



(10) **DE 10 2020 209 708 A1** 2022.02.03

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2020 209 708.9**
(22) Anmeldetag: **31.07.2020**
(43) Offenlegungstag: **03.02.2022**

(51) Int Cl.: **C01D 15/00** (2006.01)
C01D 15/10 (2006.01)
C04B 35/624 (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(71) Anmelder:
SCHOTT AG, 55122 Mainz, DE

(74) Vertreter:
**Patent- und Rechtsanwälte ULLRICH & NAUMANN
PartG mbB, 69115 Heidelberg, DE**

(72) Erfinder:
**Schuhmacher, Jörg, Dr., 70806 Kornwestheim,
DE; Kunze, Miriam, Dr., 30926 Seelze, DE; Schmitt,
Hans-Joachim, 55437 Ockenheim, DE; Treis,**

**Philipp, 56858 Sankt Aldegund, DE; Schneider,
Meike, Dr., 65232 Taunusstein, DE; Roters,
Andreas, Dr., 55118 Mainz, DE; Drewke, Jochen,
55128 Mainz, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:

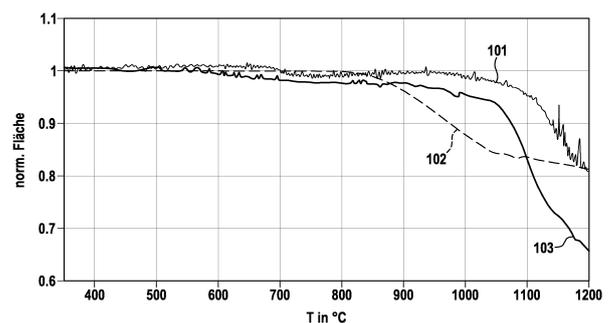
| | | |
|----|-------------------------|-----------|
| DE | 10 2014 012 926 | B3 |
| US | 2012 / 0 094 214 | A1 |
| US | 2016 / 0 293 988 | A1 |
| US | 2018 / 0 175 446 | A1 |

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Sinterhilfsmittelmischung, Festkörperionenleiter und Verfahren zum Herstellen von Festkörperionenleitern**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Sinterhilfsmittelmischung zum Sintern von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien, umfassend zumindest einen Sol-Gel-Präkursor und/oder zumindest eine aus zumindest einem Sol-Gel-Präkursor hergestellte Sol-Gel-Vorstufe.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Sinterhilfsmittelmischung zum Sintern von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien.

[0002] Die Erfindung betrifft weiter einen Festkörperionenleiter.

[0003] Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zum Herstellen von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien.

[0004] Die Erfindung betrifft darüber hinaus eine Verwendung einer Sinterhilfsmittelmischung zur Reduktion der Sintertemperatur beim Sintern von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien.

[0005] Obwohl allgemein auf beliebige Festkörperbatterien anwendbar, wird die vorliegende Erfindung in Bezug auf Lithiumfestkörperbatterien erläutert.

[0006] Lithiumfestkörperbatterien basieren auf der Leitung von Ladungsträgern in Form von Lithiumionen mittels eines Festkörperelektrolyten. Die Bereitstellung der Lithiumionen kann beispielsweise über oxidbasierte keramische Materialien wie beispielsweise Lithium-Lanthan-Zirkoniumoxid - LLZO - oder Lithium-Aluminium-Titan-Phosphat - LATP - erfolgen.

[0007] Bei der Herstellung der Lithiumfestkörperbatterie ist es bekannt geworden, die oxidbasierten keramischen Materialien in Form eines Pulvers bereitzustellen, welches dann durch anschließendes Verpressen, Schlicker- oder Foliengießen oder einen anderen keramischen Formgebungsprozess in einen porösen Vorformling (Grünkörper) einer späteren Batteriekomponente, beispielsweise eine Separatormembran, eine Kathode oder dergleichen, gebracht wird. An den Grenzflächen zwischen den im Grünkörper aneinandergrenzenden Partikeln des Pulvers tritt bei der Ionenleitung ein Übergangswiderstand auf, der die Gesamtleitfähigkeit der so hergestellten Batteriekomponente herabsetzt.

[0008] Um die so entstandenen Übergangs- beziehungsweise Grenzflächenwiderstände zu reduzieren und damit die Gesamtleitfähigkeit der Batteriekomponente wieder zu erhöhen, ist es weiter bekannt geworden, den durch den keramischen Formgebungsprozess erzeugten Vorformling der Batteriekomponente zu sintern. Der entsprechende Sinterprozess benötigt dabei Temperaturen oberhalb von ca. 850 °C, insbesondere wenn der Grünkörper keramisches Material umfasst. Zusätzlich können zur Erzeugung eines dichten Sinterkörpers beziehungs-

weise allgemein zur Steuerung von Eigenschaften des Sinterprozesses Sinteradditive zugesetzt werden.

[0009] Weiterhin werden bei der Herstellung von Kathoden von Lithiumfestkörperbatterien Materialien wie beispielsweise Nickel-Mangan-Cobaltoxid oder Lithium-Mangan-Cobaltoxid oder auch ein auf einer Kohlenstoff-Verbindung basierter Elektronenleiter eingesetzt, beispielsweise basierend auf Leitruß, Graphit oder dergleichen. Diese sind jedoch temperatursensitiv und werden durch die genannten Sintertemperaturen oberhalb von ca. 850 °C beschädigt.

[0010] Ein weiteres Problem ist, dass bei hohen Sintertemperaturen ein Abdampfen von lithiumhaltigen Verbindungen erfolgen kann, was die Leitfähigkeit der Batteriekomponente wieder herabsetzt. Werden zudem lithiumfreie Sinteradditive benutzt, tritt der genannte Effekt verstärkt auf.

