

Energetische und stoffliche Untersuchung der
nasschemischen Synthese des sulfidischen
Festkörperelektrolyten $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ zur Vorbereitung
der Maßstabsvergrößerung

Vom Fachbereich Produktionstechnik
der
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

DISSERTATION

von

M. Ed., Aurelia Gries

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Busse, Universität Bremen

Prof. Dr.-Ing. Johannes Kiefer, Universität Bremen

Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.2024

Zusammenfassung

In Anbetracht des immer stärker zunehmenden Energiebedarfs und der Notwendigkeit Energie zu speichern, die aus regenerativen Energiequellen gewonnen wurde, ist die Weiterentwicklung von elektrischen Energiespeichern unerlässlich. Festkörperbatterien werden aufgrund der höheren Energie- und Leistungsdichte als potentielle nächste Generation der Batterietechnologie betrachtet. Die höhere mechanische Stabilität erhöht nicht nur die Sicherheit der Zelle, sondern ermöglicht auch die Konstruktion von Batterien in bipolaren Stapeln.

β - Li_3PS_4 ist ein Basismaterial für einen Festkörperelektrolyten, welcher in Festkörperbatterien eingesetzt werden kann. Es bietet neben einer guten ionischen Leitfähigkeit, die Möglichkeit der Produktion über nasschemische Syntheserouten. Dadurch sind Anpassungen an spezifische Anforderungen wie die Partikelgröße und Morphologie möglich. Weiterhin werden nasschemische Syntheserouten im Allgemeinen als gut skalierbar betrachtet.

Während der Fokus der Forschung bisher auf der Untersuchung der nasschemischen Synthese im Labormaßstab lag, gibt es wenig Informationen in Bezug auf größere Produktionsmengen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Skalierbarkeit der nasschemischen Synthese von β - Li_3PS_4 untersucht und die Überführung der Synthese vom Labormaßstab im Kolben in den Techniksmaßstab im Laborreaktor vorbereitet. Die Hydrolyseneigung sulfidischer Materialien stellt dabei eine große Herausforderung dar, welche sowohl bei der Charakterisierung der Materialien als auch bei der Implementation im größeren Maßstab Berücksichtigung erfordert.

Zunächst wird die Synthese im Labormaßstab etabliert und Charakterisierungsmethoden an die speziellen Herausforderungen angepasst. Zur weiteren Untersuchung der Synthese wird die Reihenfolge der Pulverzugabe variiert und der Einfluss durch Eduktchargen und Vorbehandlung evaluiert. Zur Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung werden Teile der Bilanzfelder Energie und Stoffe betrachtet. So wird die Wärmetönung der einzelnen Syntheseschritte untersucht und Konsequenzen für die Maßstabsvergrößerung behandelt. Im Bereich der Stoffbilanz werden Variationen in der Konzentration und des Lösemittels untersucht. Dabei werden Einflüsse auf die Partikelgröße und Morphologie des Produkts und Auswirkungen auf den Prozess diskutiert.

Zur Maßstabsübertragung werden Vorversuche zur Prozessführung durchgeführt. Dafür wird die Ansatzgröße erhöht und Veränderungen im Vergleich zur kleineren Synthese evaluiert. Weiterhin werden Teile der Synthese außerhalb der Glovebox an einer Schlenklinie variiert. Dabei werden besonders die Herausforderungen des Trocknungsverhaltens der Suspension diskutiert.

Anhand der durchgeführten Versuche werden die Herausforderungen der Prozessentwicklung identifiziert und ein Grundfließbild technischer Funktionen anhand von Grundoperationen entwickelt. Für jede technische Funktion werden Geräte vorgestellt und ihre Eignung für die Anforderungen evaluiert. Daraus werden drei mögliche Prozessvarianten entwickelt und ihre Vor- und Nachteile diskutiert. Beispielhaft wird für einen Prozess die Skizze des Reaktors sowie kritische Punkte zur Prozessführung und Optimierungen hinsichtlich Energie- und Stoffeffizienz diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
I Einführung und Theorie	7
1 Einleitung	8
1.1 Motivation	8
1.2 Aufbau der Arbeit	9
1.3 Veröffentlichungen	10
2 Grundlagen und Stand der Forschung	11
2.1 Lithium-Ionen-Batterien und Festkörperbatterien	11
2.2 Sulfidische Festkörperelektrolyte	14
2.3 Synthese von β -Li ₃ PS ₄	15
2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	18
3 Maßstabsvergrößerung	21
3.1 Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung	22
3.2 Herausforderungen bei der Maßstabsvergrößerung	23
3.3 Thermodynamische Grundlagen	24
3.3.1 Innere Energie und Enthalpie	24
3.3.2 Wärmesatz von Hess	25
II Experimenteller Teil	27
4 Synthesvorschrift und Variationen	29
4.1 Ausgangssynthese	29
4.2 Variation der Reihenfolge der Pulverzugabe (Px-Reihe)	30
4.3 Variation der Eduktchargen und Vorbehandlung (Ex-Reihe)	31
4.4 Variation der Konzentration (Cx-Reihe)	32
4.5 Variation des Lösemittels	32
4.6 Vergrößerung des Ansatzes	33
4.7 Übertragung der Synthese aus der Glovebox an die Schlenklinie (Sx-Reihe)	33
5 Charakterisierung	35
5.1 Röntgenspektroskopie (XRD)	35

5.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	36
5.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	37
5.4	Kalorimetrie	37
5.4.1	Reaktionskalorimetrie	37
5.4.2	Simultane thermische Analyse (STA)	38
5.5	Raman-Spektroskopie	39
III	Ergebnisse und Diskussion	41
6	Labormaßstab	43
6.1	Ausgangssynthese	43
6.1.1	Syntheseverlauf	43
6.1.2	Charakterisierungen	43
6.2	Variation der Reihenfolge der Pulverzugabe (Px-Reihe)	47
6.2.1	Syntheseverlauf	47
6.2.2	Charakterisierung	48
6.3	Variation der Eduktchargen und Vorbehandlung (Ex-Reihe)	50
6.3.1	Untersuchung des Edukts Li_2S	50
6.3.2	Syntheseverlauf	54
6.3.3	Charakterisierung der Syntheseprodukte	55
6.4	Ergebnisse des Labormaßstabs	59
7	Bilanzierung	61
7.1	Energiebilanz	61
7.1.1	Berechnung der Reaktionsenthalpie nach dem Satz von Hess	62
7.1.2	Kalorimetrische Untersuchung des Mischschritts	63
7.1.3	Thermische Analyse der Wärmebehandlung	64
7.1.4	Einordnung der theoretischen und experimentellen Enthalpiewerte	66
7.1.5	Ethylacetat als alternatives Lösemittel	67
7.1.6	Fazit	70
7.2	Stoffbilanz	70
7.2.1	Variation der Konzentration (Cx-Reihe)	71
7.2.2	Variation des Lösemittels	78
7.3	Ergebnisse der Bilanzierung	87
8	Maßstabsvergrößerung	89
8.1	Versuche zur Maßstabsvergrößerung	89
8.1.1	Vergrößerung des Ansatzes und Variation der Lösemittel/Pulverzugabe	89
8.1.2	Übertragung der Synthese aus der Glovebox an die Schlenklinie (Sx)-Reihe	91
8.2	Herausforderungen bei der Maßstabsvergrößerung und Lösungsansätze	95
8.3	Grundfließbild technischer Funktionen	97
8.4	Evaluierung verschiedener Geräte für die Prozessschritte	98

8.5	Entwicklung von Prozessvarianten	99
8.6	Gestaltung der Maßstabsvergrößerung	105
9	Zusammenfassung und Ausblick	110
IV	Anhang	113
A.1	Abkürzungen und Symbole	114
A.2	Temperaturverlauf des Mischschritts	115
A.3	Unterscheidung verschiedener Teilchenarten und Begriffsdefinition	116
A.4	Ergänzende REM Aufnahmen	117
A.5	Signale Massenspektrometrie	118
A.6	Partikelgrößenmessung	119
	Abbildungsverzeichnis	120
	Tabellenverzeichnis	122
	Verzeichnis der Reaktionsschemata	123
	Literatur	124
	Danksagung	140

Teil I

Einführung und Theorie

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Aktuell ist der Umwelt- und Klimaschutz eines der wichtigsten politischen Themengebiete für die deutsche Bevölkerung [1, 2]. Nach dem geänderten Klimaschutzgesetz sollen die Treibhausmissionen gegenüber 1990 um 65 % sinken und Treibhausgasneutralität 2045 erreicht werden [3]. Zur Erreichung dieser Ziele soll zum einen der Energiebedarf verringert werden, z.B. im Gebäudesektor, und zum anderen die Energiegewinnung und -verwendung auf erneuerbare Energien umgestellt werden [4]. Durch die Energiekrise in Folge des Kriegs in der Ukraine ist die Notwendigkeit des Umstiegs auf erneuerbare Energien in der Bevölkerung bewusster geworden. Um die Versorgungssicherheit zu gewährleisten und in der Energieversorgung unabhängiger zu werden, erhält die Energiewende daher in der breiten Bevölkerung großen Zuspruch [2].

Es ist unbestritten, dass für die Bewältigung der Energiewende Energiespeicher benötigt werden um die Fluktuationen des Energiegewinns aus Sonnen- und Windenergie auszugleichen [5–8]. Schätzungen zufolge werden dafür bis 2030 stationäre Speicher mit Kapazitäten von etwa 100 GWh benötigt und bis 2045 etwa 180 GWh [8]. Hinzu kommen mobile Speicher wie in Elektroautos. Hier betrug der Bedarf im Jahr 2020 bereits zwischen 130–160 GWh. Im Zuge der Mobilitätswende wird der Bedarf weiter steigen [9].

Die Weiterentwicklung konventioneller Lithium-Ionen-Batterien hin zu Festkörperbatterien stellt eine Möglichkeit dar, Batterien mit einer höheren Energiedichte zu produzieren. Durch das Ersetzen des flüssigen Elektrolyten durch einen Festkörperelektrolyten wird nicht nur die thermische Stabilität - und damit die Sicherheit - erhöht, sondern auch die Möglichkeit eröffnet, Batterien in bipolaren Stapeln zu bauen. Durch die Verwendung von weniger „passivem“ Material (Verpackungsmaterial) soll sowohl die volumetrische als auch die gravimetrische Energiedichte erhöht werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Verwendung einer Lithiummetallanode, indem das Dendritenwachstum beim Laden der Batterie durch den Festkörperelektrolyten unterbunden wird [10–13].

Bei den Festkörperelektrolyten wird zwischen den drei Materialklassen Polymeren, Oxiden und Sulfiden unterschieden. Während Polymere nur durch Zugabe eines Leitsalzes oder der Einbindung funktioneller Gruppen gute ionische Leitfähigkeiten aufweisen [14], zeigen anorganische

Festkörperelektrolyte ohne Zusätze Leitfähigkeiten, die mit konventionellen Elektrolyten vergleichbar sind [10–12]. Sulfidische Elektrolyte bieten dabei den Vorteil gegenüber oxidischen Elektrolyten, dass sie duktiler und damit leichter zu kompaktieren sind. Das energieintensive Sintern ist bei sulfidischen Elektrolyten daher nicht nötig um geringe Porositäten zu erreichen. Die Herstellung und Verarbeitung sulfidischer Elektrolyte ist jedoch aufgrund der hohen Reaktivität mit Wasser (Hydrolyse neigung), bei der giftiger Schwefelwasserstoffs H_2S gebildet wird, herausfordernd [13].

Die Verwendung von sulfidischen Festkörperelektrolyten wird auch von der Industrie mit großem Interesse verfolgt. Hier liegt der Schwerpunkt mit Toyota, Samsung, Panasonic, Hyundai und CATL im asiatischen Raum, aber auch im europäischen und amerikanischen Markt sind mit BMW, Solid Power und Ford namhafte Vertreter vorhanden [9].

Aufgrund ihrer vielen Vorteile ist die Festkörperbatterie besonders für den Einsatz in Elektroautos attraktiv. Die serienmäßige Produktion von Elektroautos mit Festkörperbatterien wird erst in ein paar Jahren realisiert werden, jedoch sind schon einige Prototypen und Zeitpläne für die Serienfertigung vorgestellt worden [15, 16]. Erst kürzlich kündigte Toyota an, bis 2027 oder 2028 Elektroautos mit Festkörperbatterien in Massenproduktion herzustellen und stellte ein Elektroauto mit einer Reichweite von 1200 km vor, welches sich innerhalb von 10 min aufladen lassen soll [17, 18]. Das reichweitenstärkste Modell S von Tesla, in welchem eine konventionelle Batterie mit Flüssigelektrolyte verbaut ist, erreicht bisher nur 650 km [18].

Leider sind sulfidische Materialien für Festkörperelektrolyte derzeit, wenn überhaupt, nur in kleinen Mengen unterschiedlicher Qualität kommerziell zu erwerben [9, 19]. Um die Forschung zur Entwicklung von sulfidischen Festkörperbatterien voranzubringen, werden jedoch größere Mengen gleichbleibender Qualität benötigt und in der späteren Fertigung werden Festkörperelektrolyte im Tonnenmaßstab benötigt [9]. Während sich in der Forschung hauptsächlich mit dem Finden neuer Materialien sowie der Optimierung und Verarbeitung dieser beschäftigt wird, ist kaum Forschung zur Maßstabsvergrößerung der Synthesen dieser Materialien zu finden [19, 20].

Um diese Forschungslücke zu füllen und die Synthese größerer Mengen sulfidischer Festkörperelektrolyte zu ermöglichen, ist das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der nasschemischen Synthese des Basismaterials $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ in Hinblick auf die Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung in den Technikumsmaßstab. Dieses Material ist Grundlage vieler weiterer sulfidischer Festkörperelektrolyte und eine Übertragbarkeit der hier gefundenen Erkenntnisse auf die Synthese anderer sulfidischer Materialien ist wahrscheinlich.

1.2 Aufbau der Arbeit

In Part I werden die fachlichen Grundlagen für diese Arbeit vorgestellt. Dabei befasst sich Kapitel 2 mit dem Stand der Forschung im Themengebiet der Lithium-Ionen-Batterien und Festkörperbatterien sowie mit sulfidischen Festkörperelektrolyten und der Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. Zusätzlich werden Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie erläutert und ihre Anwendung bei sulfidischen Festkörperelektrolyten diskutiert. Grundzüge der chemischen Verfahrenstechnik, Herausforderungen bei der Maßstabsvergrößerung sowie thermodynamische

sche Grundlagen werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Part II beinhaltet die Beschreibung und Dokumentation der experimentellen Arbeiten. In Kapitel 4 sind die Synthesevorschriften und Variationen aufgeführt. Ausgehend von der Ausgangssynthese werden Variationen der Reihenfolge der Pulverzugabe, der Eduktchargen und der Eduktvorbehandlung untersucht. Weiterhin werden Variationen der Konzentration und des Lösemittels sowie Voruntersuchungen zur Maßstabsvergrößerung durchgeführt. In Kapitel 5 werden die verwendeten Untersuchungsmethoden vorgestellt und Anpassungen hinsichtlich der speziellen Anforderungen an die Schutzatmosphäre erläutert.

Die Ergebnisse und Diskussionen finden sich in Part III dieser Arbeit. Die Synthese im Labormaßstab wird etabliert (Kapitel 6) und zur Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung hinsichtlich Energie und Stöchiometrie untersucht (Kapitel 7). Kapitel 8 beschäftigt sich mit der Planung der Maßstabsvergrößerung vom Labormaßstab in den Technikumsmaßstab. Hier werden Voruntersuchungen zur Maßstabsvergrößerung und Herausforderungen diskutiert. Anschließend werden die verfahrenstechnischen Schritte identifiziert, verschiedene Geräte hinsichtlich ihrer Eignung evaluiert und mehrere Prozessvarianten entworfen und diskutiert. Abschließend wird eine Prozessvariante detailliert vorgestellt.

In Kapitel 9 werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick für weitere Arbeiten gegeben.

1.3 Veröffentlichungen

Im Rahmen der Promotion wurde ein Artikel mit dem Titel „*Determination of Reaction Enthalpies of Synthesizing β -Li₃PS₄ in Tetrahydrofuran*“ in der Fachzeitschrift ACS OMEGA veröffentlicht [21]: Gries, A.; Langer, F.; Schwenzel, J.; Busse, M.; ACS Omega 2023, 8, 15, 14034–14040, DOI: 10.1021/acsomega.3c00603. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6.1 und 7.1 behandelt.

Eine weitere Veröffentlichung mit dem Titel „*Influence of Solid Fraction on Particle Size during Wet-Chemical Synthesis of β -Li₃PS₄ in Tetrahydrofuran*“ wurde in der Fachzeitschrift BATTERIES veröffentlicht [22]: Gries, A.; Langer, F.; Schwenzel, J.; Busse, M.; Batteries 2024, 10(4), 132; DOI: 10.3390/batteries10040132. Die Inhalte werden in Kapitel 7.2.1 vorgestellt.

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 7.2.2 wurde ein weiterer Artikel mit dem Titel „*Evaluation of Various Solvents for the Wet-Chemical Synthesis of β -Li₃PS₄ under Energy and Environmental Aspects*“ in der Fachzeitschrift ACS APPLIED ENERGY MATERIALS veröffentlicht [23]: Gries, A.; Zindel, A.; Langer, F.; Dilger, N.; Schwenzel, J.; Zellmer, S.; Busse, M.; ACS Appl. Energy Mater. 2024, 7, 12, 5138–5148; DOI: 10.1021/acsaem.4c00458.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird der Stand der Technik vorgestellt. Dazu wird zunächst die allgemeine Funktionsweise einer konventionellen Lithium-Ionen-Batterien erläutert und die Weiterentwicklung zur Festkörperbatterie diskutiert (Kapitel 2.1). Kapitel 2.2 gibt einen Überblick über sulfidische Festkörperelektrolyte und stellt β - Li_3PS_4 als Basismaterial vor. Anschließend wird in Kapitel 2.3 die Synthese von β - Li_3PS_4 vorgestellt. Dabei wird auf unterschiedliche Synthesewege eingegangen und Variationen der Synthese beleuchtet. Zudem werden Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen und Einflussparameter auf Prozess und Produkt diskutiert. Abschließend wird in Kapitel 2.4 die elektrochemische Impedanzspektroskopie als Untersuchungsmethode zur Bestimmung ionischer Leitfähigkeiten vorgestellt. Neben den Grundlagen werden Besonderheiten sulfidischer Festkörperelektrolyte diskutiert.

2.1 Lithium-Ionen-Batterien und Festkörperbatterien

Lithium-Ionen-Batterien Lithiummetall ist aufgrund seines geringen Gewichts und des sehr negativen Redoxpotentials von $-3,05\text{ V vs. SHE}^1$ attraktiv für den Einsatz in Batterien [24]. Während Lithiummetallanoden in nicht wiederaufladbaren Batterien (Primärbatterien) zum Einsatz kommen, werden sie für Sekundärbatterien (Akkumulatoren) aufgrund des Sicherheitsrisikos durch Dendritenwachstum und den damit verbundenen Kurzschlüssen nicht verwendet. Um eine wiederauflade Batterien mit Lithium zu konstruieren, wurden daher Einlagerungsverbindungen entwickelt in welche die Lithium-Ionen interkalieren [24, 25].

Der Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie ist in Figure 2.1 gezeigt. Die Zelle besteht aus zwei Elektroden, zwischen denen sich ein ionenleitfähiger Flüssigelektrolyt befinden. Hierfür werden mit Lithiumsalzen wie LiPF_6 versetzte, organische Lösemittel verwendet. Zur elektrischen Isolation der Elektroden von einander wird ein Separator aus einer porösen Membran, oft Polymerfolien [26], eingesetzt. Die Elektroden bestehen aus Aktivmaterialien, die Lithium-Ionen einlagern können. Dabei werden für die negative Elektrode meist Graphitelektroden C_6 bzw. Li_xC_6 verwendet. Für die positive Elektrode werden lithiumhaltige Mischoxide des Typs LiMO_2 (M =Übergangsmetall, z.B. Co, Ni, Mn und Fe) genutzt [24, 25, 27]. An den Elektroden sind

¹ engl. SHE = Standard Hydrogen Electrode

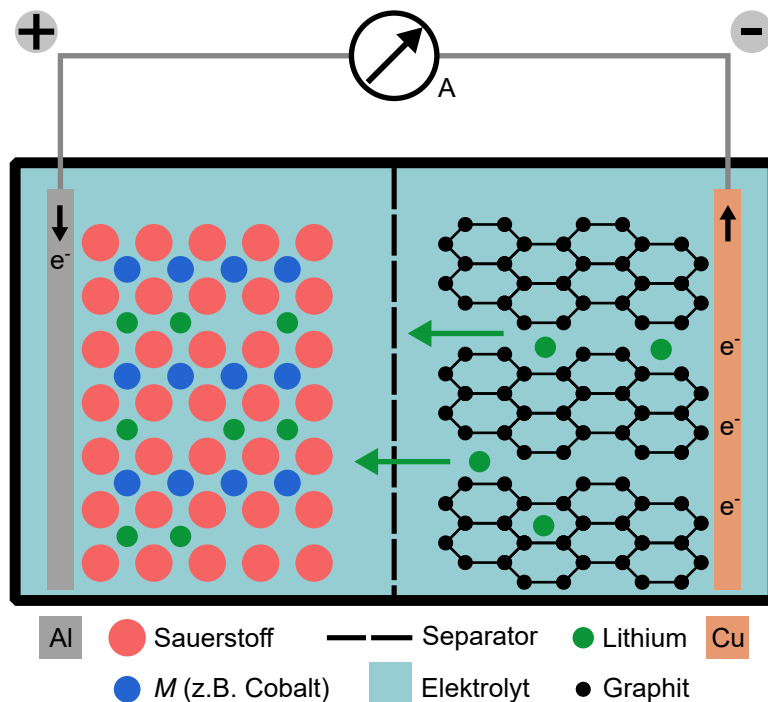


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie (Entladung).

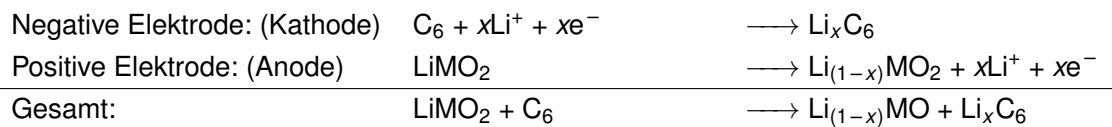
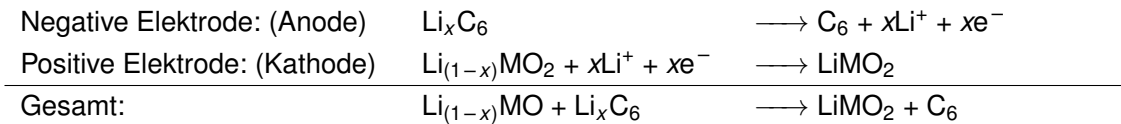
Stromableiter aus Aluminium (positive) bzw. Kupfer (negativ), angebracht, die zum Verbraucher (beim Entladen) bzw. zur Spannungsquelle (beim Laden) führen [24].

Beim LADEN wird eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt, so dass an der Graphitelektrode ein negatives Potential herrscht und die Lithium-Ionen von der positiven Elektrode durch den Elektrolyten und die Membran migrieren und unter Kombination mit Elektronen in die Graphitelektrode eingelagert werden (vgl. Gleichung 2.1 im Reaktionsschema 2.1).

Im geladenen Zustand der Zelle liegt ein negatives Potential an der Graphitelektrode vor. Bei Anlegen einer äußeren elektrischen Verbindung wird die Zelle ENTLADEN indem die Lithium-Ionen von der negativen Elektrode zur positiven Elektrode diffundieren und dort mit Elektronen rekombinieren, welche über die äußere Verbindung zeitgleich Richtung positiver Elektrode fließen (vgl. Gleichung 2.2) [24].²

Das häufig für die positive Elektrode verwendete Material LiCoO_2 besitzt zwar eine theoretische spezifische Ladung von 273 Ah/kg [29] bei einer Spannung von 0,8 V vs. SHE [24]. Aufgrund von Nebenreaktionen und Instabilität bei hoher Lithiierung der LiCoO_2 -Kathode können jedoch nur ca. 140 Ah/kg genutzt werden [29]. Graphitelektroden weisen im interkalierten Fall ein Redoxpotential von $-2,9$ V vs. SHE und eine spezifische Ladung von 372 Ah/kg auf [24]. Moderne Lithium-Ionen-Batterien erreichen damit Energiedichten von bis zu 260 Wh/kg bzw. 770 Wh/L bei einer Spannung von 3,6 V [10, 12, 24, 30].

²Streng genommen sind die Begriffe Anode und Kathode über die Prozesse der Oxidation und Reduktion definiert. Für eine Primärzelle ist die Zuordnung dabei eindeutig, da sie nur entladen werden kann. Bei einer Sekundärzelle werden Oxidation und Reduktion jedoch beim Laden gegenüber dem Entladen umgekehrt. Um Missverständnissen vorzubeugen, ist es Konvention bei der Betrachtung von Sekundärzellen die Bezeichnungen des Entladevorgangs zu verwenden [27, 28].

Laden: (2.1)**Entladen:** (2.2)**Reaktionsschema 2.1:** Ladung und Entladung einer Lithium-Ionen-Batterie.

Festkörperbatterien Um höhere Energiedichten und -kapazitäten zu erreichen, wird intensiv an der Verbesserung von Batterien geforscht. Festkörperbatterien (*engl.* All-Solid-State-Batteries, ASSBs) werden als eine mögliche neue Technologie in der Batterieentwicklung betrachtet [10–12, 30–32]. Im Gegensatz zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien wird der flüssige Elektrolyt durch einen festen Elektrolyten ersetzt. Mögliche Materialklassen dafür sind z.B. Oxide, Sulfide und Polymere. Festkörperbatterien bieten eine Reihe von Vorteilen, besonders in Bezug auf die Sicherheit der Zellen. Durch die hohen Schmelzpunkte, insbesondere der anorganischen Festkörperelektrolyte, sind sie thermisch stabiler als herkömmliche Batterien und können somit auch bei höheren Temperaturen sicher betrieben werden. Weiterhin können sie nicht auslaufen und sind mechanisch stabiler, sodass die Bruchgefahr geringer ist. Darüber hinaus besteht die Hoffnung, dass Festkörperelektrolyte den Einsatz von Lithiummetallanoden ermöglichen indem das Wachstum von Dendriten unterbunden wird. Dies würde zu einer höheren Energiedichte im Vergleich zu konventionellen Batterien führen. Bei Verwendung von NCA (Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid) als Kathodenmaterial beträgt die Energiedichte für ASSBs mit einer Lithiummetallanode etwa 393 Wh/kg bzw. 1143 Wh/L gegenüber 264 Wh/kg bzw. 635 Wh/L für konventionelle Flüssigelektrolyte [30].

Die Verwendung von Festkörperelektrolyten hat weiterhin Einflüsse auf den Aufbau der Zelle. Der Separator entfällt, da der feste Elektrolyt die Funktion des Separators übernimmt [31]. Während bei konventionellen Batterien guter Kontakt zwischen Kathode und Elektrolyt besteht, da der Elektrolyt in das poröse Kathodenmaterial eindringt, ist die Kontaktierung bei Festkörperbatterien schwierig. Um den Kontakt zwischen Kathode und Elektrolyt zu verbessern, können KOMPOSITKATHODEN verwendet werden. Durch die Vermischung von Elektrolyt und Aktivmaterial wird eine bessere Nutzung erreicht [33]. Hierbei sind kleine Partikel erforderlich, um eine hohe Nutzung zu ermöglichen [34].

Die Verwendung von Festkörperelektrolyten ermöglicht weiterhin die Fertigung von Batterien in BIPOLAREN STAPELN, bei denen die Elektroden miteinander kombiniert werden. Dieses Design bietet Stabilität und ermöglicht eine Reduzierung von Gehäuse- und Verbindungskomponenten, wodurch Volumen und Gewicht des Batteriepacks sinken. Dadurch wird sowohl die gravimetrische als auch die volumetrische Energiedichte erhöht [35]. Ein schematischer Vergleich von Batteriepacks ist in Figure 2.2 gezeigt.

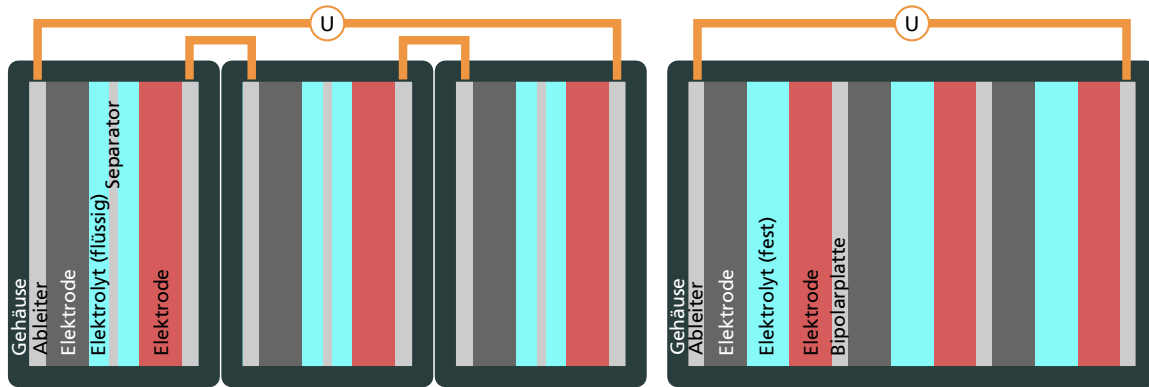


Abbildung 2.2: Batteriepack konventioneller Lithium-Ionen-Batterien mit Flüssigelektrolyt (links) und bipolarer Stapel von Festkörperbatterien (rechts) im Vergleich.

2.2 Sulfidische Festkörperelektrolyte

Sulfide sind eine vielversprechende Materialklasse aufgrund ihrer guten intrinsischen Ionenleitfähigkeit (bis zu 10^{-3} – 10^{-2} S/cm [13]), welche vergleichbar mit denen konventioneller Flüssigelektrolyte ist [12, 31], und der guten Verarbeitbarkeit, da sie duktil sind [36]. Oxide dagegen müssen gesintert werden und sind hart und spröde [12, 32], während Polymere schlechtere ionische Leitfähigkeiten aufweisen ($<10^{-5}$ S/cm) [11, 12]. Die Herstellung und Verarbeitung sulfidischer Festkörperelektrolyte ist allerdings wegen der Reaktivität insbesondere mit Feuchtigkeit (Hydrolyse neigung) herausfordernd [9]. Während es viele Untersuchungen zur Herstellung (vgl. Kapitel 2.3) und Verarbeitung [37] sulfidischer Materialien im Labormaßstab gibt, sind wenig Untersuchungen zur Maßstabsvergrößerung veröffentlicht. Diese sind jedoch notwendig um neue Materialien ökonomisch attraktiv zu machen [12].

Unter den sulfidischen Festkörperelektrolyten wird meist zwischen den Materialklassen LiPS, LiMPS (mit $M = \text{Ge, Al, Sn}$ und Si) und den Argyroditen ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$ oder I) unterschieden [38–41]. Ein Basismaterial der LiPS Gruppe ist $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, welches eine gute ionische Leitfähigkeit besitzt ($1,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 25°C , vgl. Liu *et al.* [42]) und zusätzlich als Ausgangsmaterial für komplexere Systeme wie die Argyrodite [43–45], $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [46–48] und $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ [49] verwendet werden kann [50].

Lithiumthiophosphat (Li_3PS_4) ist die stabilste Form des Li_2S – P_2S_5 -Systems und kommt temperaturabhängig in mehreren Phasen vor. Die γ -Phase tritt bei Raumtemperatur auf und zeigt nur eine sehr geringe Leitfähigkeit $3 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Die β -Phase tritt bei höheren Temperaturen ($>195^\circ\text{C}$) auf und würde extrapoliert bei Raumtemperatur eine etwas bessere ionische Leitfähigkeit von $9 \cdot 10^{-7}$ S/cm zeigen [42, 51]. Durch verschiedene Syntheserouten konnte die β -Phase bei Raumtemperatur stabilisiert werden (vgl. Kapitel 2.3) und zeigte mit Werten im Bereich von $\sim 10^{-4}$ S/cm bei 25°C deutlich höhere ionische Leitfähigkeiten als zunächst erwartet wurde. Bei 473°C findet ein weiterer Phasenwechsel zur α -Phase statt [52]. Für die Hochtemperatur-Phase wurde eine ionische Leitfähigkeit von $80 \cdot 10^{-3}$ S/cm vorhergesagt. Damit würde sie zu den schnellsten Lithium-Ionen-Leitern gehören [53]. Die Stabilisierung dieser Phase bei Raumtemperatur gelang erst kürzlich, wobei eine ionische Leitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm erreicht wurde [54].

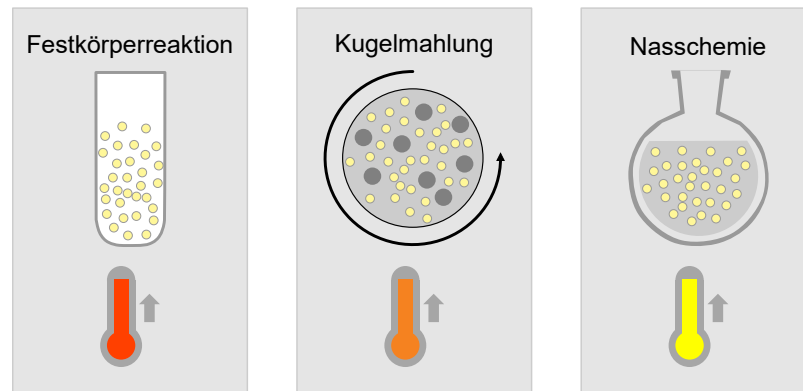


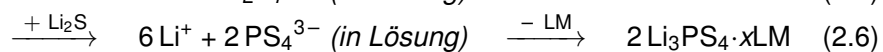
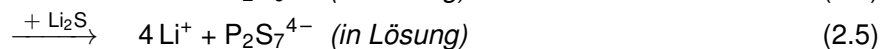
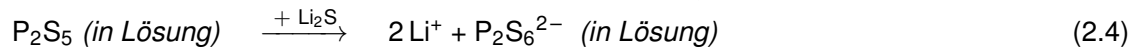
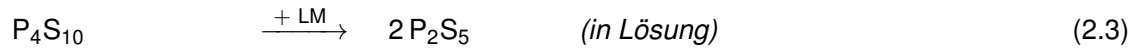
Abbildung 2.3: Übliche Syntheserouten zur Herstellung von Li_3PS_4 . Der Farbgradient der Thermometer von rot über orange zu gelb zeigt schematisch die Höhe der benötigten Temperatur für die Syntheseroute an, wobei rot die höchste Temperatur darstellt und gelb die niedrigste.

