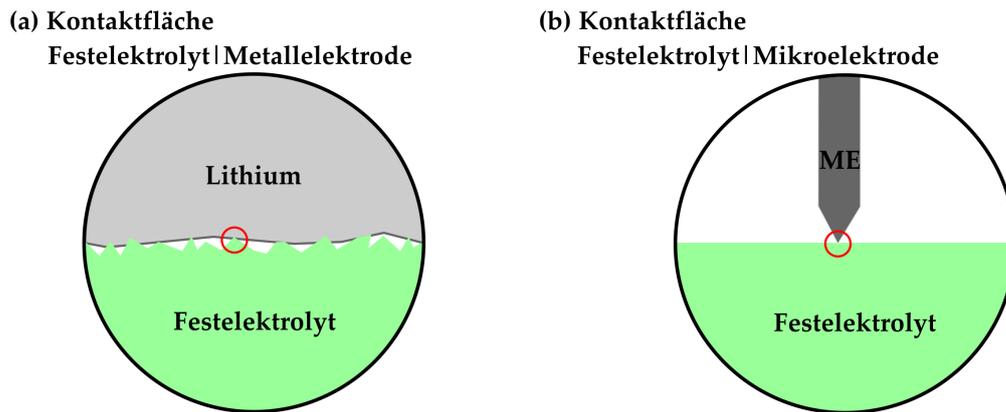


Abbildung 2.26: Schematischer Vergleich der Kontaktierung eines Festelektrolyten mittels Mikroelektrode und in einer Festkörperbatterie.

Lithium. [93], [136]

2.5.2.1 Zyklovoltammetrie (ME)

Mit Zyklovoltammetriemessungen lässt sich die Kinetik der Elektrodenreaktionen und die Stabilität des Elektrolytmaterials aufzeigen. Diese Methode wird in Bezug zur Lithiumbatterie meist eingesetzt, um die Stabilitätsbereiche der verwendeten Materialien zu bestimmen. Die Stabilität des Elektrolyten und die ablaufenden Teilreaktionen in einer Lithium-Luft-Batterie beispielsweise wurden mittels Zyklovoltammetrie (CV) untersucht. [78]

Einige bei CV-Messungen störende Einflüsse können durch die Verwendung von Mikroelektroden minimiert werden. [142] Die geringe Elektrodenoberfläche ermöglicht das schnelle Einstellen eines Gleichgewichtszustandes und daher auch die zügige Aufnahme eines rauscharmen Zyklovoltammogramms. [169] Ein entscheidender Unterschied ist der Massentransport zur Elektrode, die unterschiedlichen Diffusionswege sind in Abbildung 2.27 gezeigt, sowie die unterschiedlichen Zyklovoltammogramme für Untersuchungen mit einer makroskopischen (Durchmesser 2 mm) und einer mikroskopischen (Durchmesser 1,3 μm) Platin-Elektrode in Kombination mit dem Elektrolyten $\text{FcMeOH} + \text{KCl}$ (0,1M) gegen die Referenzelektrode $\text{Ag}|\text{AgCl}$. [180]

Die Kinetik der Elektrodenprozesse lässt sich mit CV-Mikroelektrodenmessungen besser untersuchen, da störende Einflüsse minimiert sind. Auf Grund des geringen Stromes der an der Mikroelektrode fließt, ist auch die Untersuchung von Elektrolyten mit einem hohen Widerstand möglich. [189]

Das in Abbildung 2.28 gezeigte Zyklovoltammogramm konnte mit Hilfe von Mikroelektrodenmessungen für die Lithiummetallabscheidung ermittelt werden.

An Hand des aufgenommenen Zyklovoltammograms und der zu Grunde liegenden linearen Annäherung der Butler-Volmer-Gleichung (siehe Gleichung 2.8) lässt sich die Austauschstromdichte bestimmen. [189]

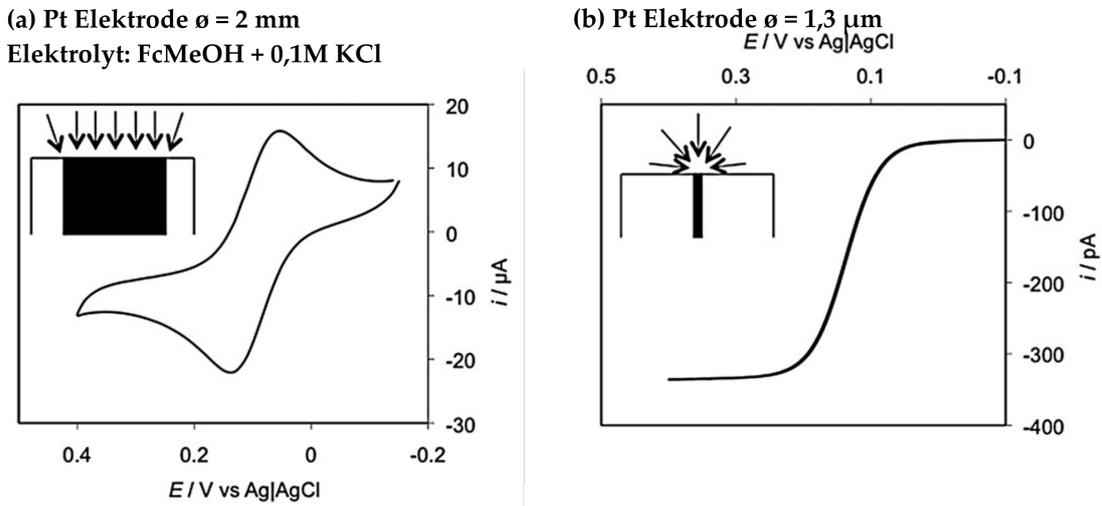


Abbildung 2.27: Zyklovoltammogramm des Systems Pt|FcMeOH + KCl (0,1M) gegen die Referenzelektrode Ag|AgCl mit makroskopischer (a) und mikroskopischer (b) Pt-Elektrode aufgenommen [180].

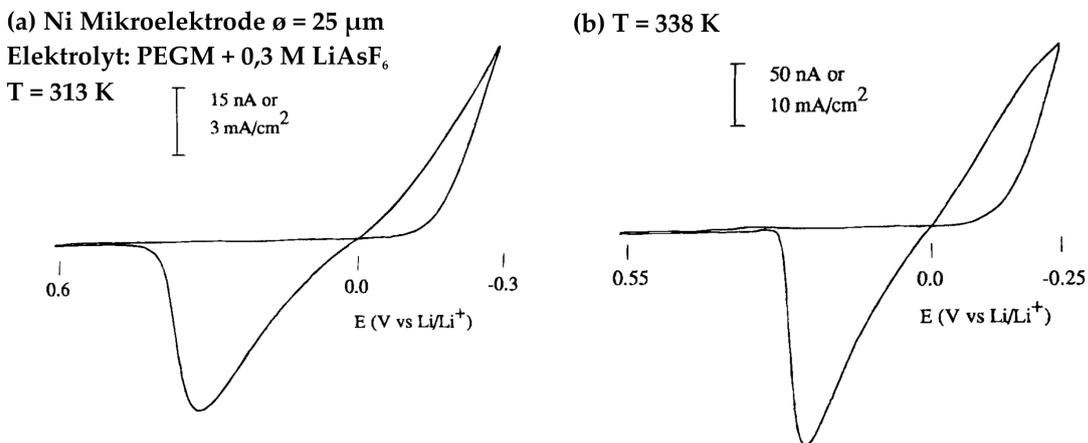


Abbildung 2.28: Zyklovoltammogramme der Lithiumabscheidung/-auflösung bei unterschiedlichen Temperaturen mit Ni-Mikroelektroden aufgenommen (Elektrolyt: PEGM + LiAsF₆(0,3M)). (a) 313 K, (b) 338K [190]

$$i_0 = \left(\frac{F}{RT}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} \quad (2.8)$$

i_0 = Austauschstromdichte
 η = Überspannung

2.5.2.2 Impedanzspektroskopie (ME)

Impedanzspektroskopische Messungen werden in der Batterieforschung eingesetzt, um die Grenzflächenreaktionen der verwendeten Elektrolyt- und Elektrodenmaterialien zu untersuchen. [19], [133]

Der Einsatz von impedanzspektroskopischen Messungen ermöglicht es, den Grenzflächenwiderstand zu ermitteln, darüber hinaus können auch die Leitfähigkeiten der Elektrolyte bestimmt werden. Impedanzspektroskopische Messungen können zahlreiche Informationen in Bezug auf das untersuchte System wiedergeben. [7], [6]

Die impedanzspektroskopische Untersuchung der Veränderung einer Metallgrenzfläche während der Abscheidung und Auflösung, wurde für unterschiedliche Metalle gezeigt. [41]

Bereits zu Beginn der Untersuchungen von Metallelektroden in organischen Elektrolyten wurden impedanzspektroskopische Modelle entwickelt, mit denen sich die ausbildende, passivierende Schicht charakterisieren lässt. [174], [65] Der Widerstand für den Ladungsdurchtritt und die Grenzfläche (passivierende Schicht, SEI) konnten sich mit impedanzspektroskopischen Messungen abbilden lassen. In der Nyquist-Auftragung konnte im hohen Frequenzbereich ein Halbkreis definiert werden, der dem Ladungsdurchtritt zugeordnet werden kann, und im mittleren Frequenzbereich ein Halbkreis der dem Grenzflächenwiderstand zuzuordnen ist. [132]

Die Lagerungsstabilität von Metallelektroden im Elektrolyten zeigen die Grenzflächenwiderstände, wie in Abbildung 2.29a zu sehen. [102] In Abbildung 2.29b zeigt sich die Degradation verschiedener Festelektrolyte in Kontakt mit Lithium an Hand von Impedanzspektren. [75] Die Vergrößerung des Widerstandes im Laufe der Zeit zeigt die unterschiedlichen Stabilitäten. [195]

Mit der Aufnahme von Impedanzspektren zu verschiedenen Ladungszuständen einer Lithium-Zelle lassen sich auch die Unterschiede der Zell- und Grenzflächeneigenschaften abbilden. [66] Osaka et al. haben an Hand von optischen Mikroskopaufnahmen und gemessenen Impedanzspektren einen Zusammenhang zwischen Morphologie und Grenzflächenwiderstand aufzeigen können. [132] Ein von Aurbach et al. entwickeltes Ersatzschaltbild, wie in Abbildung 2.30a gezeigt, gibt die strukturellen Unterschiede der SEI wieder. Die aus den Spektren gewonnen Ersatzschaltbilder zeigen die unterschiedlichen Widerstände, die zu der Leitfähigkeit beitragen, sowohl die Grenzflächen, als auch die Beiträge der internen SEI-Struktur (Korngrenzen) können aufgezeigt werden. [139]

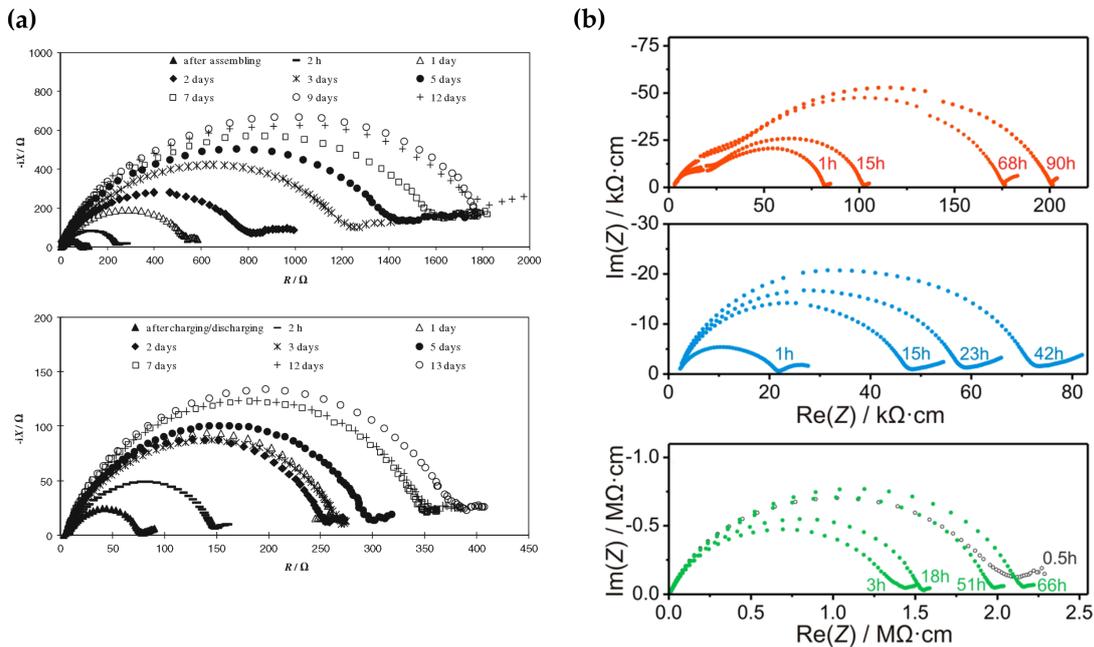


Abbildung 2.29: (a) Impedanzspektren für eine gealterte Lithiummetallelektrode in flüssigen Elektrolyten (Li|PC|Li) [102]; (b) Impedanzspektren für gealterte Proben mit Festelektrolyten (Li|LAGP|Li) [75].

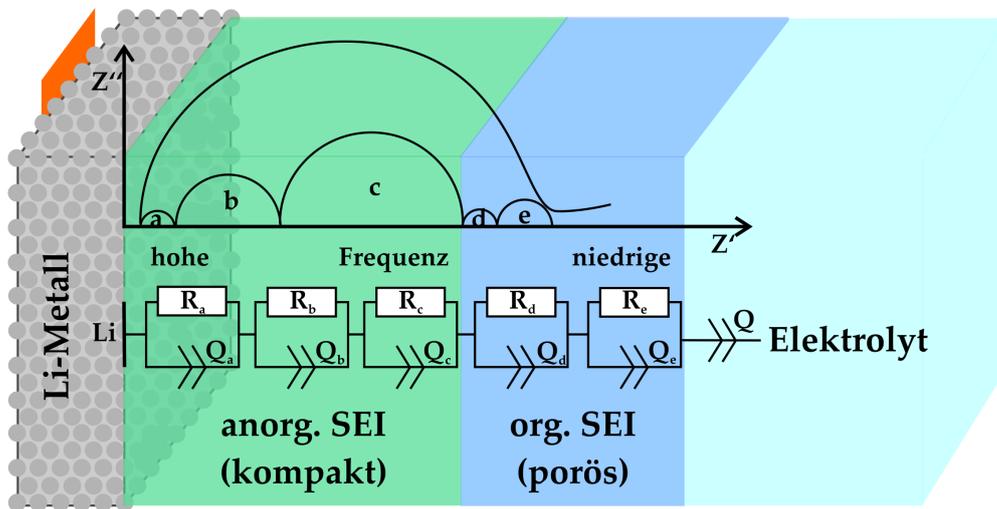


Abbildung 2.30: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus (SEI) mit Ersatzschaltbild für impedanzspektroskopische Messungen am System Li|SEI|Elektrolyte. (nach [18], [20], [11])

Mit der Impedanzspektroskopie ist nicht nur die Untersuchung der SEI an der Elektrodengrenzfläche möglich, auch lassen sich die eingesetzten Elektrolytmaterialien charakterisieren. Die Leitfähigkeit und Stabilität von Festelektrolyten kann an Hand von impedanzspektroskopischen Messungen ermittelt werden. EIS-Messungen werden schon länger zur Materialuntersuchungen auch im Bereich der Festkörperchemie eingesetzt. [29] Impedanzspektroskopische Messungen am System LATP haben gezeigt, dass sich das Spektrum bei Kontakt mit Wasser verändert, so dass ein weiterer Grenzwiderstand auftritt, was auf die Ausbildung einer stabilen Grenzschicht hindeutet. [81]

Der kombinierte Einsatz von Zyklovoltammetrie-Messungen und impedanzspektroskopischen Untersuchungen ermöglicht eine Beurteilung der elektrochemischen Stabilität der unterschiedlichen Materialien, sowie des Zellverhaltens während der Zyklisierung. [126], [39]

Mikroelektrodenmessungen ermöglichen dabei eine detaillierte Untersuchung der strukturellen Einflüsse und darüber hinaus lassen sich aus den impedanzspektroskopischen Messungen relativ einfach die Leitfähigkeiten der verwendeten Elektrolytmaterialien berechnen. In Abhängigkeit von der Geometrie des Messaufbaus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Widerstand und Leitfähigkeit entsprechend Gleichung 2.9 oder 2.10 [62]

$$R = \frac{1}{2\sigma d} \quad (2.9)$$

$$R = \frac{1}{\sigma d} \quad (2.10)$$

σ = Leitfähigkeit

d = Elektrodendurchmesser

Die unterschiedlichen, für die Auswahl des Zusammenhangs entscheidenden, Mikroelektrodenaufbauten sind in Abbildung 2.31 schematisch aufgezeigt.

Der gemessene Widerstand entspricht der lokal begrenzten Region um die Mikroelektrode, so dass eine lokale Leitfähigkeit für das verwendete Material bestimmt werden kann, was sich bei der Verwendung der polykristallinen Festelektrolyte zeigt. [61]

Thokchom und Kumar konnten mit impedanzspektroskopischen Messungen an der Glaskeramik LATP aufzeigen, dass der Widerstand des Korns deutlich geringer ist, als der Widerstand der Korngrenzen. Die ermittelte Leitfähigkeit liegt für das Korn bei $1,71 \cdot 10^{-3}$ S/cm und für die Korngrenze lediglich bei $6,25 \cdot 10^{-4}$ S/cm. [176]

Auf Grund der geringen Leitfähigkeiten sind bei den impedanzspektroskopischen Mikroelektrodenmessungen allerdings sehr hohe Widerstände zu erwarten. Die bei den Untersuchungen verwendeten Geräte müssen daher für entsprechende hochohmige Messungen geeignet sein.

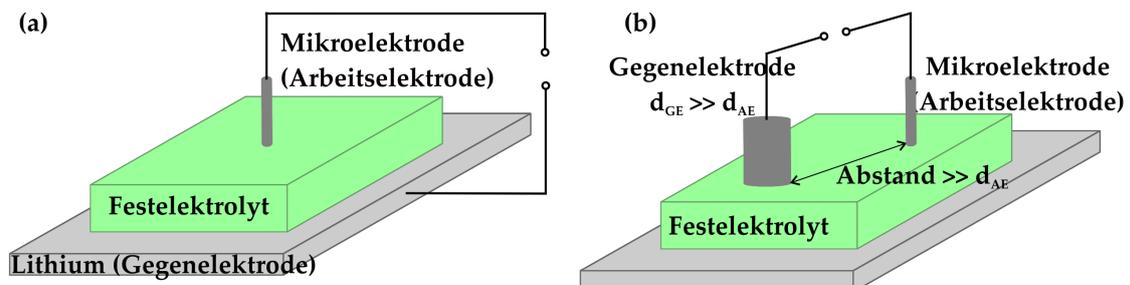


Abbildung 2.31: Messaufbau für impedanzspektroskopische Messungen mit Mikroelektroden: (a) nach Gleichung 2.9); (b) nach Gleichung 2.10 [62].

3 Mikroelektrodenmodul

Die Untersuchungen zur planaren Abscheidung von metallischem Lithium wurden mit einem Mikroelektrodenmodul im HREM durchgeführt. Im folgenden Kapitel wird der Aufbau des Moduls näher beschrieben. Für die experimentelle Anwendung sind zum einen der Probentransfer ins Hochvakuum (Kapitel 3.3) und zum anderen die Positionierungsmöglichkeiten der Mikroelektroden (Kapitel 3.2) entscheidend.

Zu Beginn des Kapitels wird der allgemeine Aufbau des Moduls und der Einbau in das HREM beschrieben (Kapitel 3.1).

3.1 Experimenteller Aufbau

Das Mikroelektrodenmodul (Probermodul, Kammrath & Weiß) wurde für die morphologischen Untersuchungen im hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) eingesetzt. Elektrochemische Messungen, wie Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie konnten mit dem Modul realisiert werden. Der detaillierte Aufbau der Moduleinheit wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

3.1.1 Einbau des Probermoduls

Das Probermodul der Firma Kammrath & Weiß besteht aus einem Heiztisch und zwei Moduleinheiten. Beide Moduleinheiten sind jeweils mit zwei Mikromanipulatoren ausgestattet. Diese Art von Probermodulen wird in ähnlicher Bauweise, für elektrische Messungen auf integrierten Schaltkreisen, in der Halbleiterindustrie eingesetzt [87].

Das hier eingesetzte Mikroelektrodenmodul wurde speziell für den Einsatz unter Hochvakuumbedingungen ausgelegt. Der Heiztisch und die Moduleinheiten wurden mit den notwendigen Halterungen ausgestattet, die einen Einbau in das HREM LEO 982 ermöglichen. Abbildung 3.1 zeigt das Probermodul eingebaut in die Kammer des HREM (geöffnete Kammertür). Die vier Mikromanipulatoren des Probermoduls sind um den Heiztisch angeordnet und können über eine Bedieneinheit in x-, y- und z-Richtung gesteuert werden. Zusätzlich zu den beweglichen Manipulatoren gibt es zwei weitere statische Anschlussmöglichkeiten, die sich auf der vorderen Moduleinheit befinden (s. Abb. 3.1).

Für den Moduleinbau muss zuerst der Heiztisch an der Probenstischhalterung des Rasterelektronenmikroskops befestigt werden. Die beiden Moduleinheiten werden anschließend seitlich an der Probermodulhalterung verschraubt. Der eingebaute Heiztisch und

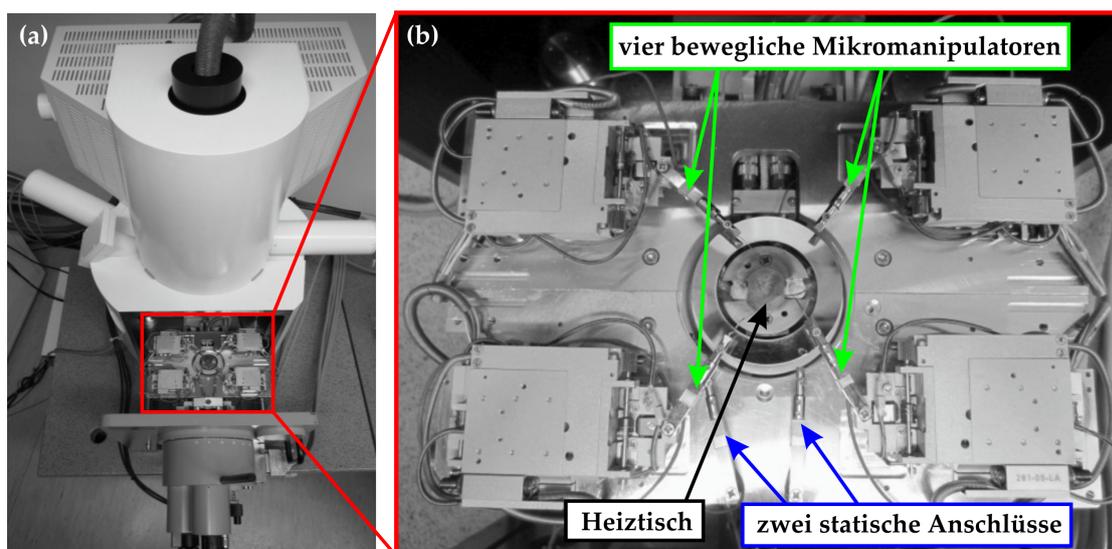


Abbildung 3.1: Probermodul der Firma Kamrath & Weiß eingebaut im HREM LEO 982. (a) Aufnahme des eingebauten Probermoduls bei geöffneter Kamertür; (b) Detailaufnahme der Probermoduleinheit (4 bewegliche Mikromanipulatoren (grün), 2 statischen Anschlüssen (blau), Heiztisch (schwarz)).

die Probermodulhalterung mit den Verschraubungspunkten sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

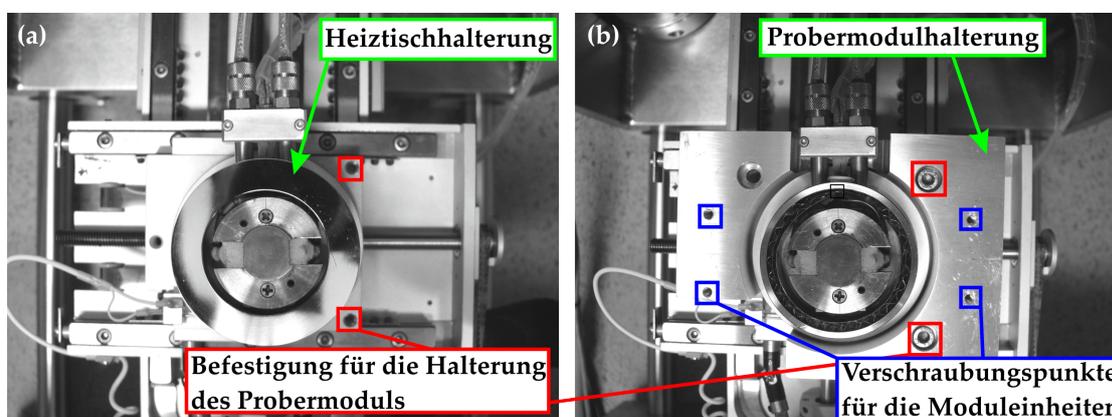


Abbildung 3.2: Befestigung des Probermoduls in der vorhandenen Probestischhalterung des HREM LEO 982. (a) Heiztisch eingebaut in die Probestischhalterung des HREMs und Verschraubungen für die Probestischhalterung (rot) (b) Halterung an der die beiden Probermoduleinheiten verschraubt werden, mit vier Verschraubungspunkten (blau).

Die Mikromanipulatoren lassen sich unter Hochvakuumbedingungen im HREM posi-

tionieren. Für die Steuerung der Manipulatoren wird ein elektrischer Anschluss benötigt, welcher durch eine Durchführung in der Kammertür des Rasterelektronenmikroskops nach außen geführt wird. Die elektrischen, geschirmten Anschlüsse für die sechs Mikroelektroden werden ebenfalls durch diese Durchführung nach außen geführt (s. Abb. 3.3a/c, rot markiert). Die beiden Moduleinheiten verfügen jeweils über einen geschirmten, farbkodierten Anschluss für die Mikroelektrodensteuerung. Die äußeren Steuerungsanschlüsse für die Bedieneinheit des Probermoduls sind seitlich an der rechten Vakuumdurchführung zu finden (s. Abb. 3.3a, grün markiert). Die Steckverbindung der Durchführungen auf der Innenseite der Kammertür müssen vor dem Evakuieren kontaktiert werden (bei geöffneter Kammertür), wie in Abbildung 3.3c zu sehen.

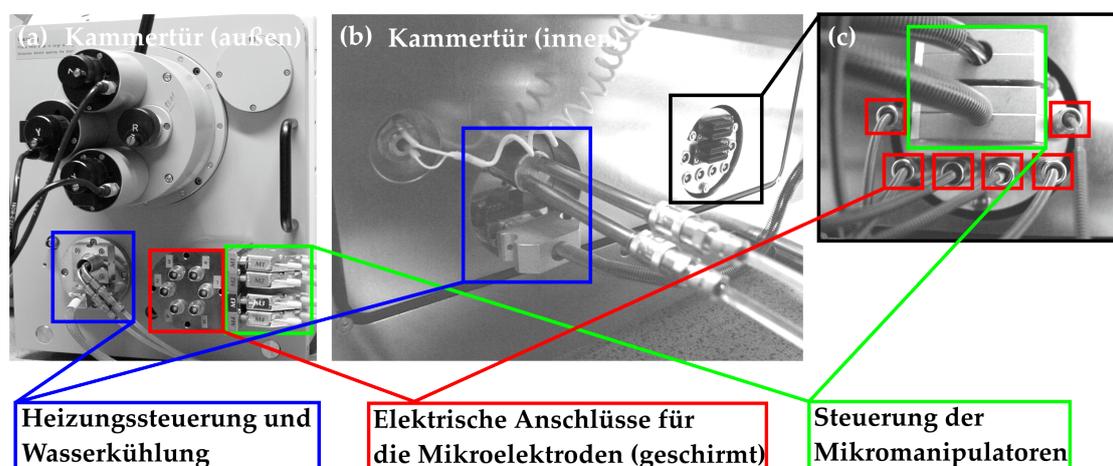


Abbildung 3.3: Durchführungen an der Kammertür des HREMs für die Anschlüsse des Probermoduls. (a) Kammertür von Außen (links: Heizungssteuerung und Wasserkühlung (blau); mittig: Elektrische, geschirmte Anschlüsse der Mikroelektroden (rot); rechts: Mikromanipulatorsteuerung (grün)); (b) Kammertür von Innen (rechts: Heizungssteuerung und Wasserkühlung (blau); links: Elektrische, geschirmte Anschlussmöglichkeiten der Mikroelektroden und Mikromanipulatorsteuerung (schwarz)); (c) Detailaufnahme der angeschlossenen Mikromanipulatorsteuerung (grün) und der elektrischen, geschirmten Anschlüsse (rot) auf der Innenseite.

Mit Hilfe der Steuereinheit kann jeder Manipulator einzeln ausgewählt und positioniert werden. Die Bewegungsgeschwindigkeit kann dabei in 18 Stufen variiert werden. In einem Bewegungsradius von 12 mm in x- und y-Richtung sowie 10 mm in z-Richtung kann jeder Manipulator mit einem mechanischen Motor bewegt werden (11 Geschwindigkeitsstufen). Zusätzlich kann, zur genaueren Positionierung, ein Piezomotor eingesetzt werden (7 Geschwindigkeitsstufen), mit welchem die Manipulatoren jeweils 10 μm in x-, y- und z-Richtung bewegt werden können. Die Positioniergenauigkeit liegt bei Verwendung des mechanischen Motors bei etwa 1 μm unter Sichtkontrolle. Bei Verwendung des Piezomotors kann eine Positioniergenauigkeit der Elektroden von unter

10 nm realisiert werden.

An der Kammertür des Rasterlektronenmikroskops befindet sich, neben der Steuerungsdurchführung, eine weitere Durchführung für die Heizungssteuerung und Wasserkühlung, wie in Abbildung 3.3a/b (blau markiert) zu sehen. Mit der Heizung des Probermoduls können Temperaturen bis zu 800 °C erreicht werden. Die Temperatur wird über eine Heizungssteuerung (PID Regler, Jumo dtron 304) von außen geregelt. Es kann ein Festwert eingestellt werden, oder eine Rampenfunktion mit festgelegter Heizrate programmiert werden. Gemessen wird die Temperatur mit einem Typ K Thermoelement, das etwa 0,2 mm unterhalb der Heizplatte sitzt. Die Heizplatte hat einen Durchmesser von 12 mm.

Die Heizplatte des Probermoduls ist vom Modul und von der Kammer des Rasterlektronenmikroskops elektrisch isoliert. Die Wasserkühlung wird eingesetzt um einen Wärmetransport in die Mechanik des Probenstisches zu unterbinden.

3.1.2 Einbau der Mikroelektroden

Die vier beweglichen Manipulatoren und auch die zwei statischen Anschlüsse sind mit Quetschverschraubungen für den Einbau von Mikroelektroden oder Drähten ausgestattet. Jeder Manipulator verfügt über einen elektrischen, geschirmten Anschluss. Die triaxialen Messleitungen werden durch die Durchführung der Kammertür nach außen geführt (s. Abb. 3.3a/c). Die sechs triaxialen Durchführungen liegen mit ihrer äußeren Schirmung und dem Gehäuse des Rasterelektronenmikroskops auf Erdpotential. Die innere Schirmung kann an das Messgerät angeschlossen werden. Auf Grund der universellen Quetschverschraubungen lassen sich verschiedene Elektrodenmaterialien und -geometrien einsetzen (z.B. Drähte, Nadeln, Stifte).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Wolfram-Nadeln (Simac) und Platin/Iridium-Nadeln (Kammrath & Weiß) mit unterschiedlichen Spitzendurchmessern verwendet. Der angegebene Spitzenradius der Mikroelektroden variierte zwischen 0,1 µm und 40 nm. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Mikroelektroden sind in Abbildung 3.4 zu sehen. Der tatsächliche Elektrodenspitzendurchmesser weicht teilweise von dem vom Hersteller angegebenen Spitzendurchmesser ab. Die Kenntnis des tatsächlichen Elektrodendurchmessers ist allerdings zur Berechnung der Stromdichte unabdingbar, daher ist eine genaue Bestimmung des Durchmessers vor Beginn des Experiments notwendig. Für den Einbau der Elektroden muss die spätere Probengeometrie bekannt sein. Auf Grund des begrenzten Bewegungsradius der Mikromanipulatoren wird die Position der Nadelspitze an die Probenhöhe angepasst. Vor dem Einbau wird die Länge des Nadelschaftes entsprechend gekürzt. Die Nadelspitze darf bei maximalem z-Abstand des Manipulators nicht höher als 10 mm oberhalb der Probenoberfläche sein, da ansonsten keine Kontaktierung der Probe möglich ist. Vor dem Evakuieren der HREM-Kammer werden die Mikroelektroden entsprechend der Probe mechanisch ausgerichtet. Unter HV-Bedingungen lässt sich das Modul nur noch digital über die Bedieneinheit steuern. Die Probengeometrie wird durch die Heizplatte (Durchmesser 12 mm) und den maxima-

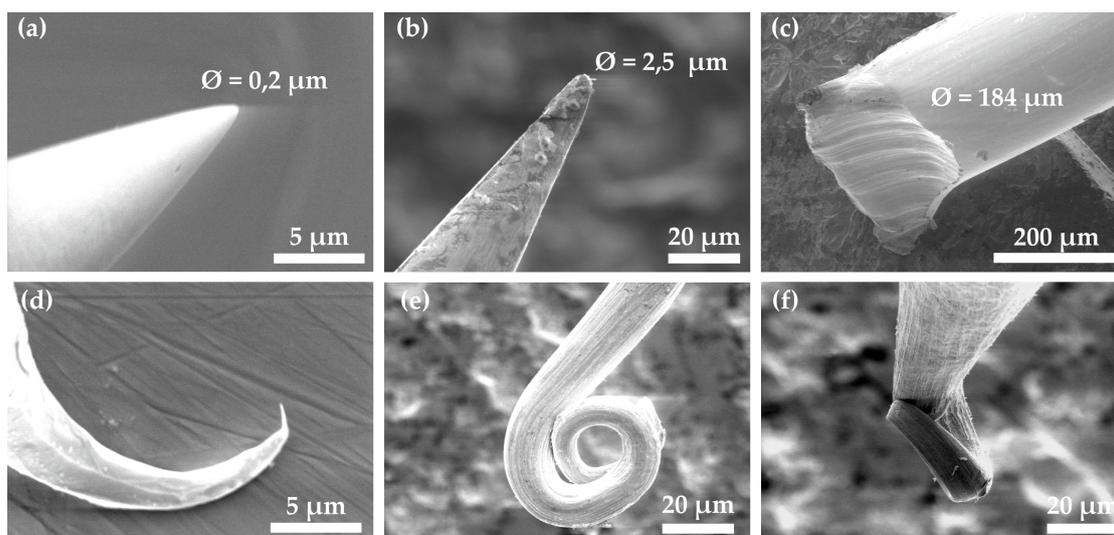


Abbildung 3.4: HREM-Aufnahmen von Mikroelektroden: (a) und (b) Wolfram-Mikroelektroden von Simac; (c) Pt-Draht; (d)-(f) verbogene Nadelspitzen Platin und Wolfram.

len Bewegungsradius der Manipulatoren beschränkt. Die verschiedenen Zellaufbauten, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, weisen unterschiedliche Geometrien auf.

3.2 Experimenteller Aufbau für elektrochemische Experimente im Rasterelektronenmikroskop

Mit dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Probermodul können, auf Grund der vielfältigen Anschlussmöglichkeiten, unterschiedliche Messmethoden eingesetzt werden. Vorteil des eingesetzten Moduls ist, dass die Messungen rasterelektronenmikroskopisch beobachtet werden können. Des weiteren ist auch die mikrometergenaue Kontaktiermöglichkeit der Proben mittels der Mikroelektroden vorteilhaft.

Die elektrochemischen Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, konnten mit diesem Mikroelektroden-Messaufbau realisiert werden. Der experimentelle Aufbau der für die Untersuchungen der Festelektrolytproben verwendet wurde, wird im Folgenden gezeigt. Die Präparation der einzelnen Materialien (Festelektrolyte, Metallelektrode) wird im anschließenden Kapitel 4.1 beschrieben.

In Abbildung 3.5 ist der Aufbau im HREM schematisch gezeigt. Die vier beweglichen Mikroelektroden können, nach vorheriger mechanischer Justierung, die Probe an unterschiedlichen Positionen kontaktieren. Die Elektroden werden danach ausgerichtet, ob während des Experiments die Festelektrolytoberfläche, oder die Metallelektrode kontaktiert werden soll. Die Arbeitselektrode und die Referenzelektrode kontaktieren die

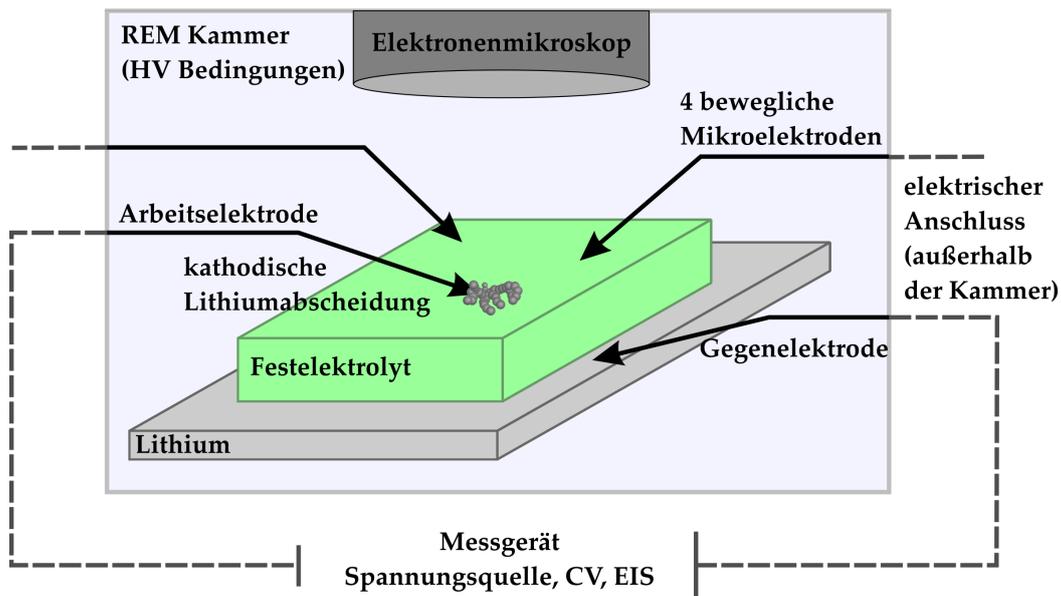


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des verwendeten Zellaufbaus für die Mikroelektrodenuntersuchungen im Rasterelektronenmikroskop.

Oberfläche des Festelektrolyten. Die Gegenelektrode kontaktiert die Oberfläche des Lithiums (Metallelektrode).

Da sich die elektrischen Anschlüsse außerhalb der Kammer befinden, können die vier beweglichen Mikroelektroden während des Experiments unterschiedliche Verwendung finden. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3.6 zeigen die vier beweglichen Mikroelektroden, mit denen die Probe kontaktiert werden kann.

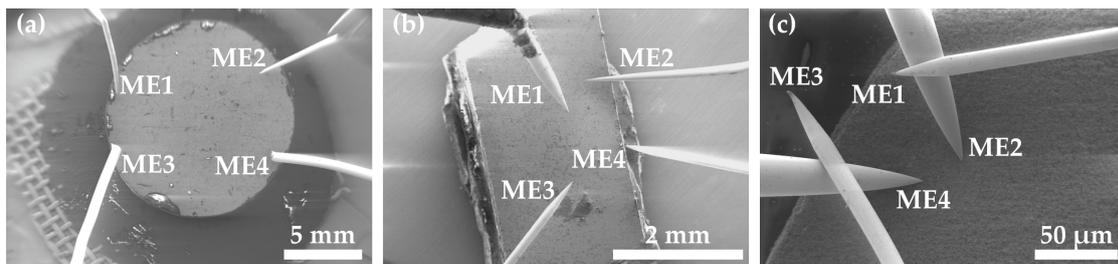


Abbildung 3.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Zellaufbaus und der vier beweglichen Mikromanipulatoren (Mikroelektroden, die in Quetschverschraubungen eingespannt sind). (a) ME1/ME2: Pt-Nadeln (Simac), ME3/ME4 Pt-Draht; (b) ME1-ME4: W-Nadeln (Simac); (c) ME1-ME4: W-Nadeln (Simac), ME1/ME3 und ME2/ME4 kontaktiert.

Auf Grund der Verwendung unterschiedlicher Festelektrolyte wurden verschiedene Zellgeometrien realisiert, wie in Abbildung 3.7 schematisch gezeigt. Unterschieden werden

die Zellgeometrien je nach eingesetztem Material (Tabletten (polykristallin), Abb. 3.7a; Glaskeramik, Abb. 3.7b; Einkristall (LLZO), Abb. 3.7c und Dünnschicht (polykristallin), Abb. 3.7d).

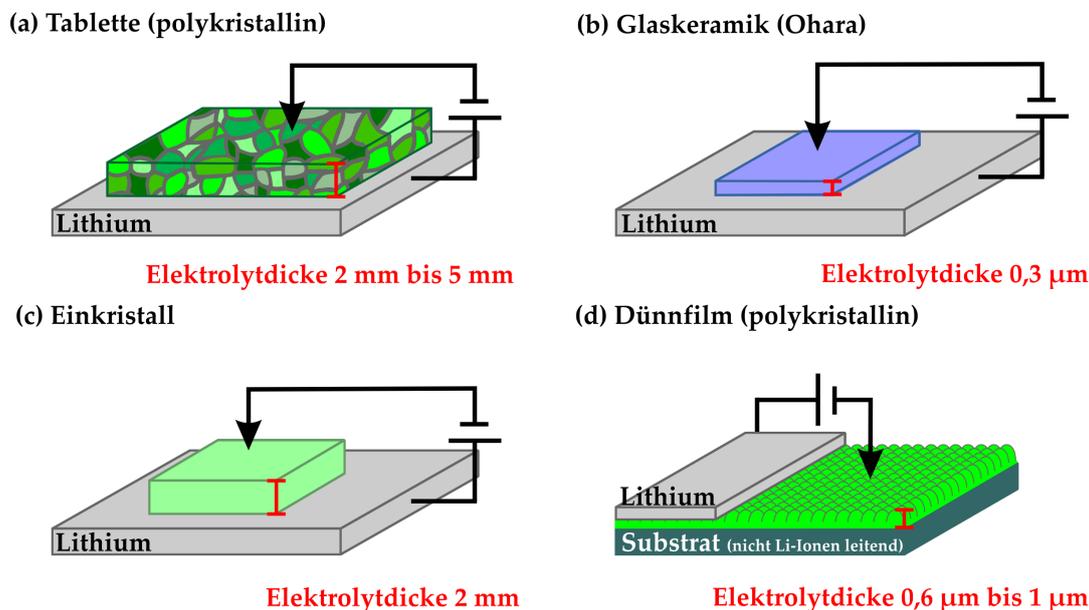


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Zellaufbaus, der für verschiedene Festelektrolyte verwendet wurde: (a) Tablette (polykristallin); (b) Glaskeramik; (c) Einkristall (LLZO); (d) Dünnschicht (polykristallin).

Für den Standardzellaufbau wird das Festelektrolytmaterial auf die Lithiummetallelektrode (GE) aufgebracht. Eine Ausnahme zeigt der Zellaufbau der Dünnschichtelektrolyte, da hier die Lithiummetallelektrode auf der Oberseite des Elektrolyten platziert wird (s. Abb. 3.7d). Das Substrat, auf welches der Festelektrolyt abgeschieden wird, ist nicht lithiumionenleitend, so dass das Aufbringen der Gegenelektrode auf der Unterseite des Festelektrolyten nicht möglich ist.

Die Grundfläche der Proben entsprach ca. $5 \times 5 \text{ mm}^2$, für die durchgeführten Experimente ist diese Größe allerdings von untergeordneter Rolle. Die unterschiedlichen Festelektrolytzellen variieren in ihrer Höhe zwischen $0,3 \text{ µm}$ und 5 mm (Tablette 2 mm bis 5 mm , Glaskeramik (Ohara) $0,3 \text{ µm}$, Einkristall 2 mm und Dünnschicht $0,6 \text{ µm}$ bis 1 µm), wie in Abbildung 3.7 zu sehen.

Zusätzlich zu dem bisher beschriebenen Zellaufbau kann das metallische Lithium auch auf die Probenoberfläche aufgedampft werden. Mit Hilfe von Masken, die bei der Präparation verwendet werden, können definierte Elektrodenstrukturen aufgebracht werden (s. Abb. 3.8). Die Elektroden können mittels der im Probermodul eingespannten Nadeln kontaktiert werden. Dieser Aufbau wurde beispielsweise für impedanzspektroskopische Messungen eingesetzt (s. Kapitel 5.3, S. 83).

Die gezeigten Zellaufbauten wurden für die, in Kapitel 5, S. 75 beschriebenen, morpho-

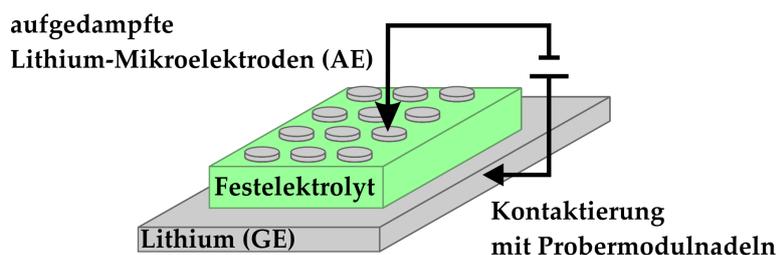


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Zellaufbaus mit, auf der Festelektrolytoberfläche, aufgedampftem Lithium (definierte Elektrodenstrukturen).

logischen und elektrochemischen Untersuchungen eingesetzt. Zuvor wird im nächsten Kapitel 4 die Präparation der unterschiedlichen Materialien gezeigt.

3.3 Probentransfer in das Rasterelektronenmikroskop

Die verwendeten Festelektrolyte und Lithiummetallelektroden sind luftempfindlich und müssen ohne Luftkontakt in das Rasterelektronenmikroskop eingebracht werden. Ein kommerziell erhältliches Transfermodul ist mit dem eingesetzten Probermodulaufbau nicht kombinierbar. Der Probentransfer ohne Luftkontakt wurde mit einer mobilen Glovebox realisiert, wie im Folgenden beschrieben.

Die Proben wurden entsprechend des gezeigten Zellaufbaus (s. Abb. 3.7) unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in einer Glovebox (MBraun) präpariert. Anschließend wurden die präparierten Zellen unter Schutzgasatmosphäre in Verbundfolie eingeschweißt und konnten so unter Luftausschluss transportiert werden. Die eingeschweißten Proben wurden in eine mobile Glovebox (SigmaAldrich) eingebracht, diese umschließt die Kammertür des Rasterelektronenmikroskops, so dass der Zellaufbau in das HREM transferiert werden kann. In Abbildung 3.9 ist die mobile Glovebox zu sehen, die am Gehäuse des Rasterelektronenmikroskops befestigt wurde.

Zum Probentransfer wird die Kammer des Rasterelektronenmikroskops mit Argon belüftet. Durch Öffnen der Kammertür wird die mobile Glovebox mit Argon gespült. Ein konstant eingestellter Argonstrom ermöglicht es, dass in der mobilen Glovebox ein Schutzgas-Überdruck ausgebildet wird. Durch den Überdruck wird verhindert, dass Luft von außen eindringen kann.

Unter Argonatmosphäre wird die Probe aus der Verbundfolie herausgenommen und auf dem Heitzisch im Rasterelektronenmikroskop platziert, wie in Abbildung 3.10a zu sehen. Anschließend werden die Mikroelektroden des Probermoduls mechanisch justiert, wie in Abbildung 3.10b zu sehen.

Sobald das Modul einsatzbereit ist wird die Kammertür des Rasterelektronenmikroskops verschlossen und die Kammer evakuiert. Bei geschlossener Kammer kann die

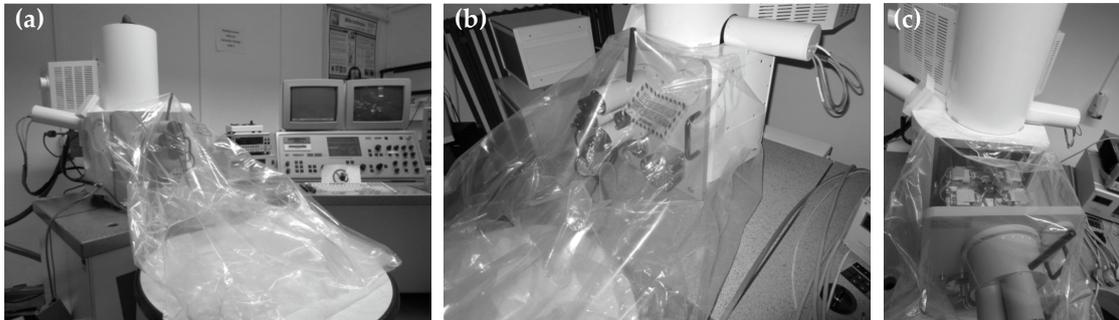


Abbildung 3.9: Befestigung der mobilen Glovebox am HREM LEO 982: (a)/(b) Befestigung der mobilen Glovebox bei geschlossener Kammertür; (c) Mobile Glovebox bei geöffneter Kammertür (Schutzgasatmosphäre).

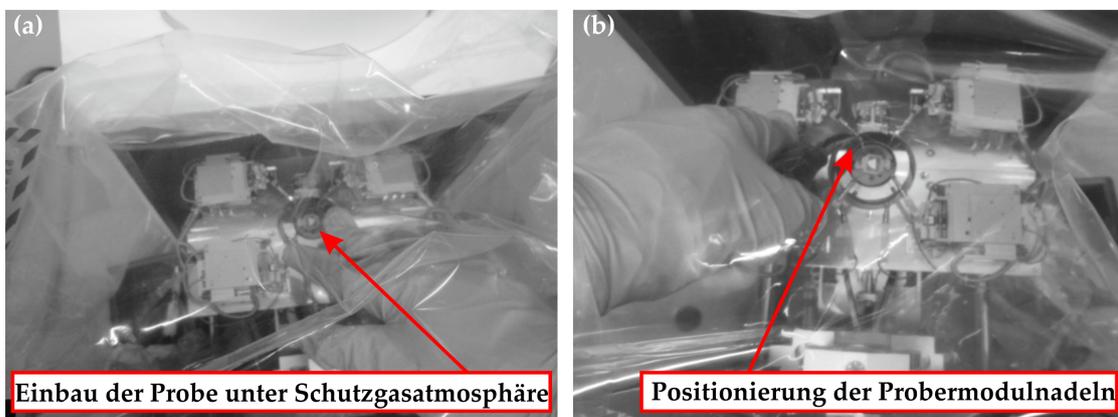


Abbildung 3.10: (a) Einbau der Probe im HREM unter Schutzgasatmosphäre (mobile Glovebox); (b) Mechanische Positionierung der Probermodulnadeln in der mobilen Glovebox.

mobile Glovebox den Überdruck nicht halten. Ein Belüften des Rasterelektronenmikroskops unter Luftausschluss ist somit nicht möglich, daher können die eingesetzten Proben nicht ohne Luftkontakt aus dem HREM entfernt werden.

3.4 In situ Beobachtung im Rasterelektronenmikroskop

Die Experimente zur Untersuchung der Abscheidungsmorphologie (s. Kap. 5.1, S. 75) wurden unter Verwendung des Probermoduls im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Probenoberfläche wurde während der Abscheidung mittels Elektronenstrahl abgerastert, so dass die Morphologieveränderung in situ beobachtet werden konnte. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (s. Kapitel 6.2, S. 99) zeigen die Veränderung der Probenoberfläche während der Metallabscheidung. Die HREM-Aufnahmen konnten mit einem, an den Videoausgang des Rasterelektronenmikroskops angeschlossenen Festplattenrekorder digital gespeichert werden (s. DVD im Anhang, Tab. 11.2). Der Einsatz des Probermoduls im HREM erfordert einen Arbeitsabstand von mindestens 17 mm zwischen Elektronenmikroskoplinse und Probenoberfläche. Für die gezeigten in situ-Beobachtungen der Metallabscheidung wurde ein Arbeitsabstand zwischen 25 mm und 28 mm verwendet. Bei allen Untersuchungen im HREM LEO 982 wurde eine Beschleunigungsspannung von 3 kV und die Blendeneinstellung 4 verwendet. Die Veränderung der Probenoberfläche während der Metallabscheidung wurde in einem Scanbereich von $1 \times 0,75 \text{ mm}^2$ bis hin zu $23 \times 17,25 \text{ }\mu\text{m}^2$ beobachtet. Die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung der lithiumhaltigen Festelektrolyte kann zu einer oberflächlichen Reduktion (Lithiumabscheidung) führen (s. Abb. 3.11).

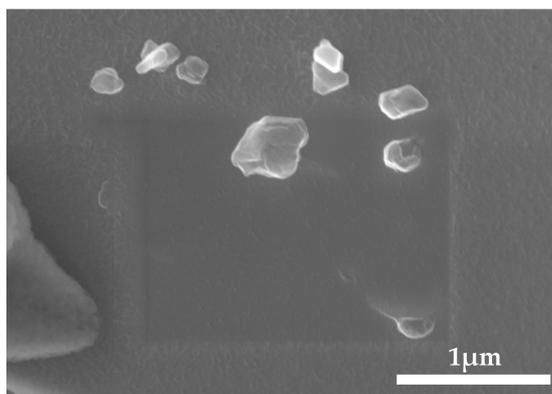


Abbildung 3.11: Manipulation der Elektrolytoberfläche und der Morphologie der Lithiumabscheidung durch den aktiven Elektronenstrahl in einem Scanbereich von $2 \times 1,5 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Eine derartige Beeinflussung der Oberfläche durch den Elektronenstrahl konnte erst bei einer Verkleinerung des Rasterabschnittes auf $2 \times 1,5 \text{ }\mu\text{m}^2$ beobachtet werden. Beispielhaft ist eine solche Manipulation der Elektrolytoberfläche in Abbildung 3.11 gezeigt. Die

geeignete Wahl des Arbeitsabstandes und des Rasterbereiches ermöglicht eine Beobachtung der Metallabscheidung ohne sichtbare Reduktion durch den Elektronenstrahl. Die elektrochemischen Untersuchungen (EIS, CV), die keiner elektronenmikroskopischen Beobachtung bedurften, wurden ohne aktiven Elektronenstrahl durchgeführt (Blende geschlossen).

4 Präparation der Festelektrolytmaterialien

Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Präparationsschritte aufgezeigt, beginnend mit den unterschiedlichen Herstellungsverfahren für die Festelektrolyte (Kapitel 4.1). Die Präparation der Oberfläche wird anschließend im Detail erörtert (Kapitel 4.2), sowie im darauffolgenden Kapitel die Präparation der Metallelektrodenoberfläche (Kapitel 4.3). Abschließend wird die Probenanalytik in Kapitel 4.4 vorgestellt.

4.1 Herstellung der verschiedenen Festelektrolytproben

Im Rahmen der elektrochemischen Experimente wurden unterschiedliche Festelektrolytmaterialien eingesetzt. Die Präparation der Tabletten, Dünnschichtelektrolyte und Einkristalle wird im Folgenden gezeigt.

4.1.1 Präparation polykristalliner Festelektrolyte

Als polykristalline Materialien wurden Lithiumlanthanzirkonate $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) und Lithiumlanthantantalate $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (LLTO) verwendet, sowie einige Substitutionsvarianten der beiden Materialien (LLTZO). Des Weiteren wurden Lithiumbariumlanthantantalate (LBLTO) als Festelektrolytmaterial verwendet, sowie die Aluminium dotierten polykristallinen Materialien. Zusammengefasst sind die unterschiedlichen Materialien in Tabelle 4.1.

Die Kristallstrukturen, sowie eine detaillierte Beschreibung der Eigenschaften der Festelektrolytmaterialien sind in Kapitel 2.2.1, S. 18 zu finden.

Für die Herstellung der verwendeten Festelektrolytproben wurden polykristalline Pulvermaterialien (LLZO, LLTO, LLTZO und LBLTO) eingesetzt, die von Dr. H. Buschmann und Dr. J. Reinacher synthetisiert worden sind. [40], [39], [149]

Aus den LLZO-, LLTO- und LLTZO-Materialien wurden durch Verpressen Tabletten hergestellt. Die für die Tabletten verwendeten Festelektrolytmaterialien lassen sich nicht mittels Dünnschichttechnik (pulsed laser deposition, PLD) in der gewünschten Kristallstruktur abscheiden, daher wurde LBLTO für die Herstellung kristalliner Dünnschichten verwendet, deren Präparation in Kapitel 4.1.2 aufgezeigt wird. LBLTO lässt sich als polykristalliner Dünnschichtelektrolyt herstellen, besitzt allerdings eine schlechtere Leit-

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der polykristallinen Granatmaterialien mit unterschiedlichen Dotierungen, die für die elektrochemischen Experimente verwendet wurden.

Festelektrolytmaterial	Summenformel	Dotierung
Lithiumlanthanzirkonat (LLZO)	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	
	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	29 mol-% Al
Lithiumlanthanzirkontantalat (LLTZO)	$\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$	
	$\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Zr}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{12}$	29 mol-% Al
	$\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$	
	$\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$	29 mol-% Al
Lithiumlanthantantalat (LLTO)	$\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Zr}_{0,5}\text{Ta}_{1,5}\text{O}_{12}$	
	$\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Zr}_{0,5}\text{Ta}_{1,5}\text{O}_{12}$	29 mol-% Al
	$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	29 mol-% Al
Lithiumbariumlanthantantalat (LBLTO)	$\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	

fähigkeit als die LLTZO-Materialien und wurde aus diesem Grund nur für die Dünnfilmuntersuchungen eingesetzt.

4.1.1.1 Herstellung von Festelektrolyttabletten aus polykristallinen Pulvermaterialien

Die Pulver der polykristallinen Festelektrolyte wurden zu Tabletten verpresst und anschließend gesintert. Für das Verpressen der Materialien wurde zum einen eine uniaxiale Presse und zum anderen eine isostatische Presse eingesetzt. Die Rahmenparameter der unterschiedlichen Pressverfahren sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Tabelle 4.2: Verwendete Parameter (Druck, Zeit) und eingesetzte Masse für das uniaxiale und isostatische Pressverfahren.

Pressverfahren	Druck	Zeit	Masse
uniaxial	1900 bar	3 min	1 g
isostatisch	2800 bar	5 min	1 g

Die mit unterschiedlichen Pressverfahren hergestellten Tabletten weisen Unterschiede in ihrer Beschaffenheit auf, sowohl die Oberflächenstruktur, als auch das Volumenmaterial unterscheiden sich. Bei identischen eingesetzten Massen (je 1 g) und einem vorgegebenen Durchmesser (Presswerkzeug) von 14 mm zeigen sich die Unterschiede bereits in

der Tablettenhöhe. Im Anschluss an das Pressen wurden die Tabletten gesintert. In einem Magnesiumoxid-Tiegel wurden die Tabletten mit Mutterpulver bedeckt, um einen Verlust an Lithium zu verhindern. Die Proben wurden für 16 h bei 600 °C (Heizrampe 150 K/h) im Ofen gesintert und anschließend bis auf 200 °C im Ofen abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre (Argonatmosphäre, Glovebox) bis auf Raumtemperatur. Das abschließende Abkühlen unter Schutzgasatmosphäre verhindert einen Kontakt des Materials mit Luft, so dass eine Abreaktion der Festelektrolytoberfläche mit CO₂ und H₂O aus der Luft ausgeschlossen werden kann. Die bei der Abreaktion an der Oberfläche entstehenden Lithiumcarbonate beeinflussen das Verhalten des Materials nachhaltig, wie in Kapitel 6.2, S. 99 gezeigt wird. Um eine Verunreinigung der Tablettenoberfläche mit Lithiumcarbonaten zu verhindern, ist es sinnvoll, die Proben nach Abschluss der Oberflächenpräparation nochmals nachzusintern.