[0011] Bekannte oxidbasierte Sinteradditive, beispielsweise oxidbasierte Sinteradditive aus anorganischen Lithiumsalzen, können zwar die für den Sinterprozess notwendige Temperatur senken, allerdings nicht in ausreichendem Maße, um eine Beschädigung der Batteriekomponente zu vermeiden. Derartige oxidbasierte Sinterhilfsmittel sind beispielsweise aus der US 2011/0177397 A1 bekannt geworden. Weitere Sinterhilfsmittel sind beispielsweise aus der KR 2017/0034581 A oder der CN 109037759 A bekannt geworden.

[0012] Weiterhin ist es bekannt geworden, niedrigschmelzende Sinteradditive wie beispielsweise Fluoride zu verwenden, um die Sintertemperatur abzusinken. Diese haben allerdings den Nachteil, dass diese überwiegend nicht oxidbasiert sind. Darüber hinaus sind die bekannten Sinterhilfsmittel häufig leicht flüchtig und es können sich bei der Zersetzung unerwünschte Gase bilden. Ebenso kann dann der Sinterprozess schwieriger kontrolliert werden.

[0013] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Sinterhilfsmittelmischung, einen Festkörperionenleiter und ein Verfahren zum Herstellen von Festkörperionenleitern bereitzustellen, welche die für einen Sinterprozess von lithiumbasierten Materialien notwendige geringere Temperatur, insbesondere weniger als 1100 °C, besonders bevorzugt weniger als 850 °C, bereitstellt und gleichzeitig eine Batteriekomponente mit hoher Leitfähigkeit bereitstellt. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine alternative Sinterhilfsmittelmischung, einen alternativen Festkörperionenleiter und ein alternatives Verfahren zum Herstellen von Festkörperionenleitern bereitzustellen.

[0014] In einer Ausführungsform löst die vorliegende Erfindung die vorstehend genannten Aufga-

ben durch eine Sinterhilfsmittelmischung zum Sintern von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien, umfassend zumindest einen Sol-Gel-Präkursor und/oder zumindest eine aus zumindest einem Sol-Gel-Präkursor hergestellte Sol-Gel-Vorstufe.

[0015] In einer weiteren Ausführungsform löst die vorliegende Erfindung die vorstehend genannten Aufgaben durch einen Festkörperionenleiter, insbesondere Lithiumionenleiter, umfassend eine Sinterhilfsmittelmischung gemäß einem der Ansprüche 1-6.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform löst die vorliegende Erfindung die vorstehend genannten Aufgaben durch ein Verfahren zum Herstellen von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien, umfassend ein Sinter-Verfahren unter Verwendung einer Sinterhilfsmittelmischung gemäß einem der Ansprüche 1-6.

[0017] In einer weiteren Ausführungsform löst die vorliegende Erfindung die vorstehend genannten Aufgaben durch eine Verwendung einer Sinterhilfsmittelmischung gemäß einem der Ansprüche 1-6 zur Reduktion der Sintertertemperatur beim Sintern von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien auf eine Temperatur, die gegenüber einer sinterhilfsmittelfreien Variante um mindestens 20°C, bevorzugt 50 °C, besonders bevorzugt 100 °C, abgesenkt ist, insbesondere auf eine Temperatur von weniger als 1100 °C, insbesondere weniger als 1000 °C, vorzugsweise weniger als 900 °C, insbesondere weniger als 840 °C, vorzugsweise weniger als 800 °C.

[0018] Diese Temperaturen gelten speziell für LLZO als Festkörperlithiumionenleitermaterial. Für LATP ist eine Absenkung zu deutlich geringeren Temperaturen von weniger als 700 °C zu erwarten.

[0019] Einer der damit erzielten Vorteile ist, dass damit die für den Sinterprozess von lithiumbasierten Materialien notwendige Temperatur gesenkt werden kann, insbesondere diese bei weniger als 1100 °C, insbesondere weniger als 1000 °C, vorzugsweise weniger als 900 °C, insbesondere weniger als 850 °C durchgeführt werden kann, ohne dass die Leitfähigkeit der gesinterten Batteriekomponente wesentlich reduziert wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Sinterhilfsmittelmischung einfach und kostengünstig bereitgestellt werden kann. Ein weiterer damit erzielter Vorteil ist, dass mittels der Sinterhilfsmittelmischung die Sinteraktivität wesentlich erhöht werden kann. Insbesondere ist es damit möglich, eine niedrigere Sintertertemperatur zu verwenden, um eine gegenüber einer Sinterung ohne die Sinterhilfsmittelmischung vergleichbare Verdichtung zu erzielen

und/oder bei vergleichbaren Sintertemperaturen eine stärkere Verdichtung zu erzielen.

[0020] Insbesondere kann ein weiterer Vorteil der Sinterhilfsmittelmischung sein, dass bei dem Sintern eines Sinterlings ohne Sinterhilfsmittelmischung die üblicherweise verwendete Sintertertemperatur, um eine gewünschte Verdichtung des Sinterlings zu erhalten, um mehr als 50 °C, insbesondere mehr als 70 °C, vorzugsweise mehr als 100 °C, insbesondere mehr als 150 °C, vorzugsweise mehr als 200 °C, insbesondere mehr als 300 °C gesenkt werden kann, wenn dem Sinterling die Sinterhilfsmittelmischung zugesetzt wird. Dieser weist dann die gewünschte Verdichtung auf.

[0021] Mit anderen Worten stellt in einer Ausführungsform die vorliegende Erfindung eine Sinterhilfsmittelmischung bereit, die, verglichen mit einem gesinterten Sinterling ohne Sinterhilfsmittelmischung, die üblicherweise verwendete Sintertertemperatur, um eine gewünschte Verdichtung des Sinterlings zu erhalten, eine Senkung der Sintertertemperatur um mehr als 50 °C, insbesondere mehr als 70 °C, vorzugsweise mehr als 100 °C, insbesondere mehr als 150 °C, vorzugsweise mehr als 200 °C, insbesondere mehr als 300 °C ermöglicht, wenn der Sinterling die Sinterhilfsmittelmischung aufweist und gleichzeitig die gleiche gewünschte Verdichtung aufweist.