2.3 Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$

Zur Herstellung von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ gibt es mehrere gängige Syntheserouten, welche in Figure 2.3 dargestellt sind. Als Ausgangsmaterial wird in allen Fällen Lithiumsulfid (Li_2S) und Phosphor-pentasulfid (P_4S_{10}) im Li:P-Verhältnis von 3:1 gemischt.

Bei der FESTKÖRPERREAKTION werden die Pulver vermischt und in einer Quarzampulle versiegelt. Die Mischung wird bei 950 °C [55] bzw. 900 °C [51] aufgeschmolzen und langsam abgekühlt. Unter $500\text{ °C}/520\text{ °C}$ beginnt die Kristallisation, daher wird diese Temperatur für ca. 2 d gehalten. Abschließend wird langsam bis auf Raumtemperatur abgekühlt [51, 55]. Die hierbei erhaltene Phase ist die γ -Phase. Homma *et al.* [52] untersuchten die Phasenübergänge des Syntheseprodukts und fanden die β -Phase bei Temperaturen über 500 °C . Das Arbeiten bei diesen hohen Temperaturen kann zur Verdampfung des Schwefels führen und somit die Stöchiometrie verändern [38].

Die mechano-chemische Syntheseroute durch KUGELMAHLUNG bietet eine Möglichkeit bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten. Dies ist nicht nur energieeffizienter und erhält die Stöchiometrie, sondern kann auch genutzt werden um die β -Phase bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Dazu werden die Edukte durch Kugelmahlung in einen amorphen Zustand überführt und anschließend bei $225\text{--}275\text{ °C}$ kristallisiert [56, 57]. Die Syntheszeit liegt bei etwa 30–40 h. Liu *et al.* [42] etablierten eine NASSCHEMISCHE Syntheseroute um $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Dazu wurden die Ausgangsstoffe über Nacht in Tetrahydrofuran (THF) gerührt, anschließend zentrifugiert und das Lösemittel entfernt. Das feste Zwischenprodukt $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{ THF}$ kristallisierte bei 140 °C zu $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. Dieses zeigte eine deutlich bessere ionische Leitfähigkeit als durch Extrapolation anzunehmen war ($1,6 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ bei 25 °C). Dieses Resultat wurde auf die nanoporöse Oberfläche zurückgeführt. Im Laufe der Jahre wurden weitere organische Lösemittel gefunden, in welchen die Synthese des $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ durchgeführt werden kann. Einige Beispiele sind Acetonitril, 1,2-Dimethoxyethan, Ethylacetat, Ethylpropionat und eine Mischung aus N-Methylformamid und n-Hexan [58, 59].



Reaktionsschema 2.2: Reaktionsmechanismus der Bildung von β -Li₃PS₄ aus Li₂S und P₄S₁₀ in geeigneten Lösemitteln (LM).

Hinsichtlich der Energieeffizienz und der Synthesedauer werden Unterschiede zwischen den Syntheserouten sichtbar. So wird für die Kristallisation durch Kugelmahlung eine deutlich geringere Temperatur benötigt als für die Festkörperreaktion. Die nasschemische Syntheseroute erfordert noch geringere Temperaturen. Zusätzlich zeichnet sich die nasschemische Methode durch eine geringere Synthesedauer im Vergleich zur mechano-chemischen Synthese und der Festkörperreaktion aus. Schließlich kann die Stabilisierung der β -Phase bei Raumtemperatur nur durch Kugelmahlung oder Nasschemie erreicht werden.

Neben kürzeren Reaktionszeiten und dem Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen, bieten nasschemische Syntheserouten weitere Vorteile wie die Etablierung neuer Synthesewege durch die Stabilisierung meta-stabiler Phasen, der Anpassung von Partikelgrößen und -morphologien sowie der Möglichkeit der vereinfachten Maßstabsvergrößerung durch die Überführung der Synthese in einen kontinuierlichen Prozess [32, 58].

Reaktionsmechanismus Teile des Reaktionsmechanismus der nasschemischen Synthese von β -Li₃PS₄ aus Li₂S und P₄S₁₀ wurden bereits untersucht. Die einzelnen Schritte sind im Reaktionsschema 2.2 dargestellt. Der erste Schritt ist der Zerfall des Adamantanon-Käfigs des P₄S₁₀ in zwei Moleküle P₂S₅ im Lösemittel (LM) (Equation (2.3)) [60]. Diese reagieren mit Li₂S im Verhältnis 1:1 unter einer nukleophilen Addition zu gelösten P₂S₆²⁻-Anionen und Li⁺-Kationen (Equation (2.4)) [61]. Die Komponenten Li₂S und P₄S₁₀ sind im Allgemeinen gar nicht bis schlecht löslich in den Lösemitteln, in welchen die Synthese durchgeführt werden kann [43]. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte von Li₂S:P₂S₅ = 1:1 bildet die Mischung jedoch in diversen Lösemitteln eine klare Lösung [47, 62, 63] und kann mit weiterem Li₂S zu Li₃PS₄ weiterreagieren (Equation (2.5) und (2.6)). Das am Ende des Mischschritts entstandene Zwischenprodukt wird meist als Komplex aus Li₃PS₄ und Lösemittel (LM) beschrieben [42, 59, 64] und in der Form Li₃PS₄ · xLM angegeben. Dabei wurden sowohl für die unterschiedlichen Lösemittel als auch für gleiche Lösemittel unterschiedliche Stöchiometrien y:x gefunden (vgl. Table 2.1). Durch Wärmebehandlung zersetzt sich der Komplex über ein weiteres Intermediat und kristallisiert zu β -Li₃PS₄ (Equation (2.7)) [42, 64].

³Berechnet anhand des Masseverlusts aus der angegebenen Quelle.

⁴Weiterverarbeitung des Intermediats zu Li₄PS₄I

Tabelle 2.1: Überblick der Stöchiometrien $y:x$ des Intermediats $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{LM}$ und Heizschritte verschiedener Lösemittel.

Lösemittel	Abkürzung	Stöchiometrie(n)	Heizschritte
Tetrahydrofuran	THF	1:3 [42] 1:2 [65]	80 °C [42] (Entfernung LM) 140 °C [42]
Acetonitril	ACN	1:2 [66] 1:1 [64]	80 °C [66] (Entfernung LM) 200 °C [66], 220 °C [64]
Ethylacetat	EA	1:2 [67] 1:1 [68] ³	110 °C [67] (Entfernung LM) 160 °C [67]
Ethylpropionat	EP	2:3 [69] ³	170 °C [69, 70]
1,2-Dimethoxyethan	DME	1:1 [49, 64]	200 °C [49] ⁴ , 220 °C [64]
N-Methylformamid	NMF	1:2 [59]	180 °C [71], 240 °C [59]
Diethylenglycoldimethylether	DEGDME	-	140 °C [72]
Dimethylcarbonat	DMC	4:7 [73]	260 °C [73]
Ethylendiamin	EDA	-	260 °C [74] (Entfernung LM) 330 °C [74]

Einflussfaktoren auf die Synthese Zur Beschleunigung der Synthese wurden einige Additive untersucht. Während Ghidui *et al.* [50] die Käfigöffnung des P_4S_{10} zu P_2S_5 unter Verwendung von Pyridin verbesserten, konnten Lim *et al.* [72] die verbesserte Reaktivität von Li_2S_x , welches durch Zugabe von Schwefel zu Li_2S gebildet wurde, mit P_2S_5 nachweisen. Weiterhin nutzten Lim *et al.* [75] die Reaktanz LiSEt , um mit P_2S_5 das lösliche Zwischenprodukt $\text{LiSEt} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ zu bilden, welches thermodynamisch leichter mit Li_2S weiterreagiert.

Die Wahl des Lösemittels hat mehrere Einflüsse auf die Synthese. So kann die Reaktionsgeschwindigkeit variieren (mehrere Tage für Acetonitril (ACN) [66] und <24 h bei THF [42]), aber auch die Gestalt der Partikel [76]. Während bei der Synthese mit THF quaderförmige Partikel beobachtet wurden [42], konnten mit Ethylpropionat (EP) plättchenartige Partikel synthetisiert werden [70]. Unter Verwendung von ACN [66] und Dimethylcarbonat [73] wurden unregelmäßige Nanopartikel gefunden. Hood *et al.* [77] synthetisierten erst $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$ und erzielten durch Austausch des Lösemittels durch ACN ebenfalls plättchenartige Partikel im Nanobereich. Zhou *et al.* [46] zeigten zudem, dass die Partikelgröße mithilfe der Konzentration und durch Variation der Temperatur bei der Entfernung des Lösemittels beeinflusst werden kann. Durch die Wahl einer sehr niedrigen Konzentration (10 mg/mL) und der Wärmebehandlung bei einer moderaten Temperatur von 100 °C konnten sehr feine (100 nm) Partikel $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ in EA synthetisiert werden. Die Synthese von Li_3PS_4 in Ethylacetat (EA) mit den gleichen Parametern lieferte ebenfalls sehr feine Partikel (200 nm).

Die Partikelgröße und -morphologie ist für die Weiterverarbeitung des Festkörperelektrolyten von Bedeutung. So können mithilfe von Nanopartikeln dünne Separatorschichten erzeugt werden [77]. Sind Partikel zu groß, ragen sie aus der Schicht heraus und führen zu Rissen [78]. Weiterhin können Festkörperelektrolyte in Kompositkathoden eingesetzt werden. Dabei ist eine Anpassung der Partikelgrößen des Aktivmaterials und des Elektrolyten besonders wichtig um

eine möglichst hohe Nutzung der Kathode zu erreichen. Sind die Partikel des Elektrolyten zu groß, entsteht isoliertes Totvolumen in der Kathode [34, 79].

Die Variation des Lösemittels kann auch den weiteren Verlauf der Synthese beeinflussen. Durch unterschiedliche Siedetemperaturen der Lösemittel und Bindungsstärken der Zwischenprodukte müssen die Temperaturen der Heizschritte entsprechend angepasst werden (vgl. Table 2.1).

Die Kristallisation während der Wärmebehandlung wurden ebenfalls eingehend untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Kristallisation nicht vollständig abläuft und ein Teil des Stoffes in der amorphen Phase verbleibt [56, 65]. Die Kristallinität kann durch die Dauer und Temperatur der Wärmebehandlung beeinflusst werden: Yamamoto *et al.* [69] zeigten bei der Synthese von Li_3PS_4 in EP, dass eine hohe Kristallinität durch lange Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen erreicht wird (120 °C für 24 h). Dabei wurde jedoch auch deutlich, dass sich ein amorpher Anteil positiv auf die ionische Leitfähigkeit auswirken kann [65, 69].

2.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Eine gute ionische Leitfähigkeit ist eine essentielle Eigenschaft eines Elektrolyten und kann mithilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht werden. Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen dieser Methode erläutert und anschließend die Anwendung der EIS auf sulfidische Festkörperelektrolyte diskutiert.

Grundlagen und Modellierung Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie werden chemische und physikalische Vorgänge in Zellen unter Variation der Frequenz einer Wechselspannung untersucht. Die Variation der Frequenz ermöglicht die getrennte Beobachtung unterschiedlich schneller Prozesse in der Zelle. So treten bei hohen Frequenzen schnelle Prozesse wie Ionenwanderung in den Vordergrund, während bei niedrigen Frequenzen langsamere Prozesse wie Diffusion sichtbar werden. Die Frequenz der Wechselspannung wird mit einer konstanten Spannungsamplitude vorgegeben und der komplexe Widerstand gemessen. Eine häufig gewählte Darstellung des resultierenden Widerstands ist der Nyquist-Plot, in welchem der Realteil Z' und der negative Imaginärteil $-Z''$ in der komplexen Zahlenebene aufgetragen wird. Zur Interpretation der Vorgänge in der Zelle kann diese als elektrischer Schaltkreis betrachtet werden, in welchem die Vorgänge in der Zelle aus der Physik und Elektrotechnik bekannten, grundlegenden, konzentrierten Elemente zugeordnet werden (*engl.* ECM = Equivalent Circuit Model). Zur Veranschaulichung sind wichtige Bauteile und Kombinationen und deren Verhalten im Nyquist-Plot in Figure 2.4 dargestellt. Ein ohmscher Widerstand R zeigt unter Wechselstrom im Nyquist-Plot einen einzelnen Punkt auf der x-Achse (Figure 2.4 a). Ein Kondensator C dagegen zeigt eine Phasenverschiebung von 90° zwischen Spannung und Strom, und damit eine vertikale Linie im Nyquist-Plot. Werden ein Kondensator und ein ohmscher Widerstand in Reihe geschaltet, wird die vertikale Linie des Kondensators um den Wert des Widerstands R auf der x-Achse verschoben (Figure 2.4 b). Werden die beiden Bauteile dagegen parallel geschaltet ergibt sich im Nyquist-Plot ein Halbkreis (Figure 2.4 d). Um nicht-ideale Prozesse zur berücksichtigen, wurde das Constant-Phase-Element (CPE) eingeführt, welches einen nicht-idealen

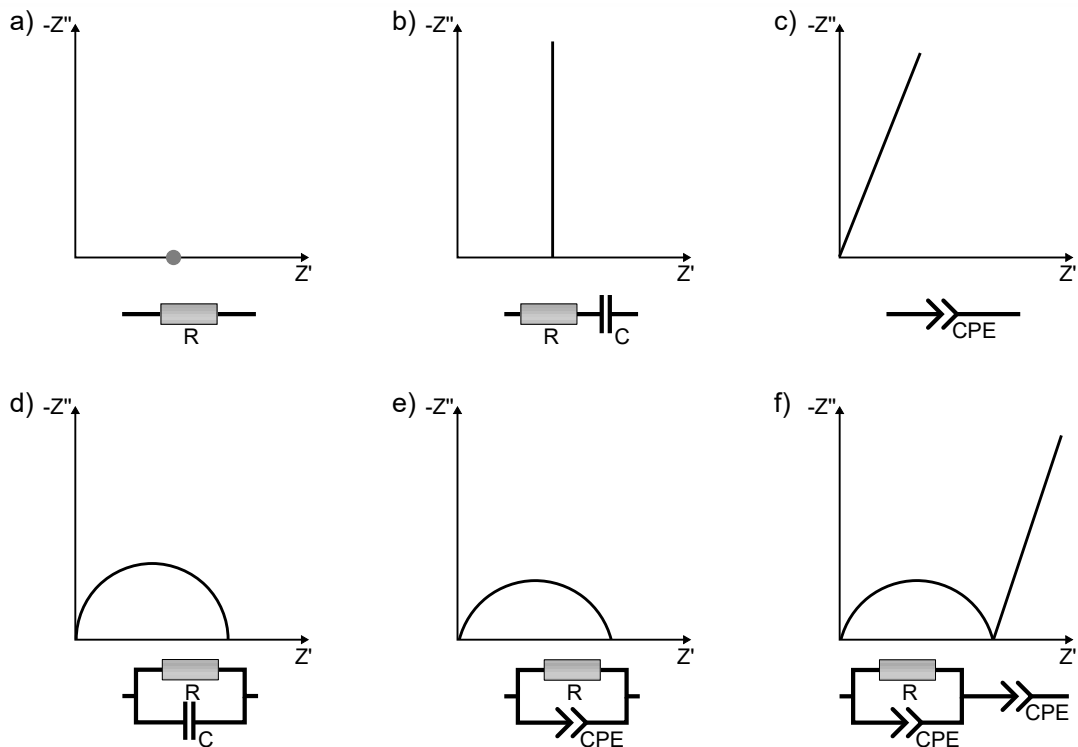


Abbildung 2.4: Wichtige Elemente und Kombinationen für Ersatzschaltkreise von Batterien und ihre Visualisierung im Nyquist-Plot.

Kondensator beschreiben kann. Im Nyquist-Plot zeigt es eine Gerade mit einer Neigung (Figure 2.4 c). Wird nun ein Widerstand R mit einem CP-Element parallel geschaltet ergibt sich ein abgeflachter Halbkreis (Figure 2.4 e). Da jedes hinzugefügte Element neue Variablen in die Modellierung einbringt, sollte die „Überbestimmung“ des Systems vermieden werden indem bei der Erstellung des Ersatzschaltkreises so wenig Elemente wie möglich verwendet werden. Bei der Auswahl der Elemente ist darauf zu achten, dass die physikalischen und chemischen Prozesse sinnvoll abgebildet werden. So kann z.B. die Polarisation auf der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt durch einen Kondensator abgebildet werden wobei aufgrund des nicht-idealen Verhaltens das CP-Element gewählt wird [80, 81].

Elektrochemische Impedanzuntersuchung von sulfidischen Festkörperelektrolyten Die EIS kann unter Anderem zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit eines Festkörperelektrolyten angewendet werden, indem die Probe in einer symmetrischen Anordnung zwischen zwei ionenblockierenden Elektroden gemessen wird (symmetrische Zelle). Die ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} berechnet sich aus der Geometrie und dem Gesamtwiderstand R_{total} der Zelle:

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{h}{R_{\text{total}} \cdot A} \quad (2.8)$$

wobei h die Dicke des Elektrolyten und A die Kontaktfläche ist [80]. Der Gesamtwiderstand kann sich dabei aus mehreren Komponenten zusammensetzen. Bei anorganischen Festkörperelektrolyten trägt nach dem „brick layer model“ sowohl der Bulkwiderstand als auch der

Korngrenzenwiderstand (*engl.* grain-boundary resistance) zum Gesamtwiderstand bei [80, 82]. Für manche sulfidische Materialien kann bei tiefen Temperaturen die Ausbildung zweier Halbkreise im Nyquistplot beobachtet werden [83], wobei je einer davon dem Bulkwiderstand und dem Korngrenzenwiderstand zugeordnet wird. Dadurch ist in diesen Fällen die getrennte Bestimmung dieser Komponenten des Gesamtwiderstands möglich. Für viele Sulfide ist die Trennung der Widerstände wegen der Überschneidung der beiden Halbkreise jedoch nicht möglich [80, 84] und in der Praxis wird daher meist der Gesamtwiderstand angegeben [84]. Figure 2.4 f) zeigt ein häufig verwendetes Ersatzschaltbild für sulfidische Festkörperelektrolyte.

Aufgrund der hohen Streuung von Angaben ionischer Leitfähigkeit in der Literatur wurden Studien zur Rolle der Einflussfaktoren auf die Impedanzmessung durchgeführt. Schon der Versuchsaufbau kann einen großen Einfluss auf die Messung haben und sollte daher gut dokumentiert werden [85]. Ohno *et al.* [84] ließen in einer Ringstudie ionische Leitfähigkeiten sulfidischer Festkörperelektrolyte messen und fanden Abweichungen von bis zu einer Größenordnung innerhalb der gleichen Proben.

Ein wichtiger Einflussfaktor bei Festkörperelektrolyten und ASSBs ist Druck. Dabei wird zwischen dem Druck, welcher bei der Herstellung der Probe angewendet wird, (*engl.* pelletizing pressure) und dem Druck, der während der Messung gewirkt wird, (*engl.* stack pressure) unterschieden. Der Druck während der Herstellung der Probe hat einen großen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit, da er auch die Dichte und damit die Porosität der Probe beeinflusst. Eine niedrige Porosität erhöht die ionische Leitfähigkeit durch den Abbau von Hohlräumen. Weiterhin kann die Aufbringung eines hohen Drucks bei der Herstellung der Probe zum Versintern führen und damit durch den Abbau von Korngrenzen eine höhere Leitfähigkeit erreicht werden [86, 87]. Cronau *et al.* [87] untersuchten die Versinterung von sulfidischen Festelektrolyten in Abhängigkeit der Kristallinität. Diese wurde durch die Wärmebehandlung amorpher Proben eingestellt, welche zuvor durch Kugelmahlung synthetisiert wurden. Dabei unterschieden sie zwischen amorphen Proben (keine Wärmebehandlung), teilweise kristallinen Glaskeramiken (Wärmebehandlung bei moderate Temperaturen um 250 °C) und mikrokristallinen Proben (Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen um 550 °C). Während das Versintern bei amorphen und teilweise kristallinen Sulfiden schon bei Raumtemperatur stattfinden kann, kommt es bei keramischen Sulfiden, ähnlich wie bei Oxiden, erst durch Tempern zum Versintern. Auch der Druck während der Messung wurde als Einflussfaktor identifiziert. Hier zeigte sich, dass ein gewisser Druck benötigt wird, um eine gute Kontaktierung zwischen Elektroden und Elektrolyt sicherzustellen. Solange der Druck während der Messung nicht zu einer Nachverdichtung der Probe führt, sind nur sehr geringe Verbesserungen der ionischen Leitfähigkeit sichtbar [86, 87]. Um einen guten Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode herzustellen, kann eine weiche Elektrode wie Kohlenstoffpulver [86] verwendet oder der Ableiter auf den Elektrolyten aufgesputtert [87] werden.

Die EIS wird im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendet um die ionischen Leitfähigkeit der Syntheseprodukte zu bestimmen und zu vergleichen. Die experimentellen Details finden sich in Kapitel 5.3. Messergebnisse und Interpretation dieser werden unter anderem in Kapitel 6.1 und 7.2 besprochen.

Kapitel 3

Maßstabsvergrößerung

Die chemische Verfahrenstechnik beschäftigt sich unter anderem mit der Übertragung von Laborsynthesen in den industriellen Maßstab. Häufig wird von drei Stufen der Maßstabsvergrößerung ausgegangen, welche sich ungefähr um den Faktor 1000 unterscheiden: LABORMASSSTAB (g bzw. mL), PILOTMASSSTAB (kg bzw. L) und PRODUKTIONSMASSSTAB (t bzw. m³) [88]. Um größere Mengen für Muster und Analysen zu produzieren sowie zur Durchführung von Anwendungstests wird häufig vom Labormaßstab aus in den Technikumsmaßstab (wenige kg bzw. L) übergegangen. Der TECHNIKUMSMASSSTAB stellt dabei noch keine Abbildung des späteren Produktionsanlage dar, sondern wird meist aus schon vorhandenen Geräten zusammengestellt. Diese Mehrzweckanlagen sind damit wiederverwendbar und flexibel anpassbar [89]. Ausgehend von Versuchen aus dem Labor- und Technikumsmaßstab wird die Maßstabsvergrößerung geplant [90, 91]. Häufig wird eine MINI-PLANT eingesetzt um Kennzahlen für die Maßstabsvergrößerung zu erhalten [92]. Durch den Einsatz mathematischer Modelle und prozessbegleitender Simulationen können Prozessparameter für den Industriemaßstab gewonnen und optimiert werden, so dass ggf. von der Mini-Plant direkt in den Produktionsmaßstab übergegangen werden kann [92]. Der Einsatz von Mini-Plants ist dabei jedoch kritisch hinsichtlich der gewonnenen Ergebnisse zu betrachten, da sie nicht geeignet sind Schlüsse über maßstabsabhängige Verfahrensschritte, wie Makrovermischungen (s. Kapitel 3.2 KINETIK), zu gewinnen [93]. Aus wirtschaftlichen Gründen werden die verschiedenen Maßstäbe meist nicht nacheinander sondern eher parallel bzw. überschneidend entwickelt [92]. Die verschiedenen Maßstäbe sind in Figure 3.1 skizziert.

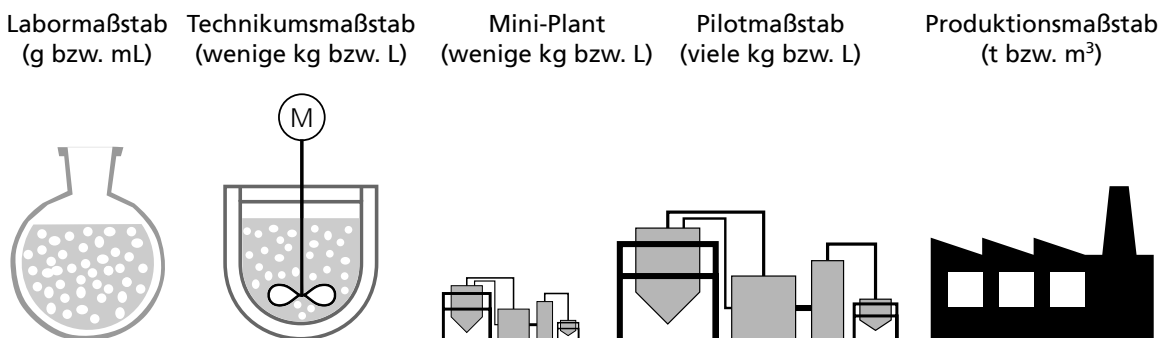


Abbildung 3.1: Schematische Darstellungen der verschiedenen Stufen der Maßstabsvergrößerung von chemischen Synthesen.

3.1 Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung

Der genaue Ablauf der Verfahrensentwicklung kann je nach Anwendungsfall etwas variieren. Dabei wird meist zwischen großtonnagigen Bulkchemikalien und kleintonnagigen Spezialprodukten unterschieden [90], sodass für manche Produkte die Produktionsmenge in Mehrzweckanlagen schon den Marktbedarf deckt [89, 90]. Die folgenden Schritte beschreiben den allgemeinen Ablauf zur Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung:

1. Am Anfang der Maßstabsvergrößerung steht die Laborsynthese [89]. Die Parameter der Synthese werden eingehend untersucht und festgelegt. Detailliertes Wissen über die chemischen Reaktionen sind Grundvoraussetzung für die erfolgreiche und sicherere Maßstabsvergrößerung. Dazu müssen die Bereiche STÖCHIOMETRIE (Stoffbilanz), REAKTIONSKINETIK (Zeitbilanz) und THERMODYNAMIK (Energiebilanz) untersucht werden sowie die BESTÄNDIGKEIT der Werkstoffe [88].
2. Der Prozess wird aus einzelnen Prozessschritten aufgebaut, welche die wesentlichen Vorgänge der Stoffumwandlung beschreiben. Diese Prozesse werden GRUNDOPERATIONEN DER VERFAHRENSTECHNIK genannt, da die Stoffumwandlung nach einem technisch einheitlichen Muster abläuft [88, 89, 91]. Die Grundoperationen können dabei in thermische und mechanische Verfahren unterteilt werden. Während mechanische Verfahren unter Zufuhr von mechanischer Energie stattfinden, laufen thermische Verfahren unter dem Austausch von thermischer Energie ab. Beispiele für mechanische Verfahren sind Zerkleinern, Rühren, Filtrieren und Fördern. Hingegen sind Trocknen, Destillieren und Kristallisieren Beispiele für thermische Verfahren [88, 89, 91].
3. Anhand des aus Grundoperationen aufgebauten Prozesses wird die Maßstabsvergrößerung geplant. Hier werden unter anderem Form, Größe und Betriebsweise des Reaktors festgelegt. Es wird zwischen diskontinuierlichem und kontinuierlichem Betrieb unterschieden. Je nach Anwendung bieten beide Betriebsformen Vor- und Nachteile in den Aspekten Flexibilität, Kosten, Automatisierung und Stoffdurchsatz [88, 89, 94].

Während bei der Planung einer Anlage die erfolgreiche Produktion des chemischen Erzeugnisses das primäre Ziel ist, sind viele weitere Aspekte wie Sicherheit, Wirtschaftlichkeit und Umweltschutz zu beachten. Anforderungen an den Prozess können z.B. sein:

- Hohe Ausbeuten
- Geringe Kosten
- Wenig Abfälle
- Energieeffizienz
- Umweltverträglichkeit
- Automatisierbarkeit
- Skalierbarkeit
- Modifizierbarkeit
- Wenige Prozessschritte
- ...

Viele dieser Anforderungen konkurrieren miteinander. Beispielsweise können hohe Ausbeuten manchmal nur mit hohem Energieeinsatz oder mit risikobehafteten Lösemitteln erreicht werden. Hier müssen mitunter Priorisierungen festgelegt und Kompromisse eingegangen werden [88, 95].

Nach der Realisierung und Inbetriebnahme wird der Betrieb überwacht, evaluiert, instand gehalten und gegebenenfalls ein größerer Maßstab geplant [88].

3.2 Herausforderungen bei der Maßstabsvergrößerung

Bei der Maßstabsvergrößerung wird häufig nach dem Ähnlichkeitsansatz vorgegangen [88, 93, 94]. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass es maßstabsunabhängige und maßstabsabhängige Parameter gibt. Im Folgenden werden typische Problemstellungen bei der Maßstabsvergrößerung betrachtet. Die größten Handlungsfelder sind Wärmeaustausch, Durchmischung, Kinetik und die Auswahl der Werkstoffe.

Wärmeaustausch Im Labormaßstab werden Synthesen meist in kleineren Rundkolben durchgeführt, welche eine vergleichsweise große Oberfläche zum Volumen aufweisen. Dabei kann Wärme über die Oberfläche zugeführt und – im Falle von exothermen Reaktionen – abgeführt werden. Bei der Vergrößerung des Kolbens sinkt das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, da die Oberfläche quadratisch und das Volumen kubisch mit dem Durchmesser wächst, und der relative Wärmeaustausch sinkt [89]. Mögliche unerwünschte Konsequenzen einer zu hohen oder zu niedrigen Temperatur sind [92]:

- Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt oder steigt.
- Unerwünschte Neben- oder Folgereaktionen sowie Verschiebung von Gleichgewichten, sodass die Ausbeute verringer wird.
- Thermisches Durchgehen der Reaktion.
- Beeinträchtigung der Reaktanden, z.B. durch Versinterung von Feststoffen, der Desaktivierung von Katalysatoren, dem Verdampfen von Lösemitteln und Zerstörung empfindlicher Produkte

Für größere Ansätze werden daher häufig andere Geometrien als Reaktionsgefäß gewählt, welche eine größere Wärmeaustauschfläche bieten. Der Wärmeaustausch kann weiter erhöht werden, indem Kühlschlangen oder Kühlmedien mit tieferen Temperaturen verwendet werden. Während im Labormaßstab durch eine gute Rührung die Temperatur im Kolben überall nahezu gleich ist, kann die Temperatur in großen Reaktoren in Abhängigkeit von der Viskosität variieren [89].

Durchmischung Meist werden im Labormaßstab Magnetrührer oder Laborrührer mit einer Rührwelle verwendet. Diese können je nach Viskosität und Masse bei mehreren hundert Umdrehungen pro Minute verwendet werden und erwirken eine gute Durchmischung des Reaktionsgemischs. Technische Rührer werden dagegen meist mit deutlich geringeren Drehzahlen

betrieben, wobei die Umfangsgeschwindigkeiten im Bereich von 2–15 m/s liegen. Durch den Einbau von Strömungsbrechern kann die Durchmischung verbessert werden, da es an ihnen zu starken Turbulenzen und damit zum Abbau von Totzonen oder laminarer Strömung kommt [89].

Kinetik Die Kinetik ist von vielen Parametern abhängig. Dabei kann zwischen Mikrokinetik und Makrokinetik unterschieden werden. Die Mikrokinetik beschreibt die chemische Reaktionskinetik, welche nur von der Konzentration der Reaktanden, der Temperatur und Katalysatoren abhängt. Die Makrokinetik wird zusätzlich durch Stoff- und Wärmetransportvorgänge beeinflusst [89, 92]. Während die Mikrokinetik maßstabsunabhängig ist, ist die Makrokinetik durch die physikalischen Transportprozesse stark maßstabsabhängig [92, 93]. Besonders bei Prozessen, bei denen eine gute makroskopische Mischung nötig ist, wie z.B. bei Feststoffen, ist eine Maßstabsvergrößerung herausfordernd [93].

Werkstoffe Im Labormaßstab wird meist in Glasapparaten gearbeitet, da sie flexibel einsetzbar und kostengünstig sind. Weiterhin ist Laborglas beständig gegenüber korrosiven Materialien. Aus Sicherheits- und Konstruktionsgründen kommt Glas bei größeren Anlagen jedoch nicht zum Einsatz. Hier können stattdessen je nach Anwendungsfall verschiedene Stahllegierungen verwendet werden. Für hoch korrosive Materialien wird z.B. oft V4A-Stahl gewählt [89].

Diese Herausforderungen werden im Verlauf der Arbeit gelegentlich aufgegriffen, wobei die Wärmeentwicklung der untersuchten Synthese eine kritische Problemstellung darstellt, welche die Messung der Reaktionsenthalpien erfordert. Daher werden im Folgenden die thermodynamischen Grundlagen zur Bestimmung von Reaktionsenthalpien erläutert.

3.3 Thermodynamische Grundlagen

Zur effizienten und sicheren Durchführung der Verfahrensschritte müssen Wärmetönungen und Reaktionsenthalpien untersucht und Energiebilanzen aufgestellt werden.

In der Kalorimetrie und thermischen Analyse werden Wärme und durch Wärme induzierte Effekte untersucht. Während in der Kalorimetrie Wärmemengen ermittelt werden, werden in der thermischen Analyse temperaturabhängige Veränderungen von Stoffen untersucht. Da diese Änderungen auch Enthalpieänderungen beschreiben können, überlappen die Methoden je nach Anwendungsziel. Chemische und physikalische Vorgänge weisen Änderungen der inneren Energie ΔU auf, welche durch kalorimetrische Messungen bestimmt werden können [96].

3.3.1 Innere Energie und Enthalpie

Das Prinzip zur Messung der inneren Energie ergibt sich aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

In einem abgeschlossenen System ist die innere Energie U konstant (Energieerhaltung)

und in einem geschlossenen System setzt sich die Änderung der inneren Energie dU aus der Summe der ausgetauschten Wärme δQ und der verrichteten Arbeit δW mit

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (3.1)$$

zusammen [97].

Der Innenraum eines Kalorimeter wird als abgeschlossenes System betrachtet und die Differenz des Wärmeflusses der Probenzelle und der Referenzzelle gemessen. Das in dieser Arbeit verwendete Reaktionskalorimeter verfügt über eine inerte Messzelle, wodurch die Messung von feuchte- und luftsensitiven Materialien ermöglicht wird. Experimentelle Details finden sich in Kapitel 5.4. Da die Messzelle geschlossen ist und somit keine Volumenarbeit verrichtet werden kann, finden die Messungen unter isochoren Bedingungen ($dV = 0$) statt und die Änderung der inneren Energie entspricht der ausgetauschten Wärme ($\Delta U = \Delta Q_V$). Das Integral des gemessenen Wärmeflusses liefert daher die Änderung der inneren Energie ΔU .