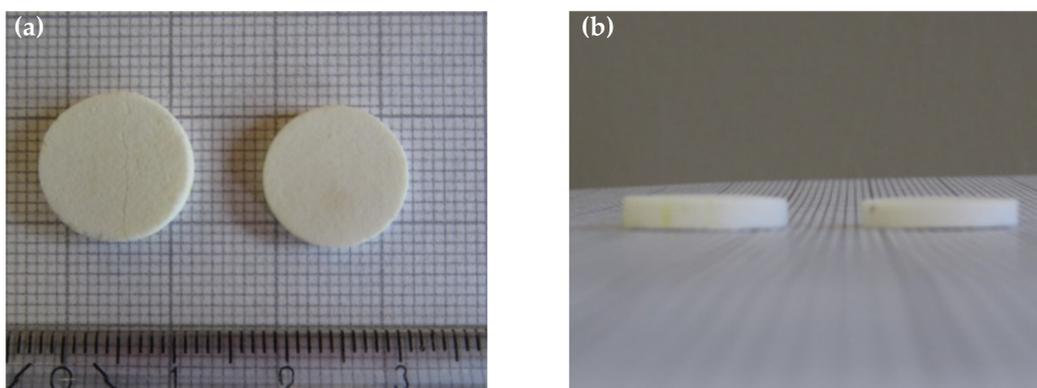


Abbildung 4.1: LLTZO-Festelektrolyttabletten die mit unterschiedlichen Pressverfahren hergestellt wurden. Linke Tablette: Uniaxial gepresstes LLTZO-Material (Probe LLTZO_04); Rechte Tablette: Isostatisch gepresstes LLTZO-Material (Probe LLTZO_05); je 1 g Material mit einem Durchmesser von 14 mm.

Abbildung 4.1 zeigt Aufnahmen der unterschiedliche verpressten und gesinterten Tabletten. Mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ließ sich zudem zeigen, dass die gepressten Tabletten Unterschiede in der Dichte des Volumenmaterials aufwiesen (s. Abb. 4.2).

Zusätzlich zu der rasterelektronenmikroskopischen Analyse der Tablettenoberfläche wurden nach dem Sintern der Festelektrolyttabletten XRD-Messungen zur Bestätigung der Kristallstruktur durchgeführt, wie in Kapitel 4.4.3 gezeigt.

Aus den Tabletten wurden anschließend Proben mit einer Größe von 2 x 2 mm² gesägt, welche eine Höhe von 2 mm bis 5 mm aufwiesen. Aus einer Tablette konnten mehrere Proben erhalten werden, deren weitere Oberflächenpräparation in Kapitel 4.2 gezeigt wird.

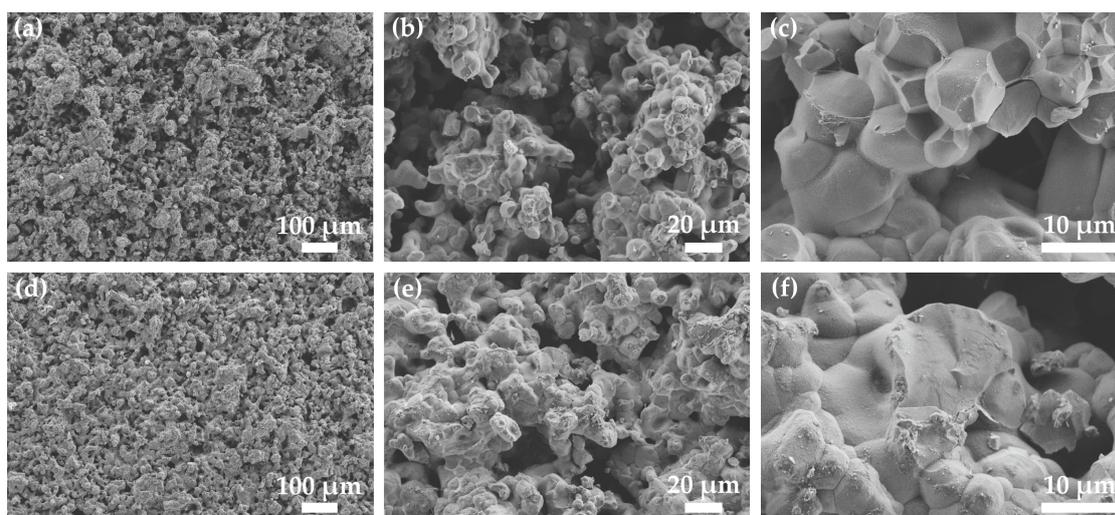


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der gepressten und gesinterten LLTZO-Tabletten. (a)-(c) Uniaxial gepresstes LLTZO (LLTZO_04); (d)-(f) Isostatisch gepresstes LLTZO (LLTZO_05).

4.1.1.2 Spark Plasma Sintering von polykristallinen Elektrolytmaterial

Zusätzlich zu den uniaxial und isostatisch verdichteten Proben konnte auch Festelektrolytmaterialien verwendet werden, die nach der Spark Plasma Sintering Methode (SPS) [85] verdichtet wurden. MSc. Barbara Michalak konnte im Rahmen ihrer Masterarbeit SPS verdichtete Tabletten am Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden präparieren. [115] Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der SPS-Proben in Abbildung 4.3 zeigen im Vergleich zu den gepressten Tabletten unterschiedliche Oberflächen- und Volumenstruktur der SPS-Proben.

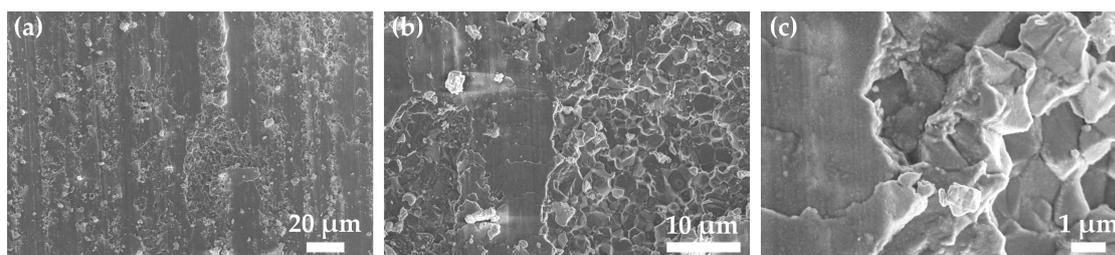


Abbildung 4.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der mittels Spark Plasma Sintering hergestellten LLTZO-Tabletten (Probe LLTZO_SPS_01).

4.1.2 Präparation polykristalliner Dünnschichtelektrolyte

Das polykristalline Festelektrolytmaterial LBLTO lässt sich neben der Tablettenform auch in Dünnschicht präparieren. Die Dünnschichtelektrolyte wurden von Dr. Jochen Rein-

acher mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) hergestellt. LBLTO wurde mittels Dünnschichttechnik (PLD) auf ein Substrat aufgebracht. Die Auswahl des Substratmaterials wurde durch die gewünschte Kristallstruktur des LBLTO-Materials beschränkt. Der Einsatz eines nicht lithiumionenleitenden Substrates hat Einfluss auf die Zellgeometrie der elektrochemischen Experimente (s. Abb. 3.7d, S. 53). Die Dicke der abgeschiedenen Elektrolytschicht ließ sich durch geeignete Wahl der Rahmenparameter variieren (siehe [148]). Die hier verwendeten Dünnschichtelektrolyte weisen eine Dicke von 0,6 μm bis 1 μm auf.

Die Oberfläche der Dünnschichtelektrolyte bedurfte keiner weiteren Behandlung, so dass die Proben direkt nach der Abscheidung verwendet werden konnten. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 4.4 zeigen die Oberflächenstruktur des Dünnschichtfestelektrolytmaterials.

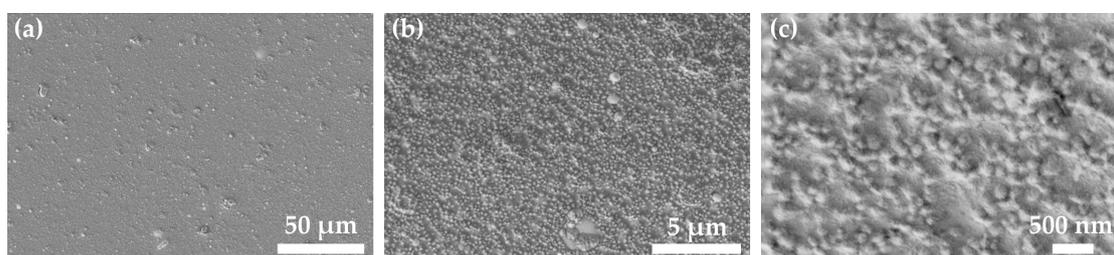


Abbildung 4.4: HREM-Aufnahmen der Oberfläche einer polykristallinen Dünnschichtelektrolytprobe (LBLTO) bei unterschiedlichen Vergrößerungen (Probe LBLTO_PLD_03).

4.1.3 Präparation einkristalliner Lithiumlanthanzirkonate

Zusätzlich zu den polykristallinen Tabletten und Dünnschichten konnte ein LLTZO-Einkristall ($\text{Li}_6\text{La}_3\text{ZrTaO}_{12}$) verwendet werden. Synthetisiert wurden der Einkristall am Institut für Kristallzüchtung in Berlin von Herrn Dr. Uecker nach dem Czochralski-Verfahren. [178]

Abbildung 4.5 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Elektrolytoberfläche nach der Oberflächenbehandlung. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde die Oberfläche der Einkristalle entsprechend der polykristallinen Festelektrolytoberflächen präpariert, wie in Kapitel 4.2 beschrieben.

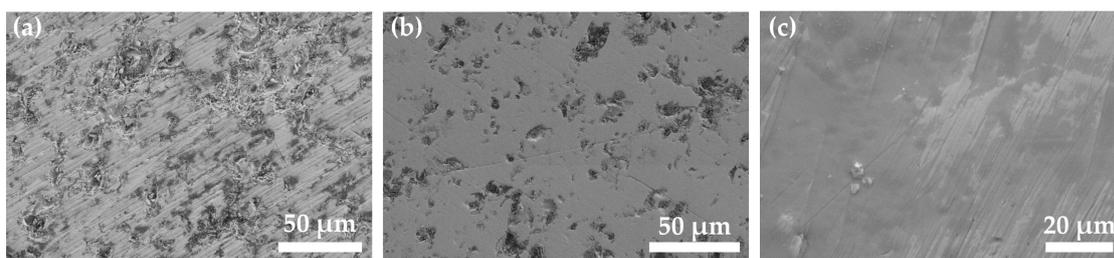


Abbildung 4.5: HREM-Aufnahmen der Einkristalloberfläche nach der Oberflächenbehandlung bei unterschiedlichen Vergrößerungen (Probe LLTZO_EK_02).

4.1.4 Präparation der Glaskeramikelektrolyte

Im Bereich der Glaskeramikproben wurde kommerziell erhältliches $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Ge}_x\text{PO}_x$ (LAGP, Ohara Glas) eingesetzt. Die Eigenschaften des Materials sind in Kapitel 2.2, S. 16 aufgeführt. Die Glaskeramikproben wurden genau wie die polykristallinen Proben auf eine Probengrößen von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ gesägt, so dass die Grundgeometrie dem polykristallinen Zellaufbau entsprach.

Die Glaskeramikelektrolyte konnten ohne weitere Behandlung der Elektrolytoberfläche verwendet werden. In Abbildung 4.6 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der unbehandelten Elektrolytoberfläche gezeigt.

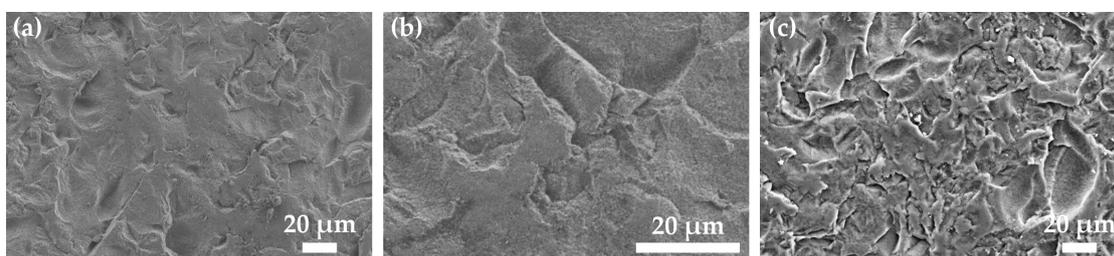


Abbildung 4.6: HREM-Aufnahmen der unbehandelten Glaskeramikoberfläche bei unterschiedlichen Vergrößerungen (Probe LAGP_04).

Für den Vergleich der morphologischen Unterschiede in Bezug auf die eingesetzten Materialien wurden die glaskeramischen Probenoberfläche aber auch entsprechend der polykristallinen Elektrolyte präpariert (s. Kapitel 4.2). Anhand der HREM-Aufnahmen der verschiedenen Elektrolytmaterialien zeigt sich die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit. Um eine möglichst vergleichbare Oberfläche für die morphologischen Experimente zu erlangen, wurden die unterschiedlichen Probenoberflächen in gleicher Weise präpariert. Die einzelnen Präparationsschritte werden im folgenden Kapitel im Detail vorgestellt.

4.2 Präparation der Festelektrolytoberfläche

Da die Beschaffenheit der Tablettenoberfläche für die Morphologieuntersuchungen sicherlich ein entscheidender Faktor ist und unterschiedliche Methoden zur Präparation angewendet wurden, wird darauf in diesem Kapitel gesondert eingegangen.

Die Oberflächen der Festelektrolyte wurden auf drei verschiedene Arten präpariert. Da aus einer Festelektrolyttablette mehrere Proben gesägt werden konnten, ließen sich identisch synthetisierte Festelektrolytmaterial mit unterschiedlich behandelten Oberflächen präparieren. Zum einen wurden die Oberflächen der gepressten Tabletten nicht weiter behandelt, zum anderen wurden Proben aus den Tabletten gesägt und zum Teil poliert. Das heißt neben den unbehandelten Tablettenoberflächen standen auch Sägeflächen und polierte Oberflächen für Untersuchungen zur Verfügung.

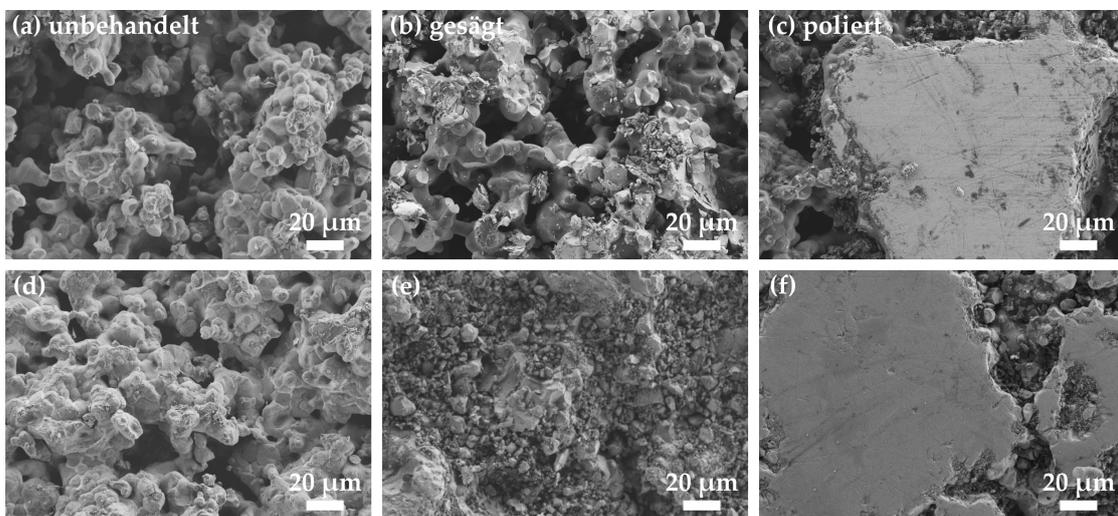


Abbildung 4.7: HREM-Aufnahme unterschiedlicher Probenoberflächen (LLTZO-Festelektrolyt): (a)+(d) unbehandelt; (b)+(e) gesägt; (c)+(f) poliert. (Probe LLTZO_04 (a-c); LLTZO_05 (d-f))

In Abbildung 4.7 sind die unterschiedlich präparierten Oberflächen des polykristallinen Festelektrolytmaterials im Vergleich gezeigt. Das Volumenmaterial der rasterelektromikroskopischen Abbildungen 4.7a-c wurde isostatisch gepresst, und das Volumenmaterial der Proben in Abbildung 4.7d-f wurde axial gepresst.

Abbildung 4.7a und d zeigen die unbehandelte Oberfläche der Festelektrolytproben. Zusätzlich zu den unbehandelten Probenoberflächen wurde durch das Sägen der Festelektrolyttablette eine veränderte Oberflächenstruktur erreicht, wie die Aufnahmen in Abbildung 4.7b/e (Sägefläche) zeigen. Bei der gezeigten Oberfläche handelt es sich dabei um die Sägefläche, wie in Abbildung 4.8 schematisch veranschaulicht.

Die Tabletten wurden mit einem Diamantsägeblatt gesägt und die Oberfläche wurde ohne weitere Behandlung für die elektrochemischen Experimente eingesetzt.

Als weitere Präparationsmöglichkeit wurden die gesägten Festelektrolytoberflächen po-

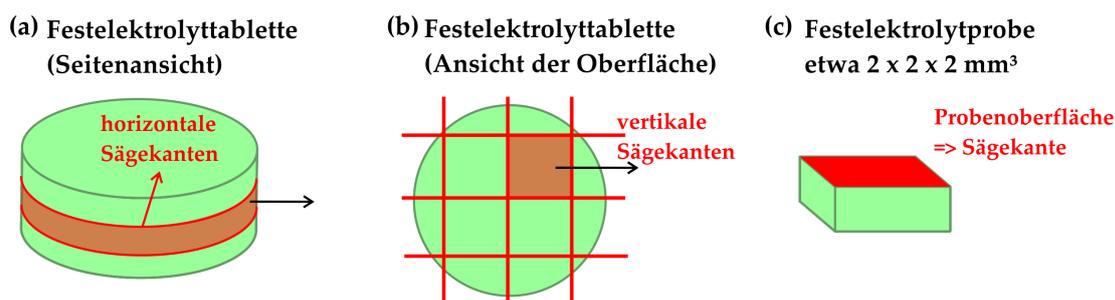


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Sägevorgangs. (a) Seitenansicht der Tablette; (b) Tablettenoberfläche; (c) Sägefläche.

liert. Mit Hilfe einer Poliermaschine (Würtz Bühler, Modell Phönix 4000) wurde die Sägefläche, unter Verwendung eines Siliziumcarbid-Poliertuches (SiC P1200), bearbeitet. Die Poliermaschine wurde eingesetzt, da eine Politur des Festelektrolytmaterials von Hand (unter Schutzgasatmosphäre) nicht die gewünschten Ergebnisse hinsichtlich der Oberflächenstruktur erzielt hat. Die Politur mittels Poliermaschine konnte allerdings nicht unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Daher wurden die Proben nach der Politur wieder in die Handschuhbox transferiert und dort abschließend nochmals mit einem Siliziumcarbid-Poliertuch von Hand nachpoliert. Die entsprechend polierten Proben wurden dann ohne weiteren Luftkontakt in das HREM transferiert. In Tabelle 4.3 sind die für die Politur verwendeten Einstellungen zusammengefasst. Die Oberflächenstruktur der Festelektrolytproben nach der Politur zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.7c und f.

Tabelle 4.3: Geräteeinstellungen zur Politur (Poliermaschine Phönix 4000) der polykristallinen Festelektrolyte.

Politur	Poliertuch	Körnung	Anpresskraft	Dauer
1	SiC P1200	15 μm	8 N	1 min
2	SiC P1200	15 μm	5 N	3 min
3	SiC P1200	15 μm	3 N	5 min
4	SiC P1200	15 μm	von Hand, in Schutzgasatmosphäre	

Die verschiedenen Präparationsverfahren ermöglichten es, dass unterschiedlich strukturierte Festelektrolytoberflächen untersucht werden konnten. Diese wurden im Weiteren im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Lithiummetallabscheidung untersucht. Die durchgeführten elektrochemischen Experimente werden in Kapitel 5, S. 75 vorgestellt. Die Auswertung der Lithiummetallabscheidung hinsichtlich der morphologischen Veränderung ist in Kapitel 6.2, S. 99 zu finden.

4.3 Präparation der Lithiummetallelektrode

Die präparierten Festelektrolytproben müssen für die elektrochemischen Experimente mit einer Lithiummetallelektrode kontaktiert werden. Im folgenden Abschnitt wird die Kontaktierung des metallischen Lithiums mit dem Festelektrolytmaterial erläutert.

Es lassen sich unterschiedliche Methoden für das Aufbringen des Lithiums auf das Festelektrolytmaterial einsetzen. Entscheidend für die elektrochemischen Experimente ist eine möglichst homogene und durchgängige Kontaktfläche. Auf Grund seiner Duktilität kann das metallische Lithium mechanisch auf den Festelektrolyten aufgedrückt werden. Die Unebenheit des Festelektrolyten und des Lithium können durch mechanischen Druck bei Raumtemperatur jedoch nicht vollständig überwunden werden. Für die durchgeführten Mikroelektrodenexperimente ist die Kontaktfläche allerdings ausreichend. Im Vergleich zur mikroskopischen Kontaktfläche der Arbeitselektrode ist die entsprechende Kontaktfläche der Gegenelektroden deutlich größer und für die Auswertung der Experimente vernachlässigbar.

Um eine verbesserte Kontaktfläche zu erreichen, kann das Lithium auch aufgeschmolzen werden. Das metallische Lithium wird bis zum Schmelzpunkt (180 °C) erhitzt, das Festelektrolytmaterial wird aufgedrückt und die Probe wird unter mechanischem Druck bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nachteilig bei dieser mechanischen Präparation ist jedoch, dass das verwendete Festelektrolytmaterial sehr spröde ist und durch die Krafteinwirkung Risse bekommen kann, oder gar vollständig auseinander brechen kann, wie in Abbildung 4.9 zu sehen.

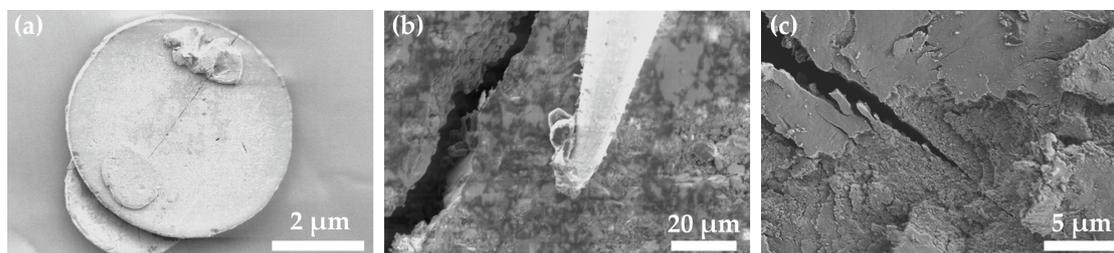


Abbildung 4.9: HREM-Aufnahme von Rissen im Festelektrolytmaterial, die nach mechanischem Druck beim Kontaktieren mit Lithium aufgetreten sind (Probe LLTZO_05 (a,c); LAGP_01 (b)).

Um die Krafteinwirkung zu minimieren, kann das metallische Lithium auch durch aufdampfen auf das Festelektrolytmaterial aufgebracht werden. Bei dieser Methode wird metallisches Lithium, sowie die Festelektrolytprobe in eine Vakuumkammer eingebracht. Die verwendete Aufdampfanlage ist direkt an eine Glovebox angeschlossen, so dass die Bedampfung der Probe unter Schutzgas stattfinden kann. In Abbildung 4.10a ist die Aufdampfanlage (Vakuumkammer) gezeigt und in Abbildung 4.10b der Substrathalter, der zur Befestigung der Festelektrolytprobe verwendet wurde.

Metallisches Lithium wird verdampft und auf dem Festelektrolyt abgeschieden. Der Festelektrolyt kann mit einer Maske bedeckt werden, so dass nur die freien Stellen

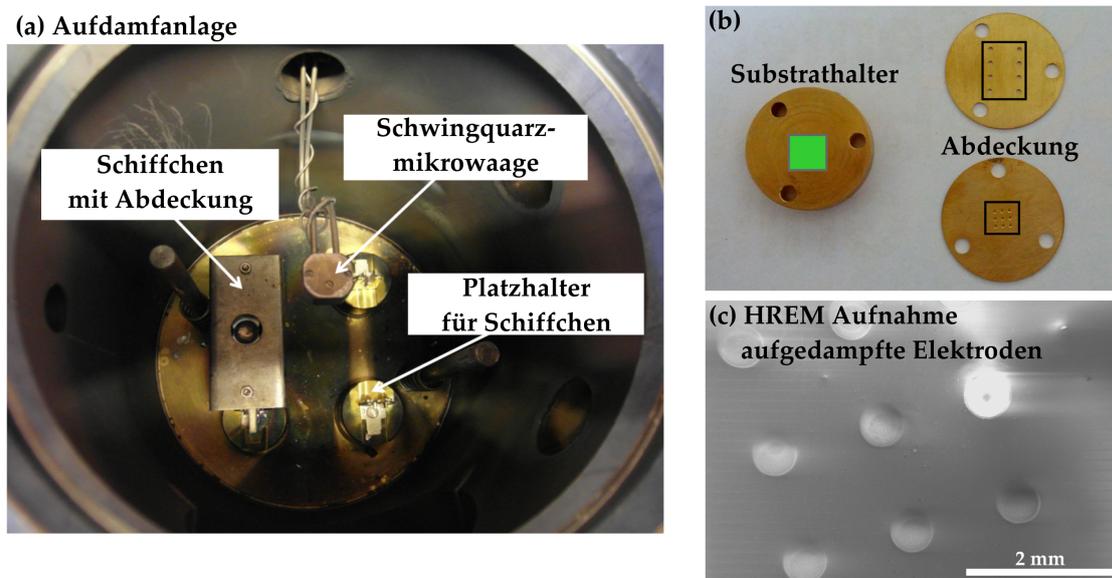


Abbildung 4.10: (a) Aufdampfanlage an Glovebox (MBraun) angeschlossen; (b) Halterung und Maske für das Aufdampfen von metallischem Lithium; (c) HREM-Aufnahme der aufgedampften Metallelektroden (Probe LBLTO_PLD_04).

des Festelektrolyten bedampft werden, wie in Abbildung 4.10b zu sehen. Mit dieser Methode wurden die in der rasterelektronenmikroskopischen Abbildung 4.10c gezeigten, definierten Lithiummetallelektroden aufgedampft.

4.4 Probenanalytik der präparierten Festelektrolytmaterialien

4.4.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Die Festelektrolytproben wurden sowohl vor, als auch nach den Abscheidungsexperimenten rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Für die ex situ-Messungen wurde das HREM Merlin verwendet. Wie bereits erwähnt, kommt es bei Luftkontakt des Festelektrolytmaterials zu einer Abreaktion. Bei den HREM-Untersuchungen konnte der Alterungseffekt der Probenoberfläche durch Lagerung an Luft festgestellt werden. Auch bei längerer Lagerung (mehrere Wochen) unter Schutzgasatmosphäre konnten Alterungseffekte an den Festelektrolyten festgestellt werden. Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 4.11 zeigen die Veränderung der Oberfläche.

In Abbildung 4.11c ist zu erkennen, dass es sich um die Ausbildung einer dünnen Schicht auf der Oberfläche handelt. Die Veränderung der Festelektrolytoberfläche lässt sich auch anhand der HREM-Aufnahmen (ESB, SE Inlens) in Abbildung 4.12 erkennen.



Abbildung 4.11: HREM-Aufnahme einer gealterten Festelektrolytoberfläche. (a)/(b) Alterungseffekt an der Oberfläche; (c) Bruchkante an der die Abreaktionsschicht zu erkennen ist (Probe LLTZO_04).

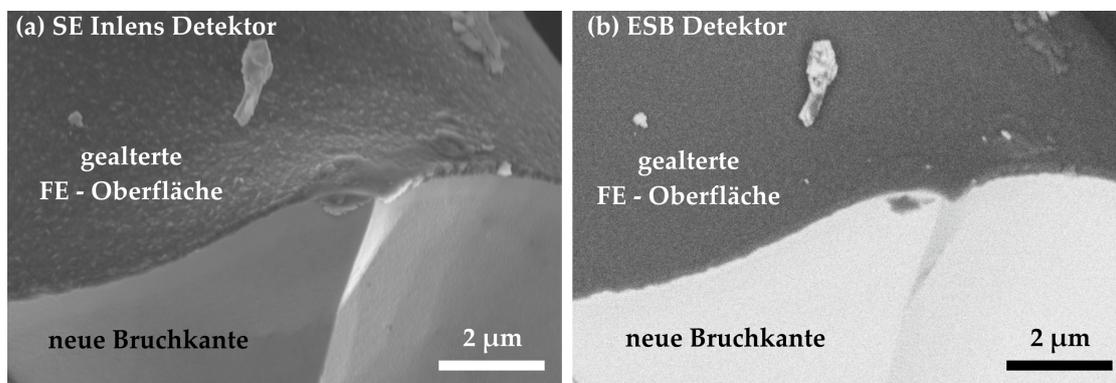


Abbildung 4.12: HREM-Aufnahme der Abreaktionsschicht an einer Bruchkante des Festelektrolyten. (a) SE Inlens-Detektor, (b) ESB-Detektor (Probe LLTZO_04).

Die abgebildete Bruchkante zeigt die oberflächliche Abreaktion des Elektrolytmaterials. Sowohl die in Abbildung 4.12a zu sehende HREM-Aufnahme, die mittels Sekundärelektronendetektor (SE Inlens) aufgenommen wurde, als auch die Aufnahme des ESB-Detektors in Abbildung 4.12b zeigen die Oberflächenschicht. Der in Abbildung 4.12b gewählte ESB-Detektor (Energy selective backscattered electron) bildet Materialkontraste ab und gibt daher einen Hinweis auf die unterschiedliche Zusammensetzung des Volumenmaterials und der ausgebildeten Oberflächenschicht.

Eine elementspezifische Charakterisierung der Festelektrolyte wurde im HREM Merlin mittels EDX-Mikroanalytik (Energy dispers x-ray) durchgeführt. Allerdings ist mit dieser Methode kein qualitativer oder quantitativer Nachweis von Lithium möglich. Die Unterschiede der Elektrolytoberfläche zwischen frisch synthetisierten und gealterter Elektrolytoberfläche konnten jedoch aufgezeigt werden. In Abbildung 4.13 ist die Elementverteilung der Elektrolytoberfläche eines mit Aluminium-dotierten LLZO Festelektrolytmaterials zu sehen, die mittels EDX-Mapping aufgenommen werden konnte.

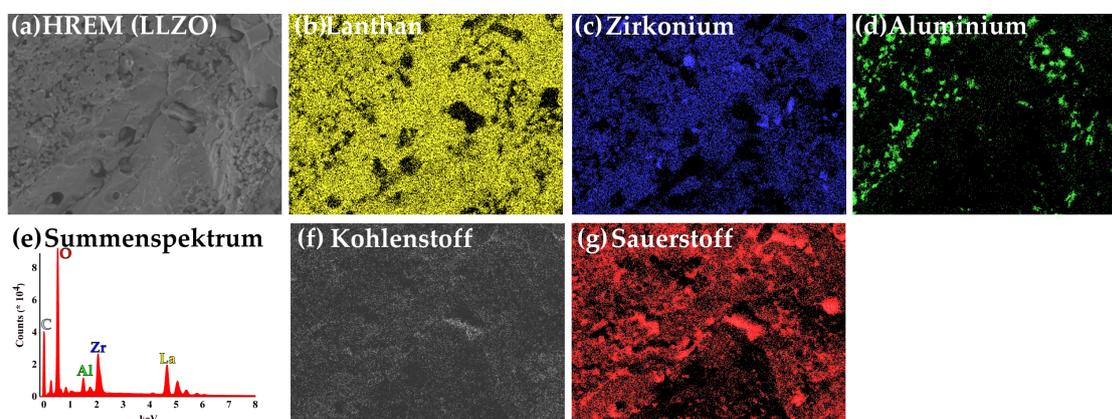


Abbildung 4.13: EDX-Mapping einer Festelektrolytprobenoberfläche (Probe LLZO_05) (a) HREM-Aufnahmen; (e) EDX-Summenspektrum; Mapping der Elementverteilung: (b) Lanthan (gelb), (c) Zirkonium (blau), (d) Aluminium (grün), (f) Kohlenstoff (grau), (g) Sauerstoff (rot).

Die Veränderung der Elementverteilung an der Oberfläche konnte durch Vergleichsmessungen gezeigt werden. So können auch die Alterungseffekte an der Oberfläche des Festelektrolytmaterials detektiert werden. Obwohl Lithium nicht direkt mit der EDX-Mikroanalytik nachweisbar ist, konnte bei gealterten Proben, die in Kontakt mit Luft (CO₂) waren einen deutlichen Anstieg der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Konzentration an der Oberfläche gemessen werden, wie in Abbildung 4.14 zu sehen.

Weiterhin lässt sich mit der EDX-Mikroanalytik auch die Unbeständigkeit des glaskeramischen Elektrolytmaterials LAGP (Ohara) gegenüber Lithium beobachten (s. Abb. 4.15).

In Abbildung 4.15 ist beispielhaft das EDX-Mapping einer, über mehrere Wochen gealterten, Lithiummetallabscheidung auf Ohara Glas abgebildet.

Der Einfluss von Luftkontakt, nicht nur auf die Elektrolytoberfläche, sondern auch auf

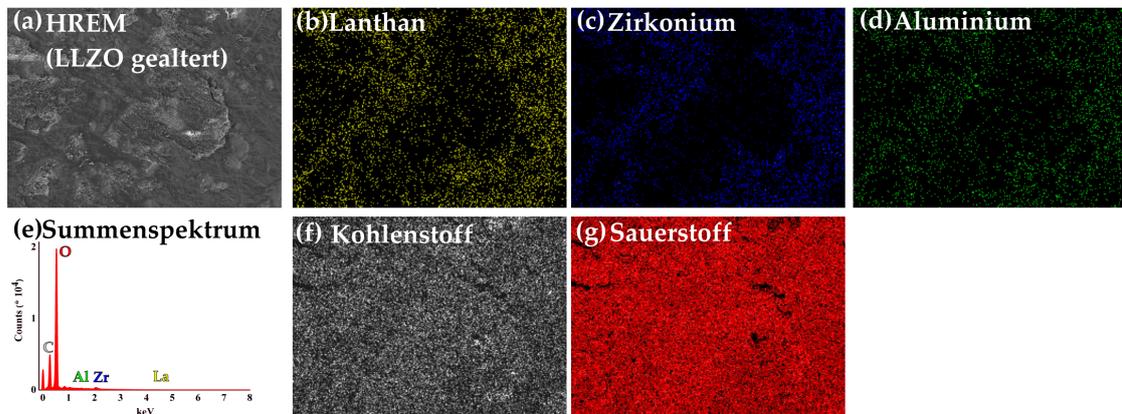


Abbildung 4.14: EDX-Mapping einer gealterten Festelektrolytoberfläche (Probe LLZO_04) (a) HREM-Aufnahmen; (e) EDX-Summenspektrum; Mapping der Elementverteilung: (b) Lanthan (gelb), (c) Zirkonium (blau), (d) Aluminium (grün), (f) Kohlenstoff (grau), (g) Sauerstoff (rot).

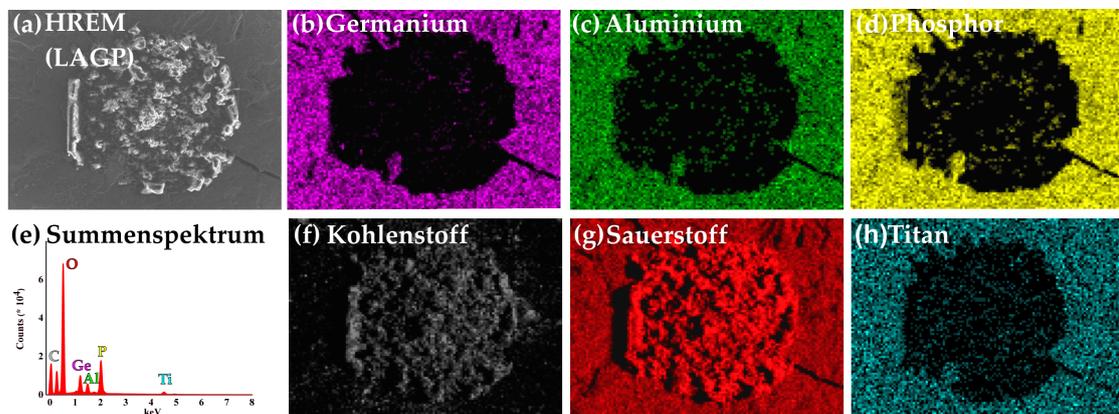


Abbildung 4.15: EDX-Mapping einer Glaskeramikelektrolytoberfläche nach dem Kontakt mit Lithium (Probe LAGP_01) (a) HREM-Aufnahmen; (e) EDX-Summenspektrum; Mapping der Elementverteilung: (b) Germanium (magenta), (c) Aluminium (grün), (d) Phosphor (gelb), (f) Kohlenstoff (grau), (g) Sauerstoff (rot), (h) Titan (cyan).

das abgeschiedene metallische Lithium lässt sich durch die Vergleiche der rasterelektronenmikroskopischen in situ- und ex situ-Aufnahmen darlegen, wie in Kapitel 6.2.3, S. 108 gezeigt wird.

Anhand der HREM-Aufnahmen ist es allerdings nicht möglich eine topographische Bestimmung der Probenoberfläche durchzuführen. Die Topographie der Festelektrolytoberfläche konnte mittels konfokaler Polarisationsmikroskopie ermittelt werden, wie im folgenden Kapitel beschrieben.

4.4.2 Konfokale Polarisationsmikroskopie

Als weitere Möglichkeit die Elektrolytoberfläche zu untersuchen konnte die Polarisationsmikroskopie genutzt werden, diese Messungen können jedoch nicht ohne Luftkontakt durchgeführt werden. In den hier gezeigten Messungen wurde die Beschaffenheit (Rauheit) der unterschiedlichen Probenoberflächen jedoch exemplarisch ermittelt. Die Aufnahmen der verschiedenen Oberflächen sind in Abbildung 4.16 gezeigt.

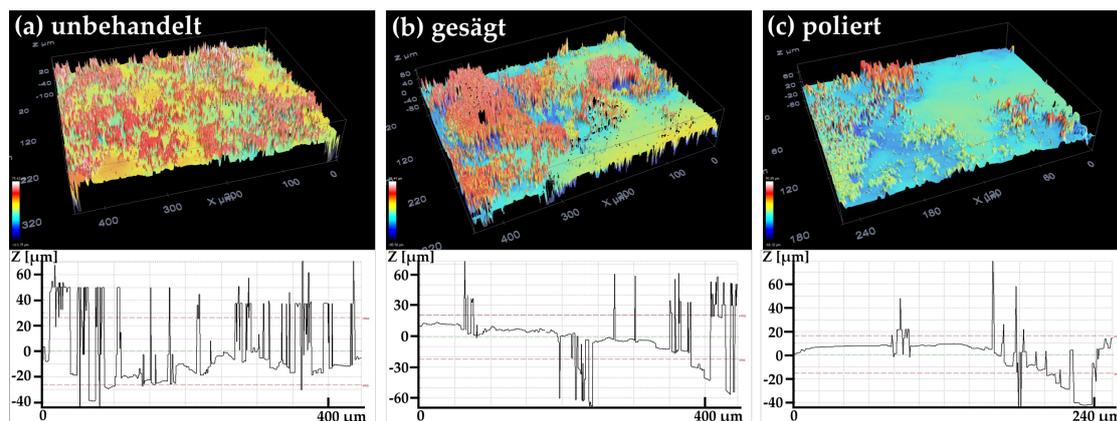


Abbildung 4.16: Aufnahmen der Oberflächenstruktur, die mittels konfokaler Polarisationsmikroskopie erstellt wurden: (a) unbehandelte Probenoberfläche; (b) gesägte Probenoberfläche; (c) polierte Probenoberfläche (Probe LLTZO_05).

Die Oberflächen zeigen deutliche Unterschiede in ihren topographischen Eigenschaften (Rauheit). Die Unebenheiten der unbehandelten Oberfläche liegen bei etwa 40-60 μm (s. Abb. 4.16a). Die gesägte Oberfläche ist ebenmäßiger, weist allerdings auch noch vereinzelte Unebenheiten von 40-60 μm auf (s. Abb. 4.16b). Die polierte Oberfläche ist deutlich homogener und die vereinzelten Unebenheiten liegen unterhalb von 40 μm (s. Abb. 4.16c).

4.4.3 Bestimmung der Kristallstruktur

Zusätzlich zu der Oberflächencharakterisierung der Elektrolytmaterialien vor und nach den Abscheidungsexperimenten, wurden die verwendeten Festelektrolytmaterialien hinsichtlich ihrer Kristallstruktur charakterisiert. Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurden nach dem Sintern der Festelektrolyttabletten XRD-Messungen durchgeführt. Mit den Messungen konnte gezeigt werden, dass die entsprechend besser lithiumionenleitende, kubische Phase der Granatmaterialien verwendet wurde. In Abbildung 4.17 ist exemplarisch das Diffraktogramm einer Festelektrolyttablette vor und nach dem Sintern gezeigt.

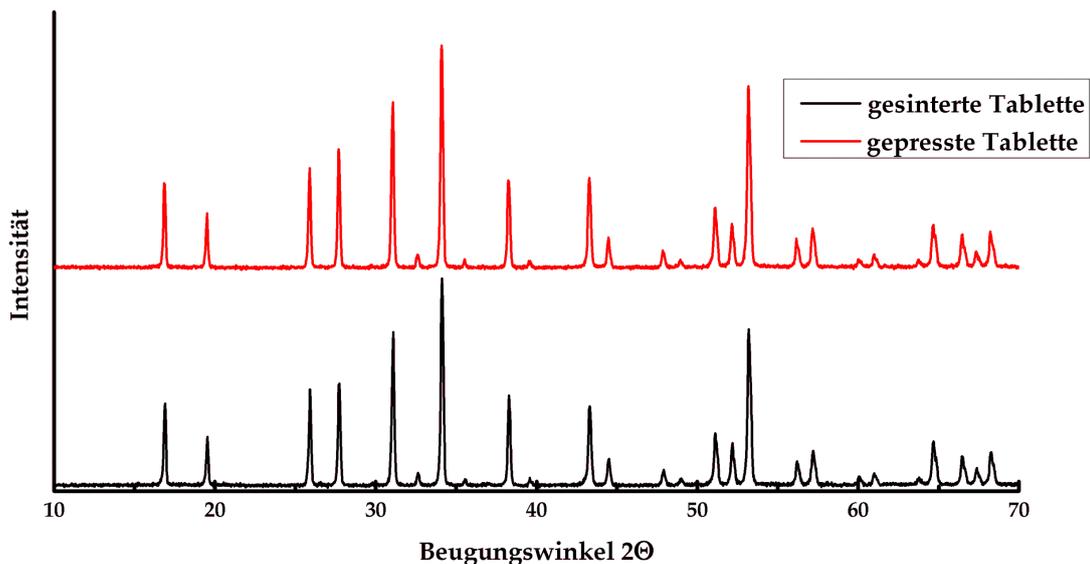


Abbildung 4.17: Diffraktogramm einer gepressten (a) und anschließend gesinterten (b) LLTZO-Tablette (Probe LLTZO_05).

Die grundlegende Charakterisierung der Kristallstruktur der unterschiedlichen Festelektrolytmaterialien findet sich in den Arbeiten von Dr. H. Buschmann und Dr. J. Reinacher. [40], [39], [149] Das gemessene Diffraktogramm der LLTZO-Tablette in Abbildung 4.17 a und b, bestätigen die Ausbildung der kubischen Granatphase. Mit der Bestimmung der Kristallstruktur mittels XRD lässt sich zeigen, dass sowohl vor, als auch nach dem Sintern der Tablette die, für die Untersuchungen notwendige, kubische Granatphase vorliegt.

5 Elektrochemische Experimente

In diesem Kapitel werden die verschiedenen elektrochemischen Experimente zusammengefasst, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Zu Beginn sind in Kapitel 5.1 die potentiostatischen und galvanostatischen Metallabscheidungen, die zur qualitativen Untersuchung der Morphologie eingesetzt wurden, aufgezeigt. Weiterführend werden in Kapitel 5.2 die Referenzelektrodenmessungen und Zykelvoltammetriemessungen gezeigt. In Kapitel 5.3 werden abschließend die weiteren Untersuchungen zur elektrochemischen Charakterisierung des Elektrolytmaterials und der Grenzfläche Festelektrolyt|Lithium mittels Impedanzspektroskopie beschrieben.

5.1 Experimente zur Untersuchung der Abscheidungsmorphologie

Die grundlegenden Experimente zur potentiostatischen und galvanostatischen Metallabscheidung sind in Kapitel 5.1.1 zu finden. Eine detaillierte Auflistung der Untersuchungen mit variierenden Parametern wird in Kapitel 5.1.2 gezeigt, untersucht wurde deren Einfluss auf die Abscheidungsmorphologie. Abschließend werden die Experimente im Hinblick auf die Reversibilität der Lithiummetallabscheidung (Kapitel 5.1.3) und der Stabilität des Festelektrolyten (Kapitel 5.1.4) beschrieben.

5.1.1 Galvanostatische und Potentiostatische Metallabscheidung

Die kathodische Lithiummetallabscheidung wurde sowohl galvanostatisch, als auch potentiostatisch durchgeführt. In Abbildung 5.1 ist ein vereinfachtes und verallgemeinertes Schema des verwendeten Zellaufbaus zu sehen.

Im Rasterelektronenmikroskop wurde die Probenoberfläche mit Hilfe des Probermoduls und der verwendeten Mikroelektroden punktgenau kontaktiert. Mit Hilfe der triaxialen Vakuumdurchführungen des Probermoduls wurden die Mikroelektroden elektrisch kontaktiert. Als Strom-/Spannungsquelle für die Metallabscheidungen wurde ein Sourcemeter (Keithley Modell 2400) eingesetzt. Das eingesetzte Sourcemeter wurde sowohl über ein von Dr. B. Mogwitz programmiertes Steuerungsprogramm (so-2440 v1.0 beta4), als auch über eine mit LabView programmierte Steuerung (Dr. P. Hartmann) gesteuert. Wie im Schaltbild in Abbildung 5.1b gezeigt, wurde die Arbeitselektrode am niedrigen Eingang des Sourcemeters angeschlossen und die Gegenelektrode am hohen

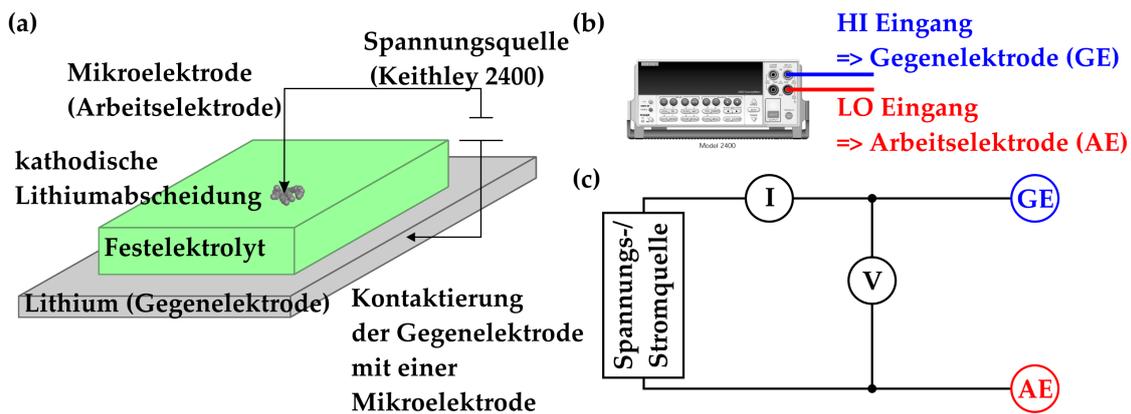


Abbildung 5.1: (a) Vereinfachtes Schema des Zellaufbaus, der für die elektrochemischen Experimente verwendet wurde; Schaltbild des verwendeten Sourcemeters; (b) Frontansicht Keithley Modell 2400, hoher Eingang (HI, blau) und niedrigem Eingang (LO, rot); (c) Verwendung des Sourcemeters als Spannungs-/Stromquelle.

Eingang. Mit dem verwendeten Sourcemeter wurde der gemessene kathodische Strom positiv ausgelesen, wie in den Auftragungen in Kapitel 6, S. 87 gezeigt.

Die im Folgenden beschriebenen elektrochemischen Experimente wurden alle mit diesem Aufbau durchgeführt. In Tabelle 5.1 sind die verwendeten Festelektrolytmaterialien zusammengefasst und die mit diesen Materialien durchgeführten elektrochemischen Experimente aufgelistet.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der verwendeten Festelektrolytmaterialien und der durchgeführten elektrochemischen Experimente.

Probe	Präparation	Experimente
LLZO_xx	Tablette	Metallabscheidung
LLTZO_xx	Tablette	Metallabscheidung Impedanzspektroskopie Zyklovoltammetrie
LLTZO_AL_xx	Tablette	Metallabscheidung Impedanzspektroskopie Zyklovoltammetrie
LLTO_xx	Tablette	Metallabscheidung Impedanzspektroskopie
LLTO_AL_xx	Tablette	Metallabscheidung Impedanzspektroskopie
LBLTO_PLD_xx	Dünnschicht	Metallabscheidung
LAGP_xx	Glaskeramik	Metallabscheidung Impedanzspektroskopie

Probe	Präparation	Experimente
LLTZO_EK_xx	Einkristall	Metallabscheidung
LLTZO_SPS_xx	Tablette (SPS verdichtet)	Metallabscheidung Impedanzspektroskopie Zyklovoltammetrie

Die morphologischen Untersuchungen der Metallabscheidung wurden in den meisten Fällen potentiostatisch durchgeführt, um während der Abscheidung eine konstante Stromdichte zu erlangen. Die gemessenen Strom- und Spannungsverläufe der galvanostatischen und potentiostatischen Messungen, die in Tabelle 5.2 aufgelistet sind, sind in Kapitel 6.1, S. 87 zu finden.

Tabelle 5.2: Galvanostatische und Potentiostatische Messungen an unterschiedlichen Positionen (* Px = ME Position, -xx = Messung), deren Strom-/Spannungsverläufe in Kapitel 6.1, S. 87 gezeigt werden.

Probe	Position*	Messung	Parameter
LLZO_05	P1-02	potentiostatisch	$U = 6 \text{ V}$
	P2-01	galvanostatisch	$I = 0,5 \text{ }\mu\text{A}$
	P3-01	potentiostatisch	$U = 6 \text{ V}$
LLTZO_01	P6-01	potentiostatisch	$U = 3 \text{ V}$
LLTZO_05	P1-03/04	galvanostatisch	$I = 1 \text{ }\mu\text{A}$
LLTZO_AL02	P9-01	potentiostatisch	$U = 3 \text{ V}$
LLTZO_AL03	P4-01	potentiostatisch	$U = 3 \text{ V}$
LLTZO_AL06	P3-01	potentiostatisch	$U = 5 \text{ V}$
	P5-01	galvanostatisch	$I = 5 \text{ }\mu\text{A}$
	P7-01/02/03	galvanostatisch	$I = 5 \text{ }\mu\text{A}$
LLTZO_AL08	P8-01/02	potentiostatisch	$U = 5 \text{ V}$
LLTZO_AL10	P4-01/02	galvanostatisch	$I = 0,5 \text{ }\mu\text{A}$
LAGP_01	P3-01	galvanostatisch	$I = 0,5 \text{ }\mu\text{A}$
LLTZO_SPS_02	P2-01	galvanostatisch	$I = 1 \text{ }\mu\text{A}$
LLTZO_SPS_01	P2-01	galvanostatisch	$I = 1 \text{ }\mu\text{A}$
	P3-01	galvanostatisch	$I = 1 \text{ }\mu\text{A}$

5.1.2 Metallabscheidungen mit unterschiedlichen Rahmenparametern

Ziel der im Folgenden beschriebenen Experimente ist es, durch Variation verschiedener Rahmenparameter, die Morphologie der Metallabscheidung gezielt zu beeinflussen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Parameter sind die Oberflächenstruktur des Festelektrolytmaterials, die Stromdichte während der Abscheidung, sowie die Temperatur. Die verschiedenen Experimente, die in Bezug auf die Morphologie der Metallabscheidung durchgeführt wurden, werden in diesem Kapitel vorgestellt. Die verwendeten Zellaufbauten sind in Abbildung 3.7, S. 53 zu finden.

5.1.2.1 Stromdichte

Die Stromdichte als veränderbarer Rahmenparameter wird mit den folgenden Experimenten aufgezeigt. Mit dem verwendeten Zellaufbau (s. Abb. 5.1) kann die Stromdichte auf zwei unterschiedliche Arten variiert werden. Die Stromdichte lässt sich durch konstant halten des Mikroelektrodenradius und Verändern des gezogenen Stromes (bzw. der angelegten Spannung) variieren. Weiterhin besteht die Möglichkeit, den gezogenen Strom konstant zu halten und durch Veränderung des Mikroelektrodenradius die Stromdichte zu beeinflussen. Die unterschiedlichen Experimente sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Zusammenstellung der Experimente mit unterschiedlichen Stromdichten

Probe	Messung	Stromdichte	Strom _{t=0}	Mikroelektrodenradius
LLZO_01	P1-01	257 mA/cm ²	1,0 · 10 ⁻⁶ A	22,2 μm
LLZO_02	P2-01	0,5 mA/cm ²	2,9 · 10 ⁻¹⁰ A	8,7 μm
LLZO_04	P3-01	75 mA/cm ²	1,0 · 10 ⁻⁹ A	1,3 μm
	P10-01	124,2 mA/cm ²	1,2 · 10 ⁻⁶ A	34,8 μm
LLTZO_01	P6-01	477 mA/cm ²	8,0 · 10 ⁻⁷ A	14,6 μm
LLTZO_AL06	P1-01	896 mA/cm ²	1,5 · 10 ⁻⁶ A	14,6 μm
	P3-01	4,4 mA/cm ²	1,5 · 10 ⁻⁹ A	6,5 μm
LLTZO_AL10	P2-01	62 mA/cm ²	5,5 · 10 ⁻⁸ A	10,7 μm
LBLTO_PLD_01	P1-01	42 mA/cm ²	4,0 · 10 ⁻⁹ A	3,5 μm
	P8-01	47,3 mA/cm ²	5,0 · 10 ⁻⁸ A	11,6 μm
LBLTO_PLD_03	P2-01	102 mA/cm ²	5,0 · 10 ⁻⁹ A	2,5 μm
	P7-01	46 mA/cm ²	7,0 · 10 ⁻⁹ A	4,4 μm
LLTZO_SPS_01	P13-01	6,8 mA/cm ²	6,9 · 10 ⁻⁷ A	11,4 μm
	P1-01	312 mA/cm ²	1,0 · 10 ⁻⁶ A	20,2 μm

Die Morphologieunterschiede der Metallabscheidungen bei verschiedenen Stromdich-

ten lassen sich mit den durchgeführten Experimenten zeigen. Die Ergebnisse und deren Auswertung sind in Kapitel 6.2.1, S. 100 zu finden.

5.1.2.2 Temperatur

Als ein weiterer Parameter, der Einfluss auf die Morphologie der Metallabscheidung hat, wurde die Temperatur untersucht. Die Temperatur der Festelektrolytprobe wurde durch Heizen mit der Heizplatte des Probermoduls erhöht. Somit konnten Metallabscheidungen bei Temperaturen zwischen 25 °C (RT) und 300 °C realisiert werden. Die durchgeführten Experimente sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Tabelle 5.4: Zusammenstellung der Experimente mit unterschiedlichen Temperaturen

Probe	Messung	Stromdichte	Temperatur
LLTZO_04	P2-01	181,5 mA/cm ²	90 °C
LLTZO_AL06	P7-01	913,4 mA/cm ²	150 °C
	P8-01	1078,1 mA/cm ²	150 °C
	P9-02	7893,0 mA/cm ²	270 °C
LLTZO_AL08	P9-01	232,8 mA/cm ²	80 °C
	P10-01	1500,1 mA/cm ²	200 °C
	P10-02	2055,2 mA/cm ²	300 °C

An Hand der aus den Experimenten erlangten Ergebnisse lässt sich der Temperatureinfluss auf die Morphologie der Metallabscheidung abbilden, wie in Kapitel 6.2.2, S. 105 diskutiert.

5.1.2.3 Oberflächenstruktur

Die in Tabelle 5.5 aufgelisteten Experimente wurden mit unterschiedlich präparierten Festelektrolytoberflächen durchgeführt. Die Struktur der Oberfläche wird bei der Präparation des Festelektrolytmaterials festgelegt, wie bereits in Kapitel 4.2, S. 65 gezeigt.

Tabelle 5.5: Zusammenstellung der, für die morphologischen Untersuchungen verwendeten, Festelektrolytproben mit unterschiedlich präparierten Oberflächen.

Probe	Position	Oberflächenstruktur
LLZO_01	P9	polierte Oberfläche
LLZO_02	P9	polierte Oberfläche
LLZO_03	P6/P9	polierte Oberfläche
LLZO_04	P7/P8	polierte Oberfläche
LLZO_05	P7	unbehandelte Oberfläche

Probe	Position	Oberflächenstruktur
LLTZO_01	P6	Sägefläche
LLTZO_04	P1/P5 P3/P4 P5	unbehandelte Oberfläche Sägefläche neue Oberfläche (unterhalb abgehobenen Deckschicht)
LLTZO_05	P2	unbehandelte Oberfläche
LLTZO_AL03	P12	Sägefläche
LLTZO_AL09	P3	polierte Oberfläche
LBLTO_PLD_01	P1	unbehandelte Dünnsfilmo- berfläche
LBLTO_PLD_02	P1	unbehandelte Dünnsfilmo- berfläche
LBLTO_PLD_03	P2/P7/P10/P12	unbehandelte Dünnsfilmo- berfläche
LAGP_01	P4/P5/P6	unbehandelte Oberfläche
LAGP_02	P9	unbehandelte Oberfläche

Zusätzlich zu den unterschiedlich präparierten Festelektrolytoberflächen, ergeben sich auch Veränderungen in der Oberflächenstruktur des Materials durch die Lagerung. Die Beeinflussung der Abscheidungsmorphologie durch Lagerungseffekte, wurde auch getestet. Die beobachteten Beeinflussungen der Abscheidungsmorphologie werden in Kapitel 6.2.3, S. 108 gezeigt.

5.1.3 Experimente zur reversiblen Lithiummetallabscheidung

Weiterführend wurden Experimente zur Reversibilität der Lithiummetallabscheidung durchgeführt. Die unterschiedlichen Morphologien zeigen Unterschiede in ihrer Reversibilität, daher wurden auch hier Experimente mit verschiedenen Rahmenparametern durchgeführt. In Tabelle 5.6 sind die Stromdichten der Abscheidung und Auflösung zusammengefasst, sowie die Anzahl der durchgeführten Zyklen. Die Stromdichte wurde sowohl bei der Abscheidung, als auch bei der Auflösung variiert.

Die Ergebnisse der Versuche zur Reversibilität und weitere Einflussparameter werden in Kapitel 6.3, S. 126 diskutiert.

Tabelle 5.6: Zusammenstellung der Experimente die zur Untersuchung der Reversibilität der Lithiummetallabscheidung durchgeführt wurden.

Probe	Messung	Abscheidung	Auflösung	Zyklisierung
LLZO_03	P2	63,1 mA/cm ²	- 291,1 mA/cm ²	1
	P6	245,6 mA/cm ²	- 37,6 mA/cm ²	2
	P9	37,9 mA/cm ²	- 164,3 mA/cm ²	1
LLZO_04	P4	220,2 mA/cm ²	- 41,6 mA/cm ²	1
	P8	5,7 mA/cm ²	- 47,5 mA/cm ²	1
LLZO_05	P7	19,2 mA/cm ²	- 0,4 mA/cm ²	1

5.1.4 Abscheidungsexperimente ohne Lithiummetall-Gegenelektrode

Bei den bisherigen Experimenten wurde eine Lithiummetallelektrode als Gegenelektrode, und somit als Lithiumquelle, verwendet. Die nachfolgend gezeigten Experimente wurden ohne Lithiummetallelektrode durchgeführt. Der verwendete Zellaufbau ist in Abbildung 5.2 schematisch abgebildet, als Gegenelektrode wurde in diesem Fall eine Kupferelektrode eingesetzt.