[0022] Insbesondere kann ein weiterer Vorteil der Sinterhilfsmittelmischung sein, dass bei dem Sintern eines Sinterlings ohne Sinterhilfsmittelmischung, die üblicherweise verwendete Sintertertemperatur, um eine gewünschte Verdichtung des Sinterlings zu erhalten, um mehr als 5%, insbesondere mehr als 7,5%, vorzugsweise mehr als 10%, insbesondere mehr als 12,5%, vorzugsweise mehr als 15%, insbesondere mehr als 20-25% gesenkt werden kann, wenn dem Sinterling die Sinterhilfsmittelmischung zugesetzt wird. Dieser weist dann die gewünschte Verdichtung auf.

[0023] Mit anderen Worten stellt in einer Ausführungsform die vorliegende Erfindung eine Sinterhilfsmittelmischung bereit, die, verglichen mit einem gesinterten Sinterling ohne Sinterhilfsmittelmischung, eine Senkung der üblicherweise verwendeten Sintertertemperatur, um eine gewünschte Verdichtung des Sinterlings zu erhalten, um mehr als 5%, insbesondere mehr als 7,5%, vorzugsweise mehr als 10%, insbesondere mehr als 12,5%, vorzugsweise mehr als 15%, insbesondere mehr als 20-25% ermöglicht, wenn der Sinterling die Sinterhilfsmittelmischung aufweist und gleichzeitig die gleiche gewünschte Verdichtung aufweist.

[0024] Der Begriff „Sinterhilfsmittelmischung“ ist im weitesten Sinne zu verstehen und bezieht sich insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der

Beschreibung auf ein oder mehrere Hilfsmittel, Zusätze und/oder Additive für ein Sinterverfahren. Insbesondere kann die Sinterhilfsmittelmischung auch lediglich einen Bestandteil aufweisen.

[0025] Der Begriff „Sol-Gel“ ist im weitesten Sinne zu verstehen und bezieht sich insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung, auf einen Sol-Gel-Prozess zur Herstellung nichtmetallischer anorganischer oder hybridpolymerer Materialien aus kolloidalen Dispersionen (Solen).

[0026] Der Begriff „Sol-Gel-Präkursor“ ist im weitesten Sinne zu verstehen und bezieht sich insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung, auf einen Stoff oder eine Stoffmischung, die das Ausgangsmaterial für einen Sol-Gel-Prozess darstellen.

[0027] Der Begriff „Sol-Gel-Vorstufe“ ist im weitesten Sinne zu verstehen und bezieht sich insbesondere in den Ansprüchen, vorzugsweise in der Beschreibung, auf einen Stoff oder eine Stoffmischung, die mit Hilfe des Sol-Gel-Präkursors hergestellt wurde, mithin also auf einen bezogen auf den Sol-Gel-Prozess prozesstechnisch nachfolgenden Stoff oder Stoffmischung unter Verwendung des Sol-Gel-Präkursors.

[0028] Weitere Merkmale, Vorteile und weitere Ausführungsformen der Erfindung sind im Folgenden beschrieben oder werden dadurch offenbar.

[0029] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung liegt die Sol-Gel-Vorstufe in Form eines Pulvers vor. Damit kann die Sinterhilfsmittelmischung auf einfache Weise vor dem Sinterprozess der Festkörperionenleiter, Elektrodenmaterialien oder dergleichen eingebracht werden.

[0030] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung ist die Sol-Gel-Vorstufe als eine stöchiometrische Mischung zumindest zweier Sol-Gel-Präkursoren hergestellt. Vorteil hiervon ist eine einfache Bereitstellung einer Sol-Gel-Vorstufe.

[0031] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung ist der zumindest eine Sol-Gel-Präkursor und/oder die zumindest eine aus zumindest einem Sol-Gel-Präkursor hergestellte Sol-Gel-Vorstufe lithiumhaltig. Vorteil hiervon ist, dass damit nicht nur die Temperatur für den nachfolgenden Sinterprozess reduziert werden kann, sondern es wird ebenfalls das Verdampfen von Lithium aus der Batteriekomponente reduziert beziehungsweise verhindert.

[0032] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung ist der zumindest eine Sol-Gel-Präkursor frei von anorganischen Anionen und/oder nichttoxischen Anionen. Damit kann beispielsweise ein Ein-

bau der jeweiligen Anionen in die Struktur der Batteriekomponenten und damit eine Reduzierung der Ionenleitfähigkeit der Batteriekomponente vermieden beziehungsweise zumindest herabgesetzt werden.

[0033] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung weist der zumindest eine Sol-Gel-Präkursor zumindest eine metallorganische Verbindung, insbesondere umfassend ein Alkoholat, Actetat oder dergleichen, vorzugsweise Lithiumacetat und/oder Nitrat auf. Vorteil hiervon ist, dass derartige Sol-Gel-Präkursoren keine anorganischen Anionen enthalten, die eine Neigung zeigen, sich später in die Kristallstruktur eines zu versinternden Festkörperionenleiters einzulagern. Damit wird verhindert, dass deren Funktionalität unerwünscht verändert wird.

[0034] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung des Festkörperionenleiters umfasst dieser Lithium-Lanthan-Zirkoniumoxid und/oder Lithium-Aluminium-Titan-Phosphat. Vorteil hiervon ist eine hohe Leitfähigkeit und eine einfache Herstellung des Festkörperionenleiters.

[0035] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung wird die Sinterhilfsmittelmischung dem Festkörperionenleiter mit einem Anteil von höchstens 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 Gew.-% und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 7,5 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 4 Gew.-%, hinzugefügt. Vorteil hiervon ist, dass nicht nur effizient die Sintertemperatur gesenkt werden kann, sondern ebenfalls die Leitfähigkeit des Festkörperionenleiters deutlich erhöht werden kann.