In manchen Anwendungen wird jedoch nicht das Volumen konstant gehalten sondern der Druck. Daher wurde die Zustandsgröße der Enthalpie H eingeführt für die sich mit $p = \text{konst.}$ und $W = W_{\text{Vol}} = -p \cdot \Delta V$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \stackrel{p=\text{konst.}}{=} Q_p + W + p \cdot \Delta V = Q_p \quad (3.2)$$

ergibt [97]. Die Wärmemenge wird also je nach Prozessführung als Änderung der inneren Energie ΔU ($V = \text{konst.}$) oder als Änderung der Enthalpie ΔH ($p = \text{konst.}$) angegeben. Bei Reaktionen von Feststoffen und Flüssigkeiten ändert sich das Volumen und der Druck jedoch nur in so geringem Maße, dass angenommen werden kann, dass

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (3.3)$$

gilt [97]. Im Allgemeinen wird die Zustandsgröße ΔH gewählt um Energieänderungen von chemischen Systemen anzugeben.

3.3.2 Wärmesatz von Hess

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik folgt weiterhin, dass die Änderung der inneren Energie eines Systems unabhängig vom Weg ist. Im chemischen Kontext folgt daraus, dass die Reaktionswärme auch bei unterschiedlichen Reaktionswegen zwischen Edukten und Reaktionsprodukt gleich sein muss [97]¹. Dieser Zusammenhang wird im WÄRMESATZ VON HESS mathematisch in den chemischen Kontext übertragen [98]. Schwierig zu bestimmende Reaktionsenthalpien ΔH_R lassen sich so mithilfe von Standardbildungsenthalpien ΔH^0 der Edukte und Produkte, Teilreaktionen ΔH_{R_i} oder anderen Syntheserouten berechnen [97, 99]:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_{R_i} \quad (3.4)$$

$$= \sum \Delta H^0_{\text{Edukte}} - \sum \Delta H^0_{\text{Produkte}}. \quad (3.5)$$

Zu Beachten ist dabei insbesondere, dass die Stöchiometrie und die Vorfaktoren der Komponenten berücksichtigt werden. Exotherme Reaktionen weisen ein negatives Vorzeichen auf und endotherme werden positiv angegeben.

¹Anm.: Die Wegunabhängigkeit gilt solange keine Volumenarbeit verrichtet wird. Bei Festkörper- und Flüssigreaktionen kann die Volumenarbeit vernachlässigt werden.

Teil II

Experimenteller Teil

In diesem Teil der Arbeit werden die experimentellen Daten und Abläufe vorgestellt. In Kapitel 4 wird der allgemeine Ablauf der Synthese des Festkörperelektrolyten β - Li_3PS_4 in Tetrahydrofuran erläutert (Kapitel 4.1) und die Variationen der daraus abgeleiteten Synthesereihen aufgeführt. Zur Etablierung im LABORMASSSTAB werden Variationen zur Reihenfolge der Pulverzugabe (Kapitel 4.2) und zu Eduktchargen und Vorbehandlung (Kapitel 4.3) durchgeführt. Diese werden anhand der in Kapitel 5 vorgestellten Untersuchungsmethoden charakterisiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Labormaßstab sind in Kapitel 6 zu finden.

Weiterhin wurden Synthesen zur Variationen der Konzentration (Kapitel 4.4) und des Lösemitfels (Kapitel 4.5) durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Rahmen der Stoffbilanz in Kapitel 7.2 als Teilgebiet der BILANZIERUNG diskutiert. In Kapitel 4.6 und Kapitel 4.7 werden die experimentellen Daten der Versuchsreihen zur MASSSTABSVERGRÖSSERUNG aufgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 8.1 vorgestellt.

Nachfolgend werden in Kapitel 5 die experimentellen Daten und Methoden der in dieser Arbeit verwendeten UNTERSUCHUNGSMETHODEN beschrieben. Die Methoden Röntgenspektroskopie (XRD, Kapitel 5.1), Rasterelektronenmikroskopie (REM, Kapitel 5.2) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS, Kapitel 5.3) werden verwendet um die Syntheseprodukte und Zwischenprodukte zu untersuchen. Kalorimetrie wird zur Untersuchung der Reaktionsenthalpien als Aspekt der Energiebilanz (Kapitel 7.1) verwendet. Die experimentellen Daten sind in Kapitel 5.4 zu finden. Zur detaillierten Untersuchung des Edukts Li_2S in Kapitel 6.3.1 werden XRD, REM und Raman-Spektroskopie (Kapitel 5.5) eingesetzt.

Kapitel 4

Synthesevorschrift und Variationen

Dieses Kapitel behandelt die experimentellen Daten und Abläufe der in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen. Zunächst wird die AUSGANGSYNTHESE in Kapitel 4.1 ausführlich erläutert und die experimentellen Daten aufgeführt. Anschließend werden die Abweichungen der daraus abgeleiteten Synthesereihen zur Variation der Reihenfolge der Pulverzugabe (Kapitel 4.2), der Edukte (Kapitel 4.3), der Konzentration (Kapitel 4.4) und des Lösemittels (Kapitel 4.5) sowie zur Vergrößerung des Ansatzes (Kapitel 4.6) und der Übertragung der Synthese aus der Glovebox an die Schlenklinie (Kapitel 4.7) vorgestellt.

4.1 Ausgangssynthese

Die Durchführung der Synthese orientiert sich an der von Liu *et al.* entwickelten Synthese [42]. Dabei werden die Edukte Lithiumsulfid (Li_2S) und Phosphorpentasulfid (P_4S_{10}) mit einer Stöchiometrie von $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5 = 3:1$ verwendet. Die Edukte wurden vor Verwendung bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht unter Vakuum¹ ausgeheizt.

Für einen 5-g-Ansatz werden zunächst 25 mL Tetrahydrofuran (THF, VWR Chemicals, wasserfrei, max. 30 ppm) in einem 50 mL Rundkolben vorgelegt. Dann werden 1,91 g Li_2S (Alpha Aesar, 99,9 %) und 3,09 g P_4S_{10} (Sigma-Aldrich, 99 %) hinzugefügt und in einer mit Argon gefüllten Glovebox für 24 h mit einem Magnetrührer gerührt. Ein Thermometer wird verwendet um die Temperatur zu erfassen.

Anschließend wird das überstehende Lösemittel durch Zentrifugieren bei 6000 rpm für 10 min abgetrennt um den Feststoff $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{THF}$ (Intermediat 1) zu erhalten.

Zur Entfernung des THFs aus der Verbindung, wird der Feststoff bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Dauer von 4 h unter Vakuum im Ofen ausgeheizt. Bei dem Zwischenprodukt handelt es sich um amorphes Li_3PS_4 (Intermediat 2). Durch einen weiteren Heizschritt bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Dauer von 12 h unter Vakuum, kristallisiert das Intermediat 2 zum Produkt $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. Da das Produkt beim Trocknen verhärtet, muss es im Anschluss noch zerkleinert werden. Dazu wird das Pulver in einem Mörser von Hand zerkleinert. Der Ablauf der Syntheseschritte ist in Figure 4.1 schematisch dargestellt. Während die erste Reaktion im Mischschritt abläuft, finden die beiden weiteren

¹Anmerkung: Mit Vakuum wird in dieser Arbeit ein hoher Unterdruck bezeichnet. Dieser wird durch Membranpumpen erzeugt, wobei Werte im Bereich von 10^{-3} bar erreicht werden.

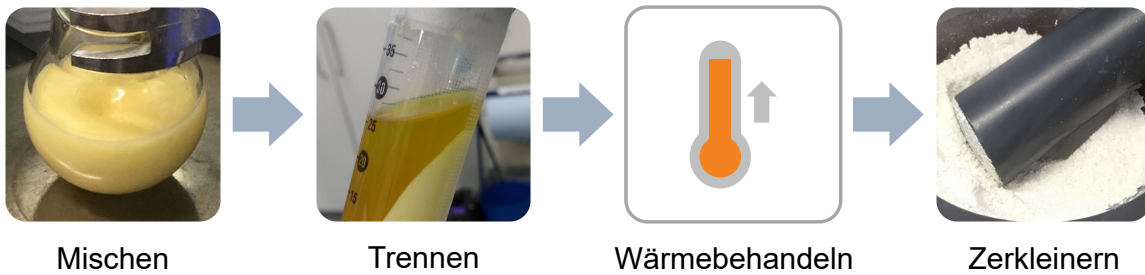
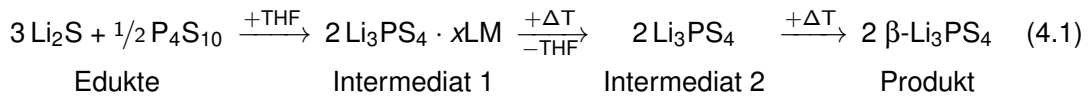


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der nasschemischen Synthese von β - Li_3PS_4 .

Reaktionen während der Wärmebehandlung statt. Das Reaktionsschema lautet wie folgt:



Ausgehend von dieser Synthese wurden Variationen der *Reihenfolge* der Pulverzugabe, der *Eduktchargen* und *Eduktvorbehandlung*, der *Konzentration* und des *Lösemittels* durchgeführt. Weiterhin wurde die *Ansatzgröße* erhöht und die *Übertragbarkeit* der Synthese aus der Glovebox an eine Schlenklinie untersucht. Die Abweichungen zur *Ausgangssynthese* sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.2 Variation der Reihenfolge der Pulverzugabe (Px-Reihe)

Basierend auf der Ausgangssynthese wurden zwei Synthesen (*P1* und *P2*) durchgeführt um die Einflüsse der Varianz der Pulverzugabe zu untersuchen. Dazu wurde das Lösemittel in beiden Fällen im Rundkolben vorgelegt und die Reihenfolge der Zugabe der beiden Pulver Li_2S und P_4S_{10} variiert. In Synthese *P1* wurde zuerst Li_2S zugegeben und anschließend P_4S_{10} . In Synthese *P2* wurde die Reihenfolge der Pulverzugabe vertauscht. In Table 4.1 sind die Variationen aufgelistet. Während des Mischschritts wurde der Temperaturverlauf mithilfe eines Thermologgers aufgenommen.

Tabelle 4.1: Übersicht der Parameter der Synthesereihe zur Variation der Reihenfolge der Pulverzugaben.

Synthese #	1. Zugabe	2. Zugabe	3. Zugabe
<i>P1</i>	THF	Li_2S	P_4S_{10}
<i>P2</i>	THF	P_4S_{10}	Li_2S

4.3 Variation der Eduktchargen und Vorbehandlung (Ex-Reihe)

Die pulverförmigen Edukte wurden vor Verwendung in der Ausgangssynthese bei 120 °C über Nacht unter Vakuum ausgeheizt. Die schon in der Ausgangssynthese verwendeten Edukte tragen in dieser Versuchsreihe die Bezeichnung „1_120“. Hinsichtlich der Energieeffizienz der Synthese stellt sich die Frage, ob die Vorbehandlung der Edukte notwendig ist. Dazu wurden weitere Eduktchargen des Li_2S und des P_4S_{10} verwendet. Sie tragen die Bezeichnungen „2“ (unbehandelt) bzw. „2_120“ (ausgeheizt).

Während des Mischschritts der vorangegangenen Synthesen war nach wenigen Stunden ein Farbumschlag zu einer tief-gelben Färbung des Lösemittels sichtbar. Weiterhin wird in Kapitel 6.2 und 7.1 deutlich, dass der Mischschritt eine exotherme Reaktion beinhaltet, welche direkt zu Beginn des Mischens stattfindet. Es war keine weitere signifikante Temperaturänderung sichtbar (vgl. Figure A.1). Daher wurde die Annahme getroffen, dass die Reaktion nach dem Farbumschlag vollständig abgelaufen ist und in dieser Versuchsreihe der Farbumschlag als Endpunkt der Synthese festgelegt.

Zunächst wurde jeweils eine Synthese mit den ausgeheizten Edukten des ersten Batches und des zweiten Batches durchgeführt (*E1* und *E2*). Das Rühren wurde nach Auftreten des Farbumschlags beendet. Anschließend wurde zur Untersuchung des Einflusses des Ausheizens eine Synthese mit den unbehandelten Edukten der zweiten Charge durchgeführt (*E3*). Da diese nach 2,5 h keinen Farbumschlag zeigte, wurde diese Synthese bei einer längeren Rührdauer wiederholt (*E4*). Abschließend wurde jeweils eine Synthese mit nur einem unbehandelten Edukt durchgeführt (*E5* und *E6*). In Table 4.2 sind die durchgeführten Variationen aufgeführt. Die vorangegangenen Synthesen zeigten, dass die Reihenfolge der Pulverzugabe keinen Einfluss auf den Syntheserfolg hat (Kapitel 6.2). Wie in der Ausgangssynthese wurde zuerst das Lösemittel vorgelegt, dann Li_2S hinzugegeben und schließlich P_4S_{10} hinzugefügt.

Tabelle 4.2: Übersicht der Parameter der Synthesen unter Variation der Eduktchargen. Die Vorbehandlung der Edukte ist durch „_120“ kenntlich gemacht.

Synthese #	Probenbezeichnung		Rührdauer in h
	Li_2S	P_4S_{10}	
<i>E1</i>	1_120	1_120	2
<i>E2</i>	2_120	2_120	3
<i>E3</i>	2	2	2,5
<i>E4</i>	2	2	5,5
<i>E5</i>	1_120	2	3,5
<i>E6</i>	2	1_120	3,5

4.4 Variation der Konzentration (Cx-Reihe)

Die in Kapitel 4.1 beschriebene Synthese wird mit einem Verhältnis von Pulver zu Lösemittel von 200 mL/mg durchgeführt (C200). Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentration auf die Synthese wurden die Materialmengen entsprechend angepasst um die Konzentrationen 100 mL/mg (C100) und 50 mL/mg (C50) zu erhalten. Diese sind in Table 4.3 aufgeführt. Um einen ähnlichen Füllstand der Synthesen zu erreichen, wurden für die Synthesen C100 und C50 Rundkolben mit einem Fassungsvermögen von 100 mL verwendet. Der Temperaturverlauf wurde mit einem Thermologger aufgezeichnet. Alle Synthesen wurden wie in der Ausgangssynthese für 24 h gerührt.

Tabelle 4.3: Übersicht der Materialmengen in der Synthesereihe zur Variation der Konzentration.

Synthese #	Konzentration	Menge LM	Menge Li ₂ S	Menge P ₄ S ₁₀
C200	200 mg/mL	25 mL	1,91 g	3,09 g
C100	100 mg/mL	50 mL	1,91 g	3,09 g
C50	50 mg/mL	50 mL	0,96 g	1,54 g

4.5 Variation des Lösemittels

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, kann die Synthese in mehreren Lösemitteln durchgeführt werden. Hierfür wurde als Alternative zu THF das Lösemittel Ethylacetat (VWR Chemicals, wasserfrei, max. 50 ppm) ausgewählt. Die Edukte wurden in Ethylacetat (EA) mit einer Konzentration von 200 mg/mL für 1,5 h gerührt. Ausgehend von der Literatur werden die Temperaturen der Heizschritte auf 110 °C und 160 °C (vgl. Table 4.4) angepasst.

	Lösemittel			
	Tetrahydrofuran		Ethylacetat	
Literatur zur Synthesevorschrift	Liu <i>et al.</i>	[42]	Phuc <i>et al.</i>	[67]
1. Heizschritt	80	[42]	110	[67]
2. Heizschritt	140	[42]	160	[67]
Siedepunkt in °C	66	[100]	77	[101]
Wärmekapazität in J/(mol · K) bei 25 °C	124,1	[102]	169,3	[103]
Dichte in kg/L	0,887	[100]	0,894	[101]

Tabelle 4.4: Überblick der Heizschritte und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Lösemittel.

4.6 Vergrößerung des Ansatzes

Die Ausgangssynthese (Kapitel 4.1) mit einer Chargengröße von 5 g Pulver und 25 mL THF wurde auf eine Chargengröße von 15 g Pulver und 75 mL THF hoch skaliert. Dazu wurde ein 250 mL Dreihalskolben verwendet. Die Konzentration von 200 mg/mL bleibt dabei erhalten.

Zusätzlich wurde die Vorlage der Edukte im Kolben verglichen: In der Ausgangssynthese wurde zunächst das Lösemittel (L) vorgelegt und die Pulver (P) anschließend dazugegeben. Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Pulver zeigte dabei keinen Einfluss auf die Synthese (vgl. Kapitel 6.2). Daher wurden die Pulver im Folgenden vorgemischt um die Stöchiometrie auch bei Masseverlusten durch Überführung der Pulver zu erhalten. Die Befüllung und Überführung von Feststoffen unter inerten Bedingungen ist in der Praxis herausfordernd, daher wurde untersucht, ob die Pulver im Kolben vorgelegt werden können. In Table 4.5 sind die variierten Parameter im Vergleich zur Ausgangssynthese dargestellt.

Tabelle 4.5: Übersicht der Parameter der Syntheserieihe zur Variation der Reihenfolge der Lösemittel- und Pulverzugabe.

Synthese #	1. Zugabe	2. Zugabe	Ansatzgröße
Ausgangssynthese	THF	erst Li_2S , dann P_4S_{10}	5 g
<i>LP</i>	THF	Li_2S und P_4S_{10} (vorgemischt)	15 g
<i>PL</i>	Li_2S und P_4S_{10} (vorgemischt)	THF	15 g

4.7 Übertragung der Synthese aus der Glovebox an die Schlenklinie (Sx-Reihe)

Zur Übertragung der Synthese in einen größeren Maßstab ist die Implementierung der Synthese außerhalb der Glovebox (GB) notwendig. Dazu kann eine SCHLENKLINIE verwendet werden, da sie das Arbeiten unter Inertbedingungen außerhalb der Glovebox ermöglicht. Der Aufbau der Schlenklinie und Schlenkgefäße ist in Figure 4.2a zu sehen. Das Kernstück der Schlenklinie ist ein Gasverteiler mit welchem angeschlossene Gefäße evakuiert und mit Schutzgas befüllt werden können. Die Reaktionsgefäße verfügen über Ventile und werden über Schläuche mit dem Gasverteiler verbunden. Überführungsprozesse werden im Gegenstromverfahren durchgeführt. Dazu wird zur Erhaltung der Schutzgasatmosphäre ein leichter Inertgasstrom über die Ventile in die Gefäße geleitet, sodass auch bei Entfernung der Stopfen keine Umgebungsluft in die Gefäße gelangen kann [104]. Die Syntheserien wurden an der Schlenklinie mit verschiedenen Aggregaten durchgeführt um die Übertragung der einzelnen Schritte zu überprüfen und praktische Hinweise für den Prozess zu erlangen.

Die Variationen sind in Figure 4.3 aufgeführt. Alle Synthesen wurden im 5 g-Maßstab in 500 mL Schlenkkolben durchgeführt und 2,5 h gerührt. Dabei wurde für Synthese *S0* die Mischung mit Wärmeentwicklung zunächst in der Glovebox durchgeführt und das weitere Rühren an der Schlenklinie. Im Trennschritt wurde ein Rotationsverdampfer eingesetzt.

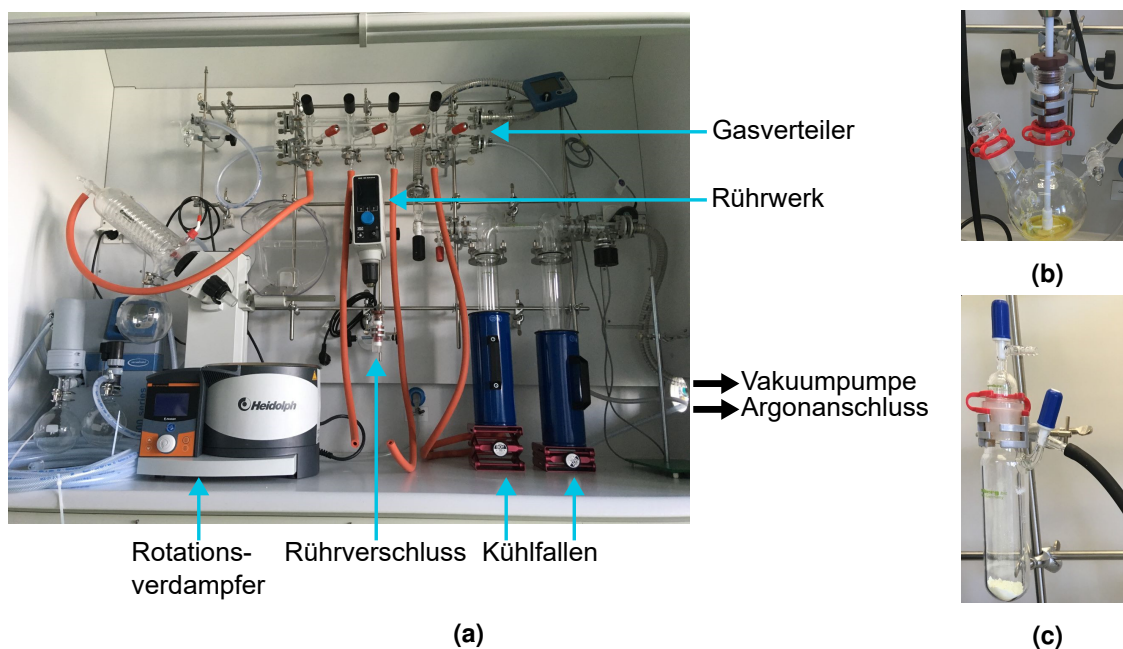


Abbildung 4.2: Versuchsaufbauten zur Syntheserieihe an der Schlenklinie. (a) Aufbau der Schlenklinie, (b) Schlenkkolben und (c) Schlenkrohr.

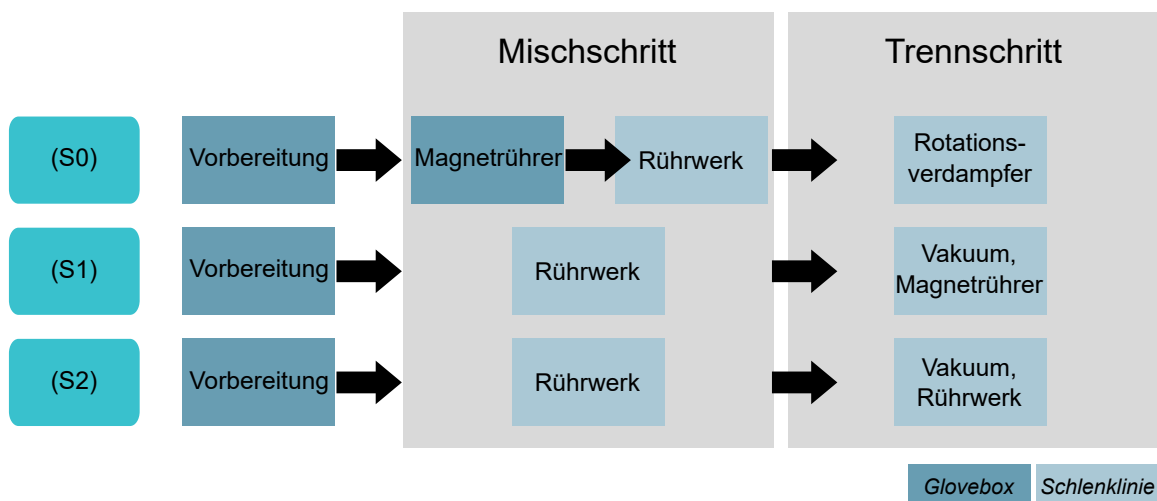


Abbildung 4.3: Übersicht der Variationen der Syntheserieihe zur Übertragung der Synthese aus der Glovebox an die Schlenklinie.

Die Synthesen *S1* und *S2* unterscheiden sich im Mischschritt zunächst nicht. Hier wurde das Lösemittel im Schlenkkolben vorgelegt und die vorgemischten Pulver aus dem Schlenkrohr im Gegenstromverfahren in den Schlenkkolben überführt. Im Trennschritt wurde das Lösemittel durch Unterdruck abgeführt und in den Kühlfallen aufgefangen. Für Synthese *S1* wurde dabei ein Magnetrührer eingesetzt um den Siedeverzug zu reduzieren. In Synthese *S2* wurde stattdessen eine Rührwelle mit Zentrifugalrührblättern verwendet.

Nach Beendigung des Trennschritts wurden alle Proben in die Glovebox überführt und über Nacht getrocknet. Anschließend wurden die Proben mit einem Mörser zerkleinert und bei 140 °C für 12h wärmebehandelt.

Kapitel 5

Charakterisierung

Zur Charakterisierung der Edukte, Zwischenprodukte und Produkte sowie zur Untersuchung der Syntheseschritte wurden verschiedene Untersuchungsmethoden verwendet. Aufgrund der Hydrolyseneigung und starken Korrosivität sulfidischer Werkstoffe muss bei einigen Untersuchungsmethoden die Messmethodik an die speziellen Anforderungen angepasst werden. Zur Untersuchung der Umsetzung der Edukte zum gewünschten Syntheseprodukt wurden die Zwischenprodukte und Produkte anhand von Röntgenspektroskopie (XRD) analysiert (Kapitel 5.1). Die Untersuchungen zur Morphologie und Partikelgrößenverteilung mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird in Kapitel 5.2 vorgestellt. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit des synthetisierten Festkörperelektrolyten verwendet (Kapitel 5.3). Zur Energiebilanzierung der Synthese wurden die einzelnen Syntheseschritte mithilfe kalorimetrischer Methoden untersucht (Kapitel 5.4). Raman-Spektroskopie wurde eingesetzt um die Zusammensetzung des Edukts Li_2S näher zu untersuchen (Kapitel 5.5).

5.1 Röntgenspektroskopie (XRD)

XRD-Untersuchungen wurden in einem Pulver-Röntgendiffraktometer mit einer $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ -Röntgenquelle durchgeführt (*Mini Flex 600*, RIGAKU). Die Proben wurden von 5° bis $80^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,03^\circ 2\theta$ in der Bragg-Brentano-Anordnung gemessen [105]. Zur Messung unter Schutzatmosphäre wurde ein luftdichter Probenhalter verwendet. Ein Foto ist in Figure 5.1 zu sehen. Das Material des Fensters im Probenhalter, durch das der Röntgenstrahl bei der Messung fällt, ist im Röntgendiffraktogramm aufgrund des Abstandes und der senkrechten Anordnung zwischen Fenster und Probe nicht sichtbar. Alle Proben wurden in der Glovebox unter Argonatmosphäre nach dem „frontloading“-Verfahren präpariert.

Die Phasen der Proben wurden mithilfe der Software *Match!* (CRYSTAL IMPACT) identifiziert. Zur Untersuchung der Phasenanteile wurden die Messdaten mit der semi-quantitativen RIR¹-Methode analysiert [106]. Sie basiert auf den Referenzintensitätsverhältnissen I/I_C , wobei Korund (*engl.* Corund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) als Referenz verwendet wird. Anhand der Faktoren $I/I_C(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = 1,04$ und $I/I_C(\text{Li}_2\text{S}) = 3,63$ wurden die Phasenanteile quantifiziert. Weiterhin wurden Kristal-

¹ *engl.* RIR = Reference Intensity Ratio

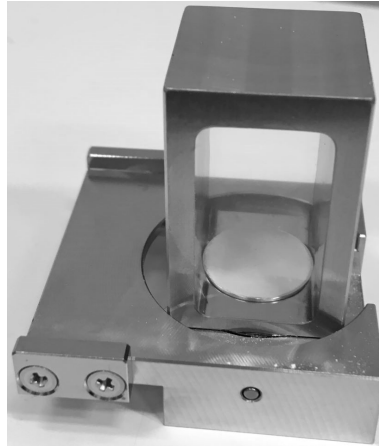


Abbildung 5.1: Luftdichtes Probengefäß für inerte Röntgenmessungen.

litgrößen berechnet indem die SCHERRER-GLEICHUNG [107] auf die Halbwertsbreite der sechs größten Reflexe zwischen 26° – 50° 2θ angewendet wurde, welche sich bei 26° , $27,5^\circ$, 29° , 30° , 31° und $47,7^\circ$ 2θ befinden.

Zur Visualisierung der identifizierten Phasen in den Diffraktogrammen wurden die Reflexe von β - Li_3PS_4 und Li_2S jeweils anhand der Kristallstrukturdaten aus Stöfler *et al.* [108] und Zintl *et al.* [109] mithilfe der Software *Vesta* (JP-MINERALS) berechnet und in den Abbildungen zum Vergleich dargestellt.

5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologie und Partikelgrößen der Edukte Li_2S und P_4S_{10} , der Zwischenprodukte und der Produkte wurden mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Der Großteil der Untersuchungen wurde mit einem BSE-REM (rückstreuende Elektronen, *engl.* BSE = backscattered electrons) *ProX* von PHENOM durchgeführt: Abbildungen 6.14, 6.9b, 6.9c, 7.12, 8.2, 8.4 und A.3. Für weitere Messungen wurde ein SE-REM (SE = Sekundärelektronen) *Helios 600* von FEI verwendet: Abbildungen 6.2, 6.6, 6.9a, 7.9 und A.2. Zur Probenpräparation wurden die jeweiligen Pulver mit einem Spatel durchmischt und auf die klebrige Oberfläche des Probenhalters gegeben. Überschüssiges Pulver wurde vom Probenhalter entfernt.

Das *Helios 600* von FEI ist weiterhin mit einem *X-Max 80* von OXFORD ausgestattet, welches genutzt wurde um EDX-Messungen (energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie) in Kapitel 6.3.3 durchzuführen. Mithilfe der EDX-Messung wurden die Phosphor- und Schwefelanteile im Lösemittelüberstand nach dem Mischschritt untersucht. Dazu wurde die Flüssigkeit auf einen Silizium-Objektträger getropft und über Nacht in der Glovebox getrocknet. Das Element Lithium lässt sich mittels EDX nicht nachweisen [110], da leichtere Elemente wegen des Berylliumfensters nicht detektiert werden können.

Zur Auswertung der Partikelgrößen und Morphologien wurde die Software *Fiji* (IMAGEJ) verwendet. Zur Bestimmung der maximalen Partikelabmessung in Kapitel 7.2.1 wurde die längste Abmessung der 10 längsten Partikel gemessen. Kriterien für geeignete Partikel waren, dass

beide Enden des Partikels sichtbar und eindeutig dem selben Partikel zuzuordnen sind. Weiterhin musste die gemessene Strecke in einer Ebene mit dem Hintergrund liegen. Um sicherzustellen, dass die 10 längsten Partikel gefunden wurden, wurden mindestens 15 Partikel pro Probe untersucht und die 10 längsten Partikel für die Analyse ausgewählt.

Zur Beschreibung von Partikeln werden Bezeichnungen, wie in Kapitel A.3 festgelegt, verwendet.

5.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Für die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit wurden Impedanzmessungen mit GAMRY *Interface 1010E* Potentiostaten durchgeführt. Dafür wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 10 mm aus ca. 150 mg Pulver mit einer hydraulischen Presse für 5 min bei 310 MPa und Raumtemperatur gepresst. Als symmetrische blockierende Elektroden wurden kohlenstoffbeschichtete Aluminiumfolien verwendet. Die Messung wurde in Zellen der Firma HOHSEN (*KP solid cells*) durchgeführt. Diese bieten die Möglichkeit, durch Anziehen einer Schraube einen definierten Druck auf die Zelle auszuüben. Der Druck wurde durch ein Drehmoment von 2 Nm auf 15 MPa eingestellt. Die Spannungsfrequenz während der Messung wurde zwischen 1 MHz und 1 Hz bei einer Amplitude von 1 mV variiert und die temperaturabhängige Impedanz zwischen -40 °C und 60 °C gemessen.

5.4 Kalorimetrie

5.4.1 Reaktionskalorimetrie

Reaktionsenthalpien wurden in einem Kalorimeter *Calvet C80* von SETARAM bestimmt. Dabei wird die Differenz des Wärmeflusses zwischen Probengefäß und Referenzgefäß gemessen. Der Rühreraufbau ist in Figure 5.2a gezeigt. Durch die Wahl von gleich großen Zahnrädern ist die simultane Drehung beider Rührwellen mit der eingestellten Geschwindigkeit des Rührers gewährleistet. Die „mixing cells“ (Probengefäße für Mischungsreaktionen) des Herstellers ermöglichen die Probenpräparation innerhalb der Glovebox und die Untersuchung der Reaktionsenthalpien außerhalb. Eine schematische Zeichnung ist in Figure 5.2b gezeigt. Die Probengefäße bestehen aus zwei Probenräumen, die durch eine PTFE-Membran von einander getrennt werden. Da die Reaktion startet sobald Pulver und Lösemitteln in Kontakt kommen und die Chemikalien unter inerten Bedingungen gehandhabt werden müssen, ist dieser Aufbau erforderlich.

Zur Probenpräparation wurden die Eduktmengen der Ausgangssynthese auf 100 mg Produktmenge herunter skaliert. Dafür wurden 38 mg Li_2S und 62 mg P_4S_{10} in die untere Kammer gefüllt, die dann mit der PTFE-Membran verschlossen wurde. Die obere Kammer wurde mit 450 mL THF befüllt (vgl. Figure 5.2b i). Das Referenzgefäß wurde ebenso in der Glovebox präpariert und die obere Kammer mit 450 mL THF befüllt. In Tabelle 5.1 sind die Befüllungen der Probengefäße zusammengefasst. Die Probenbezeichnung „X/Y“ zeigt jeweils die Inhalte des Probengefäßes und des Referenzgefäßes an. Dabei dient „LPS“ als Abkürzung der Mischung

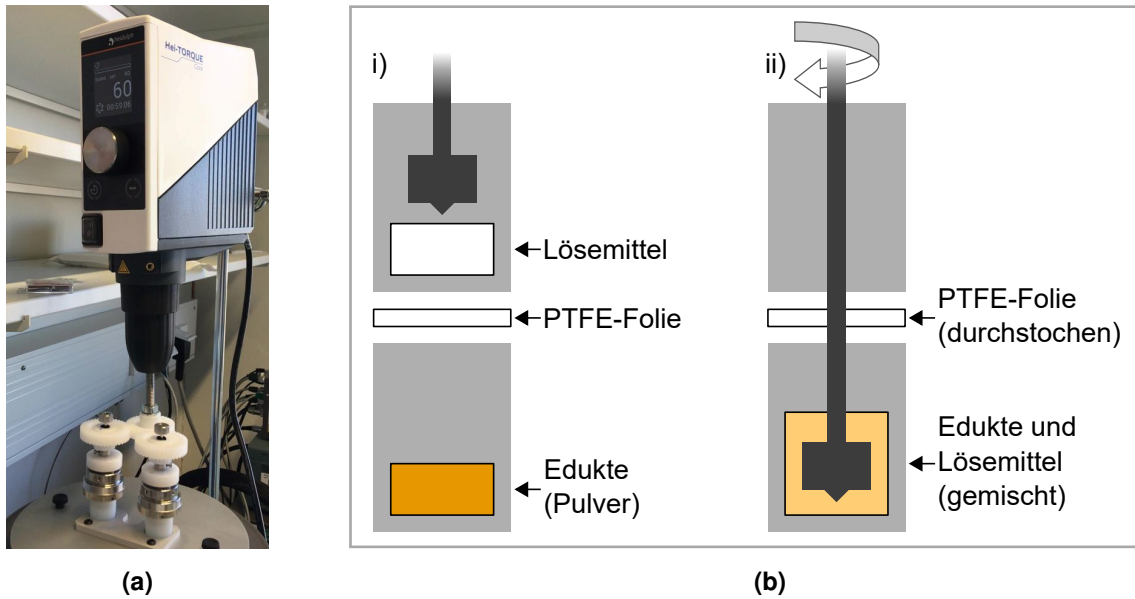


Abbildung 5.2: Messaufbau zur inerten Enthalpiebestimmung im Kalorimeter. (a) Rühraufbau und (b) schematische Darstellung der Mixing Cells des Calvet C80 Kalorimeters zur inerten Messung einer Mischungsreaktion: i) Probenvorbereitung und ii) während der Messung.

aus Li_2S und P_4S_{10} .