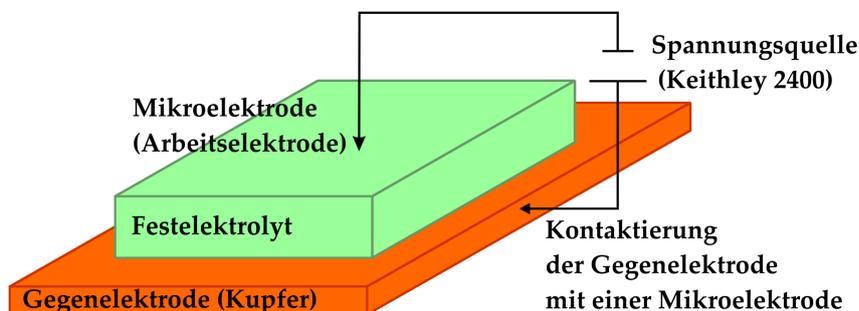


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Zellaufbaus ohne Lithiummetall-Gegenelektrode.

Einzigste Lithiumquelle ist bei diesen Versuchen das Festelektrolytmaterial. Die Durchführung der elektrochemischen Experimente entspricht der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen. Sollte es bei den Experimenten zu einer metallischen Lithiumabscheidung kommen, bedeutet dies, dass sich der Elektrolyt zersetzt.

An Hand der Ergebnisse aus diesen Untersuchungen können Rückschlüsse auf die Stabilität des Elektrolyten gezogen werden. Die Daten werden in Kapitel 6.1, S. 87 im Kontext der vorangegangenen Messungen mit Lithiummetallelektrode diskutiert.

5.2 Experimente mit Referenzelektrode

Die beschriebenen Abscheidungsexperimente wurden mit einer Zwei-Elektrodenanordnung durchgeführt. Bei den eingesetzten Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Metallabscheidung und Elektrolyt handelt es sich um Messungen mit Referenzelektrode. Zusätzlich zu der Mikro-Arbeitselektrode und der Gegenelektrode wurde hier auch eine Mikro-Referenzelektrode verwendet. Eingesetzt wurde eine Mikroelektrode, die in der Nähe der Arbeitselektrode positioniert wurde. Der schematische Aufbau der Drei-Elektrodenanordnung ist in Abbildung 5.3 zu sehen.

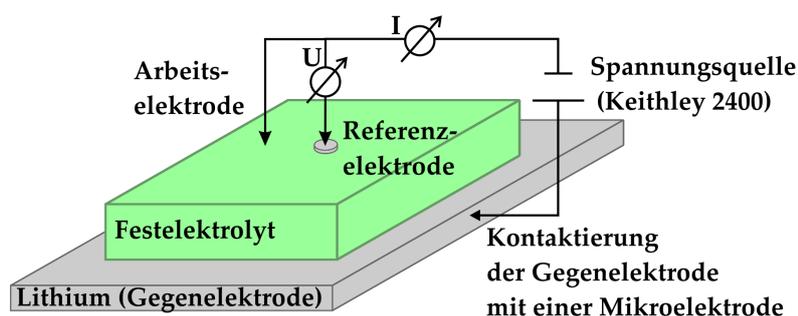


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Drei-Elektrodenanordnung mit Arbeits-elektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode.

Mit diesem Aufbau ließen sich Zyklovoltammetriemessungen und impedanzspektroskopische Messungen durchführen, wie im Folgenden gezeigt.

Zyklovoltammetriemessungen (CV-Messungen) konnten mit dem eingesetzten Probermodul im HREM durchgeführt werden. Die Experimente sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst und die entsprechenden Daten werden in Kapitel 6.4, S. 131 ausgewertet.

Tabelle 5.7: Zusammenstellung der Zyklovoltammetriemessungen an den polykristallinen Proben.

Probe	Messung	Vorschubgeschwindigkeit	Messbereich	Zyklen
LLTZO_05	P1-01	10 mV/s	-4 - 8 V	1
	P1-02	10 mV/s	-5,5 - 8 V	1
	P2-02	10 mV/s	-6 - 6 V	1
	P2-04	10 mV/s	-6,5 - 5 V	3
	P2-07	10 mV/s	-3,5 - 3 V	1
LLTZO_SPS_01	P1-01	50 mV/s	-2,5 - 2,5 V	1

5.3 Impedanzspektroskopische Untersuchungen

Mit dem eingesetzten Probermodulaufbau ließen sich auch impedanzspektroskopische Messungen realisieren. In Kapitel 2.5.2.2, S. 43 wurde bereits erörtert, dass für impedanzspektroskopische Untersuchungen mit Mikroelektroden besondere Anforderungen erfüllt werden müssen, hierbei ist vor allen Dingen die Verwendung einer geeigneten Messbrücke unabdingbar.

Die Leitfähigkeiten der Festelektrolytmaterialien liegen bei etwa 10^{-4} S/cm. Die Verwendung von Mikroelektroden mit einem Elektrodendurchmesser von etwa $10\ \mu\text{m}$ bedeutet, dass die zu messenden Widerstände im Bereich einiger Megaohm liegen.

Zusätzlich zu der Messbrücke ist auch die Wahl des Mikroelektrodenmaterials für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen der Grenzfläche zwischen dem Festelektrolytmaterial und der Lithiummetallabscheidung von Bedeutung. Die Messungen wurden zum Vergleich der Spektren mit Mikroelektroden aus verschiedenen Materialien durchgeführt. Verwendet wurden vergoldete Edelnadeln und Wolfram-Mikroelektroden. An Hand der erhaltenen Impedanzspektren wird der Einfluss des Elektrodenmaterials deutlich, wie in Kapitel 6.5.3, S. 140 gezeigt.

Weitere impedanzspektroskopische Untersuchungen des Festelektrolytmaterials wurden sowohl mit Lithiummetallabscheidung (nicht-blockierende Elektrode), als auch ohne vorherige Lithiummetallabscheidung (blockierende Elektrode) durchgeführt. Die unterschiedlichen Impedanzspektren werden in Kapitel 6.5.6, S. 147 gezeigt und im Detail erläutert.

5.3.1 Impedanzmessungen mit Lithiummetall-Mikroelektroden

Während der metallischen Lithiumabscheidung wurden impedanzspektroskopische Messungen nach unterschiedlicher Abscheidedauer durchgeführt. An Hand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 5.4 ist beispielhaft zu sehen, bei welchen verschiedenen Stadien der Metallabscheidung Impedanzspektren aufgenommen wurden.

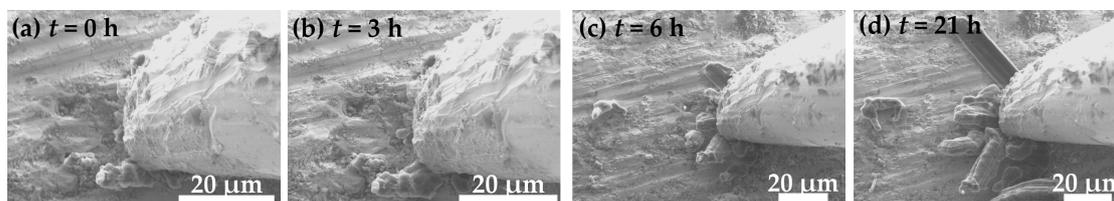


Abbildung 5.4: HREM-Aufnahmen der unterschiedlichen Zeitpunkte der Metallabscheidung, zu denen Impedanzmessungen durchgeführt wurden. (LLTZO_AL04)

Weitergehend wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen an verschiedenen Festelektrolytmaterialien durchgeführt. Die Spektren und deren Auswertung ist in Kapi-

tel 6.5.1, S. 134 zu finden.

Mit dem Probermodulaufbau konnten Impedanzspektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden, dabei zeigen die Spektren den Einfluss der Temperatur auf den Grenzflächenwiderstand. Eine detaillierte Auswertung der Impedanzspektren ist in Kapitel 6.5.5, S. 145 gezeigt. In Tabelle 5.8 sind die Parameter der durchgeführten impedanzspektroskopischen Messungen aufgelistet.

Tabelle 5.8: Zusammenstellung der durchgeführten Impedanzmessungen an den polykristallinen Proben.

Probe	Messung	Mikro- elektrode	Frequenz- bereich	Amplitude
LLTZO_01	P1-01	13 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	1 V
	P6-02/03/04	15 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	5 mV
LLTZO_02	P1-01	19 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	1 V
LLTZO_03	P1-01	14 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	1 V
LLTZO_AL01	P3-01	19 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	1 V
LLTZO_AL02	P2-01	13 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	1 V
LLTZO_AL04	P1-01	14 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	1 V
	P3-07/08/09	5 μm	$10^6 - 10^{-1}$ Hz	20 mV
	P4-02/03/04/05	6 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	5 mV
LLTZO_AL07	P1-01	7,5 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	100 mV
	P2-01	7,5 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	100 mV
	P3-01	7,5 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	100 mV
	P4-01	12 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	100 mV
LLTZO_AL08	P2-01/04/06	5 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	100 mV
	P5-02/03/04	28 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	100 mV
LLTO_01	P1-01	14 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	1 V
LLTO_AL01	P1-01	25 μm	$10^5 - 10^{-2}$ Hz	1 V
YSZ_01	P1-01	200 μm	$10^6 - 10^{-1}$ Hz	20 mV
	P2-01	10 μm	$10^6 - 10^{-1}$ Hz	20 mV
	P3-01	100 μm	$10^6 - 10^{-1}$ Hz	20 mV
	P4-01	8,7 μm	$10^6 - 10^{-1}$ Hz	20 mV

Die elektrochemischen Experimente wurden ohne aktiven Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops durchgeführt. Um den Einfluss des Elektronenstrahls auf die Messungen abzubilden, wurden aber auch Vergleichsmessungen mit aktivem Elektronenstrahl durchgeführt. Die erhaltenen Spektren werden in Kapitel 6.2.4, S. 124 gezeigt und diskutiert.

5.3.2 Impedanzspektroskopische Messungen zur Kontaktfläche der Mikroelektroden

Eine weitere wichtige Einflussgröße für die Impedanzmessungen mit Mikroelektroden ist der Durchmesser der Kontaktfläche, wie bereits in Kapitel 2.5.2.2, S. 43 erläutert. Eine genaue Bestimmung der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ist für die Auswertung der impedanzspektroskopischen Messungen entscheidend. Die Kontaktfläche der mittels Probermodul aufgesetzten Mikroelektroden lässt sich durch Vergleichsmessungen errechnen, wie in Kapitel 6.5.4, S. 144 gezeigt. Für die elektrochemische Charakterisierung der Materialien wurden Mikroelektroden mit definierten Abmessungen verwendet, die durch Aufdampfen von Lithium auf den Festelektrolyten realisiert wurden. In Abbildung 5.5 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der aufgedampften Lithiummetallelektroden zu sehen.

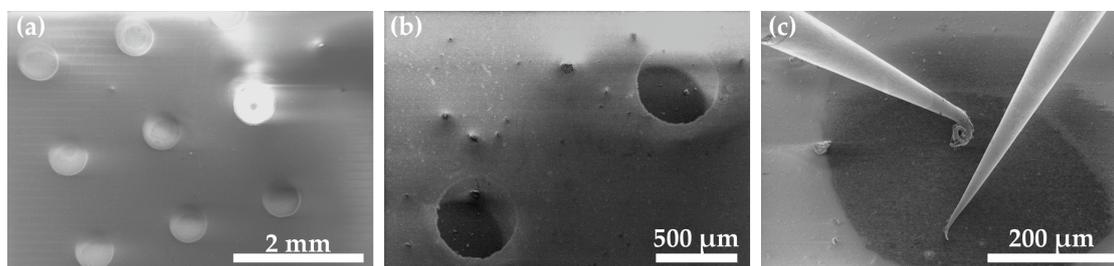


Abbildung 5.5: HREM-Aufnahme der Lithiummetallelektroden, die mit einer Maske auf die Festelektrolytoberfläche aufgedampft wurden. (LBLTO_PLD_04)

Um weitere apparative Einflüsse auszuschließen, wurden Impedanzmessungen mit einem bereits charakterisierten Material durchgeführt (Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid YSZ). Auch hier wurden Messungen mit aufgesetzten Platinmikroelektroden (Kammrath & Weiss) und aufgedampften Platinmikroelektroden durchgeführt wie in Abbildung 5.6 zu sehen. Mit Hilfe dieser Ergebnisse lassen sich die Mikroelektrodenexperimente an den lithiumionenleitenden Festelektrolyten in den entsprechenden Kontext setzen.

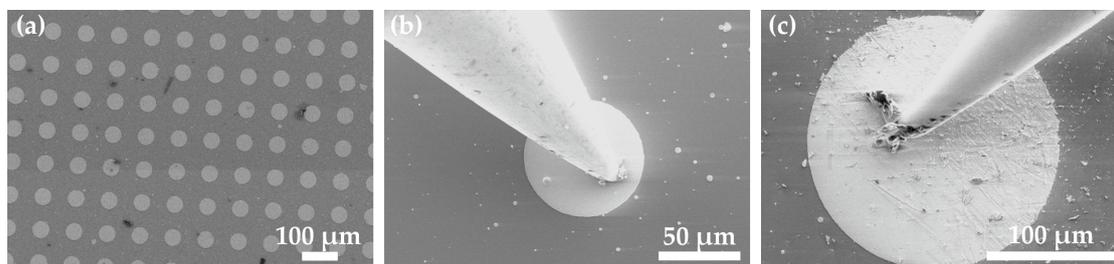


Abbildung 5.6: HREM-Aufnahme der YSZ-Proben, die zu Vergleichsmessungen eingesetzt wurden. (YSZ_01)

Die aufgezeigten Experimente wurden durchgeführt, um ein besseres Verständnis in Bezug auf die Eigenschaften der Metallabscheidung zu erlangen. Im anschließenden Kapitel werden die Ergebnisse der unterschiedlichen Experimente aufgezeigt und die daraus erlangten Erkenntnisse diskutiert.

6 Ergebnisse und Auswertung

Im folgenden Kapitel werden die mittels der durchgeführten elektrochemischen Experimente gewonnenen Ergebnisse vorgestellt. Beginnend mit der Auswertung der Strom- und Spannungsverläufe für die galvanostatische und potentiostatische Metallabscheidung (Kapitel 6.1).

Die morphologischen Unterschiede in Abhängigkeit der variierenden Rahmenparameter werden im Weiteren erörtert (Kapitel 6.2). In Kapitel 6.3 werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Reversibilität der metallischen Lithiumabscheidung aufgezeigt.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Grenzflächenuntersuchungen (CV, EIS) werden im Anschluss an die qualitative Auswertung diskutiert (Kapitel 6.4 und 6.5).

6.1 Metallabscheidung

Realisiert wurde die kathodische Metallabscheidung von Lithium an einer Mikroelektrode (Arbeitselektrode, AE), als Lithiumquelle diente eine makroskopische Metallelektrode (Gegenelektrode, GE). Die Kontaktfläche und das Volumen der Gegenelektrode waren um ein vielfaches größer als das der Arbeitselektrode. Für die weitere Betrachtung der Metallabscheidung konnte die Lithiumquelle (GE) demnach vernachlässigt werden.

Die Abscheidung von metallischem Lithium wurde sowohl galvanostatisch, als auch potentiostatisch durchgeführt (s. Kap. 5.1.1, S. 75). Im weiteren werden die Strom- und Spannungsverläufe gezeigt und die äußeren Einflüsse auf den Verlauf erörtert, wie beispielsweise der Temperatureinfluss.

6.1.1 Galvanostatische Metallabscheidung

Bei der galvanostatischen Metallabscheidung wurde ein konstanter Strom vorgegeben. Während der Abscheidung veränderte sich die Spannung kontinuierlich, um den benötigten Stromfluss zu gewährleisten. Die zeitabhängige Auftragung in Abbildung 6.1 zeigt den Verlauf der Spannung während der kathodischen Lithiumabscheidung an der Mikroelektrode.

Zu Beginn der Messung wurden Stromdichten von 100 mA/cm^2 bis 300 mA/cm^2 erreicht. Die Höhe der Stromdichte lässt sich durch die Verwendung von Mikroelektroden erklären. Der gezogene Strom ($I = 1 \text{ }\mu\text{A}$) und der Mikroelektroden Durchmesser ($d_{ME} \approx 21 \text{ }\mu\text{m}$) führen zu einer Stromdichte von $j_{t=0} \approx 289 \text{ mA/cm}^2$.

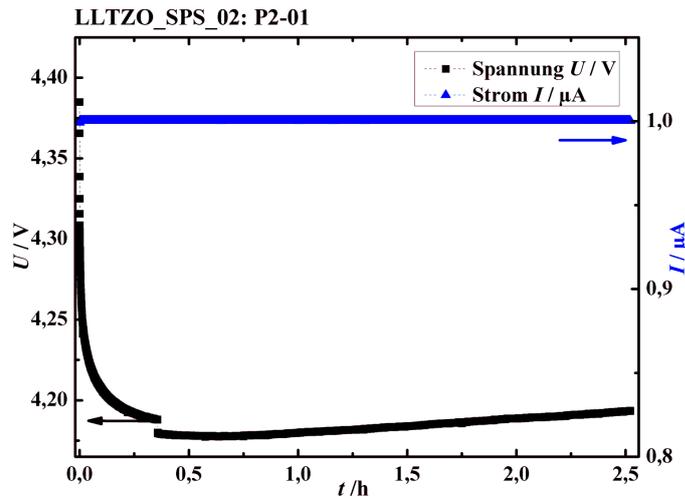


Abbildung 6.1: Auftragung des zeitabhängigen Verlaufes der Spannung während einer galvanostatischen Metallabscheidung ($I = 1 \mu A$; LLTZO_SPS_02:P2-01).

Durch die konstante Stromstärke bei der galvanostatischen Metallabscheidung nimmt die Stromdichte mit der Dauer der Abscheidung ab. Die Abnahme lässt sich durch die kontinuierliche Vergrößerung der Kontaktfläche an der Mikroelektrode (Metallabscheidung) erklären.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 6.2 zeigen exemplarisch die zeitliche Veränderung der Elektrodengeometrie. Die kontinuierliche Veränderung der Elektrodenkontaktfläche wird bei der Betrachtung der digitalen Aufnahme deutlich (s. Anhang 11.2: Video_01:LLTZO_SPS_02:P2-01).

Der in Abbildung 6.1 exemplarisch gezeigte Spannungsverlauf ist typisch für die galvanostatische Metallabscheidung. Der Spannungsabfall zu Beginn der Messung ist auf die Keimbildung und die schnelle Vergrößerung der Kontaktfläche zurückzuführen. Die Steigung des Spannungsabfalls ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit der sich die Kontaktfläche vergrößert. An Hand dieses Zusammenhangs lässt der Spannungsverlauf Rückschlüsse auf die Morphologie der Metallabscheidung zu. Die unterschiedliche Ausdehnung der Kontaktfläche während der Metallabscheidung von Dendriten und Whiskern lässt sich am Spannungsverlauf ablesen. Die Kontaktfläche einer dendritischen Metallabscheidung vergrößert sich schneller als die der whiskerartigen Abscheidung, so dass die Steigung des Spannungsabfalls steiler ist. Ein Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Spannungsabfall (Abb. 6.3) der dendritischen und whiskerartigen Abscheidung zeigt dies.

Die Spannung fällt bis auf einen annähernd konstanten Wert ab. Das Erreichen eines konstanten Potentials verdeutlicht, dass sich die Kontaktfläche zwischen Elektrode (Metallabscheidung) und Festelektrolyt nicht mehr verändert. Das weitere Metallwachstum findet dementsprechend vertikal zur Oberfläche statt.

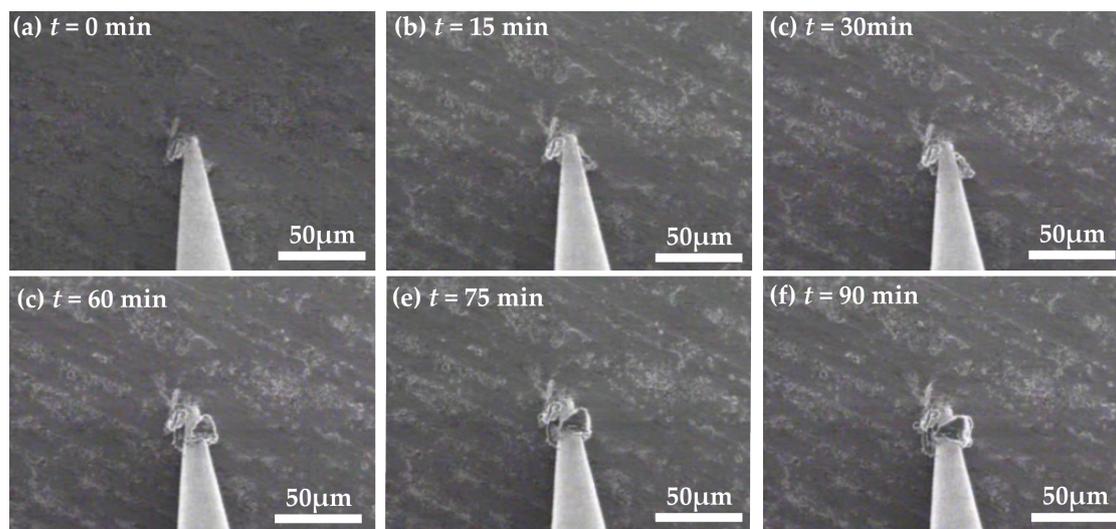


Abbildung 6.2: Zeitliche Abfolge der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der galvanostatischen Lithiummetallabscheidung aus Abbildung 6.1 (LLTZO_SPS_02:P2-01, s. Anhang 11.2: Video_01).

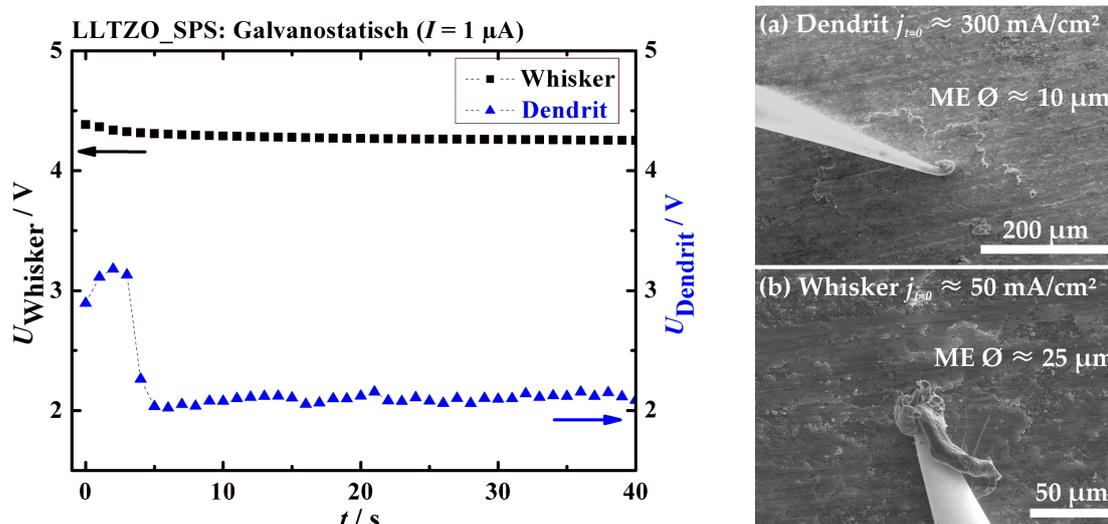


Abbildung 6.3: Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Spannung zu Beginn einer galvanostatischen ($I = 1 \mu\text{A}$) dendritischen und whiskerartigen Metallabscheidung (Whisker (schwarz); Dendrit (blau)) an der Probe LLTZO_SPS_01. (a) HREM-Aufnahme der dendritischen Abscheidung ($j_{t=0} \approx 300 \text{ mA/cm}^2$); (b) HREM-Aufnahme der whiskerartigen Abscheidung ($j_{t=0} \approx 50 \text{ mA/cm}^2$).

Der zuvor beschriebene Spannungsverlauf gilt für eine annähernd ideale Metallabscheidung, welche bei Verwendung der unterschiedlichen Materialien selten realisiert werden konnte. Unregelmäßigkeiten im Spannungsverlauf lassen sich durch unterschiedliche Phänomene in Bezug auf die Morphologie und die Eigenschaften des Elektrolytmaterials erklären. Wie in der zeitabhängigen Auftragung der Spannung in Abbildung 6.4 zu sehen, kommt es während der Abscheidung manchmal zu mehreren Spannungseinbrüchen.

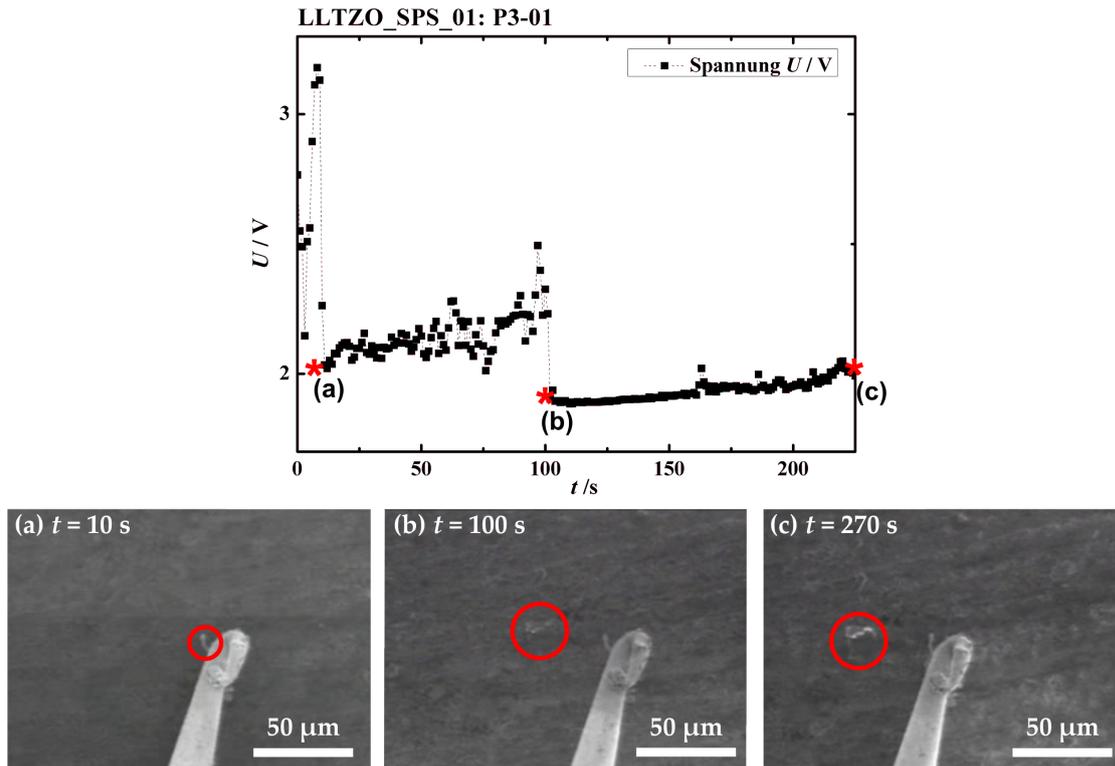


Abbildung 6.4: Zeitabhängige Auftragung der Spannung einer galvanostatischen Messung ($I = 1 \mu\text{A}$), die Unregelmäßigkeiten während der Metallabscheidung aufweist (LLTZO_SPS_01). (a)-(c) Zeitliche Abfolge der HREM-Aufnahmen. (a) Abscheidung bei $t = 10 \text{ s}$ an der Kontaktstelle der ME (erster Spannungsabfall); (b) Ausbildung eines weiteren Abscheidungspunktes bei $t = 100 \text{ s}$ (erneuter Spannungsabfall); (c) HREM-Aufnahme nach der Abscheidung ($t = 270 \text{ s}$).

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 6.4a-c zeigen, dass in diesem Fall die Metallabscheidung nicht ausgehend von einem zentralen Keimbildungspunkt (Kontakt der Mikroelektrode) stattfindet. Während der Abscheidung bilden sich neue Keimbildungspunkte aus, die zu einem erneuten Spannungsabfall während der Messung führen.

Solch deutliche Spannungseinbrüche ($\geq 500 \text{ mV}$) wie in Abbildung 6.4 wurden selten

beobachtet. Entsprechende Unregelmäßigkeiten im Spannungsverlauf treten meist dann auf, wenn die Abscheidung im Grenzbereich zwischen Whisker- und Dendritenabscheidung stattfindet. Da die Stromdichte Einfluss auf die Abscheidungsmorphologie hat, wie im Weiteren noch gezeigt wird (Kapitel 6.2.1), kann die Veränderung der Stromdichte während der Abscheidung zu unterschiedlichen Morphologien führen. Die gezeigten Unregelmäßigkeiten im Spannungsverlauf im Grenzbereich der beiden Morphologien verdeutlichen, dass die Auswahl der Rahmenparameter für eine reproduzierbare Abscheidung entscheidend ist.

Bei den in Kapitel 6.2 diskutierten Experimenten zur Abscheidungsmorphologie wurden potentiostatische Messungen durchgeführt. Bei diesen Messungen werden die Stromdichten während der Abscheidung konstant gehalten, wie im folgenden Abschnitt 6.1.2 näher erläutert wird.

6.1.2 Potentiostatische Metallabscheidung

Im Gegensatz zu der galvanostatischen Metallabscheidung wird bei der potentiostatischen Abscheidung eine konstante Spannung angelegt. Die Messgröße während der Abscheidung ist die Stromstärke. Daher kann bei der potentiostatischen Metallabscheidung eine annähernd konstante Stromdichte gewährleistet werden.

Ähnlich der Spannung bei der galvanostatischen Abscheidung erreicht der Strom einen konstanten Grenzwert. Zurückführend auf die unterschiedliche Größenänderung der Kontaktfläche bei Dendriten und Whiskern ändert sich auch der Verlauf des Stromes. In Abbildung 6.5 ist der Stromverlauf für eine whiskerartige Metallabscheidung zu sehen. Der gleichmäßige Anstieg des Stromes bis zu einem Grenzwert zeigt die Größenänderung der Kontaktfläche zwischen Metallabscheidung und Festelektrolyt. Das Metallwachstum geht von einem lateralen zu einem weitgehend vertikalen Wachstum über. Durch die nur noch minimale Vergrößerung der Kontaktfläche steigt der Strom nicht weiter an.

Bei der in Abbildung 6.5 gezeigten Auftragung erreicht die Stromdichte zu Beginn der Messung einen Wert von ungefähr 75 mA/cm^2 ($I = 0,76 \text{ }\mu\text{A}$; $A_{ME} \approx 102 \text{ }\mu\text{m}^2$). Der Strom steigt während der Abscheidung bis zu einem Grenzwert von $I = 0,88 \text{ }\mu\text{A}$ an. Auf Grund der als konstant anzunehmenden Stromdichte kann die Vergrößerung der Kontaktfläche errechnet werden ($A_{ME} = 116 \text{ }\mu\text{m}^2$). Die Vergrößerung der Kontaktfläche lässt sich mit den HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.5b und c zeigen (Metallabscheidung markiert).

Die zeitliche Auftragung der Stromstärke in Abbildung 6.6 verdeutlicht, dass bei der potentiostatischen Abscheidung ebenfalls ein nicht kontinuierlicher Anstieg der Stromstärke stattfindet.

Zu Beginn der potentiostatischen Abscheidung ($U = 3 \text{ V}$) wird eine Stromdichte von ungefähr 273 mA/cm^2 ($I = 0,075 \text{ }\mu\text{A}$; $A_{ME} \approx 27,5 \text{ }\mu\text{m}^2$) erreicht. Der stufenartige Anstieg lässt sich auf die Ausbildung von neuen Keimbildungspunkten während der Metallabscheidung zurückführen. Da die Stromdichte während der potentiostatischen

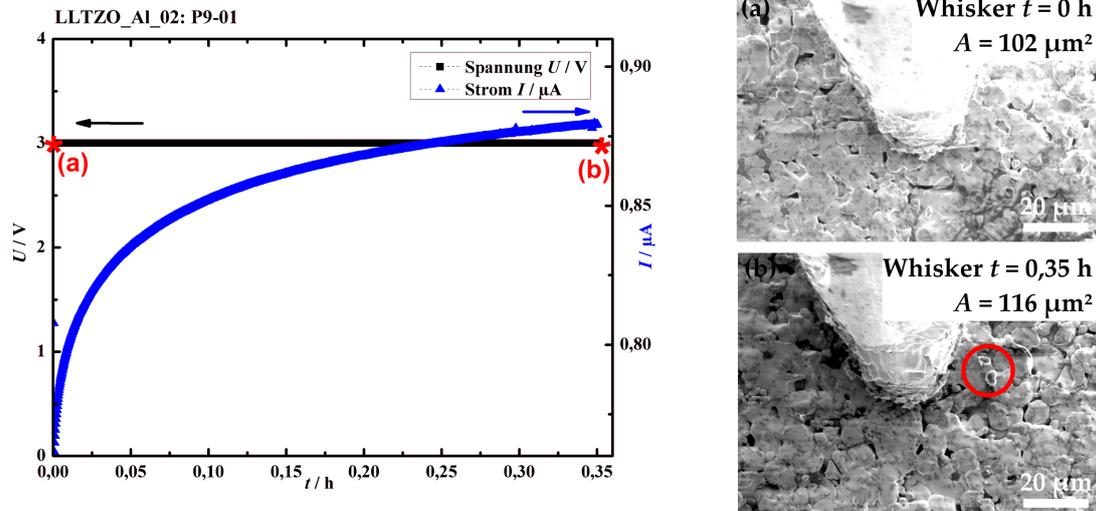


Abbildung 6.5: (a) Auftragung der zeitlichen Veränderung des Stroms während einer potentiostatischen Metallabscheidung mit whiskerartiger Morphologie ($U = 3$ V; $j_{t=0} \approx 75$ mA/cm²; LLTZO_AL02); (b) HREM-Aufnahme zu Beginn der Metallabscheidung ($t = 0$ h, $A_{ME} \approx 102$ μm^2); (c) HREM-Aufnahme nach der Metallabscheidung ($t = 0,35$ h, $A_{ME} \approx 116$ μm^2).

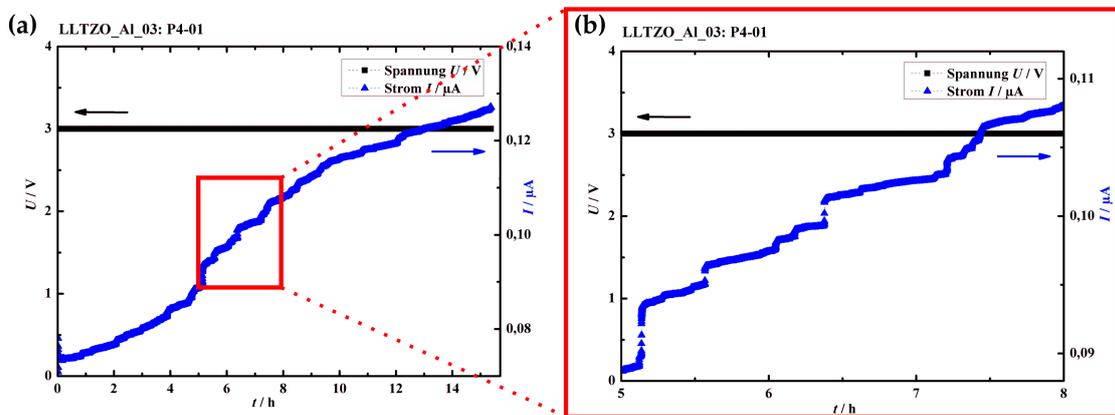


Abbildung 6.6: (a) Auftragung der zeitlichen Veränderung des Stroms während einer potentiostatischen Metallabscheidung mit dendritischer Morphologie ($U = 3$ V; $j \approx 273$ mA/cm²; LLTZO_AL03); (b) Vergrößerung der Skalierung zur Verdeutlichung des stufenartigen Anstiegs des Stroms während der Metallabscheidung.

Abscheidung als konstant angenommen werden kann, lässt sich aus dem Verlauf der Stromstärke die Kontaktflächen in Abhängigkeit von der Zeit errechnen. Abbildung 6.7a zeigt die kontinuierliche Veränderung der Kontaktfläche während der dendritischen Metallabscheidung.

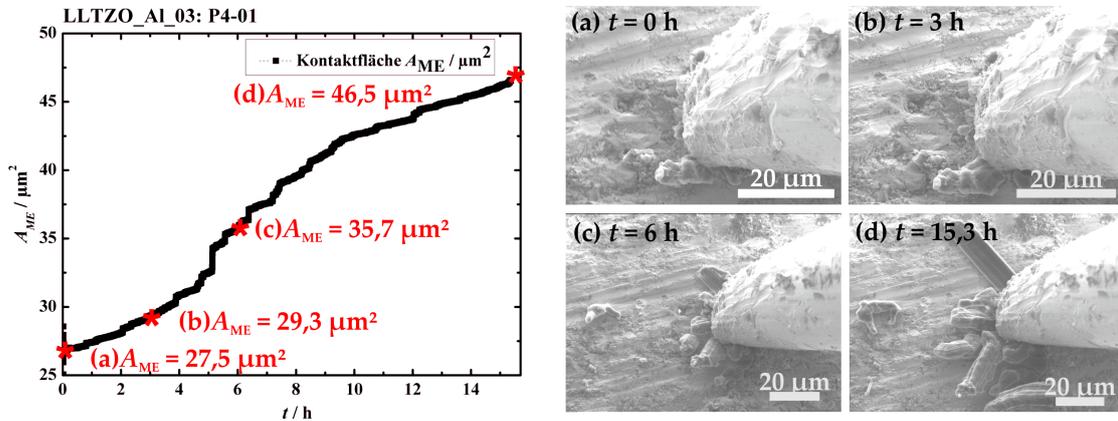


Abbildung 6.7: Auftragung der zeitlichen Veränderung der errechneten Kontaktfläche ($j = 273 \text{ mA/cm}^2$; LLTZO_AL03); (a)-(d) HREM-Aufnahmen der dendritischen Metallabscheidung zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Die Kontaktfläche der Mikroelektrode wächst von zu Beginn $A_{ME} \approx 27,5 \mu\text{m}^2$ bis auf $A_{ME} \approx 46,5 \mu\text{m}^2$ an. Diese Veränderung der Kontaktfläche ist auch in den HREM-Aufnahmen (Abb. 6.7a-d) zu erkennen. Der Verlauf der Stromstärke bei potentiostatischen Abscheidungen lässt somit, entsprechend des Verlaufes der Spannung bei galvanostatischen Abscheidungen, Rückschlüsse auf die sich ausbildende Morphologie zu.

6.1.3 Weitere Strom-/Spannungsverläufe der Metallabscheidung

Im Rahmen der morphologischen Untersuchungen konnten weitere Unregelmäßigkeiten der Strom- und Spannungsverläufe beobachtet werden, die nicht auf die Veränderung der Kontaktfläche zurückzuführen sind. In Abbildung 6.8 und 6.9 sind beispielhaft zwei Stromverläufe zu sehen, die bei verschiedenen potentiostatischen Metallabscheidungen zu beobachten waren.

Die Auftragung in Abbildung 6.8a zeigt, dass zu Beginn der Abscheidung ein Anstieg der Stromstärke zu beobachten ist. Nach Erreichen eines Maximums fällt die Stromstärke jedoch wieder ab. Trotz des Abfalls der Stromstärke ist eine dendritische Metallabscheidung zu beobachten, wie die HREM-Aufnahmen (Abb. 6.8a/b) zeigen.

Ein Stromabfall während der Metallabscheidung kann unterschiedliche Ursachen haben. Bei den hier durchgeführten Mikroelektrodenexperimenten kann es zu Kontaktverlusten zwischen der Mikroelektrode und dem Elektrolytmaterial kommen, was zu einem spontanen Abfall der Stromstärke führen würde, wie bei den Messungen zur Untersuchung der Reversibilität der Metallabscheidung noch gezeigt wird (Kapitel 6.3). Der

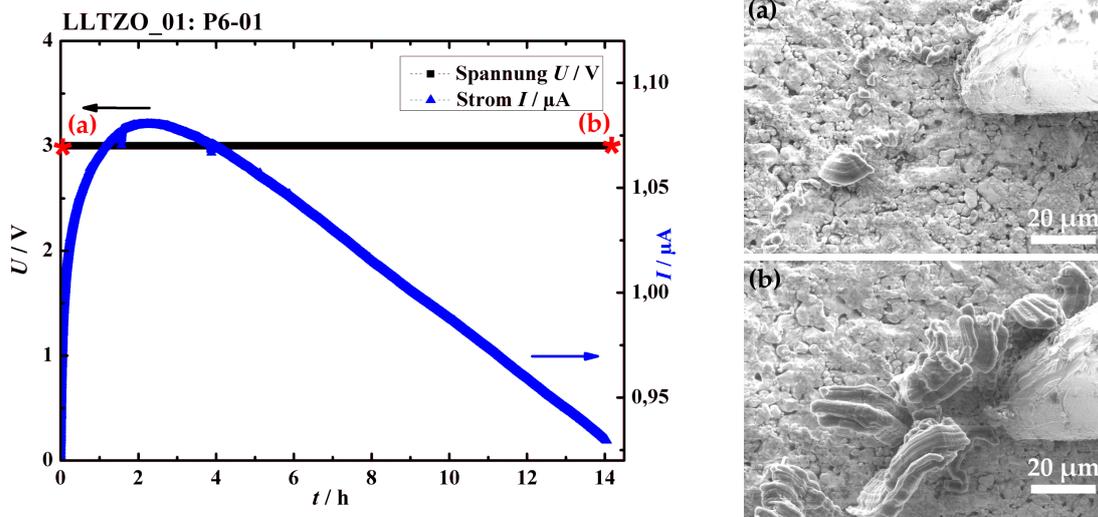


Abbildung 6.8: Auftragung der zeitlichen Veränderung des Stromes einer potentiostatischen Metallabscheidung ($U = 3\text{ V}$), mit nicht erwartetem Abfall des Stroms nach einen Anstieg zu Beginn. (a)/(b) HREM-Aufnahmen zu Beginn und nach Ende der Metallabscheidung (LLTZO_01:P6-01).

kontinuierliche Stromabfall über mehrere Stunden (ca. 12 h), wie er in Abbildung 6.8 und 6.9 zu sehen ist, kann auf eine Abreaktion des Elektrolytmaterials zurückgeführt werden. Die Instabilität des Elektrolytmaterials zeigt sich durch die Abnahme der Leitfähigkeit, welche zu dem Abfall der Stromstärke führt.

Der Verlauf des Stroms in Abbildung 6.9 lässt erkennen, dass von Beginn der Abscheidung an die Stromstärke abnimmt. Auch hier kann mit Hilfe der HREM-Aufnahmen (Abb. 6.9a-c) gezeigt werden, dass metallisches Lithium abgeschieden wird.

Dieses gegenläufige Verhalten konnten nicht nur bei potentiostatischen Messungen beobachtet werden, sondern auch bei galvanostatischen Messungen konnte während der Metallabscheidung ein Anstieg der Spannung beobachtet werden.

Wie in Abbildung 6.10a zu sehen, zeigt der Spannungsverlauf zu Beginn der Metallabscheidung den erwarteten Abfall, steigt dann aber im Verlauf der Abscheidung wieder an. Abbildung 6.10b zeigt einen Anstieg der Spannung von Beginn der Abscheidung an. Die Spannung steigt bis zu dem vorgegebenen Maximum, und dann geht die Abscheidung von der galvanostatische zur potentiostatischen über. Die Spannung bleibt konstant auf dem vorgegebenem Maximalwert (4 V), und der Strom fällt weiter ab.

Dass es sich bei dem Abfall des Stroms während der Metallabscheidung um eine Abreaktion des Elektrolytmaterials handelt, lässt sich mit den Beobachtungen am Elektrolyt-system LAGP (Ohara Glas) zeigen. Die Instabilität von LAGP gegenüber metallischem Lithium ist bekannt. [23] Bei Metallabscheidungen an diesem Elektrolyt-system zeigt der Strom- bzw. Spannungsverlauf einen ähnlichen Abfall, wie er zuvor bei den polykristallinen Elektrolyt-systemen beobachtet werden konnte. In Abbildung 6.11 ist der Stromverlauf für eine potentiostatische Metallabscheidung am System LAGP gezeigt.

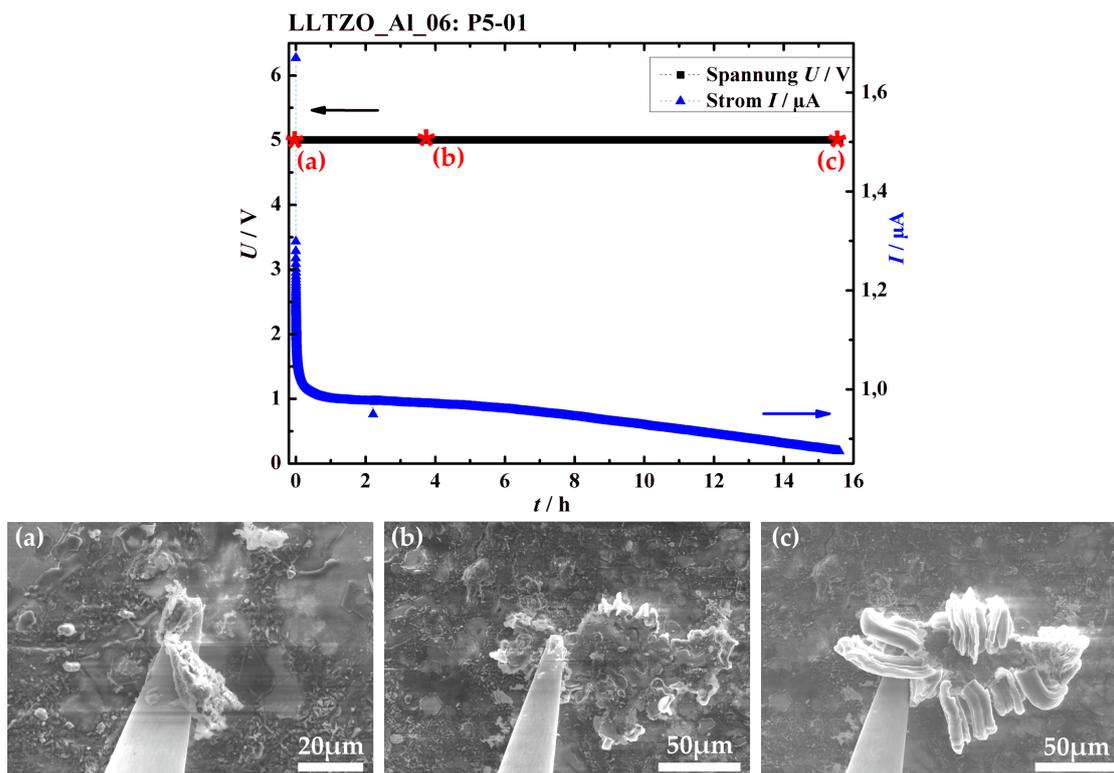


Abbildung 6.9: Auftragung der zeitlichen Veränderung des Stromes einer potentiostatischen Metallabscheidung ($U = 5$ V), mit nicht erwarteten Abfall des Stroms (LLTZO_Al_06:P5-01). (a)-(c) HREM-Aufnahmen während der Metallabscheidung ($t = 0$ h; $t = 3,6$ h; $t = 15,6$ h).

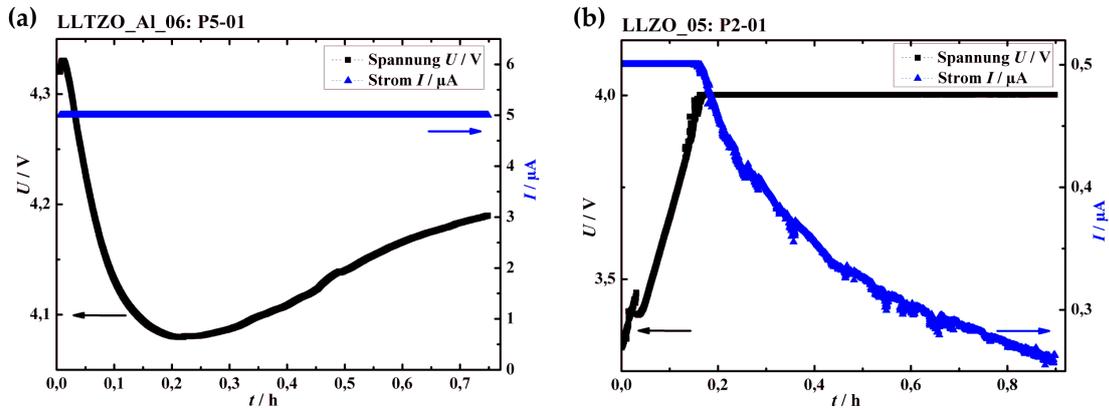


Abbildung 6.10: Auftragung der zeitlichen Veränderung der Spannung einer galvanostatischen Metallabscheidung. (a) Anstieg der Spannung nach dem erwarteten Spannungsabfall zu Beginn der Abscheidung ($I = 5 \mu\text{A}$; LLTZO_Al_06:P5-01); (b) Anstieg der Spannung bis zu dem vorgegebenen Maximalwert ($U = 4 \text{ V}$), Übergang in eine potentiostatische Abscheidung mit abfallendem Strom ($I = 0,5 \mu\text{A}$; LLZO_05:P2-01).

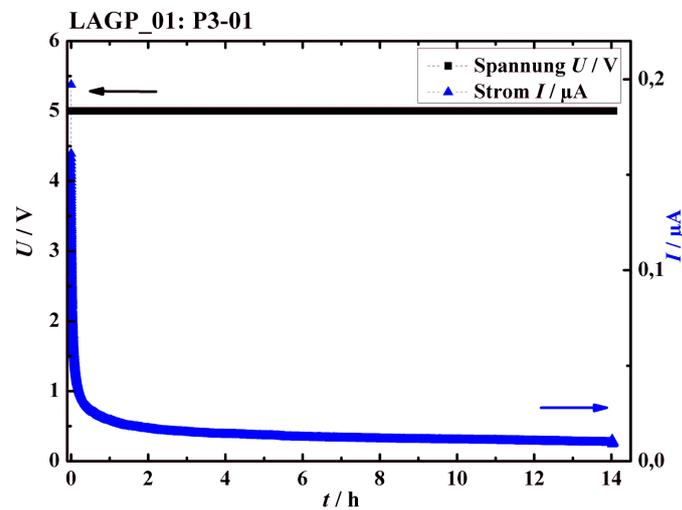


Abbildung 6.11: Auftragung der zeitlichen Veränderung des Stromes während einer potentiostatischen Metallabscheidung ($U = 5 \text{ V}$) am Elektrolytsystem LAGP (LAGP_01:P3-01).

Die beobachteten Strom- und Spannungsverläufe geben einen Hinweis auf die Morphologie der Metallabscheidung und die Beständigkeit der Elektrolytmaterialien. Eine Unterscheidung zwischen dendritischer und whiskerartiger Abscheidung ist durch die unterschiedlichen zeitlichen Strom-/Spannungsverläufe möglich. Der gezeigte Abfall des Stroms bei fortschreitender Metallabscheidung lässt Rückschlüsse auf die Instabilität des Festelektrolytmaterials gegenüber Lithium zu.

Die weiteren Ergebnisse in Bezug auf die morphologischen Besonderheiten der Metallabscheidung und die Veränderung des Elektrolytmaterials werden in Kapitel 6.2 diskutiert. Unter Berücksichtigung der aus den Strom- bzw. Spannungsverläufen erlangten Erkenntnisse über die Stabilität des Elektrolytmaterials werden in Kapitel 6.5 die Ergebnisse der impedanzspektroskopischen Messungen erörtert.

6.1.4 Metallabscheidung bei unterschiedlichen Temperaturen

Der Einfluss der Temperatur auf die Morphologie der Metallabscheidung wird in Kapitel 6.2.2 behandelt. An dieser Stelle wird exemplarisch der Strom- bzw. Spannungsverlauf für Metallabscheidungen bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Die Auftragung in Abbildung 6.12 zeigt, dass die Temperatur keinen größeren Einfluss auf das zeitabhängige Verhalten der Stromstärke hat. Bei erhöhten Temperaturen werden höhere Ströme erreicht als bei Raumtemperaturmessungen.

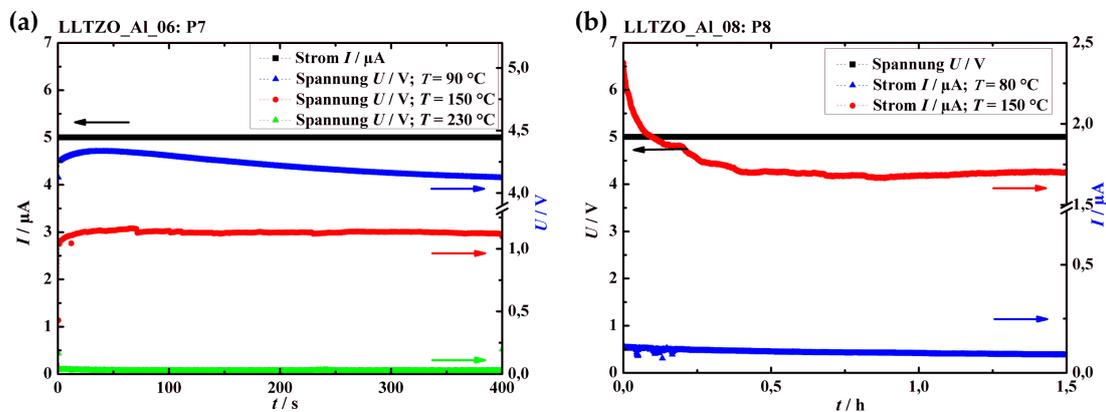


Abbildung 6.12: (a) Auftragung des Spannungsverlaufs für eine galvanostatische Metallabscheidung ($I = 5 \mu A$) bei unterschiedlichen Temperaturen: $90^\circ C$ (blau), $150^\circ C$ (rot) und $230^\circ C$ (grün) (LLTZO_AL06:P7); (b) Auftragung der Stromstärke für eine potentiostatische Lithiummetallabscheidung ($U = 5 V$) bei unterschiedlichen Temperaturen: $80^\circ C$ (blau) und $150^\circ C$ (rot) (LLTZO_AL08:P8).

Die Auftragung in Abbildung 6.12b zeigt eine Abnahme der Stromstärke während der Metallabscheidung. Dass die Abnahme bei höheren Temperaturen mit einer größeren Steigung verläuft, ist deutlich zu erkennen. Erklären lässt sich dieser Verlauf durch die

Erhöhung der Reaktionsrate bei höheren Temperaturen. Eine Erhöhung der Temperatur führt dazu, dass das frisch abgeschiedene metallische Lithium reaktiver ist und den Elektrolyten schneller angreift. Der Temperatureinfluss auf die Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Abreaktion des Festelektrolytmaterials kann mit impedanzspektroskopischen Messungen gezeigt werden, diskutiert werden diese Ergebnisse in Kap. 6.5.2.

6.1.5 Metallabscheidung ohne Lithium-Gegenelektrode

Um auszuschließen, dass es sich bei dem abgeschiedenen metallischen Lithium um Lithium aus dem Elektrolyten handelt, wurden Vergleichsmessungen ohne Lithiummetallelektrode (s. Abb. 5.2, S. 81) durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde Kupfer verwendet, so dass außer dem Elektrolytsystem keine weitere Lithiumquelle vorhanden war. Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.13 verdeutlichen, dass bei diesen Messungen keine Lithiummetallabscheidung beobachtet werden konnten.

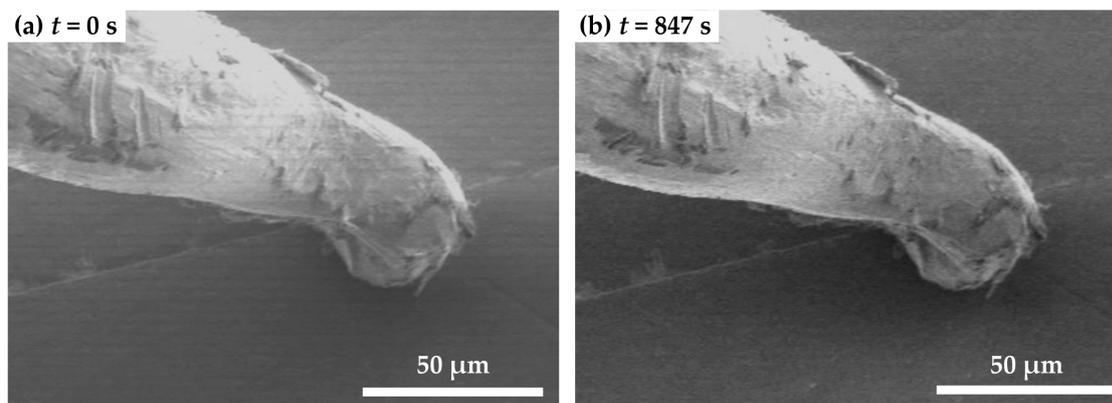


Abbildung 6.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Vergleichsmessung ohne Lithiummetallelektrode (Lithiumquelle) (LLZO_05:P3).

In der Auftragung in Abbildung 6.14 ist der Stromverlauf für eine Abscheidung mit einer Lithium-Gegenelektrode (rot) und mit einer Kupfer-Gegenelektrode (blau) gezeigt. Die Messungen ohne weitere Lithiumquelle zeigen, dass es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Lithiummetallabscheidungen nicht um Zersetzungsprodukte des Elektrolyten handelt. Der mögliche Stromabfall bzw. Spannungsanstieg während der Metallabscheidungen zeigt jedoch, dass die Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials abnehmen kann. Mit den in Kapitel 6.4 und 6.5 diskutierten Zyklovoltammetrie- und impedanzspektroskopischen Messungen lässt sich die Abnahme der Lithiumionenleitfähigkeit und Stabilität des Elektrolytmaterials qualitativ untersuchen.

Bei den weiteren morphologischen Untersuchungen der Dendriten- und Whiskerabscheidung im nächsten Kapitel 6.2 werden die Strom- bzw. Spannungsverläufe nicht abgebildet, da diese hinreichend erörtert wurden.

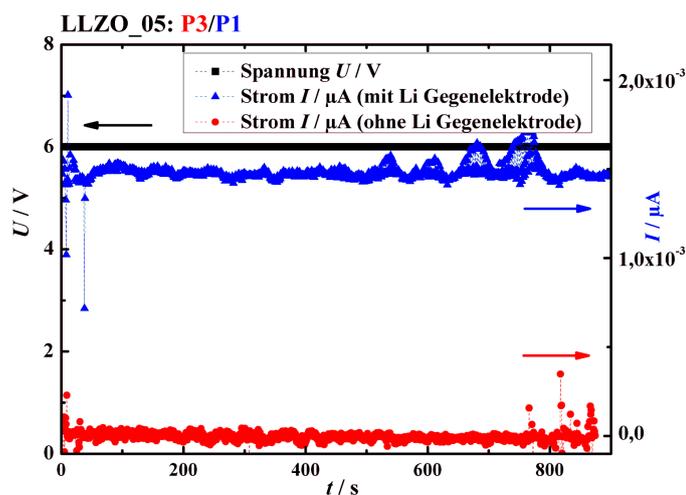


Abbildung 6.14: Auftragung des zeitlichen Verlaufs des Stroms für eine potentiostatische Abscheidung mit (blau) und ohne (rot) Lithiummetallelektrode ($U = 6 \text{ V}$; LLZO_05:P3/P1).

6.2 Morphologieuntersuchungen

Die kathodische Metallabscheidung kann unterschiedliche Morphologien aufweisen, wie in Kapitel 6.1 beschrieben. Die mögliche Beeinflussung der Morphologie der Lithiummetallabscheidung zeigen die erlangten Ergebnisse, die in diesem Kapitel diskutiert werden.

Es zeigt sich, dass die Morphologie der Metallabscheidung gezielt beeinflusst werden kann. Untersucht wurden verschiedene Parameter wie die Stromdichte, die Temperatur und die Oberflächenstruktur.

Die Einflussgrößen wurden im Hinblick auf die Verwendung von Lithiummetallelektroden in Hochenergiebatterien ausgewählt. Die in diesem Kapitel diskutierten, grundlegenden Ergebnisse der Mikroelektrodenexperimente werden in Kapitel 7.1, S. 151 im Anwendungsbezug erörtert. Die Morphologie der Metallabscheidung kann während der Abscheidung durch unterschiedliche Rahmenparameter beeinflusst werden, und darüber hinaus auch bereits durch gezielte Präparation der Festelektrolytoberfläche vor Beginn der Abscheidung.