[0036] Vorteilhafterweise ist der erfindungsgemäße Festkörperionenleiter in seiner Leitfähigkeit gegenüber einem sinterhilfsmittelfreien Festkörperionenleiter um mindestens den Faktor 1,5, bevorzugt um mindestens den Faktor 2, besonders bevorzugt um mindestens den Faktor 3, gesteigert. Hieraus ergibt sich der Vorteil einer gesteigerten Gesamtleitfähigkeit des Festkörperionenleiters infolge der Zugabe einer erfindungsgemäßen Sinterhilfsmittelmischung.

[0037] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens wird das Sinter-Verfahren bei einer Temperatur von weniger als 1100 °C, insbesondere weniger als 1000 °C, vorzugsweise weniger als 900 °C, insbesondere weniger als 840 °C, vorzugsweise weniger als 800 °C durchgeführt. Damit wird effektiv verhindert, dass es zum Abdampfen von Ladungsträgermaterialien, insbesondere von Lithiumionen während der Herstellung des Festkörperionenleiters kommt. Mit anderen Worten kann eine Reduzierung der Ionenleitfähigkeit des Festkörperionenleiters effektiv verhindert werden.

[0038] Weitere wichtige Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, aus den Zeichnungen und aus der dazugehörigen Figurenbeschreibung anhand der Zeichnungen.

[0039] Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

[0040] Bevorzugte Ausführungen und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert, wobei sich gleiche Bezugszeichen auf gleiche oder ähnliche oder funktional gleiche Bauteile oder Elemente beziehen.

[0041] Dabei zeigt

Fig. 1a, b Schaubilder der normierten Fläche von Pulverpresslingen gemäß Ausführungsformen der Erfindung in Abhängigkeit der Temperatur; und

Fig. 2 eine Tabelle für die Gesamtleitfähigkeit und die relative Dichte von Sinterlingen gemäß Ausführungsformen der Erfindung.

Herstellung von Referenzproben ohne Zugabe einer Sinterhilfsmittelmischung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung

[0042] Im Folgenden wird nun zunächst die Synthese von Materialien GK-LLZO und SG-LLZO als Material beschrieben. Anschließend werden diese zu Sinterlinge verpresst und die Sinterlinge gesintert.

Synthese von glaskeramischen LLZO (GK-LLZO)

[0043] Die Synthese von GK-LLZO erfolgte mittels eines Schmelzverfahrens, wie beispielsweise in der DE 10 2014 100 684 B4 beschrieben, die durch Verweis hiermit einbezogen ist. Dabei wurden die Oxide der Metallkationen in einem Skull-Tiegel zusammen aufgeschmolzen und homogenisiert. Der Skull-Tiegel bestand hier aus vertikalen Metallrohren, die mit Wasser gekühlt wurden. Die Edukte wurden im Tiegel vereinigt und das Gemenge mittels Brenner vorgeheizt, damit eine ausreichende Leitfähigkeit erreicht wurde. Die weitere Beheizung erfolgte mit der Einstrahlung von Hochfrequenzenergie über eine Induktionsspule. An den gekühlten Metallrohren bildete sich eine Schicht aus erstarrter Schmelze, welche die Tiegelwand von der flüssigen Schmelze trennte. Somit konnte eine mögliche Reaktion zwischen Tiegelmateriale und Schmelze verhindert werden. Das Gemenge wurde mittels wassergekühltem Rührer homogenisiert. Nach beendeter Reaktion wurde die Beheizung ausgeschaltet und die

Schmelze erstarrte im Tiegel in Form eines massiven Blocks.

[0044] Zunächst wird der massive Block mit Hammer und Meißel in kleinere Bruchstücke zerkleinert. Anschließend werden diese in einem oder mehreren Durchläufen einem Backenbrecher zugeführt bis Bruchstücke einer Größe von maximal 10 mm in der längsten Ausdehnung entstanden sind. Diese werden auf einer Scheibemühle auf eine Größe $d_{99} < 1$ mm aufgemahlen.

[0045] 1 kg grob gemahlenes GK-LLZO-Pulver mit einer Korngröße < 1 mm wird auf eine Gegenstrahlmühle aufgegeben. Mit dem nachgeschalteten Sieb wird eine Pulverfraktion erhalten, die - nach einer weiteren Abtrennung von Feinanteil in einem Zyklon - eine Partikelgrößen-Verteilung mit einem $d_{50} = 1,4$ μm , $d_{90} = 2,9$ μm und $d_{99} = 4,1$ μm aufweist. Die Messung der Partikelgrößen erfolgt unter Verwendung der Methode der statischen Lichtstreuung gemäß der Norm ISO 13320-1 auf einem Partikelgrößenmessgerät der Firma CILAS vom Typ 1064. Die Messung wird in Wasser als Medium durchgeführt und nach der Fraunhofer-Methode ausgewertet.

Synthese von keramischem LLZO hergestellt über die Sol-Gel-Route (SG-LLZO)

[0046] Die Synthese von SG-LLZO als Referenzmaterial zu den Pulvern, die über eine Glaskeramik-Route hergestellt wurden, erfolgte über eine Sol-Gel-Variante. Dazu wurde zunächst ein Zirkoniumoxid-Vorstufenpulver (Zr-VP) hergestellt.

[0047] Zur Herstellung des Zr-VP wurde Zirkoniumpropoxid-Lösung (70% in 1-Propanol) (234,04 g, 0,5 mol, 1,0 Äq.) in einem Rundkolben vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurde unter starkem Rühren Acetylaceton (50,08 g, 0,5 mol, 1,0 Äq.) hinzugegeben und nach beendeter Zugabe die entstandene gelbliche Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde unter ständigem Rühren tropfenweise mit Wasser (23,78 g, 1,32 mol, 2,6 Äq.) versetzt und nach beendeter Zugabe noch weitere 30 Minuten gerührt. Mit der Wasserzugabe färbte sich die Lösung tief-orange und wurde viskoser.