Zum Start der Reaktion wurden die Rührer beider Gefäße nach unten gedrückt, sodass die Folie durchgestochen wurde und das Lösemittel in die untere Kammer floss (Figure 5.2b ii). Die Messung wurde bei 30 °C durchgeführt und die Rührgeschwindigkeit betrug 60 rpm .

Zusätzlich wurden die Reaktionsenthalpien der einzelnen Edukte im Lösemittel gemessen, sowie die Enthalpie der Edukte mit einem Verhältnis $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5 = 1:1$ (vgl. [47, 62, 63]).

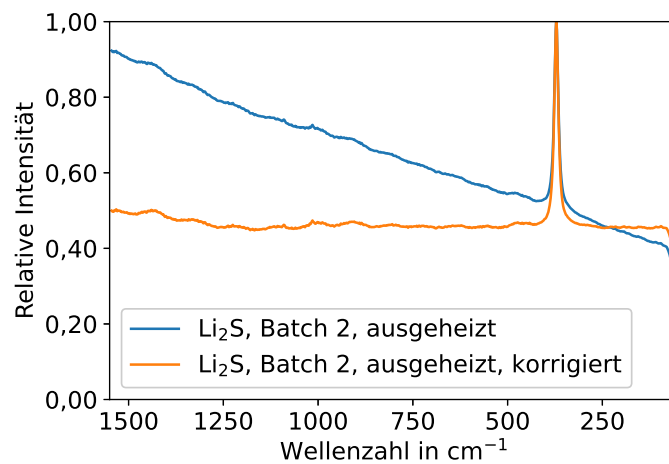
Für das alternative Lösemittel Ethylacetat wurde die Bestimmung analog durchgeführt. Da die Dichten von Tetrahydrofuran und Ethylacetat sehr ähnlich sind (vgl. Table 4.4), wurde die gleiche Menge Lösemittel für die Versuche verwendet. Alle Messungen wurden dreimal durchgeführt.

5.4.2 Simultane thermische Analyse (STA)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) mit thermogravimetrischer Analyse (TG) wurde mit einer *STA 449 F3 Jupiter* von NETZSCH durchgeführt. Als Proben- und Referenzgefäße wurden Aluminiumtiegel verwendet, die in der Glovebox unter Argonatmosphäre befüllt wurden. Da eine Gasentwicklung zu erwarten war, wurde der Deckel der Tiegel kurz vor der Messung angestochen. Der Kontakt der Probe mit der Umgebungsluft wurde unterbunden, da Argon ein höheres Molekulargewicht aufweist als die Umgebungsluft und die Proben zusätzlich mit einem steten Strom von Argon umspült wurden. Die Synthesewegprodukte wurden von 35 °C bis 180 °C mit einer Heizrate von 1 K/min untersucht. Zur Untersuchung des Edukts Li_2S in Kapitel 6.3.1 wurde die Untersuchung von 35 °C bis 250 °C mit einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt. Zur Analyse gasförmiger Zersetzungsprodukte wurde die STA an ein

Tabelle 5.1: Überblick über die Befüllung der Proben- und Referenzgefäße während der Enthalpiebestimmungen im Reaktionskalorimeter.

Bezeichnung	Befüllung Probengefäß	Befüllung Referenzgefäß
LPS+THF/THF	38 mg Li ₂ S, 62 mg P ₄ S ₁₀ , 450 mg THF	450 mg THF
THF/THF	450 mg THF	450 mg THF
Li ₂ S+THF/THF	38 mg Li ₂ S, 450 mg THF	450 mg THF
P ₄ S ₁₀ +THF/THF	62 mg P ₄ S ₁₀ , 450 mg THF	450 mg THF
LPS(1:1)+THF/THF	13 mg Li ₂ S, 62 mg P ₄ S ₁₀ , 450 mg THF	450 mg THF
LPS+EA/EA	13 mg Li ₂ S, 62 mg P ₄ S ₁₀ , 450 mg EA	450 mg EA
	...	
	<i>Proben mit EA analog</i>	

**Abbildung 5.3:** Korrektur des Drifts in der Ramanmessung.

Massenspektrometer (MS) *QMS 403 C Aëolos* von NETZSCH angeschlossen und die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse (m/z) gemessen.

5.5 Raman-Spektroskopie

Zur Untersuchung der sulfidischen Proben anhand von Raman-Spektroskopie (*Senterra R200-532*, BRUKER) wurde eine inerte Messzelle mit Saphirglas verwendet (*ECC-Opto-Std-Messzelle* mit Saphirglas, EL-CELL). Es wurde eine Laserwellenlänge von 532 nm mit einer Leistung von 2 mW ausgewählt und bei einer 20-fachen Vergrößerung gemessen. Die Apertur wurde auf eine Fläche von $50 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ eingestellt und die Spektren wurden als Koadditionen von 32 Messungen von Wellenzahlen im Intervall von 45cm^{-1} bis 1545cm^{-1} gemessen. Da eine der Proben einen Drift zeigte, der sich auch nicht mit anderen Messparametern beheben ließ, wurde diese Messung durch eine lineare Funktion korrigiert. Die Korrektur ist in Figure 5.3 gezeigt. Die blaue Linie zeigt die ursprünglichen Daten und die orange Linie die korrigierten Daten.

Teil III

Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Zunächst wird der Labormaßstab in Kapitel 6 behandelt. Dabei wird die Ausgangssynthese erläutert (Kapitel 6.1) und Variationen der Reihenfolge der Pulverzugabe (Kapitel 6.2) sowie der Eduktchargen und der Vorbehandlung der Edukte untersucht (Kapitel 6.3).

Anschließend wird in Kapitel 7 die Maßstabsvergrößerung vorbereitet, indem Aspekte der Bereiche ENERGIE (Kapitel 7.1) und STOFFE (Kapitel 7.2) untersucht werden. Während im Bereich der Energie WÄRMETÖNUNGEN der chemischen Reaktionen analysiert werden, werden im Bereich der Stoffe KONZENTRATIONEN (Kapitel 7.2.1) und LÖSEMittel variiert (Kapitel 7.2.2).

Abschließend wird in Kapitel 8 ein Prozess im GRÖßEREN MASSSTAB entwickelt. Anhand von Vorversuchen (Kapitel 8.1) werden die Herausforderungen der Maßstabsvergrößerung diskutiert (Kapitel 8.2). Anschließend werden auf Grundlage der technischen Grundoperationen (Kapitel 8.3) verschiedene Geräte evaluiert (Kapitel 8.4) und mehrere Prozessvarianten entworfen und bewertet (Kapitel 8.5). Schließlich wird ein Laborreaktor skizziert und die Maßstabsvergrößerung (Kapitel 8.6) gestaltet.

Kapitel 6

Labormaßstab

Zur Etablierung der Synthese wird zunächst der allgemeine Ablauf der Synthese erläutert. Anschließend wird das Thema der Reproduzierbarkeit betrachtet, indem die Einflüsse der Reihenfolge der Pulverzugabe und der Eduktchargen und Vorbehandlung analysiert werden.

6.1 Ausgangssynthese

Die Ausgangssynthese wurde, wie in Kapitel 4.1 vorgestellt, durchgeführt. Im Folgenden werden die Beobachtungen im Syntheseverlauf beschrieben. Anschließend werden die Zwischenprodukte und Produkte mit den Methoden Röntgenspektroskopie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert.

6.1.1 Syntheseverlauf

Nachdem die pulvrigen Edukte zum THF hinzugegeben wurden, steigt die Temperatur der Suspension deutlich von 27 °C auf 65 °C. Der Temperaturanstieg wird durch eine stark exotherme Reaktion verursacht, die in Kapitel 7.1 weiter untersucht wird. Das Maximum der Temperatur wird nach ca. 3 min erreicht und ein exponentieller Abfall durch Abkühlung über die Kolbenoberfläche erfolgt über die folgenden Stunden. Während des Mischens durchläuft die Suspension Gelb- und Weißfärbungen. Nach dem Mischschritt sedimentiert das Intermediat 1 und lässt sich sowohl über Zentrifugieren als auch Sedimentieren gut abtrennen. Während das feuchte Intermediat 1 noch eine Gelbfärbung ausweisen kann, ist das trockene Intermediat 1 weiß. Das Trocknen führt zu einer Verhärtung des Pulvers, sodass es im Laufe des weiteren Prozesses zerkleinert werden muss. Während des Kristallisierens bei 80 °C und 140 °C sind keine makroskopischen Veränderungen sichtbar.

6.1.2 Charakterisierungen

Die Zwischenprodukte und Produkte wurden mithilfe von XRD, REM und EIS untersucht. Die Beschreibungen der Probenvorbereitung und technische Daten sind in Kapitel 5 zu finden.

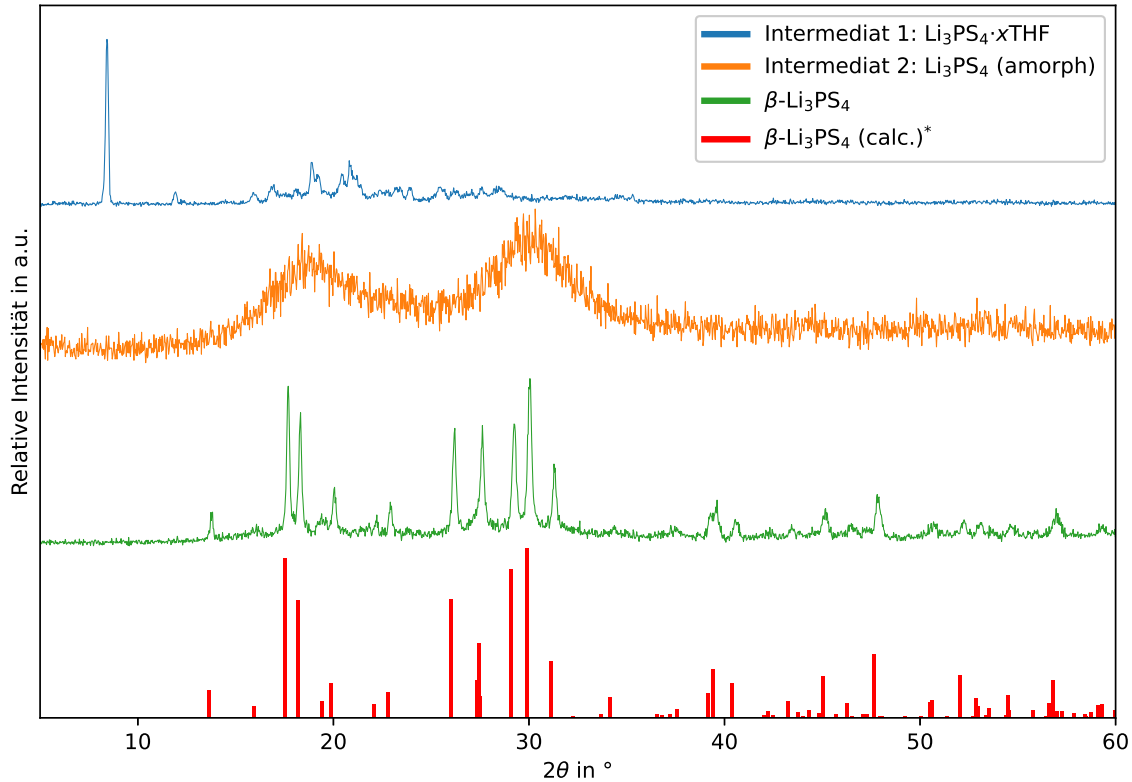


Abbildung 6.1: XRD-Diffraktogramme der Zwischenprodukte und des Syntheseprodukts β -Li₃PS₄ sowie Modell des β -Li₃PS₄. *Quelle: [108].

XRD Die Zwischenprodukte Li₃PS₄ · xTHF (Intermediat 1), amorphes Li₃PS₄ (Intermediat 2) und das Produkt β -Li₃PS₄ wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Die Diffraktogramme sind in Figure 6.1 zu sehen. Intermediat 1 wird nach dem Mischschritt erhalten und wird durch die blaue Kurve dargestellt. Die Messung zeigt wie in der Literatur beschrieben einen großen Reflex bei $2\theta \approx 8,4^\circ$ und einige weitere kleinere Reflexe [42, 77]. Die orange Linie zeigt die XRD Daten des Intermediats 2, welches nach dem Ausheizen bei 80 °C erhalten wird. Es handelt sich um amorphes Li₃PS₄, welches zwei breite Schultern um 18° 2θ und 30° 2θ und keine scharfen Reflexe im XRD-Diffraktogramm zeigt. Die Daten des Endprodukts β -Li₃PS₄, welches nach dem Kristallisieren bei 140 °C erhalten wird, sind durch die grüne Kurve dargestellt. Alle Reflexe können der Phase β -Li₃PS₄ durch Vergleich mit berechneten Daten (rote Linien) zugeordnet werden. Dafür wurden Strukturdaten von Stöffler *et al.* [108] zur Berechnung verwendet. Insgesamt zeigen die XRD-Diffraktogramme eine gute Übereinstimmung mit früherer Literatur [42, 108]. Damit ist die Syntheseroutine geeignet um β -Li₃PS₄ und die Zwischenprodukte zu produzieren.

REM Zur Charakterisierung der Partikelgrößen und Morphologie wurde das Syntheseprodukt mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Im Folgenden werden Bezeichnungen für Partikel, wie in Kapitel A.3 festgelegt, verwendet. Durch das Trocknen verhärtet das Produkt und wird daher anschließend mit einem Mörser zerkleinert. REM-Untersuchungen zeigten,

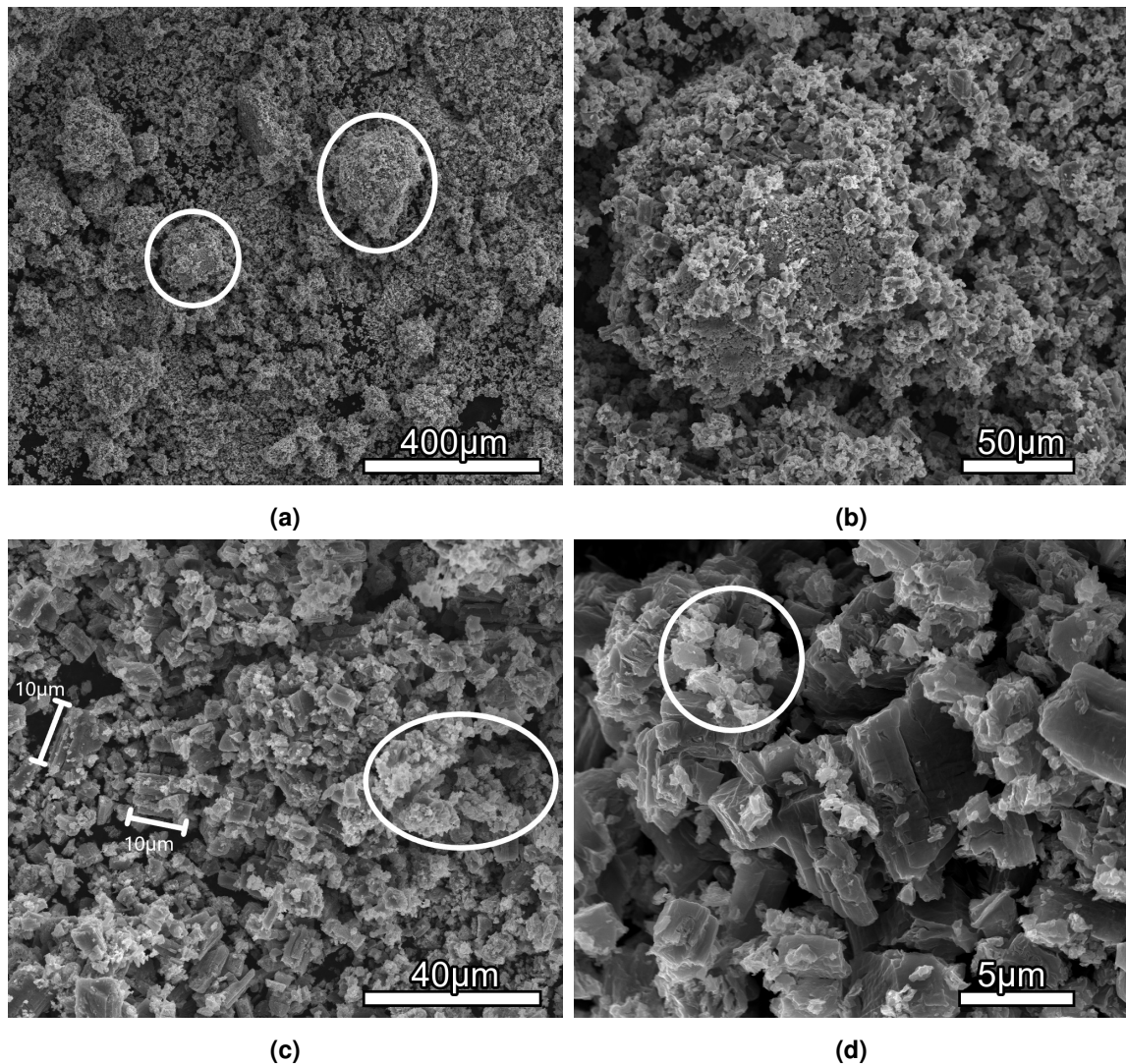


Abbildung 6.2: SE-REM-Aufnahmen des Syntheseprodukts β - Li_3PS_4 in unterschiedlichen Vergrößerungen. (a) 100x (b) 500x (c) 1000x (d) 5000x

dass die Zerkleinerung keinen Einfluss auf die Gestalt der Primärpartikel hat (vgl. Figure A.3). Das Pulver weist nach dem Zerkleinern mit dem Mörser Agglomerate auf, welche in den REM-Aufnahmen zu sehen sind (Figure 6.2a). Bei näherer Betrachtung wird deutlich, dass diese Agglomerate aus vielen kleineren Primärpartikeln bestehen (Figure 6.2b). Weitere Vergrößerung lässt die Abschätzung der Primärpartikelgröße zu: Die größten Partikel haben eine Größe von $l \approx 10 \mu\text{m}$ während auch Partikel im Nanometerbereich sichtbar werden (Abbildungen 6.2c und 6.2d, eingekreist).

Die Morphologie ähnelt den in der Literatur beschriebenen blockartigen Partikel. Eine nanoporöse Oberfläche, wie von Liu *et al.* [42] und Marchini *et al.* [65] beschrieben, ist nicht sichtbar. Diese entsteht bei der Entfernung des Lösemittels bei der Wärmebehandlung. Dabei wurden hohe spezifische Oberflächen von $>15 \text{ m}^2/\text{g}$ mittels BET-Messung¹ gemessen [42, 65]. Liu *et*

¹Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen mittels Gasadsorption

al. [42] vermuteten, dass die nanoporöse Oberfläche Ursache für die verbesserte ionische Leitfähigkeit ($\sim 10^{-4}$ S/cm bei 25 °C) gegenüber den extrapolierten Werten ($\sim 10^{-7}$ S/cm bei 25 °C) sei (vgl. Kapitel 2.2). Stöffler *et al.* [57] untersuchten die Oberfläche einer amorphen und einer kristallisierten Probe, welche durch Kugelmahlung hergestellt wurden. Dabei konnte für beide Proben nur eine geringe spezifische Oberfläche von $2 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt werden. Beide Proben zeigten jedoch eine gute Leitfähigkeit von $1,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm, sodass gefolgert wurde, dass entgegen der Annahme von Liu *et al.* die nanoporöse Oberfläche für eine gute ionische Leitfähigkeit nicht nötig ist.

EIS Die Impedanzmessung zeigt das typische Signal eines sulfidischen ionischen Leiters, der zwischen zwei blockierenden Elektroden positioniert wird, bestehend aus einem Halbkreis und einer Gerade im Nyquistplot (vgl. Kapitel 2.4). Die gemessenen Daten und die Regression sind für eine Tablette exemplarisch in Figure 6.3a gezeigt. Zur Auswertung wurde ein Ersatzschaltbild verwendet, welches aus einem Widerstand R_{b+gb} , der mit einem Constant Phase-Element (CP-Element) CPE_{b+gb} parallel geschaltet wurde, und einem weiteren CP-Element $CPE_{electrode}$ in Reihe besteht. In Figure 6.3b ist das Ersatzschaltbild illustriert. Eine getrennte Bestimmung der Beiträge des Bulks und der Korngrenzen ist aufgrund der starken Überlappung der Halbkreise nicht möglich (vgl. Kapitel 2.4). Daher werden die Beiträge des Bulks (b) und der Korngrenzen (gb, von *engl.* grain boundary) zusammengefasst. Der Widerstand R_{b+gb} in Parallel-

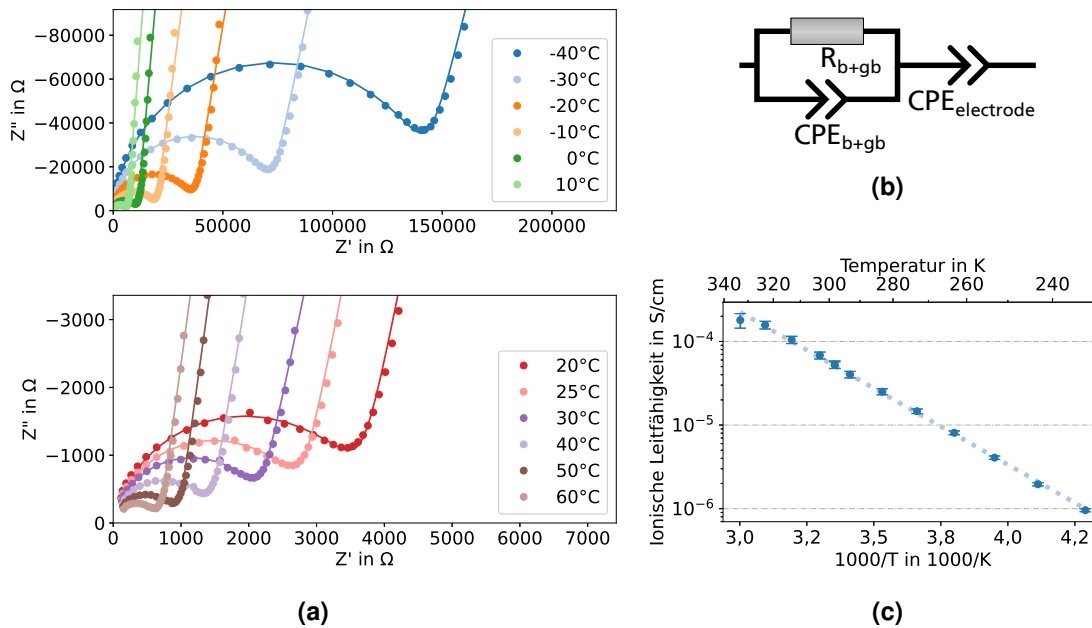


Abbildung 6.3: Elektrochemische Impedanzspektroskopie des Produkts der Ausgangssynthese. (a) Nyquistplots der temperaturabhängigen elektrochemischen Impedanzmessung einer Tablette des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ und Regression. Der Plot wurde zur Verbesserung der Übersichtlichkeit in zwei verschiedene Temperaturbereiche aufgeteilt. (b) Für die Regression verwendetes Ersatzschaltbild. Die Beschreibung des Ersatzschaltbildes erfolgt im Fließtext. (c) Temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ im Arrheniusplot dargestellt.

schaltung mit dem CP-Element CPE_{b+gb} repräsentiert den Widerstand und das kapazitive Ver-

halten innerhalb des Festkörperelektrolyten. Das CP-Element $CPE_{\text{electrode}}$ modelliert das kapazitive Verhalten der elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode [80].

Die ionische Leitfähigkeit wird aus den ermittelten Widerständen anhand der Höhe und des Durchmessers der Tabletten nach Equation (2.8) berechnet. In Figure 6.3c ist die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit von drei Tabletten des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ gezeigt. Bei 25 °C wird eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} = 0,60 \pm 0,03 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ erreicht. Dieser Wert ist etwas geringer als Werte aus der Literatur [42, 75] und könnte durch die geringere Tablettendichte, im Vergleich zur Literatur, verursacht sein. Hier wurde durch uni-axiales Pressen bei Umgebungstemperatur eine Tablettendichte von $\rho = 79 \pm 1 \%$ im Vergleich zum Einkristall² erreicht, während Liu *et al.* [42] eine Dichte von 95 % nennen. Die aus der Steigung des Arrheniusplots berechnete Aktivierungsenergie liegt bei $E_A = 0,390 \pm 0,006 \text{ eV}$. Dieser Wert ist ebenfalls ähnlich zu dem berichteten Wert von Liu *et al.* (0,356 eV) [42].

6.2 Variation der Reihenfolge der Pulverzugabe (Px-Reihe)

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, wurde die Reihenfolge der Zugabe der Pulver Li_2S und P_4S_{10} variiert, nachdem in beiden Fällen das Lösemittel THF im Kolben vorgelegt wurde.

6.2.1 Syntheseverlauf

Die Temperaturentwicklung ist in Figure 6.4 gezeigt. Während nach der Zugabe von Li_2S zum THF (Figure 6.4a) keine Temperaturveränderung messbar ist, ist nach der zusätzlichen Zugabe von P_4S_{10} ein starker Temperaturanstieg von 27 °C zu 65 °C sichtbar.

Bei der getauschten Reihenfolge (Figure 6.4b) dagegen, ist schon bei der Zugabe von P_4S_{10} ein kleiner Temperaturanstieg ($\sim 2 \text{ °C}$) sichtbar. Der erste Schritt der Synthese ist der Zerfall

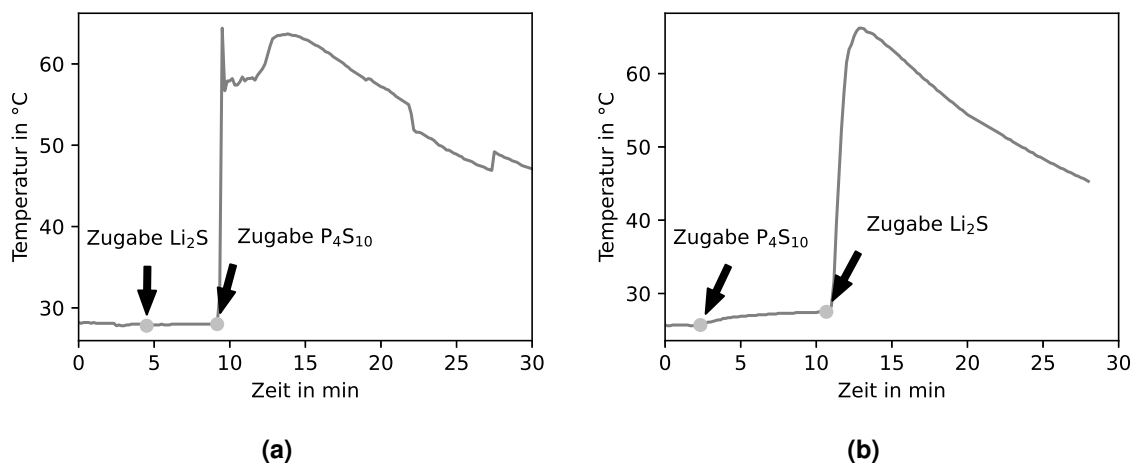


Abbildung 6.4: Temperaturanstieg unter Variation der Zugabe der pulvrigen Edukte.

(a) P1: 1. Li_2S , 2. P_4S_{10} (b) P2: 1. P_4S_{10} , 2. Li_2S

² $\rho = 1,86 \text{ g/cm}^3$, berechnet aus [108]

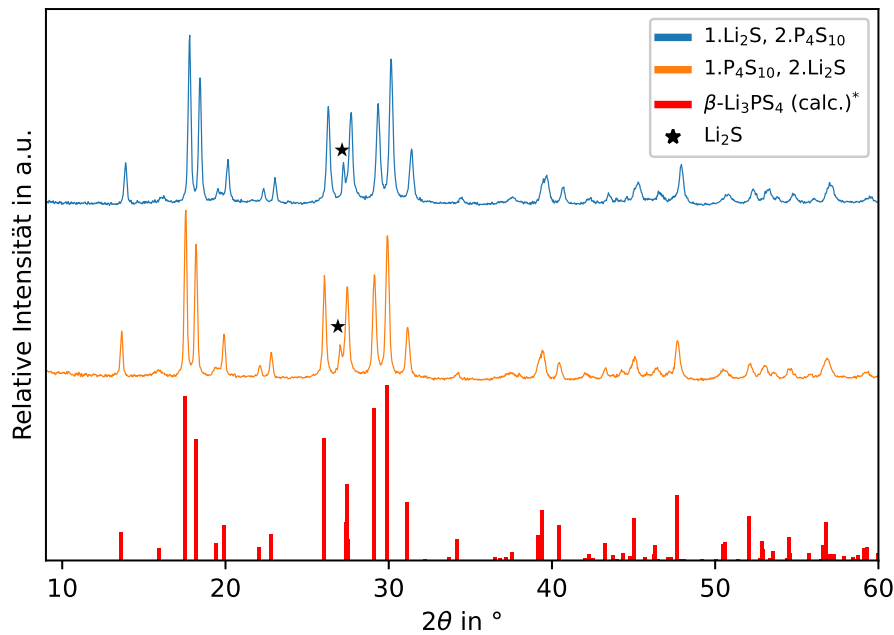


Abbildung 6.5: Röntgendiffraktogramme der Syntheseprodukte unter Variation der Reihenfolge der Zugabe der pulverigen Edukte und Modell des β -Li₃PS₄. *Quelle: [108].

des P₄S₁₀ in zwei Moleküle P₂S₅ (vgl. Kapitel 2.3). Aus dem Temperaturanstieg lässt sich eine exotherme Wärmetönung dieses Zerfalls schließen. Der starke Temperaturanstieg von 28 °C zu 66 °C erfolgt dann nach der zusätzlichen Zugabe des Li₂S. In Kapitel 7.1 wird die entstehende Wärmemenge während des Mischschritts mit $\Delta H_R = -889 \text{ J/g}$ bestimmt.

Durch die starke Wärmetönung der Synthese kam es in beiden Synthesen zum Absetzen und Versintern des P₄S₁₀ an der Gefäßinnenseite. Dieses wurde mit einem Spatel abgelöst.

6.2.2 Charakterisierung

XRD Die Syntheseprodukte wurden mittels XRD untersucht. In Figure 6.5 sind die Diffraktogramme der beiden Synthesen gezeigt. Gegenüber der Ausgangssynthese ist in beiden Synthesen ein zusätzlicher Reflex bei ca. 27° 2θ sichtbar, der dem Edukt Li₂S zugeordnet wird und auf eine unvollständige Umsetzung der Synthese hinweist. Die übrigen Reflexe und Intensitäten werden dem β-Li₃PS₄ zugeordnet und stimmen miteinander und mit der Literatur überein [108]. Der Li₂S-Gehalt N_{Px} der beiden Proben liegt jeweils bei $N_{P1} = 4,7\%$ und $N_{P2} = 5,2\%$. Rückstände des Edukts P₄S₁₀ sind im Diffraktogramm nicht zu sehen. Die unvollständige Umsetzung wird auf die schlechte Durchmischung mit dem Magnetrührer in Kombination mit dem Versintern des Edukts P₄S₁₀ an der Gefäßinnenseite zurückgeführt. Die hohen Temperaturen, welche zur Ablagerung der Edukte geführt haben, können auch zu Nebenreaktionen geführt haben (vgl. Kapitel 3.2), sodass Reaktanden nicht mehr zur Verfügung standen und die Stöchiometrie verfälscht wurde.

Die XRD Untersuchung zeigt, dass unter Varianz der Reihenfolge der Pulverzugabe die angestrebte Phase synthetisiert werden kann. Eine unvollständige Umsetzung wird im XRD-Diffraktogramm durch die Präsenz von Li₂S sichtbar.

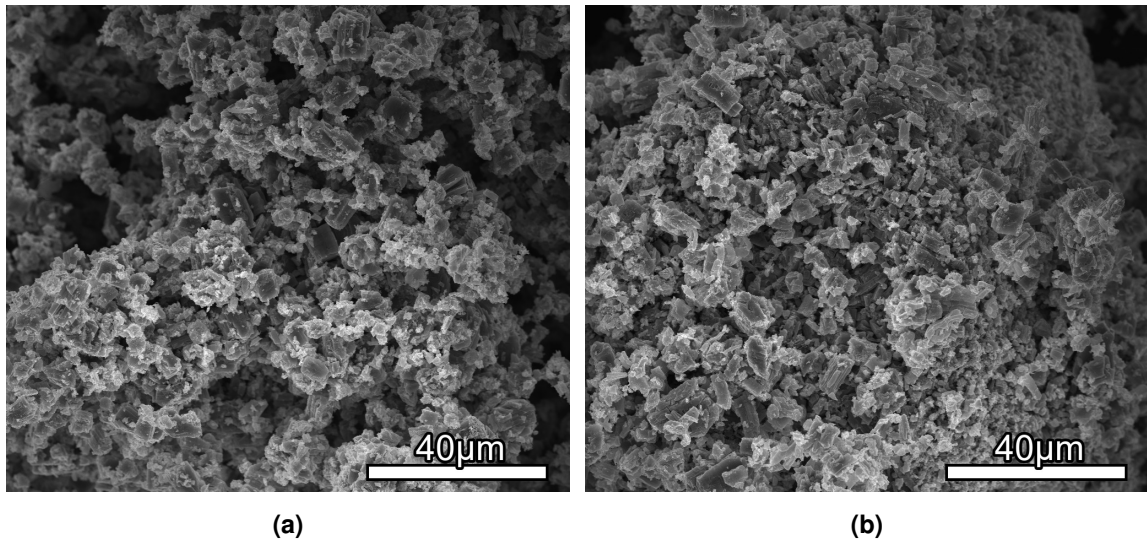


Abbildung 6.6: SE-REM-Aufnahmen der Syntheseprodukte unter Variation der Reihenfolge der Zugabe der pulverigen Edukte. (a) P1: 1. Li_2S , 2. P_4S_{10} (b) P2: 1. P_4S_{10} , 2. Li_2S

REM Figure 6.6a und 6.6b zeigen die REM-Aufnahmen des Syntheseprodukts unter Variation der Reihenfolge der Pulverzugabe. Die Morphologie und Partikelgrößenverteilung sind ähnlich zueinander und zur Ausgangssynthese (vgl. Kapitel 6.1.2). Damit ist im REM kein Einfluss der Reihenfolge der Pulverzugabe auf das Syntheseprodukt sichtbar.