Beginnend mit den variablen Parametern, der Stromdichte und der Temperatur, werden die Morphologieunterschiede zwischen Dendriten- und Whiskerwachstum in den folgenden Abschnitten verdeutlicht. Der präparationsbedingte Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Festelektrolytmaterialien wird in Abschnitt 6.2.3 diskutiert

6.2.1 Morphologieunterschiede der Lithiummetallabscheidung bei verschiedenen Stromdichten

Die Stromdichte zählt zu den wichtigsten veränderlichen Parametern der kathodischen Lithiummetallabscheidung. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 6.15 zeigen beispielhaft die dendritische und die whiskerartige Morphologie der Metallabscheidung.

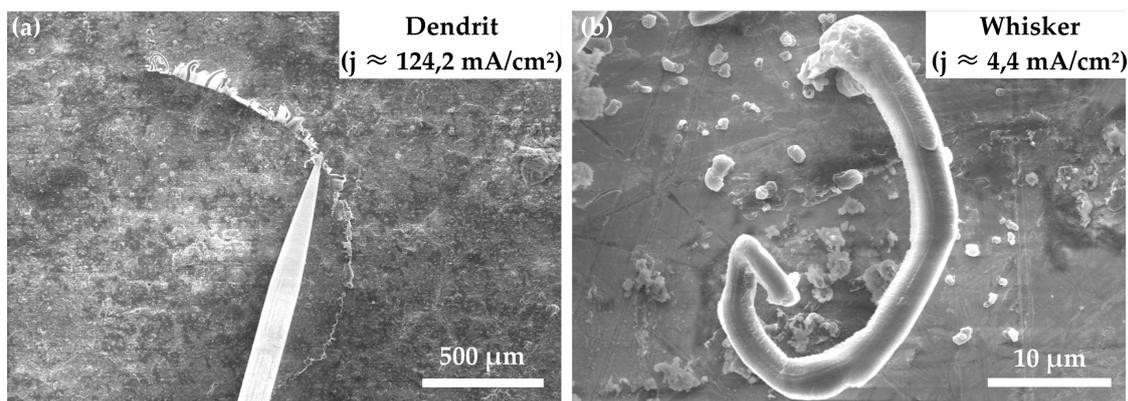


Abbildung 6.15: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer dendritischen (a; LLZO_04:P10-01) und einer whiskerartigen (b; LLTZO_AL06:P3-01) Morphologie der Lithiummetallabscheidung.

An Hand der Ergebnisse lässt sich zeigen, dass bei sehr niedrigen Stromdichten von unter 50 mA/cm^2 ein Wachstum einzelner Whisker zu beobachten ist, wie in Abbildung 6.16 gezeigt ist.

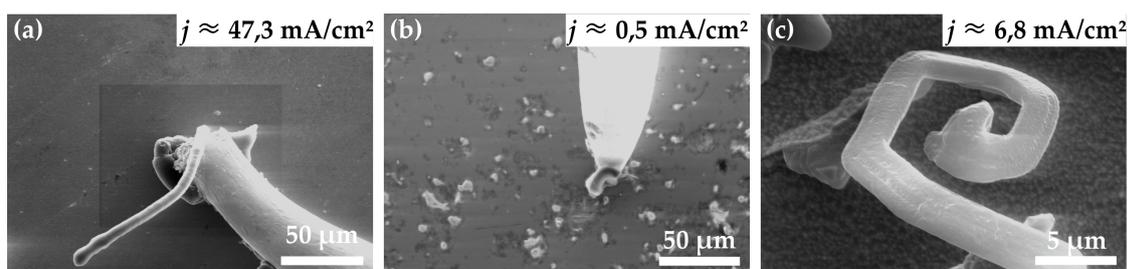


Abbildung 6.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von whiskerartigen Abscheidungsmorphologien für unterschiedliche niedrige Stromdichten: (a) LBLTO_PLD_01:P8-01, $j_{t=0} \approx 47,3 \text{ mA/cm}^2$; (b) LLZO_02:P2-01, $j_{t=0} \approx 0,5 \text{ mA/cm}^2$; (c) LBLTO_PLD_03:P7-01, $j_{t=0} \approx 6,8 \text{ mA/cm}^2$.

Steigen die Stromdichten an, so kommt es zu einer Anhäufung mehrerer Whiskerstränge, die in die Höhe wachsen, wie in Abbildung 6.17 zu sehen. Dieses Gruppenwachstum

wird bei Metallabscheidungen mit Stromdichten zwischen 40 mA/cm^2 und 100 mA/cm^2 beobachtet.

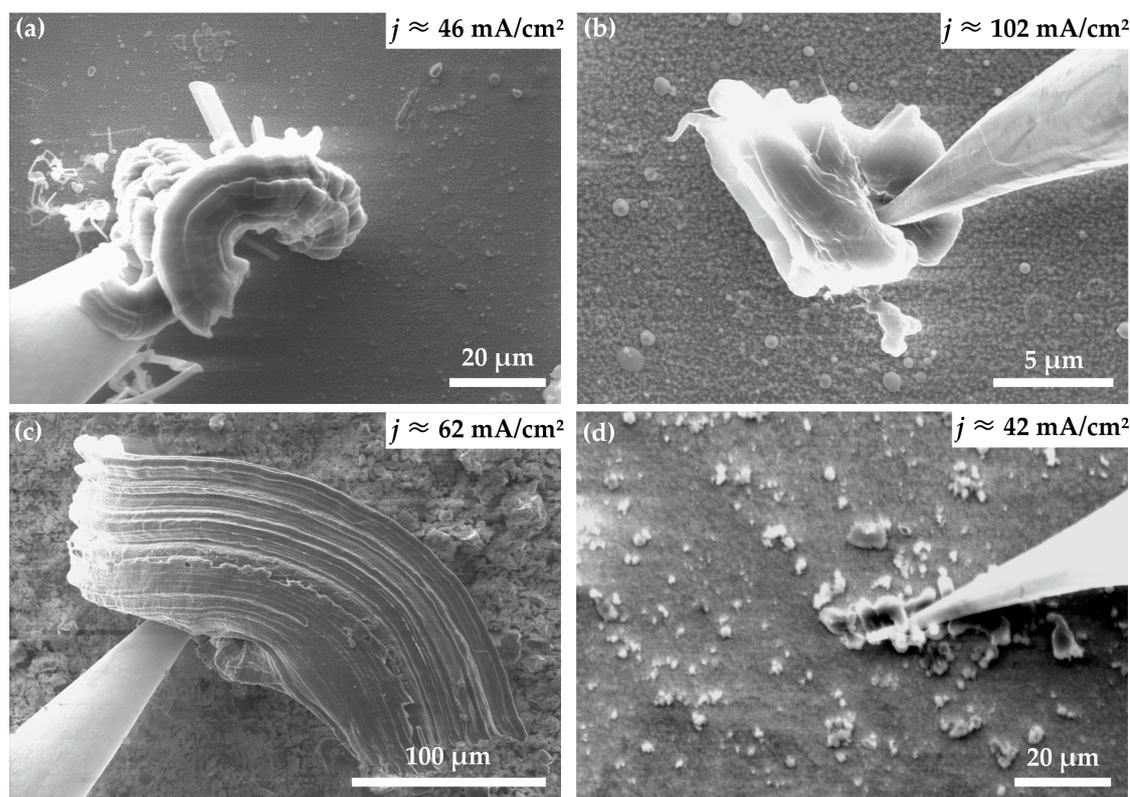


Abbildung 6.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Metallabscheidungen, die mit Stromdichten zwischen 40 mA/cm^2 und 100 mA/cm^2 , die aus Gruppen von mehreren Whiskersträngen bestehen: (a) LBLTO_PLD_03:P7-01 $j_{t=0} \approx 46 \text{ mA/cm}^2$; (b) LBLTO_PLD_03:P2-01 $j_{t=0} \approx 102 \text{ mA/cm}^2$; (c) LLTZO_AL10:P2-01 $j_{t=0} \approx 62 \text{ mA/cm}^2$; (d) LBLTO_PLD_01:P1-01 $j_{t=0} \approx 42 \text{ mA/cm}^2$.

Ein Whisker hat eine geringe Kontaktfläche zum Festelektrolyten. Ausgehend von einem Keimbildungspunkt wächst die metallische Lithiumabscheidung vertikal zur Elektrolytoberfläche. Das kontinuierliche Wachstum eines einzelnen Lithiumwhiskers ist in der digitalen Aufnahme im Anhang (s. Anhang 11.2: Video_02:LBLTO_PLD_01:P8) zu finden. Die zeitabhängigen Betrachtung der Abscheidung zeigen die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.18.

Unterschiedliche Abscheidungsmorphologien von Whiskern und Dendriten können durch verschiedene Stromdichten erreicht werden. Bei höheren Stromdichten ($\geq 100 \text{ mA/cm}^2$) kann während der Metallabscheidung ein dendritisches Wachstum beobachtet werden. Eine dendritische Abscheidung wächst im Gegensatz zu einem Lithiumwhisker lateral entlang der Festelektrolytoberfläche. Es bilden sich in Richtung der Abscheidung neue Keimbildungspunkte aus, an denen das metallische Lithium in die Höhe wächst.

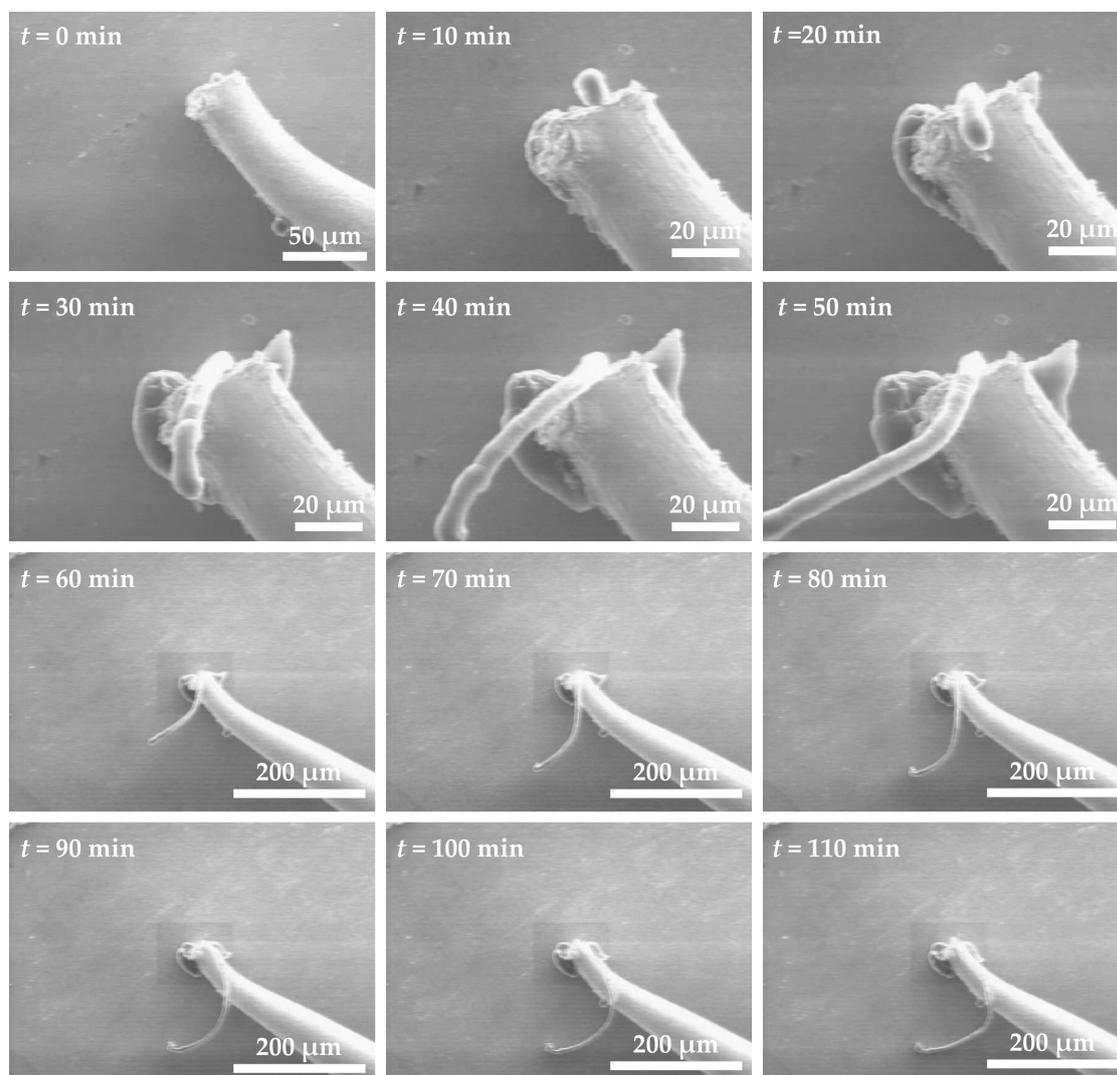


Abbildung 6.18: Zeitabhängige rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer whiskerartigen Lithiummetallabscheidung mit $j_{t=0} \approx 47,3 \text{ mA/cm}^2$ (LBLTO_PLD_01:P8). (s. Anhang 11.2: Video_02)

Um gezielt ein Dendriten-Wachstum zu erreichen, sollten die Stromdichten im Bereich von ca. 300 mA/cm^2 liegen. Im Grenzbereich zwischen Whisker- und Dendriten-Abscheidung kann sich die Morphologie der Abscheidung durch Variation der Stromdichte während der Messung verändern. Die Bestimmung eines genauen Grenzwertes der Stromdichte für die Unterscheidung der Morphologie ist nicht möglich, im Bereich von ca. 40 mA/cm^2 bis ca. 300 mA/cm^2 können sowohl einzelne Whisker, Whiskerbündel und dendritische Morphologien beobachtet werden.

Bei Stromdichten über 100 mA/cm^2 wird entsprechend der erlangten Ergebnisse ein dendritisches Metallwachstum erwartet. Die Ausbildung von einzelnen Whiskern während der Abscheidung kann allerdings nicht ausgeschlossen werden. Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.19 zeigen dendritische Abscheidungsmorphologien.

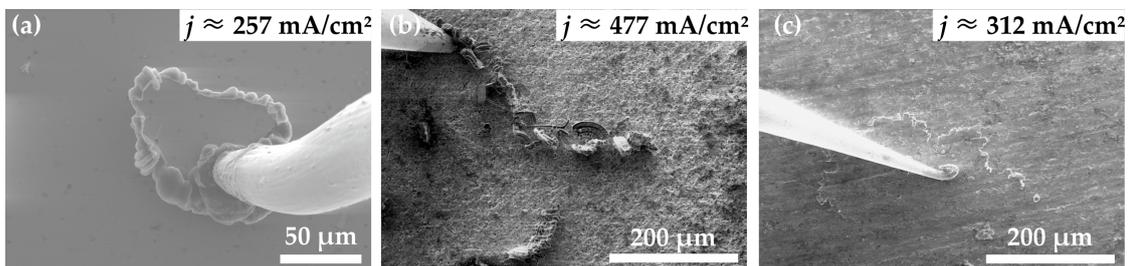


Abbildung 6.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit dendritischer Abscheidungsmorphologie (a) LLZO_01:P1-01 $j_{t=0} \approx 257 \text{ mA/cm}^2$; (b) LLTZO_01:P6-01 $j_{t=0} \approx 477 \text{ mA/cm}^2$; (c) LLTZO-SPS_01:P1-01 $j_{t=0} \approx 312 \text{ mA/cm}^2$.

Die Wachstumsrichtung der Dendriten hängt von der Präparation und Beschaffenheit der Festelektrolytoberfläche ab und wird in Kapitel 6.2.3.1 nochmals aufgegriffen. Detailaufnahmen der Dendriten zeigen, dass das laterale Metallwachstum aus einzelnen Lithiumwhiskern besteht.

Die hohen Stromdichten führen zu einem schnelleren Wachstum der Metallabscheidung. Die zügige Vergrößerung der Kontaktfläche bei dendritischem Wachstum resultiert aus der erhöhten Lithiumionenkonzentration an der Elektrodengrenzfläche.

Die kontinuierliche Ausdehnung der Metallabscheidung kann an Hand digitaler Aufnahmen gezeigt werden. Auf der DVD im Anhang sind die digitalen HREM-Aufnahmen unterschiedlicher Metallabscheidungen zu finden (s.Tab. 11.2, S. 172). Die zeitliche Abfolge der HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.20 und 6.21 zeigen beispielhaft das zeitabhängige Metallwachstum. Das unterschiedliche Wachstum der Dendriten, ausgehend von der Kontaktfläche der Mikroelektrode, ist in den digitalen Aufnahmen zu erkennen.

Die diskutierten Ergebnisse bezüglich der morphologischen Eigenschaften der Lithiummetallabscheidung zeigen den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Morphologie. Durch gezielte Einstellung der Stromdichte während der Abscheidung kann eine whiskerartige oder dendritische Abscheidungsmorphologie erreicht werden.

Eine Änderung der Stromdichte während der Abscheidung führt zu einer fortwähren-

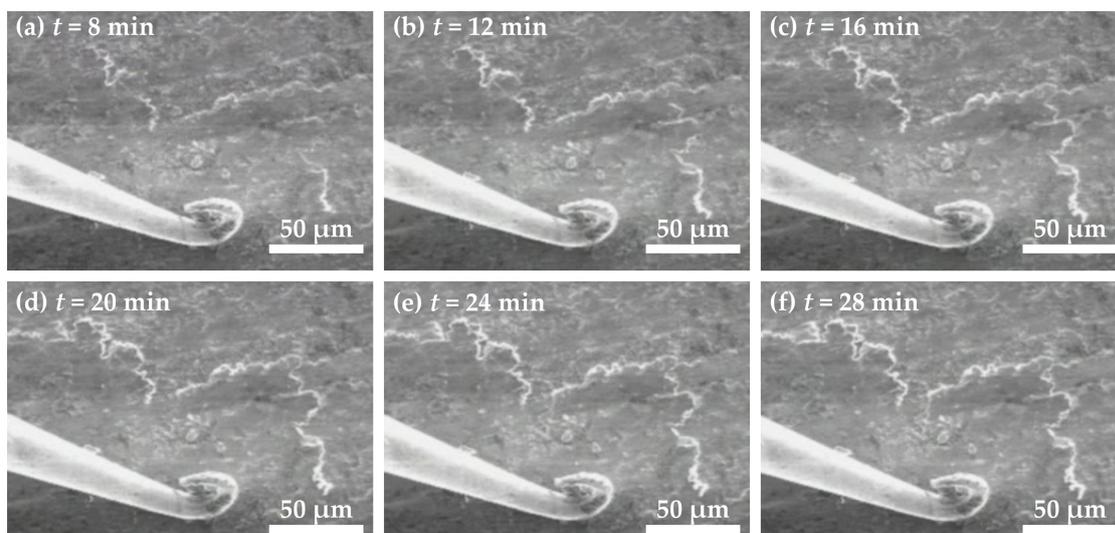


Abbildung 6.20: Zeitliche Abfolge rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen einer dendritischen Abscheidungsmorphologie ($j_{t=0} \approx 312 \text{ mA/cm}^2$; LLTZO_SPS_01:P1-01) mit richtungsorientierter Ausdehnung (LLTZO_SPS_01:P1-01, s. Anhang 11.2: Video_03).

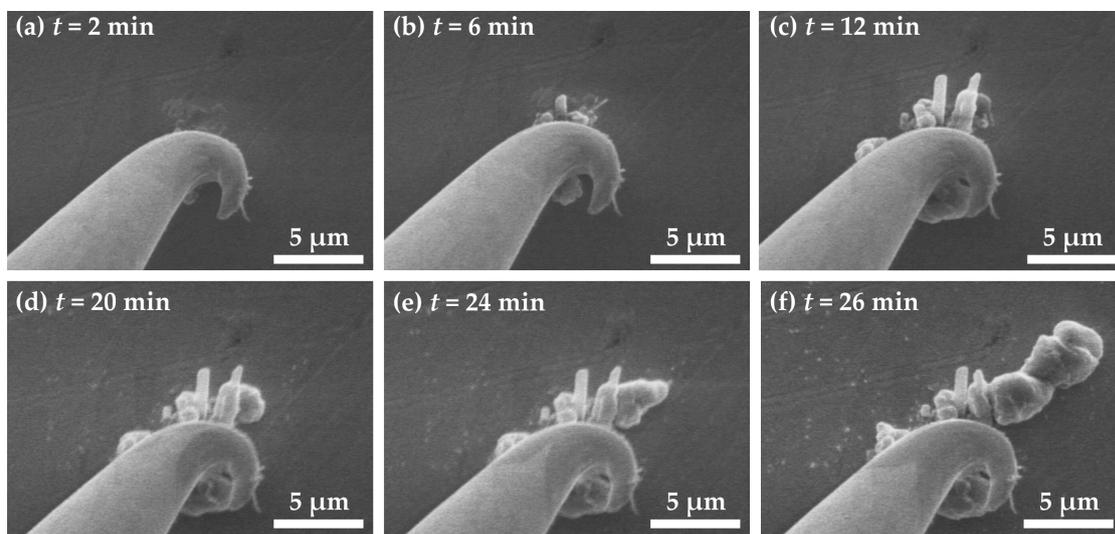


Abbildung 6.21: Zeitliche Abfolge rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen einer dendritischen Abscheidungsmorphologie ($j_{t=0} \approx 75 \text{ mA/cm}^2$; LLZO_04:P3-01) mit richtungsorientierter Ausdehnung (LLZO_04:P3-01 s. Anhang 11.2: Video_04).

den Veränderung der Abscheidungsmorphologie. Besonders im Grenzbereich der beiden Morphologien kann es zu Unregelmäßigkeiten während der Abscheidung kommen. Bei dem in Abbildung 6.10, S. 94 gezeigten Strom-/Spannungsverlauf kommt es während der Abscheidung zu einer Reduzierung der Stromdichte. Das Wachstum geht von dendritischem zu whiskerartigem Wachstum über, wie die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.22a-e zeigen. Die Abnahme der Stromdichte (Abb. 6.22f) führt dazu, dass sich die Kontaktfläche während der Metallabscheidung nicht weiter vergrößert (Whiskerwachstum).

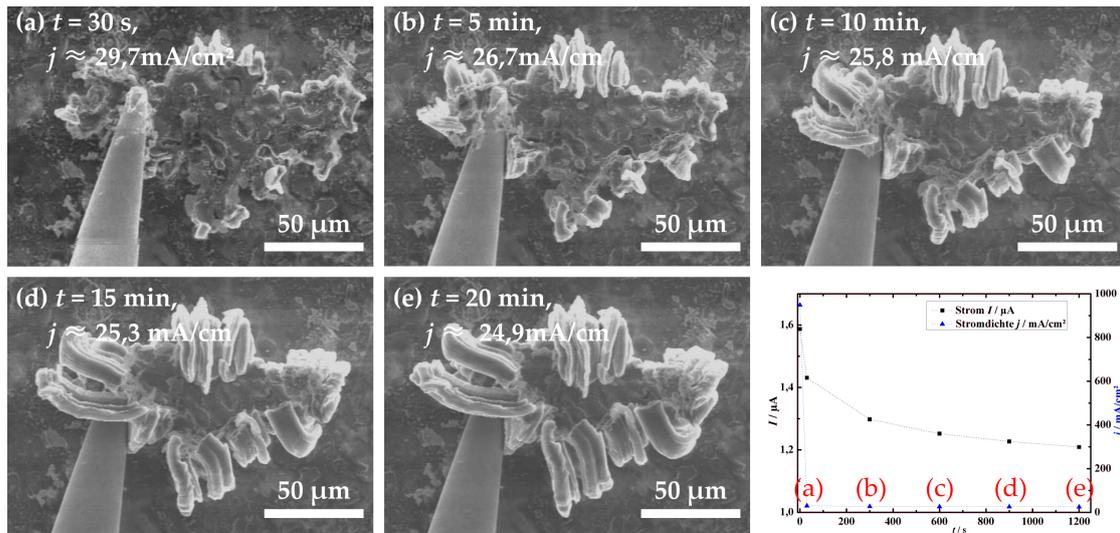


Abbildung 6.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Abscheidungsmorphologie die von dendritischem zu whiskerartigem Wachstum übergeht. Zum Startzeitpunkt lag die Stromdichte bei etwa 896 mA/cm^2 , durch die deutliche Vergrößerung der Kontaktfläche in den ersten 30s (a: dendritisches Wachstum) und der Abnahme des Stroms, fiel die Stromdichte auf etwa 30 mA/cm^2 ab und es kam weiterhin zu einem Whiskerwachstum (vertikal) (b-e: Whiskerwachstum). In der Auftragung ist der Abfall des Stroms und die Abnahme der Stromdichte in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen (LLTZO_AL06:P5-01).

6.2.2 Morphologieunterschiede bei Temperaturveränderungen

Der Einfluss der Temperatur auf den Strom-/Spannungsverlauf während der Metallabscheidung wurde bereits in Kapitel 6.1.4 aufgezeigt. Darüber hinaus wird im Folgenden der Temperatureinfluss auf die Abscheidungsmorphologie erörtert.

Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.23 zeigen unterschiedliche Morphologien, die bei erhöhten Temperaturen beobachtet wurden. Die angegebenen Temperaturen von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sind die an der Heizung eingestellten Werte. Die Temperatur an der Festelektrolytoberfläche ist auf Grund des Temperaturgradienten niedriger. Eine

genaue Temperaturbestimmung an der Elektrolytoberfläche ist mit dem verwendeten Messaufbau bislang nicht möglich. Die HREM-Aufnahmen zeigen, dass ab Temperaturen oberhalb von 200 °C geschmolzenes Lithium abgeschieden wird. Der Schmelzpunkt von Lithium liegt bei 180 °C, so dass von einer Differenz von etwa 20 °C bis 30 °C zwischen angegebener und tatsächlicher Temperatur ausgegangen werden kann. Die Unterschiede zur Metallabscheidung bei Raumtemperatur werden beim Vergleich der digitalen Aufnahmen der in Abbildung 6.23 gezeigten HREM-Aufnahmen deutlich. In Tabelle 11.2, S. 172 im Anhang sind die auf der DVD gezeigten Videos zusammengefasst.

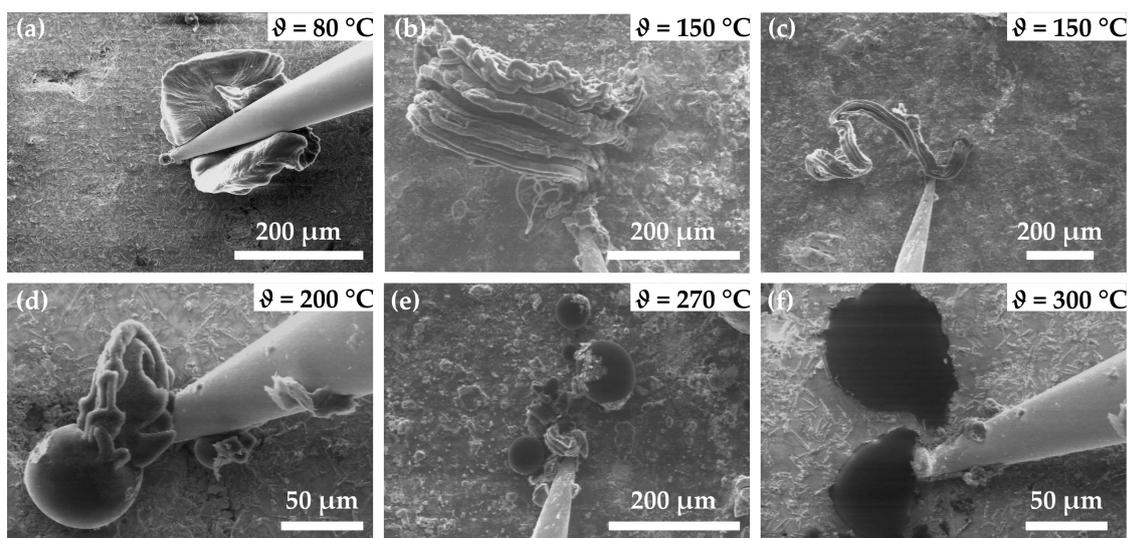


Abbildung 6.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Lithiummetallabscheidungen bei verschiedenen Temperaturen (a) $\vartheta \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$ (LLTZO_AL08:P9 s. Anhang 11.2: Video_05); (b) $\vartheta \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (LLTZO_AL06:P7); (c) $\vartheta \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (LLTZO_AL06:P8 s. Anhang 11.2: Video_06); (d) $\vartheta \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ (LLTZO_AL08:P9); (e) $\vartheta \approx 270 \text{ }^\circ\text{C}$ (LLTZO_AL06:P9, s. Anhang 11.2: Video_07); (f) $\vartheta \approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$ (LLTZO_AL08:P10, s. Anhang 11.2: Video_08).

Die schnellere Metallabscheidung lässt sich durch die Erhöhung der Leitfähigkeit des Festelektrolytmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur erklären. Der Stromfluss ist erhöht, so dass die Lithiumionenkonzentration an der Elektrodengrenzfläche größer ist, als bei Raumtemperatur. Bei Temperaturen an der Festelektrolytoberfläche, die unterhalb des Schmelzpunktes von Lithium liegen, unterscheidet sich die Morphologie kaum von der bei Raumtemperatur beobachteten. Sobald jedoch der Schmelzpunkt von Lithium erreicht ist, kommt es zur Abscheidung von geschmolzenem Lithium. Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.23d-f zeigen das tropfenförmig abgeschiedene, geschmolzene Lithium. Deutlich wird die Veränderung der Abscheidung bei der Betrachtung der digitalen Aufnahmen (s. Tabelle 11.2, S. 172).

Die in Abbildung 6.24a,c und e gezeigten Metallabscheidungen wurden ebenfalls bei

erhöhten Temperaturen erreicht. Nach Beendigung der Metallabscheidung wurden die Proben auf 30 °C abgekühlt. Die HREM-Aufnahmen (Abbildung 6.24b,d und f) zeigen die jeweiligen Morphologien der Metallabscheidung nach dem Abkühlen.

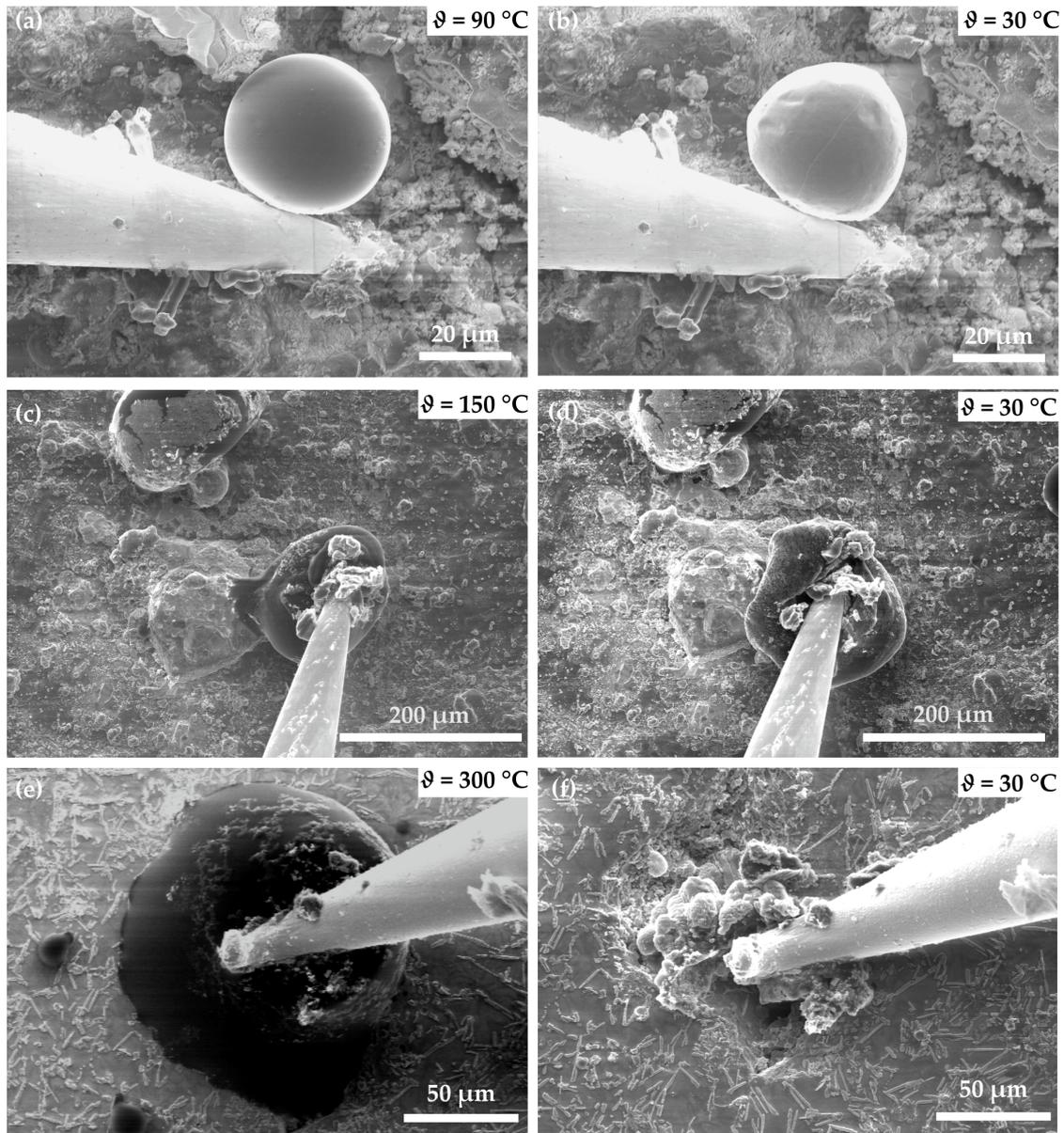


Abbildung 6.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der tropfenförmigen Lithiummetallabscheidung. (a) $\vartheta \approx 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (LLTZO_04:P2); (c) $\vartheta \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (LLTZO_AL06:P9); (e) $\vartheta \approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$ (LLTZO_AL08:P10); (b),(d),(f) nach Abkühlen auf Raumtemperatur (30 °C).

Die Aufnahmen zeigen, dass das geschmolzene Lithium erstarrt, sobald die Temperatur wieder unterhalb des Schmelzpunktes abgesenkt wird. Dabei verändert sich die

Morphologie der Metallabscheidung. Das Volumen der Abscheidung nimmt ab und die Tropfenform geht verloren. Es zeigt sich, dass auch nach dem Abkühlen die metallische Abscheidung kompakter ist, als bei der dendritischen oder whiskerartigen Morphologie. Die Beeinflussung der Temperatur auf die Morphologie der Metallabscheidung wurde mit den hier gezeigten Ergebnissen verdeutlicht. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des verwendeten Festelektrolytmaterials wird an Hand der Ergebnisse aus den impedanzspektroskopischen Messungen in Kapitel 6.5.5 diskutiert.

6.2.3 Morphologieunterschiede auf Grund verschiedener Festelektrolyteigenschaften

Die gezeigten Abscheidungsmorphologien (Dendrit, Whisker), konnten mit verschiedenen Rahmenparametern (Stromdichte, Temperatur) während der Abscheidung realisiert werden. Im Unterschied zu den vorangegangenen Ausführungen wird in diesem Kapitel der Zusammenhang zwischen Metallabscheidung und Materialsynthese aufgezeigt. Die materialspezifischen Eigenschaften der Festelektrolytmaterialien und die physikalische Präparation der Oberfläche vor der Metallabscheidung können die Morphologie ebenfalls beeinflussen. Darüber hinaus kann durch die Präparation der Elektrolytoberfläche Einfluss auf die Orientierung der Metallabscheidung ausgeübt werden. Gezeigt wird die Abscheidung von metallischem Lithium auf unterschiedlichen Festelektrolytmaterialien (Polykristallin Kap. 6.2.3.1; Dünnschicht Kap. 6.2.3.2; Glaskeramik Kap. 6.2.3.3).

6.2.3.1 Abscheidungen auf polykristallinen Festelektrolyttabletten

Voraussetzung für die Abscheidung von metallischem Lithium ist, dass das Elektrolytmaterial an der Kontaktstelle der Mikroelektrode eine ausreichende Lithiumionenleitfähigkeit aufweist. Die eingesetzten polykristallinen Festelektrolytmaterialien (LLTZO, LLZO, LLTO) weisen in der Zusammensetzung Inhomogenitäten auf (s. Kap. 4.4.1, S. 68).

Der Einsatz der Mikroelektroden ermöglicht eine Kontaktierung unterschiedlicher Positionen auf dem Festelektrolyt, dadurch konnte beobachtet werden, dass die Inhomogenitäten auf der Elektrolytoberfläche zu variierenden Lithiumionenleitfähigkeiten führen. Bei der Kontaktierung vereinzelter Inhomogenitäten konnte nur eine geringe Leitfähigkeit bestimmt werden, so dass keine Abscheidung von metallischem Lithium beobachtet werden konnte. An Hand der HREM-Aufnahmen lässt sich allerdings keine Aussage über die Art der Inhomogenitäten treffen. Die Materialanalyse mittels EDX-Untersuchungen hat gezeigt, dass Einschlüsse verschiedener Materialien vorhanden sein können (s. Abb. 4.13, S. 70). Bei den Einschlüssen handelt es sich zumeist um Ausgangsprodukte (Li_2CO_3) oder Dotierungsmaterialien (Al_2O_3). In Abbildung 6.25 sind HREM-Aufnahmen einer polierten Oberfläche von polykristallinen

LLZO-Festelektrolyttabletten gezeigt. Die Aufnahmen verdeutlichen die Inhomogenitäten, die an der Probenoberfläche auftreten können, entscheidend für die weitere Betrachtung der Metallabscheidung ist allerdings die Präparation der Elektrolytoberfläche. Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse beziehen sich auf Festelektrolyttabletten, deren Oberfläche nicht weiter behandelt wurde (unbehandelte Oberfläche), oder in verschiedenen Arbeitsschritten poliert wurde (polierte Oberfläche), oder durch Sägen der Tabletten erzielt wurde (Sägefläche). Aufgezeigt wurden die physikalischen Unterschiede der unbehandelten und polierten Oberflächenstrukturen, sowie der Sägeflächen bereits in Kapitel 4.2, S. 65.

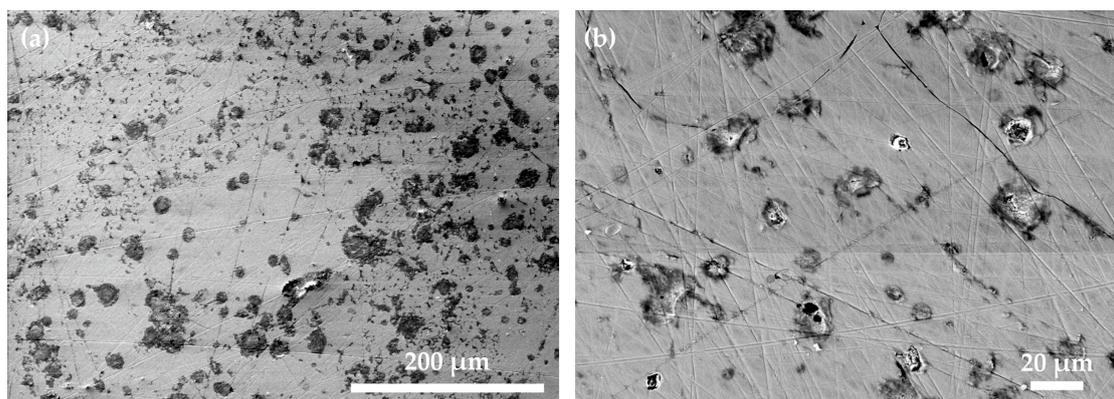


Abbildung 6.25: HREM-Aufnahmen von polierten LLZO Festelektrolyttabletten, die Inhomogenitäten an der Oberfläche zeigen. (a) LLZO_04; (b) LLZO_03

Ein Vergleich der HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.25 und 6.26 verdeutlicht den Unterschied einer polierten und unbehandelten Oberfläche. Die unbehandelte Oberfläche der synthetisierten polykristallinen Festelektrolyte zeigt einen Pulvercharakter (Abb. 6.26). Durch die Politur der Tablette wird eine ebenmäßige Oberfläche erreicht.

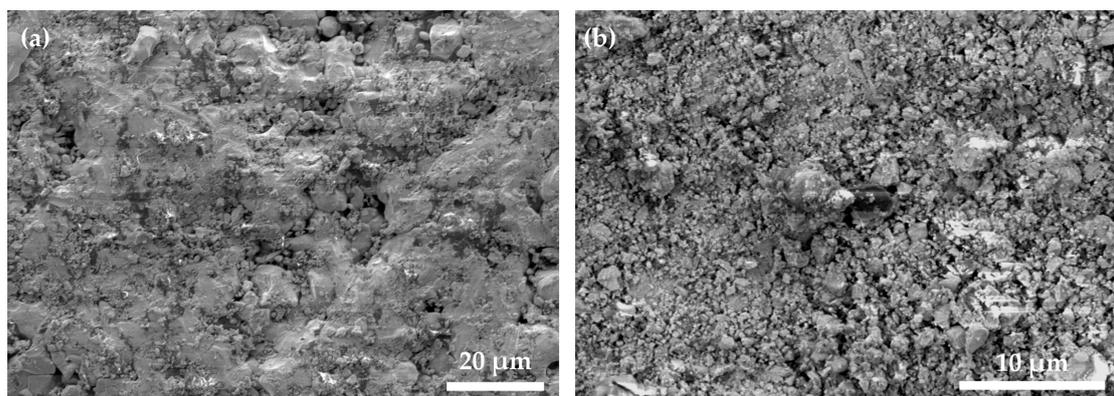


Abbildung 6.26: HREM-Aufnahmen von unbehandelten, polykristallinen Festelektrolyttabletten. (a) LLTZO_AL04 (b) LLTZO_AL05

Sowohl die Oberflächenstruktur, als auch die Materialeinschlüsse haben einen Einfluss auf die Ausdehnung der Metallabscheidung. Die Unterscheidung Whisker und Dendrit ist wie bereits gezeigt abhängig von der erreichten Stromdichte. Da die Stromdichte an der Mikroelektrodenkontaktfläche abhängig von der Lithiumionenleitfähigkeit ist, hat die Präparation des Elektrolytmaterials einen direkten Einfluss auf die Morphologie. Auf Grund der Leitfähigkeitsunterschiede im polykristallinen Material kann es zu unterschiedlichen Abscheidungsmorphologien kommen.

Die HREM-Aufnahme einer Metallabscheidung mit whiskerartiger Morphologie zeigt, dass sich die Keimbildungspunkte der Lithiumwhisker an vereinzelt Stellen des Elektrolytmaterials rund um die Kontaktstelle der Mikroelektrode ausbilden (s. Abb. 6.27b).

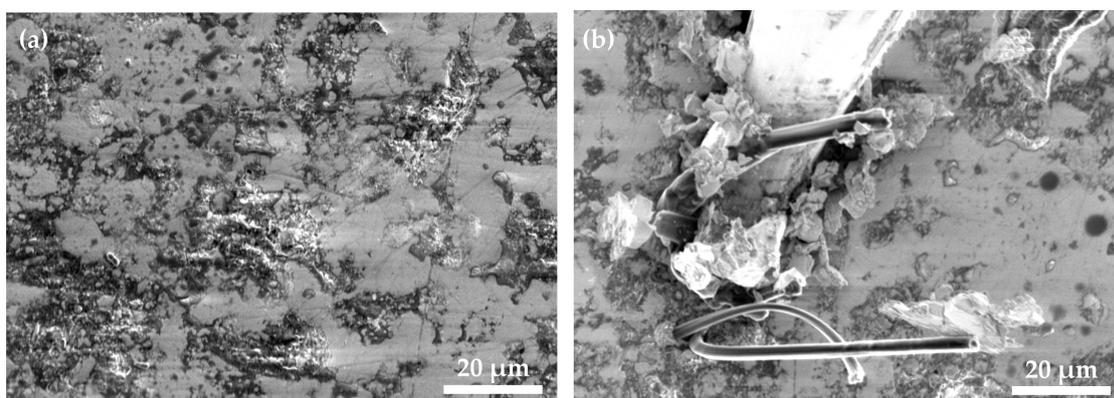


Abbildung 6.27: (a) HREM-Aufnahme einer polierten LLTZO-Tablette mit Einschlüssen; (b) HREM-Aufnahme einer Lithiummetallabscheidung mit whiskerartiger Morphologie (LLTZO_AL09:P3).

Die Ausbildung von Whiskern an mehreren Positionen deutet auf die unterschiedlichen Leitfähigkeiten des Materials hin. Zwischen Gegenelektrode und Mikroelektrode muss es zu einem ausreichenden Fluss der Lithiumionen kommen, um eine Metallabscheidung beobachten zu können. Wird mit der Mikroelektrode eine nichtleitende Oberflächenposition kontaktiert (z.B. Li_2CO_3 oder Al_2O_3 Einschlüsse), lässt sich keine Lithiummetallabscheidung beobachten.

Bei unbehandelten Festelektrolytproben ist die Oberfläche der Tablette mit Pulverrückständen bedeckt, daher kann die Kontaktierung des Elektrolyten mit der Mikroelektrode zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Die Metallabscheidung wächst nur sehr begrenzt an der Kontaktfläche der Mikroelektrode, wie in Abbildung 6.28 zu sehen. Die Pulverrückstände haben nur eine begrenzte Leitfähigkeit und verhindern eine laterale Ausdehnung der Metallabscheidung. Darüber hinaus wird die Kontaktierung der Mikroelektrode auf der Elektrolytoberfläche von den Rückständen beeinflusst, so dass nur eine geringe Stromdichte erreicht werden kann.

Der Einfluss der Oberflächenpräparation auf die Ausdehnung der Metallabscheidung zeigt sich bei der weiteren Betrachtung. Die gesägten und polierten Oberflächen zeigen eine homogenere und vor allen Dingen reproduzierbare Oberfläche. Der Fluss der

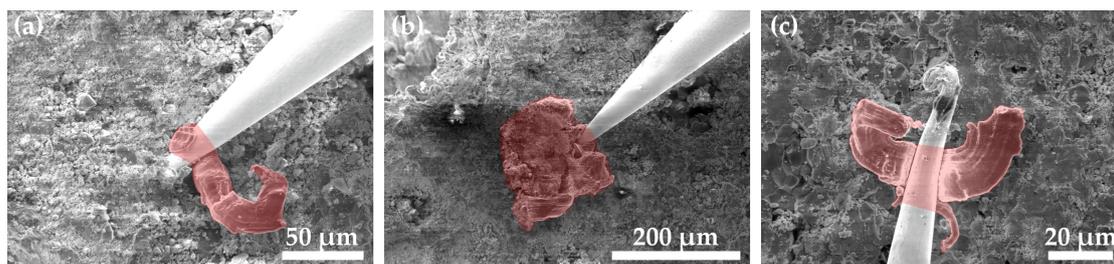


Abbildung 6.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Metallabscheidungen auf unbehandelten Tablettenoberfläche. In den HREM-Aufnahmen sind die Lithiummetallabscheidungen rot markiert (a) LLTZO_04:P1; (b) LLTZO_04:P5; (c) LLTZO_05:P2.

Lithiumionen wird nicht nur durch nicht lithiumionenleitende Materialeinschlüsse beeinflusst, sondern auch durch Materialeigenschaften wie die Korn- oder Korngrenzleitfähigkeit. Bei der Verwendung von Sägeflächen als Festelektrolytoberflächen konnte eine Richtungsorientierung beobachtet werden, die eine unterschiedliche Korn- und Korngrenzleitfähigkeit für die polykristallinen Elektrolytmaterialien nahe legt. Metallabscheidungen auf Tabletten, deren Sägefläche nicht weiter behandelt wurden, zeigen häufig eine bevorzugte Abscheidungsorientierung entlang der Korngrenzen. In Abbildung 6.29 sind HREM-Aufnahmen dendritischer Metallabscheidungen gezeigt, bei denen eine richtungsorientierte Ausdehnung beobachtet werden konnte.

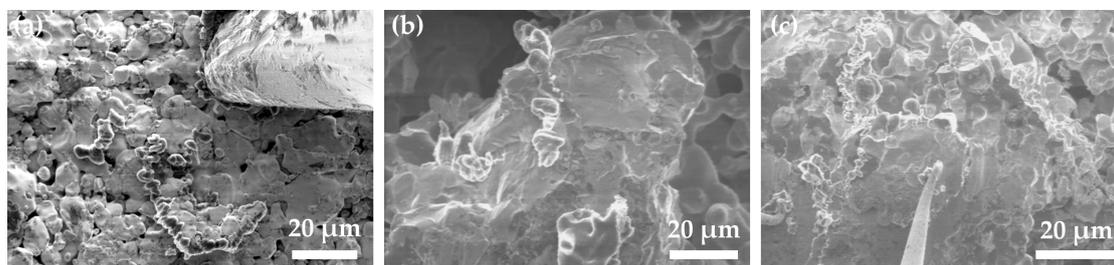


Abbildung 6.29: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dendritischer Lithiummetallabscheidungen entlang von Korngrenzen, beobachtet bei gesägten Tablettenoberflächen verschiedener Festelektrolytmaterialien. (a) LLTZO_AL03:P12; (b) LLTZO_04:P4; (c) LLTZO_04:P3

Eine ausschließliche Abscheidung an den Korngrenzen konnte allerdings nicht beobachtet werden. Die Untersuchung der Unterschiede der Leitfähigkeiten wird mit Hilfe der impedanzspektroskopischen Mikroelektrodenmessungen gezeigt (Kap. 6.5.2).

Die in Abbildung 6.30 zu sehenden HREM-Aufnahmen von gesägten Festelektrolytproben zeigen die Oberflächenstruktur von Tabletten ähnlicher Materialzusammensetzung. Durch verschiedene Verdichtungen (Pressverfahren) des Materials wurden unterschiedliche Volumenstrukturen erhalten.

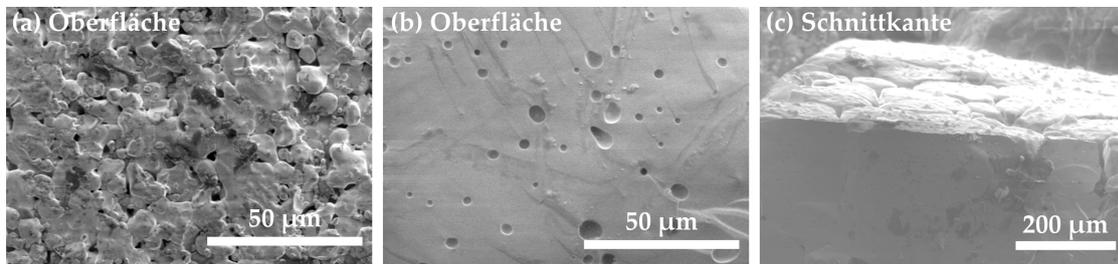


Abbildung 6.30: (a) und (b) HREM-Aufnahmen gesägter Tablettenoberflächen von unterschiedlichen, polykristallinen Festelektrolyten (LLTZO_AL02; LLTZO_AL07); (c) HREM-Aufnahme der Sägekante einer polykristallinen LLTZO Tablette (LLTZO_AL07).

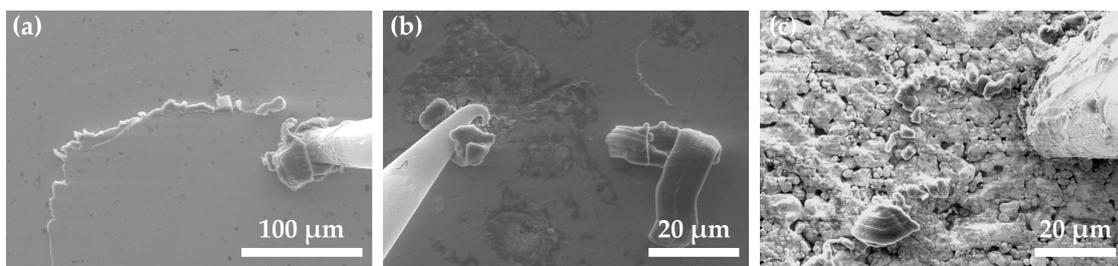


Abbildung 6.31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der lateralen Ausdehnung verschiedener Metallabscheidungen auf polierten (a) LLZO_01:P9, (b) LLLZO_04:P4 und gesägten (c) LLTZO_01:P6 Tablettenoberflächen.

Es konnten lateral ausgeprägte Lithiummetallabscheidungen (Dendriten) beobachtet werden, wie in Abbildung 6.31 zu sehen. Unterschiede in der lateralen Ausdehnung der Metallabscheidung ergeben sich auch aus den Volumeneigenschaften des polykristallinen Materials. Die mit unterschiedlichen Pressverfahren hergestellten Tabletten zeigen eine unterschiedliche Porosität des Volumenmaterials. Festzustellen ist, dass der Unterschied zwischen uniaxial und isostatisch verpressten Tabletten nur minimal ist und keine Auswirkungen auf die Metallabscheidung hat. Die mittels SPS verpressten Proben zeigen ein deutlich kompakteres Volumenmaterial. Die Unterschiede in der Leitfähigkeit zeigen die impedanzspektroskopischen Messungen, die in Kapitel 6.5.2 diskutiert werden.

Die Verwendung eines möglichst kompakten Festelektrolytmaterials mit einer gleichmäßigen Oberfläche ist für die Metallabscheidung von Vorteil, damit sich über die Elektrodenkontaktfläche und den Strom eine gezielte Stromdichte einstellen lässt. Ein kompaktes Volumenmaterial in Kombination mit einer ebenen Oberflächenstruktur ermöglicht es eine gezielte Morphologie während der Metallabscheidung zu erreichen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sowohl die Präparation der Materialien, als auch die Einstellung der Rahmenparameter für die Kontrolle der Morphologie des Metallwachstums von Bedeutung sind.

Eine Politur der Oberfläche des Materials kann die Materialeigenschaften jedoch auch hinsichtlich der Lithiumionenleitfähigkeit beeinflussen, wie im Folgenden gezeigt. Ein weiteres Phänomen das bei der Abscheidung von metallischem Lithium auf polykristallinen Proben beobachtet werden konnte, ist das Aufbrechen der Festelektrolytoberfläche während der Abscheidung (Abb. 6.32).

Die HREM-Aufnahmen zeigen eine Abscheidung von metallischem Lithium unterhalb einer Oberflächenschicht. Die Volumenausdehnung der Metallabscheidung hat die Oberfläche des Elektrolytmaterials zum Aufbrechen gebracht. Vermehrt wurde diese Metallabscheidung (Volumenausdehnung) unterhalb einer Oberflächenschicht bei polierten Festelektrolytproben beobachtet. Die Bruchkanten gehen dabei zumeist von strukturellen Inhomogenitäten an der Oberfläche aus.

Die bei der Lagerung und anscheinend auch während der Politur entstehende Oberflächenschicht besitzt eine geringere Lithiumionenleitfähigkeit als das Volumenmaterial der Festelektrolyte. Bei den Abreaktionsprodukten an der Oberfläche handelt es sich meist um Lithiumcarbonatverbindungen. An Hand von EDX-Aufnahmen (s. Abb. 4.14, S. 70) konnte gezeigt werden, dass es an der Oberfläche zu einer Anreicherung von Kohlenstoff und Sauerstoff gekommen ist.

Mit einer Mikroelektrode besteht allerdings die Möglichkeit lithiumionenleitende Oberflächenpositionen zu kontaktieren. So kann es zur Abscheidung von metallischem Lithium unterhalb der nichtleitenden Oberflächenschicht kommen, wie in Abbildung 6.33 gezeigt. Die digitale Aufnahme der Abscheidung ist auf der DVD im Anhang zu finden (s. Tab. 11.2: Video_09:LLZO_04:P8).

Mit ex situ-HREM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es sich tatsächlich um eine Metallabscheidung unterhalb der Festelektrolytoberfläche handelt. Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.34 zeigen deutlich, dass eine etwa 500 nm dicke Schicht

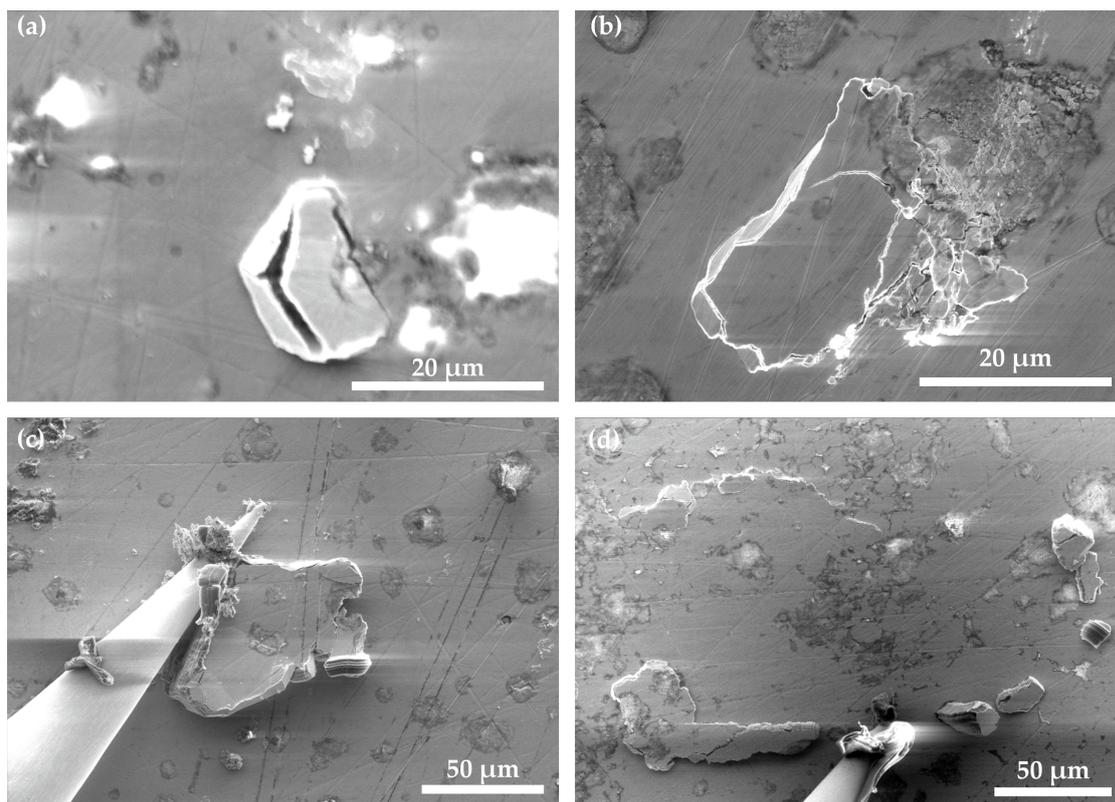


Abbildung 6.32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von aufgebrochenen Festelektrolytoberflächen. (a) LLZO_02:P9; (b) LLZO_03:P6; (c) LLZO_04:P8; (d) LLZO_03:P9.