[0048] Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer zügig vom Lösemittel befreit, wobei ein orangefarbenes Pulver erhalten wurde. Das Pulver wurde in einer Kristallisierschale für 5 Stunden bei 125 °C im Ofen gelagert, um alle Lösemittelreste zu entfernen.

[0049] Zur Herstellung von SG-LLZO wurde Lanthan-(III)-acetat-Sesquihydrat (30,75 g, 0,09 mol, 1 Äq.) in ca. 130 mL Ethanol in einem Rundkolben vorgelegt und tropfenweise mit 2-(2-Methoxyethoxy)-essigsäure versetzt, sodass eine milchig-trübe Lösung entstand. Zr-VP (12,68 g, 0,06 mol, 0,67 Äquivalent-

konzentration Äq.) wurde in 60 mL Ethanol gelöst und zur Lanthan(III)-acetat Lösung unter Rühren hinzugegeben. Lithiumacetat-Dihydrat (23,58 g, 0,23 mol, 2,57 Äq.) und Aluminiumchlorid-Hexahydrat (1,74 g, 0,007 mol, 0,08 Äq.) wurden zur Lösung gegeben und die orange-trübe Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde mittels Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit und das entstandene gelblich-orange Pulver in einem ZrO₂-Tiegel mit einer Heizrate von 10 K/min für 7 Stunden bei 1000 °C calciniert. Das entstandene farblose Pulver wurde unter Stickstoffatmosphäre gemörsert und mittels Planetenmühle gemahlen.

Herstellung der Sinterlinge

[0050] Um die Leitfähigkeit von GK-LLZO und SG-LLZO mit und ohne Sinterhilfsmittel zu bestimmen und Kontaktierungsversuche mit Lithium durchzuführen, wurden Sinterlinge der verschiedenen Pulver hergestellt. Dazu wurde zunächst ein Grünkörper an Luft präpariert. Es wurden ca. 0,3 - 0,5 g des Pulvers in eine zylindrische Stahlpressform überführt und der Stahlstempel handfest angedrückt. Anschließend wurde das Pulver mit definierter Kraft (30 kN) für zwei Minuten uniaxial verpresst und danach bei 1200°C gesintert.

[0051] Für weitere Versuche und Messungen wurde die Oberfläche der Sinterlinge in einer Argon-Glovebox (MBraun, H₂O < 1 ppm, O₂ < 1 ppm) mit Silizium-Carbid Schleifpapier poliert. Die Dicke der Sinterlinge betrug nach der Politur ca. 1 mm.

Kontaktierung der Sinterlinge mit einer Goldschicht

[0052] Für die Probenpräparation wurden die Sinterlinge wie oben beschrieben hergestellt und nach der Politur mit einer dünnen Goldschicht (~130 nm) mit einem Gerät der Firma Leica für vier Minuten und einer Stromstärke von 60 mA besputtert. Der Einbau der Sinterlinge in eine geeignete Messzelle erfolgte in einer Argon-Glovebox.

[0053] Die Messung der Impedanz des Sinterlings erfolgte an einem Breitband-Dielektrik Spektrometer mit Alpha-A High Performance Frequency Analyzer mit Kryostaten von Novocontrol. Der Frequenzbereich der Messung lag zwischen 4 MHz und 10 MHz, wobei eine Wechselspannungsamplitude von 20 mV angelegt wurde.

[0054] Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Software ZView 2.9 (Scribner Associates, Inc. USA).

Ausführungsbeispiele zur Herstellung von Proben mit Zugabe von einer Sinterhilfsmittelmischung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung

[0055] Im Folgenden wird nun dargestellt, wie sich am Beispiel einer Sol-Gel-Vorstufe von Lithiumaluminat (LiAlO₂) als Sinterhilfsmittel die für das Sintern von GK-LLZO und SG-LLZO notwendige Sinterteremperatur reduziert, ebenso wie die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Menge an zugesetztem Sinterhilfsmittel.

Synthese einer Lithiumaluminat (LiAlO₂)-Sol-Gel-Vorstufe

[0056] Aluminium-isopropoxid (21,20 g, 0,10 mol, 1,0 Äq.) - hier verwendet als Sol-Gel-Präkursor für Al₂O₃ - wurde in 67 mL Ethylacetat dispergiert und unter Rühren mit 40 mL Essigsäure (41 g, 0,68 mol, 6,8 Äq.) versetzt. Dabei wurde eine milchig-weiße Suspension erhalten. Lithiumacetat-Dihydrat (23,58 g, 0,23 mol, 2,57 Äq.) - hier verwendet als Sol-Gel-Präkursor für Li₂O - wurde in 57 mL Ethanol gelöst und unter Rühren zur Suspension gegeben. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde eingedampft und das Gel ca. 20 Stunden bei 100 °C getrocknet. Das erhaltene farblose Pulver wurde fein gemörsert. Es wurde ein farbloses Pulver als Lithiumaluminat (LiAlO₂)-Sol-Gel-Vorstufe erhalten.

Lithiumaluminat (LiAlO₂)-Sol-Gel-Vorstufe als Sinterhilfsmittelmischung

[0057] Um die Wirkung eines Sinteradditivs beziehungsweise einer Sinterhilfsmittelmischung zu untersuchen, wurde eine Sol-Gel-Vorstufe von Lithiumaluminat (LiAlO₂) über eine Sol-Gel-Route hergestellt und diese jeweils zu einem Anteil von 15 Gew.% mit GK-LLZO und SG-LLZO vereinigt. Anschließend wurde die Pulvermischung analog zu den Referenzproben zu einem Pellet gepresst, gesintert und elektrochemisch untersucht.