Fazit Durch die Variation der Reihenfolge der Pulverzugabe zeigt sich ein Einfluss auf die Wärmeentwicklung. Während durch die Zugabe des Li_2S keine Wärme frei wird, steigt die Temperatur durch die isolierte Zugabe von P_4S_{10} etwas (2 °C) an. Ein starker Temperaturanstieg ($\sim 40\text{ °C}$) wurde in beiden Fällen erst sichtbar, als beide Pulver hinzugefügt wurden. Die starke exotherme Wärmetönung zeigt sich schon im Labormaßstab als herausfordernd, da es zum Versintern des Edukts P_4S_{10} an der Gefäßinnenseite kam. In Vorbereitung auf die Maßstabsvergrößerung wird die Wärmeentwicklung in Kapitel 7.1 untersucht.

Zur Untersuchung des Syntheseerfolgs wurden die Syntheseprodukte mittels XRD und REM charakterisiert. Die XRD-Untersuchung zeigte, dass die Phase $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ mit beiden Pulverreihenfolgen synthetisiert werden kann. In beiden Synthesen wurde weiterhin die unvollständige Umsetzung anhand von Li_2S -Resten im XRD sichtbar. Diese wurde auf die Kombination einer nicht ausreichenden Mischung durch den Magnetrührer mit dem Versintern des Edukts P_4S_{10} während der exothermen Reaktion zurückgeführt. Dies zeigt, dass eine gute Durchmischung während der exothermen Reaktion für die vollständige Umsetzung notwendig ist.

Im REM waren keine Unterschiede zwischen den Synthesen unter Varianz der Pulverzugabe sichtbar.

Insgesamt zeigt sich kein Einfluss der Reihenfolge der Pulverzugabe auf das Produkt, jedoch können einige Hinweise für die Maßstabsvergrößerung gewonnen werden. So wurde die Notwendigkeit der guten Durchmischung anhand der Ablagerung des Edukts P_4S_{10} an der Gefäßinnenseite und der unvollständigen Umsetzung sichtbar. Weiterhin eröffnet die Unabhängig-

keit der Produkte von der Reihenfolge der Pulverzugabe Flexibilität in der Prozessgestaltung. So kann in der Prozessgestaltung frei gewählt werden, welches Pulver zuerst hinzugegeben werden kann. Da die Reihenfolge der Pulverzugabe keinen Einfluss auf das Syntheseprodukt hat, können die Pulver auch vorgemischt und gemeinsam hinzugegeben werden. Hinsichtlich der Maßstabsvergrößerung ist dies vorteilhaft, da so das stöchiometrische Verhältnis auch bei Masseverlusten durch Überförungsprozesse erhalten bleibt.

6.3 Variation der Eduktchargen und Vorbehandlung (Ex-Reihe)

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit unter Variation der Eduktchargen und der Notwendigkeit der Vorbehandlung wird eine Versuchsreihe unter Variation der Eduktchargen durchgeführt. Experimentelle Daten sind in Kapitel 4.3 zu finden. Die Variationen der Edukte und Rührzeiten können Table 6.1 entnommen werden. Die Vorbehandlung bei 120 °C der Edukte ist durch „_120“ kenntlich gemacht.

Bei der Durchführung der Synthesen zeigt sich ein deutlicher Einfluss des nicht ausgeheizten Edukts Li_2S auf den Syntheseverlauf (vgl. Kapitel 6.3.2). Die Verwendung des nicht ausgeheizten Edukts P_4S_{10} zeigt dagegen keinen Einfluss auf die Synthese. Daher wird im Folgenden zunächst das Edukt Li_2S eingehend untersucht um die Veränderung durch das Ausheizen aufzuklären. Anschließend werden die Beobachtungen und Ergebnisse der Synthesen unter Variation der Eduktchargen und der Vorbehandlung diskutiert.

6.3.1 Untersuchung des Edukts Li_2S

Für die Arbeiten an der Synthese werden jeweils zwei Chargen der Edukte Lithiumsulfid und Phosphorpentasulfid untersucht. Das Ausheizen der Edukte wurde bei 120 °C durchgeführt. Fotos des Edukts Li_2S sind in Figure 6.7 zu sehen. Aufgrund der Abhängigkeit der wahrgenommenen Farbe auf Fotos von den Lichtverhältnissen tritt die Probe in den Abbildungen „ Li_2S , Batch 2, unbehandelt“ doppelt auf. Die Abbildungen 6.7a und 6.7b zeigen Ausschnitte eines größeren Fotos und wurden somit bei gleichen Lichtverhältnissen aufgenommen. Figure 6.7c zeigt die Proben „ Li_2S , Batch 2, unbehandelt“ und „ausgeheizt“ im direkten Vergleich. Im Vergleich der Abbildungen 6.7a, 6.7b und 6.7c fällt auf, dass das unbehandelte Li_2S eine leichte Gelbfärbung aufweist, die nach dem Ausheizen nicht mehr sichtbar ist. Die Konsistenz aller drei Proben ist pudrig und agglomerierend.

XRD In Figure 6.8 sind die Röntgendiffraktogramme verschiedener Proben des Lithiumsulfids und die aus Kristallstrukturdaten berechneten Reflexe gezeigt. Es sind keine Abweichungen zwischen den Chargen und durch das Ausheizen sichtbar. Alle Reflexe können der Phase des Li_2S zugeordnet werden.

REM In Figure 6.9 sind REM-Aufnahmen des Edukts Li_2S zu sehen. Alle Proben zeigen einzelne größere Partikel bis 50 μm und zudem sehr feines Material. Figure 6.9a zeigt eine Aufnahme mit einem SE-REM und die anderen beiden Abbildungen BSE-REM Untersuchungen. Je

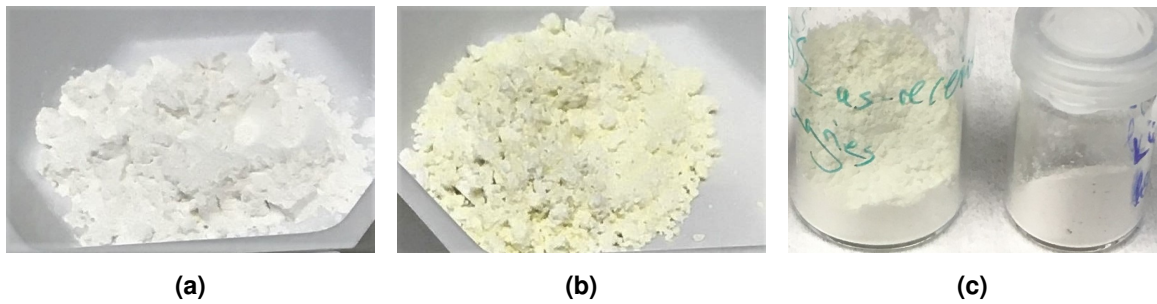


Abbildung 6.7: Fotos des Edukts Lithiumsulfid. (a) Li_2S , Batch 1, ausgeheizt, (b) Li_2S , Batch 2, unbehandelt und (c) Li_2S , Batch 2, unbehandelt (links) und ausgeheizt (rechts).

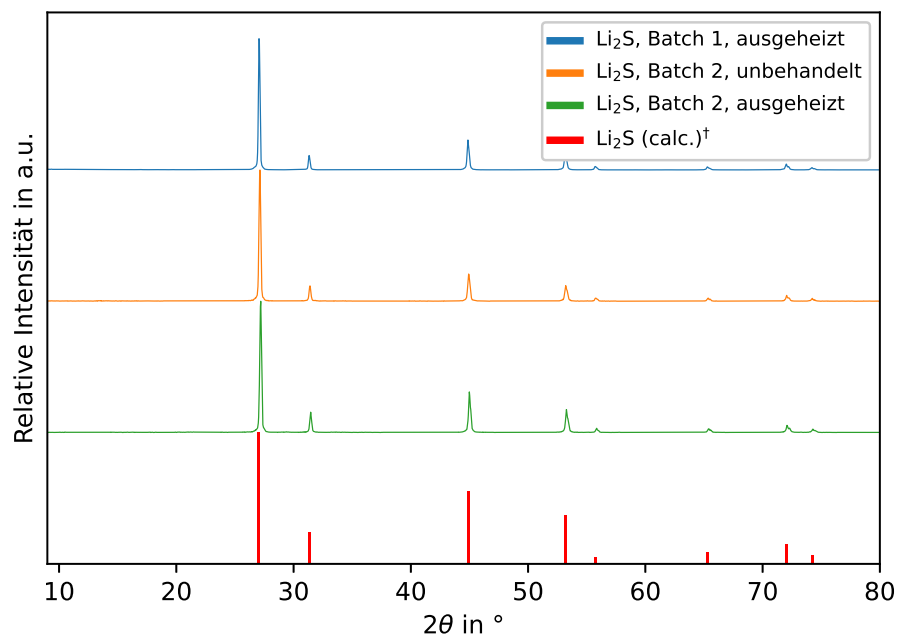


Abbildung 6.8: XRD-Diffraktogramme des Syntheseeduktes Li_2S unter Variation der Charge und der Vorbehandlung. †Quelle: [109].

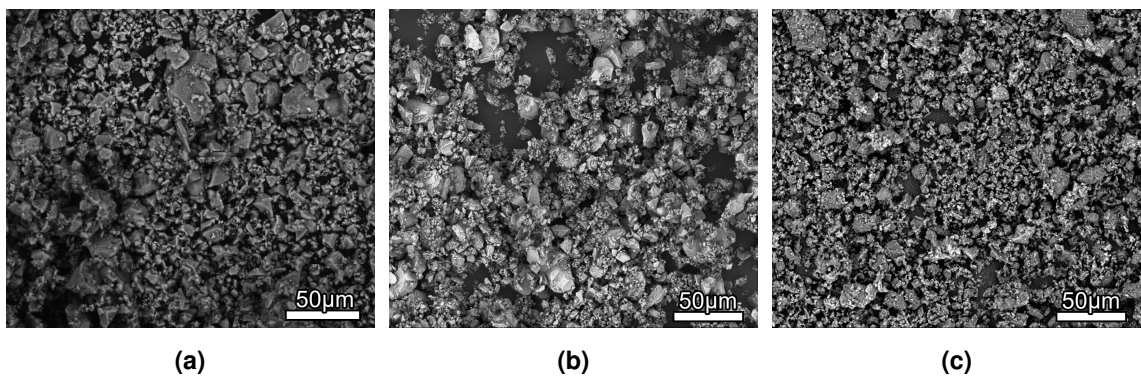


Abbildung 6.9: SE/BSE-REM-Aufnahmen der Edukte Li_2S . (a) Li_2S , Batch 1, ausgeheizt, (SE) (b) Li_2S , Batch 2, unbehandelt (BSE) und (c) Li_2S , Batch 2, ausgeheizt (BSE).

nach Detektionsmethode kann die Oberfläche der Probe unterschiedliche Kontraste und Texturen aufweisen, wodurch ihr Aussehen leicht verändert erscheint. Aus den REM-Aufnahmen lässt sich kein Unterschied zwischen den Chargen oder durch das Ausheizen entnehmen.

STA und MS Die Proben des zweiten Batches Li_2S wurden zusätzlich durch simultane thermogravimetrische Analyse und Massenspektrometrie untersucht (vgl. Kapitel 5.4.2). Die Ergebnisse der STA sind im oberen Teil der Figure 6.10 gezeigt und beinhalten die simultane Messung des Wärmeflusses (DSC) und der Masseveränderung (TG). Die TG-Daten zeigen eine Gesamtmassenänderung von $-0,06\%$ in der zuvor ausgeheizten Probe, während in der unbehandelten Probe ein deutlich höherer Masseverlust von insgesamt $-0,74\%$ zu erkennen ist. Dieser setzt ab ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$ ein und findet während des restlichen Temperaturprogramms kontinuierlich statt.

Die DSC-Daten zeigen in beiden Proben ein endothermes Signal zwischen $35\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$, welches ein Artefakt des Aufheizvorgangs des Kalorimeters ist. Die zuvor ausgeheizte Probe zeigt keine weiteren Signale. Die unbehandelte Probe weist eine endotherme Schulter zwischen 90 und $140\text{ }^\circ\text{C}$ auf und ein weiteres endothermes Signal um $210\text{ }^\circ\text{C}$. Daraus folgt, dass während des Ausheizens Veränderungen in der zuvor unbehandelten Probe stattfinden.

Der mittlere und untere Teil der Figure 6.10 zeigen ausgewählte Signale der Massenspektrometrie. In der zuvor ausgeheizten Probe sind keine Signaländerung detektiert worden. In der unbehandelten Probe jedoch ist ab ca. $90\text{ }^\circ\text{C}$ ein Anstieg des Signals von $m/z = 17$ zu erkennen. Zudem sind leichte Anstiege der Signale $m/z = 16$ und $m/z = 18$ sichtbar. Diese Signale werden jeweils OH^- , O_2 und H_2O zugeordnet. Wenn vornehmlich Wasser in der Probe wäre, würde der Ausschlag $m/z = 18$ deutlich stärker ausgeprägt sein als $m/z = 17$ (vgl. Table A.2). Somit wird hauptsächlich OH^- aus der Probe frei. Weiterhin ist keine Freisetzung von Schwefel sichtbar ($m/z = 32$).

In der zuvor nicht ausgeheizten Probe treten die Signaländerungen der Massenspektroskopie gemeinsam mit den Signalen der DSC auf. Daraus wird gefolgert, dass beim Ausheizen Veränderungen in der Probe stattfinden bei denen OH^- aus der Probe entfernt wird.

Raman-Spektroskopie Zur tiefer gehenden Untersuchung des Einflusses des Ausheizens wurde das Li_2S mittels Raman untersucht. In Figure 6.11 sind die Ergebnisse der Raman-Untersuchung der zweiten Eduktcharge vor und nach dem Ausheizen im Vergleich zu sehen. Wie in Kapitel 5.5 beschrieben, wies die ausgeheizte Probe einen Drift auf, welcher durch eine lineare Funktion korrigiert wurde. Die breiten Buckel werden dem gleichen Artefakt zugeschrieben und konnten weder durch Veränderung der Messparameter noch durch Korrektur entfernt werden.

In beiden Proben ist ein starkes Signal bei $\sim 372\text{ cm}^{-1}$ und ein kleines Signal bei $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ sichtbar (Figure 6.11a). Diese sind dem charakteristischen Signal von Li_2S zuzuordnen [69, 111]. In der unbehandelten Probe sind weiterhin Signale bei 194 , $455\text{--}460$ und $470\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ erkennbar, welche in der ausgeheizten Probe nicht zu sehen sind (Figure 6.11b). Diese können von verschiedenen polymeren Schwefelspezien (S_μ) verursacht werden [112]. Dabei ist die nähere Zuordnung schwierig, da sich die Signale überlagern [113]. Aufgrund der OH^- -Signale im

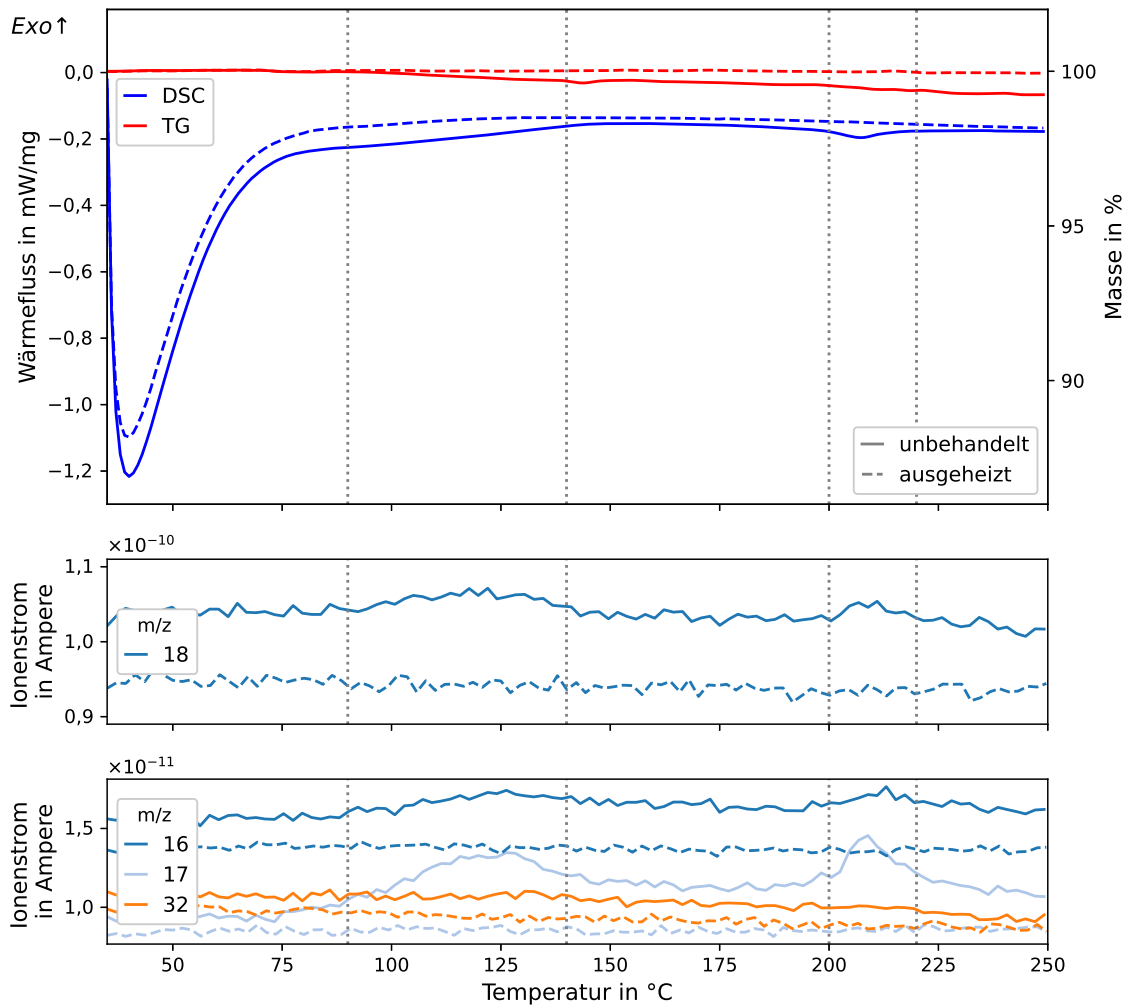


Abbildung 6.10: STA (oben) und Massenspektrometrie (mitte und unten) der unbehandelten und der ausgeheizten Proben des zweiten Batches Li_2S . Die Daten der unbehandelten Probe sind mit durchgezogenen Linien dargestellt und die Daten der zuvor ausgeheizten mit gestrichelten Linien.

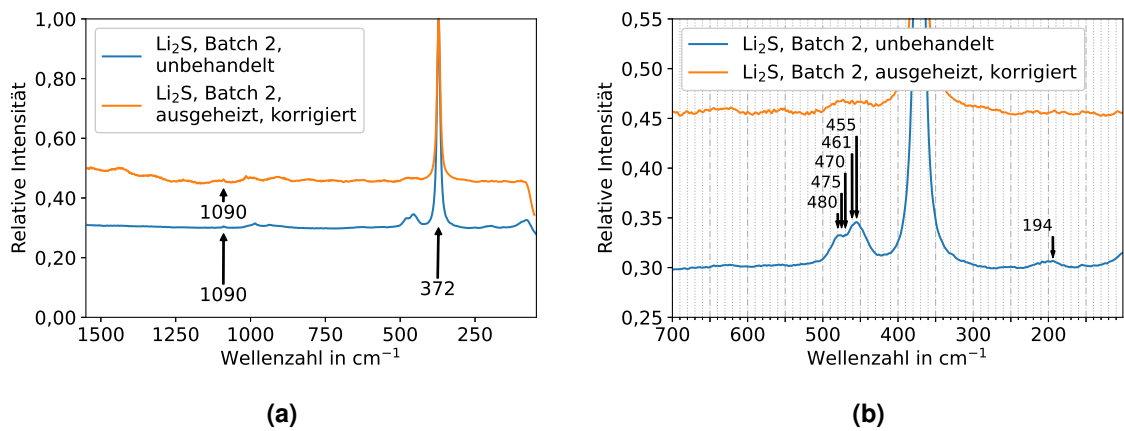


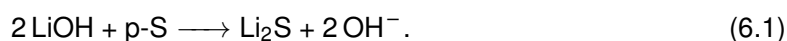
Abbildung 6.11: Ramanmessung des Lithiumsulfids der zweiten Eduktcharge vor und nach dem Ausheizen. Der Drift des Signals der ausgeheizten Probe wurde wie in Kapitel 5.5 beschrieben korrigiert.

MS ist ein kleiner Anteil LiOH denkbar. LiOH zeigt in der Literatur ein Spektrum mit Signalen bei 1090 cm^{-1} mit einer relativen Intensität von 100 %, bei 192 cm^{-1} mit einer relativen Intensität von 65 % und bei 328 cm^{-1} mit einer relativen Intensität von 30 % [114]. In der unbehandelten Probe des Li_2S wird das stärkste Signal bei 1090 cm^{-1} von dem Signalen des Li_2S überlagert. Das mittelstarke Signal bei 192 cm^{-1} ist in der unbehandelten Probe jedoch sichtbar, während das schwächste Signal bei 328 cm^{-1} in der Schulter des Signals von Li_2S nur vermutet werden kann.

Folgende Komponenten können ausgeschlossen werden: kommerzieller Schwefel (220 cm^{-1} [115]), LiO_2 (529 cm^{-1} [116]) und Li_2O_2 (258 cm^{-1} und 790 cm^{-1} [116]).

Die Untersuchungen mittels Raman weisen damit auf das Vorliegen von polymerem Schwefel S_μ und LiOH in der unbehandelten Probe hin.

Diskussion Während durch die Untersuchungen mittels XRD und REM keine Unterschiede zwischen den Chargen und durch die Vorbehandlung feststellbar sind, werden Veränderungen durch das Ausheizen mithilfe von STA und Raman sichtbar. Die STA Ergebnisse zeigen einen Masseverlust, der in der Massenspektrometrie mit $m/z = 17$ sichtbar ist, während kein Schwefel detektiert wird. Unter Berücksichtigung der Raman-Ergebnisse lässt sich auf das Vorliegen von LiOH und polymerem Schwefel in der nicht ausgeheizten Probe schließen. Diese Beobachtungen führen zu folgender Reaktionsgleichung³:



Diese Reaktion mit polymerem Schwefel kann als möglich angenommen werden, da sich in der Literatur ähnliche Reaktionen finden, bei denen LiOH als Edukt verwendet wird, um Li_2S zu bilden. Ein Beispiel ist die Bildung von Li_2S aus der Reaktion von LiOH mit H_2S unter Entwicklung von H_2O [117]. Weiterhin wurde berichtet, dass Li_2S auch durch Reaktion von LiOH mit Schwefel und einem H-Lieferanten in einem Plasmareaktor hergestellt werden kann [118]. Das LiOH in der Probe könnte durch Exposition des Eduktes an feuchter Luft entstanden sein.

6.3.2 Syntheseverlauf

Die Synthesen werden wie in Kapitel 4.3 und Table 6.1 beschrieben durchgeführt. Die erste Auffälligkeit der Variation wird während des Mischschritts deutlich. Während die Synthesen mit ausgeheiztem Li_2S (*E1*, *E2* und *E5*) nach wenigen Stunden eine Sedimentation mit starker Gelbfärbung des Lösemittels zeigen, bildet sich bei den anderen Synthesen (*E3*, *E4* und *E6*) eine stabile weiße Suspension. Bei Vergleich der Rührzeiten der Synthesen *E3* und *E4* wird deutlich, dass auch eine verlängerte Rührdauer bei dem nicht ausgeheizten Li_2S nicht zur Phasentrennung führt, während bei *E1* der Farbumschlag schon nach 2 h zu beobachten ist.

Im Fall der Phasentrennung wird die überstehende Flüssigkeit abgetrennt und der Rückstand getrocknet. Bei den anderen Synthesen wird diese ohne Abtrennung des Lösemittels getrocknet. Das getrocknete Pulver weist in allen Fällen keine Färbung mehr auf.

³Ein Ladungsausgleich ist für den Entwurf dieser Reaktionsgleichung nicht möglich, da die Zustände der polymeren Schwefelspezies unbekannt sind.

Tabelle 6.1: Übersicht der Parameter, Beobachtungen und Ergebnisse der Synthese unter Variation der Eduktchargen. Das Ausheizen der Edukte ist durch „_120“ kenntlich gemacht.

Synthese #	Probenbezeichnung		Rührdauer (in h)	Farbumschlag + Sedimentation	Li ₂ S-Gehalt (in %)
	Li ₂ S	P ₄ S ₁₀			
E1	1_120	1_120	2	ja	23,6
E2	2_120	2_120	3	ja	18,6
E3	2	2	2,5	nein	6,9
E4	2	2	5,5	nein	0
E5	1_120	2	3,5	ja	24,9
E6	2	1_120	3,5	nein	3,5

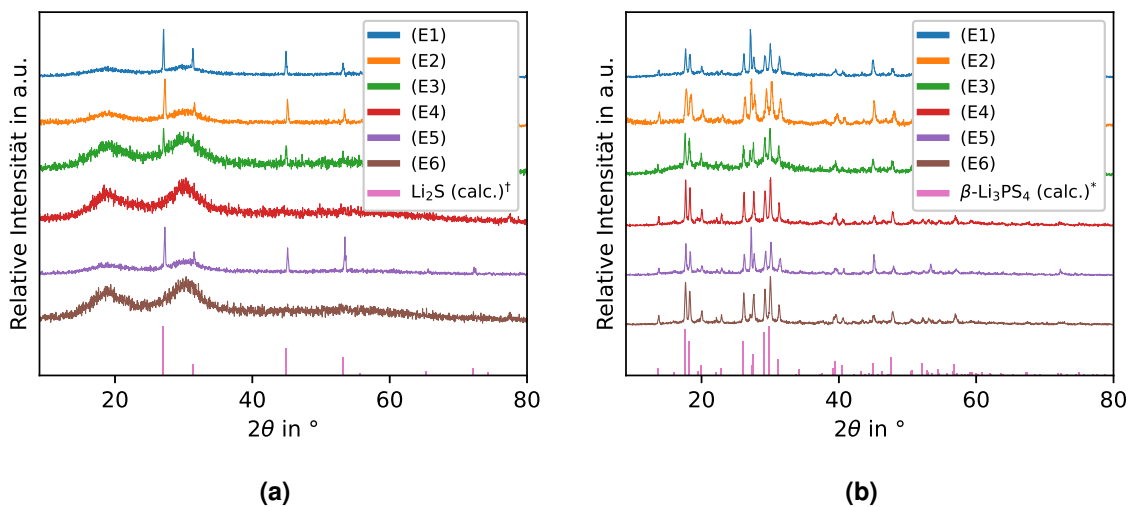


Abbildung 6.12: Röntgendiffraktogramme unter Variation der Eduktchargen. (a) Amorphes Synthesewischenprodukt nach dem Ausheizen bei 80 °C und Modell des Li₂S. [†]Quelle: [109] (b) Syntheseprodukt nach dem Kristallisieren bei 140 °C und Modell des β-Li₃PS₄. ^{*}Quelle: [108]

6.3.3 Charakterisierung der Syntheseprodukte

XRD In Figure 6.12 sind die Röntgendiffraktogramme der Zwischenprodukte (a) nach dem Ausheizen bei 80 °C und der Syntheseprodukte (b) nach dem Kristallisieren bei 140 °C gezeigt. Das amorphe Intermediat 2 zeigt im XRD keine scharfen Reflexe. Daher treten andere kristalline Phasen sehr gut hervor. In Figure 6.12a sind zusätzliche Reflexe sichtbar, die dem Edukt Li₂S zugeordnet werden und auf eine unvollständige Umsetzung der Synthese hinweisen. In Figure 6.12b sind die Syntheseprodukte nach dem Kristallisieren gezeigt. Das Produkt β-Li₃PS₄ konnte mit allen Kombinationen der Edukte hergestellt werden, jedoch variiert der Phasenanteil des Edukts Li₂S. Mithilfe der RIR-Methode wurden die Li₂S-Anteile bestimmt (Table 6.1). Dabei ist auffällig, dass die Synthesen mit Phasentrennung (E1, E2 und E5) einen deutlich höheren Li₂S-Anteil im Produkt aufweisen als die Synthesen ohne Phasentrennung (E3, E4 und E6). Anteile des Edukts P₄S₁₀ sind, wie auch schon in Kapitel 6.2, in keiner Probe sichtbar. Dies ist

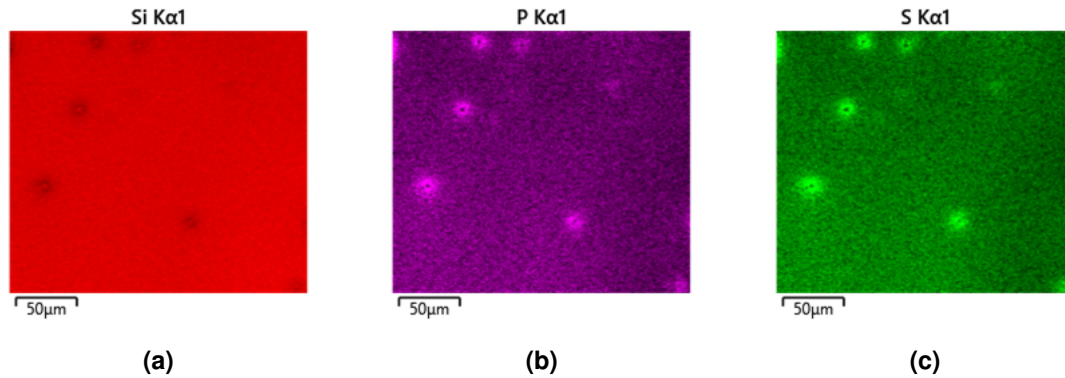


Abbildung 6.13: EDX-Messung des Trockenrückstandes des Überstandes nach der Reaktion von Li_2S und P_4S_{10} in THF und anschließendem Zentrifugieren.

Tabelle 6.2: Anteile der Elemente Phosphor und Schwefel im Rückstand des verdampften Lösemittels nach dem Mischschritt. At% bezeichnet den atomaren Prozentanteil.

Probe	Phosphor in At%	Schwefel in At%
a	3,2	10,1
b	1,8	5,8

im Einklang mit dem Reaktionsmechanismus, nach dem sich das P_4S_{10} im Lösemittel löst (vgl. Kapitel 2.3 und 6.2.1) und wird durch die EDX-Untersuchung des Rückstandes vom Überstand nach der Sedimentation unterstützt.

EDX des Lösemittelrückstands Der Trockenrückstand der überstehenden Flüssigkeit nach der Phasentrennung wurde exemplarisch für zwei Proben (mit a und b bezeichnet) mittels EDX (energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie) untersucht. In Figure 6.13 sind die Ergebnisse für Phosphor, Schwefel und Silizium gezeigt. Als Untergrundmaterial tritt Silizium an den Stellen hervor, an denen wenig Probe ist, und ist nicht sichtbar, wenn viel Probe vorhanden ist (dunkle Stellen in Figure 6.13a). An den Stellen, an denen viel Probe ist (helle Stellen in Figure 6.13b und 6.13c), wird deutlich, dass Phosphor und Schwefel zusammen auftreten. Dabei wurden die Elemente Phosphor und Schwefel in einem Massenverhältnis von ungefähr 1:3 gefunden (vgl. Table 6.2). Das Element Lithium lässt sich mittels EDX nicht nachweisen [110]. Das Verhältnis von $\text{P}:\text{S} = 1:3$ weist auf die Existenz von $(\text{P}_2\text{S}_6)^{2-}$ -Spezies im Lösemittel hin. Dies ist im Einklang mit der Literatur, die diese als Übergangsspezies in der Synthese benennen [58, 61].