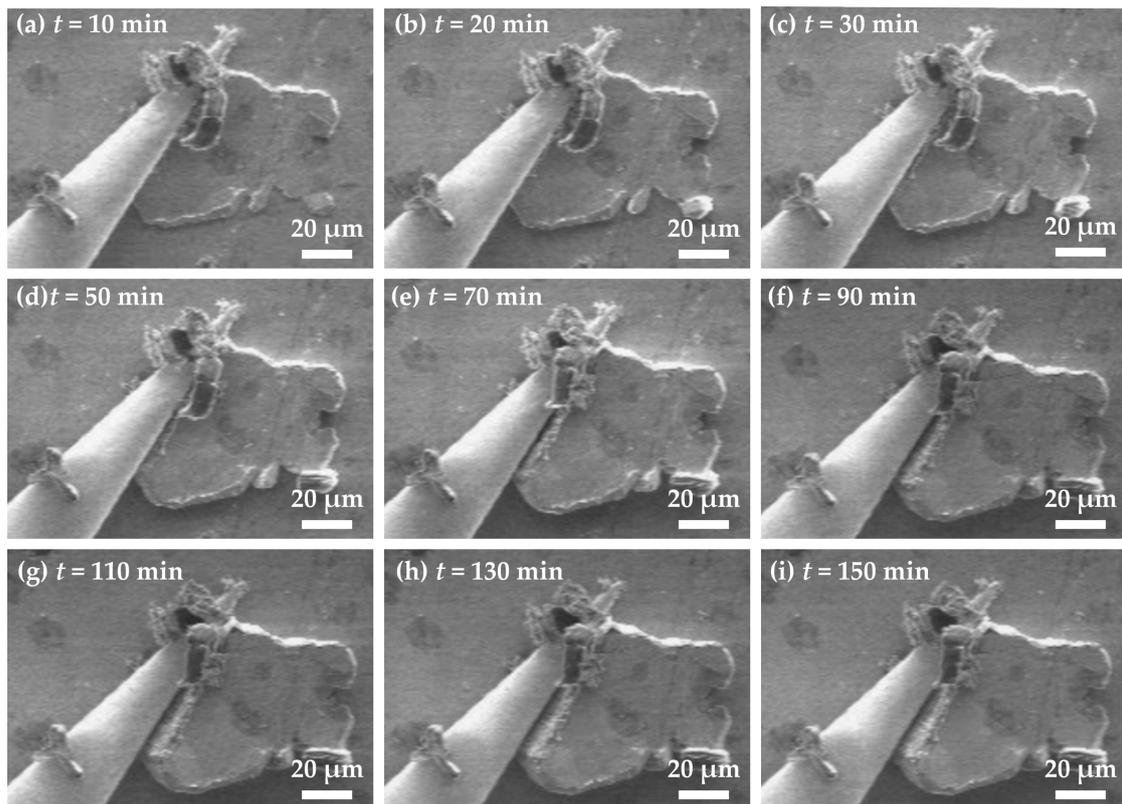


Abbildung 6.33: Zeitliche Abfolge von HREM-Aufnahmen einer Lithiummetallabscheidung unterhalb einer Oberflächenschicht des Festelektrolyten (s. Anhang 11.2: Video_09:LLZO_04:P8).

infolge der Volumenausdehnung des metallischen Lithiums abgehoben wurde.

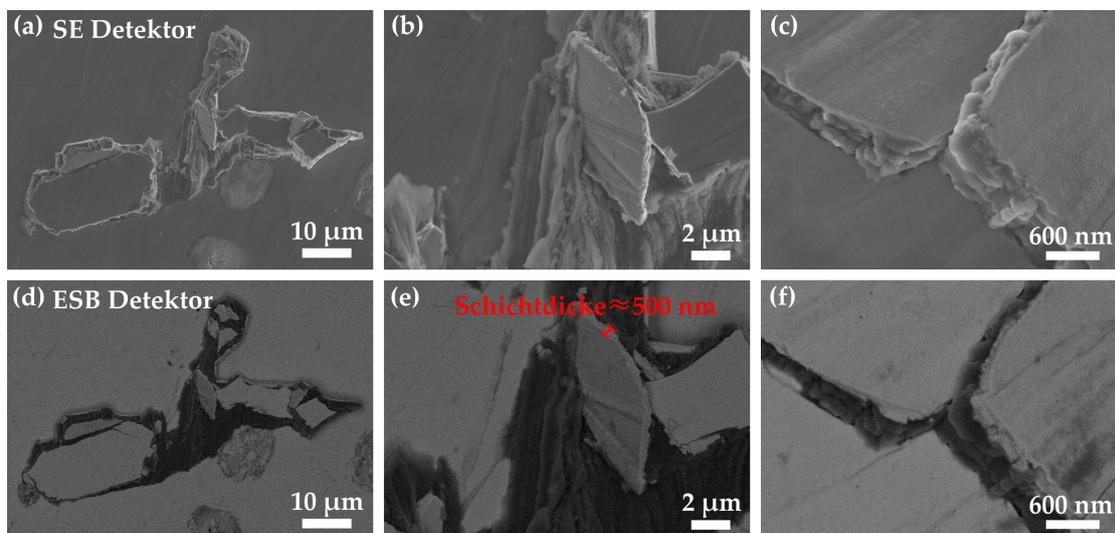


Abbildung 6.34: Ex situ-HREM-Aufnahmen einer, durch die Lithiummetallabscheidung abgehobenen, oberflächlichen Elektrolytschicht (LLZO_03:P9). (a)-(c) mit SE Detektor aufgenommen, (d)-(f) mit ESB-Detektor aufgenommen. Die Dicke der abgehobenen Schicht beträgt etwa 500 nm.

Dieses Phänomen beschränkt sich jedoch nicht auf die polykristallinen Proben mit polierten Oberflächen. Sowohl die unbehandelten Proben, als auch die mittels Dünnschichttechnik hergestellten Proben zeigen dieses Verhalten, wie in Abbildung 6.35a zu sehen. Die Ausbreitung der Abscheidung unterhalb der Deckschicht beschränkt sich nicht auf die direkte Kontaktstelle der Mikroelektrode, sondern kann sich über 200 µm bis 300 µm erstrecken (Abb. 6.35b).

Der Einfluss der hohen Reaktivität des polykristallinen Festelektrolytmaterials auf die Morphologie der Metallabscheidung zeigt sich bei diesen Versuchen. Eine gezielte Verhinderung der Abscheidung von metallischem Lithium unterhalb der Elektrolytoberfläche war nicht möglich, ebenso war auch keine kontrollierte Abscheidung unterhalb einer Deckschicht möglich. Die Untersuchungen verdeutlichen, dass auch bei definierten Rahmenparametern während der Abscheidung ein kontrolliertes Metallwachstum kaum zu realisieren ist.

Die Problematik der Metallabscheidung unterhalb der Deckschicht zeigt sich auch bei den Versuchen zur Reversibilität der Metallabscheidung. Eine weitere Ausführung der Untersuchungen zum Aufbrechen der polykristallinen Festelektrolyte findet sich daher in Kapitel 6.3 und wird dort im Kontext der Reversibilität der Lithiummetallabscheidung diskutiert.

Bei der Metallauflösung war es möglich, die Deckschicht an der Position der Abscheidung abzuheben und die darunterliegende Elektrolytoberfläche freizulegen. Die HREM-Aufnahme in Abbildung 6.36a zeigt die freigelegte Elektrolytoberfläche, welche sich besonders gut für eine weitere Metallabscheidung eignet. Die unbehandelte Pro-

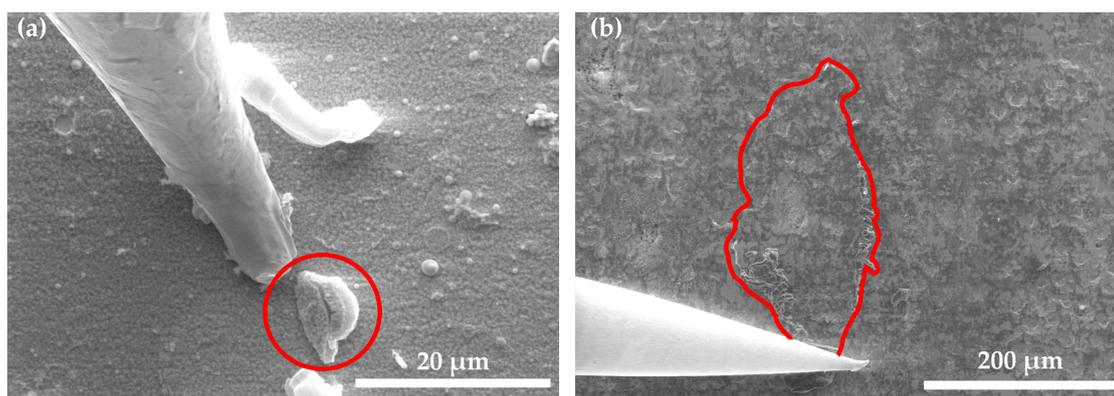


Abbildung 6.35: (a) HREM-Aufnahme einer durch die Lithiummetallabscheidung aufgebrochenen Oberfläche eines Dünnschichtelektrolyts (LBLTO_PLD_03:P10); (b) HREM-Aufnahme einer Lithiummetallabscheidung unterhalb einer Elektrolytdeckschicht, mit einer Größe von etwa $0,04 \text{ mm}^2$ (LLZO_05:P7).

benoberfläche besitzt eine, im Vergleich zu der umliegenden Probenoberfläche, erhöhte Lithiumionenleitfähigkeit. In Abbildung 6.36b zeigt sich, dass sich die erneute Metallabscheidung auf die freigelegte Elektrolytoberfläche beschränkt und keine weitere Ausdehnung stattfindet.

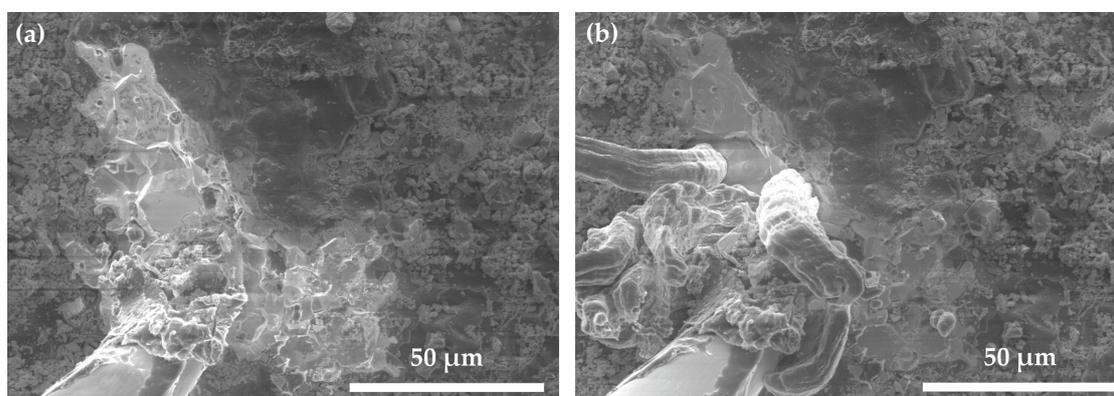


Abbildung 6.36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer erneuten Metallabscheidung auf der freigelegten Elektrolytoberfläche (LLTZO_04:P5).

Die Oberflächenstruktur ähnelt dabei den in Abbildung 6.30 zu sehenden Sägeflächen. Die gezeigten Versuche zur Morphologie der Lithiummetallabscheidung verdeutlichen, dass sich die Aluminium-dotierten LLTZO-Festelektrolyte am Besten eignen, um eine kontrollierbare Ausdehnung der Metallabscheidung zu realisieren. Sowohl die einfach verdichteten Tabletten (uniaxial/isostatisch), als auch die mittels SPS verdichteten besitzen ein kompaktes Volumenmaterial.

In allen Fällen muss allerdings darauf geachtet werden, dass das Elektrolytmaterial kei-

ne langen Lagerungszeiten aufweist, da die Ausbildung einer lithiumcarbonathaltigen Oberflächenschicht unkontrollierbare Auswirkungen auf die Metallabscheidung hat. Die Metallabscheidung unterhalb einer solchen Oberflächenschicht führt zum Aufbrechen des Elektrolyten und kann zum Kontaktverlust führen.

6.2.3.2 Abscheidungen auf polykristallinen Dünnschichtelektrolyten

Die Dünnschichtelektrolyte besitzen eine andere Oberflächenstruktur als die verwendeten Tabletten. Die Struktur ist gleichmäßiger und besteht aus einzelnen Körnern, wie die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.37 verdeutlichen. Das Wachstum der lateralen Metallabscheidung findet bevorzugt entlang der Korngrenzen statt, ähnlich wie bei den beobachteten Abscheidungen an Sägeflächen (siehe Abb. 6.29).

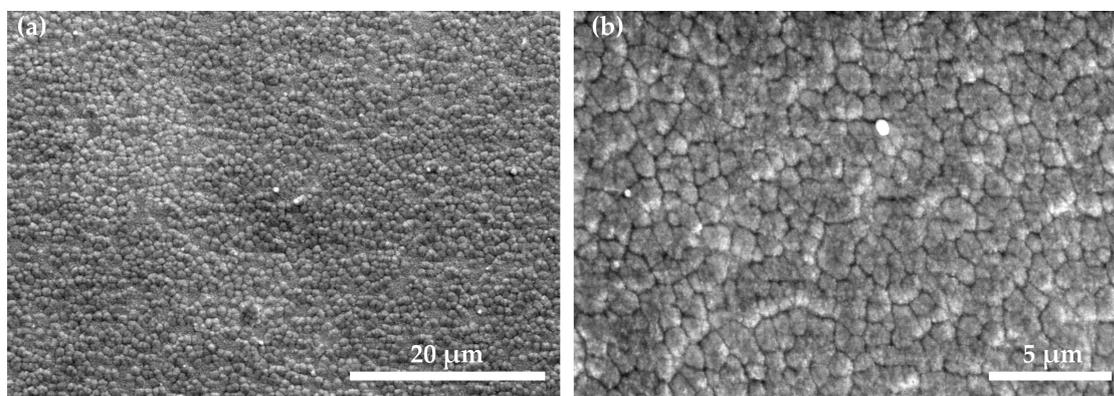


Abbildung 6.37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines Dünnschichtelektrolyten (LBLTO_PLD_01).

Während der kathodischen Lithiummetallabscheidung kann an den Dünnschichtelektrolyten nur eine geringere Stromdichte erreicht werden, auf Grund der schlechteren Lithiumionenleitfähigkeit. Bei der Abscheidung wurden hauptsächlich Whisker bzw. Whiskerbündel beobachtet. In Abbildung 6.38 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Abscheidungen zu sehen. Die digitale Wiedergabe der Metallabscheidung in Abbildung 6.38a ist auf der DVD im Anhang zu finden (s. Anhang 11.2: Video_10:LBLTO_PLD_01:P1).

Die Dünnschichtelektrolyte eignen sich zur Untersuchung der Keimbildung, da auf Grund der geringeren Stromdichte das Metallwachstum nur langsam stattfindet. Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.39 zeigen den zeitlichen Verlauf der Metallabscheidung. Die digitale Aufnahme des Beginns der Abscheidung findet sich auf der DVD im Anhang (s. Anhang 11.2: Video_11:LBLTO_PLD_01:P1).

Die Präparation der Festelektrolyte mittels PLD-Technik führt zu einer homogenen Materialverteilung, nur wenige Einschlüsse oder strukturelle Inhomogenitäten sind zu beobachten. Die makroskopische Metallabscheidung kann daher eine gleichmäßigere

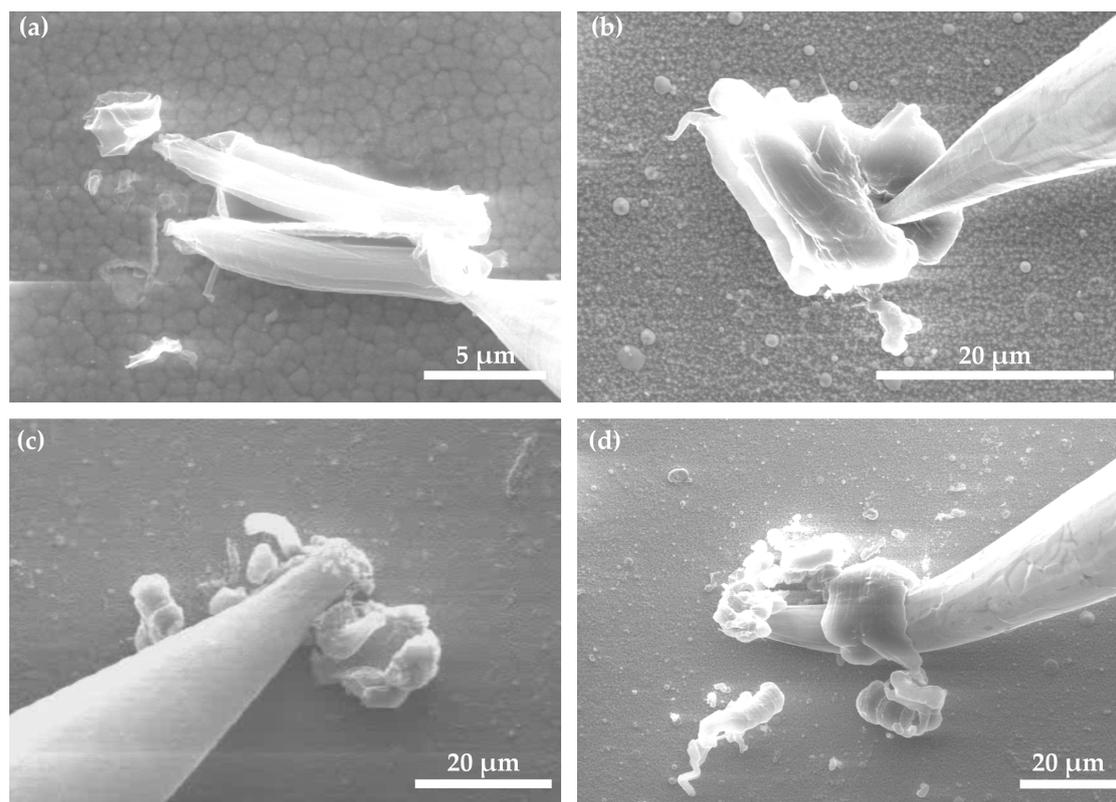


Abbildung 6.38: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Metallabscheidungen auf Dünnschichtelektrolyten. (a) LBLTO_PLD_01:P1 (s. Anhang 11.2: Video_10); (b) LBLTO_PLD_03:P2; (c) LBLTO_PLD_03:P7; (d) LBLTO_PLD_03:P12

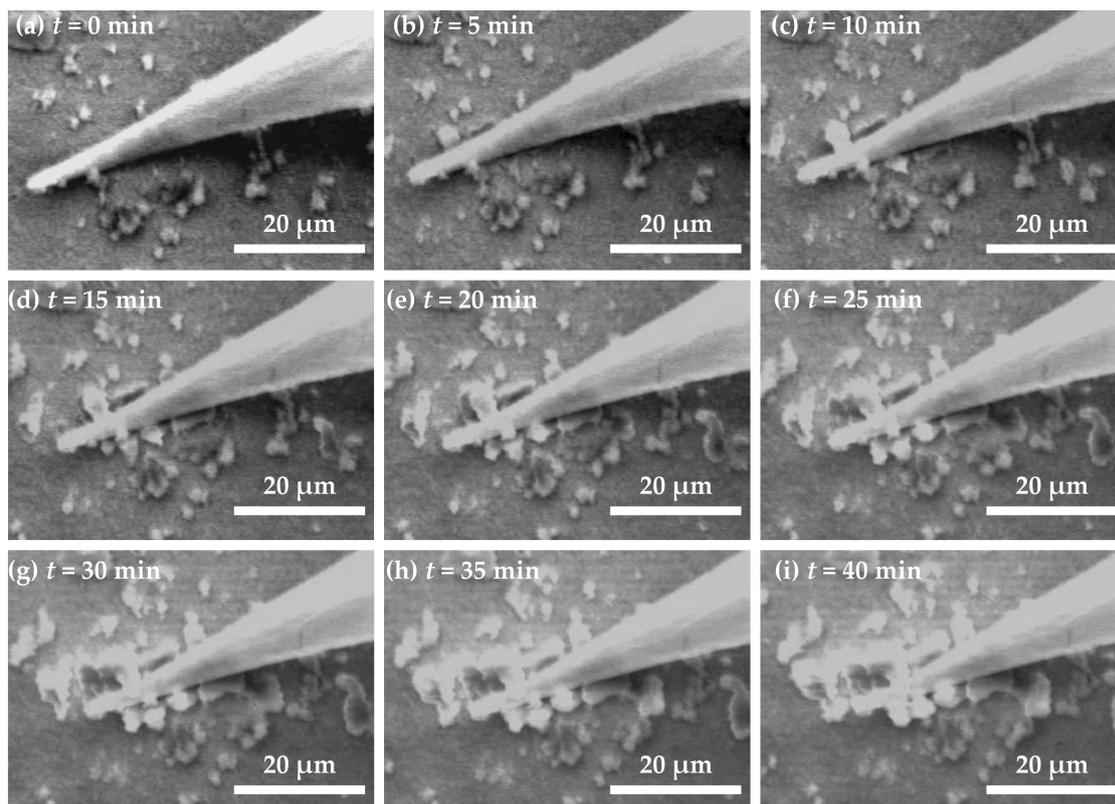


Abbildung 6.39: Zeitliche Abfolge der HREM-Aufnahmen einer Metallabscheidung auf einem polykristallinen Dünnelektrolyt (LBLTO_PLD_01:P1, s. Anhang 11.2: Video_11).

Morphologie und Ausdehnung der Abscheidung aufweisen. Die Lithiumionenleitfähigkeit der verwendeten Dünnschichten ist allerdings deutlich geringer als die der polykristallinen Tabletten, der Unterschied zeigt sich bei den impedanzspektroskopischen Messungen, die in Kapitel 6.5.2 diskutiert werden.

6.2.3.3 Abscheidungen auf Glaskeramik

Als weiteres Festelektrolytmaterial wurde eine germaniumhaltige Glaskeramik (Ohara) getestet. Die Instabilität des Elektrolytmaterials gegenüber Lithium ist bekannt, wie in Kapitel 2.2.2 erläutert. Die Experimente zur Metallabscheidung an diesem Material zeigen die Instabilität gegenüber Lithium deutlich. Die Veränderung des Festelektrolyten während der Abscheidung ist in den HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.40 zu erkennen. Die Morphologie der Metallabscheidung auf der Glaskeramik lässt sich nicht mit der Morphologie auf den polykristallinen Festelektrolyten vergleichen. Die digitale Aufnahme der in Abbildung 6.40a abgebildeten Abscheidung ist auf der DVD im Anhang zu finden (s. Anhang 11.2: Video_12:LAGP_01:P6).

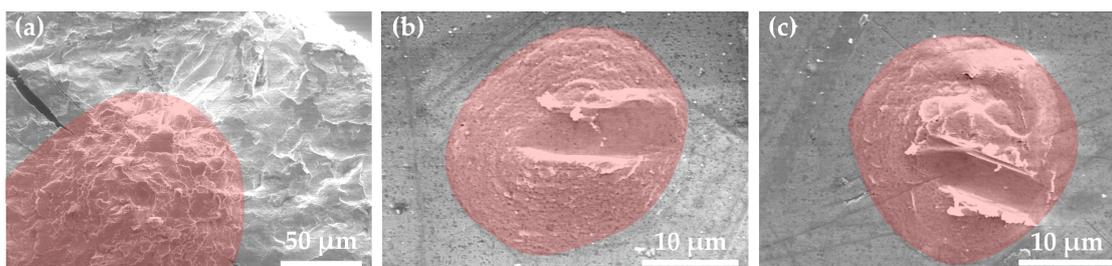


Abbildung 6.40: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Lithiummetallabscheidung (rot markiert) auf einer germaniumhaltigen Glaskeramik (LAGP, Ohara). (a) LAGP_01:P6 (s. Anhang 11.2: Video_12); (b) LAGP_01:P4; (c) LAGP_01:P5

Die Abscheidung hat oftmals zu einem Zerschneiden des Elektrolytmaterials geführt wie in Abbildung 6.41 zu sehen, daher konnten die in Abbildung 6.42 gezeigten ex situ-HREM-Aufnahmen der Festelektrolytoberfläche und des Elektrolytquerschnitts aufgenommen werden. Die Aufnahmen des Querschnitts zeigen, dass es zu einer Veränderung des glaskeramischen Materials an der Position der Abscheidung kommt. Das Volumenmaterial wird an der Kontaktstelle bis in eine Tiefe von 50 µm angegriffen. Die unterschiedlichen HREM-Detektoren (SE, SE Inlens, ESB) ermöglichen eine Abbildung der Materialveränderung (Abb. 6.42 und 6.43).

Abbildung 6.44a und c zeigen HREM-Aufnahmen von Metallabscheidungen welche bei den glaskeramischen Proben beobachtet werden konnten. Die in Abbildung 6.44b/d gezeigten HREM-Aufnahmen zeigen die Proben nach einer Lagerungsdauer von einem bzw. fünf Monaten an Luft.

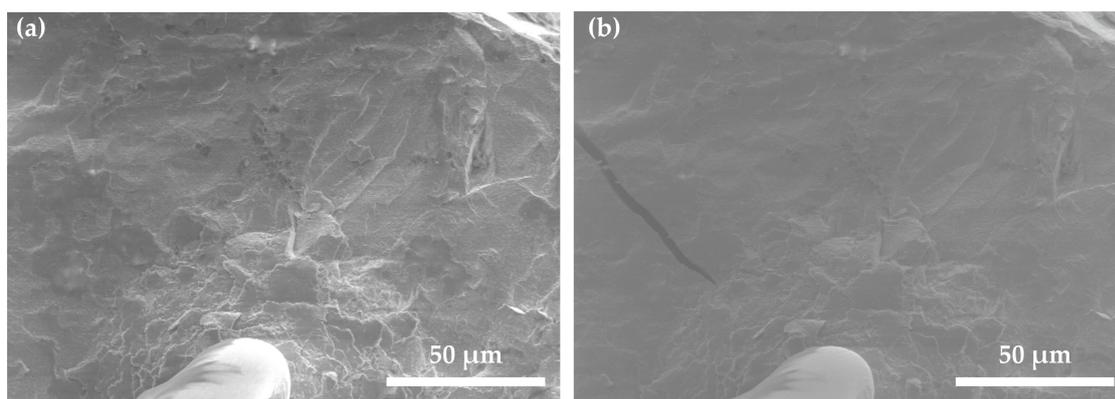


Abbildung 6.41: HREM-Aufnahmen einer Lithiummetallabscheidung auf einer germaniumhaltigen Glaskeramik (LAGP_02:P9), bei der die Elektrolytschicht aufgebrochen ist.

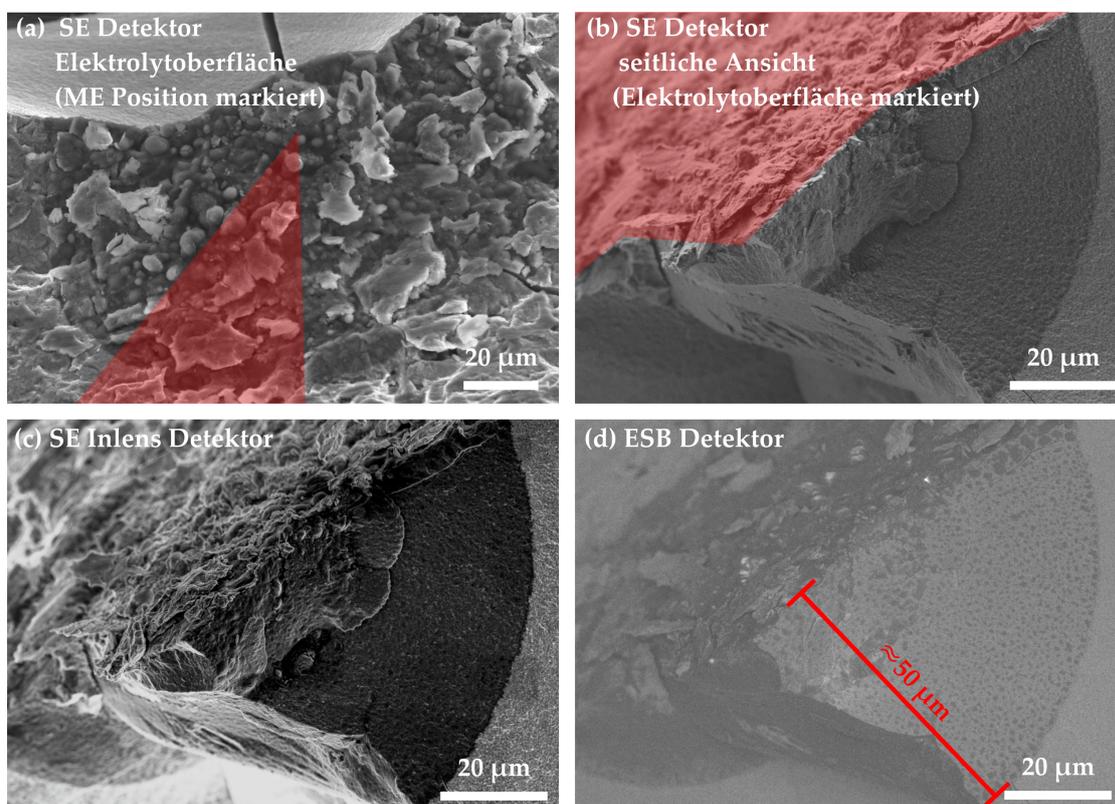


Abbildung 6.42: Ex situ-HREM-Aufnahmen der Elektrolytoberfläche und des Querschnitts an der Position der Mikroelektrode nach der Metallabscheidung (LAGP_01:P6). (a) SE-Detektor, Elektrolytoberfläche; Position der Mikroelektrode markiert (rot); (b) SE-Detektor, seitliche Ansicht des Querschnitts; Elektrolytoberfläche markiert (rot); (c) SE Inlens-Detektor; (d) ESB-Detektor.

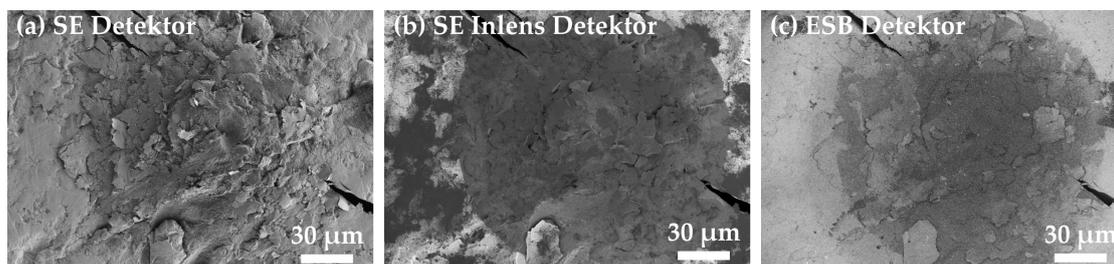


Abbildung 6.43: HREM-Aufnahmen einer Metallabscheidung auf dem glaskeramischen Elektrolytmaterial (LAGP_01:P6). (a) SE-Detektor; (b) SE Inlens-Detektor; (c) ESB-Detektor

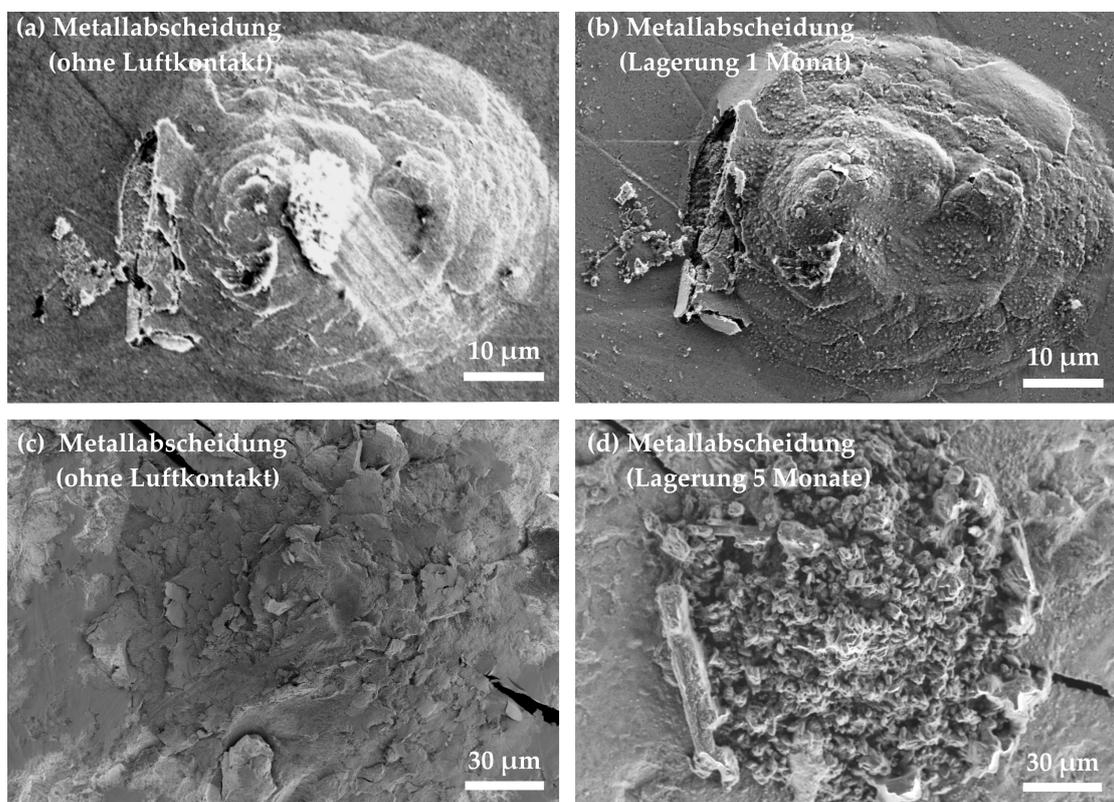


Abbildung 6.44: (a) und (c) HREM-Aufnahmen von Metallabscheidung direkt nach der Abscheidung; (b) HREM-Aufnahme nach einem Monat Lagerung an Luft (LAGP_02:P9); (d) HREM-Aufnahme nach fünf Monaten Lagerung an Luft (LAGP_01:P6).

Die HREM-Aufnahmen bilden die Lagerungseffekte an der Kontaktstelle ab. Die Alterung bewirkt eine Veränderung der Morphologie. Die veränderte Morphologie lässt sich auf die Abreaktion des, an dieser Stelle angereicherten, Lithiums zurückführen. Die EDX-Spektren (s. Abb. 4.15, S. 71) zeigen die Anreicherung von Kohlenstoff und Sauerstoff an dieser Stelle. Wahrscheinlich ist die Ausbildung von Li_2CO_3 an der Oberfläche, durch die Abreaktion des angereicherten Lithiums.

Die diskutierten Ergebnisse der Mikroelektrodenexperimente zeigen den Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die Morphologie der Metallabscheidung. Das Metallwachstum wird sowohl durch die Auswahl der Rahmenparameter, als auch durch die Präparation der Festelektrolyte beeinflusst. Die gewonnenen Informationen werden in Kapitel 7.1, S. 151 im Anwendungsbezug von Hochenergiebatterien mit Lithiummetallelektroden diskutiert.

6.2.4 Beeinflussung der Abscheidungsmorphologie durch den Elektronenstrahl des HREMs

Die bislang diskutierten Einflussgrößen, wie Stromdichte, Temperatur und Probenpräparation sind für den Anwendungsbezug von Lithiummetallelektroden entscheidend. Darüber hinaus kann bei dem hier verwendeten Messaufbau die Morphologie, bzw. Richtungsorientierung der Metallabscheidung durch den Elektronenstrahl des HREMs beeinflusst werden. Im Folgenden wird die gezielte Veränderung der Elektrolytoberfläche durch den Elektronenstrahl gezeigt, welche zu einer Beeinflussung der kathodischen Metallabscheidung an der Mikroelektrode führt.

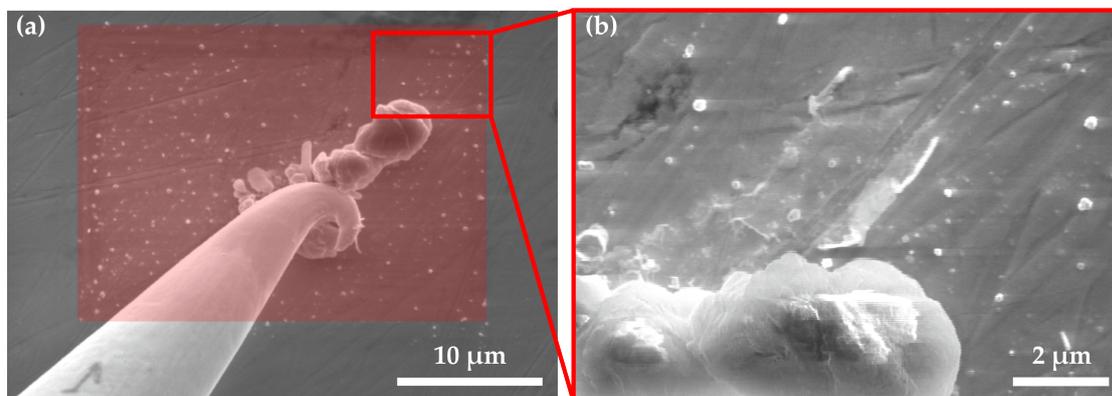


Abbildung 6.45: HREM-Aufnahme der Beeinflussung der Metallabscheidung durch den Elektronenstrahl. (a) Oberflächliche Reduzierung des Elektrolytmaterials und Ausbildung von Keimbildungspunkten im Fokus des Elektronenstrahls (rot markiert); (b) Fokussierung auf die durch den Elektronenstrahl reduzierten Stellen des Elektrolyts (LLZO_04:P3).

Diese methodische Beeinflussung der Experimente durch den Elektronenstrahl ist für

den möglichen kommerziellen Einsatz der untersuchten Komponenten nicht von Bedeutung. Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.45 zeigen eine durch den Elektronenstrahl beeinflusste Ausbreitungsrichtung der Metallabscheidung. Der Elektronenstrahl reduziert das Elektrolytmaterial an der Oberfläche, so dass Keimbildungspunkte entstehen. Das an der Mikroelektrode kathodisch abgeschiedene Lithium wächst bevorzugt an den bereits reduzierten Stellen weiter, somit wird eine richtungsorientierte Metallabscheidung durch den Elektronenstrahl ermöglicht. Die Reduktion der Oberfläche konnte ab einer Reduzierung des Scanbereichs des Rasterelektronenmikroskops auf $3,7 \times 2,9 \mu\text{m}$ beobachtet werden. Die in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Metallabscheidungen wurden mit einem minimalen Scanbereich von $22,2 \times 17,4 \mu\text{m}$ während der Abscheidung beobachtet. Bei den meisten rasterelektronenmikroskopischen Beobachtungen der Lithiummetallabscheidung wurde ein Scanbereich von $111 \times 87 \mu\text{m}$ gewählt. Eine Beeinflussung der Abscheidungsmorphologie durch den Elektronenstrahl ist daher auszuschließen.

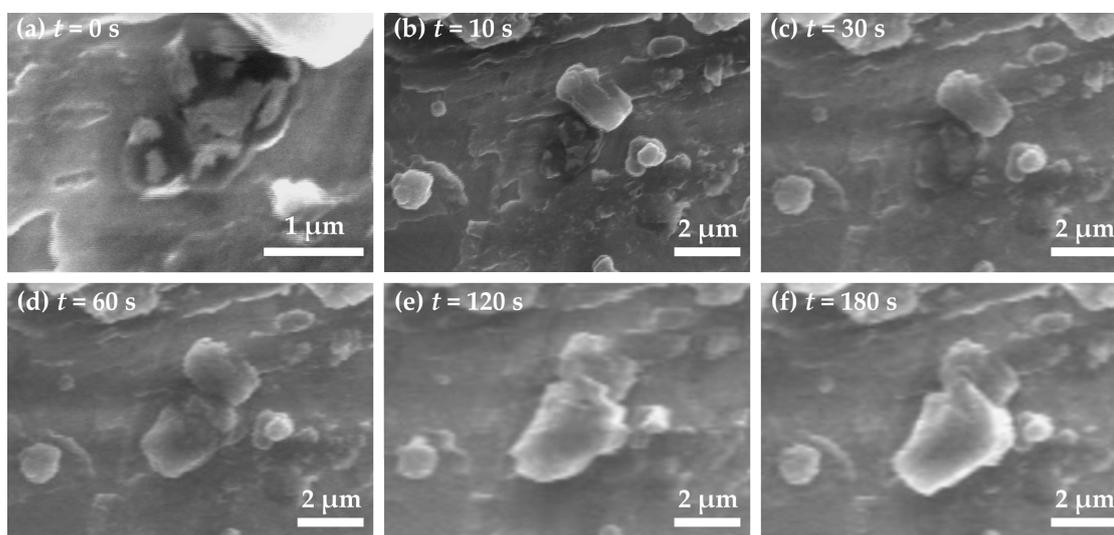


Abbildung 6.46: HREM-Aufnahme der Beeinflussung der Metallabscheidung durch den Elektronenstrahl (LLZO_04, s. Anhang 11.2: Video_13). (a) Oberflächliche Reduzierung des Elektrolytmaterials und Ausbildung des Keimbildungspunkts (Scanbereich $3,7 \times 2,9 \mu\text{m}$); (b)-(f) Zeitlicher Verlauf der kathodische Metallabscheidung an diesem Keimbildungspunkt (Scanbereich $5,6 \times 4,3 \mu\text{m}$)

Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.46 zeigen eine durch gezielte Fokussierung des Elektronenstrahls ausgelöste Lithiummetallabscheidung. Der Scanbereich wurde bei diesen Aufnahmen auf $3,7 \times 2,9 \mu\text{m}$ verkleinert, so dass eine Reduzierung der Oberfläche bewusst herbeigeführt wurde. Die HREM-Aufnahmen geben den zeitlichen Verlauf wieder, der auch auf der DVD im Anhang zu finden ist (s. Anhang 11.2: Video_13:LLZO_04).

6.3 Reversible Lithiummetallabscheidung

Eine gleichmäßige und möglichst planare Metallabscheidung war Ziel der vorangegangenen Experimente. Problematisch für die Anwendung von Metallelektroden ist nicht nur das Metallwachstum während der Abscheidung, sondern auch das anschließende Auflösen des kathodisch abgeschiedenen Lithiums.

Der Einsatz von Metallelektroden in sekundären Batterien ist nur sinnvoll, wenn das abgeschiedene Metall auch wieder rückstandslos aufgelöst werden kann. Im Folgenden werden daher Mikroelektrodenexperimente zur Reversibilität der Metallabscheidung diskutiert. Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.47b/d zeigen die Rückstände von metallischem Lithium nach einem Versuch der Zyklisierung der vorherigen Metallabscheidung (Abb. 6.47a/c).

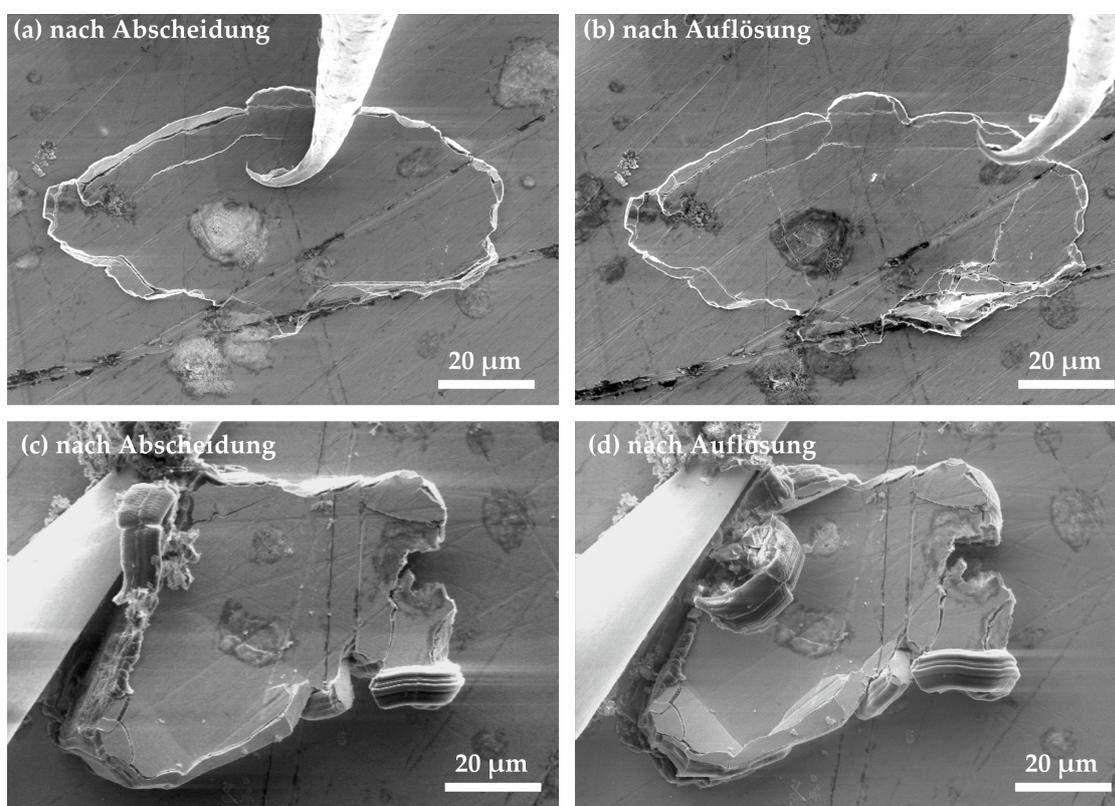


Abbildung 6.47: (a)+(c) HREM-Aufnahmen nach der Metallabscheidung (LLZO_03:P2; LLZO_04:P8); (b)+(d) HREM-Aufnahmen nach der Metallauflösung.

Die Metallabscheidungen auf polierten Oberflächen zeigen meist ein Wachstum unterhalb der Oberfläche (Aufbrechen des Elektrolyten, siehe Abb. 6.47a/c). Die Aufnahmen nach der Metallauflösung (Abb. 6.47b/d) verdeutlichen, dass das metallische Lithium nicht vollständig aufgelöst werden konnte und die Elektrolytoberfläche nachhaltig angegriffen wurde.

Eine vollständige Auflösung des abgeschiedenen Lithiums war auf Grund von Kontaktverlusten während der Metallauflösung nicht zu realisieren. Entscheidend für die Reversibilität des kathodisch abgeschiedenen Lithiums ist das Metallwachstum (Morphologie) während der Abscheidung, sowie die Rahmenparameter (Stromdichte) während der Auflösung. Die Morphologie hat insofern Einfluss, als dass eine große Kontaktfläche zwischen Lithium und Elektrolyt zu einer verbesserten Reversibilität führt. Bei einzelnen Whiskern, die im Vergleich zu ihrer vertikalen Ausdehnung nur eine kleine Kontaktfläche zum Elektrolyten besitzen, kommt es vermehrt zu Kontaktverlusten (Abb. 6.48). Ein Kontaktverlust bedeutet, dass das metallische Lithium nicht mehr elektrochemisch aufgelöst werden kann und als Aktivmaterial verloren geht. Nicht nur der Verlust an Aktivmaterial ist problematisch, sondern in erster Linie stellt die chemische Reaktivität des zurückbleibenden Lithiums ein hohes Sicherheitsrisiko dar. Die in Abbildung 6.48 gezeigten HREM-Aufnahmen einer Metallabscheidung nach versuchter Zyklisierung verdeutlichen, dass der Kontaktverlust während der Auflösung sich auf die Grenzfläche zwischen der metallischen Lithiumabscheidung und den Festelektrolyten bezieht. Die Aufnahmen zeigen, dass der Kontaktverlust somit nicht auf methodische Einflüsse, wie etwa die Verwendung von Mikroelektroden zurückzuführen ist, sondern es sich um einen Kontaktverlust des kathodisch abgeschiedenen Lithiums handelt.

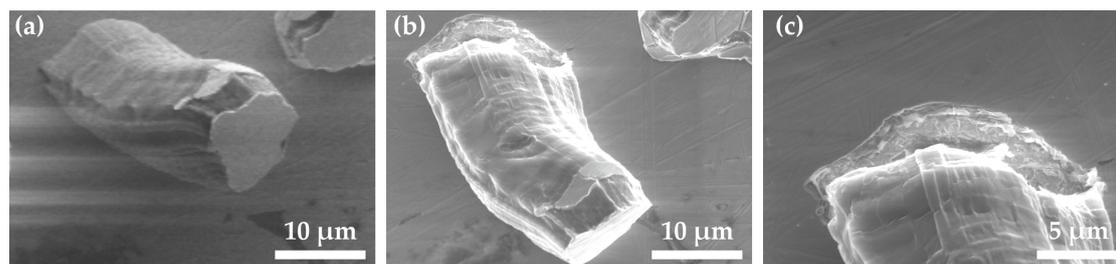


Abbildung 6.48: (a) HREM-Aufnahme eines Lithiumwhiskers nach der Metallabscheidung (LLZO_03:P9); (b) HREM-Aufnahme nach der Metallauflösung; (c) Grenzfläche zwischen metallischer Lithiumabscheidung und Festelektrolyt.

Die HREM-Aufnahme in Abbildung 6.49 zeigt darüber hinaus, dass das mögliche Aufbrechen des Elektrolyten während der Abscheidung zu Problemen während der Auflösung führen kann. Das in den Abbildungen 6.49a/d gezeigte metallische Lithium wurde über eine Dauer von 17 Stunden abgeschieden.

Die Kontrastveränderung der HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.49b/e visualisiert den Kontaktverlust zwischen Metallabscheidung und Elektrolyt. Der Kontaktverlust hat zur Folge, dass das nicht aufgelöste Lithium, sowie die Elektrolytdeckschicht lose sind. Mit den Mikroelektroden war es im Anschluss möglich die Deckschicht abzuheben, so dass die darunterliegende Elektrolytschicht freigelegt werden konnte (Abb. 6.49c/f).

Die ex situ HREM-Aufnahmen der freigelegten Elektrolytschicht in Abbildung 6.50 zeigen die homogene und gleichmäßige Beschaffenheit der Oberfläche. Der Materialkon-

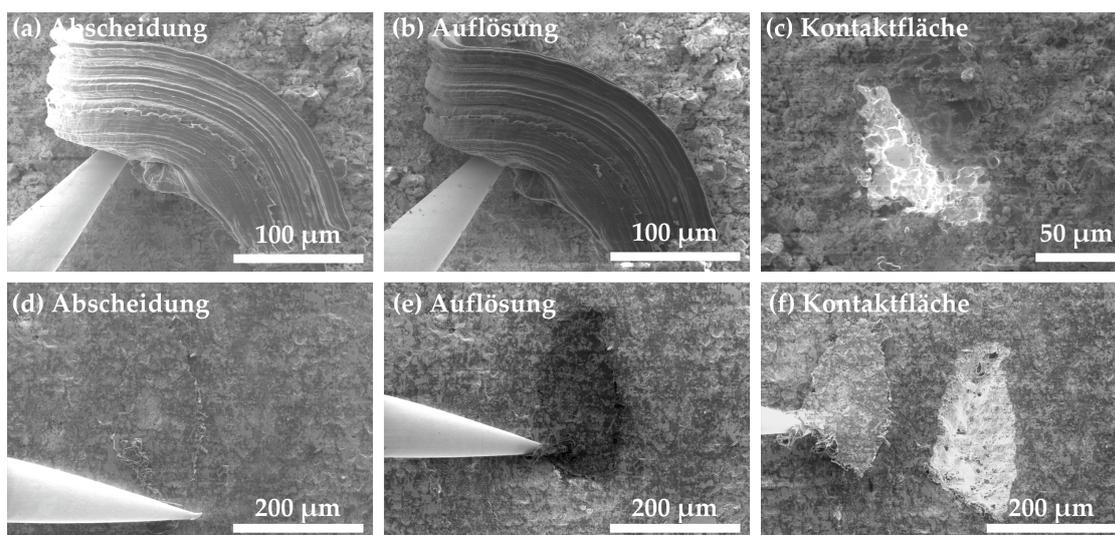


Abbildung 6.49: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von einer, nach der Auflösung des metallische Lithiums, abgelösten Elektrolytschicht (LLTZO_04:P4; LLZO_05:P7). (a)+(d) nach der Metallabscheidung; (b)+(e) nach der Metallauflösung; (c)+(f) freigelegte Elektrolytoberfläche und abgehobene Elektrolytschicht.

trast in der ESB Aufnahme zeigt jedoch, dass metallische Rückstände auf der Elektrolytoberfläche verblieben sind.

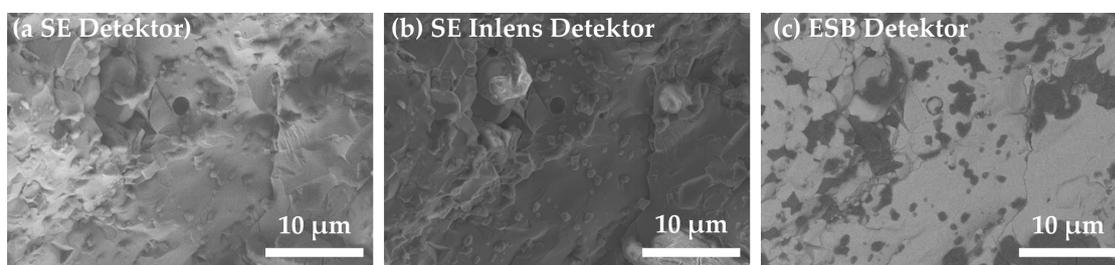


Abbildung 6.50: Ex situ HREM-Aufnahmen einer freigelegten Elektrolytoberfläche (LLZO_05:P7). (a) SE-Detektor; (b) SE Inlens-Detektor; (c) ESB-Detektor.

Auch die abgehobene Elektrolytschicht verbleibt als elektrochemisch inaktive Komponente zurück. Für die potentielle Anwendung von Festelektrolyten in Kombination mit Metallelektroden stellen solche Rückstände des Festelektrolyten ein hohes Sicherheitsrisiko dar.

Die beschriebenen Kontaktverluste spiegeln sich im zeitlichen Verlauf des während der Metallauflösung gezogenen Stromes. In Abbildung 6.51 ist zu erkennen, dass es während der Auflösung nach wenigen Sekunden zu einem spontanen Abfall des Stromes kommt,

der den Kontaktverlust zwischen Elektrode und Elektrolyt zeigt. Die digitalen HREM-Aufnahmen der Metallauflösung, des in Abbildung 6.51b gezeigten Stromverlaufs, sind auf der DVD im Anhang zu finden (s. Anhang 11.2: Video_14:LLZO_03:P9).

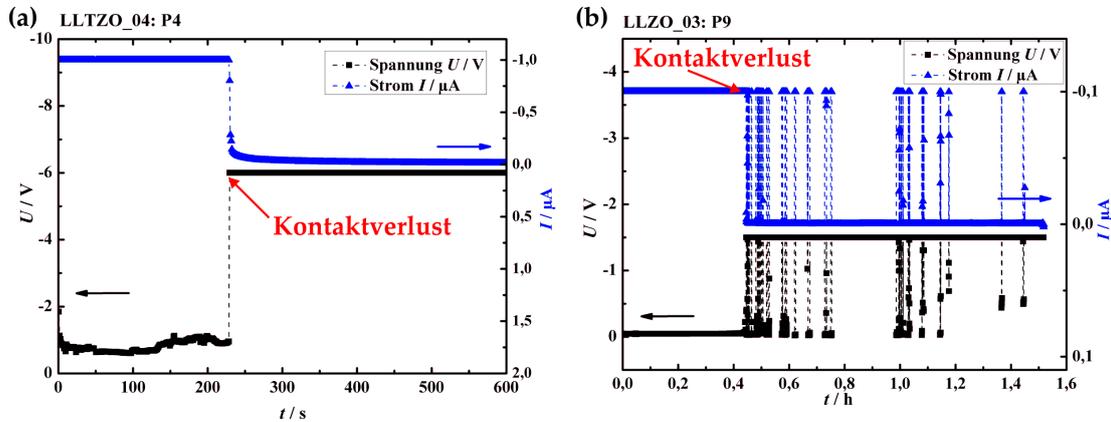


Abbildung 6.51: Beispielhafte Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Stromes während einer potentiostatischen Metallauflösung. Der spontane Abfall des Stromes zeigt den Kontaktverlust zwischen Lithiumabscheidung und Festelektrolyt. (a) LLTZO_04:P4; (b) LLZO_03:P9. die digitalen HREM Aufnahmen sind auf der DVD zu finden (s. Anhang 11.2: Video_14).

Der Messaufbau mit den beweglichen Mikroelektroden ermöglicht es, die Elektroden während der Auflösung neu zu positionieren. Bei Kontaktverlust kann mit der Mikroelektrode das zuvor abgeschiedene Lithium wieder in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht werden. Der in Abbildung 6.52 zu sehende Verlauf lässt sich durch das mehrmalig Kontaktieren des metallischen Lithiums mit der Mikroelektrode erklären.

Der Vergleich von Abscheidung und Auflösung zeigt, dass keine vollständige Auflösung der beobachteten Morphologien erreicht werden konnte. Aus den bei Abscheidung und Auflösung geflossenen Strommengen lässt sich errechnen, dass im Schnitt zwischen 10 % und 40 % Lithium wieder aufgelöst werden konnten.

Die Auflösung des Lithiums in Abhängigkeit von der Stromdichte zeigt, dass bei Verwendung kleinerer Stromdichten während der Auflösung eine Erhöhung der aufgelösten Menge an Lithium erreicht werden konnte. In Abbildung 6.53a und b sind die Stromverläufe für eine Metallabscheidung und -auflösung über zwei Zyklen gezeigt. An Hand der Auftragung lässt sich die geflossene Ladungsmenge für die Abscheidung und Auflösung bestimmen. Die markierte Fläche unterhalb der Kurve entspricht der geflossenen Ladungsmenge ($Q = I \cdot t$).

In Abbildung 6.54 sind die HREM-Aufnahmen für den Stromverlauf aus Abbildung 6.53 gezeigt. Der Versuch der Zyklisierung wurde an einer Position durchgeführt, an der vorher bereits Lithium abgeschieden wurde, so dass eine gute Kontaktierung gegeben war. Die HREM-Aufnahmen des zweiten Zyklus verdeutlichen, dass die erneute Abscheidung ausgehend von den identischen Keimbildungspunkten stattfand. Bei der Stromdichte

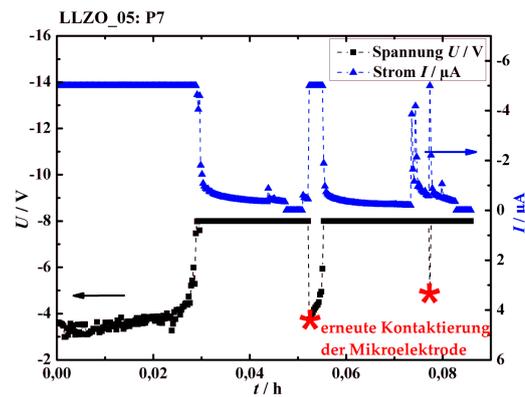


Abbildung 6.52: Zeitlicher Verlauf des Stromes bei mehrmaligem Kontaktieren des metallischen Lithiums mit der verwendeten Mikroelektrode (LLZO_05:P7).

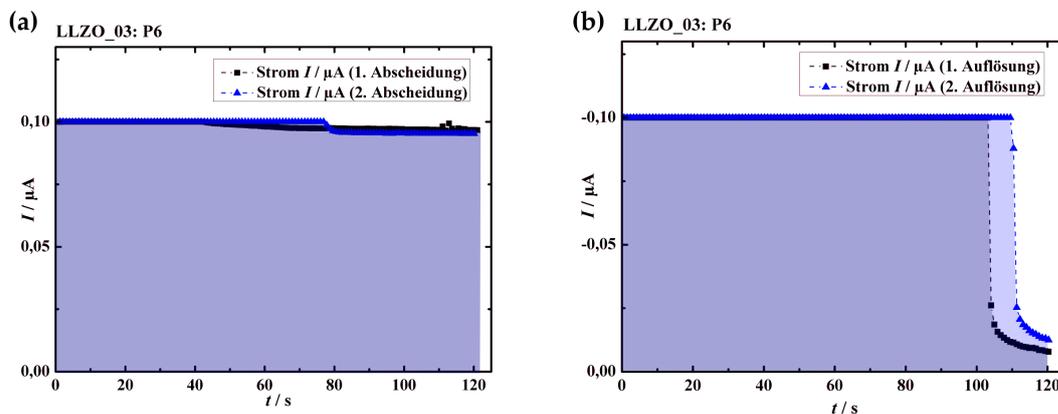


Abbildung 6.53: (a) Stromverlauf während der Metallabscheidung (1. Abscheidung (schwarz), 2. Abscheidung (blau)); (b) Stromverlauf während der anschließenden Metallauflösung (1. Auflösung (schwarz), 2. Auflösung (blau)). Markierte Fläche unterhalb der Kurve entspricht der geflossenen Ladungsmenge ($Q = I \cdot t$). (LLZO_03:P6)

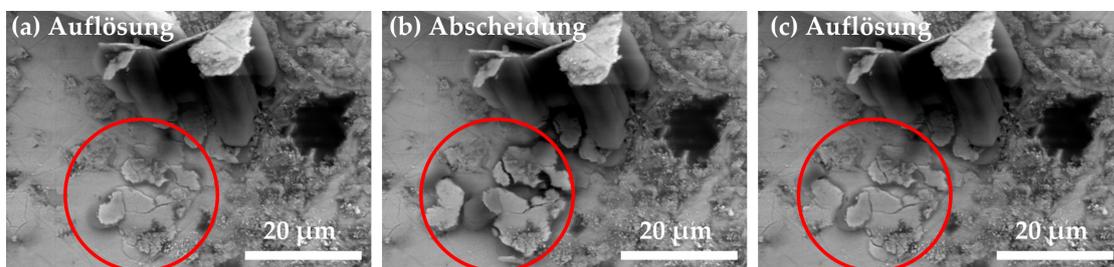


Abbildung 6.54: Zeitliche Abfolge von HREM-Aufnahmen einer mehrmaligen Lithiummetallabscheidung und -auflösung (LLZO_03:P6).

von $j_{t=0} \approx 245 \text{ mA/cm}^2$ und der kurzen Abscheidedauer von 120 s konnte eine erhöhte Reversibilität beobachtet werden. Im ersten Schritt konnten 89 % der abgeschiedenen Stoffmenge wieder aufgelöst werden konnten und im zweiten Schritt sogar 95 %. Diese nahezu vollständige Reversibilität zeigt sich allerdings nur bei sehr kleinen Abscheidungen. Der Stromverlauf für die Auflösung (Abb. 6.49) zeigt, dass die aufgelöste Stoffmenge Lithium, nach 17 h Abscheidung, deutlich reduziert ist (3 % bis 5 %). Eine geringere Stromdichte bei der Metallauflösung bedeutet, dass dieser Schritt deutlich länger dauert, als die Metallabscheidung.