Charakterisierung von Proben gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung (das heißt hergestellt unter Zugabe einer Sinterhilfsmittelmischung und Referenzproben, hergestellt ohne Zugabe von Sinteradditiven im Vergleich)

[0058] Für eine erste phänomenologische Charakterisierung des Sinterverhaltens wurden die LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe und die Mischungen aus GK-LLZO und der LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe und SG-LLZO und der LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe jeweils im Erhitzungsmikroskop untersucht (siehe **Fig. 1**). Im Detail zeigt die **Fig. 1a** die Auftragung der normierten Fläche des Pulverpresslings der LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe

(Bezugszeichen 102), GK-LLZO (Bezugszeichen 101) und GK-LLZO + 15 Gew.-% LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe (Bezugszeichen 103) gegen die Temperatur und **Fig. 1b** die Auftragung der normierten Fläche des Pulverpresslings der LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe (Bezugszeichen 202), SG-LLZO (Bezugszeichen 201) und SG-LLZO + 15 Gew.-% LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe (Bezugszeichen 203) gegen die Temperatur. Das in der Messapparatur befindliche Thermolement misst erst ab einer Temperatur >350 °C verlässlich, weshalb die Darstellung in den **Fig. 1a** und **Fig. 1b** erst ab dieser Temperatur beginnt.

[0059] Für die LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe 102, 202 beginnt der Schrumpf bei ca. 810 °C langsam und wird immer stärker bis ab einer Temperatur von 900 °C eine lineare Abnahme der normierten Fläche bis auf 85% der ursprünglichen Fläche stattfindet. Ab 1020 °C reduziert sich der Schrumpf bis zum Ende der Messung auf ca. 82% (1200 °C).

[0060] Aus dem Vergleich der Erhitzungsmikroskop (EHM)-Kurven von GK-LLZO 101 und GK-LLZO + 15 Gew.-% LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe 103 ist der positive Effekt der Sinterhilfsmittelmischung LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe 102 in Bezug auf die Abnahme der normierten Probenfläche gut zu erkennen. Ab ca. 550 °C tritt eine erste minimale Schwindung auf, die bei GK-LLZO 101 erst bei 700 °C zu erkennen ist. Im weiteren Verlauf 101 beginnt ab 950 °C eine stärkere Abnahme der Fläche und ab einer Temperatur von 1050 °C geht die Kurve in einen sehr steilen Verlauf über, so dass die Probenfläche um nahezu 30% schrumpft (1150 °C). Die Verdichtung nimmt mit steigender Temperatur weiter, jedoch weniger stark zu, auf eine normierte Probenfläche von ca. 65%. Für die Mischung aus SG-LLZO und der LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe (15 Gew.-%) 103 ergibt sich ebenfalls im EHM ein deutlicher Unterschied im Vergleich zum reinen LLZO-Pulver 102. Hier beginnt der Schrumpf bereits bei 880 °C leicht und die Kurve 103 geht ab ca. 1050 °C in einen steileren Verlauf über bis die minimale normierte Fläche im Kurvenverlauf (ca. 82%) erreicht wird.

[0061] Anhand den EHM-Daten ist folglich die Wirkung der LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe 102 als Sinterhilfsmittelmischung ersichtlich: Für beide Pulver GK-LLZO und SG-LLZO kommt es zu einem Sintern schon bei geringeren Temperaturen und die Verdichtung der Proben ist deutlich größer.

[0062] Zusätzlich zu den phänomenologischen EHM-Untersuchungen wurde LiAlO₂ auch mit GK-LLZO und SG-LLZO vereinigt (zwei Mischungen mit jeweils 5 Gew.-% LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe) und gesintert. Rein visuell konnte die Wirkung von LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe als Sinteradditiv bestätigt werden. Die hergestellten Sinterlinge erschienen insgesamt homogener und stabiler. In **Fig. 2** sind neben

der relativen Dichte der Sinterlinge auch die Leitfähigkeiten der reinen LLZO-Varianten, also GK-LLZO und SG-LLZO, und die Leitfähigkeiten der LLZO-LiAlO₂-Mischungen mit jeweils 5 Gew.-% LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe aufgeführt.

[0063] Schon bei einem geringeren Zusatz von 5 Gew.-% LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe als Sinterhilfsmittelmischung wurden in beiden Fällen bessere Leitfähigkeiten als in den reinen LLZO-Varianten erhalten (siehe **Fig. 2**).

[0064] Durch die elektrochemische Charakterisierung und die anschließende Phasenanalytik mittels Pulverdiffraktometrie der Sinterlinge mit nachträglich zugegebenem Sinteradditiv (LiAlO₂-Sol-Gel-Vorstufe) konnte festgestellt werden, dass bei Zugabe einer erfindungsgemäßen Sinterhilfsmittelmischung als Sinteradditiv die Leitfähigkeit positiv beeinflusst werden kann beziehungsweise wird.

[0065] Zusammenfassend kann zumindest eine der Ausführungsformen der Erfindung zumindest einen der folgenden Vorteile und/oder Merkmale bereitstellen:

- Einfach herzustellendes Sinterhilfsmittel
- Reduzierung der Sintertemperatur durch Befügung des Sinterhilfsmittels
- Kostengünstiges Sinterhilfsmittel
- Verhinderung einer Reduktion der Leitfähigkeit, insbesondere bei lithiumbasierten Materialien
- Einfachere Herstellung von Festkörperbatterien

[0066] Obwohl die vorliegende Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele beschrieben wurde, ist sie nicht darauf beschränkt, sondern auf vielfältige Weise modifizierbar.

Bezugszeichenliste

| | |
|-----|----------------------------------------------|
| 102 | Auftragung von LA-Sol-Gel-Vorstufe |
| 101 | Auftragung von GK-LLZO |
| 103 | Auftragung von GK-LLZO + LA-Sol-Gel-Vorstufe |
| 202 | Auftragung von LA-Sol-Gel-Vorstufe |
| 201 | Auftragung von SG-LLZO |
| 203 | Auftragung von SG-LLZO + LA-Sol-Gel-Vorstufe |

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Zitierte Patentliteratur

- US 2011/0177397 A1 [0011]
- KR 2017/0034581 A [0011]
- CN 109037759 A [0011]
- DE 102014100684 B4 [0043]

Patentansprüche

1. Sinterhilfsmittelmischung zum Sintern von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien, umfassend zumindest einen Sol-Gel-Präkursor und/oder zumindest eine aus zumindest einem Sol-Gel-Präkursor hergestellte Sol-Gel-Vorstufe.