REM In Figure 6.14 sind die REM-Aufnahmen der Syntheseprodukte gezeigt. Zwischen den Proben sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. In den Proben mit nicht ausgeheiztem Li_2S der zweiten Eduktcharge (*E3*, *E4* und *E6* mit zugehörigen Abbildungen 6.14c, 6.14d, 6.14f) sind einige etwas länglichere Partikel zu sehen. Da in diesen Proben das Lösemittel nicht abgetrennt werden konnte, wurde das Lösemittel durch die Trocknung bei Raumtemperatur abgetrennt. Dadurch fand die Trennung nur sehr langsam statt. Die Bildung der länglichen Partikel, kann durch die längere Trockenzeit verursacht worden sein, welche zum Kristallwachs-

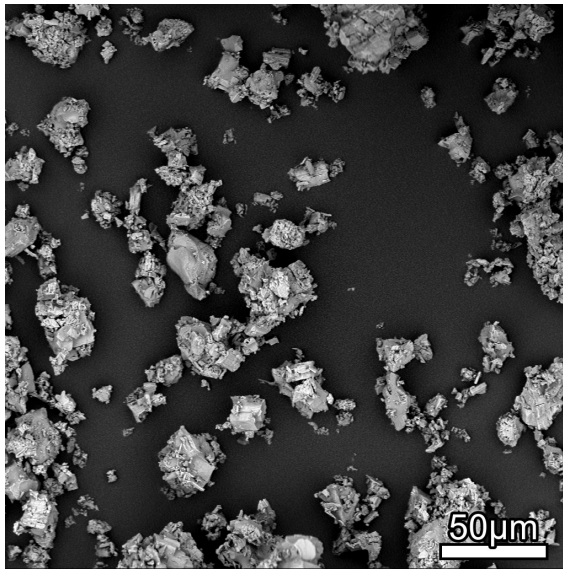
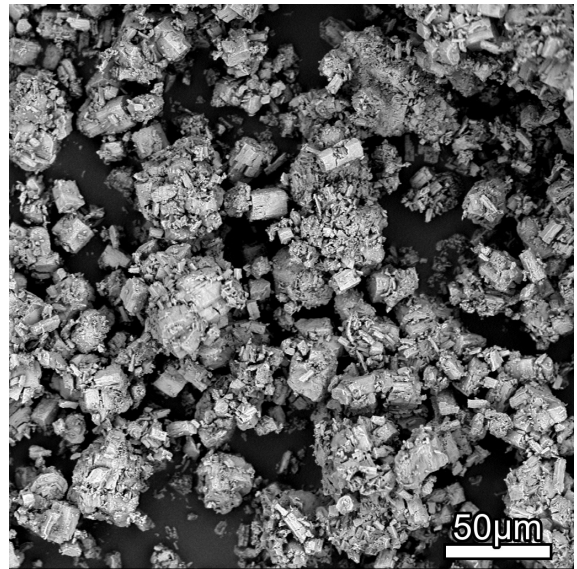
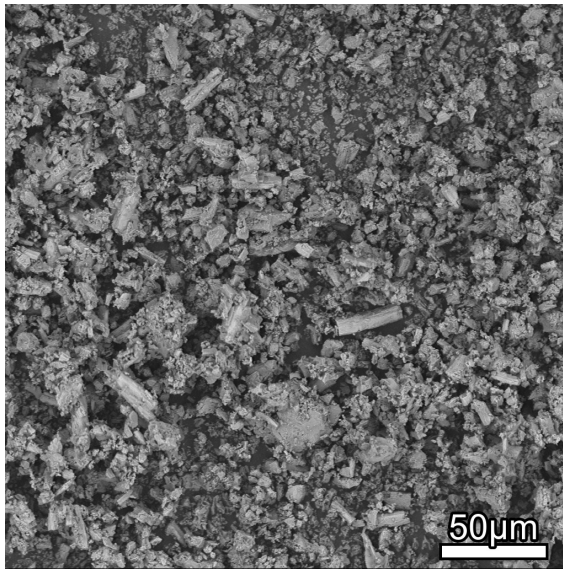
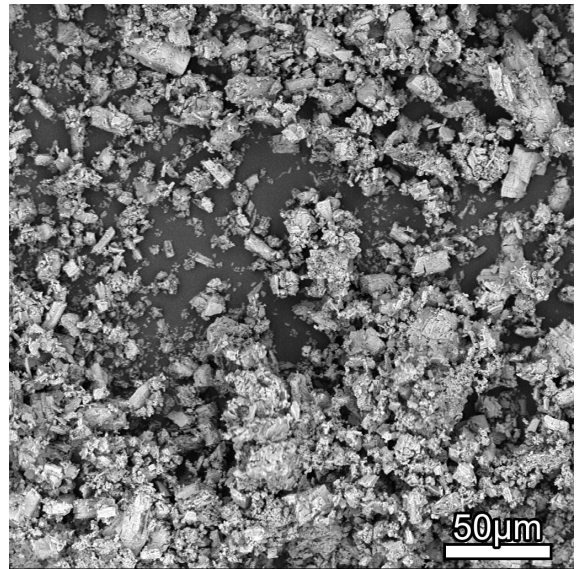
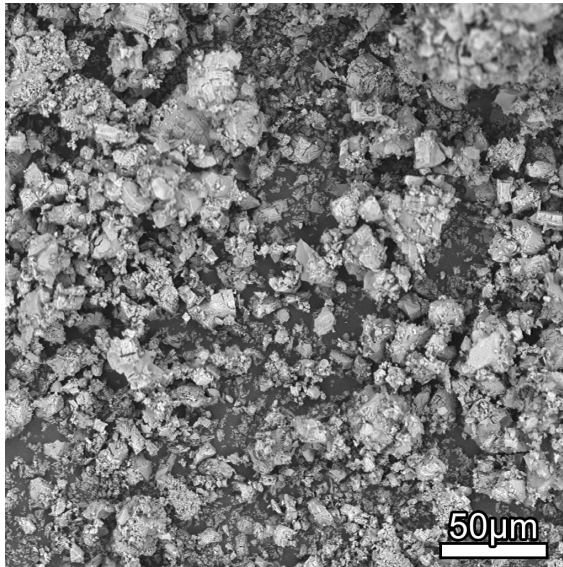
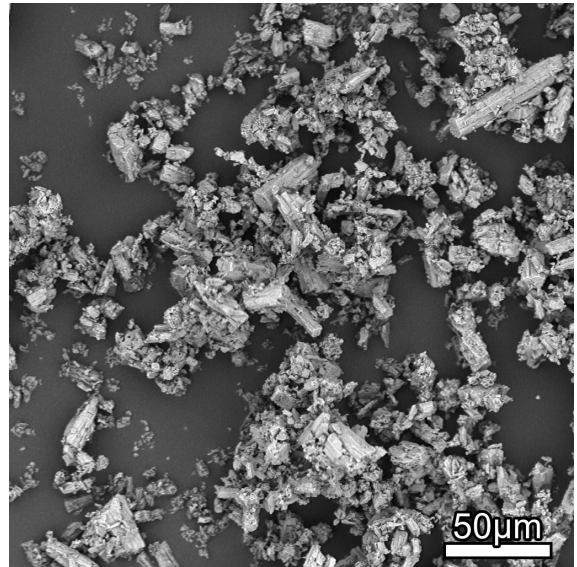
(a) E1: $\text{Li}_2\text{S-1}_{120}$, $\text{P}_4\text{S}_{10-1}_{120}$ (b) E2: $\text{Li}_2\text{S-2}_{120}$, $\text{P}_4\text{S}_{10-2}_{120}$ (c) E3: $\text{Li}_2\text{S-2}$, $\text{P}_4\text{S}_{10-2}$ (d) E4: $\text{Li}_2\text{S-2}$, $\text{P}_4\text{S}_{10-2}$ (e) E5: $\text{Li}_2\text{S-1}_{120}$, $\text{P}_4\text{S}_{10-2}$ (f) E6: $\text{Li}_2\text{S-2}$, $\text{P}_4\text{S}_{10-1}_{120}$

Abbildung 6.14: BSE-REM-Aufnahmen der Syntheseprodukte $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ unter Variation der Eduktchargen.

tum führt (Ostwald-Reifung [119]). Darüber hinaus zeigen alle Proben sehr feines Material und blockartige Partikel. Abgesehen von den durch die langsame Trocknung verursachten größeren Partikeln, sind alle Proben ähnlich zu den vorherigen Untersuchungen (Kapitel 6.1 und 6.2) sowie zur Literatur [42, 65]. Insgesamt wird kein direkter Einfluss der Varianz der Eduktchargen auf die Partikelgestalt sichtbar.

Fazit Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit mit neuen Eduktchargen und der Notwendigkeit der Vorbehandlung wurden Synthesen unter Variation der Eduktchargen und des Ausheizens durchgeführt.

Dabei wurde deutlich, dass Synthesen mit nicht vorbehandeltem Li_2S (*E3*, *E4* und *E6*) nicht sedimentieren, während alle Synthesen mit ausgeheiztem Li_2S einen Farbumschlag mit Sedimentation zeigten. Die Umsetzung der Synthese wurde mittels XRD untersucht. Dabei wurden auch die Phasenanteile des Li_2S bestimmt. Es wurde deutlich, dass mit allen Varianten das Syntheseprodukt $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ synthetisiert werden kann, der Umsetzungsgrad jedoch von der Vorbehandlung des Li_2S abhängt. Synthesen mit nicht ausgeheiztem Li_2S zeigen schon nach wenigen Stunden einen hohen Umsetzungsgrad, während Synthesen mit vorbehandeltem Li_2S noch hohe Anteile Li_2S aufweisen.

Mittels EDX wurde der Rückstand des Überstandes nach der Sedimentation untersucht. Das Verhältnis $\text{P}:\text{S} = 1:3$ weist auf die Präsenz von $(\text{P}_2\text{S}_6)^{2-}$ -Spezies im Lösemittel hin, welche Übergangsspezies in der Synthese sind.

Der Einfluss der Eduktvariation und der Vorbehandlung auf die Partikelgestalt wurde mittels REM untersucht. Hier zeigte sich, dass die verlangsamte Trocknung der nicht sedimentierenden Proben zum erhöhtem Partikelwachstum führt. Abgesehen davon ist kein Einfluss der Eduktchargen auf die Partikelgestalt erkennbar.

Insgesamt zeigt sich kein Einfluss der verschiedenen Eduktchargen auf die Synthese oder auf das Produkt. Jedoch ist ein Einfluss der Vorbehandlung auf die Synthese und die Umsetzung sichtbar. Die Charakterisierung des unbehandelten Li_2S zeigte geringe Anteile von LiOH und S_μ , welche durch die Vorbehandlung, das Ausheizen bei 120 °C , entfernt wurden. Durch diese geringen Anteile von LiOH und S_μ zeigten sich zwei Veränderungen gegenüber den Synthesen mit ausgeheiztem Li_2S . Die Synthesen, in denen das nicht ausgeheizte Li_2S verwendet wurde, zeigen ein schlechtes Sedimentationsverhalten, weisen jedoch nach wenigen Stunden Rührzeit deutlich geringere Anteile des Edukte Li_2S auf. Dies deutet darauf hin, dass die im nicht ausgeheizten Edukt vorhandenen Verunreinigungen p-S und/oder LiOH die Reaktion beschleunigen können. In der Literatur finden sich ähnliche Berichte über die Beschleunigung der Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ durch Zugabe von Schwefel [72] (vgl. Kapitel 2.3) oder auch die Katalyse von normalerweise unter Inertbedingungen durchgeführten Synthesen durch kleinste Mengen Wasser [120]. Diese Ergebnisse können in Bezug auf die Prozessführung genutzt werden und stehen im Spannungsfeld zwischen guter Sedimentation und schneller Umsetzung.

6.4 Ergebnisse des Labormaßstabs

In diesem Kapitel wurden Untersuchungen zur Synthese von β - Li_3PS_4 im Labormaßstab durchgeführt.

Dazu wurde zunächst die Ausgangssynthese mit einer Ansatzgröße von 5 g etabliert. Dabei wurde während des Mischschritts eine starke Wärmefreisetzung gemessen. Anhand von XRD-Untersuchungen wurden die angestrebten Phasen der Zwischenprodukte und des Syntheseprodukts bestätigt. Die Partikelgestalt wurde mit Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurden sowohl Partikel bis 10 μm gefunden als auch Partikel im Nanometerbereich. Die Partikelgestalt ist blockartig. Mit einer maximalen Partikelgröße von unter 10 μm sind die Partikel für die Weiterverarbeitung geeignet (vgl. Kapitel 2.3). Die ionische Leitfähigkeit wurde anhand von EIS untersucht. Dabei zeigte sich die für β - Li_3PS_4 erwartete Leitfähigkeit im Bereich $\sim 10^{-4}$ S/cm (vgl. Kapitel 2.2). Der Wert liegt jedoch etwas unterhalb des Literaturwerts. Dies wurde auf eine geringere Dichte der Presslinge im Vergleich zur Literatur zurückgeführt.

Anschließend wurde die Reihenfolge der Pulverzugabe untersucht. Hier zeigte sich, dass der starke Temperaturanstieg erst durch Zugabe beider Edukte zum Lösemittel erfolgt. Bei der Zugabe von P_4S_{10} war ein kleiner Temperaturanstieg sichtbar, welcher durch die Lösung von P_4S_{10} und die Auflösung der Käfigstruktur in je zwei Moleküle P_2S_5 verursacht wird. Die Zugabe von Li_2S alleine zeigte keinen Temperaturanstieg. Die Variation der Reihenfolge der Pulverzugabe wurde anhand von XRD und REM untersucht und zeigte keinen Einfluss auf die Syntheseprodukte. In der Prozessplanung kann damit die Pulverzugabe flexibel gestaltet werden. In beiden Synthesen wurde eine unvollständige Umsetzung der Edukte anhand von Resten ($\sim 5\%$) des Edukts Li_2S sichtbar, welche auf eine unzureichende Durchmischung in Kombination mit dem Versintern des Edukts P_4S_{10} durch die exotherme Reaktion zurückgeführt wurde. Die Notwendigkeit einer sehr guten Durchmischung wird hier deutlich.

Weiterhin wurde die Reproduzierbarkeit unter Eduktchargenvariation und die Notwendigkeit des Ausheizens der Edukte untersucht. Das Edukt Li_2S zeigte im unbehandelten Zustand makroskopisch eine Gelbfärbung, welche durch das Ausheizen entfärbt wurde. Anhand von Raman und STA-Untersuchungen wurde deutlich, dass sich im unbehandelten Li_2S geringe Mengen LiOH und S_μ befinden. Diese zeigten zwei Effekte auf die Synthese: Zum einen kann bei Vorliegen dieser „Fremdstoffe“ keine Sedimentation nach dem Mischen erreicht werden, zum anderen wird die Umsetzung der Edukte zum Produkt jedoch deutlich beschleunigt. Während eine schnellere Umsetzung der Edukte zunächst wünschenswert ist, ist die schlechte Sedimentation problematisch, da sie zu Partikelwachstum führt, während kleine Partikel für die Weiterverarbeitung bevorzugt werden. Das Ausheizen des Edukts P_4S_{10} zeigte keinen Einfluss auf die Synthese. Weiterhin war kein direkter Einfluss des Ausheizens und der Eduktchargen auf das Syntheseprodukt sichtbar.

In diesem Kapitel wurde die Synthese von β - Li_3PS_4 im Labormaßstab etabliert und Variationen der Reihenfolge der Pulverzugabe, der Eduktchargen und der Vorbehandlung untersucht. Da die Reihenfolge der Pulverzugabe keinen nennenswerten Einfluss auf Syntheseverlauf und -erfolg hat, ist hier eine Flexibilität für den Prozess im größeren Maßstab gegeben. Dagegen muss abgewogen werden, ob eine Vorbehandlung sinnvoll ist, da die vorliegenden „Fremdstoffe“ die Sedimentation und Umsetzung beeinflussen. Weiterhin wurde deutlich, dass eine gute

Durchmischung während der Reaktion erforderlich ist. Besonders hervorzuheben ist, dass die exotherme Reaktion im Mischschritt für die Synthese problematisch ist. Schon im kleinen Maßstab (5 g) kann die Wärmeentwicklung bei nicht ausreichender Vermischung zu einer Ablagerung der Edukte am Gefäßrand führen und damit zu einer unvollständigen Umsetzung, welche sich anhand von Li_2S -Resten im Produkt bei der XRD-Untersuchung zeigt. Im größeren Maßstab sinkt weiterhin das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des Mischgefäßes, sodass weniger Wärme über die Oberfläche abgeführt werden kann und unerwünschte Konsequenzen durch Überhitzung entstehen können (vgl. Kapitel 3.2). Zur Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung werden daher im folgenden Kapitel die Reaktionsenthalpien bestimmt (Kapitel 7.1, Energiebilanz) und im Bereich der Stoffbilanz zwei lösemittelbasierte Möglichkeiten untersucht mit der Wärmeentwicklung umzugehen (Kapitel 7.2).

Kapitel 7

Bilanzierung

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Ausgangssynthese etabliert wurde, werden im Folgenden die Bereiche der Energiebilanz und der Stoffbilanz zum Einstieg in die Maßstabsvergrößerung betrachtet. Während im Bereich der Energiebilanz die Reaktionsenthalpien betrachtet werden, werden in der Stoffbilanz die Aspekte der Konzentration und Lösemittelvariation untersucht.

7.1 Energiebilanz

Die Bilanzierung der Energie beinhaltet sowohl die Reaktionsenthalpien der einzelnen Syntheseschritte als auch die benötigte Energie zum Betreiben der verwendeten Geräte (Betrieb der Glovebox, Rührleistung, Ofen- und Pumpenbetrieb, etc.). Im Folgenden werden nur die Reaktionsenthalpien betrachtet. Nachdem die erfolgreiche Synthese der Zwischenprodukte und des Produkts in Kapitel 6.1 für einen Ansatz von 5 g mithilfe von XRD, REM und EIS überprüft wurde, kann die Synthese für die Untersuchung der Reaktionsenthalpien mit kleineren Probenmengen im Reaktionskalorimeter und im Differenzkalorimeter durchgeführt werden. Die Probenpräparation ist in Kapitel 5.4 beschrieben. Erste Erkenntnisse über den Mischschritt wurden schon in Kapitel 6.2.1 gefunden. So findet eine starke exotherme Reaktion statt, sobald beide Pulver zusammen mit dem Lösemittel in Berührung kommen. Bei der Zugabe der einzelnen Edukte war für Li_2S keine Wärmetönung und für P_4S_{10} nur eine leichte Wärmetönung sichtbar.

Während der Synthese finden drei chemische Reaktionen statt (vgl. Kapitel 4.1) (Edukte \rightarrow Intermediat 1 \rightarrow Intermediat 2 \rightarrow Produkt). Die erste Reaktion findet während des Mischschritts der Synthese statt und wird mit einem Reaktionskalorimeter untersucht. Die zweite und dritte Reaktion finden während der Wärmebehandlung im Ofen statt und werden durch DSC kombiniert mit TG und MS untersucht. Die Zuordnung der Reaktionen zu den Prozessschritten ist in Figure 7.1 dargestellt. Während des Trennschritts und des Zerkleinerungsschritts finden keine chemischen Reaktionen statt.

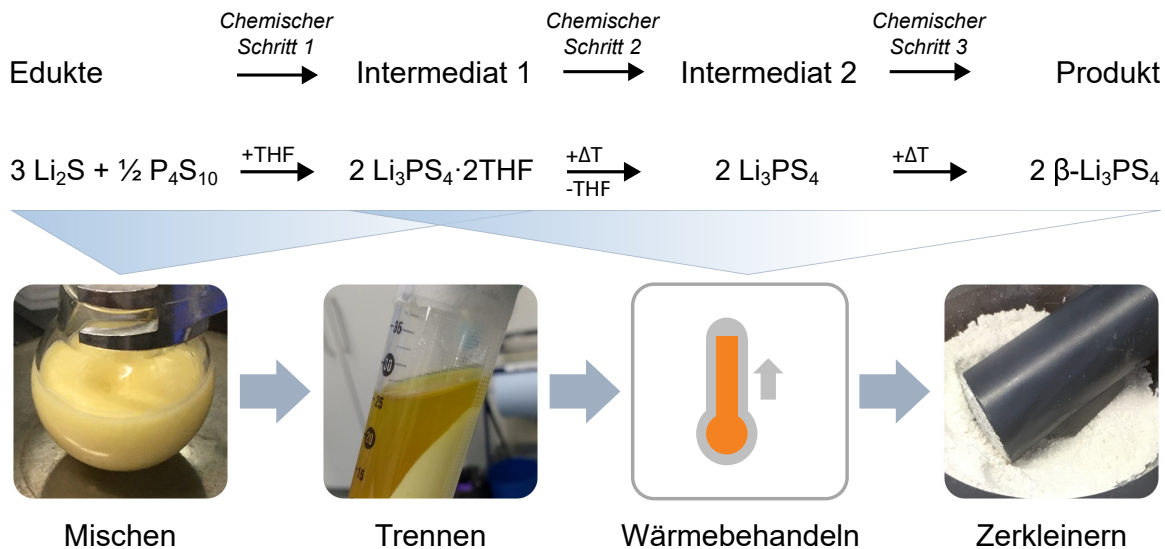


Abbildung 7.1: Zuordnung der chemischen Reaktionen zu den Prozessschritten der nasschemischen Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.

7.1.1 Berechnung der Reaktionsenthalpie nach dem Satz von Hess

Die Abschätzung der Gesamtreaktionsenthalpie nach dem SATZ VON HESS [98] ist eine übliche Herangehensweise um Reaktionsenthalpien zu berechnen. Grundlegende Ausführungen sind in Kapitel 3.3 zu finden. Aus der Energieerhaltung folgt, dass die Gesamtenthalpie der Reaktion ΔH_R unabhängig von den Reaktionsschritten ist. Demnach ergibt die Summe der Standardbildungsenthalpien ΔH^0 der Edukte und Produkte den gleichen Wert wie die Summe der einzelnen Reaktionsschritte. Während die Standardbildungsenthalpie für Li_2S mit $\Delta H^0(\text{Li}_2\text{S}) = -441,4 \text{ kJ/mol}$ in der Literatur gut dokumentiert ist [121], besteht eine gewisse Unsicherheit durch den Phasenzustand des Phosphorpentasulfids. In der Regel tritt Phosphorpentasulfid als P_4S_{10} auf, denn P_2S_5 beschreibt einen meta-stabilen und damit reaktiveren Zustand [122]. Weiterhin berichten Thamm *et al.* [123], dass kommerzielles Phosphorpentasulfid ungefähr 70 mol-% P_4S_9 und 30 mol-% P_4S_{10} enthält. Daher liegt der Wert der Standardbildungsenthalpie zwischen $\Delta H^0(\text{P}_4\text{S}_{10}) = -308,9 \text{ kJ/mol}$ [124] und $\Delta H^0(\text{P}_4\text{S}_9) = -292,1 \text{ kJ/mol}$ [124]. Für die Standardbildungsenthalpie von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ dagegen gibt es keine experimentellen Daten. Berechnete Daten wurden von Lepley *et al.* veröffentlicht [125]. Für mehrere idealisierte Strukturen wurden Standardbildungsenthalpien zwischen $\Delta H_1^0(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -798,9 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta H_2^0(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -789,25 \text{ kJ/mol}$ berechnet. Dabei wurde die Struktur mit ΔH_1^0 als der thermodynamisch günstigste Zustand identifiziert.

Für die Reaktion, die Gegenstand dieser Arbeit ist, wird die Reaktionsenthalpie wie folgt berechnet:

$$\Delta H_R(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = 2 \cdot \Delta H^0(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) - 3 \cdot \Delta H^0(\text{Li}_2\text{S}) - \frac{1}{2} \cdot \Delta H^0(\text{P}_4\text{S}_{10}). \quad (7.1)$$

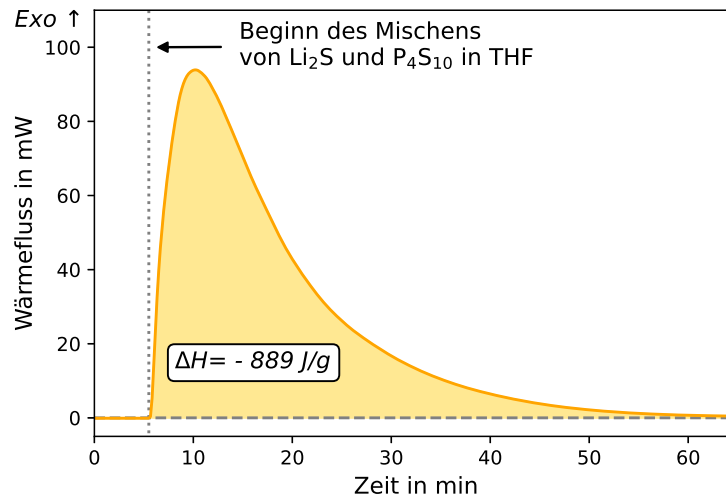


Abbildung 7.2: Wärmestrom der Reaktion von Li_2S und P_4S_{10} in THF (Chemischer Schritt 1).

Aufgrund der diskutierten Unsicherheiten, ergibt die Berechnung der Reaktionsenthalpie Werte zwischen

$$\Delta H_{R,\min}(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -349,7 \text{ kJ/g} \quad \text{und}$$

$$\Delta H_{R,\max}(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -279,8 \text{ kJ/g}.$$

7.1.2 Kalorimetrische Untersuchung des Mischschritts

Das Mischen der Synthesee Edukte wird im Kalorimeter durchgeführt und der Wärmestrom gemessen. Die Enthalpien werden berechnet, indem die Fläche zwischen Basislinie und Messwerten bestimmt wird. Für die einzelnen Edukte ergeben sich, normalisiert auf die Synthese von 1 g $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$:

$$\Delta H(\text{THF}/\text{THF}) = 2,6 \pm 1,1 \text{ J/g}$$

$$\Delta H(\text{Li}_2\text{S}+\text{THF}/\text{THF}) = -6,7 \pm 0,4 \text{ J/g}$$

$$\Delta H(\text{P}_4\text{S}_{10}+\text{THF}/\text{THF}) = -63 \pm 10 \text{ J/g}.$$

Während der Wert für die Messung $\text{Li}_2\text{S}+\text{THF}/\text{THF}$ in der gleichen Größenordnung liegt wie der der Leermessung THF/THF , ist der Wert für die Messung $\text{P}_4\text{S}_{10}+\text{THF}/\text{THF}$ eine Größenordnung größer und weist damit auf einen chemischen Prozess hin. Obwohl beide Edukte Li_2S und P_4S_{10} in der Literatur als schwer löslich beschrieben werden [43], ist die partielle Lösung von P_4S_{10} in THF als exotherme Reaktion sichtbar. Dies war auch durch den Temperaturanstieg bei der Variation der Reihenfolge der Pulverzugabe sichtbar (vgl. Kapitel 6.2) und ist zudem in Übereinstimmung mit der Literatur, welche die Lösung von P_4S_{10} als einleitenden Schritt der Synthese beschreibt [58, 61].

Dagegen ist die Wärmeentwicklung deutlich stärker, wenn THF zu der Mischung beider Edukte gegeben wird ($\text{LPS}+\text{THF}/\text{THF}$). Der Wärmefluss ist in Figure 7.2 gezeigt. Sobald die Membran zwischen Lösemittel und Pulver durchstoßen wird (gepunktete Linie) und die Flüssigkeit in die

untere Kammer gelangt, wird ein starkes Wärmesignal detektierbar. Zu Beginn des Mischens steigt das Signal rapide an und erreicht das Maximum von 94 mW nach ca. 5 min. Danach sinkt der Wärmestrom und das Mischen wird nach 60 min beendet, wenn die Basislinie wieder erreicht ist. Die Basislinie wird durch die gestrichelte Linie dargestellt. Für die Reaktion wird eine normalisierte Reaktionsenthalpie von

$$\Delta H(\text{LPS}+\text{THF}/\text{THF}) = -889 \pm 12 \text{ J/g} \quad (\text{Schritt 1})$$

bestimmt.

Weiterhin wurde die Reaktionsenthalpie der Eduktmischung $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_4\text{S}_{10}$ im Verhältnis $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5 = 1:1$ untersucht, da dies als erster Teilschritt der Reaktion zwischen den Edukten gefunden wurde [126]. Auch hier wird ein stark exothermes Signal gemessen mit einem Wert von

$$\Delta H(\text{LPS}(1:1)+\text{THF}/\text{THF}) = -701 \pm 18 \text{ J/g}.$$

Die Reaktionsenthalpie des ersten Teilschritts ist damit nur etwa 80 % so hoch wie die der 3:1 Mischung (LPS+THF/THF). Dies zeigt, dass der erste Teilschritt, der die Reaktion der Edukte im Verhältnis 1:1 beinhaltet, nicht die alleinige Quelle der gemessenen Reaktionsenthalpie von (LPS+THF/THF) ist und, dass die weiteren Teilschritte ebenfalls exotherm sind. Eine isolierte Messung der weiteren Teilschritte im Kalorimeter ist apparativ nicht möglich.

Die Messungen zeigen, dass die nasschemische Synthese im Mischschritt eine stark exotherme Reaktion beinhaltet, die durch die Zusammenführung aller Reaktanden verursacht wird. Die Bestimmung dieser Wärmeentwicklung ist ausschlaggebend für die sichere Entwicklung einer Maßstabsvergrößerung.

7.1.3 Thermische Analyse der Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung des Zwischenprodukts zum Entfernen des Lösemittels und zur Kristallisation wird mittels DSC und TG und angeschlossenem Massenspektrometer untersucht. Figure 7.3 zeigt im oberen Teil die STA-Ergebnisse. Das DSC-Signal ist als blaue Linie gezeigt und die rote gestrichelte Linie zeigt den Masseverlust. Der DSC-Graph weist zwei Signale auf. Das erste Signal zeigt einen endothermen Prozess zwischen 60 und 100 °C mit einem Minimum bei 90 °C. Währenddessen ist im TG-Graphen ein starker Masseverlust sichtbar. Da der Siedepunkt von THF bei 66 °C liegt, wird dieser thermische Prozess dem Sieden und Verdampfen des THFs zugeordnet. Dies wird auch aus den Ergebnissen der Massenspektrometrie deutlich (Figure 7.3, unten). Die Signale 27, 41, 42, 43, 71 und 72 können dem Massenspektrum von THF zugeordnet werden [127] (vgl. Table A.2). Der größte Ausschlag der MS-Signale ist zwischen 60 °C und 110 °C zu finden. Daher wird dieses thermische Event dem Entfernen des THFs aus dem Intermediat $1 \text{ Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{THF}$ zugeordnet (Chemischer Schritt 2). Die benötigte Energiemenge für die Dissoziation des THFs wird zu

$$\Delta H(\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{THF} \rightarrow \text{Li}_3\text{PS}_4) = 748 \pm 7 \text{ J/g} \quad (\text{Schritt 2})$$

bestimmt.

Weiterhin zeigt das DSC-Signal einen exothermen Prozess mit einer Onset-Temperatur von 140 °C mit

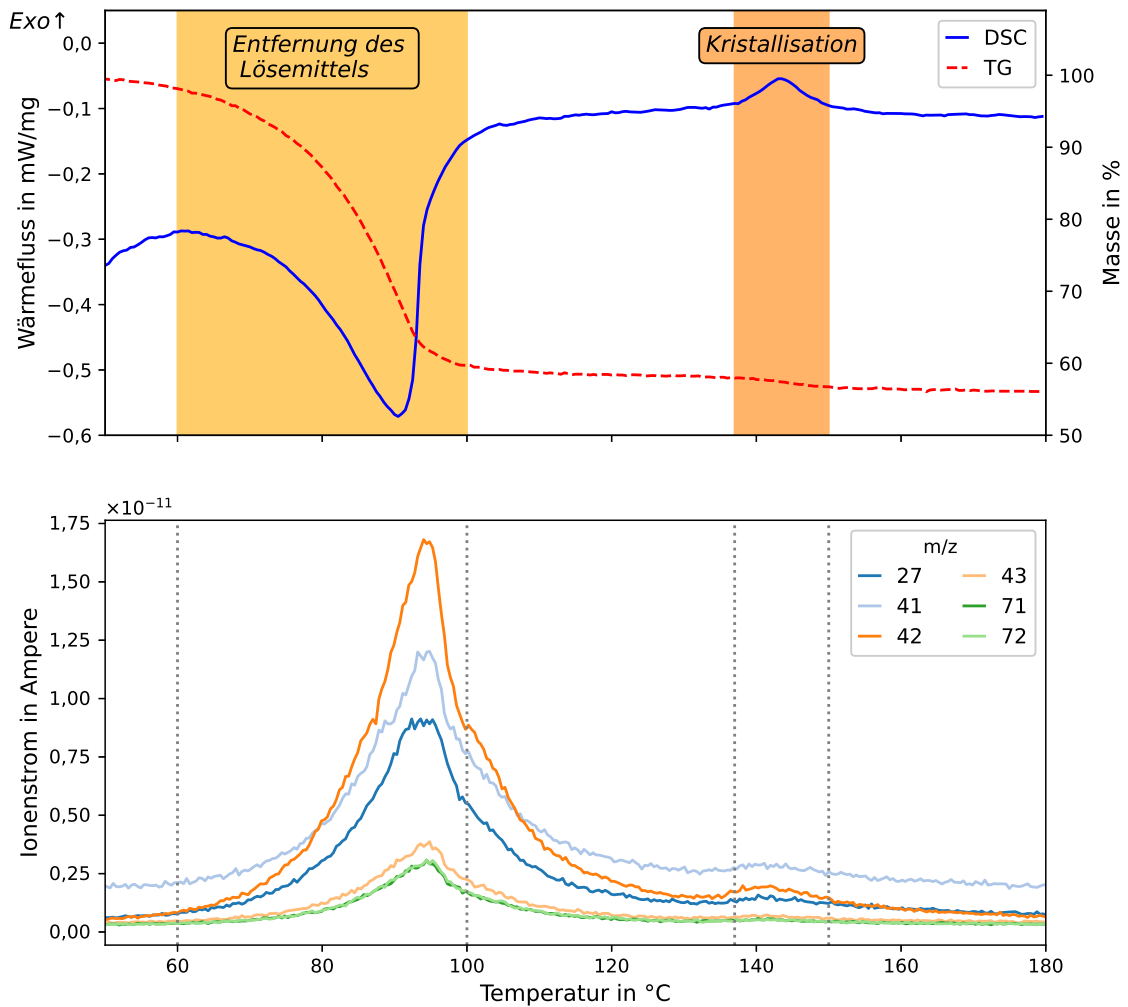
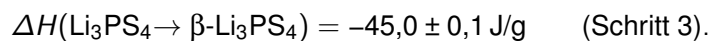


Abbildung 7.3: Simultane thermogravimetrische Analyse (oben) und Massenspektrometrie (unten) des Intermediats $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{THF}$ (Chemische Schritte 2 und 3)



Da dieser Prozess nicht von einem größeren Masseverlust im TG-Graphen begleitet wird, deutet dies auf eine Phasenumwandlung an. Daher wird diesem Prozess die Kristallisation des Intermediates 2 zu $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ zugeordnet. Die Zuordnung der Signale zu den chemischen Prozessen wird durch die in Kapitel 6.1.2 besprochenen XRD-Messungen unterstützt. Die XRD-Diffraktogramme zeigen, dass nach dem Ausheizen bei 80 °C das Intermediat 2 Li_3PS_4 vorliegt und nach dem Kristallisieren bei 140 °C das Syntheseprodukt $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$.

Fast der gesamte Masseverlust ($\sim 42\%$) tritt während der Entfernung des THFs auf, während bei der Kristallisation letzte Reste eingeschlossenen THFs entfernt werden ($\sim 2\%$). Diese sind im Massenspektrum mit kleinen Signalen um 140 °C zu sehen. Die verbleibende Masse bei 160 °C ist $56,0 \pm 0,7\%$. Mit einem Masseverlust von 44 % wird der stöchiometrische Anteil von THF in Intermediat 1 mit $x = 2$ bestimmt und für die chemische Formel folgt $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 2 \text{ THF}$. Während Liu *et al.* [42] eine Stöchiometrie von 1:3 beschreiben, berichten Marchini *et al.* [65] 1:2, passend zu den Ergebnissen dieser Arbeit.