Für die gezeigte Metallabscheidungen lässt sich festhalten, dass eine Zyklisierung der metallischen Lithiumabscheidung möglich ist, sich jedoch auf ein geringes Volumen beschränkt. Kleinere Stoffmengen (kürzere Abscheidedauer) lassen sich annähernd vollständig zyklisieren, im Gegensatz zu größeren Stoffmengen (längere Abscheidedauer), die sich kaum zyklisieren lassen.

Die Mikroelektrodenuntersuchungen zur Zyklisierbarkeit der Lithiummetallabscheidung zeigen, dass es bei nahezu allen Versuchen zu nicht kontaktierten Rückständen gekommen ist. Eine vollständige Reversibilität der Metallabscheidung ist daher kaum zu realisieren.

Die Betrachtung der Ergebnisse im Kontext des Sicherheitsrisikos für den Einsatz in Lithiummetall-Batterien wird im Kapitel 7, S. 151 aufgegriffen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass bei den gezielt durchgeführten Experimenten zur elektrochemischen Abscheidung und Auflösung von metallischem Lithium keine planare und vollständig reversible Morphologie beobachtet werden konnte. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass durch verschiedene Parameter die Morphologie der Metallabscheidung positiv beeinflusst werden konnte.

6.4 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetriemessungen (s. Kap. 5.2, S. 82) stellen eine Möglichkeit dar, die elektrochemisch ablaufenden Reaktionen zu untersuchen. Ein Vorteil des Mikroelektrodenmoduls liegt in der Möglichkeit orts aufgelöste CV-Messung durchzuführen.

Das in Abbildung 6.55 gezeigte Zyklovoltammogramm konnte durch Kontaktierung des Festelektrolyten LLTZO mit Mikroelektroden gemessen werden. An Hand des Verlaufes und der Peaklagen lassen sich Informationen über das System gewinnen.

Um belastbare Aussagen über das System treffen zu können, müssen systematische und reproduzierbare CV-Messungen durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch keine geeignete Messmethode aufgezeigt werden, um reproduzierbare Zyklovoltammogramme (CVs) zu erhalten.

Bei einzelnen Messungen konnten CVs wie in Abbildung 6.56 gezeigt gemessen werden. Leider war es mit dem verwendeten Aufbau und den Festelektrolytproben nicht möglich diese Zyklovoltammogramme zu reproduzieren.

Die in Abbildung 6.57 gezeigten einzelnen Zyklen zeigen, dass sich im ersten und zwei-

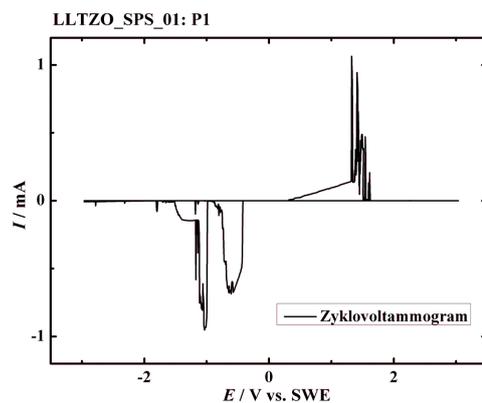


Abbildung 6.55: Zyklovoltammogram einer ME-Messung am Festelektrolyt LLTZO_SPS_01 (Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s).

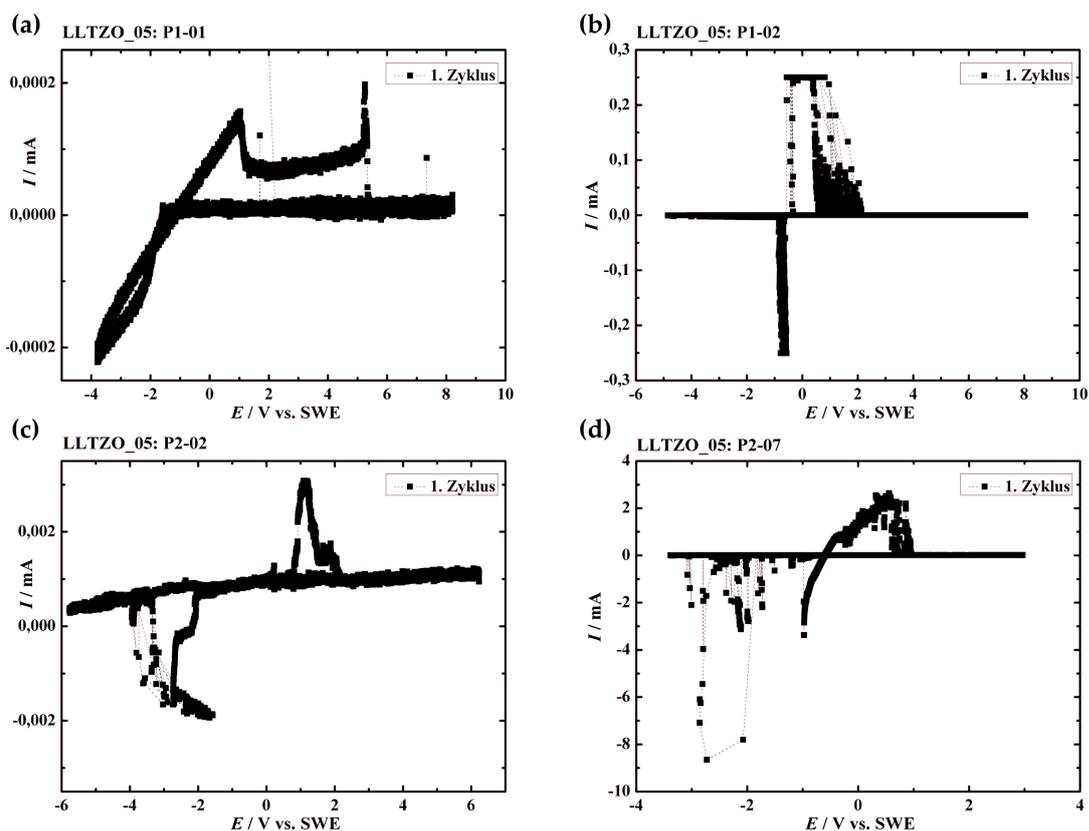


Abbildung 6.56: Verschiedene an einer Probe gemessene Zyklovoltammogramme (ein Zyklus) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s. (a) LLTZO_05:P1-01; (b) LLTZO_05:P1-02; (c) LLTZO_05:P2-02; (d) LLTZO_05:P2-07

ten Zyklus jeweils bei Hin- und Rückreaktion ein Peak ausbildet. Im dritten Zyklus ist jedoch kein Peak mehr im Zyklovoltammogramm zu erkennen.

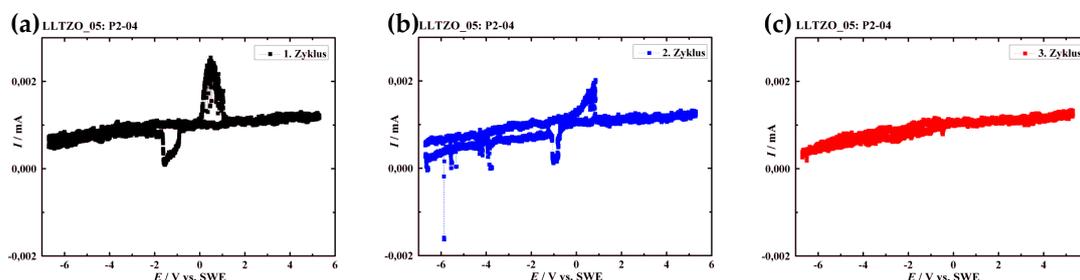


Abbildung 6.57: Zyklovoltammetriemessungen an der Probe LLTZO_05: P2-04 über drei Zyklen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s. (a) 1. Zyklus; (b) 2. Zyklus; (c) 3. Zyklus

Es war nicht möglich, das gezeigte Zyklovoltammogramm an der verwendeten Probe zu reproduzieren, so dass keine allgemeingültige Charakterisierung der ablaufenden Reaktionen auf Grundlage dieser Messung möglich ist. Die Zyklovoltammogramme für verschiedene Punkte der Kontaktierung einer Festelektrolytprobe unterscheiden sich deutlich, wie in Abbildung 6.56 zu sehen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse lassen sich aus den aufgezeigten Messungen keine eindeutigen Informationen gewinnen.

Wie in Kapitel 2.5.2.1, S. 41 gezeigt, sollte es mittels Mikroelektroden-Zyklovoltammetriemessungen möglich sein, die ablaufenden Reaktionen zu charakterisieren. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen, dass keine eindeutigen Ergebnisse erreicht werden konnten. Mit den durchgeführten Messungen ließ sich auch nicht feststellen, ob die Unregelmäßigkeiten auf äußere Messeinflüsse, den Mikroelektrodenaufbau oder das verwendete Elektrolytsystem zurückzuführen waren. Gezeigt werden konnte mit den Messungen, dass die Durchführung von Zyklovoltammetriemessungen mit dem verwendeten Mikroelektrodenaufbau grundsätzlich möglich ist. Um diese Methode allerdings zur gezielten Charakterisierung einzusetzen, sind weiterführende Experimente notwendig.

6.5 Impedanzspektroskopische Messungen

In Kapitel 2.5.2.2, S. 43 wurden die Vorteile impedanzspektroskopischer Messungen mit Mikroelektroden aufgezeigt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Messungen mit blockierenden und nicht blockierenden Mikroelektroden diskutiert. Ähnlich den Zyklovoltammetriemessungen, kann das verwendete System mit den impedanzspektroskopischen Mikroelektrodenmessungen elektrochemisch charakterisiert werden. Im Gegensatz zu den Unregelmäßigkeiten die bei den Zyklovoltammetriemessungen aufgetreten sind, konnten die gemessenen Impedanzspektren reproduziert werden.

Die erhaltenen Spektren lassen eine Aussagen bezüglich des Elektrodenwiderstandes und der Leitfähigkeit des Festelektrolytmaterials zu. Die Ergebnisse können mit den impedanzspektroskopischen Ergebnissen aus makroskopischen Messungen verglichen werden. Makroskopische Messungen an den verwendeten Elektrolytsystemen wurden von Dr. H. Buschmann und Dr. J. Reinacher durchgeführt und entsprechende Ergebnisse wurden veröffentlicht [39].

Die unterschiedlichen Impedanzspektren der Mikroelektrodenmessungen sind auf verschiedene Einflussfaktoren zurückzuführen, die im Folgenden diskutiert werden. Von Bedeutung sind die verwendeten Elektrodenmaterialien (Kapitel 6.5.3), die Kontaktfläche der Mikroelektrode (Kapitel 6.5.4), die Temperatur (Kapitel 6.5.5) und die metallische Lithiumabscheidung (Kapitel 6.5.6).

Die Auswertung der Impedanzspektren bezüglich Elektrodenwiderstand und Leitfähigkeit der Elektrolytmaterialien wird zuvor in Kapitel 6.5.1 und 6.5.2 definiert.

6.5.1 Bestimmung der Elektroden- und Elektrolytwiderstände aus impedanzspektroskopischen Messungen mit Mikroelektroden

6.5.1.1 Impedanzmessungen an verschiedenen LLTZO-Festelektrolyten

Mit Hilfe der impedanzspektroskopischen Mikroelektrodenmessungen kann die Lithiumionenleitfähigkeit der Festelektrolyte ermittelt werden. Die Verwendung von Mikroelektroden ermöglicht es, strukturelle Unterschiede des Materials abzubilden. Die Impedanzspektren für verschiedene Zusammensetzungen des polykristallinen Materials LLTZO weisen deutliche Unterschiede auf (s. Abb. 6.60).

Aus den Impedanzspektren lassen sich mittels Ersatzschaltbild die Widerstände des vermessenen Systems bestimmen. Das verwendete Ersatzschaltbild, sowie ein gemessenes und simuliertes Spektrum sind exemplarisch in Abbildung 6.58 gezeigt.

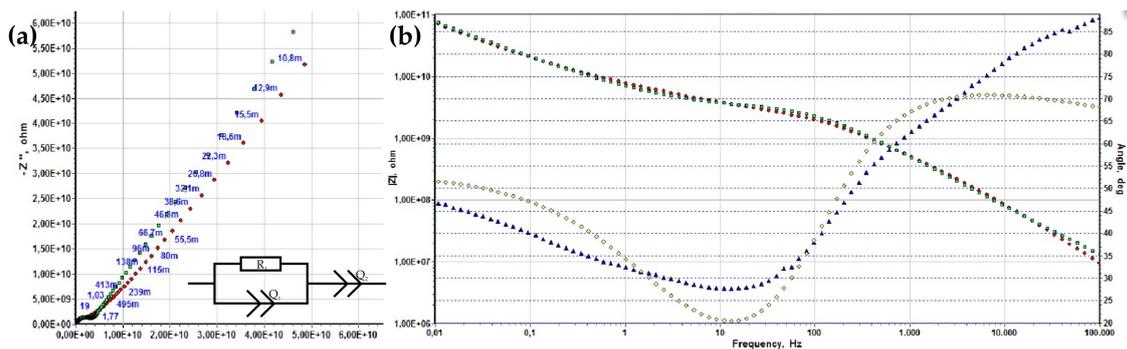


Abbildung 6.58: Simuliertes Impedanzspektrum nach dem Ersatzschaltbild (RQ)(Q) für die Messung mit blockierenden Mikroelektroden an der Probe LLTZO_02 (Abb. 6.60c). (a) Nyquist-Auftragung: gemessen (rot), simuliert (grün); (b) Bode-Auftragung: gemessen (rot, blau), simuliert (grün, gelb) (Simulationssoftware: ZSimpWin)

Unterscheiden muss man bei der Auswahl des Ersatzschaltbildes, ob die Messung mit blockierenden oder nicht blockierenden Elektroden durchgeführt wurde. Mit dem Mikroelektrodenaufbau war es möglich, beide Varianten zu realisieren, wie im Folgenden gezeigt. Im Falle der blockierenden Mikroelektroden wurden die Spektren mit dem Ersatzschaltbild $(RQ)(Q)$ angefügt (Simulationssoftware: ZSimpWin), das (RQ) -Glied beschreibt den Transport im Festelektrolyt. Im Falle von polykristallinen Festelektrolyten kann sich der Elektrolytwiderstand aufteilen in Korn- und Korngrenzenwiderstand und müsste in diesem Fall mit $(RQ)(RQ)(Q)$ gefittet werden. Eine getrennte Bestimmung der Widerstände ist allerdings nur möglich, wenn die Leitfähigkeiten einen entsprechend großen Unterschied aufweisen. Die hier ausgewerteten Impedanzspektren lassen keine Unterscheidung zwischen Korn- und Korngrenzleitfähigkeit zu, somit wird der Elektrolytwiderstand nur durch ein einfaches (RQ) Glied ermittelt.

Das zweite Glied (Q) gibt den Widerstand der Elektrodengrenzfläche wieder. Für blockierende Elektroden kann keine Reaktion an der Elektrode stattfinden, so dass die Elektrodengrenzfläche einen unendlich großen Widerstand aufweist und im Ersatzschaltbild lediglich mit (Q) beschrieben wird. Die Impedanzspektren der Messungen mit nicht blockierenden Mikroelektroden bilden dahingegen die Reaktion an der Elektrode bzw. den Widerstand der Elektrodengrenzfläche im Impedanzspektrum ab und werden mit einem (RQ) -Glied beschrieben.

Aus den Teilreaktionen für die Messungen mit blockierenden Elektroden ergibt sich das Ersatzschaltbild $(RQ)(Q)$, entsprechend gilt für die Messungen mit nicht blockierenden Elektroden das Ersatzschaltbild $(RQ)(RQ)$, wie in Abbildung 6.69, S. 147 gezeigt.

Mit den blockierenden Mikroelektroden wurden unterschiedliche Zusammensetzungen des polykristallinen Material LLTZO impedanzspektroskopisch untersucht. Der schematische Messaufbau und das zur Auswertung verwendete Ersatzschaltbild sind in Abbildung 6.59a gezeigt. In Abbildung 6.59b ist die Nyquist Auftragung $(\text{Re}(Z)/\text{Ohm}$ vs. $-\text{Im}(Z)/\text{Ohm}$) der unterschiedlichen Impedanzspektren abgebildet.

Die aus den Spektren ermittelten Elektrolytwiderstände (R_1) der polykristallinen Festelektrolytproben, sowie der aus den HREM-Aufnahmen grafisch ermittelte Mikroelektroden Durchmesser (d_g), sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die einzelnen Impedanzspektren und HREM-Aufnahmen der acht verschiedenen Proben sind in Abbildung 6.60a-h zu finden. Aus den Widerständen lassen sich die Leitfähigkeit der Festelektrolyte errechnen, zu berücksichtigen ist die Elektrodengeometrie der Mikroelektrode, wie in Kapitel 6.5.2 diskutiert wird.

6.5.1.2 Impedanzmessungen an verschiedenen Positionen einer polykristallinen LLTZO-Probe

Mit den Mikroelektrodenmessungen ist es möglich, unterschiedliche Positionen des Festelektrolyten zu untersuchen. Die in Abbildung 6.61 gezeigten Impedanzspektren wurden an einer LLTZO-Probe (LLTZO_AL07) aufgenommen. Die strukturellen Unterschiede in Bezug auf den Elektrolytwiderstand lassen sich mit den Mikroelektrodenmessungen abbilden. In Tabelle 6.2 sind die ermittelten Widerstände (Ersatzschaltbild

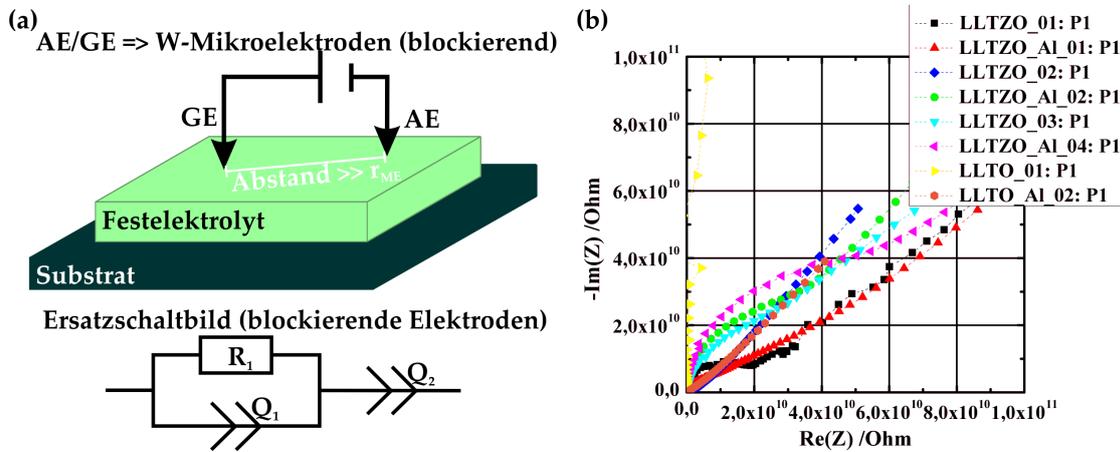


Abbildung 6.59: Impedanzspektroskopische Messungen mit blockierenden Mikroelektroden (Wolfram) an verschiedenen Elektrolytmaterialien. (a) Schematische Darstellung der Messanordnung der Mikroelektroden; (b) Impedanzspektren unterschiedlicher Lithiumlanthanzirkonate.

Tabelle 6.1: Aus den Impedanzspektren in Abbildung 6.60 ermittelte Widerstände für das Elektrolytmaterial (R_1 / Ohm) [Ersatzschaltbild ($R_1 Q_1$)](Q_2) und aus den HREM-Aufnahmen grafisch ermittelte Mikroelektroden Durchmesser (d_g / μm).

Probe	Messung	Elektrolyt-widerstand (R_1)	Elektroden-durchmesser (d_g)
LLTZO_01	P1	$2,05 \cdot 10^{10} \Omega$	13 μm
LLTZO_AI_01	P3	$1,31 \cdot 10^{10} \Omega$	19 μm
LLTZO_02	P1	$2,92 \cdot 10^9 \Omega$	19 μm
LLTZO_AI_02	P2	$4,84 \cdot 10^{10} \Omega$	13 μm
LLTZO_03	P1	$6,42 \cdot 10^{10} \Omega$	14 μm
LLTZO_AI_04	P1	$8,21 \cdot 10^{10} \Omega$	14 μm
LLTO_01	P1	$2,26 \cdot 10^{12} \Omega$	14 μm
LLTO_AI_01	P1	$1,14 \cdot 10^9 \Omega$	25 μm

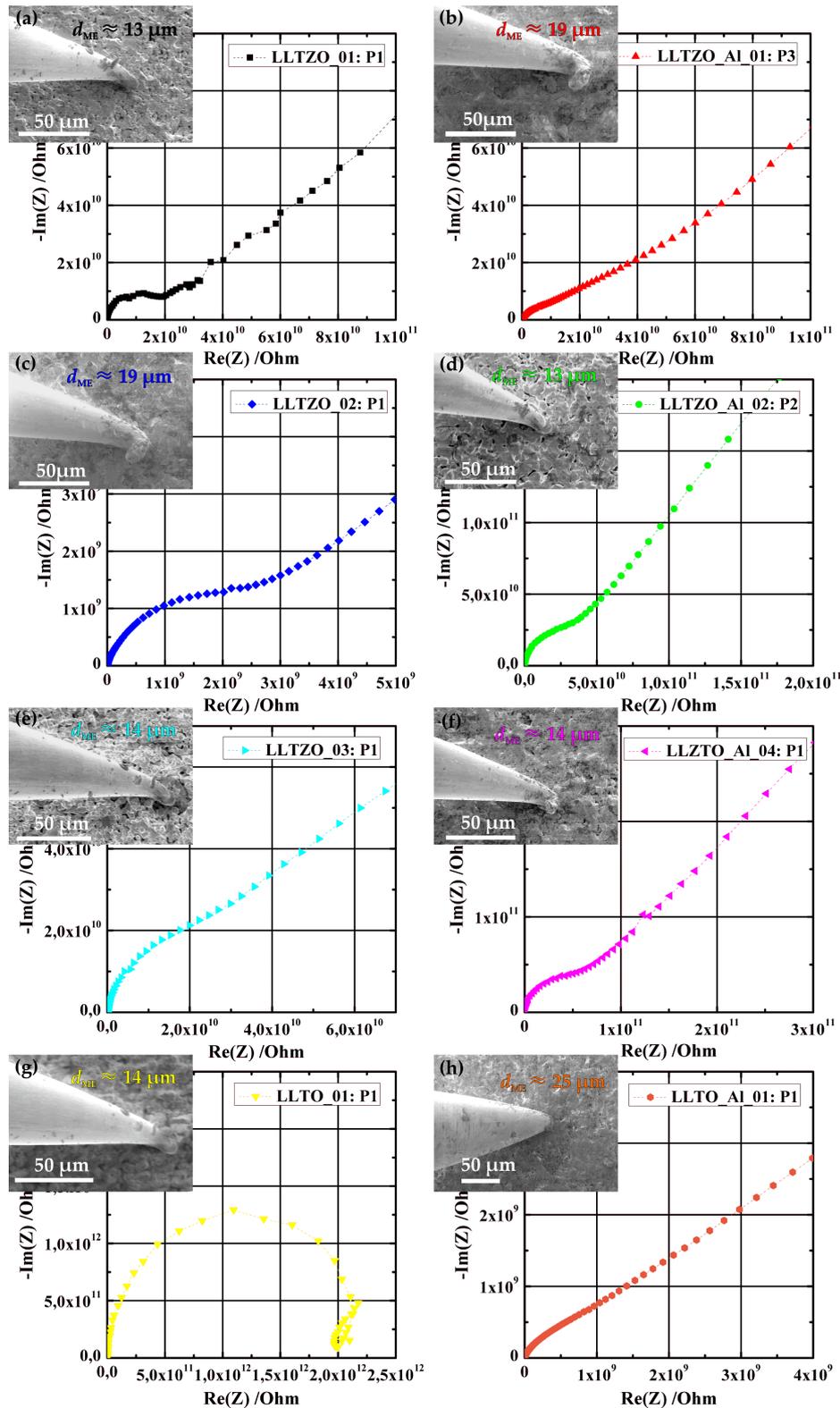


Abbildung 6.60: Nyquist-Diagramme der mit blockierenden Mikroelektroden gemessenen Impedanzspektren und HREM-Aufnahmen der Mikroelektrode. (a) LLTZO_01; (b) LLTZO_AI_01; (c) LLTZO_02; (d) LLTZO_AI_02; (e) LLTZO_03; (f) LLTZO_AI_04; (g) LLTO_01; (h) LLTO_AI_01.

$(R_1 Q_1)(Q_2)$ zusammengefasst. Die Positionen P5, P6 und P7 sind mit der gleichen Mikroelektrode gemessen worden. Der Durchmesser der Kontaktstelle kann als annähernd konstant betrachtet werden.

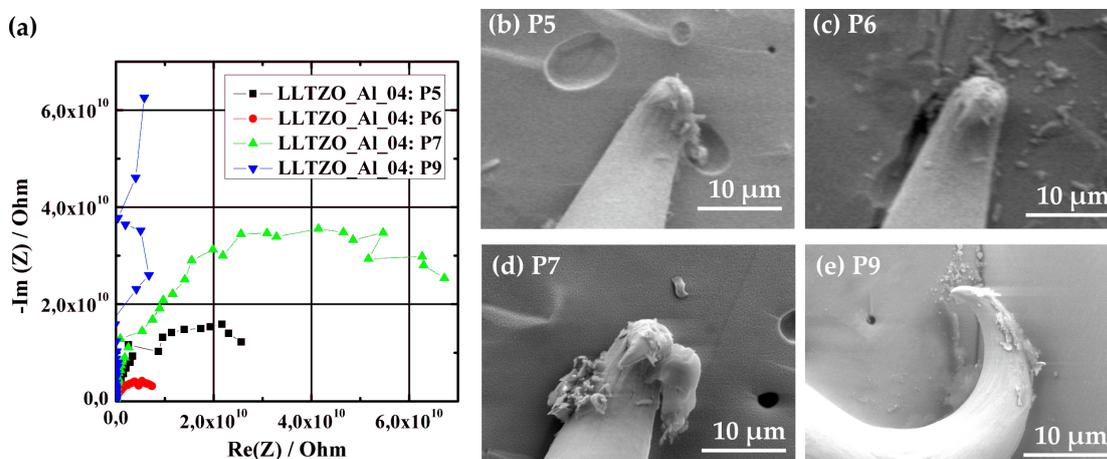


Abbildung 6.61: (a) Impedanzspektren der unterschiedlichen Messpositionen an einer polykristallinen LLTZO-Probe (LLTZO_AL04). (b) - (e) HREM-Aufnahmen der Mikroelektroden (P1-P4).

Tabelle 6.2: Unterschiedliche Elektrolytwiderstände des polykristallinen Festelektrolyts LLTZO_AL04, die durch den Fit $[(R_1 Q_1)(Q_2)]$ der gemessenen Impedanzspektren (Abb. 6.61) bestimmt wurden und der grafisch ermittelte Elektrodendurchmesser der einzelnen Mikrokontakte (d_g).

Probe	Messung	Elektrolyt-widerstand (R_1)	Elektroden-durchmesser (d_g)
LLTZO_AL04	P5	$3,17 \cdot 10^{10} \Omega$	$7,5 \mu\text{m}$
LLTZO_AL04	P6	$9,25 \cdot 10^9 \Omega$	$7,5 \mu\text{m}$
LLTZO_AL04	P7	$7,66 \cdot 10^{10} \Omega$	$7,5 \mu\text{m}$
LLTZO_AL04	P9	$4,59 \cdot 10^8 \Omega$	$12 \mu\text{m}$

Die gemessenen Widerstände zeigen Unterschiede, die auf strukturelle Unterschiede des Festelektrolytmaterials zurückzuführen sind. Strukturelle Unterschiede lassen sich mit makroskopischen Messungen nicht auflösen, so dass diese Messungen im Gegensatz zu der mikroskopischen Kontaktierung nur ein Gesamtbild abbilden.

Für die polykristallinen Materialien ist es daher sinnvoll neben den Standarduntersuchungen auch mikroskopische Messungen durchzuführen. Die Charakterisierung ermöglicht es die strukturellen Unterschiede abzubilden.

6.5.2 Berechnung der Elektrolytleitfähigkeiten aus den gemessenen Widerständen

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel angedeutet, lassen sich aus den Widerständen die Leitfähigkeiten des Elektrolytmaterials errechnen. Die Elektrolytleitfähigkeit zeigt, nach Formel 2.10, S. 45, eine Abhängigkeit vom ermittelten Widerstand und dem Elektrodendurchmesser. [60]

In Tabelle 6.3 sind die berechneten Elektrolytleitfähigkeiten für die Messungen aus Abbildung 6.60 zusammengefasst. Für die Berechnung wurden die ermittelten Elektrolytwiderstände und Elektrodendurchmesser verwendet, die in Tabelle 6.1 und 6.2 zusammengefasst wurden.

Tabelle 6.3: Zusammenstellung, der an Hand der in Tabelle 6.1 und 6.2 aufgelisteten Widerstände und Elektrodendurchmesser berechneten Elektrolytleitfähigkeiten (σ_{ME}), sowie der errechneten Elektrolytleitfähigkeiten (σ_E) aus makroskopischen Messungen (durchgeführt von Dr. S. Berendts, AG Janek).

Probe	Messung	Elektrolyt- leitfähigkeit (σ_{ME})	Elektrolyt- leitfähigkeit (σ_E)
Verschiedene Elektrolytmaterialien			
LLTZO_01	P1	$3,8 \cdot 10^{-8}$ S/cm	$7,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm
LLTZO_AL01	P3	$4,0 \cdot 10^{-8}$ S/cm	$1,9 \cdot 10^{-4}$ S/cm
LLTZO_02	P1	$1,8 \cdot 10^{-7}$ S/cm	$7,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm
LLTZO_AL02	P2	$1,6 \cdot 10^{-8}$ S/cm	$1,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm
LLTZO_03	P1	$1,1 \cdot 10^{-8}$ S/cm	$2,5 \cdot 10^{-8}$ S/cm
LLTZO_AL04	P1	$8,7 \cdot 10^{-9}$ S/cm	$2,9 \cdot 10^{-5}$ S/cm
LLTO_01	P1	$3,2 \cdot 10^{-10}$ S/cm	$1,1 \cdot 10^{-6}$ S/cm
LLTO_AL01	P1	$3,5 \cdot 10^{-7}$ S/cm	$2,7 \cdot 10^{-7}$ S/cm
Verschiedene Mikroelektrodenpositionen			
LLTZO_AL04	P5	$4,2 \cdot 10^{-8}$ S/cm	$2,9 \cdot 10^{-5}$ S/cm
LLTZO_AL04	P6	$1,4 \cdot 10^{-7}$ S/cm	$2,9 \cdot 10^{-5}$ S/cm
LLTZO_AL04	P7	$1,7 \cdot 10^{-8}$ S/cm	$2,9 \cdot 10^{-5}$ S/cm
LLTZO_AL04	P9	$1,8 \cdot 10^{-6}$ S/cm	$2,9 \cdot 10^{-5}$ S/cm

Der Vergleich der Elektrolytleitfähigkeiten aus den mikroskopischen und makroskopischen Messungen erhaltenen Werte zeigt, dass die mikroskopisch ermittelten Leitfähigkeiten um mehr als eine Größenordnung kleiner sind.

Unterschiedliche Leitfähigkeiten waren zu erwarten, jedoch nicht im Bereich mehrerer Größenordnungen. Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Elektrolytleitfähigkeiten können sich aus der Bestimmung des Durchmessers der Mikroelektrodenkontaktfläche ergeben. Die grafische Bestimmung der Kontaktfläche aus den HREM-Aufnahmen ist fehlerbehaftet. Im Extremfall kann die Abweichung bis zu einer Größenordnung betra-

gen, ist aber von Kontaktierung zu Kontaktierung sehr unterschiedlich und unterliegt keiner Systematik. Die ermittelten Leitfähigkeiten (σ_{ME}) liegen systematisch niedriger im Vergleich zu den makroskopischen Werten (σ_E).

Da die Proben zuerst makroskopisch vermessen wurden (Dr. S. Berendts, AG Janek) und anschließend mikroskopisch vermessen wurden, lässt sich die Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit womöglich durch die Alterung des Festelektrolytmaterials erklären. Die Instabilität der Lithiumlanthanzirkonate wurde für verschiedene Systeme bereits veröffentlicht. [40], [149], [182]

Die in Tabelle 6.3 aufgelisteten Werte verdeutlichen eine Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit, die sich auf die Alterung des Elektrolytmaterials zurückführen lässt. Die in den folgenden Kapiteln gezeigten impedanzspektroskopischen Untersuchungen des polykristallinen Festelektrolyten LLTZO wurden an frisch synthetisierten Proben durchgeführt. Es zeigen sich weiterhin Unterschiede zu den durch makroskopische Messungen bestimmten Widerständen. Die Abweichung ist allerdings deutlich geringer als bei den gealterten Proben.

6.5.3 Impedanzmessungen mit unterschiedlichen Mikroelektrodenmaterialien

Im Rahmen der impedanzspektroskopischen Experimente mit nicht blockierenden Elektroden wurden zwei unterschiedliche Mikroelektrodenmaterialien getestet. Die Messungen wurden sowohl mit vergoldeten Edelnadeln, als auch mit Wolframelektroden durchgeführt. Zur Ermittlung der Widerstände aus den Impedanzspektren wurde für diese Messungen das Ersatzschaltbild $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ verwendet, wie in Abbildung 6.69, S. 147 gezeigt.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Elektrodenmaterialien zeigt sich an Hand der Impedanzspektren, die in Abbildung 6.62 und 6.65 zu sehen sind. Sowohl die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, als auch die Impedanzspektren zeigen die Veränderung der vergoldeten Mikroelektrode nach den Messungen. Der bestimmte Widerstand nimmt nach mehrmaliger impedanzspektroskopischer Messung an derselben Position deutlich zu, wie in Tabelle 6.4 aufgelistet, dabei handelt es sich um eine Erhöhung des Widerstandes, um mehr als eine Größenordnung. Die erste Messung zeigt einen Elektrodenwiderstand (R_2) von $1,19 \cdot 10^8 \Omega$, bei der zweiten Messung liegt der Widerstand bereits bei $1,35 \cdot 10^8 \Omega$ und steigt bis auf $6,23 \cdot 10^9 \Omega$ an. Die materielle Veränderung der Elektrode zeigt die HREM-Aufnahme in Abbildung 6.63b.

Es ist deutlich zu erkennen, dass Lithium in die Goldschicht insertiert ist und diese durch die Volumenausdehnung zum Ablösen gebracht wurde. Die Messungen im Frequenzbereich von 10^5 Hz bis 10^{-2} Hz, mit einer Amplitude von 100 mV, verdeutlichen die Veränderung der Goldelektrode. Die Spektren und HREM-Aufnahmen zeigen, dass es besonders im niedrigen Frequenzbereich (< 1 Hz) zur Veränderung der Elektrode kommt. Die Lithiuminsertion beeinflusst die Mikroelektrodengeometrie nachhaltig. Die irreversible Veränderung der Elektrodengeometrie führt dazu, dass die Goldmikroelek-

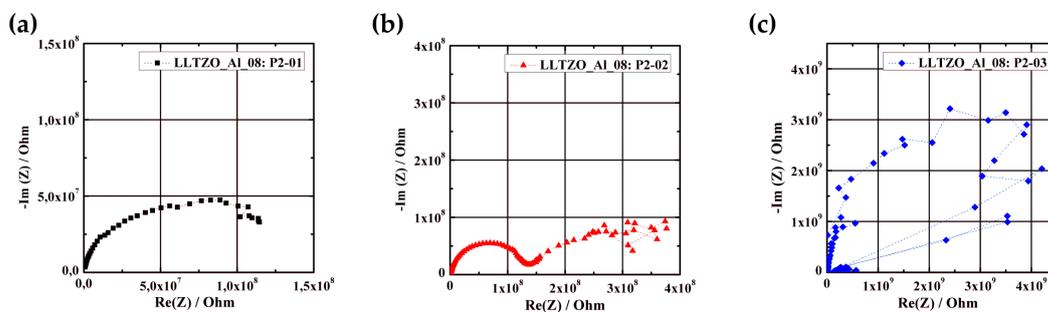


Abbildung 6.62: (a), (b) und (c) Mit vergoldeten Mikroelektroden nacheinander aufgenommene Impedanzspektren, die die Veränderung der Goldelektrode abbilden (LLTZO-Al08).

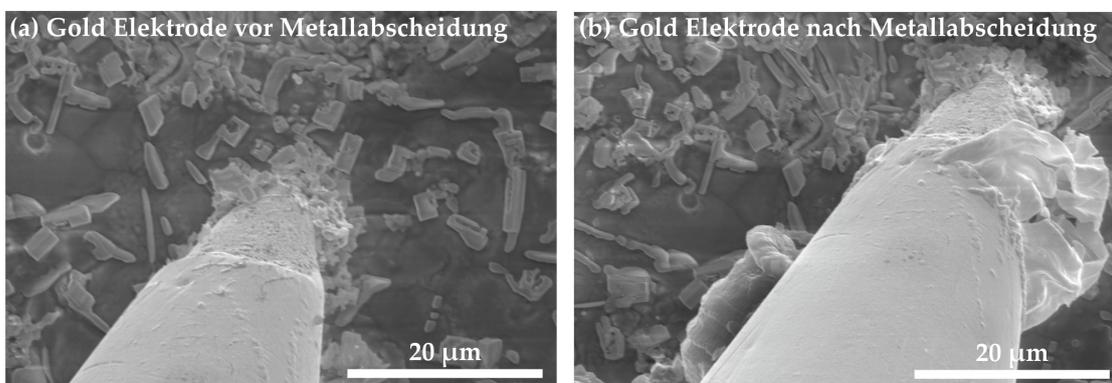


Abbildung 6.63: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der vergoldeten Mikroelektrode vor (a) und nach (b) den impedanzspektroskopischen Messungen. Die Volumenausdehnung der Goldschicht ist zu erkennen und zeigt die, in diesem Fall, irreversible Veränderung der Elektrodengeometrie (LLTZO-Al08).

troden nicht für reproduzierbare Messungen eingesetzt werden können.

Im Gegensatz zur Goldelektrode zeigt die Wolframelektrode keine Veränderung der Elektrodengeometrie, daher wurde für die weiteren Untersuchungen zur Charakterisierung der Material- und Elektroden Eigenschaften eine Wolfram-Mikroelektrode eingesetzt.

Die in Abbildung 6.65 zu findenden Impedanzspektren zeigen Ergebnisse für die Messungen mit einer Wolframelektrode. Zu Beginn konnte ein Elektrodenwiderstand von $4,09 \cdot 10^5 \Omega$ ermittelt werden. Die weiteren Messungen zeigen einen Widerstand von $3,65 \cdot 10^5 \Omega$ und $1,41 \cdot 10^6 \Omega$. Die HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.64 zeigen die Wolframelektrode vor und nach den impedanzspektroskopischen Messungen, hierbei ist keine Veränderung der Mikroelektrode zu erkennen.

Bei der impedanzspektroskopischen Messung mit nicht blockierenden Elektroden (Li-Gegenelektrode) kommt es zur Abscheidung und Auflösung von Lithium an der Mikroelektrode, die bei kleinen Frequenzen ($< 1 \text{ Hz}$) nicht zu vernachlässigen sind. Durch die geeignete Wahl der Rahmenbedingungen, Frequenzbereich (10^5 Hz bis 1 Hz) und die Amplitude (bis 100 mV) lassen sich die Beeinflussung der Messungen durch die geometrische Veränderung der Elektrode minimieren.

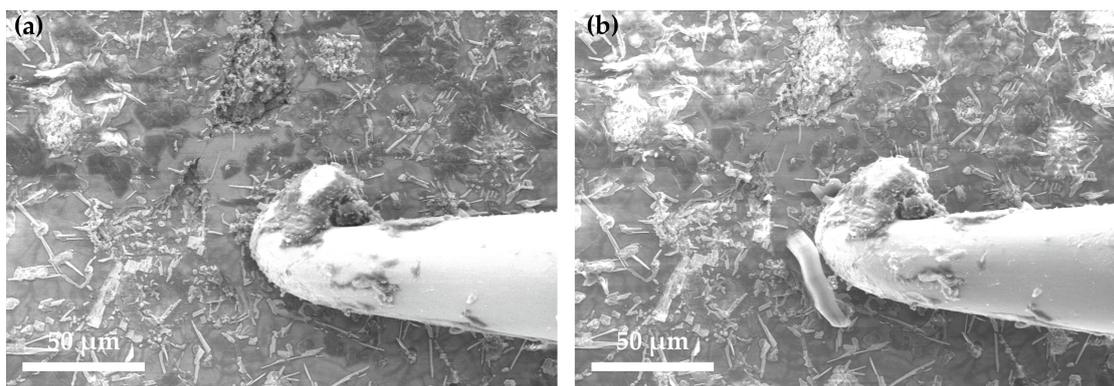


Abbildung 6.64: Elektronenmikroskopisch Aufnahme der Wolfram-Mikroelektrode vor (a) und nach (b) den impedanzspektroskopischen Messungen (LLTZO_AL08).

Die in Abbildung 6.65b und c abgebildeten Impedanzspektren zeigen aber ebenfalls ein ungewöhnliches Verhalten. Hierbei lässt sich das Verhalten bei niedrigen Frequenzen nicht nur auf die veränderliche Elektrodengeometrie während der Impedanzmessungen zurückführen. Die Ausbildung solcher „Schlaufen“, wie in den Impedanzspektren zu erkennen, kann durch den kapazitiven Einfluss des verwendeten Aufbaus (Heizung, HREM) erzeugt werden. Lediglich bei vereinzelt Messungen konnten diese kapazitiven Einflüsse gemessen werden und werden hier nur beispielhaft gezeigt.

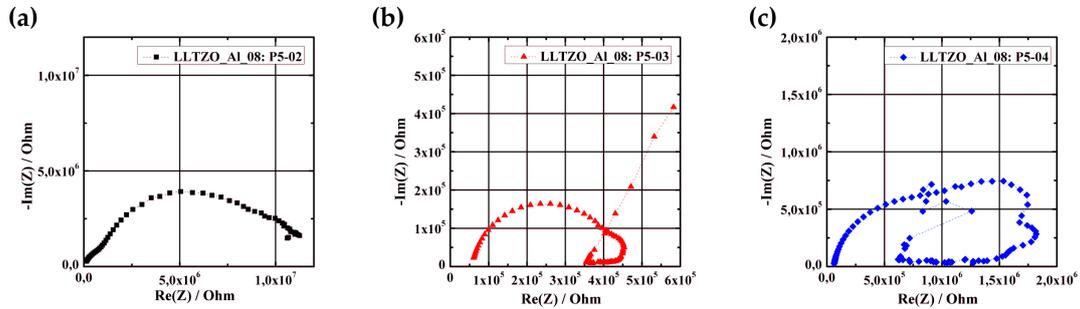


Abbildung 6.65: (a),(b) und (c) Mit einer Wolfram-Mikroelektrode aufgenommene Impedanzspektren, die im niedrigen Frequenzbereich Artefakte zeigen, die sich auf den experimentellen Aufbau zurückführen lassen (LLTZO_Al08).

Tabelle 6.4: Auflistung der grafisch ermittelten Mikroelektroden Durchmesser und der aus den Impedanzspektren (Abb. 6.62 und 6.65) ermittelten Widerstände [Ersatzschaltbild $(R_1 Q_1)(R_2 Q_2)$] für die Gold- und Wolfram-Mikroelektroden (Probe:LLTZO_Al08).

Messung	Elektroden- durchmesser (d_g)	Widerstand R_1	Widerstand R_2
Gold-Mikroelektrode:			
P2-02	5 μm	$2,08 \cdot 10^5 \Omega$	$1,19 \cdot 10^8 \Omega$
P2-03	5 μm	$1,05 \cdot 10^{-1} \Omega$	$1,35 \cdot 10^8 \Omega$
P2-04	5 μm	$4,74 \cdot 10^1 \Omega$	$6,23 \cdot 10^9 \Omega$
Wolfram-Mikroelektrode:			
P5-02	28 μm	$1,79 \cdot 10^5 \Omega$	$4,09 \cdot 10^5 \Omega$
P5-03	28 μm	$5,74 \cdot 10^4 \Omega$	$3,65 \cdot 10^5 \Omega$
P5-04	28 μm	$5,79 \cdot 10^4 \Omega$	$1,41 \cdot 10^6 \Omega$

6.5.4 Bestimmung der Kontaktfläche der Mikroelektroden

Die Bestimmung der Kontaktfläche zwischen Mikroelektrode und Festelektrolyt ist für die Auswertung der Impedanzspektren hinsichtlich der Leitfähigkeit notwendig, wie in Kapitel 2.5.2.2, S. 43 bereits gezeigt. Die Kontaktfläche kann dabei über zwei unterschiedliche Wege bestimmt werden. An Hand der HREM-Aufnahmen können die Kontaktstellen der Mikroelektroden grafisch ermittelt werden, wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt. Des weiteren lassen sich die Kontaktflächen der Mikroelektroden über Vergleichsmessungen mit definierten Elektrodengeometrien errechnen.

Grundsätzlich lässt sich die Kontaktfläche auch aus den veröffentlichten Leitfähigkeiten der eingesetzten Elektrolytsysteme und den impedanzspektroskopisch ermittelten Widerständen berechnen.

Die grafisch aus den HREM-Aufnahmen ermittelten Elektrodengeometrien lassen sich mit den über Vergleichsmessungen ermittelten Durchmessern der Kontaktflächen vergleichen.

Die Vergleichsmessungen am System YSZ verdeutlichen die Unterschiede zwischen den optisch bestimmten Durchmessern (d_g) und den durch Vergleichsmessungen bestimmten Durchmesser der Kontaktfläche (d_v). In Abbildung 6.66 sind sowohl die gemessenen Impedanzspektren zu sehen, als auch die HREM-Aufnahmen der Kontaktstellen.

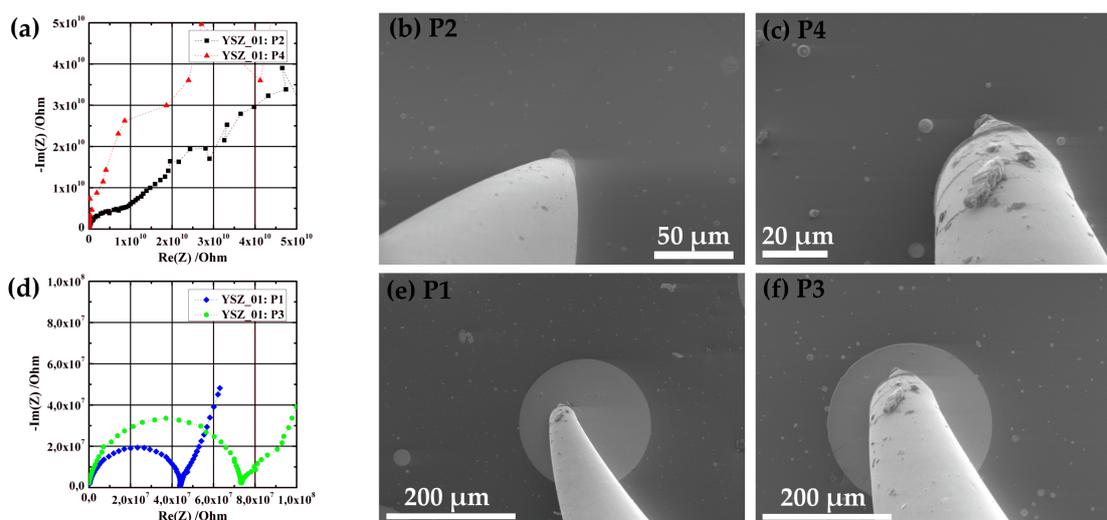


Abbildung 6.66: (a) Impedanzspektren der Mikroelektrodenmessungen mit Kontaktierung der Probe mit Pt-Nadeln; (b) und (c) HREM-Aufnahmen der beiden Mikroelektroden. (d) Impedanzspektren der Mikroelektrodenmessungen mit Kontaktierung der lithografisch aufgetragenen Pt-Elektroden; (e) und (f) HREM-Aufnahmen der beiden lithografisch aufgetragenen Mikroelektroden (YSZ_01).

Abbildung 6.66b und c zeigen die Kontaktierung der Probe durch Mikroelektroden und Abbildung 6.66e und f zeigen die Kontaktierung durch zuvor lithografisch aufgetragenen Mikroelektroden mit definierten Durchmessern von $100 \mu\text{m}$ und $200 \mu\text{m}$.

In Tabelle 6.5 sind die errechneten und grafisch ermittelten Kontaktflächen dargestellt. Die Durchmesser wurden durch Vergleichsmessungen mit lithografisch aufgebrachtene Elektroden ermittelt. Die Leitfähigkeit (σ_{YSZ}), die mit den definierten Elektrodengeometrien an der Probe bestimmt wurde, wurde zur Berechnung der Kontaktfläche der Mikroelektrodenkontaktierung verwendet.

Tabelle 6.5: An Hand der impedanzspektroskopischen Messungen (siehe Abb. 6.66 bestimmter Elektrolytwiderstand (R_1) und die daraus errechneten (d_v) und grafisch (d_g) ermittelten Kontaktflächen der Mikroelektroden für das YSZ System.

Messung	Widerstand	Elektroden Durchmesser	
	R_1	d_g	d_v
P1:Pt-lithografisch	$4,43 \cdot 10^7 \Omega$	200 μm	189 μm
P2:Pt-Nadel	$8,87 \cdot 10^9 \Omega$	10 μm	1,0 μm
P3:Pt-lithografisch	$7,56 \cdot 10^7 \Omega$	100 μm	110 μm
P4:Pt-Nadel	$5,20 \cdot 10^{10} \Omega$	8,7 μm	0,2 μm

Der absolute Fehler der optischen Bestimmung der Elektrodengeometrie lässt sich nur schwer ermitteln. Die in Tabelle 6.5 zusammengefassten Elektroden Durchmesser zeigen, dass die Abweichung bis zu eine Größenordnung betragen kann. Die Bestimmung der Leitfähigkeiten der verwendeten Festelektrolytsysteme kann am Besten mit der Verwendung von lithografisch aufgebrachtene Elektroden, deren Elektrodengeometrien exakt definiert sind, erreicht werden.

Die impedanzspektroskopischen Messungen mittels der Mikroelektroden nadeln eignen sich für die Bestimmung der relativen Veränderung der Elektrodenkontaktfläche während der Lithiummetallabscheidung. Die impedanzspektroskopischen Experimente bezüglich der metallischen Lithiumabscheidung werden in Kapitel 6.5.6 diskutiert.

6.5.5 Impedanzspektroskopische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen

Die impedanzspektroskopischen Messungen am Festelektrolytmaterial LLTZO wurden auch bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die in Abbildung 6.67 gezeigten Spektren wurden bei 30 °C, 80 °C und 130 °C aufgenommen. In Tabelle 6.6 sind die mittels Ersatzschaltbild $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ bestimmten Widerstände zusammengefasst. In der Auftragung in Abbildung 6.67 sind die ermittelten Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Die Messungen zeigen, dass der gemessene Widerstand mit der Temperatur abnimmt. Entsprechend lässt sich mit den Messungen die Temperaturabhängigkeit der Elektrolytleitfähigkeit zeigen. Die exemplarische Auftragung in Abbildung 6.68 zeigt eine im

Tabelle 6.6: Auflistung der ermittelten Widerstände für das Elektrolytsystem LLTZO_AL04:P3 aus den gemessenen Impedanzspektren [Ersatzschaltbild $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$], die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden.

Temperatur	Elektroden- durchmesser (d_g)	Widerstand	
		R_1	R_2
303,15 K	5 μm	$1,29 \cdot 10^7 \Omega$	$3,72 \cdot 10^7 \Omega$
353,15 K	5 μm	$1,33 \cdot 10^5 \Omega$	$1,50 \cdot 10^8 \Omega$
403,15 K	5 μm	$2,72 \cdot 10^5 \Omega$	$3,76 \cdot 10^8 \Omega$

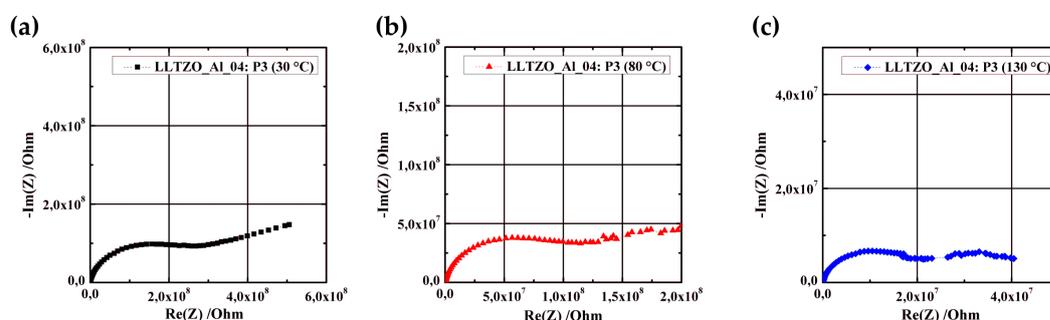


Abbildung 6.67: Impedanzspektren für unterschiedliche Temperaturen (a) 303,15 K, (b) 353,15 K und (c) 403,15 K. (Probe: LLTZO_AL04)

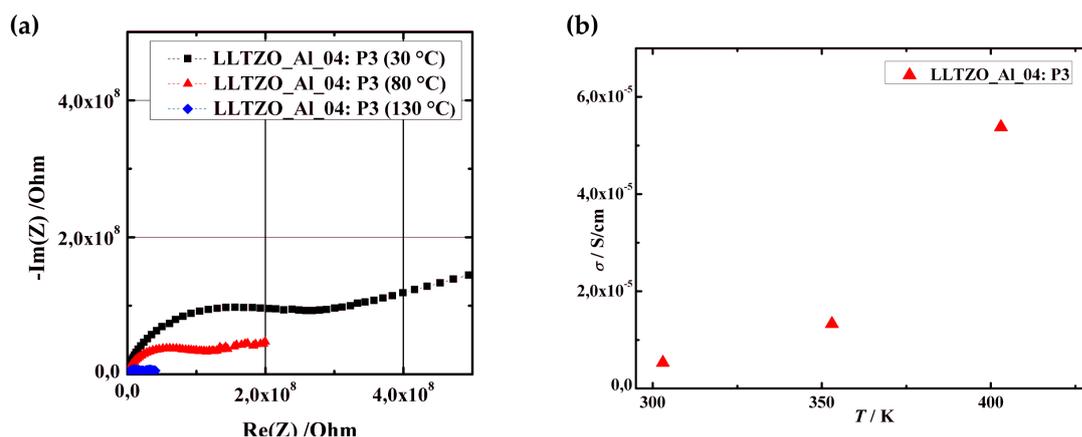


Abbildung 6.68: Auftragung der, aus den impedanzspektroskopischen Mikroelektrodenmessungen ermittelten, Elektrolytleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur.

Vergleich zu den makroskopischen Messungen identische Abhängigkeit.

6.5.6 Impedanzspektroskopische Messungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Metallabscheidung

Für die Auswertung der Impedanzspektren in Bezug zu der kathodischen Metallabscheidung wurden Spektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Metallabscheidung aufgenommen. Da der Widerstand abhängig von der Geometrie der Elektrodenkontaktfläche ist lässt sich aus den aufgenommenen Impedanzspektren die Vergrößerung der Metallabscheidung ableiten. Mit größer werdender Elektrodenkontaktfläche nimmt der gemessene Widerstand ab.

Im Falle der impedanzspektroskopischen Messungen mit nicht blockierenden Mikroelektroden lassen sich die Spektren mit dem Ersatzschaltbild $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ fitten, wie in Abbildung 6.69 beispielhaft gezeigt. Das erste (R_1Q_1) Glied gibt auch in diesem Fall den Widerstand zur Berechnung der Elektrolytleitfähigkeit wieder. Das zweite (R_2Q_2) Glied entspricht dem Elektrodenreaktionswiderstand. Bei der Verwendung von nicht blockierenden Mikroelektroden (Lithiummetallelektroden) kommt es zur Abscheidung bzw. Auflösung von Lithium an der Elektrode.

Die Vergrößerung der Kontaktfläche lässt sich grafisch nur schwer aus den HREM-Aufnahmen der Metallabscheidung bestimmen. In Tabelle 6.9 sind die grafisch bestimmten und die berechneten Kontaktflächen im Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 6.7: Aus den Impedanzspektren (Abb. 6.70) ermittelte Widerstände R_1 und R_2 [Ersatzschaltbild $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$] für die Probe LLTZO_01.

Messung	Stromdichte ($j_{t=0}$)	Abscheidendauer (t)	Widerstand	
			R_1	R_2
P6-02			$2,03 \cdot 10^7 \Omega$	$6,01 \cdot 10^7 \Omega$
P6-03	161 mA/cm ²	35 min	$6,35 \cdot 10^4 \Omega$	$1,46 \cdot 10^6 \Omega$
P6-04	161 mA/cm ²	14 h	$3,57 \cdot 10^4 \Omega$	$4,29 \cdot 10^5 \Omega$

Die in Abbildung 6.71 gezeigten Spektren und HREM-Aufnahmen zeigen ebenfalls impedanzspektroskopische Messungen nach unterschiedlichen Dauer der Abscheidung (siehe Tabelle 6.8).

Es zeigt sich, dass der Widerstand nach einer ersten Metallabscheidung stark abnimmt, was gleichbedeutend mit einer deutlichen Vergrößerung der Kontaktfläche ist. Die weiteren impedanzspektroskopischen Messungen zeigen, dass sich der Widerstand nach nochmaliger Abscheidung nur unwesentlich verändert hat. Die Kontaktfläche zwischen Mikroelektrode und Elektrolyt hat sich nur gering verändert. Die in den HREM-Aufnahmen in Abbildung 6.71c und d zu sehenden Abscheidungen weisen eine ähnliche Kontaktfläche auf. Das metallische Wachstum während der Abscheidung fand vertikal

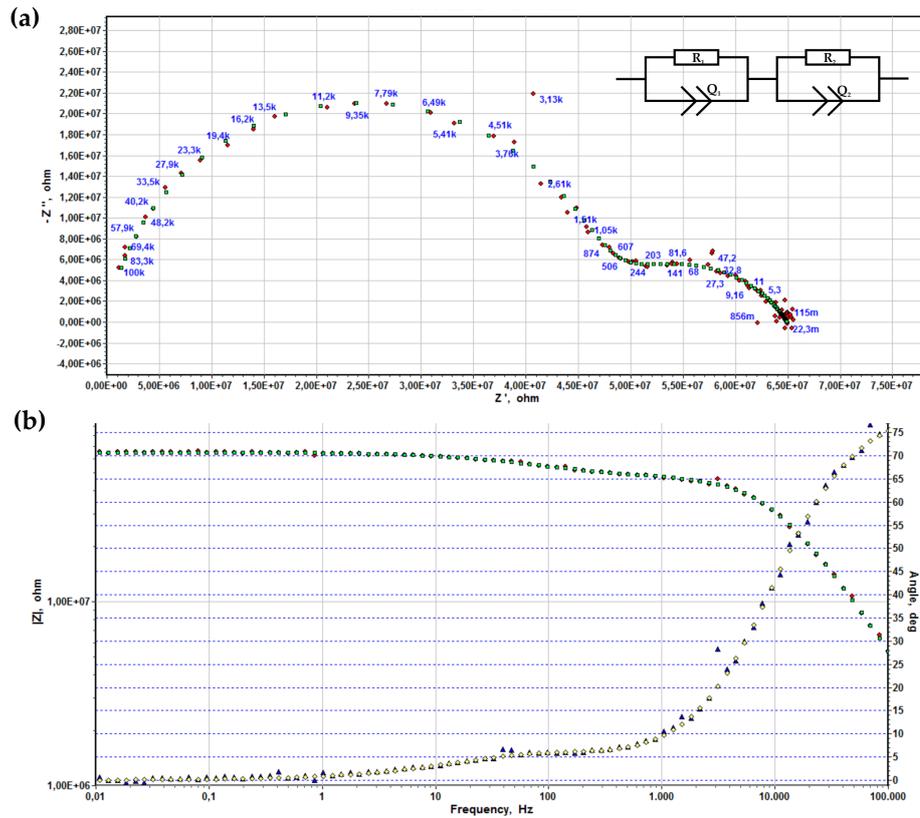


Abbildung 6.69: Simuliertes Impedanzspektrum nach dem Ersatzschaltbild $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ für die Messung mit nicht blockierenden Mikroelektroden an der Probe LLTZO_AL04 (Abb. 6.71a). (a) Nyquist Auftragung: gemessen (rot), simuliert (grün); (b) Bode Auftragung: gemessen (rot, blau), simuliert (grün, gelb) (Simulationssoftware: ZSimpWin).