2. Sinterhilfsmittelmischung gemäß Anspruch 1, wobei die Sol-Gel-Vorstufe in Form eines Pulvers vorliegt.

3. Sinterhilfsmittelmischung gemäß Anspruch 2, wobei die Sol-Gel-Vorstufe als eine stöchiometrische Mischung zumindest zweier Sol-Gel-Präkursoren hergestellt ist.

4. Sinterhilfsmittelmischung gemäß einem der Ansprüche 1-3, wobei der zumindest eine Sol-Gel-Präkursor und/oder die zumindest eine aus zumindest einem Sol-Gel-Präkursor hergestellte Sol-Gel-Vorstufe lithiumhaltig ist.

5. Sinterhilfsmittelmischung gemäß einem der Ansprüche 1-4, wobei der zumindest eine Sol-Gel-Präkursor frei von anorganischen Anionen und/oder nichtoxidischen Anionen ist.

6. Sinterhilfsmittelmischung gemäß Anspruch 5, wobei der zumindest eine Sol-Gel-Präkursor zumindest

- eine metallorganische Verbindung, insbesondere umfassend ein Alkoholat, Actetat oder dergleichen, vorzugsweise Lithiumacetat, und/oder
- Nitrat aufweist.

7. Festkörperionenleiter, insbesondere Lithiumionenleiter, umfassend eine Sinterhilfsmittelmischung gemäß einem der Ansprüche 1-6.

8. Festkörperionenleiter gemäß Anspruch 7, umfassend Lithium-Lanthan-Zirkoniumoxid und/oder Lithium-Aluminium-Titan-Phosphat.

9. Festkörperionenleiter gemäß einem der Ansprüche 7-8, wobei die Sinterhilfsmittelmischung dem Festkörperionenleiter mit einem Anteil von höchstens 15 Gew.%, insbesondere zwischen 0,01 Gew.-% und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 7,5 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 Gew.-% und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 4 Gew.-% hinzugefügt ist.

10. Verfahren zum Herstellen von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien, umfassend ein Sinter-Verfahren unter Verwendung einer Sinterhilfsmittelmischung gemäß einem der Ansprüche 1-6.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das Sinter-Verfahren bei einer Temperatur durchgeführt wird, die gegenüber einer sinterhilfsmittelfreien Variante um mindestens 20 °C, bevorzugt 50 °C, besonders bevorzugt 100 °C abgesenkt ist, insbesondere bei einer Temperatur von weniger als 1100 °C, insbesondere weniger als 1000 °C, vorzugsweise weniger als 900 °C, insbesondere weniger als 840 °C, vorzugsweise weniger als 800 °C, durchgeführt wird.

12. Verwendung einer Sinterhilfsmittelmischung gemäß einem der Ansprüche 1-6 zur Reduktion der Sintertemperatur beim Sintern von Festkörperionenleitern, Elektrodenmaterialien oder dergleichen für Festkörperbatterien auf weniger als 1100 °C, insbesondere weniger als 1000 °C, vorzugsweise weniger als 900 °C, insbesondere weniger als 840 °C, vorzugsweise weniger als 800 °C.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