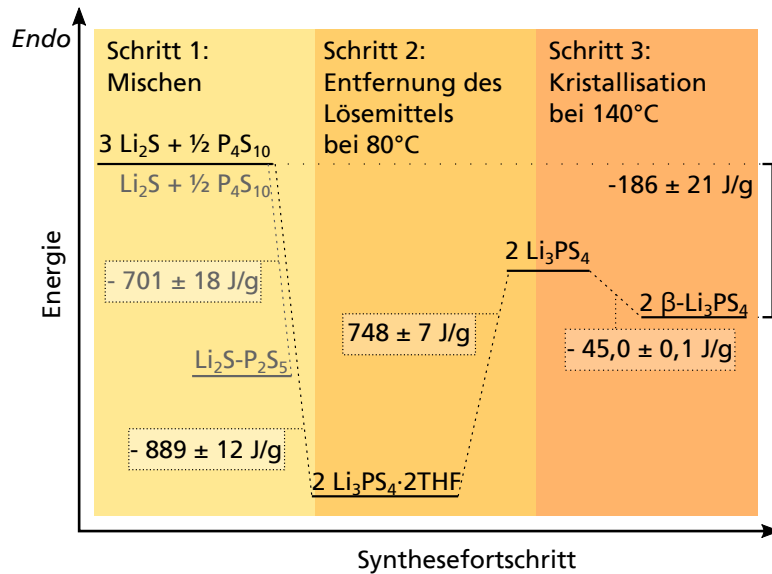


Abbildung 7.4: Energiediagramm der Reaktionsenthalpien während der Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ in THF.

7.1.4 Einordnung der theoretischen und experimentellen Enthalpiewerte

Die thermische Analyse liefert die benötigten Werte um das in Figure 7.4 gezeigte Energiediagramm des Syntheseprozesses zu entwickeln. Der erste Schritt ist stark exotherm und beinhaltet den Zwischenschritt für die Mischung von $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ im Verhältnis 1:1, der in grau dargestellt ist. Während der zweite Schritt eine hohe Energiezufuhr benötigt, zeigt der dritte Schritt nur eine kleine Energiefreisetzung. Die Reaktionsenthalpie für die gesamte Reaktion resultiert mit

$$\Delta H_R(3 \text{Li}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{P}_4\text{S}_{10} \longrightarrow 2 \beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -186 \text{ J/g.}$$

Zu Beginn dieses Kapitels wurde die Reaktionsenthalpie nach dem SATZ VON HESS berechnet (Kapitel 7.1.1). Der Wert liegt im Bereich $\Delta H_R(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -349,7 \text{ J/g}$ bis $\Delta H_R(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -279,8 \text{ J/g}$ und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die experimentellen Daten. Die obere und untere Grenze dieser Schätzung zeigen eine weite Spanne, aber der experimentelle Wert liegt signifikant außerhalb. Dies kann durch mehrere Faktoren verursacht sein. Wie schon diskutiert, trägt die Unsicherheit der theoretischen Werte, die im SATZ VON HESS verwendet wurden, zu Abweichungen bei. Darüber hinaus sind die Werte der Standardbildungsenthalpie von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ simulierte Werte, die typischerweise Abweichungen von experimentellen Daten zeigen [125]. Weiterhin impliziert der SATZ VON HESS, dass die Reaktionsenthalpie unabhängig von den Reaktionsschritten ist. In der Praxis weichen die gemessenen Enthalpien von den theoretisch vorhergesehenen Werten wegen Einflüssen von Prozessen ab, die nicht im SATZ VON HESS berücksichtigt wurden. Ein Beispiel für mechanische Effekte ist der Energieeintrag durch Reibung während des Rührens, der durch die Bewegung der Feststoffe verursacht wird. Ebenso werden Trocknungs- und Kristallisationsbeiträge durch Effekte wie Oberflächenadsorption nicht betrachtet.

Die Verwendung der Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung von chemischen Zuständen ist eine weitere Möglichkeit Enthalpien abzuschätzen. Lim *et al.* [72] berechneten eine Bildungs-

enthalpie von $-1,78 \text{ eV}/2\text{Li}_3\text{PS}_4$ um Li_3PS_4 aus Lithiumsulfid und Phosphorpentasulfid zu erhalten. Das entspricht einer Enthalpie von $\Delta H_R(\text{Li}_3\text{PS}_4) = -477 \text{ J/g}$, jedoch wird nicht deutlich, welcher Schritt der Reaktion als letzter Schritt gewählt wurde. Der letzte Schritt wird beschrieben als das Ausfällen des kristallinen Li_3PS_4 aus der Lösung. Daher ist der Wert womöglich mit dem ersten chemischen Schritt dieser Arbeit zu vergleichen, der den Wert $\Delta H_R(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -889 \text{ J/g}$ aufweist. Unter dieser Annahme könnte die Abwesenheit eines Lösemittels wie in $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ die Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem Wert erklären.

7.1.5 Ethylacetat als alternatives Lösemittel

Eine Möglichkeit mit der Wärmeentwicklung im ersten Schritt umzugehen, ist die Wahl eines alternativen Lösemittels mit höherem Siedepunkt und/oder höherer Wärmekapazität. Im Folgenden wurde die Synthese mit Ethylacetat untersucht. Die Auswahl des Lösemittels wird in Kapitel 7.2.2 diskutiert. Die Berechnung der Standardbildungsenthalpie nach dem Satz von Hess ist unabhängig von den Syntheseschritten und damit unabhängig von der Wahl des Lösemittels. Demnach sollten die Reaktionsenthalpien in Summe gleich der Reaktionsenthalpien der Synthese mit THF sein.

Kalorimetrische Untersuchung des Mischschritts Analog zu den vorherigen Untersuchungen wurde die Bestimmung der Reaktionsenthalpie mit dem Kalorimeter in den Mischzellen durchgeführt. Die Ergebnisse, normiert auf die Synthese von $1 \text{ g } \beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, lauten:

$$\Delta H(\text{LPS}+\text{EA}/\text{EA}) = -846 \pm 23 \text{ J/g}$$

$$\Delta H(\text{Li}_2\text{S}+\text{EA}/\text{EA}) = -1,2 \pm 1,1 \text{ J/g}$$

$$\Delta H(\text{P}_4\text{S}_{10}+\text{EA}/\text{EA}) = -10 \pm 8 \text{ J/g}.$$

Der Wert für $\Delta H(\text{LPS}+\text{EA}/\text{EA})$ ist etwas geringer im Vergleich zur Synthese in THF. Zum einen wird das Zwischenprodukt $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot \text{EA}$ mit einer anderen Stöchiometrie gebildet als bei THF und zum anderen weisen THF und EA deutlich unterschiedliche Molekülstrukturen auf. Das Lösemittel wird im Li_3PS_4 chemisch gebunden, daher kann eine andere chemische Bindung ebenfalls Ursache für die Veränderung der Reaktionsenthalpie sein kann.

Weiterhin ist der Wert für $\Delta H(\text{Li}_2\text{S}+\text{EA}/\text{EA})$ sehr klein mit einer hohen relativen Standardabweichung, sodass auch hier, wie beim THF, davon auszugehen ist, dass keine Reaktion stattfindet. Die Reaktion von P_4S_{10} im Ethylacetat zeigt analog zum THF ein leicht exothermes Verhalten, wobei der Wert deutlich unter dem für THF liegt. Dies könnte auf eine schlechtere Löslichkeit des P_4S_{10} im EA hinweisen oder durch eine geringere Lösungsenthalpie verursacht sein. Da die Löslichkeiten der Sulfidprodukte in den untersuchten Lösemitteln generell schlecht sind, wird selbst bei einer geringen Menge an Feststoff (wenige Milligramm) eine hohe Lösemittelmittelmenge ($\gg 10 \text{ mL}$) benötigt. Aufgrund des geringen Probenvolumen des Kalorimeters von wenigen Millilitern lässt sich die Lösungsenthalpie im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersuchen.

Thermische Analyse der Wärmebehandlung Die Wärmebehandlung der Probe wurde mittels simultaner thermischer Analyse und Massenspektrometrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Figure 7.5 gezeigt. Zwischen 100 °C und 130 °C ist ein endothermes Signal im DSC-Graphen zu erkennen. Dieses wird dem Entfernen des Lösemittels aus dem Zwischenprodukt $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{EA}$ zugeordnet. Unterstützt wird diese Zuordnung durch die Signale in der Massenspektrometrie, welche mit dem Massenspektrum von Ethylacetat übereinstimmen [128] (vgl. Table A.2). Bei ca. 125 °C ist eine Schulter im DSC Signal sichtbar. Ein separates exothermes Signal, wie bei der Synthese in THF, ist der Messung jedoch nicht zu entnehmen. Dieses wird auch in der Literatur nur bei Untersuchung einer schon bei 90 °C ausgeheizten Probe gefunden und auch dort nur als sehr schwach beschrieben. Aufgrund des höheren Siedepunkts von EA (77 °C, [101]) im Vergleich zu THF (66 °C, [100]), findet die Entfernung des Lösemittels erst bei höheren Temperaturen statt. Dabei kann es zu einer Überlagerung der Signale der beiden Reaktionsschritte kommen, so dass hierfür die Reaktionsenthalpien nicht getrennt bestimmt werden können. Dies ist im Einklang mit den XRD-Diffraktogrammen aus Kapitel 7.2.2, in denen das Syntheseprodukt $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ schon nach dem Ausheizen bei 110 °C sichtbar ist. Die Enthalpie dieses Signals beträgt

$$\Delta H(\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{EA} \longrightarrow \beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = 237 \pm 17 \text{ J/g.}$$

Der Masseverlust während der Entfernung des Lösemittels beträgt 30 %. Dies entspricht einer Stöchiometrie von 1:1. Damit ergibt sich die chemische Formel $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot \text{EA}$. In der Literatur wurde zunächst eine Stöchiometrie von 1:2 berichtet [67], wobei auch hier, wie beim THF, abweichende Angaben in der Literatur zu finden sind: Yamamoto *et al.* [68] berichteten ebenfalls einen Masseverlust von 30 %.

Die gemessene Enthalpie der Wärmebehandlung liegt deutlich unterhalb des für THF gemessenen Wertes. Dies kann nicht allein durch die Überlagerung der beiden Prozesse erklärt werden und kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist die chemische Bindung von Ethylacetat im Zwischenprodukt möglicherweise anders als beim THF, da THF und EA sehr unterschiedliche Molekülstrukturen aufweisen, und auch von einer anderen Stöchiometrie. Weiterhin haben die Partikel eine sehr flache Gestalt (vgl. Kapitel 7.2.2) und zeigen keine Trocknungsrisse, sodass bei der Entfernung des Lösemittels Trocknungsprozesse wie Oberflächenadsorption nicht so stark ausgeprägt sind wie in der Synthese mit THF.

Vergleich der Reaktionsenthalpien bei Verwendung von THF und EA In Figure 7.6 ist die schematische Darstellung der Reaktionsenthalpien für THF und EA im Vergleich gezeigt.

Die Reaktionsenthalpie im Mischschritt ist für Ethylacetat etwas geringer als für Tetrahydrofuran. In Anbetracht des höheren Siedepunkts und der höheren Wärmekapazität von EA gegenüber THF, bietet EA somit einen deutlich größeren Handlungsspielraum, sodass eine Kühlung der Synthese weniger kritisch ist.

Die Reaktionsenthalpien der Schritte 2 und 3 wurden in dieser Darstellung zusammengefasst, da für EA die Kristallisationsenthalpie nicht einzeln bestimmt werden konnte. Die benötigte Energie zur Entfernung des Lösemittels ist im Falle von EA deutlich geringer als bei THF. Hinsichtlich des Energiebedarfs der Wärmebehandlung ist EA damit THF eindeutig vorzuziehen. Insgesamt bietet EA damit in Hinblick auf die Energiebetrachtung sowohl im Mischschritt als auch in der Wärmebehandlung eine deutliche Verbesserung gegenüber THF.

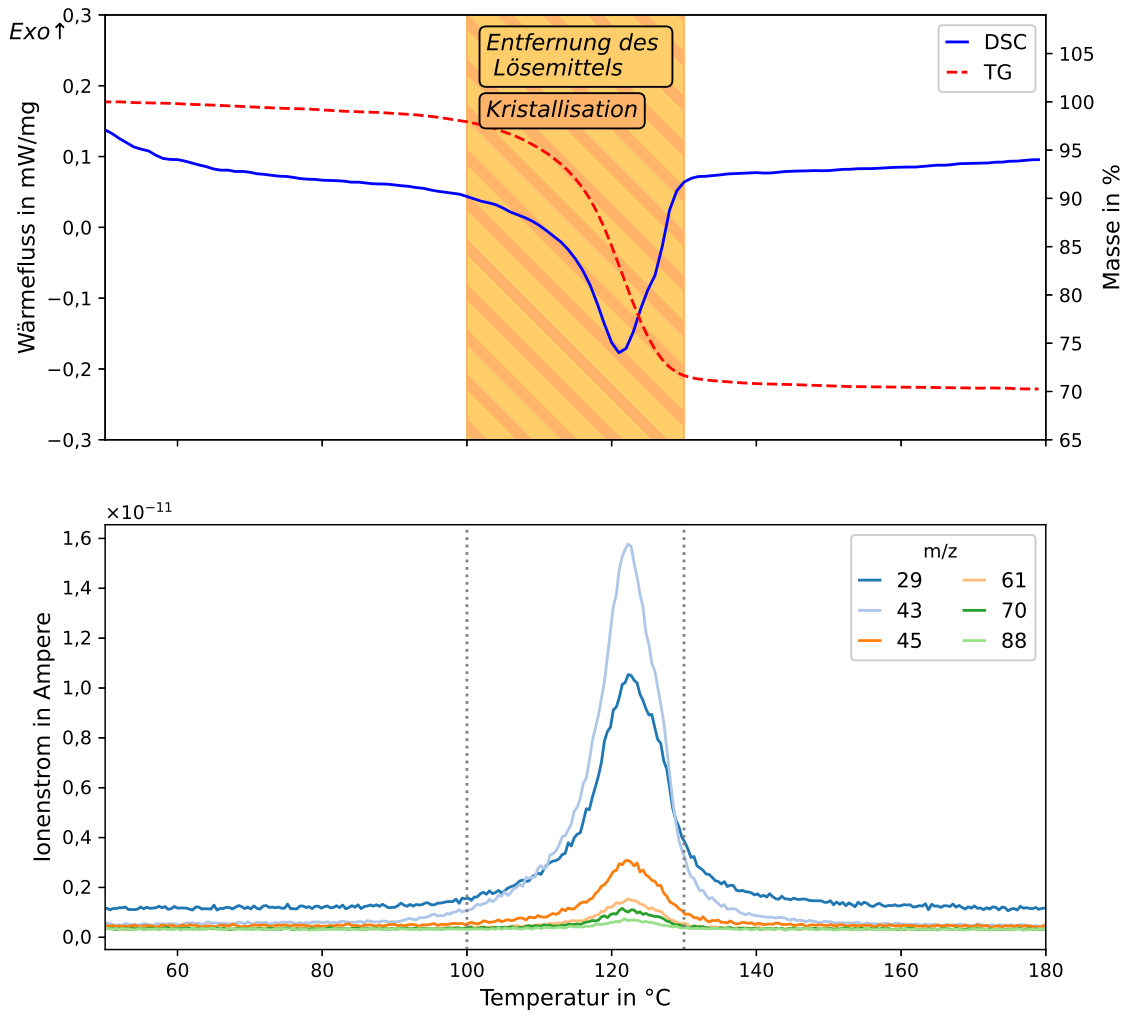


Abbildung 7.5: Simultane thermogravimetrische Analyse (oben) und Massenspektrometrie (unten) des Intermediats $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot \text{EA}$ (Chemische Schritte 2 und 3).

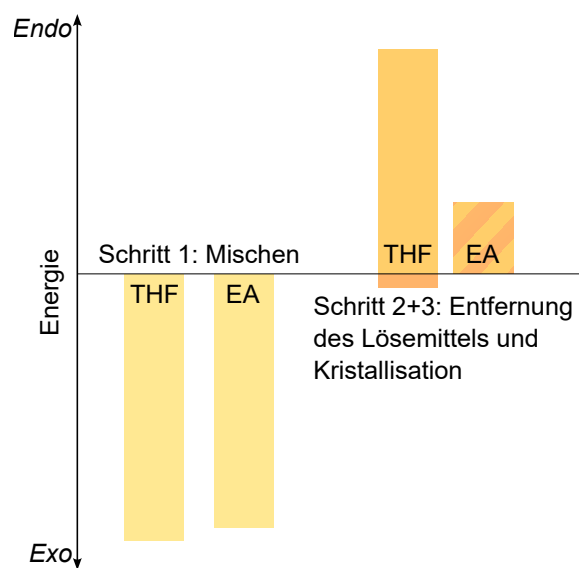


Abbildung 7.6: Vergleich der Reaktionsenthalpien bei der Verwendung der Lösemittel Tetrahydrofuran (THF) und Ethylacetat (EA).

7.1.6 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Reaktionsenthalpien der Synthese von β -Li₃PS₄ unter Verwendung der Lösemittel THF und EA bestimmt. Dazu wurde zunächst die theoretische Reaktionsenthalpie nach dem Satz von Hess berechnet. Diese liegt zwischen $\Delta H_{R,\min}(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -349,7 \text{ kJ/g}$ und $\Delta H_{R,\max}(\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4) = -279,8 \text{ kJ/g}$.

Anschließend wurden die einzelnen chemische Schritte Mischen, Entfernung des Lösemittels und Kristallisation jeweils für THF und EA untersucht. Die exotherme Reaktionsenthalpie während des Mischschritts beträgt $\Delta H_{\text{THF}}(\text{Schritt 1}) = -889 \pm 12 \text{ J/g}$ bzw. $\Delta H_{\text{EA}}(\text{Schritt 1}) = -846 \pm 23 \text{ J/g}$. Während der Wärmebehandlung findet die Entfernung des Lösemittels und die Kristallisation statt. Die Enthalpien für THF betragen jeweils $\Delta H_{\text{THF}}(\text{Schritt 2}) = 748 \pm 7 \text{ J/g}$ und $\Delta H_{\text{THF}}(\text{Schritt 3}) = -45,0 \pm 0,1 \text{ J/g}$. Für EA lassen sich die Enthalpien der Wärmebehandlung nicht getrennt bestimmen. Daher werden sie mit $\Delta H_{\text{EA}}(\text{Schritt 2+3}) = 237 \pm 17 \text{ J/g}$ gemeinsam angegeben. Die Gesamtreaktionsenthalpien betragen jeweils $\Delta H_{\text{THF}}(\text{Gesamt}) = -186 \text{ J/g}$ und $\Delta H_{\text{EA}}(\text{Gesamt}) = -609 \text{ J/g}$. Weiterhin zeigte die Zugabe von P₄S₁₀ in beiden Fällen ein kleines exothermes Signal, welches die Hypothese unterstützt, dass die Lösung von P₄S₁₀ der erste Schritt des Reaktionsmechanismus ist (vgl. Kapitel 2.3 und Kapitel 6.2.1).

Zur Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung müssen die Reaktionsenthalpien bestimmt werden, da sie einen wesentlichen Teil der Energiebilanz bilden. Aber auch die Wärmetönung der einzelnen Schritte muss untersucht werden. Die exotherme Reaktion im Mischschritt muss bei der Maßstabsvergrößerung besonders berücksichtigt werden. Für das hier verwendete kleine Chargenvolumen (5 g) ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis des Kolbens hoch. Daher können große Teile der Wärme über die Oberfläche abgegeben werden. Mit zunehmender Chargengröße, sinkt das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis unter einen Wert bei dem die Wärmeabfuhr nicht mehr ausreicht, um das Sieden der Suspension zu verhindern (vgl. Kapitel 3.2 und 8.1.1). Hier bestehen mehrere Möglichkeiten zur Handhabung, welche in Kapitel 8.2 eingehend diskutiert werden. Eine dieser Möglichkeiten ist die Verwendung eines anderen Lösemittels, welches bessere thermische Eigenschaften wie einen höheren Siedepunkt oder eine höhere Wärmekapazität aufweist. Als Alternative wurde das Lösemittel Ethylacetat untersucht. Dieses erwies sich insgesamt als deutliche Verbesserung gegenüber THF, da die exotherme Reaktionsenthalpie des Mischschritts etwas geringer und der Energiebedarf der endothermen Wärmebehandlung deutlich geringer ist. Die Evaluation verschiedener Lösemittel und die Ergebnisse der Synthese sind in Kapitel 7.2.2 zu finden.

7.2 Stoffbilanz

Der Bereich der Stoffbilanz beschäftigt sich mit den verwendeten Stoffen. Es wird betrachtet, welche Stoffe und in welchem Verhältnis sie verwendet werden. Eine Möglichkeit mit der Wärmeentwicklung im Mischschritt umzugehen, ist die Verwendung einer höheren Lösemittelmenge (Kapitel 7.2.1 Konzentrationsvariation). Eine weitere Möglichkeit ist ein anderes Lösemittel zu wählen, welches z.B. eine höhere Wärmekapazität aufweist. Als alternatives Lösemittel wird bei der Synthese Ethylacetat verwendet (Kapitel 7.2.2 Lösemittelvariation), welches sich auch schon bei der Untersuchung der Reaktionsenthalpien als vorteilhaft erwies (Kapitel 7.1.5).

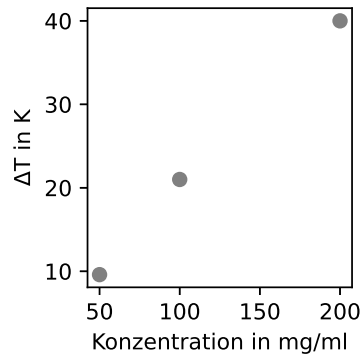


Abbildung 7.7: Temperaturanstieg unter Variation der Konzentration.

7.2.1 Variation der Konzentration (Cx-Reihe)

Die SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT c eines Stoffes gibt an wie viel Wärme ein Stoff pro Gramm und Kelvin aufnehmen kann [97]. Damit bietet die Lösemittelmenge eine Stellschraube um die Wärmefreisetzung des Mischschritts abzufangen. Eine größere Menge Lösemittel kann eine höhere Menge der Reaktionswärme aufnehmen und die Temperatur steigt weniger stark an.¹ Die Erhöhung der Lösemittelmenge führt zu einer geringeren Konzentration der pulverigen Edukte. Im Folgenden werden Synthesen mit Konzentrationen von 200, 100 und 50 mg/mL durchgeführt. Die experimentellen Daten sind in Kapitel 4.4 zu finden.

Syntheseverlauf Das Mischen der pulverförmigen Edukte in THF ist in allen Proben von einem Temperaturanstieg begleitet wie schon in Kapitel 6.1.1 und 7.1 beschrieben. Aufgrund des höheren Lösemittelanteils in den Proben mit geringeren Feststoffanteilen, sinkt der Wärmezuwachs praktisch linear mit der Konzentration (vgl. Figure 7.7).

Nach dem Mischen trennen sich die Suspensionen jeweils in gelblich-weiße Pulver und tiefgelbe Lösungen. Weitere Trennung erfolgt durch Zentrifugieren und Trocknen bei 140 °C und Vakuum unter Erhalt weißer Feststoffe, welche abschließend mit dem Mörser zerkleinert werden.

XRD Nach dem Kristallisieren wurden die Proben mittels XRD untersucht. Die Diffraktogramme sind in Figure 7.8 gezeigt. Die blaue, orange und grüne Linie zeigen jeweils die Proben mit 200, 100 und 50 mg/mL. Die roten Linien zeigen die Reflexpositionen von β -Li₃PS₄, welche aus Daten von Stöffler *et al.* berechnet wurden [108]. Für alle Proben zeigen die Messdaten die gleichen Reflexpositionen und ähnliche Intensitäten. Alle Reflexe außer einem werden β -Li₃PS₄ zugeordnet. Der verbleibende Reflex bei ca. 27° 2θ, welcher mit einem Sternchen markiert ist, wird wie in Kapitel 6.2.2 und 6.3.3 dem Edukt Li₂S zugeordnet.

Um die Phasenanteile des Edukts Li₂S und des Produkts β -Li₃PS₄ zu bestimmen, wird die RIR-Methode (vgl. Kapitel 5.1) verwendet und die folgenden Anteile N von Li₂S bestimmt:

¹Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität wird für diesen groben Zusammenhang vernachlässigt.

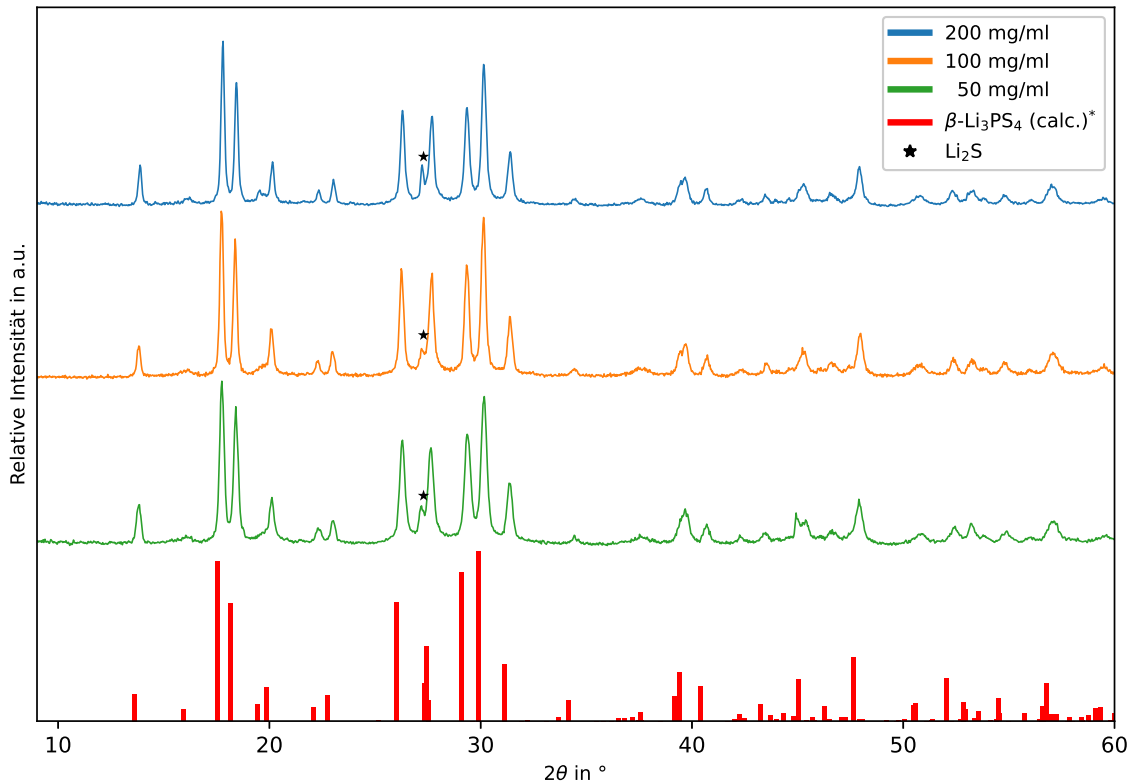


Abbildung 7.8: XRD-Diffraktogramme der Syntheseprodukte β - Li_3PS_4 unter Variation der Konzentration und Modell des β - Li_3PS_4 . *Quelle: [108].

$$N_{200}(\text{Li}_2\text{S}) = 4,7\%,$$

$$N_{100}(\text{Li}_2\text{S}) = 5,7\% \text{ und}$$

$$N_{50}(\text{Li}_2\text{S}) = 4,1\%.$$

Die bestimmten Phasenanteile von Li_2S befinden sich alle im Bereich von 5% und zeigen keine systematische Abhängigkeit von der Lösemittelmenge.

Mithilfe der Scherrer-Gleichung wurden die Kristallitgrößen bestimmt. Die bestimmten Werte sind $76 \pm 9 \text{ nm}$ (C_{200}), $72 \pm 7 \text{ nm}$ (C_{100}) und $52 \pm 5 \text{ nm}$ (C_{50}) und zeigen damit eine geringe Tendenz zu kleineren Kristallitgrößen bei sinkender Konzentration. Während die Kristallitgröße für C_{200} und C_{100} nah beieinander liegen, liegt der Wert für C_{50} etwas unterhalb. Der angegebene Fehler bezieht sich dabei jeweils auf die Abweichung der Werte für die sechs größten Reflexe zwischen 26 – $50^\circ 2\theta$. Es wurden die größten Reflexe gewählt, da die kleineren Reflexe teilweise stark miteinander überlagern und die Halbwertsbreite somit nicht sicher bestimmbar ist. Insgesamt zeigt sich jedoch keine große Abweichung zwischen den Proben.

REM Die Partikelgrößen und Morphologien der Syntheseprodukte werden mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht (vgl. Figure 7.9). Im Vergleich der REM-Aufnahmen der

Syntheseprodukte und der Edukte (Figure 6.9 und A.2) sind keine Ähnlichkeiten sichtbar. Daraus kann geschlossen werden, dass die folgende Analyse der Partikelgrößen nicht durch Eduktreste beeinflusst wird.

Für die Probe mit der höchsten Konzentration (*C200*) zeigen die REM-Aufnahmen die kleinsten Partikel, während in den REM-Aufnahmen der Proben *C100* und *C50* jeweils größere Partikel zu sehen sind (Abbildungen 7.9a, 7.9c und 7.9e). Damit kann für diesen Konzentrationsbereich ein Zusammenhang von zunehmender maximaler Partikelgröße bei abnehmender Konzentration gefolgert werden. Insbesondere für *C50* weicht die Morphologie der Partikel sowohl von denen der anderen Proben, als auch von der zuvor in der Literatur berichteten Form ab [42, 75, 129]. Während *C200* und *C100* eine blockartige Form der Partikel zeigen (vgl. [42, 75, 129]), sind die großen Partikel in *C50* prismenförmig mit einer achteckigen Basis. Bei diesen großen Partikeln sind Trocknungsrisse deutlich sichtbar. Sehr feine Partikel im Nanometerbereich treten in allen Proben auf. Um die maximale Partikelgröße der Proben zu bestimmen, wurden die längsten Partikel gemessen, wie in Kapitel 5.2 beschrieben. Die Messung ist in den Abbildungen 7.9b, 7.9d und 7.9f für die drei Proben gezeigt. Um einen besser messbaren Ausschnitt zu erhalten, wurde für *C50* eine geringere Vergrößerung gewählt. Zur besseren Unterscheidung der Partikel von *C200* wurde eine höhere Vergrößerung verwendet. Die Messergebnisse sind in Table A.3 aufgeführt. Die durchschnittlichen Längen l der 10 größten Partikel der Proben sind jeweils

$$l_{200} = 9,3 \pm 0,7 \mu\text{m},$$

$$l_{100} = 33 \pm 4 \mu\text{m} \text{ und}$$

$$l_{50} = 64 \pm 5 \mu\text{m}.$$

Die Abhängigkeit der Partikelgröße von Pulvern von der Konzentration ist in der Literatur bekannt und kann gezielt eingesetzt werden um die Partikelgröße einzustellen. Dies beruht auf den Grundlagen zur Abscheidung von Feststoffen aus Lösungen, welche im Allgemeinen in zwei Schritten abläuft: Der Bildung von Kristallkeimen (Nuklei) und dem Wachstum dieser. Die Bildung der Nuklei erfolgt, wenn die Lösung übersättigt ist. Dies kann z.B. durch Entfernung des Lösemittels oder durch Temperaturniedrigung erfolgen. Liegt die Anfangskonzentration schon im übersättigten Bereich ist die Bildung der Kristallkeime und das Kristallwachstum intensiviert. Kristallwachstum erfolgt durch den Einbau oder die Anlagerung von Ionen oder Nuklei an einen Partikel. Das Wachstum eines Partikels durch Auflösen und Anlagern von kleineren wird als OSTWALD-REIFUNG bezeichnet [119]. Daran wird deutlich, dass Keimbildung und Wachstum in Konkurrenz zueinander stehen.