Tabelle 6.8: Aus den Impedanzspektren (Abb. 6.70) ermittelte Widerstände R_1 und R_2 [Ersatzschaltbild $(R_1Q_1)(R_2Q_2)$] für die Probe LLTZO_AL04.

Messung	Stromdichte ($j_{t=0}$)	Abscheidungs-dauer (t)	Widerstand	
			R_1	R_2
P4-02			$4,68 \cdot 10^7 \Omega$	$1,81 \cdot 10^7 \Omega$
P4-03	273 mA/cm ²	3 h	$2,73 \cdot 10^7 \Omega$	$1,58 \cdot 10^7 \Omega$
P4-04	273 mA/cm ²	3 h	$2,27 \cdot 10^7 \Omega$	$1,88 \cdot 10^7 \Omega$
P4-05	273 mA/cm ²	15,3 h	$1,45 \cdot 10^7 \Omega$	$1,01 \cdot 10^7 \Omega$

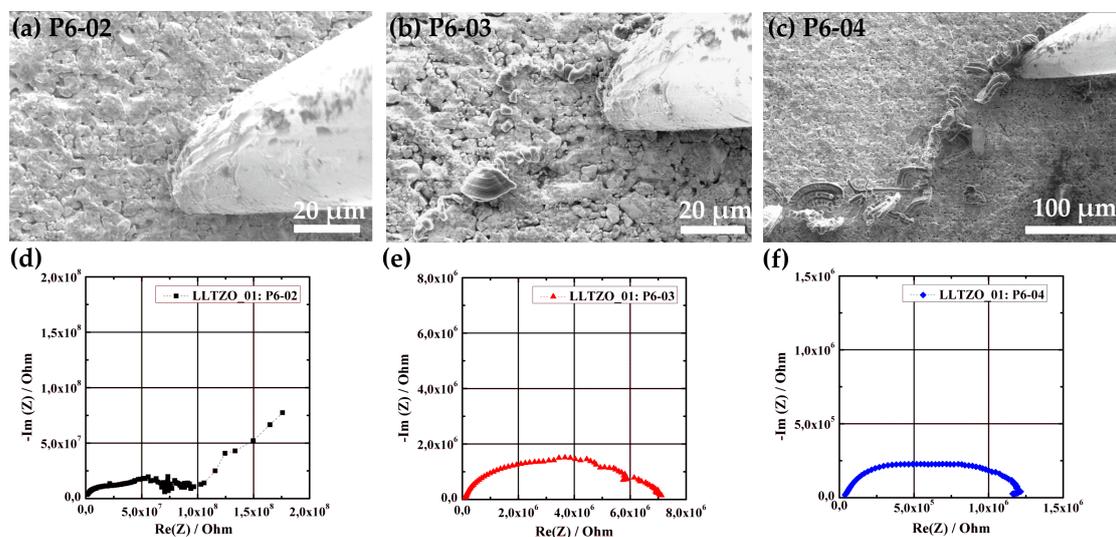


Abbildung 6.70: (a)-(c) Zeitliche Abfolge von HREM-Aufnahmen der Lithiummetallabscheidung (LLTZO_01:P6); (d)-(f) Impedanzspektren zum Zeitpunkt der HREM-Aufnahmen nach Abscheidung von metallischem Lithium.

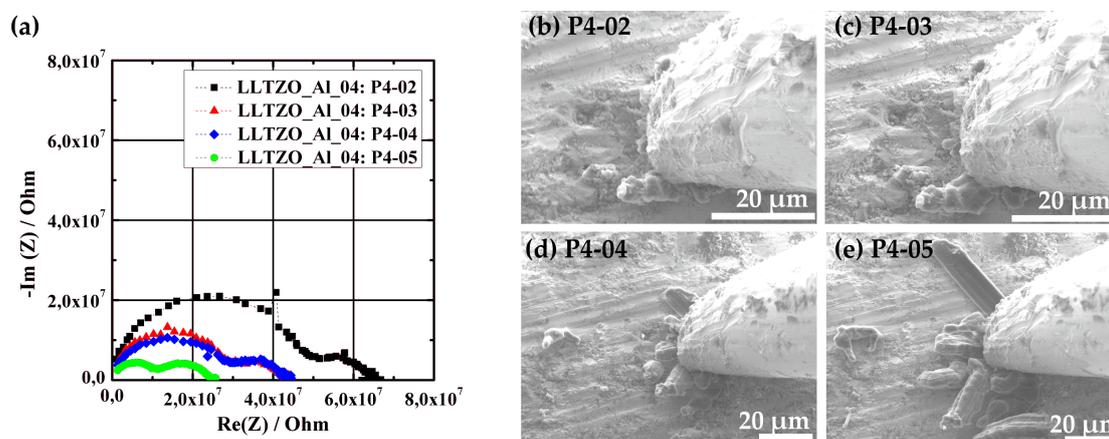


Abbildung 6.71: (a) Impedanzspektren zum Zeitpunkt der HREM-Aufnahmen nach Abscheidung von metallischem Lithium. (b)-(e) Zeitliche Abfolge von HREM-Aufnahmen der Lithiummetallabscheidung (LLTZO_Al04:P4).

statt (Whiskerwachstum), so dass es zu keiner deutlichen Vergrößerung der Kontaktfläche kam.

Nach einer weiteren Abscheidung von 16 Stunden zeigt sich sowohl in der HREM-Aufnahme (Abbildung 6.71e), als auch im Impedanzspektrum eine Vergrößerung der Kontaktfläche.

In Tabelle 6.9 sind die berechneten und grafisch ermittelten Kontaktflächen für die Abscheidung aufgelistet. Es zeigt sich, dass die grafische Abschätzung der Kontaktflächenveränderung aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, nicht mit den rechnerisch aus den impedanzspektroskopisch ermittelten Daten übereinstimmt. An Hand der Daten lässt sich festhalten, dass die grafische Bestimmung der Kontaktfläche bei einem Whiskerwachstum eher mit der tatsächlichen Grenzflächenveränderung übereinstimmt, als bei der grafisch ermittelten Kontaktflächenveränderung bei einem dendritischen Wachstum.

Tabelle 6.9: Zusammenfassung der grafisch bestimmte Kontaktfläche (A_g) und errechneten Kontaktfläche (A_v) für die Proben LLTZO_01 und LLTZO_AL04.

Probe	Messung	Kontaktfläche	
		A_g	A_v
LLTZO_01	P6-02	167,4 μm^2	167,4 μm^2
LLTZO_01	P6-03	498,3 μm^2	9659,5 μm^2
LLTZO_01	P6-04	0,005 mm^2	0,914 mm^2
LLTZO_AL04	P4-02	27,5 μm^2	27,5 μm^2
LLTZO_AL04	P4-03	29,3 μm^2	76,9 μm^2
LLTZO_AL04	P4-04	35,7 μm^2	111,2 μm^2
LLTZO_AL04	P4-05	46,5 μm^2	271,2 μm^2

Mit den impedanzspektroskopischen Messung ist eine absolute Bestimmung der Elektrodenkontaktfläche ebenso fehlerbehaftet, wie die grafische Bestimmung aus den HREM-Aufnahmen. Für die relative Bestimmung der Größenänderung der Kontaktfläche während der Metallabscheidung eignen sich die impedanzspektroskopischen Messungen am Besten. Wie in Tabelle 6.9 gezeigt, unterscheiden sich die Ergebnisse der beiden Ermittlungsmethoden deutlich. Dabei ist die Ermittlung der relativen Änderung der Kontaktfläche der Elektrode über die impedanzspektroskopischen Messungen zuverlässiger als die grafisch ermittelten Werte.

Die impedanzspektroskopischen Mikroelektrodenuntersuchungen haben gezeigt, dass deren Einsatz für die Auflösung struktureller Unterschiede der verwendeten Elektrolytmaterialien sinnvoll ist.

7 Diskussion

7.1 Das Verständnis der morphologischen Untersuchung an Mikroelektroden im Anwendungsbezug

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Morphologie der metallischen Lithiumabscheidung betrachtet. Die mittels Mikroelektroden durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass sich die Morphologie durch unterschiedliche Parameter beeinflussen lässt. Es konnten für unterschiedliche Stromdichten whiskerartige und dendritische Abscheidungen erreicht werden, weiterhin haben die Inhomogenitäten des verwendeten Festelektrolytmaterials zu Unterschieden im Metallwachstum geführt.

Die Diskussion der erlangten Ergebnisse im Bezug auf die Anwendung von Metallelektroden in Lithiumbatterien ist insofern sinnvoll, als dass die makroskopische Kontaktfläche zwischen Metallelektrode und Festelektrolyt aus vielen mikroskopischen Kontaktstellen besteht. Die schematische Zeichnung in Abbildung 7.1 zeigt die Kontaktierung zwischen Lithium und Festelektrolyt. Bei der Verwendung von Lithiummetallelektroden in Kombination mit Festelektrolyten wird kein homogener und großflächiger Kontaktbereich realisiert. Die Unebenheiten der Oberflächen von Elektrode und Elektrolyt führen zu mikroskopischen Kontaktpunkten, die über die gesamte Fläche unregelmäßig verteilt sind.

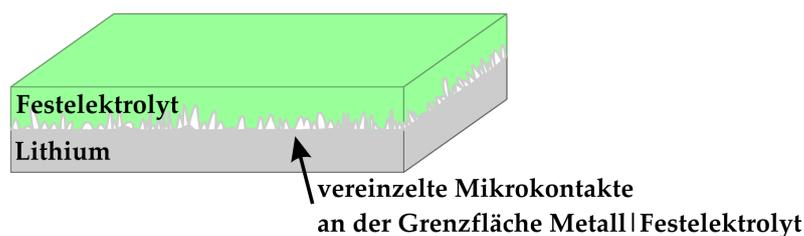


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der unregelmäßigen Kontaktfläche zwischen einer großflächigen Metallelektrode und einem Festelektrolyten.

Bei der Verwendung von makroskopischen Metallelektroden ist daher eine der größten Herausforderungen, eine homogene Stromdichteverteilung zu erreichen. Die Abmessungen und Positionen der einzelnen Mikrokontakte sind nicht zu kontrollieren, und die gezielte Beeinflussung der Stromdichte und Morphologie schwierig zu realisieren. Die

Stromdichte lässt sich bei makroskopischen Metallelektroden nur mit der Annahme einer großflächigen (idealen) Kontaktfläche ermitteln, da die Größe der tatsächlichen Kontaktfläche nicht bekannt ist. Es ist daher nicht möglich, die tatsächlich an der Grenzfläche anliegende Stromdichte zu bestimmen, jedoch lässt sich unter Annahme einer idealen Kontaktfläche die maximale Stromdichte errechnen.

Mit der maximal zu erreichenden Stromdichte kann die mögliche Morphologie (Whisker/Dendriten) während der Metallabscheidung eingestellt werden. Auf Grund der Inhomogenitäten der Stromdichteverteilung über die Kontaktfläche lässt sich das Metallwachstum aber nicht vollständig über die gezielte Auswahl einer Stromdichte bestimmen. Eine Beeinflussung der Morphologie durch die Wahl der Stromdichte ist für den Anwendungsbezug erst dann relevant, wenn eine homogene Kontaktfläche erreicht werden kann.

Für die Anwendung sind in erster Linie die erlangten Erkenntnisse in Bezug auf den Zusammenhang der Präparation der Festelektrolytoberfläche und der sich bei der kathodischen Metallabscheidung ausbildende Morphologie relevant. Die Ergebnisse in Kapitel 6.2.3, S. 108 haben gezeigt, dass für die Anwendung eine möglichst homogene Festelektrolytoberfläche unabdingbar ist. Mit Verwendung eines homogen verdichteten Elektrolytmaterials erhöht sich die Wahrscheinlichkeit eine gleichmäßige, laterale Ausdehnung des Metallwachstums zu erreichen. Das SPS verdichtete polykristalline Festelektrolytmaterial zeigt in Bezug auf Volumen und Oberfläche die homogenste Zusammensetzung der untersuchten Materialien.

Mit den Mikroelektrodenuntersuchungen konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass auch über die gezielte Einstellung der Rahmenparameter das Sicherheitsrisiko bei der Verwendung von Metallelektroden nicht vollständig zu minimieren ist. Ein interner Kurzschluss der Zelle kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Kleinere Risse und Unregelmäßigkeiten im Elektrolytmaterial können dazu führen, dass die metallische Lithiumabscheidung durch den Elektrolyten hindurch wächst. Exemplarisch zeigen die HREM-Aufnahmen in Abbildung 7.2 die Problematik dieses Metallwachstums.

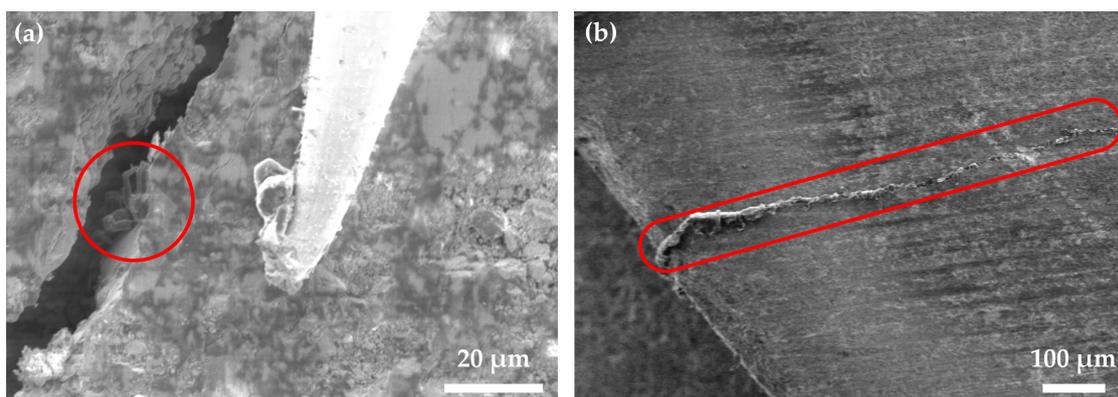


Abbildung 7.2: HREM-Aufnahmen von Metallabscheidung die zu einem Kurzschluss geführt haben. Metallisches Wachstum durch den Elektrolyten hindurch (rot markiert). (a) LLZO_05; (b) LLTZO_SPS_02.

Bei den in Abbildung 7.2b gezeigten Festelektrolyten handelt es sich um ein SPS verdichtetes Material, welches sich als am geeignetsten für die Anwendung erwiesen hat. Die HREM-Aufnahme zeigt die homogene und kompakte Zusammensetzung des Festelektrolytmaterials, der Kurzschluss kam durch einen kleinen Riss in der Tablette zu Stande kommen.

Zusätzlich zu den Sicherheitsanforderungen ist für den Einsatz von Metallelektroden auch die Effizienz der Zyklisierung entscheidend. Die Untersuchungen zur reversiblen Metallabscheidung an Mikroelektroden haben gezeigt, dass eine vollständige Zyklisierung des abgeschiedenen Lithiums kaum möglich ist. Die größte Effizienz konnte erreicht werden, wenn die Stromdichte bei der elektrochemischen Auflösung deutlich geringer war, als bei der Abscheidung. Bei allen durchgeführten Auflösungen kam es jedoch zum Kontaktverlust zwischen dem metallischem Lithium und dem Festelektrolyten.

Ein Kontaktverlust während der Metallauflösung ist gleichbedeutend mit einem kontinuierlichen Verlust an Aktivmaterial, dies stellt für die Verwendung von Metallelektroden in sekundären Batterien ein großes Hindernis dar. Zusätzlich zu dem primären Verlust von Aktivmaterial wird dadurch auch ein zusätzliches Sicherheitsrisiko generiert. Das elektrochemisch nicht mehr aktive, metallische Lithium besitzt immer noch eine hohe chemische Reaktivität.

Ähnlich dem Lithium verhält es sich auch mit möglichen Bruchstücken des Festelektrolyts, die ebenfalls bei der Zyklisierung auftreten können, wie in Kapitel 6.3, S. 126 gezeigt. Auch wenn die Metallabscheidung durch die vorgegeben Parameter beeinflusst und zum Teil kontrolliert werden kann, so zeigt die Zyklisierung des kathodisch abgeschiedenen Lithiums sicherheitsrelevante Aspekte, die sich nur bedingt kontrollieren lassen. Die Rückstände von metallischem Lithium und Festelektrolytbruchstücke konnten mit den hier untersuchten Parametern (Stromdichte, Elektrolytmaterial, Temperatur) nicht verhindert oder minimiert werden. Für den Anwendungsbezug sind weitergehende Untersuchungen in Bezug auf die Zyklisierbarkeit der kathodischen Metallabscheidung sicherheitsrelevant.

Die Mikroelektrodenuntersuchungen verdeutlichen die Risikofaktoren, die bei einem Einsatz von Metallelektroden in sekundären Lithiumbatterien auftreten können. An Hand der Ergebnisse können Lösungsansätze benannt werden, mit denen sich das Sicherheitsrisiko minimieren lässt. Die gezeigten morphologischen Untersuchungen konnten darlegen, dass das SPS verdichtete Festelektrolytmaterial am geeignetsten erscheint, um eine möglichst gleichmäßige Morphologie der kathodischen Lithiummetallabscheidung zu erreichen.

Die sich ausbildende Morphologie der Metallabscheidung lässt sich im Stromdichtebereich zwischen 100 mA/cm^2 und 300 mA/cm^2 am Besten kontrollieren (Dendritenwachstum). Bei kleinere Stromdichten kann es zur Ausbildung von vereinzelt Whiskern kommen, die meist internen Kurzschlüsse hervorrufen können. Zu hohe Stromdichten führen zu einer unkontrollierten lateralen Ausdehnung der Metallabscheidung (Dendriten).

Mit all den für die Anwendung problematischen Ergebnissen, die in Bezug auf die Morphologie gewonnen werden konnten, kann aufgezeigt werden, dass für einen Einsatz von

Lithiummetallelektroden in sekundären Lithiumbatterien noch weitere sicherheitsrelevante Untersuchungen notwendig sind.

Im Fokus der hier durchgeführten Experimente stand die Bestimmung von unterschiedlichen Einflussparametern auf die Morphologie der Lithiummetallabscheidung. Darüber hinaus konnte das Mikroelektrodenmodul eingesetzt werden, um die verwendeten polykristallinen Festelektrolytmaterialien elektrochemisch zu charakterisieren. So dass die strukturellen Unterschiede der Festelektrolytmaterialien nicht nur qualitativ über die Morphologie der Metallabscheidung definiert werden konnten, sondern auch die impedanzspektroskopischen Messungen ebendiese Unterschiede aufgezeigt haben. Zur ortsaufgelösten Bestimmung unterschiedlicher Materialeigenschaften lässt sich das vielseitig einsetzbare Mikroelektrodenmodul verwenden, wie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen.

8 Ausblick

Es wurde bereits herausgestellt, für welche unterschiedlichen Experimente das Mikroelektrodenmodul im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Im Folgenden wird nochmal gezielt auf die weiterführenden Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Lithiummetall-Batterie eingegangen, sowie auf weitere potentielle Themengebiete in denen das Mikroelektrodenmodul zum Einsatz kommen kann.

8.1 Modellexperimente im Anwendungsbezug zur Lithiummetall-Batterie

In diesem Kapitel wird zu Beginn auf die Vergleichsmöglichkeiten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Mikroelektrodenmessungen und makroskopischer Untersuchungen eingegangen. Im Weiteren werden die unterschiedlichen Betrachtungsmöglichkeiten mit Hilfe des Mikroelektrodenmoduls aufgezeigt, sowie dessen Einsatz in der Begutachtung von Mikrobatterien.

8.1.1 Vergleichsmöglichkeiten von mikro- und makroskopischen Messungen

Die gezeigten Mikroelektrodenexperimente konnten eingesetzt werden, um die elektrochemischen Eigenschaften der verwendeten Festelektrolyte und der Metallelektrode zu charakterisieren. Die Modelluntersuchungen ermöglichen es, ein bislang nur theoretisch diskutiertes bzw. simuliertes Verhalten der Lithiummetallelektrode zu untersuchen. Ein Übertrag der Ergebnisse auf die Verhaltensweise von makroskopischen Metallelektroden in Kombination mit Festelektrolyten ist auf Grund der mikroskopischen Struktur der Kontaktfläche möglich.

In Kapitel 2.5, S. 40 wurde der Vergleich der makroskopischen Grenzfläche $\text{Li}|\text{Festelektrolyt}$ und der idealen Kontaktfläche $\text{Mikroelektrode}|\text{Festelektrolyt}$ aufgezeigt. Auf Grund des ähnlichen geometrischen Aufbaus der beiden Kontaktstellen lassen sich die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen miteinander vergleichen. Eine kombinierte Betrachtung der Materialien, sowie der Grenzflächenreaktionen durch makroskopische und mikroskopische Experimente, ermöglicht eine detailliertere Untersuchung der ablaufenden Prozesse. Der eingesetzte Mikroelektrodenaufbau ermöglichte eine mikroskopische Betrachtung der Metallabscheidung während der Zyklisierung. Daraus lassen sich neue Erkenntnisse in Bezug auf die auch an makroskopischen Grenzflächen

ablaufenden Reaktionen gewinnen. Die Mikroelektrodenmessungen können sowohl zur Untersuchung der Grenzflächenreaktionen, als auch zur Charakterisierung der Materialeigenschaften (Festelektrolyte) verwendet werden.

Mit der Kombination von mikroskopischen Modellexperimenten und anwendungsbezogenen, makroskopischen Experimenten können detaillierte Informationen über das zu untersuchende System gewonnen werden. Die Auswertung der unterschiedlichen impedanzspektroskopischen Messungen hat gezeigt, dass die strukturellen Unterschiede des polykristallinen Materials abgebildet werden konnten. Die beweglichen Mikroelektroden haben es ermöglicht, dass an unterschiedlichen Positionen auf dem Festelektrolyt Impedanzspektren aufgenommen werden konnten.

Die Möglichkeit der punktgenauen Positionierung der Mikroelektroden ermöglicht theoretisch die Betrachtung von Korn- und Korngrenzleitfähigkeiten für die eingesetzten polykristallinen Materialien. Mit den durchgeführten impedanzspektroskopischen Messungen an den polykristallinen Festelektrolyten konnten noch keine Korn- und Korngrenzleitfähigkeit differenziert werden, entscheidend ist dafür eine gezielte Synthese der Festelektrolytmaterialien, sowie der Mikroelektroden um eine Positionierung der Mikroelektroden an Korngrenzen zu ermöglichen. Die genaue Positionierung sollte es dann ermöglichen die einzelnen Leitfähigkeitsbeiträge zu unterscheiden.

8.1.2 Betrachtung der morphologischen Veränderung von Metallabscheidungen

Die mikroskopischen Untersuchungen der morphologischen Veränderung der Metall-elektrode haben gezeigt, dass sich unterschiedliche Abscheidungsmorphologien erzielen lassen. Die Verwendung des Mikroelektrodenaufbaus ermöglichte die Betrachtung der Veränderung der morphologischen Struktur der Metallabscheidung mittels Rasterelektronenmikroskop.

Es konnte gezeigt werden, dass die Lithiumabscheidung in Abhängigkeit von Stromdichte, Temperatur und Oberflächenpräparation der Festelektrolyte variiert. Mit den Modellexperimenten konnte zwar keine ebene Metallabscheidung erreicht werden, allerdings konnte der Einfluss der unterschiedlichen Parameter abgebildet werden. Die strukturellen Unterschiede der polykristallinen Materialien, die mittels der Mikroelektrodenuntersuchungen gezeigt werden konnten, haben auch einen großen Einfluss auf die Verwendung der Materialien in Festkörperbatterien. Eine ungleichmäßige Stromdichteverteilung fördert das unregelmäßige Wachstum von Lithium, so dass daraus ein erhöhtes Sicherheitsrisiko folgt.

Gerade in Bezug auf die weitere Miniaturisierung der Zellkonzepte ist es von großer Bedeutung eine gleichmäßige Struktur, sowohl der Oberfläche, als auch des Volumenmaterials zu erreichen. Mittels der Mikroelektrodenuntersuchungen ist es möglich eben diese Unterschiede zu untersuchen und Optimierungsmöglichkeiten herauszufiltern.

Modellexperimente mit dem verwendeten Mikroelektrodenaufbau geben Möglichkeiten zur detaillierten Untersuchung, sowohl der einzelnen Materialien (Metallelektrode, Fest-

elektrolyt), als auch der Grenzfläche zwischen Metallelektrode|Festelektrolyt. Durch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des Mikroelektrodenmoduls können nicht nur die hier gezeigten Materialien eingesetzt werden, sondern es lassen sich auch vielfältige weitere Materialien verwenden, sowohl auf Seiten der Elektrode, als auch auf Seiten des Elektrolytmaterials.

Die Vergleichbarkeit zwischen den Mikroelektroden und den anwendungsbezogenen makroskopischen Metallelektroden wurde in Kapitel 7 gezeigt, daher lassen sich die Ergebnisse der Modellexperimente auch auf die anwendungsbezogene Verwendung von Metallelektroden übertragen.

8.1.3 Untersuchung der Prozesse in Mikrobatterien

Das Bedürfnis nach besserer Leistung auf kleinem Raum liefert die Motivation für die Konstruktion von 3D-Mikrobatterien. Für deren Einsatz ist auch das Verständnis der Mikroelektrodenkontaktfläche entscheidend. Die Herstellung solcher miniaturisierten Batterietypen wird noch nicht kommerziell realisiert, da die Herstellung deutlich komplexer und teurer ist. [36]

Nanomaterialien finden nur schwerlich den Einsatz im Bereich der Energiespeicherung, auf Grund des hohen Risikos. Die Verwendung von Nanomaterialien erhöht die Oberfläche, so dass es vermehrt zu Nebenreaktionen kommen kann. [10]

Außerdem ist bislang nicht hinreichend geklärt, welche Effekte die Größenveränderung auf die ablaufenden Zellreaktionen hat. Gerade in diesem Themenfeld lassen sich die Mikroelektrodenuntersuchungen einsetzen, um entsprechende Struktur- und Materialeinflüsse zu bestimmen. Von Interesse ist sicherlich auch die rasterelektronenmikroskopische Betrachtung der Grenzflächenprozesse, die mit dem Modulaufbau möglich sein wird. Je nach Aufbau einer Mikrobatterie können mit Hilfe des Moduls die Elektroden kontaktiert werden, so dass sich die in der Batterie ablaufenden Prozesse im Rasterelektronenmikroskop in situ betrachten lassen.

8.2 Einsatzmöglichkeiten des Mikroelektrodenmoduls

Zusätzlich zu den Vergleichsmöglichkeiten des mikroskopischen und makroskopischen Verhaltens der Grenzfläche Metallelektrode|Festelektrolyt können weitere Zellkonzepte untersucht werden. Der Mikroelektrodenaufbau kann eingesetzt werden, um beispielsweise Dünnschichtbatterien zu untersuchen, oder die mikroskopische Untersuchung weiterer Modellsysteme zu realisieren.

Die Verwendung des Mikroelektrodenaufbaus für die elektrochemische Charakterisierung der eingesetzten Materialien (EIS,CV) zeigt, dass ein Einsatz des Moduls auch für Experimente in weiteren Themengebieten denkbar ist.

8.2.1 Elektrochemische Charakterisierung unterschiedlicher Materialien

Die elektrochemische Untersuchung von Dünnschichtelektrolyten kann sich je nach Darstellungsmethode und verwendetem Substrat schwierig gestalten. Mit den hier durchgeführten Messungen zur Leitfähigkeitsbestimmung an Dünnschichtelektrolyten konnte gezeigt werden, dass mit dem Mikroelektrodenaufbau eine elektrochemische Charakterisierung der Dünnschichten unabhängig vom Substrat möglich ist.

Gerade für die Bestimmung von Korn- und Korngrenzleitfähigkeit eignen sich die kristallinen Dünnschichtelektrolyte, da die Struktur des polykristallinen Materials gezielt eingestellt werden kann. Durch die Möglichkeit die Mikroelektroden genau zu positionieren, sollte es mit dem Modul möglich sein einzelne Körner bzw. Korngrenzen zu kontaktieren und dort impedanzspektroskopische Messungen durchzuführen.

Des Weiteren können auch Polymerelektrolyte untersucht werden, die oftmals als Alternative für Lithiummetall-Batterien diskutiert werden. Die Materialien können mit dem Modul sowohl hinsichtlich der Abscheidungsmorphologie untersucht werden, als auch in Bezug auf die elektrochemische Charakterisierung.

Auch hier zeigt sich, dass der Einsatz des Moduls nicht auf die im Rahmen der Arbeit verwendeten Materialien beschränkt ist, sondern darüber hinaus auch weitere Materialien elektrochemisch charakterisiert werden können. Die Möglichkeit strukturelle Unterschiede verschiedener Elektrolytmaterialien abzubilden, ist nicht nur für die Anwendung von Festelektrolyten in Lithiumbatterien interessant.

8.2.2 In situ-Zyklisieren von Modellsystemen

Der Mikroelektrodenaufbau eignet sich nicht nur, um die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien zu untersuchen, sondern auch um eine in situ-Betrachtung der Elektrodengrenzfläche zu ermöglichen.

Die unterschiedlichsten Ansätze zur Vermeidung von dendritischen Lithiummetallwachstum könnten mit der Verwendung des Mikroelektrodenmoduls im Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden. Beispielsweise könnten Silizium Anoden untersucht werden, die als mögliche Anodenalternative zur Verhinderung von Dendritenwachstum diskutiert werden. [73]

Von Interesse ist die Untersuchung des Grenzflächenverhaltens nicht nur in Bezug auf die Metallelektrode, sondern auch beispielsweise bei dem System $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Die Untersuchung der während der Zyklisierung ablaufenden Prozesse, wie beispielsweise die Veränderung an der Elektrodengrenzfläche konnte bei diesem System bereits mit dem optischen Mikroskop in situ beobachtet werden. [171] Durch Einsatz des Mikroelektrodenaufbaus sollte es möglich sein, die Volumenveränderung der Elektrode und somit die Verschiebung der Grenzfläche auch im Rasterelektronenmikroskop in situ zu beobachten und detailliertere Informationen in Bezug auf die ablaufenden Prozesse zu erhalten.

Mit dem Mikroelektrodenmodul sind ganz unterschiedliche Untersuchungsmöglichkeiten gegeben. Dadurch, dass zum einen unterschiedlichen Elektrodenmaterialien verwendet werden können und zum anderen auch unterschiedlichen Anschlussmöglichkeiten des Moduls gegeben sind, können auch die verschiedensten elektrochemischen Experimente realisiert werden.

9 Zusammenfassung

Im Fokus aktueller Forschungen im Bereich Energiespeicher stehen die Festkörperbatterien. Wie sich gezeigt hat, spielt für die Bewertung der Zyklenstabilität und der Einschätzung des Sicherheitsrisikos die Kenntnis der Grenzflächenreaktionen eine wichtige Rolle. Von Interesse ist im Besonderen die Grenzfläche zwischen Lithiummetallelektrode und Elektrolyt. Auf Grund der hohen Energiedichte ist der Einsatz von Lithiummetallelektroden in Festkörperbatterien viel diskutiert. Die Untersuchungen im Rahmen dieses Promotionsprojektes zielen auf ein tieferes Verständnis der Grenzflächenveränderung während der kathodischen Abscheidung von metallischem Lithium ab. Mit dem verwendeten Mikroelektrodenaufbau (Probermodul) wurden Modellexperimente zur Abscheidung von metallischem Lithium auf unterschiedlichen Festelektrolyten durchgeführt. Mittels des in Abbildung 9.1 schematisch gezeigten Aufbaus, konnten verschiedene elektrochemische Experimente in situ in einem hochauflösendem Rasterelektronenmikroskop realisiert werden.

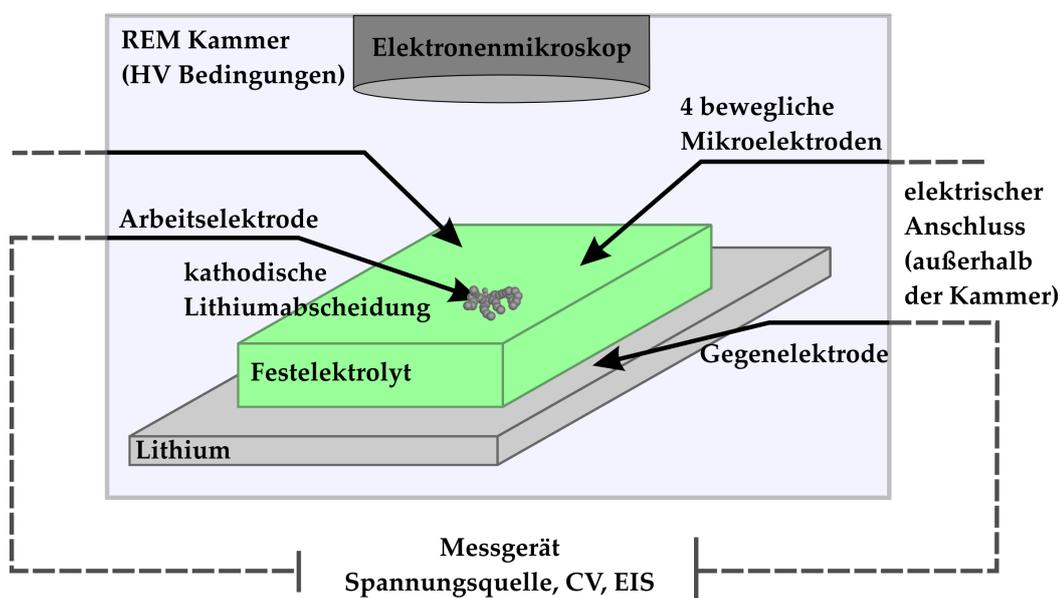


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung des verwendeten Zellaufbaus für die Mikroelektrodenuntersuchungen im Rasterelektronenmikroskop.

Das Probermodul lässt sich vielseitig verwenden, die 4 beweglichen Manipulatoren verfügen über Quetschverschraubungen, so dass fast jede Art von (Mikro-)elektrode zur

Kontaktierung der Probe verwendet werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Platin-, Wolfram- und Gold-Mikroelektroden mit unterschiedlichen Spitzendurchmessern (40 nm - 0,1 μm) verwendet. Das Modul wird in die HV-Kammer des HREMS eingebaut und die Mikromanipulatoren können von außen bewegt werden. An die Quetschverschraubungen schließt sich ein triaxial geschirmtes Kabel an, das aus der Kammer nach außen geführt wird. Die vielfältigen Anschlussmöglichkeiten ermöglichen die Durchführung unterschiedlicher elektrochemischer Experimente. Es konnten kathodische Metallabscheidungen (Kap. 6.1, S. 87), Zyklovoltammetrie Messungen (Kap. 6.4, S. 131) und impedanzspektroskopische Messungen (Kap. 6.5, S. 133) mit dem Aufbau realisiert werden. Zusätzlich zu den beweglichen Manipulatoren verfügt das Modul über einen Heiztisch, so dass auch temperaturabhängige Untersuchungen durchgeführt werden konnten.

Hauptsächlich wurden polykristalline Festelektrolyte ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ LLZO, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ LLTO, $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$ LLTZO, $\text{La}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ LBLTO) verwendet, deren Oberfläche mittels Mikroelektroden im HREM kontaktiert wurden. Mit den Untersuchungen zur kathodischen Metallabscheidung wurde gezeigt, dass die Morphologie der Metallabscheidung von unterschiedlichen Einflussfaktoren abhängig ist. Grundsätzlich zu unterscheiden ist das whiskerartige und dendritische Wachstum des metallischen Lithiums. Charakteristisch für eine whiskerartige Morphologie ist ein vertikales Metallwachstum mit einer geringen Kontaktfläche zwischen Metallabscheidung und Festelektrolyt. Für eine dendritische Morphologie ist ein eher lateral ausgeprägtes Metallwachstum entlang der Festelektrolytoberfläche charakteristisch, wodurch die Kontaktfläche während der Abscheidung deutlich vergrößert wird. In Abbildung 9.2 sind die beiden unterschiedlichen Morphologien (Dendrit/Whisker) im Vergleich gegenübergestellt.

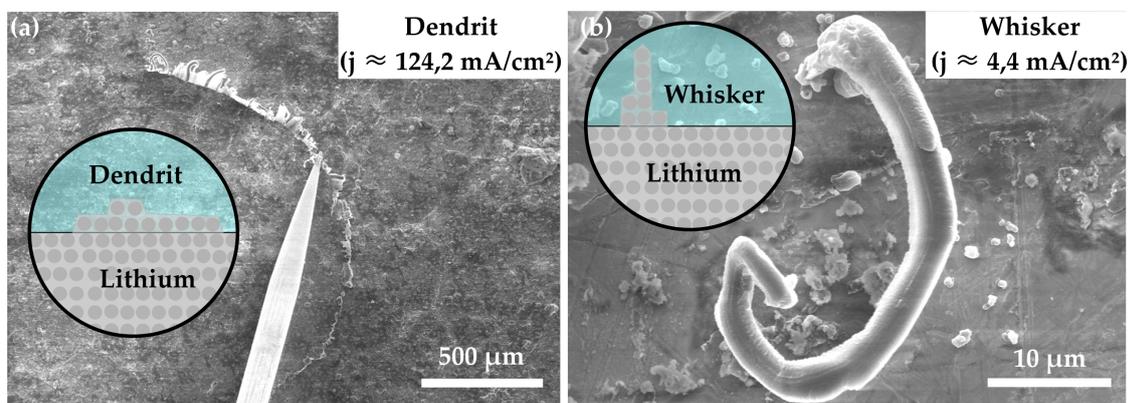


Abbildung 9.2: (a) Dendriten-Morphologie (Schema und HREM-Aufnahme); (b) Whisker-Morphologie (Schema und HREM-Aufnahme).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden als Einflussgrößen die Stromdichte (Kap. 6.2.1, S. 100), die Temperatur (Kap. 6.2.2, S. 105) und die Präparation der Probenoberfläche (Kap. 6.2.3, S. 108) untersucht. Die Stromdichte hat den größten Einfluss auf die Morphologie der Metallabscheidung. Im Bereich bis 50 mA/cm^2 wurde whiskerartiges

Wachstum beobachtet, im Grenzbereich zwischen 100 mA/cm^2 - 300 mA/cm^2 konnte sowohl laterales als auch vertikales Wachstum beobachtet werden, und ab 300 mA/cm^2 wurde dendritisches Wachstum beobachtet. Bei höheren Temperaturen kommt es eher zu dendritischem Metallwachstum. Hierbei ergibt sich der Einfluss auf die Morphologie indirekt über die Stromdichte, da die Ionenleitfähigkeit der Festelektrolyte mit Erhöhung der Temperatur zunimmt. Oberhalb der Schmelztemperatur von Lithium ($180 \text{ }^\circ\text{C}$) kommt es zur Abscheidung von flüssigem Lithium (s. Abb. 6.24, S. 107), das zumeist eine tropfenförmige Morphologie aufweist.

Eine weitere Einflussgröße, die unabhängig von der Stromdichte ist, ist die Präparation der Festelektrolytoberfläche. Im Speziellen bei den verwendeten polykristallinen Materialien konnte ein Einfluss auf die laterale Ausdehnungsrichtung beobachtet werden. Mit der kathodischen Metallabscheidung an unterschiedlich präparierten Festelektrolytoberflächen konnte auch gezeigt werden, dass es zur Ausbildung einer oberflächlichen Abreaktionsschicht auf dem Elektrolyten kommen kann. Die Metallabscheidung findet an solchen Proben unterhalb der Abreaktionsschicht statt und durch die Volumenausdehnung kommt es zum Aufbrechen der Oberfläche. Bei Untersuchungen zur Reversibilität konnte gezeigt werden, dass sich Festelektrolytdeckschichten nach der Auflösung des zuvor abgeschiedenen Lithiums abheben lassen (s. Abb. 6.49, S. 128). Wie bereits angedeutet, wurde als weiterer Aspekt die Reversibilität der kathodischen Lithiummetallabscheidung untersucht. Es ließ sich zeigen, dass Metallabscheidungen in Abhängigkeit von der Zeit nach kurzer Abscheidung vollständiger zyklisiert werden konnten (mehr als 80 % konnte aufgelöst werden), als nach langer Abscheidung (weniger als 30 % konnte aufgelöst werden). Ausschlaggebend für die Reversibilität ist die Kontaktfläche zwischen Metallabscheidung und Festelektrolyt. Durch Kontaktverluste während der Metallauflösung kommt es zu einem Verlust an Aktivmaterial. Der Verlust von Aktivmaterial, sowie die Veränderung der Grenzfläche (Metall|Festelektrolyt) sind entscheidende Einflussfaktoren für die Zyklenstabilität von Lithiummetall-Batterien.

Ziel der weiteren elektrochemischen Untersuchungen, im Speziellen der impedanzspektroskopischen Messungen, war es, Informationen über die Veränderung der Grenzfläche Metallabscheidung|Festelektrolyt zu erhalten. Durch impedanzspektroskopische Messungen im Verlauf der kathodischen Metallabscheidung, konnte eine Veränderung des Grenzflächenwiderstands nachgewiesen werden (Kap. 6.5.6, S. 147). Aus den mittels Mikroelektrodenmessungen erhaltenen Impedanzspektren konnten zudem Informationen bezüglich der Leitfähigkeit des Festelektrolytmaterials erlangt werden. Die Ergebnisse aus den Mikroelektrodenuntersuchungen zeigten jedoch Unterschiede zu den makroskopisch bestimmten Leitfähigkeiten der Festelektrolytmaterialien (siehe Tab. 6.3, S. 139). Durch die variable Positionierung der Mikroelektroden konnten deutliche strukturelle Unterschiede der polykristallinen Festelektrolyte aufgezeigt werden. In Abbildung 9.3 ist der schematische Aufbau der impedanzspektroskopischen Mikroelektrodenexperimente gezeigt sowie eine Zusammenstellung der an polykristallinen Festelektrolyten erlangten Impedanzspektren. Um die strukturellen Einflüsse der polykristallinen Materialien, sowie eine Unterscheidung zwischen Korn- und Korngrenzleitfähigkeit zu bestimmen, sind weitergehende Untersuchungen mit den Mikroelektroden notwendig.

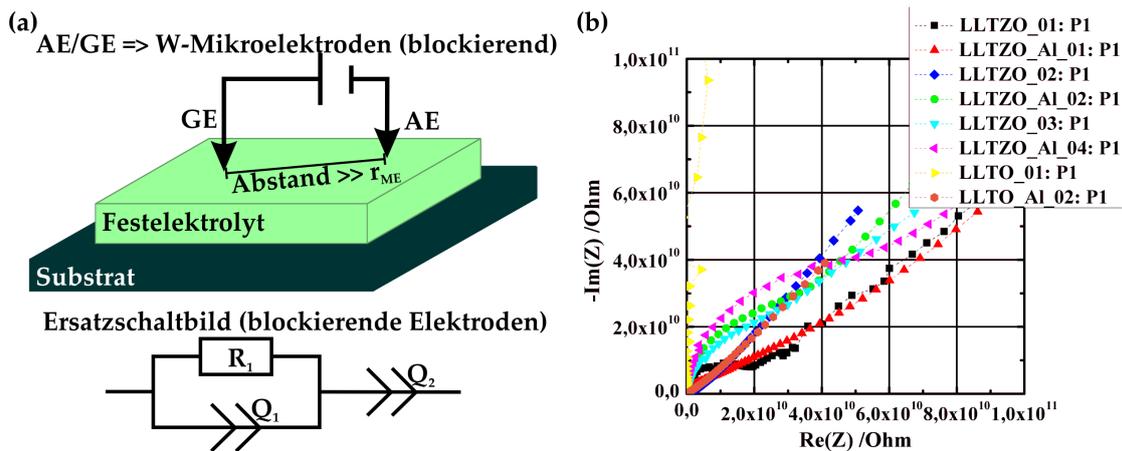


Abbildung 9.3: (a) Schematischer Aufbau der impedanzspektroskopischen Mikroelektrodenexperimente; (b) Impedanzspektren verschiedener polykristalliner Festelektrolyte.

Grundsätzlich konnte mit den elektrochemischen Experimenten gezeigt werden, dass eine mikroskopische Untersuchung der Grenzfläche mittels Impedanzspektroskopie möglich ist. Die kathodische Lithiummetallabscheidung konnte mit dem verwendeten Probermodulaufbau hinsichtlich der unterschiedlichen Einflussparameter (Stromdichte, Temperatur, Präparation der Elektrolytoberfläche) erfolgreich untersucht werden. Die Morphologieunterschiede (Dendrite/Whisker) konnten durch die in situ-Beobachtung im HREM visualisiert werden. Aufgrund der positiven Ergebnisse ist ein weiterführender Einsatz des Probermoduls zur Abbildung verschiedener Grenzflächenprozesse in Festkörperbatterien denkbar. Auch im Hinblick auf die elektrochemische Charakterisierung weiterer unterschiedlicher Materialien sind die Mikroelektroden für Modellexperimente einsetzbar.

10 Summary

Solid state batteries are in the focus of current research in the field of energy storage. The understanding of the interface reactions in lithium batteries plays an important role for the comprehension of cycle stability and safety risks. Of particular interest is the interface between the lithium metal anode and the electrolyte. Due to high energy densities, the application of lithium metal electrodes in solid state batteries is widely discussed. The investigations within this project focus on a deeper understanding of changes in the interface during the cathodic deposition of metallic lithium. Using a microelectrode set-up (prober module) model experiments were carried out for the deposition of metallic lithium on various solid electrolytes. The experimental set-up is shown schematically in fig 10.1, with which various electrochemical experiments could be performed in situ in a high-resolution scanning electron microscope using this microelectrode set-up.

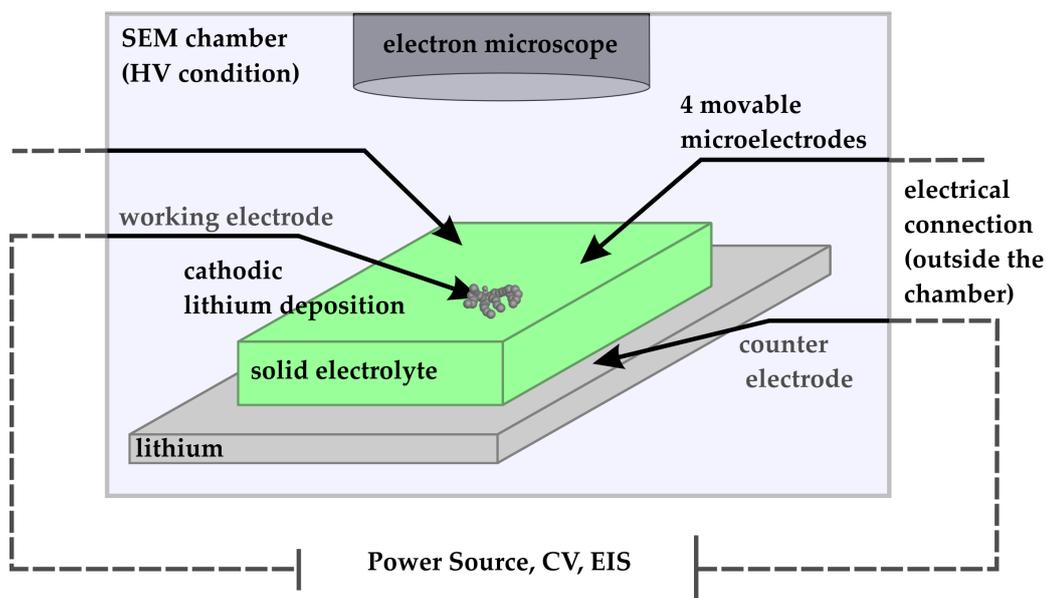


Abbildung 10.1: Experimental set-up for the microelectrode investigations in a high-resolution scanning electron microscope.

The prober module can be used in many ways, the 4 movable manipulators have crimped connectors so that almost any kind of (micro-)electrodes can be used for contacting a sample. For the model experiments platinum, tungsten and gold microelectrodes with

different peak diameters (40 nm - 0,1 μm) were used. The module is installed in the HV chamber of the HRSEM and the micromanipulators can be controlled. The crimped connectors are each connected to triaxial shielded cables which are feed through he wall of the HV chamber. The various connection possibilities allow different electrochemical experiments. Cathodic metal deposition (chap. 6.1, p. 87), cyclovoltammetry measurements (chap. 6.4, p. 131) and impedance spectroscopic measurements (chap. 6.5, p. 133) could be realized with this setup. In addition to the movable manipulators, the module has a heating table enabling temperature-dependent experiments.

Mainly polycrystalline solid electrolytes ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ LLZO, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ LLTO, $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$ LLTZO, $\text{La}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ LBLTO) were used, the surface was contacted by microelectrodes in the HRSEM. Experiments on cathodic metal deposition have shown that the morphology of the metal deposition depends on different influencing factors. The whisker-like and dendritic growth of metallic lithium is fundamentally different. Characteristically for a whisker-like morphology is a vertical metal growth with a small contact area between the deposited metal and the solid electrolyte. For a dendritic morphology, a lateral metal growth along the solid electrolyte surface is characteristic, the contact surface is increased during deposition. In figure 10.2 the two different morphologies (dendrites / whiskers) are shown in comparison.

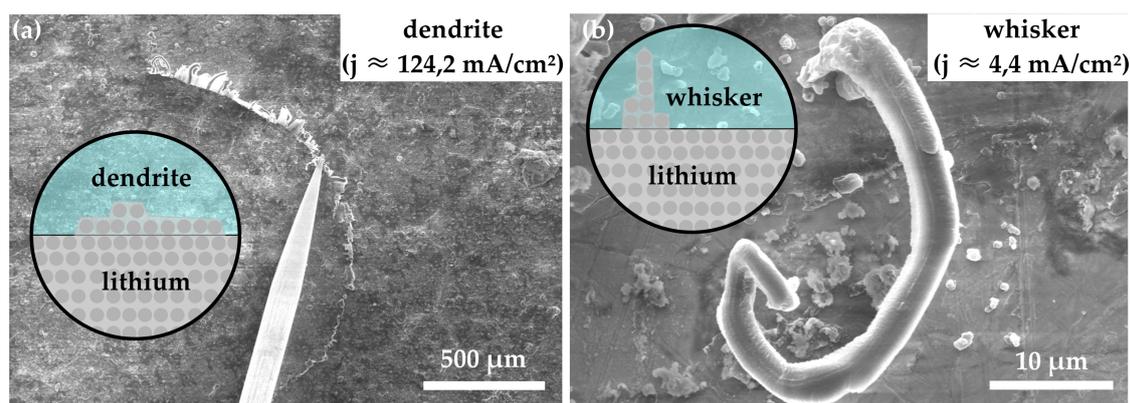


Abbildung 10.2: (a) dendrite morphology (scheme and HSEM picture); (b) whisker morphology (scheme and HSEM picture).

The influence of the current density (chap. 6.2.1, p. 100), the temperature (chap. 6.2.2, p. 105) and the preparation of the sample surface (chap. 6.2.3, p. 108) has been investigated. The current density has the greatest impact on the morphology of the metal deposition. The whisker-like growth was observed in the range up to 50 mA/cm^2 , and both the lateral and the vertical growth could be observed in the transition region between 100 mA/cm^2 - 300 mA/cm^2 and over 300 mA/cm^2 only dendritic growth was observed. Higher temperatures lead to dendritic metal growth. In this case, the influence on the morphology results indirectly from the current density since the ionic conductivity of the solid electrolyte increases with an increase in temperature. Liquid lithium is deposited above the melting point of lithium (180 $^\circ\text{C}$) (see fig. 6.24, p. 107),

which usually results in a droplet-shaped morphology.

A further influencing variable which is independent of the current density is the preparation of the solid electrolyte surface. Especially in case of the polycrystalline materials an influence on the lateral direction of metal growth could be observed. Regarding cathodic metal deposition on differently prepared solid electrolyte surfaces, it has also been shown that a formation of a reaction layer on the surface of the electrolyte can occur. The metal deposition takes place below the reaction layer and the volume expansion causes the surface to break. Experiments on reversibility showed that electrolyte layers can be separated after the dissolution of the previously deposited lithium (see fig. 6.49, p. 128). As already indicated, the reversibility of the cathodic lithium metal deposition was investigated as a further aspect. The cycling of deposited metal layers shows better reversibility (more than 80% removed) after a short period of deposition in contrast to cycling after a long deposition time (less than 30% removed). The contact area between metal deposit and solid electrolyte is the main factor determining reversibility. Contact loss during the metal dissolution leads to a loss of active material. The loss of active material as well as the change in the interface (metal|solid electrolyte) are influencing factors for the cycle stability of lithium metal batteries.

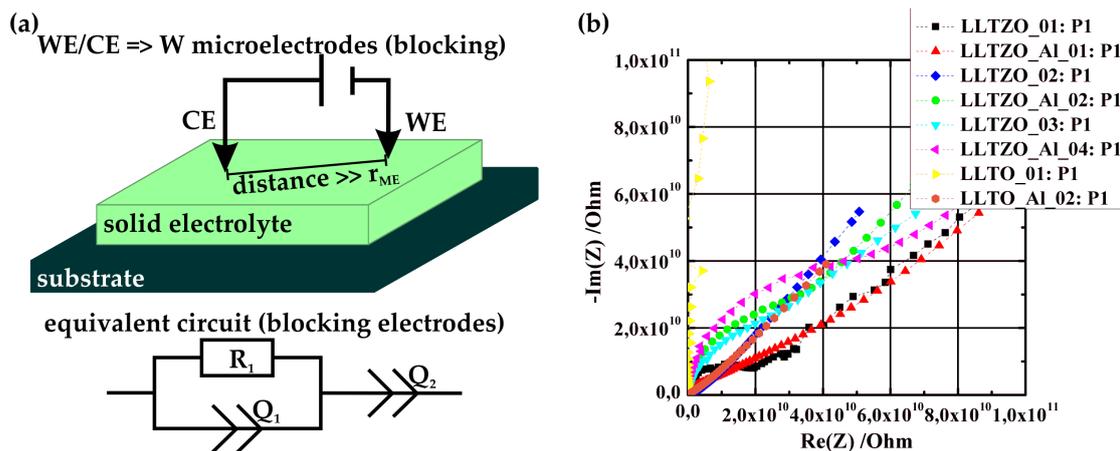


Abbildung 10.3: (a) Schematic setup for impedance measurements with microelectrodes; (b) summary of the impedance spectra on different polycrystalline solid electrolytes.

The aim of further electrochemical investigations, in particular the impedance spectroscopy measurements, was to obtain information about the change of the boundary surface deposited metal|solid electrolyte. With impedance spectroscopic measurements during the cathodic metal deposition, a change in the interfacial resistance could be observed (chap. 6.5.6, p. 147). From the impedance spectra measured with microelectrodes the conductivity of the solid electrolyte material could also be obtained. However, the results from the microelectrode investigations showed deviations to the macroscopically obtained conductivities of the solid electrolyte materials (see tab. 6.3, p. 139). Due to the variable positioning of the microelectrodes, clear structural differences of

the polycrystalline solid electrolytes could be demonstrated. The schematic setup of the impedance spectroscopic microelectrode experiments, as well as a summary of the impedance spectra obtained on polycrystalline solid electrolytes, is shown in figure 10.3. In order to determine the structural influences of the polycrystalline materials, as well as a distinction between grain and grain boundary conductivity, further investigations with microelectrodes are necessary.

Basically, the electrochemical experiments showed that a microscopical investigation of the interface with impedance spectroscopy is possible. The cathodic lithium metal deposition was successfully investigated with the used prober module setup with regard to the different influencing parameters (current density, temperature, preparation of electrolyte surface). The morphological differences (dendrites/whiskers) could be visualized by the in situ observation in the HRSEM. On the basis of the positive results a further application of the prober modul for the investigation of different interface processes in solid state batteries is possible. The microelectrode model experiments can also be used with regard to the electrochemical characterization of further different materials.