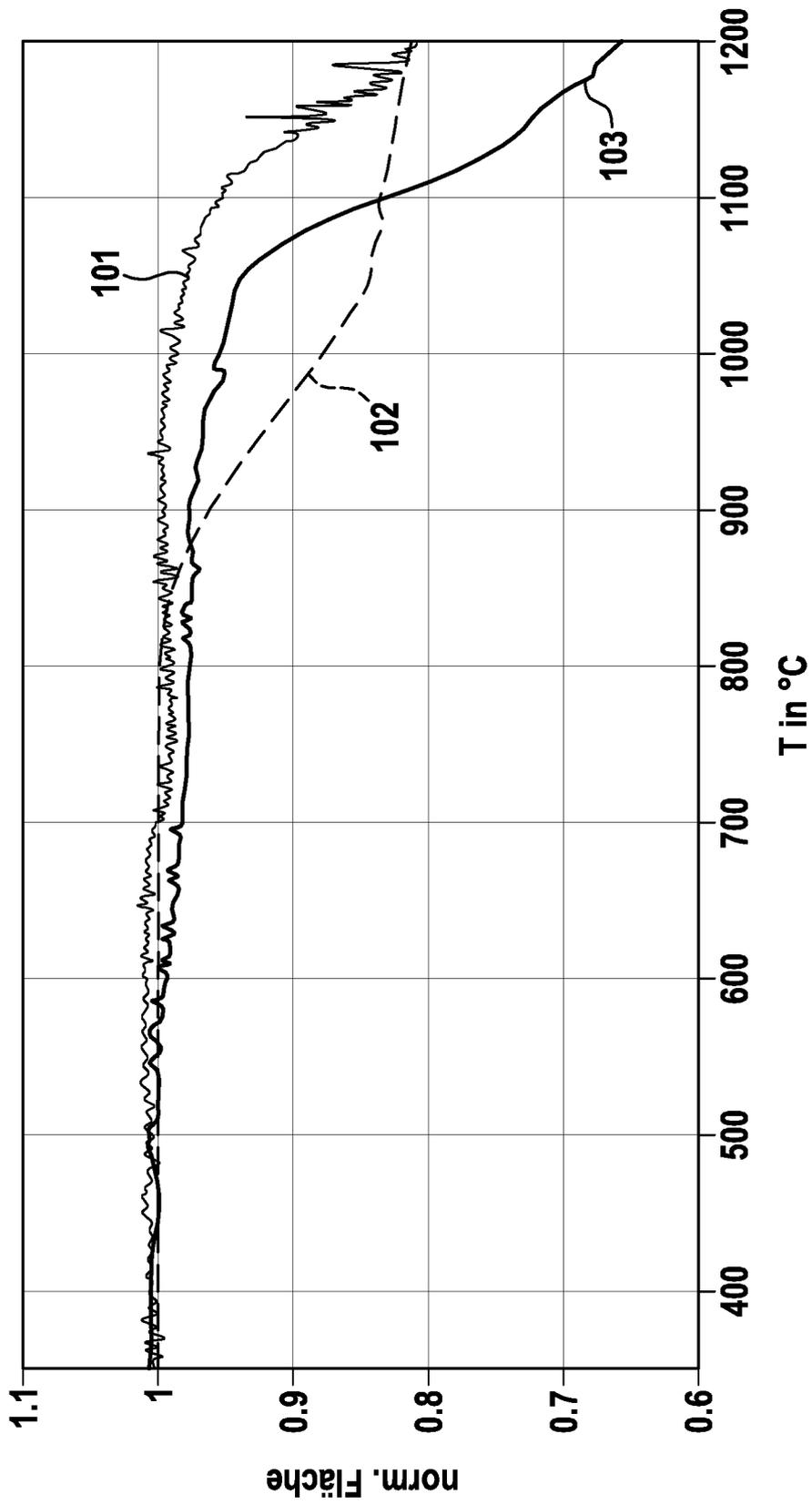


Fig. 1a

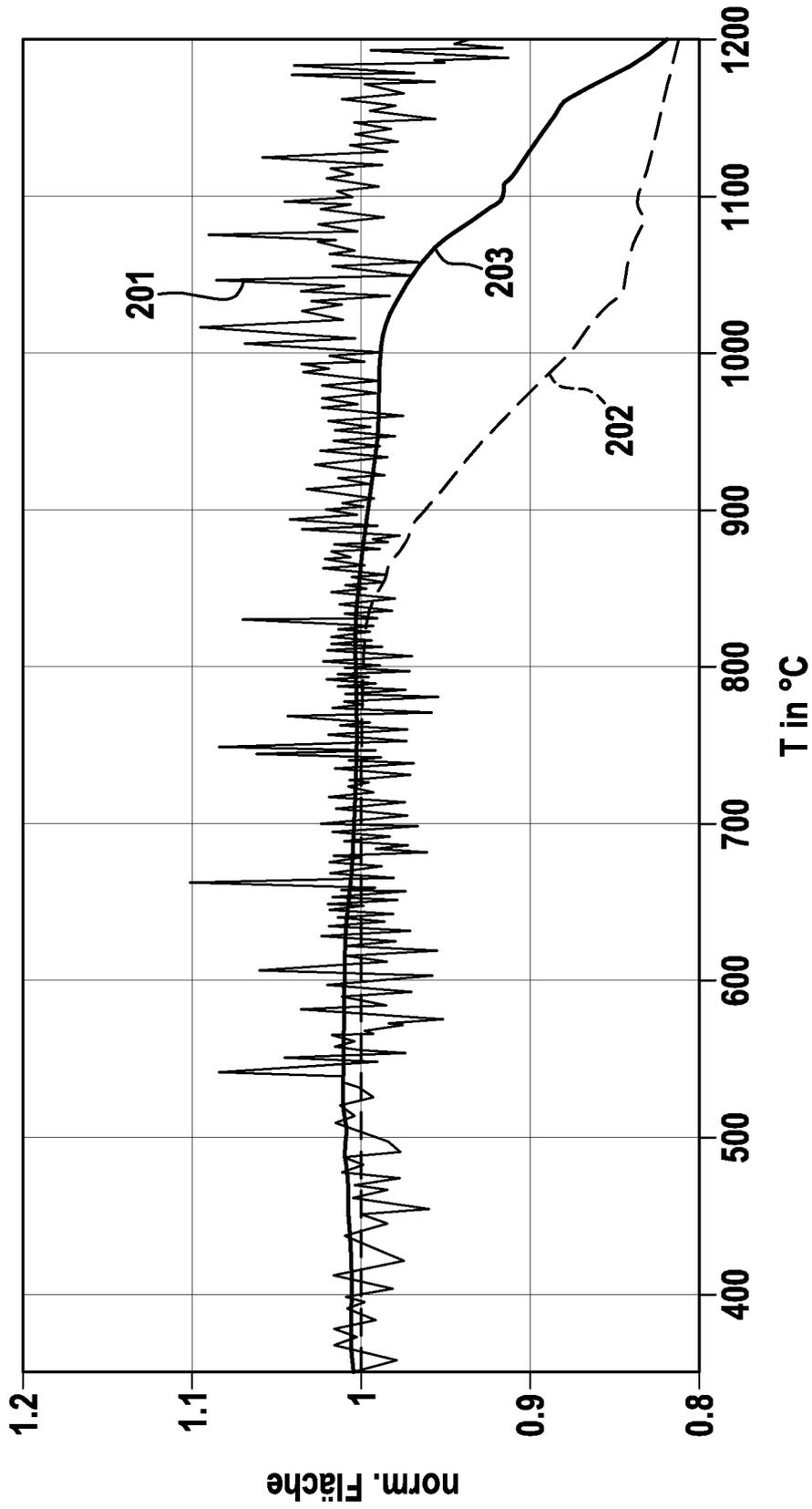


Fig. 1b

| Probe | $\sigma_{\text{gesamt}} [\mu\text{S cm}^{-1}]$ | Rel. Dichte [%] |
|--------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------|
| GK-LLZO | 0,143±0,005 | 87,9 |
| GK-LLZO + 5 Gew.-%LiAlO ₂ | 0,41±0,01 | 90,2 |
| SG-LLZO | 0,154±0,008 | 84,4 |
| SG-LLZO + 5 Gew.-%LiAlO ₂ | 0,28±0,01 | 87,0 |

Fig. 2