11 Anhang

11.1 Probenbezeichnung

Tabelle 11.1: Verzeichnis der Festelektrolytmaterialien (Tablettenform) und die Referenzen der Abbildungen

Probenname	Material	Abbildung
LLZO_01	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	6.19a, 6.31a
LLZO_02	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	6.16b, 6.32a
LLZO_03	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	6.25b, 6.32b/d, 6.34, 6.47a/b, 6.51b, 6.53, 6.48a-c, 6.54
LLZO_04	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	4.14, 6.15a, 6.21, 6.25a, 6.32, 6.33, 6.31b, 6.45, 6.46, 6.47c/d
LLZO_05	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	4.13, 6.10b, 6.13, 6.14, 6.35b, 6.52, 6.49d-f, 6.50a-c, 7.2a
LLTZO_01	$\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}\text{O}_{12}$	6.8, 6.19b, 6.31c, 6.59b, 6.60a, 6.70
LLTZO_02	$\text{Li}_6\text{La}_3\text{TaZrO}_{12}$	6.58, 6.59b, 6.60c
LLTZO_03	$\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Ta}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{12}$	6.59b, 6.60e
LLTZO_04	$\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$	4.1a, 4.2a-c, 4.7a-c, 4.11, 4.12, 6.24a/b, 6.29b/c, 6.28a/b, 6.51a, 6.49a-c, 6.36
LLTZO_05	$\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$	4.1b, 4.2d-f, 4.7d-f, 4.9a,c, 4.16, 4.17, 6.28c, 6.56a-d, 6.57a-c
LLTZO_AL01	$\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}\text{O}_{12} + 0,25 \text{ mol Al}$	6.59b, 6.60b
LLTZO_AL02	$\text{Li}_6\text{La}_3\text{TaZrO}_{12} + 0,25 \text{ mol Al}$	6.5, 6.30a, 6.59b, 6.60d

Probenname	Material	Abbildung
LLTZO_AL03	$\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Ta}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{12} + 0,25 \text{ mol Al}$	6.6, 6.7, 6.29a
LLTZO_AL04	$\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Ta}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{12} + 0,25 \text{ mol Al}$	5.4, 6.26a, 6.59b, 6.60f, 6.61a-e, 6.67a-c, 6.68, 6.69, 6.71
LLTZO_AL05	$\text{Li}_{6,625}\text{La}_3\text{Ta}_{1,625}\text{Zr}_{0,375}\text{O}_{12} + 0,29 \text{ mol Al}$	6.26b
LLTZO_AL06	$\text{Li}_{6,625}\text{La}_3\text{Ta}_{1,625}\text{Zr}_{0,375}\text{O}_{12} + 0,29 \text{ mol Al}$	6.9, 6.10a, 6.12a, 6.15b, 6.22, 6.23b/c/e, 6.24c/d
LLTZO_AL07	$\text{Li}_{6,625}\text{La}_3\text{Ta}_{1,625}\text{Zr}_{0,375}\text{O}_{12} + 0,29 \text{ mol Al}$	6.30b/c,
LLTZO_AL08	$\text{Li}_{6,625}\text{La}_3\text{Ta}_{1,625}\text{Zr}_{0,375}\text{O}_{12} + 0,29 \text{ mol Al}$	6.12b, 6.23a/d/f, 6.24e/f, 6.62, 6.63, 6.64, 6.65
LLTZO_AL09	$\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{Ta}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_{12} + 0,25 \text{ mol Al}$	6.27
LLTZO_AL10	$\text{Li}_6\text{La}_3\text{TaZrO}_{12} + 0,25 \text{ mol Al}$	6.17c, 6.24e/f
LLTO_01	$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	6.59b, 6.60g
LLTO_AL01	$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12} + 0,25 \text{ mol Al}$	6.59b, 6.60h

Tabelle 11.2: Verzeichnis der weiteren Festelektrolytmaterialien und die Referenzen der Abbildungen

Probenname	Material	Abbildung
LBLTO_PLD_01	$\text{La}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	6.16a, 6.17d, 6.18, 6.37, 6.38a
LBLTO_PLD_02	$\text{La}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	6.39
LBLTO_PLD_03	$\text{La}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	4.4, 6.16c, 6.17a/b, 6.35a, 6.38b/c/d
LBLTO_PLD_04	$\text{La}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$	4.10, 5.5
LAGP_01	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$	4.9b, 4.15, 6.11, 6.40a-c, 6.42, 6.43, 6.44c/d
LAGP_02	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$	6.41, 6.44a/b
LAGP_04	$\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ (Ohara Glaskeramik)	4.6
YSZ_01		5.6, 6.66
LLTZO_EK_02	$\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$	4.5
LLTZO_SPS_01	$\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}\text{O}_{12}$	4.3, 6.3, 6.4, 6.19c, 6.20, 6.55
LLTZO_SPS_02	$\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}\text{O}_{12}$	6.1, 6.2, 7.2b

11.2 Inhaltsangabe DVD

Tabelle 11.3: Verzeichnis der digitalen HREM Aufnahmen

Aufnahme	Probenname/Videolänge	Referenz
Video_01	LLTZO_SPS_02:P2 $t_{\text{Original}} = 90 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 4,5 \text{ min}$	Abb. 6.2, S. 89
Video_02	LBLTO_PLD_01:P8 $t_{\text{Original}} = 120 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 6 \text{ min}$	Abb. 6.18, S. 102
Video_03	LLTZO_SPS_01:P1 $t_{\text{Original}} = 30 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 3 \text{ min}$	Abb. 6.20, S. 104
Video_04	LLZO_04:P3 $t_{\text{Original}} = 35 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 3,5 \text{ min}$	Abb. 6.21, S. 104
Video_05	LLTZO_AL08:P9 $t_{\text{Original}} = 17,5 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 4 \text{ min}$	Abb. 6.23a, S. 106
Video_06	LLTZO_AL06:P8 $t_{\text{Original}} = 12 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 3 \text{ min}$	Abb. 6.23c, S. 106
Video_07	LLTZO_AL06:P9 $t_{\text{Original}} = 2 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 2 \text{ min}$	Abb. 6.23e, S. 106
Video_08	LLTZO_AL08:P10 $t_{\text{Original}} = 2 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 2 \text{ min}$	Abb. 6.23f, S. 106
Video_09	LLZO_04:P8 $t_{\text{Original}} = 150 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 5 \text{ min}$	Abb. 6.33, S. 115
Video_10	LBLTO_PLD_01:P8 $t_{\text{Original}} = 2,5 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 2,5 \text{ min}$	Abb. 6.38, S. 119
Video_11	LBLTO_PLD_01:P1 $t_{\text{Original}} = 40 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 4 \text{ min}$	Abb. 6.39, S. 120
Video_12	LAGP_01:P6 $t_{\text{Original}} = 105 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 5 \text{ min}$	Abb. 6.40a, S. 121
Video_13	LLZO_04 $t_{\text{Original}} = 15 \text{ s}; t_{\text{Video}} = 15 \text{ s}$	Abb. 6.46, S. 125
Video_14	LLZO_03:P9 $t_{\text{Original}} = 25 \text{ min}; t_{\text{Video}} = 2,5 \text{ min}$	Abb. 6.51b, S. 129

Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 11.4: Liste der verwendeten Abkürzungen in alphabetischer Reihenfolge

Abkürzungen	Bezeichnung
AE	Arbeitselektrode
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
CV	Zyklovoltammetrie (engl.: cyclic voltammetry)
ESB	Energieselektive Rückstreuelektronendetektor (engl.: energyselective backscatterd electron)
EDX	Energy Dispers X-Ray
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
FcMeOH	Ferrocenemethanol
FE	Festelektrolyt
FTIR	Fourier Transformations Infrarotspektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
GE	Gegenelektrode
GPE	Gelpolymerelektrolyt
HREM	hochauflösendes Rasterlektronenmikroskop
HV	Hochvakuum
IC	Ionenchromatographie
IL	Ionic Liquid
LAGP	$\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Ge}_x\text{PO}_x$ (Ohara Glas)
LATP	$\text{Li}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_{3-y}$
LBLTO	$\text{La}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$
LiMO_2	Lithium Metall Oxid
LiPON	$\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ ($x = 2y + 3z - 5$)
LLTO	$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$
LLTZO	$\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Ta}_x\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{12}$
LLZO	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
ME	Mikroelektrode
MCI	Mixed Conducting Interphase
MRI	Magnetresonanztomographie
NASICON	Natrium Superionenleiter

Abkürzungen	Bezeichnung
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)
PAN	Polyacrylnitril
PC	Polyethylencarbonat
PEGM	Polyethylenglykolmethylether
PEO	Polyethylenoxid
PLD	Pulsed laser deposition
PPO	Polypropylenoxid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RQ	Widerstand parallel zu einem CPE (constant phase element)
SE	Sekundärelektronendetektor
SEI	Solid Electrolyte Interphase
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
SPE	Solid Polymere Electrolyte
SPS	Spark Plasma Sintering
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid

Symbolverzeichnis

Tabelle 11.5: Liste der verwendeten Symbole in alphabetischer Reihenfolge

Symbol	Bedeutung	Dimension
A_{ME}	Kontaktfläche Mikroelektrode	μm^2
c	molare Konzentration	mol/L
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
d_{ME}	Mikroelektrodendurchmesser	μm
d_g	grafisch ermittelter Mikroelektrodendurchmesser	μm
d_v	errechneter Mikroelektrodendurchmesser	μm
e	elektrische Ladung	$(\text{A} \cdot \text{s})$
E	elektrisches Feld	V/m
E_0	Zellspannung	V
F	Faraday Konstante	$(\text{A} \cdot \text{s})/\text{mol}$
I	Strom	A
$-\text{Im}(Z)$	Imaginärteil	Ohm
j	Stromdichte	mA/cm^2
j^*	Grenzstromdichte	mA/cm^2
j_0	Austauschstromdichte	mA/cm^2
μ_i	Ionenbeweglichkeit	$\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$
ν_{Spitze}	Wachstumsrate (Dendritenspitze)	m/s
η	Überspannung	V
Q	Kapazität	F
R	Widerstand	Ohm
$\text{RE}(Z)$	Realteil	Ohm
σ	Leitfähigkeit	S/cm
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
ϑ	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
τ_s	Sand's Zeit	s
U	Spannung	V
V_m	molares Volumen	m^3/mol
z_i	Ladungszahl der Ionen	

Abbildungsverzeichnis

1.1	Auftragung volumetrischer Energiedichte vs gravimetrische Energiedichte, Zusammenstellung spez. Energiedichten	1
1.2	Schem. Darstellung einer Lithiumionen- und Lithiummetall-Batterie . .	2
1.3	Schem. Darstellung eines internen Kurzschlusses durch Dendriten . . .	4
2.1	Schem. Darstellung von Lithiummetall-Batterien	7
2.2	Schem. Darstellung der Zellreaktionen einer Li-S Zelle	8
2.3	Shuttle Mechanismus und Ent-/Ladezyklus Li-S Batterie	9
2.4	Schem. Darstellung der SEI Li Elektrolyt	10
2.5	Schem. Darstellung von Li-O Konzepten	11
2.6	Schem. Darstellung der Zellreaktionen Li-O Batterie	12
2.7	Ent-/Ladezyklus einer Li-Luft Batterie	13
2.8	Schem. Darstellung von Festelektrolytbatterien	14
2.9	Entwicklung im Bereich der festen Lithiumionenleiter, Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	16
2.10	Kubische und tetragonale Kristallstruktur eines Li Granats	19
2.11	Schem. Darstellung der internen SEI Struktur	23
2.12	Schema Grenzfläche Li Polymer	23
2.13	Schem. Darstellung der SEI Veränderung	25
2.14	Schem. Darstellung der Grenzflächenveränderung flüssiger/fester Elektrolyt	25
2.15	Schem. Darstellung von Inhomogenitäten: Dendritenausbildung	26
2.16	Schem. Darstellung des Dendritenwachstums in einer Li-Metall Batterie	27
2.17	REM-Aufnahme eines Li Dendriten	28
2.18	Versch. Lösungsansätze für die Grenzfläche Metall Elektrolyt	29
2.19	Schem. Darstellung des Metallwachstums	31
2.20	Polarisationszone, kathod. Metallabscheidung	32
2.21	Auftragung unterschiedlicher Abscheidungsregionen in Abhängigkeit von der Stromdichte	35
2.22	Versch. Transfersysteme für REM	36
2.23	Ex situ-REM-Aufnahmen Elektroden- + Festelektrolytoberflächen . . .	37
2.24	In situ-Aufnahmen von dendrit. Wachstum (opt. Mikroskopie)	38
2.25	REM Aufnahmen von Whisker und Dendritenabscheidung	39
2.26	Schem. Vergleich zwischen Mikroelektrode und Festkörperbatterie . . .	41
2.27	CV des Systems Pt FcMeOH + KCl (0,1M) mit makroskop. und mikroskop. Elektrode	42

2.28	CV der Lithiumabscheidung/-auflösung bei unterschiedl. Temperaturen	42
2.29	Impedanzspektren für Li Elektroden an flüssigen und festen Elektrolyten	44
2.30	Ersatzschaltbild für Li SEI Elektrolyt, schem. Darstellung des Schichtaufbaus	44
2.31	Messaufbau Impedanzspektroskopie mit Mikroelektroden	46
3.1	Probermodul der Firma Kammrath & Weiß eingebaut im HREM LEO 982.	48
3.2	Befestigung des Probermoduls in der vorhandenen Probenstischhalterung des HREM LEO 982.	48
3.3	Durchführungen an der Kammertür des HREMs für die Anschlüsse des Probermoduls	49
3.4	HREM-Aufnahmen von Mikroelektrodenstippen.	51
3.5	Schem. Darstellung des verwendeten Zellaufbaus im HREM	52
3.6	HREM-Aufnahme des Zellaufbaus und der vier beweglichen Mikromanipulatoren.	52
3.7	Zellaufbau der verschiedenen Festelektrolyte im Vergleich.	53
3.8	Zellaufbau mit, auf der Festelektrolytoberfläche, aufgedampftem Lithium	54
3.9	Befestigung der mobilen Glovebox am HREM LEO 982	55
3.10	Probeneinbau im HREM und Positionierung der Probermodulnadeln unter Schutzgas (mobile Glovebox)	55
3.11	Manipulation der Oberfläche durch den Elektronenstrahl	56
4.1	LLTZO-Festelektrolyttabletten die mit unterschiedlichen Pressverfahren hergestellt wurden	61
4.2	HREM-Aufnahmen der Oberfläche von unbehandelten LLTZO-Tabletten	62
4.3	HREM-Aufnahme der mittels SPS hergestellten LLTZO-Tabletten	62
4.4	HREM-Aufnahmen der Oberfläche eines Dünnfilmelektrolytes	63
4.5	HREM-Aufnahme der Einkristalloberfläche	64
4.6	HREM-Aufnahmen der Glaskeramikoberfläche	64
4.7	HREM-Aufnahmen unterschiedlicher Probenoberflächen (unbehandelt, gesägt, poliert)	65
4.8	Schem. Darstellung des Sägevorganges	66
4.9	HREM-Aufnahme von Rissen im Festelektrolytmaterial	67
4.10	Aufdampfanlage zum Aufdampfen von metall. Lithium	68
4.11	HREM-Aufnahme Alterung der Probenoberfläche	69
4.12	SE Inlens- und ESB-Aufnahme der Abreaktionsschicht	69
4.13	EDX-Mapping einer Festelektrolytprobenoberfläche	70
4.14	EDX-Mapping einer gealterten Festelektrolytoberfläche	71
4.15	EDX-Mapping einer Glaskeramikelektrolytoberfläche nach dem Kontakt mit Lithium	71
4.16	Aufnahmen der Oberflächenstruktur mittels konfokaler Polarisationsmikroskopie	72

4.17	Diffraktogramm einer LLTZO-Tablette	73
5.1	Schema des Zellaufbaus für elektrochem. Experimente	76
5.2	Schem. Darstellung des Zellaufbaus ohne Li Elektrode	81
5.3	Schem. Darstellung der Drei-Elektrodenanordnung	82
5.4	HREM Aufnahmen der Metallabscheidung zu denen Impedanzmessungen durchgeführt wurden	83
5.5	HREM-Aufnahme aufgedampfter Li-Elektroden	85
5.6	HREM Aufnahme von YSZ Proben	85
6.1	Spannungsverlauf einer galvanostatischen Metallabscheidung	88
6.2	HREM-Aufnahmen der galv. Abscheidung aus Abb. 6.1	89
6.3	Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Spannung zu Beginn einer galv. Metallabscheidung	89
6.4	Zeitabhängige Auftragung der Spannung einer galv. Messung, die Unregelmäßigkeiten während der Metallabscheidung aufweist.	90
6.5	Zeitliche Veränderung des Stromes während einer pot. Metallabscheidung mit whiskerartiger Morphologie.	92
6.6	Zeitliche Veränderung des Stromes während einer pot. Metallabscheidung mit dendritischer Morphologie.	92
6.7	Auftragung der zeitlichen Veränderung der errechneten Kontaktflächen	93
6.8	Auftragung des Stromabfalls einer pot. Metallabscheidung nach Erreichen eines Maximums	94
6.9	Auftragung des Stromabfalls einer pot. Metallabscheidung	95
6.10	Auftragung eines nicht erwarteten Spannungsanstiegs bei galv. Metallabscheidungen	96
6.11	Auftragung der zeitlichen Veränderung des Stroms während einer pot. Metallabscheidung (LAGP)	96
6.12	Auftragung des Spannungsverlaufs für eine galv. Metallabscheidung bei unterschiedlichen Temperaturen	97
6.13	HREM-Aufnahmen einer Vergleichsmessung ohne Lithiummetallelektrode	98
6.14	Auftragung des zeitlichen Verlaufs des Stromes für eine pot. Abscheidung mit und ohne Lithiummetallelektrode	99
6.15	HREM-Aufnahmen einer dendritischen und whiskerartigen Morphologie der Lithiummetallabscheidung	100
6.16	HREM-Aufnahmen von Whiskermorphologien für unterschiedliche niedrige Stromdichten	100
6.17	HREM-Aufnahmen von Metallabscheidungen die aus Gruppen von mehreren Whiskersträngen bestehen	101
6.18	Zeitabhängige HREM-Aufnahmen einer whiskerartigen Lithiummetallabscheidung	102
6.19	HREM-Aufnahmen mit dendritischer Abscheidungsmorphologie	103

6.20	Zeitliche Abfolge der HREM-Aufnahmen einer dendritischen Abscheidungsmorphologie	104
6.21	Zeitliche Abfolge der HREM-Aufnahmen einer dendritischen Abscheidungsmorphologie	104
6.22	HREM-Aufnahmen einer Abscheidungsmorphologie die von dendritischem zu whiskerartigem Wachstum übergeht	105
6.23	HREM-Aufnahmen von Lithiummetallabscheidungen bei verschiedenen Temperaturen	106
6.24	HREM-Aufnahmen der tropfenförmigen Lithiummetallabscheidung	107
6.25	HREM-Aufnahmen von polierten LLZO Festelektrolyttabletten, die Inhomogenitäten an der Oberfläche zeigen	109
6.26	HREM-Aufnahmen von unbehandelten, polykristallinen Festelektrolyttabletten	109
6.27	HREM-Aufnahme einer Li Metallabscheidung mit whiskerartiger Morphologie auf einer polierten LLTZO-Tablette mit Einschlüssen	110
6.28	HREM-Aufnahmen von Metallabscheidungen auf unbehandelten Tablettenoberflächen	111
6.29	HREM-Aufnahmen dendritischer Li Metallabscheidungen entlang von Korngrenzen	111
6.30	HREM-Aufnahmen gesägter Tablettenoberflächen unterschiedlicher polykristalliner Festelektrolyte	112
6.31	HREM-Aufnahmen der lateralen Ausdehnung versch. Metallabscheidungen auf polierten und gesägten Tablettenoberflächen	112
6.32	HREM-Aufnahmen von aufgebrochenen Festelektrolytoberflächen	114
6.33	Zeitliche Abfolge von HREM-Aufnahmen einer Li Metallabscheidung unterhalb einer Oberflächenschicht	115
6.34	Ex situ-HREM-Aufnahmen einer durch die Li Metallabscheidung abgehobenen, oberflächlichen Elektrolytschicht	116
6.35	HREM-Aufnahmen einer Li Metallabscheidung unterhalb einer (Dünnschicht-)Elektrolytdeckschicht	117
6.36	HREM-Aufnahme einer erneuten Metallabscheidung auf einer freigelegten Elektrolytoberfläche	117
6.37	HREM-Aufnahmen der Oberfläche eines Dünnschichtelektrolyten	118
6.38	HREM-Aufnahmen verschiedener Metallabscheidungen auf Dünnschichtelektrolyten	119
6.39	Zeitliche Abfolge der HREM-Aufnahmen einer Metallabscheidung auf einem polykristallinen Dünnschichtelektrolyt	120
6.40	HREM-Aufnahmen von Li Metallabscheidung auf einer germaniumhaltigen Glaskeramik	121
6.41	HREM-Aufnahmen einer Li Metallabscheidung auf einer germaniumhaltigen Glaskeramik, bei der die Elektrolytschicht aufgebrochen ist	122

6.42	Ex situ-HREM-Aufnahmen der Elektrolytoberfläche und des Querschnitts an der Position der Mikroelektrode nach der Metallabscheidung (SE-, SE Inlens-, ESB-Detektor)	122
6.43	HREM-Aufnahmen einer Metallabscheidung auf dem glaskeramischen Elektrolytmaterial (SE-, SE Inlens-, ESB-Detektor)	123
6.44	HREM-Aufnahmen von Metallabscheidungen direkt nach der Abscheidung und nach Lagerung an Luft	123
6.45	HREM-Aufnahme der Beeinflussung der Metallabscheidung durch den Elektronenstrahl	124
6.46	HREM-Aufnahme der Beeinflussung der Metallabscheidung durch den Elektronenstrahl (zeitlicher Verlauf)	125
6.47	HREM-Aufnahmen nach Metallabscheidung und -auflösung	126
6.48	HREM-Aufnahme eines Whiskers nach Metallabscheidung und -auflösung	127
6.49	HREM-Aufnahmen von einer, nach der Auflösung von metall. Li, abgelösten Elektrolytschicht	128
6.50	Ex situ HREM-Aufnahmen der freigelegten Elektrolytoberfläche (SE, SE Inlens, ESB)	128
6.51	Zeitlicher Verlauf des Stromes während einer pot. Metallauflösung . . .	129
6.52	Zeitlicher Verlauf des Stromes bei mehrmaligem Kontaktieren des metall. Li.	130
6.53	Stromverlauf während Metallabscheidung und -auflösung	130
6.54	Zeitliche Abfolge der HREM-Aufnahmen einer mehrmaligen Li Metallabscheidung und -auflösung	130
6.55	CV einer ME-Messung am Festelektrolyt LLTZO	132
6.56	Verschiedene an einer Probe gemessene CV's	132
6.57	CV Messung an der Probe LLTZO_05	133
6.58	Simuliertes Impedanzspektrum nach dem Ersatzschaltbild (RQ)(Q) . .	134
6.59	EIS Messungen mit blockierenden ME an verschiedenen Elektrolytmaterialien	136
6.60	Nyquist-Diagramme der mit blockierenden ME gemessene Impedanzspektren und HREM-Aufnahmen der ME.	137
6.61	Impedanzspektren und HREM-Aufnahmen unterschiedlicher Messpositionen an einer polykristallinen LLTZO-Probe	138
6.62	Impedanzspektren mit Goldelektroden	141
6.63	HREM-Aufnahmen der vergoldeten ME	141
6.64	HREM-Aufnahmen der Wolfram-Mikroelektrode	142
6.65	Impedanzspektren mit Wolfram-Mikroelektroden	143
6.66	Impedanzspektren der ME-Messungen mit Kontaktierung der Probe mit Pt-Nadeln und lithografischen Pt-Elektroden	144
6.67	Impedanzspektren für unterschiedliche Temperaturen	146
6.68	Auftragung der Elektrolytleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur	146
6.69	Simuliertes Impedanzspektrum nach dem Ersatzschaltbild (RQ)(RQ) .	148

6.70	Zeitliche Abfolge von HREM-Aufnahmen und Impedanzspektren Li Metallabscheidung	149
6.71	Impedanzspektren zum Zeitpunkt der HREM-Aufnahmen nach Abscheidung von metallischem Lithium	149
7.1	Schem. Darstellung der Kontaktfläche Metallelektrode Festelektrolyt . .	151
7.2	HREM-Aufnahmen von Metallabscheidungen die zu einem Kurzschluss geführt haben	152
9.1	Schem. Darstellung des verwendeten Zellaufbaus im HREM	161
9.2	Dendriten- und Whisker-Morphologie (Schema und HREM-Aufnahme)	162
9.3	Aufbau ME Impedanzmessungen und Impedanzspektren polykristalliner Festelektrolyte	164
10.1	Experimental set-up for microelectrode investigations in a HSEM . . .	165
10.2	Dendrite and whisker morphologies (scheme and HSEM picture)	166
10.3	Schematic setup for ME impedance measurements and summary of impedance spectra	167

Tabellenverzeichnis

1.1	Zusammenstellung versch. Li-Batterietypen (Zellspannung und Energiedichte)	4
2.1	Leitfähigkeiten von Festelektrolytmaterialien	17
4.1	Zusammenstellung der polykristallinen Granatmaterialien	60
4.2	Parameter für das uniaxiale und isostatische Pressverfahren	60
4.3	Geräteeinstellung zur Politur der Festelektrolyte	66
5.1	Zusammenstellung der elektrochem. Experimente	76
5.2	Zusammenstellung der galv. und pot. Messungen	77
5.3	Zusammenstellung der Experimente mit unterschiedl. Stromdichten . .	78
5.4	Zusammenstellung der Experimente mit unterschiedl. Temperaturen . .	79
5.5	Zusammenstellung der unterschiedl. präparierten Elektrolytoberflächen	79
5.6	Zusammenstellung der Experimente zur Reversibilität der Li-Abscheidung	81
5.7	Zusammenstellung der CV-Experimente	82
5.8	Zusammenstellung der Impedanzmessungen	84
6.1	Impedanzspektroskopisch ermittelte Widerstände und grafisch ermittelte ME-Durchmesser	136
6.2	Unterschiedliche Elektrolytwiderstände eines Festelektrolyts LLTZO_AL07	138
6.3	Zusammenstellung berechneter Elektrolytleitfähigkeiten (mikroskop. und makroskop. Messungen	139
6.4	Zusammenstellung grafisch und rechnerisch ermittelter ME Durchmesser	143
6.5	Grafisch und rechnerisch ermittelte ME Kontaktflächen YSZ_01	145
6.6	Zusammenstellung der ermittelten Widerstände für LLTZO_AL04:P3 bei unterschiedlichen Temperaturen	146
6.7	Ermittelte Widerstände für die Probe LLTZO_01	147
6.8	Ermittelte Widerstände für die Probe LLTZO_AL04	148
6.9	Zusammenstellung der grafisch und rechnerisch ermittelten Kontaktflächen (Proben: LLTZO_01, LLTZO_AL04)	150
11.1	Verzeichnis der Festelektrolytmaterialien (Tablettenform).	169
11.2	Verzeichnis der weiteren Festelektrolytmaterialien	171
11.3	Verzeichnis der digitalen HREM Aufnahmen	172
11.4	Abkürzungsverzeichnis	173
11.5	Symbolverzeichnis	175

Literaturverzeichnis

- [1] K. Abraham and Z. Jiang. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 143:1–4, 1996.
- [2] R. Agarwal and G. Pandey. Solid polymer electrolytes: materials design and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41:223001, 2008.
- [3] R. Akolkar. Mathematical model of the dendritic growth during lithium electro-deposition. *Journal of Power Sources*, 232:23–28, 2013.
- [4] J. Akridge, Y. Mikhaylik, and N. White. Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 75:243–245, 2004.
- [5] S. Amalraj and D. Aurbach. The use of in situ technique in R&D of Li and Mg - rechargeable batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15:877–890, 2011.
- [6] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, and D. Sauer. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. ii: Modelling. *Journal of Power Sources*, 196:5349–5356, 2011.
- [7] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, C. Wimmer, T. Soczka-Guth, and D. Sauer. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation. *Journal of Power Sources*, 196:5334–5341, 2011.
- [8] G. Appetecchi, G. Dautzenberg, and B. Scrosati. A new class of advanced polymer electrolytes and their relevance in plastic-like, rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 143:6–12, 1996.
- [9] M. Arakawa, S. Tobishima, Y. Nemoto, M. Ichimura, and J. Yamaki. Lithium electrode cycleability and morphology dependence on current density. *Journal of Power Sources*, 43:27–35, 1993.
- [10] M. Armand and J. Tarascon. Building better batteries. *Nature*, 451:652–657, 2008.
- [11] D. Aurbach. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 89:206–218, 2000.

- [12] D. Aurbach and Y. Cohen. The application of atomic force microscopy for the study of Li deposition processes. *Journal of the Electrochemical Society*, 143:3525–3532, 1996.
- [13] D. Aurbach and Y. Cohen. Morphological studies of Li deposition processes in LiAsF₆/PC solutions by in situ atomic force microscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 144:3355–3360, 1997.
- [14] D. Aurbach, M. Daroux, P. Faguy, and E. Yeager. Identification of surface films formed on lithium in propylene carbonate solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 134:1611–1620, 1987.
- [15] D. Aurbach and Y. Gofer. The behavior of lithium electrodes in mixtures of alkyl carbonates and ethers. *Journal of the Electrochemical Society*, 138:3529–3536, 1991.
- [16] D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion, and P. Aped. The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: the major factors that influence Li cycling efficiency. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 339:451–471, 1992.
- [17] D. Aurbach, Y. Gofer, and J. Langzam. The correlation between surface chemistry, surface morphology, and cycling efficiency of lithium electrodes in a few polar aprotic systems. *Journal of the Electrochemical Society*, 136:3189–3197, 1989.
- [18] D. Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, and O. Chusid. Correlation between surface chemistry morphology, cycling efficiency and interfacial properties of Li electrodes in solutions containing different Li salts. *Electrochimica Acta*, 39:51–71, 1994.
- [19] D. Aurbach and A. Zaban. Impedance spectroscopy of lithium electrodes Part 1. General behavior in propylene carbonate solutions and the correlation to surface chemistry and cycling efficiency. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 348:155–179, 1993.
- [20] D. Aurbach and A. Zaban. Impedance spectroscopy of lithium electrodes Part 2. The behaviour in propylene carbonate solutions - The significance of the data obtained. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 367:15–25, 1994.
- [21] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, Y. Cohen, G. Salitra, H. Yamin, P. Dan, and E. Elster. Attempts to improve the behavior of the Li electrodes in rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 149:A1267–A1277, 2002.
- [22] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, and P. Dan. Factors which limit the cycle life of rechargeable lithium (metal) batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 147:1274–1279, 2000.

-
- [23] S.-W. Baek, J.-M. Lee, T. Y. Kim, M.-S. Song, and Y. Park. Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries. *Journal of Power Sources*, 249:197–206, 2014.
- [24] P. Barpanda, J.-N. Chotard, C. Delacourt, M. Reynaud, Y. Filinchuck, M. Armand, M. Deschamps, and J. Tarascon. LiZnSO₄F made in an ionic liquid: A ceramic electrolyte composite for solid-state lithium batteries. *Angewandte Chemie Internationale Edition*, 50:2526–2531, 2011.
- [25] J. Barton and J. Bockris. The electric growth of dendrites from ionic solutions. *Proceedings Royal Society London A*, 268:485–505, 1962.
- [26] J. Bates, N. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. Evans. Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 135:35–45, 2000.
- [27] A. Bazier, L. Dupont, L. Dantras-Laffont, N. Kuwata, J. Kawamura, and J.-M. Tarascon. First cross-section observation of an all solid-state lithium-ion "nanobattery-by transmission electron microscopy. *Chemistry Materials*, 20:2352–2359, 2008.
- [28] B. Bergner, M. Busche, R. Pinedo, B. Berkes, D. Schröder, and J. Janek. How to improve capacity and cycling stability for next generation Li-O₂ batteries: Approach with a solid electrolyte and elevated redox media concentrations. *Applied Materials and Interfaces*, 8:7756–7765, 2016.
- [29] B. Boukamp. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances. *Solid State Ionics*, 169:65–73, 2004.
- [30] S. Boulineau, J.-M. Tarascon, J.-B. Leriche, and V. Viallet. Electrochemical properties of all-solid-state lithium secondary batteries using Li-argyrodite Li₆PS₅Cl as solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 242:45–48, 2013.
- [31] K. Brandt. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 69:173–183, 1994.
- [32] J. Brückner, S. Thieme, H. Grossmann, S. Dörfler, H. Althues, and S. Kaskel. Lithium-sulfur batteries: Influence of c-rate, amount of electrolyte and sulfur loading on cycle performance. *Journal of Power Sources*, 268:82–87, 2014.
- [33] C. Brissot, M. Rosso, J. Chazalviel, P. Baudry, and S. Lascaud. In situ study of dendritic growth in lithium/peo-salt/lithium cells. *Electrochimica Acta*, 43:1569–1574, 1998.
- [34] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, and S. Lascaud. Concentration measurement in lithium/polymer-electrolyte/lithium cells during cycling. *Journal of Power Sources*, 94:212–218, 2001.

- [35] P. Bruce, S. Freunberger, L. Hardwick, and J. Tarascon. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 11:19–30, 2012.
- [36] P. Bruce, B. Scrosati, and J. Tarascon. Nanomaterialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien. *Angewandte Chemie*, 120:2972–2990, 2008.
- [37] M. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, and J. Janek. Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates. *Journal of Power Sources*, 259:289–299, 2014.
- [38] M. Busche, D. Weber, Y. Schneider, C. Dietrich, S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Schroeder, W. Zhang, H. Weigand, D. Walter, S. Sedlmaier, D. Houtarde, L. Nazar, and J. Janek. In situ monitoring of fast li-ion conductor Li₇P₃S₁₁ crystallization inside a hot-press setup. *Chemistry of Materials*, 28:6152–6165, 2016.
- [39] H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, and J. Janek. Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors Li₇La₃Zr₂O₁₂ and Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Ta_xO₁₂ with garnet-type structure. *Journal of Power Sources*, 206:236–244, 2012.
- [40] H. Buschmann, J. Doelle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, and J. Janek. Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:19378–19392, 2011.
- [41] C. Cachet, U. Stroeder, and R. Wiart. Impedance measurements during the cycling of a zinc electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 11:613–623, 1981.
- [42] C. Cachet-Vivier, M. Keddami, V. Vivier, and L. Yu. Development of cavity microelectrode devices and their uses in various research fields. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 688:12–19, 2013.
- [43] E. Chassaing, M. Rosso, B. Sapoval, and J. Chazalviel. Impedance spectroscopy of ramified electrodeposits. *Electrochimica Acta*, 38:1941–1944, 1993.
- [44] J. Chazalviel. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposited. *Physical Review A*, 42:7355–7367, 1990.
- [45] H. Chen, H. Tao, X. Zhao, and Q. Wu. Fabrication and ionic conductivity of amorphous Li-Al-Ti-P-O thin film. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357:3267–3271, 2011.

-
- [46] H. Cheng, C. Zhu, M. Lu, and Y. Yang. In situ micro-FTIR study of the solid-solid interface between lithium electrode and polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 174:1027–1031, 2007.
- [47] N. Choi, Y. Lee, J. Park, and J. Park. Interfacial enhancement between lithium electrode and polymer electrolyte. *Journal of Power Sources*, 119-121:610–616, 2003.
- [48] J. Christensen, P. Albertus, R. Sanchez-Carrera, T. Lohmann, B. Kozinsky, R. Liedtke, J. Ahmed, and A. Kojic. A critical review of Li/air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 159:R1–R30, 2012.
- [49] K. Chung, W. Kim, and Y. Choi. Lithium phosphorous oxynitride as a passive layer for anodes in lithium secondary batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566:263–267, 2004.
- [50] Y. Cohen and D. Aurbach. Micromorphological studies of lithium electrodes in alkyl carbonate solutions using in situ atomic force microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 104:12282–12291, 2000.
- [51] F. Croce, G. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 394:456–458, 1998.
- [52] O. Crowther and A. West. Effect of electrolyte composition on lithium dendrite growth. *Journal of the Electrochemical Society*, 155:A806–A811, 2008.
- [53] H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß, and M. Schlosser. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility. *Angewandte Chemie Internationale Edition*, 47:755–758, 2008.
- [54] A. Dey. Lithium anode film and organic and inorganic electrolyte batteries. *Thin Solid Films*, 43:131–171, 1977.
- [55] R. Dippel. Elektrochemische Metallabscheidung im Rasterelektronenmikroskop, *Diplomarbeit*, 2008.
- [56] M. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, and J. Tarascon. Live scanning electron microscope observation of dendritic growth in lithium/polymer cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5:A286–A289, 2002.
- [57] M. Doyle, T. Fuller, and J. Newman. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 140:1526–1533, 1993.
- [58] Y. Ein-Eli and D. Aurbach. The correlation between the cycling efficiency, surface chemistry and morphology of Li electrodes in electrolyte solutions based on methyl formate. *Journal of Power Sources*, 54:281–288, 1995.

- [59] I. Epelboin, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin, and D. Warin. Behavior of secondary lithium and aluminium-lithium electrodes in propylene carbonate. *Journal of the Electrochemical Society*, 127:2100–2104, 1980.
- [60] J. Fleig. Microelectrodes in solid state ionics. *Solid State Ionics*, 161(3-4):279–289, 2003.
- [61] J. Fleig and J. Maier. Local conductivity measurements on AgCl surfaces using microelectrodes. *Solid State Ionics*, 85:9–15, 1996.
- [62] J. Fleig, F. Noll, and J. Maier. Surface conductivity measurements on AgCl single crystal using microelectrodes. *Bericht der Bunsengesellschaft*, 100:607–6015, 1997.
- [63] V. Fleury, J. Chazalviel, and M. Rosso. Coupling of drift, diffusion, and electroconvection, in the vicinity of growing electrodeposits. *Physical Review E*, 48:1279–1299, 1993.
- [64] V. Fleury, M. Rosso, J. Chazalviel, and B. Sapoval. Experimental aspects of dense morphology in copper electrodeposition. *Physical Review A*, 44:6693–6705, 1998.
- [65] S. Fouache-Ayoub, M. Garreau, P. Prabhu, and J. Thevenin. Mass-transport properties of lithium surface layers formed in sulfolane-based electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 137:1659–1665, 1990.
- [66] C. Fringant, A. Tranchant, and R. Messina. Behavior of lithium-electrolyte interface during cycling in some ether-carbonate and carbonate mixture. *Electrochimica Acta*, 40:513–523, 1995.
- [67] J. Fu. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. *Solid State Ionics*, 96:195–200, 1997.
- [68] J. Fuller, R. Carlin, and R. Osteryoung. In situ optical microscopy investigation of lithium and sodium film formation in buffered room temperature molten salts. *Journal of the Electrochemical Society*, 143:L145–L147, 1996.
- [69] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, and J. Tarascon. Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach. *Electrochemistry Communications*, 8:1639–1649, 2006.
- [70] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke. Lithium-air battery: Promise and challenges. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1:2193–2203, 2010.
- [71] D. Grier, D. Kessler, and L. Sander. Stability of the dense radial morphology in diffusive pattern formation. *Physical Review Letters*, 59:2315–2319, 1987.

-
- [72] Y. Guo, J. Hu, and L. Wan. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Advanced Materials*, 20:2878–2887, 2008.
- [73] M. Hagen, E. Quiroga-Gonzalez, S. Dörfler, G. Fahrer, J. Tübke, M. Hoffmann, H. Althues, R. Speck, M. Krampfert, S. Kaskel, and H. Foell. Studies on preventing Li dendrite formation in Li-S batteries by using pre-lithiated Si microwire anodes. *Journal of Power Sources*, 248:1058–1055, 2014.
- [74] L. Hardwick and P. Bruce. The pursuit of rechargeable non-aqueous lithium-oxygen battery cathodes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16:178–185, 2012.
- [75] P. Hartmann, T. Leichtweiss, M. Busche, M. Schneider, M. Reich, J. Sann, P. Adelhelm, and J. Janek. Degradation of NASICON type materials in contact with lithium metal: Formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:21064–21074, 2013.
- [76] A. Hayashi, K. Minami, F. Mizuno, and M. Tatsumisago. Formation of Li⁺ superionic crystals from the Li₂S-P₂S₅ melt-quenched glasses. *Journal of Material Science*, 43:1885–1889, 2008.
- [77] K. Hayashi, Y. Nemoto, S. Tobishima, and J. Yamaki. Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells. *Electrochimica Acta*, 44:2337–2344, 1999.
- [78] J. Herranz, A. Garsuch, and H.A.Gasteiger. Using rotating ring disc electrode voltammetry to quantify the superoxide radical stability of aprotic Li-Air battery electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116:19084–19094, 2012.
- [79] P. Howlett, D. MacFarlane, and A. Hollenkamp. A sealed optical cell for the study of lithium-electrode|electrolyte interfaces. *Journal of Power Sources*, 114:277–284, 2003.
- [80] J.-Q. Huang, Q. Zhang, H.-J. Peng, X.-Y. Liu, W.-Z. Qian, and F. Wei. Ionic shield for polysulfides toward highly-stable lithium-sulfur batteries. *Energy & Environmental Science*, 7:347–353, 2014.
- [81] N. Imanishi, S. Hasegawa, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto. Lithium anode for lithium-air secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 185:1392–1397, 2008.
- [82] Y. Inda, T. Katoh, and M. Baba. Development of all-solid lithium-ion battery using Li-ion conducting glass-ceramics. *Journal of Power Sources*, 174:741–744, 2007.
- [83] J. Janek. Oscillatory kinetics at solid / solid phase boundaries in ionic crystals. *Solid State Ionics*, 131:129–142, 2000.

- [84] J. Janek and S. Majoni. Investigation of charge transport across the Ag|AgI interface:(I) Occurrence of periodic phenomena during anodic dissolution of silver. *Bericht der Bunsengesellschaft*, 99:14, 1995.
- [85] R. Kali and A. Mukhopadhyay. Spark plasma sintered/synthesized dense and nanostructured materials for solid-state Li-ion batteries: Overview and perspective. *Journal of Power Sources*, 247:920–931, 2014.
- [86] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui. A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 10:682–686, 2011.
- [87] Kammrath and Weiss. <http://www.kammrath-weiss.com/de/produkte/ic-test.html>, 13.01.2014.
- [88] I. Kang, Y. Lee, and D. Kim. Improved cycling stability of lithium electrodes in rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 161:A53–A57, 2014.
- [89] H. Kim, G. Jeong, Y. Kim, J. Kim, C. Park, and H. Sohn. Metal anodes for next generation secondary batteries. *Chemical Society Reviews*, 42:9011–9034, 2013.
- [90] W. Kim and W. Yoon. Observation of dendritic growth on Li powder anode using optical cell. *Electrochimica Acta*, 50:541–545, 2004.
- [91] Y. Kim, J. Saienga, and S. Martin. Anomalous ionic conductivity increase in $\text{Li}_2\text{S} + \text{GeS}_2 + \text{GeO}_2$ glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:16318–16325, 2006.
- [92] H. Kitaura, A. Hayashi, K. Tadanga, and M. Tatsumisago. Electrochemical performance of a all-solid-state batteries with Li-Ni-Co-Mn oxide positive electrodes. *Electrochimica Acta*, 55:8821–8828, 2010.
- [93] M. Kjell, T. Zavalis, M. Behm, and G. Lindbergh. Electrochemical characterization of lithium intercalation processes of PAN-based carbon fibres in a microelectrode system. *Journal of the Electrochemical Society*, 160:A1473–A1481, 2013.
- [94] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli. Higher, stronger, better ... A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2:922–940, 2012.
- [95] J. Kruempelmann, D. Dietzel, A. Schirmeisen, C. Yada, F. Rosciano, and B. Roling. Nanoscale electrochemical measurements on a lithium-ion conducting glass ceramic: In-situ monitoring of the lithium particle growth. *Electrochemical Communications*, 18:74–77, 2012.

-
- [96] T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, and N. Takami. Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 146:766–769, 2005.
- [97] B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J. Fellner, S. Rodrigues, and K. Abraham. A solid-state rechargeable, long cycle life lithium-air battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 157:A50–A54, 2010.
- [98] G. Lane, A. Best, D. MacFarlane, M. Forsyth, and A. Hollenkamp. On the role of cyclic unsaturated additives on the behaviour of lithium metal electrodes in ionic liquid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 55:2210–2215, 2010.
- [99] J.-S. Lee, S. Kim, N.-S. Choi, M. Lia, K. Lee, and J. Cho. Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Advanced Energy Materials*, 1:34–50, 2011.
- [100] Y. Lee, N. Choi, J. Park, and J. Park. Electrochemical performance of lithium/sulfur batteries with protected Li anodes. *Journal of Power Sources*, 119-121:964–972, 2003.
- [101] C. Leger, J. Elezgaray, and F. Argoul. Probing interfacial dynamics by phase-shift interferometry in thin cell electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 486:204–219, 2000.
- [102] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, and L. Waliszewski. Solid electrolyte interphase formation on metallic lithium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16:3391–3397, 2012.
- [103] C. Li and W. Hu. Electroanalysis in micro- and nano-scales. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 688:20–31, 2013.
- [104] F. Li, H. Kitaura, and H. Zhou. The pursuit of rechargeable solid-state Li-air batteries. *Energy & Environmental Science*, 6:2302–2311, 2013.
- [105] T. Li and W. Hu. Electrochemistry in nanoscopic volumes. *Nanoscale*, 3:166–176, 2011.
- [106] Z. Li, J. Huang, B. Liaw, V. Metzler, and J. Zhang. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 254:168–182, 2014.
- [107] S. Liu, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, and J. Yang. Lithium dendrite formation in Li/Poly(ethyleneoxide)-Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and N-Methyl-N-propylpiperidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/Li Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 157:A1092–A1098, 2010.

- [108] X. Liu, L. Zhong, L. Zhang, A. Kushima, S. Mao, J. Li, Z. Ye, J. Sullivan, and J. Huang. Lithium fiber growth on the anode in a nanowire lithium ion battery during charging. *Applied Physics Letters*, 98:183107, 2011.
- [109] Y. Lu, B. Gallant, D. Kwabi, J. Harding, R. Mitchell, M. Whittingham, and Y. Shao-Horn. Lithium-oxygen batteries: Bridging mechanistic understanding and battery performance. *Energy & Environmental Science*, 6:750–768, 2013.
- [110] Y. Lu, H. Gasteiger, M. Parent, V. Chiloyan, and Y. Shao-Horn. The influence of catalysts on discharge and charge voltages of rechargeable Li-oxygen batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13:A69–A72, 2010.
- [111] N. Machida, H. Maeda, H. Peng, and T. Shigematsu. All-solid-state lithium battery with $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ fine powder as cathode materials with an amorphous sulfide electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 149:A688–A693, 2002.
- [112] J. Maier. Size effects on mass transport and storage in lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 174:569–574, 2007.
- [113] S. Majoni and J. Janek. Investigation of charge transport across the Ag|AgI interface: (II) Dilatometric study of the anodic dissolution of silver. *Bericht der Bunsengesellschaft*, 102:756, 1998.
- [114] M. Mastragostino, F. Soavi, and A. Zanelli. Improved composite materials for rechargeable lithium metal polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 81-82:729–733, 1999.
- [115] B. Michalak. Elektrochemische Untersuchung von Lithiummetallelektroden auf Festelektrolyten. Master's thesis, Justus-Liebig-Universität, 2012.
- [116] T. Minami, A. Hayashi, and M. Tatsumisago. Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics*, 177:2715–2720, 2006.
- [117] R. Mogi, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi. In situ atomic force microscopy study on lithium deposition on nickel substrates at elevated temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, 149:A385–A390, 2002.
- [118] C. Monroe and J. Newman. Dendrite growth in lithium/polymer systems a propagation model for liquid electrolytes under galvanostatic conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, 150:A1377–A1384, 2003.
- [119] K. Morigaki and A. Ohta. Analysis of the surface of lithium ion organic electrolyte by atomic force microscopy, fourier transform infrared spectroscopy and scanning auger electron microscopy. *Journal of Power Sources*, 76:159–166, 1998.

-
- [120] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Angewandte Chemie Internationale Edition*, 46:778–781, 2007.
- [121] M. Nagao, A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Kanetsuku, T. Tsuda, and S. Kuwabata. In situ SEM study of a lithium deposition and dissolution mechanism in a bulk-type solid-state cell with a $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15:18600–18606, 2013.
- [122] K. Naoi, M. Mori, M. Inoue, T. Wakabayashi, and K. Yamauchi. Modification of the lithium metal surface by nanoionic polyether surfactants II. Investigations with microelectrode voltammetry and in situ quartz crystal microbalance. *Journal of the Electrochemical Society*, 147:813–819, 2000.
- [123] T. Nishida, K. Nishikawa, M. Rosso, and Y. Fukunaka. Optical observation of Li dendrite growth in ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 100:333–341, 2013.
- [124] K. Nishikawa, E. Chassaing, and M. Rosso. In situ concentration measurements around the transition between two dendritic growth regimes. *Electrochimica Acta*, 56:5464–5471, 2011.
- [125] T. Ogasawara, A. Débart, M. Holzapfel, P. Novák, and P. Bruce. Rechargeable Li_2O_2 electrode for lithium batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 128:1390–1393, 2006.
- [126] S. Ohta, T. Kobayashi, and T. Asaoka. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x=0-2$). *Journal of Power Sources*, 196:3342–3345, 2011.
- [127] F. Orsini, L. Dupont, B. Beaudoin, S. Grugeon, and J. Tarascon. Scanning and transmission electron microscopy contributions to the improvement of electrode materials and interfaces in the design of better batteries. *International Journal of Inorganic materials*, 2:701–715, 2000.
- [128] F. Orsini, A. D. Pasquier, B. Beaudoin, J. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. D. Beer, and P. Notten. In situ scanning electron microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 76:19–29, 1998.
- [129] F. Orsini, A. D. Pasquier, B. Beaudoin, J. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. de Beer, and P. Notten. In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells. *Journal of Power Sources*, 81-82:918–921, 1999.
- [130] T. Osaka, T. Momma, Y. Matsumoto, and Y. Uchida. Effect of carbon dioxide on lithium anode cycleability with various substrates. *Journal of Power Sources*, 68:497–500, 1997.

- [131] T. Osaka, T. Momma, Y. Matsumoto, and Y. Uchida. Surface characterization of electrodeposited lithium anode with enhanced cycleability obtained by CO₂ addition. *Journal of the Electrochemical Society*, 144:1709–1713, 1997.
- [132] T. Osaka, T. Momma, K. Nishimura, and T. Tajima. In situ observation and evaluation of electrodeposited lithium by means of optical microscopy with alternating current impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 140:2745–2748, 1993.
- [133] T. Osaka, T. Momma, T. Tajima, and Y. Matsumoto. Enhancement of lithium anode cyclability in propylene carbonate electrolyte by CO₂ addition and its protective effect against H₂O impurity. *Journal of the Electrochemical Society*, 142:1057–1060, 1995.
- [134] T. Osala, T. Homma, T. Momma, and H. Yarimizu. In situ observation of lithium deposition processes in solid polymer and gel electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 421:153–156, 1997.
- [135] H. Ota, X. Wang, and E. Yasukawa. Characterization of lithium electrode in lithium imides/ethylene carbonate, and cyclic ether electrolytes i. surface morphology and lithium cycling efficiency. *Journal of the Electrochemical Society*, 151:A427–A436, 2004.
- [136] J. Park, S. Kalnaus, S. Han, Y. Lee, G. Less, N. Dudney, C. Daniel, and A. Sastry. In situ atomic force microscopy studies on lithium (de)intercalation-induced morphology changes in LiXCoO₂ micro-machined thin film electrodes. *Journal of Power Sources*, 222:417–425, 2013.
- [137] M. Park, S. Ma, D. Lee, D. Im, S. Doo, and O. Yamamoto. A highly reversible lithium metal anode. *Science Reports*, 4:1–7, 2014.
- [138] E. Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems - the solid electrolyte interphase model. *Journal of the Electrochemical Society*, 126:2047–2051, 1979.
- [139] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 144:L208–L210, 1997.
- [140] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, and V. Eshkenazy. The SEI model - Application to lithium-polymer electrolyte batteries. *Electrochimica Acta*, 40:2197–2204, 1995.
- [141] K. Peppler, M. Pölleth, S. Meiss, M. Rohnke, and J. Janek. Electrodeposition of metals for micro- and nanostructuring at interfaces between solid, liquid and gaseous conductors: Dendrites, whiskers and nanoparticles. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)*, 220:1507–1527, 2006.

-
- [142] D. Pletcher, J. Rohan, and A. Ritchie. Microelectrode studies of the lithium/propylene carbonate system - Part I. Electrode reactions at potential positive to lithium deposition. *Electrochimica Acta*, 39:1369–1376, 1994.
- [143] B. Pollet, I. Staffel, and J. Shang. Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects. *Electrochimica Acta*, 84:235–240, 2012.
- [144] A. Pradel and M. Ribes. Lithium chalcogenide conductive glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 23:121–142, 1989.
- [145] E. Quartarone and P. Mustarelli. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 40:2525–2540, 2011.
- [146] J. Read. Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 149:A1190–A1195, 2002.
- [147] J. Read. Ether-based electrolytes for the lithium/oxygen organic electrolyte battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 153:A96–A100, 2006.
- [148] J. Reinacher. *Thin films of lithium ion conducting garnets and their properties*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität, 2014.
- [149] J. Reinacher, S. Berendts, and J. Janek. Preparation and electrical properties of garnet-type $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$ lithium solid electrolyte thin films prepared by pulsed laser deposition. *Solid State Ionics*, 258:1–7, 2014.
- [150] Y. Rho and K. Kanamura. Fabrication of all solid-state rechargeable lithium battery and its electrochemical properties. *Journal of Power Sources*, 158:1436–1441, 2006.
- [151] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J. Tarascon, R. Bouchet, and S. Lascaud. Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells. *Electrochimica Acta*, 51:5334–5340, 2006.
- [152] M. Rosso, E. Chassaing, and J. Chazalviel. Role of buoyancy in the onset of dendritic growth in thin layer electrodeposition. *Physical Review E*, 59:3135–3139, 1999.
- [153] M. Rosso, E. Chassaing, J. Chazalviel, and T. Gobron. Onset of current-driven concentration instabilities in thin cell electrodeposition with small inter-electrode distance. *Electrochimica Acta*, 47:1267–1273, 2002.
- [154] R. Sacci, N. Dudney, K. More, L. Parent, I. Arslan, N. Browning, and R. Unocic. Direct visualization of initial SEI morphology and growth kinetics during lithium deposition by in situ electrochemical transmission electron microscopy. *Chemical Communications*, 50:2104–2107, 2014.

- [155] F. Sagane, R. Shimokawa, H. Sano, H. Sakaebe, and Y. Iriyama. In-situ scanning electron microscopy observations of Li plating and stripping reactions at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/Cu interface. *Journal of Power Sources*, 225:245–250, 2013.
- [156] A. Schneider, J. Janek, and T. Brezesinski. Improving the capacity of lithium-sulfur batteries by tailoring the polysulfide adsorption efficiency of hierarchical oxygen/nitrogen-functionalized carbon host materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:8349–8355, 2017.
- [157] N. Schweikert, A. Hofmann, M. Schulz, M. Scheuermann, S. Boles, T. Hanemann, H. Hahn, and S. Indris. Suppressed lithium dendrite growth in lithium batteries using ionic liquid electrolytes: Investigation by electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, and in situ ^7Li nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 228:237–243, 2013.
- [158] B. Scrosati, J. Hassoun, and Y.-K. Sung. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy & Environmental Science*, 4:3287–3296, 2011.
- [159] S. Sedlmaier, S. Indris, C. Dietrich, M. Yavuz, C. Dräger, F. von Seggern, H. Sommer, and J. Janek. $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$: A Li^+ superionic conductor synthesized by a solvent-based soft chemistry approach. *Chemistry of Materials*, 29:1830–1835, 2017.
- [160] R. Selim and P. Bro. Some observations on rechargeable lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 121:1457–1459, 1974.
- [161] J.-H. Shin, W. Henderson, G. Appetecchi, F. Alessandrini, and S. Passerini. Recent developments in the ENEA lithium metal battery project. *Electrochimica Acta*, 50:3589–3865, 2005.
- [162] S. Shiraishi, K. Kanamura, and Z. Takehara. Effect on surface modification using various acids on electrodeposition of lithium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25:584–591, 1995.
- [163] S. Shiraishi, K. Kanamura, and Z. Takehara. Imaging for uniformity of lithium metal surface using tapping mode atomic force and surface potential microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:123–134, 2001.
- [164] J. Stark, Y. Ding, and P. Kohl. Nucleation of electrodeposited lithium metal: Dendritic growth and the effect of co-deposited sodium. *Journal of the Electrochemical Society*, 160:D337–D342, 2013.
- [165] J. Sydzek, M. Armand, M. Gizowska, M. Marcinek, E. Sasim, M. Szafran, and W. Wieczorek. Ceramic-in-polymer versus polymer-in-ceramic polymeric electrolytes - a novel approach. *Journal of Power Sources*, 194:66–72, 2009.

- [166] K. Takada. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Materialia*, 61:759–770, 2013.
- [167] K. Takahashi, K. Hattori, T. Yamazaki, K. Takada, M. Matsuo, S. Orimo, H. Mae-kawa, and H. Takamura. All-solid-state lithium battery with LiBH_4 solid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 226:61–64, 2013.
- [168] T. Takeuchi, H. Kageyama, K. Nakanishi, M. Tabuchi, H. Sakaebe, T. Ohta, H. Senoh, T. Sakai, and K. Tatsumi. All-solid-state lithium secondary battery with $\text{Li}_2\text{S-C}$ composite positive electrode prepared by spark-plasma-sintering process. *Journal of the Electrochemical Society*, 157:A1196–A1201, 2010.
- [169] D. Tallman. Microelectrode for voltammetry - a personal historical perspective. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15:1703–1710, 2011.
- [170] J. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414:359–367, 2001.
- [171] T. Tatsuma, M. Taguchi, M. Iwaku, T. Sotomura, and N. Oyama. Inhibition effects of polyacrylnitrile gel electrolytes on lithium dendrite formation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472:142–146, 1999.
- [172] S. Teng, J. Tan, and A. Tiwari. Recent developments in garnet based solid state electrolytes for thin film. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 18:29–38, 2014.
- [173] V. Thangadurai and W. Weppner. $\text{Li}_6\text{AlLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (A= Sr, Ba): Novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction. *Advanced Functional Materials*, 15:107–112, 2005.
- [174] J. Thevenin and R. Muller. Impedance of lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 134:273–280, 1987.
- [175] J. Thokchom, N. Gupta, and B. Kumar. Superionic conductivity in a lithium aluminium germanium phosphate glass-ceramic. *Journal of the Electrochemical Society*, 155:A915–A920, 2008.
- [176] J. Thokchom and B. Kumar. Water durable lithium ion conducting composite membrande from the $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glas-ceramic. *Journal of the Electrochemical Society*, 154:A331–A336, 2007.
- [177] J. Trevey, Y. Jung, and S.-H. Lee. High lithium ion conducting $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ glass-ceramic sold electrolyte with sulfur additvie for all solid-state lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 56:4243–4247, 2011.
- [178] R. Uecker. The historical development of the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*, 401:7–24, 2014.

- [179] R. Wagner, N. Preschitschek, S. Passerini, J. Leker, and M. Winter. Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 43:481–496, 2013.
- [180] D. Walsh, K. Lovelock, and P. Licence. Ultramicroelectrode voltammetry and scanning electrochemical microscopy in room-temperature ionic liquid electrolytes. *Chemical Society Reviews*, 39:4185–4194, 2010.
- [181] D. Weber, A. Senyshyn, K. Weldert, S. Wenzel, W. Zhang, R. Kaiser, S. Berendts, J. Janek, and W. Zeier. Structural insights and 3D diffusion pathways within the lithium superionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. *Chemistry of Materials*, 28:5905–5915, 2016.
- [182] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, and J. Janek. Interphase formation on lithium solid electrolytes - An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*, 278:98–105, 2015.
- [183] S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiss, D. Weber, J. Sann, W. Zeier, and J. Janek. Direct observation of the interfacial instability of the fast ionic conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ at the lithium metal anode. *Chemistry of Materials*, 28:2400–2407, 2016.
- [184] S. Wenzel, D. Weber, T. Leichtweiss, M. Busche, J. Sann, and J. Janek. Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 286:24–33, 2016.
- [185] M. Winter, W. Appel, B. Evers, T. Hodal, K. Moeller, I. Schneider, M. Wachtler, M. Wagner, G. Wrodnigg, and J. Besenhard. Studies on the anode/electrolyte interface in lithium ion batteries. *Monatshefte fuer Chemie*, 132:473–486, 2001.
- [186] M. Winter, J. Besenhard, M. Spahr, and P. Novák. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 10:725–763, 1998.
- [187] M. Winter and R. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, 104:4245–4271, 2004.
- [188] K. Wood, E. Kazyak, A. Chadwick, K.-H. Chen, J.-G. Zhang, K. Thornton, and N. Dasgupta. Dendrites and pits: Untangling the complex behavior of lithium metal anodes through operando video microscopy. *ACS Central Science*, 2:790–801, 2016.
- [189] J. Xu and G. Farrington. Microelectrode studies of the Li/Li^+ couple in low molecular weight liquid polyether electrolytes. *Solid State Ionics*, 74:125–132, 1994.

-
- [190] J. Xu and G. Farrington. A microelectrode study of lithium electrokinetics in poly(ethylene glycol dimethyl ether) and 1,2-dimethoxyethane. *Journal of the Electrochemical Society*, 142:3303–3309, 1995.
- [191] K. Xu. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 104:4303–4417, 2004.
- [192] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J. Zhang. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy & Environmental Science*, 7:513–537, 2014.
- [193] J. Yamaki, S. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito, Y. Nemoto, and M. Arakawa. A consideration of the morphology of electrochemical deposited lithium in an organic electrolyte. *Journal of Power Sources*, 74:219–227, 1998.
- [194] J.-I. Yamaki, S.-I. Tobishima, Y. Sakurai, K.-I. Saito, and K. Hayashi. Safety evaluation of rechargeable cells with lithium metal anodes and amorphous V_2O_5 cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28:135–140, 1998.
- [195] L. Yang, C. Smith, C. Patrissi, C. Schumacher, and B. Lucht. Surface reactions and performance of non-aqueous electrolytes. *Journal of Power Sources*, 185:1359–1366, 2008.
- [196] H. Ye, J. Huang, J. Xu, and A. K. and S.G. Greenbaum. Li ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquid/PVDF-HFP blends. *Journal of the Electrochemical Society*, 154:A1048–A1057, 2007.
- [197] E. Yoo and H. Zhou. Li-air rechargeable battery based on metal-free graphene nanosheet catalysts. *ACS Nano*, 5:3020–3026, 2011.
- [198] I. Yoshimatsu, T. Hirai, and J. Yamaki. Lithium electrode morphology during cycling in lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 135:2422–2427, 1988.
- [199] D. Zhang, R. Li, T. Huang, and A. Yu. Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries. *Journal of Power Sources*, 195:1202–1206, 2010.
- [200] T. Zhang, N. Imanishi, S. Hasegawa, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Sammes. Li/polymer electrolyte/water stable lithium-conducting glass ceramic composite for lithium-air secondary batteries with an aqueous electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 155:A965–A969, 2008.
- [201] T. Zhang, N. Imanishi, S. Hasegawa, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Sammes. Water-stable lithium anode with the three-layer construction for aqueous lithium-air secondary batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12:A132–A135, 2009.

- [202] Y. Zhou, M. Xue, and Z. Fu. Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 234:310–332, 2013.