Der Zusammenhang zwischen der Konzentration einer abscheidenden Substanz und der Größe der abgeschiedenen Partikel wird durch die VON WEIMARNSCHE-REGEL beschrieben [130]. Bei hohen Konzentrationen wird die Abscheidung hauptsächlich von der Keimbildung dominiert, während bei geringeren Konzentrationen das Kristallwachstum überwiegt. In der Konsequenz bilden sich im Bereich sehr geringer Konzentrationen mit steigender Konzentration immer größere Partikel, da das Kristallwachstum überwiegt und weniger neue Keime entstehen. Im Bereich mittlerer Konzentrationen nimmt die Keimbildung zu und das Wachstum der Partikel nimmt wieder ab. Bei sehr hohen Konzentration findet eine schnelle Abscheidung vieler,

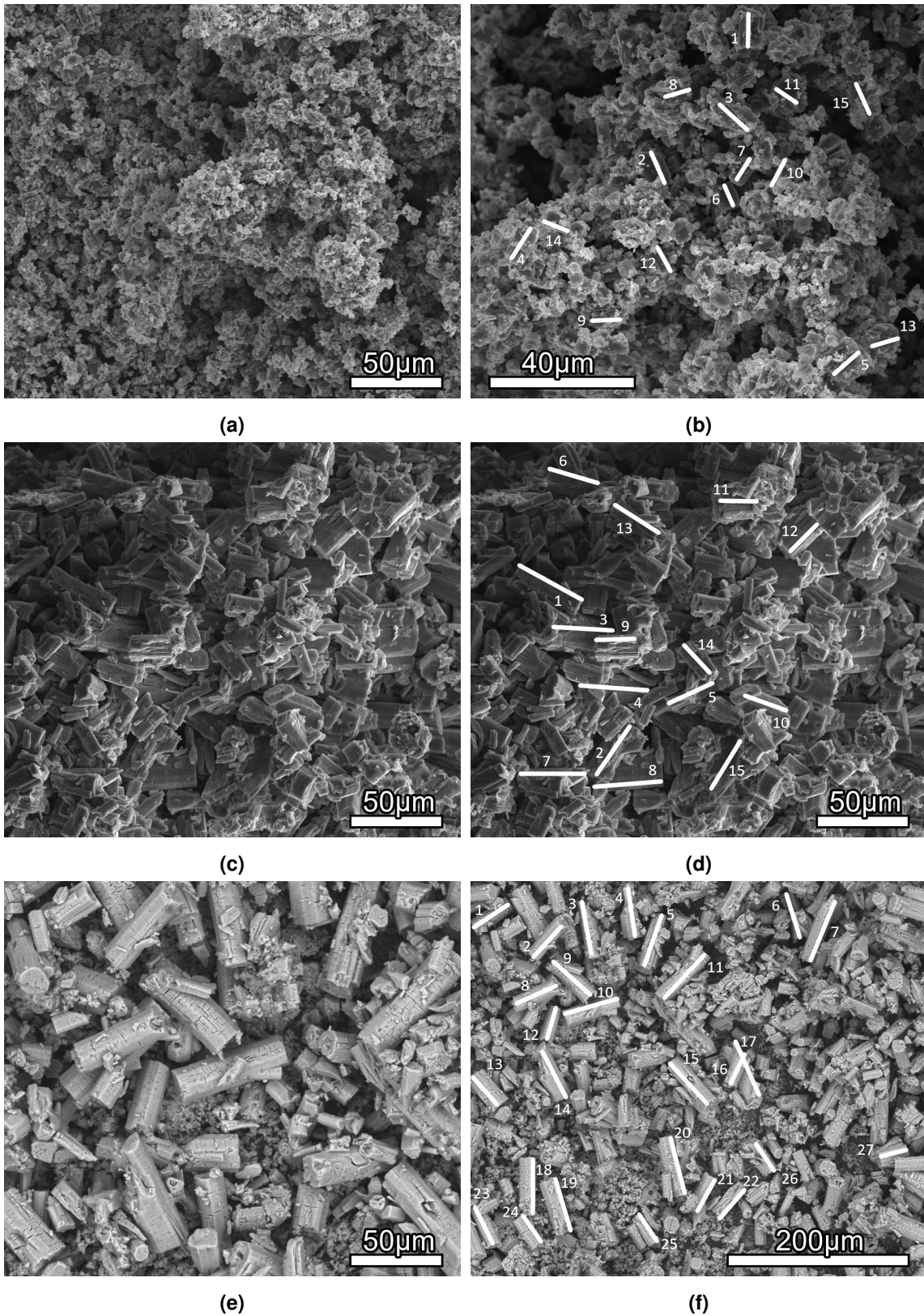


Abbildung 7.9: SE-REM-Aufnahmen und Messung der Partikelgrößen der Syntheseprodukte β - Li_3PS_4 nach Durchführung der Synthese mit variierendem Feststoffanteil: (a)/(b) 200 mg/mL, (c)/(d) 100 mg/mL und (e)/(f) 50 mg/mL.

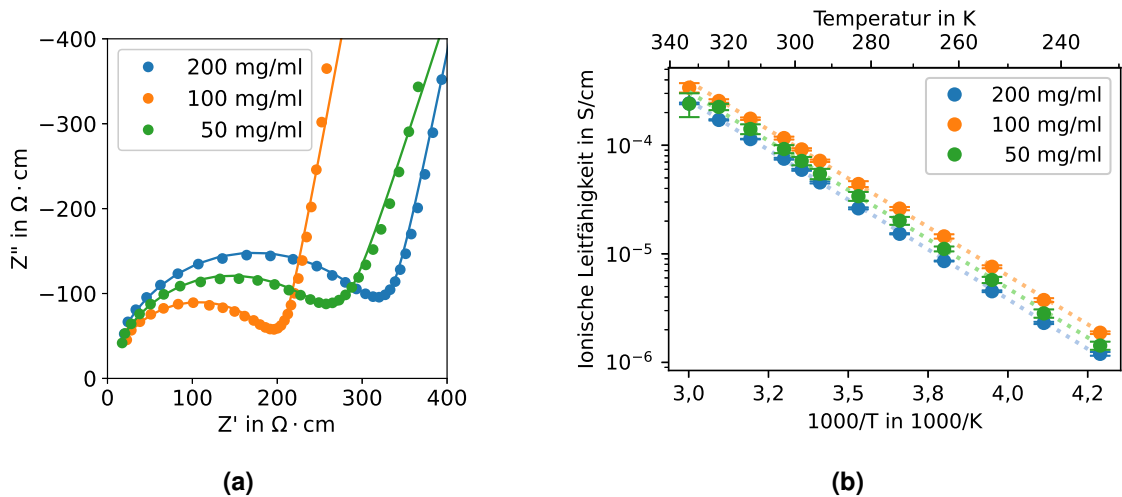


Abbildung 7.10: Elektrochemische Impedanzspektroskopie der Syntheseprodukte unter Variation der Konzentration. (a) Nyquistplot und Regression der Proben bei 25 °C. (b) Arrheniusplot der temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeit.

sehr feiner Partikel statt. Im Allgemeinen wird der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Konzentration durch einen Verlauf beschrieben, der mit dem Grad der Übersättigung zunächst zunimmt, dann ein Maximum durchläuft und schließlich wieder abnimmt. Je nach Löslichkeit der Substanz und verstrichener Zeit verändert sich der Verlauf der Kurven, die diese Zusammenhänge beschreiben [119, 130].

Das Syntheseprodukt $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ ist in THF (nahezu) nicht löslich. Daher befinden sich alle untersuchten Konzentrationen im übersättigten Bereich. Da im untersuchten Konzentrationsbereich ein negativer Zusammenhang zwischen Konzentration und Partikelgröße besteht (vgl. Figure 7.9), liegt nahe, dass sich diese Konzentrationen im Bereich mittlerer bis hoher Übersättigung befinden. Zhou *et al.* [46] dagegen zeigten einen positiven Zusammenhang zwischen Konzentration und Partikelgröße während sie geringere Konzentrationen untersuchten als in dieser Arbeit und das Ziel verfolgten, eine vollständige Lösung der Edukte zu erreichen. Damit liegen sie vermutlich im gering übersättigten Bereich. Insgesamt sind die Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen damit sehr gut mit den Konzepten zur Abscheidung von Feststoffen aus Flüssigkeiten vereinbar.

EIS Um den Effekt der Partikelgröße auf die Eignung des Syntheseprodukts als Festkörperelektrolyt zu untersuchen, wurde temperaturabhängige elektrochemische Impedanzspektroskopie durchgeführt. Die Impedanzmessungen aller drei Proben zeigen (wie zuvor in Kapitel 6.1.2) das typische Verhalten eines ionischen Leiters, der zwischen zwei blockierenden Elektroden positioniert wurde (Figure 7.10a). Daher wurde wieder das etablierte Ersatzschaltbild bestehend aus einem Widerstand mit einem CP-Element in Parallelschaltung und einem weiteren CP-Element in Reihe (vgl. Figure 6.3b) für die Auswertung verwendet.

Mithilfe der Höhe und des Durchmessers der Presslinge und den Widerständen aus der Regression der Impedanzkurven wird die ionische Leitfähigkeit berechnet. Die Ergebnisse sind in

Figure 7.10b dargestellt. Alle Proben zeigen im Arrheniusplot ein lineares Verhalten mit einer geringen Standardabweichung innerhalb der Proben und einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0,383 \pm 0,005$ eV, die mit der Literatur vergleichbar ist [42]. *C200* zeigt die geringste ionische Leitfähigkeit σ aller Proben und *C100* die höchste. Bei 25 °C sind die Mittelwerte dreier Presslinge für jede Probe jeweils:

$$\begin{aligned}\sigma_{200} &= 0,63 \pm 0,01 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm,} \\ \sigma_{100} &= 0,98 \pm 0,03 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm und} \\ \sigma_{50} &= 0,78 \pm 0,05 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm.}\end{aligned}$$

Im Bereich der untersuchten Konzentration ist keine große Abweichung der ionischen Leitfähigkeit zwischen den Proben zu sehen und eine Korrelation zwischen ionischer Leitfähigkeit und Partikelgröße ist nicht feststellbar. Das könnte an den ähnlichen Kristallitgrößen² der Proben liegen. Damit liegen in allen Proben ungefähr gleich viele Kristallite und auch Kristallitgrenzen vor, sodass die ionischen Leitfähigkeiten ebenfalls ähnlich sind. Weitere Korngrenzen finden sich an den Übergängen zwischen den Partikeln. Die Anzahl dieser steigt relativ mit der Partikelanzahl an. Durch die Präparation der Presslinge kann es zum Versintern des Pulvers kommen, sodass diese Korngrenzen abgebaut werden. Die Presslinge zeigten die folgenden Dichten im Vergleich zum Einkristall³: $\rho_{200} = 78 \pm 1$ %, $\rho_{100} = 77,4 \pm 0,8$ % und $\rho_{50} = 79,3 \pm 0,6$ %. Die Dichten liegen so nah bei einander, dass kein Unterschied auszumachen ist. Die durchschnittliche Dichte aller Proben liegt damit bei $\rho_{\text{all}} = 79 \pm 1$ %. Dies zeigt, dass die Dichte unabhängig von der Partikelgröße ist und somit die Verdichtung nicht von der Partikelgröße beeinflusst wird. Im Vergleich zur Literatur sind die ionischen Leitfähigkeiten etwas geringer [42, 75]. Dies könnte an der geringeren Dichte der Presslinge im Vergleich zu anderen Berichten liegen [86, 131] oder aber auch an den Eduktresten des Li_2S in allen Proben [69]. Die Werte des Phasenanteils des Li_2S zeigen zwar keine Korrelation zur ionischen Leitfähigkeit, Reststoffe von Li_2S können jedoch einen grundsätzlichen Offset verursachen [69].

Die Partikelgröße von anorganischen Festkörperelektrolyten ist eine wichtige Kenngröße für ihre Eignung zum Einsatz in Festkörperbatterien. Im Allgemeinen werden kleine Partikel favorisiert um dünne Schichten oder Kompositkathoden mit einem hohen aktiven Anteil zu fertigen. Sind Partikel zu groß, ragen sie aus der Schicht heraus und destabilisieren die Zelle. Bei Verwendung des Elektrolyten in Kompositkathoden führen zu große Partikel zu Totvolumen und damit zu einer geringeren Kapazität. Während also aus Sicht der Zellfertigung kleine Partikel bevorzugt werden, stehen diese in der Kritik durch die im Vergleich größere Partikeloberfläche einen größeren Korngrenzenwiderstand aufzuweisen [34, 132, 133]. Dennoch zeigt die Messung der ionischen Leitfähigkeit von Proben mit unterschiedlichen Partikelgrößen (Figure 7.10b) keine großen Abweichungen zwischen den Proben im Vergleich zu Varianzen, welche durch externe Faktoren wie Druck während der Messung, Tablettendichte und Elektrodenkontakt verursacht werden [84, 86]. Mögliche Ursachen für die geringe Abweichung zwi-

²Zur Abgrenzung der Begriffe Kristallite und Partikel siehe Kapitel A.3.

³ $\rho = 1,86 \text{ g/cm}^3$, berechnet aus [108]

Tabelle 7.1: Überblick der untersuchten Parameter und Messergebnisse der Syntheserieihe zur Konzentrationsvariation.

Probe	C200	C100	C50
Konzentration in mg/mL	200	100	50
Temperaturanstieg in K	40	21	9,6
Li ₂ S-Gehalt in %	4,7	5,7	4,1
Kristallitgröße in nm	75 ± 9	72 ± 7	52 ± 5
Größte Partikel in µm	9,3 ± 0,7	33 ± 4	64 ± 5
Ionische Leitfähigkeit in × 10 ⁻⁴ S/cm	0,63 ± 0,01	0,98 ± 0,03	0,78 ± 0,05
Aktivierungsenergie in eV	0,388 ± 0,002	0,379 ± 0,002	0,383 ± 0,004
Tablettendichte in %	78 ± 1	77,4 ± 0,8	79,3 ± 0,6

schen den Leitfähigkeiten können die ähnliche Anzahl an Kristalliten sein sowie der Abbau von Korngrenzen durch Versintern der Proben in der Präparation der Presslinge. Cronau *et al.* [87] untersuchten die Versinterung von sulfidischen Elektrolyten mit unterschiedlicher Kristallinität. Diese wurde durch Wärmebehandlung von durch Kugelmahlung hergestellten Proben eingestellt. Dabei unterschieden sie zwischen amorphen Sulfiden (keine Wärmebehandlung), teilweise kristalline, glaskeramische Sulfide (Wärmebehandlung bei niedrigen Temperaturen von 260 °C) und mikrokristallinen Sulfiden (Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen von 550 °C). Während die Versinterung bei mikrokristallinen Stoffen erst durch Tempnern möglich ist, kann bei amorphen und glaskeramischen Sulfiden das Versintern schon bei Raumtemperatur durch Druck erfolgen [87]. Das hier untersuchte β -Li₃PS₄ ist aufgrund der Kristallisation bei niedrigen Temperaturen vergleichbar mit den von Cronau *et al.* [87] untersuchten glaskeramischen Sulfiden. Andererseits zeigten Milan *et al.* [134], dass für Sulfide im Gegensatz zu Oxiden der Beitrag des Korngrenzenwiderstands ähnlich dem des Bulks und damit weniger nachteilig für die Leitfähigkeit ist als bisher angenommen.

Um den Beitrag des Korngrenzenwiderstandes näher zu untersuchen, müsste der Gesamtwiderstand in die Anteile des Korn- und des Korngrenzenwiderstandes zerlegt werden. Dies ist hier jedoch nicht möglich, da die Beiträge dieser beiden Anteile im Nyquistplot so stark überlappen, dass nur ein Halbkreis sichtbar ist (vgl. Figure 7.10a).

Fazit Die Verwendung einer höheren Lösemittelmenge ist eine Möglichkeit um mit der Wärmefreisetzung im Mischschritt der Synthese umzugehen. Dadurch sinkt die Konzentration des Feststoffs im Lösemittel. Zur Übersicht sind alle untersuchten Parameter der Syntheserieihe über die Konzentrationsvariation in Table 7.1 zusammengefasst.

Durch die Verwendung von mehr Lösemittel und damit einer niedrigeren Konzentration konnte der Temperaturanstieg während des Mischschritts reduziert werden.

Untersuchungen mittels XRD zeigen, dass mit allen Konzentrationen das angestrebte Syntheseprodukt β -Li₃PS₄ synthetisiert wurde. Für die Anteile der Rückstände des Edukts Li₂S (~5 %) ist kein Zusammenhang mit der Konzentration sichtbar und sie werden daher wie in Kapitel 6.2.2 auf eine unzureichende Durchmischung zurückgeführt. Weiterhin zeigen alle Proben

ähnliche Kristallitgrößen.

Mithilfe von REM wurde die Partikelgestalt untersucht. Die Aufnahmen zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen Konzentration und Partikelgröße. Bei einer hohen Konzentration (200 mg/mL) wurden kleine Partikel ($<10\ \mu\text{m}$) synthetisiert, während niedrigere Konzentrationen zu größeren Partikeln von bis zu $33\ \mu\text{m}$ bei 100 mg/mL bzw. $64\ \mu\text{m}$ bei 50 mg/mL führten. Die Ergebnisse sind in Einklang mit der Literatur zur Abscheidung von Feststoffen aus Flüssigkeiten.

Abschließend wurde die ionische Leitfähigkeit durch EIS untersucht. Hier zeigten sich zwar kleinere Unterschiede zwischen den Proben, aber ein Zusammenhang zwischen der Konzentration und der ionischen Leitfähigkeit konnte nicht festgestellt werden und die gute ionische Leitfähigkeit des $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ bleibt auch für Proben aus kleinen Partikeln erhalten. Dies wird auf die ähnliche Anzahl von Kristalliten und der damit resultierenden ähnlichen Anzahl von Kristallitgrenzen sowie auf die Versinterung der Presslinge zurückgeführt, welche zu einem Abbau von Korngrenzen führt.

Die Veränderung der Konzentration bietet zum einen eine Option die maximale Temperatur während der Synthese zu regulieren und zum anderen die Möglichkeit die Partikelgröße einzustellen. Unter dem Gesichtspunkt des Produktdesigns ist die Option, mehr Lösemittel zu verwenden um mit der Wärmefreisetzung umzugehen, jedoch ungeeignet, da deutlich größere Partikel entstehen. Diese sind für die Verarbeitung des Materials in Kompositkathoden oder dünnen Schichten ungeeignet.

7.2.2 Variation des Lösemittels

Neben der Möglichkeit mehr Lösemittel zu verwenden (Kapitel 7.2.1) um die Wärmefreisetzung abzufangen, ist die Wahl eines alternativen Lösemittels mit anderen thermischen Eigenschaften möglich. Im Folgenden werden verschiedene Lösemittel in denen die Synthese durchgeführt werden konnte (vgl. Kapitel 2.3) nach ausgewählten Kriterien bewertet und die Synthese mit einem der alternativen Lösemittel durchgeführt.

Bewertung verschiedener Lösemittel Zur Bewertung verschiedener Lösemittel wurden die Kriterien

- Siedepunkt
- Wärmekapazität
- Kristallisationstemperatur
- Kosten und
- Gefährdungspotential

gewählt. In Table 7.2 werden den Bewertungskriterien Noten zugeordnet. Die Bewertungsmaßstäbe werden in den jeweiligen Absätzen erläutert. Die Bewertung des Gefährdungspotentials wird in Table 7.4 separat aufgeführt.

Tabelle 7.2: Benotung verschiedener Bewertungskriterien.

Punkte	Siedepunkt in °C	Wärmekapazität in J/(mol · K)	Kristallisation in °C	Preis in €, 1 L
1	70–90	>150	140–160	<150
2	60–70 o. 90–100	125–150	170–190	150–200
3	100–150	100–125	200–220	200–300
4	<60 o. >150	<100	>230	>300

Tabelle 7.3: Thermische Eigenschaften verschiedener Lösemittel, in denen die Synthese von β -Li₃PS₄ durchgeführt werden kann, und Bewertung.

Lösemittel	Siedepunkt in °C		Wärmekapazität in °C in J/(mol · K)		Kristallisationstemperatur in °C		Note
		Note		Note		Note	
THF	66 [100]	2	124,1 [102]	3	140 [42]		1
ACN	82 [135]	1	91,7 [136]	4	200 [137]		3
EA	77 [101]	1	169,3 [103]	1	160 [67]		1
EP	99 [138]	2	200,9 [103]	1	170 [69, 70]		2
DME	84 [139]	1	193,3 [140]	1	220 [64]		3
NMF	200 [141]	4	125,2 [142]	2	240 [59]		4
DEGDME	160 [143]	4	279,8 [144]	1	140 [72]		1
DMC	90 [145]	1	99,8 [146]	4	260 [73]		4
EDA	116 [147]	3	172,6 [148]	1	330 [74]		4

Thermische Kriterien Da die maximale Temperatur in der 5 g-Synthese in THF nur knapp unterhalb des Siedepunkts liegt, sind Lösemittel mit einem höheren SIEDEPUNKT und einer höheren WÄRMEKAPAZITÄT unter dem Aspekt des Umgangs mit der exothermen Reaktion vorzuziehen um das Sieden der Suspension zu verhindern. Der Siedepunkt des Lösemittels ist jedoch auch im späteren Verlauf des Prozess zu beachten, denn im Trocknungsschritt muss das Lösemittel wieder entfernt werden. Daher sollte der Siedepunkt auch nicht zu hoch liegen. Entsprechend wurde für den Siedepunkt eine Bewertung mit einem optimalen Bereich zwischen 70–90 °C gewählt, wobei sowohl höhere als auch niedrigere Werte schlechter benotet werden. Bei der Wärmekapazität ist die höchste Wärmekapazität am besten bewertet. Die KRISTALLISATIONSTEMPERATUR ist ein weiterer Aspekt der thermischen Bewertung der Lösemittel. Vergleichbar zum Trocknungsschritt ist auch hier eine möglichst niedrige Temperatur am besten zu bewerten.

Ausgehend vom Lösemittel THF mit einem Siedepunkt von 66 °C [100], einer Wärmekapazität von 124,1 J/(mol · K) [102] und einer Kristallisationstemperatur von 140 °C wurden die Bewertungsmaßstäbe in Table 7.2 festgelegt. In Table 7.3 sind die thermischen Eigenschaften und die Benotung alternativer Lösemittel im Vergleich zum THF aufgeführt. Für ACN, DME und NMF wurden verschiedene Kristallisationstemperaturen berichtet (vgl. Table 2.1). Hier wurden die Temperaturen ausgewählt, ab der das kristalline Produkt β -Li₃PS₄ nachgewiesen wurde.

Table 7.4: Gefährdungen und Kosten verschiedener Lösemittel, in denen die Synthese von β -Li₃PS₄ durchgeführt werden kann, und Bewertung.

Lösemittel	Preis		Gefährdungspotential Note
	in €, 1 L, wasserfrei	Note	
THF	190 ($\geq 99,9\%$)	2 [149]	4
ACN	167 (99,8 %)	2 [150]	3
EA	117 (99,8 %)	1 [151]	2
EP	66 (nicht wasserfrei, 99 %)	1+1 [152]	1
DME	342 (99,5 %)	4 [153]	4
NMF	159 (nicht wasserfrei, 99 %)	2+1 [154]	1
DEGDME	284 (99,5 %)	3 [155]	2
DMC	169 ($\geq 99\%$)	2 [156]	1
EDA	90 (nicht wasserfrei, $\geq 99\%$)	1+1 [157]	4

Kosten Ein weiterer Aspekt sind die Kosten des Lösemittels. Der niedrigste Preis wurde dabei am besten bewertet. Hierzu wurden exemplarisch Preise des Online-Sortiments von „Sigma-Aldrich“ für einen Liter wasserfreies Lösemittel ermittelt (vgl. Table 7.4), wobei für EP, NMF und EDA keine wasserfreien Produkte gelistet waren. Die Trocknung der Lösemittel kann z.B. durch Verwendung eines Molsiebs erfolgen. Da dies einen weiteren Arbeitsschritt erfordert und das Molsieb dafür bei hohen Temperaturen (mind. 220 °C) ausgeheizt werden muss, wurden diese Lösemittel mit einem Malus (+1) bewertet.

Gefährdungspotential Als letzter Aspekt der Lösemittelauswahl wurde das Gefährdungspotential betrachtet. Das GHS-Spaltenmodell [158] unterstützt die Entscheidungsfindung zur Substitution von Gefahrenstoffen. In diesem werden die Gefahren in Gesundheits-, Umwelt- und physikalisch-chemische Gefahren unterteilt und anhand ihrer Schwere beurteilt. Zur Kategorisierung in „sehr hoch“, „hoch“, „mittel“, „gering“ und „vernachlässigbar“ werden die H-Sätze verwendet, welche z.B. den jeweiligen Sicherheitsdatenblättern oder der GESTIS-Stoffdatenbank entnommen werden können. Zusätzlich werden die Aspekte Freisetzung und Verarbeitung einbezogen um das Risiko des Wirksamwerdens der Gefährdung zu beurteilen. Anschließend werden die Gefährdungen spaltenweise verglichen, wobei die beiden Spalten akute und chronische Gesundheitsgefahren als eine Spalte gelten.

In Table 7.5 sind die Gefährdungen der einzelnen Lösemittel aufgeführt.

Im Bereich der GESUNDHEITSGEFÄHRDUNG sind THF, DME, NMF, DEGDME und EDA gleich einzustufen. ACN, EA, EP und DMC sind jeweils weniger bis gar nicht gesundheitsgefährdend. Von allen Stoffen weist nur EDA eine UMWELTGEFAHR auf. Hinsichtlich PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN GEFAHREN stellen alle Stoffe außer EDA und NMF eine hohe Gefahr bzgl. Brennbarkeit dar. Zusätzlich zu den Gefahren muss das Risiko der FREISETZUNG betrachtet werden. Dazu wird der Dampfdruck zurate gezogen. Dabei weisen THF, ACN, EA, DME und DMC hohe Dampfdrücke auf, während EP und EDA im mittleren Bereich liegen. Die Freisetzungsgefahr von DEGDME und NMF ist dagegen gering bzw. vernachlässigbar. Die EXPOSITION durch die

Tabelle 7.5: Untersuchung des Gefährdungspotentials verschiedener Lösemittel, in denen die Synthesen von β -Li₃PS₄ durchgeführt werden kann. Quellen: [135, 138, 139, 141, 143, 145, 147, 159, 160], ⁴bei 20 °C

Löse- mittel	Gesundheitsgefahr				Umweltgefahr		Phys.-chem. Gefährdung		Freisetzung (Dampfdruck ⁴)	
	Akute		Chronische							
THF	H302	Mittel	H351	Hoch			H225	Hoch	170 hPa	Hoch
	H319, H335, H336	Gering					EUH019	Hoch		
ACN	H302+H312+H332	Mittel					H225	Hoch	93,6 hPa	Hoch
	H319	Gering								
EA	H319, H336	Gering					H225	Hoch	98,4 hPa	Hoch
	EUH066	Gering								
EP							H225	Hoch	45,8 hPa	Mittel
DME	H332	Mittel	H360FD	Hoch			H225	Hoch	77,8 hPa	Hoch
	H315	Gering					EUH019	Hoch		
NMF	H312	Mittel	H360D	Hoch					0,2 hPa	Vernach- lässigbar
	H319	Gering								
DEG- DME			H360FD	Hoch			H226	Mittel	2,2 hPa	Gering
							EUH019	Hoch		
DMC							H225	Hoch	53 hPa	Hoch
EDA	H302+332	Mittel			H412	Mittel	H226	Mittel	12,4 hPa	Mittel
	H331, H314,									
	H317, H334	Hoch								

Verarbeitung wird in diesem Zusammenhang nicht weiter untersucht, da sich das Verfahren durch die Verwendung anderer Lösemittel nicht ändert.

Zur Gesamtbewertung müssen alle Faktoren einbezogen und abgewogen werden. So ist z.B. eine hohe Freisetzungsgefahr unerheblich, wenn keine Gefährdungen existieren. Auf der anderen Seite ist eine hohe Gefährdung bei geringer Freisetzungsgefahr möglicherweise weniger stark zu bewerten als eine mittlere Gefährdung bei hoher Freisetzungsgefahr. Ebenso müssen die verschiedenen Gefährdungen in Bezug auf die Verwendung des Materials im Prozess berücksichtigt werden. Die Gesundheitsgefahr wird für diesen Anwendungsfall etwas höher gewichtet als die physikalisch-chemischen Gefährdungen, da im Prozess unter Schutzgas gearbeitet wird und keine Zündquellen vorhanden sind.

Der Vergleich wird ausgehend vom Ausgangsmaterial THF durchgeführt. Dieses erhält aufgrund seiner hohen Gefährdungen und der hohen Freisetzungsgefahr die Note 4. Die Benotungen sind in Table 7.4 zu finden.

Aufgrund der absteigenden Gesundheitsgefahr und dem Gleichbleiben der anderen Gefahren im Vergleich zu THF werden ACN, EA und EP jeweils mit 3, 2 und 1 benotet. DME schneidet

Tabelle 7.6: Gesamtbewertung der Lösemittel in denen die Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ durchgeführt werden kann.

Lösemittel	Bewertungen	Gesamtpunktzahl
THF	21324	12
ACN	13423	13
EA	11112	6
EP	22121	8
DME	13144	13
NMF	44231	14
DEGDME	41132	11
DMC	14421	12
EDA	34124	14

in allen Gefährdungen im Vergleich zu THF gleich ab und erhält ebenfalls die Note 4. Während die Gesundheitsgefahren von NMF hoch sind, sind die physikalisch-chemischen Gefahren vernachlässigbar. Weiterhin ist aufgrund des niedrigen Dampfdrucks die Expositionsgefahr sehr gering. Daher erhält NMF die Note 1. DEGDME weist zwar eine gleich hohe Gefährdungen wie THF auf, birgt jedoch eine viel geringere Freisetzungsgefahr und erhält daher die Note 2. DMC ist von den Gefährdungen mit EP vergleichbar und erhält ebenfalls die Note 1. EDA weist zwar einen geringere Gefährdung durch seine physikalisch-chemischen Eigenschaften und eine geringere Freisetzungsgefahr auf, die Gesundheitsgefahr ist jedoch mit THF vergleichbar. Zusätzlich ist EDA im Gegensatz zu allen anderen Stoffen umweltgefährdend und erhält damit ebenfalls die Note 4.

Fazit Zur Gesamtbewertung wurden die Noten „1-4“ wie Punkte addiert. Damit erhalten die Lösemittel die in Table 7.6 aufgeführten Punktzahlen. Gut bewertete Lösemittel weisen dabei niedrige Punktzahlen auf, während schlechter bewertete Lösemittel hohe Punktzahlen haben. Nach diesem Vorgehen erhält EA mit 6 Punkten die beste Bewertung und EP mit 8 Punkten die zweitbeste.

Natürlich gibt es noch viele weitere Aspekte, welche in die Bewertung einfließen können. Die hier gewählten Aspekte fallen in die Betrachtungsfelder der Energie- und Kostenbilanz. Der Umweltaspekt wird indirekt durch die Gefährdung und den Energieaufwand betrachtet. Tiefer gehend könnte er durch eine Lebenszyklusanalyse der Produktion [23] und der Wiederaufbereitung beurteilt werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist Kinetik. Hier fehlen jedoch vergleichbare Literaturdaten um die Reaktivität bzw. Reaktionsdauer bewerten zu können. Eine Übersicht der berichteten Reaktionsbedingungen ist in Table 7.7 zu finden.

Während die hier untersuchten Kriterien hauptsächlich den Prozess beeinflussen, hat die Wahl des Lösemittels auch Einfluss auf das Produkt (vgl. Kapitel 2.3), so dass es sein kann, dass unter Vorgabe einer bestimmten Partikelgestalt Kompromisse in der Prozessgestaltung einge-

Tabelle 7.7: Berichtete Reaktionsbedingungen unter Verwendung verschiedener Lösemittel.

Lösemittel	Reaktionsbedingungen				Quelle
	Dauer	Temperatur	Menge	Sonstiges	
THF	über Nacht	RT			[42]
ACN	48 h	RT			[137]
	2–7 d	50 °C			[64]
EA	1 d		1 g	+ Kugeln/Schütteln	[67]
EP	6 h		1 g	+ Kugeln/Schütteln	[69, 70]
DME	2–7 d	50 °C			[64]
	10 d	RT	1,5 g		[49]
NMF	6 h	RT	0,3 g	+ n-Hexan	[71]
DEGDME	3 d		0,6 g	+ Schwefel	[72]
DMC	5 h		0,3 g	+ Kugeln/Schütteln	[73]
EDA	3 h	25 °C	1 g		[74]

gangen werden müssen.

Aufgrund der besten Bewertung wird das Lösemittel Ethylacetat für die Synthese zur Variation des Lösemittels (vgl. Kapitel 4.5) eingesetzt. Weiterhin zeigte auch die Untersuchung der Reaktionsenthalpien in Kapitel 7.1.5, dass die Verwendung von EA sowohl im Mischschritt als auch in der Wärmebehandlung vorteilhaft ist, da im Mischschritt weniger Wärme frei wird und der Energiebedarf während der Wärmebehandlung geringer ist.

Syntheseverlauf Bei Zugabe der pulverförmigen Edukte zum Ethylacetat steigt die Temperatur von 26 °C auf 49 °C an. Der Temperaturanstieg liegt mit $\Delta T_{EA} = 23$ °C deutlich unter dem für THF ($\Delta T_{THF} = 38$ °C, Kapitel 6.1 und 6.2). Dies ist auf die höhere Wärmekapazität des EAs und die geringere Reaktionsenthalpie (vgl. Kapitel 7.1.6) bei der Verwendung von EA zurückzuführen. Nach ca. 30 min rühren ändert sich die Farbe der Suspension von gelblich-weiß in ein tiefes Gelb und zeigt eine höhere Viskosität als frühere Synthesen in THF. Nach insgesamt 1,5 h wird das Rühren beendet. Das Pulver sedimentiert nicht und daher kann das Lösemittel nicht abgetrennt, sondern nur durch Trocknen entfernt werden. Innerhalb einer halben Stunde zeigt sich ein weiterer Farbwechsel zu einer weißen Suspension.

Das weiße Synthesezwischenprodukt wird mit dem Mörser zerkleinert, wobei es deutlich weicher und damit leichter zu zerkleinern ist als die Synthesezwischenprodukte in THF.

XRD Figure 7.11 zeigt die XRD-Diffraktogramme der Zwischenprodukte und des Syntheseprodukts aus der Synthese mit Ethylacetat als Lösemittel. Die blaue Kurve zeigt das Diffraktogramm des Zwischenproduktes $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot \text{EA}$, welches Ähnlichkeiten mit dem in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Diffraktogramm des $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 2 \text{THF}$ aufweist. Auch hier ist ein sehr intensiver Reflex für kleine Winkel sichtbar, welcher hier bei ca. $9,7^\circ 2\theta$ liegt. Die Abweichung des Reflexes zur Synthese mit THF kann auf die veränderte Koordination des beinhaltenen Lösemittels zurückgeführt werden. Dieser Reflex wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben, da die Ergebnisse erst ab $10^\circ 2\theta$ gezeigt wurden [46, 61, 67, 161, 162].

Die orange Kurve zeigt die Messung der Probe nach der Entfernung des Lösemittels bei 110°C . In der Literatur wird eine amorphe Phase ohne Reflexe beschrieben, jedoch zeigen sich hier sowohl Reflexe des ersten Intermediats (bei $9,7^\circ 2\theta$) als auch Reflexe des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ (u.a. bei $17^\circ 2\theta$). Dies unterstützt die Hypothese früherer Beobachtungen aus STA Messungen (Kapitel 7.1.5), dass die Signale des Lösemittelentfernens und der Kristallisation überlagert sind.

Das Diffraktogramm des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ ist mit durch die grüne Kurve dargestellt. Das Rausch-zu-Signal-Verhältnis ist höher als bei früheren Proben und die Reflexe sind weniger scharf ausgebildet. Die Positionen der Signale stimmen mit denen früherer Synthesen und der Literatur überein. Jedoch wird deutlich, dass die Intensitäten der Reflexe von den berechneten Werten (rote Linien) abweichen. So ist besonders der Reflex bei $16^\circ 2\theta$ stärker ausgeprägt als zuvor. Dies kann auf eine veränderte Morphologie der Probe hinweisen (vgl. Inoue *et al.* [163]). Bei Phuc *et al.* [67] sind bei Verwendung von EA ähnliche Abweichungen der Intensitäten zur THF-Synthese in den XRD-Diffraktogrammen sichtbar. Weiterhin beschreiben Phuc *et al.* [70] eine geringe Kristallinität des Syntheseprodukts unter der Verwendung von Ethylpropionat, welches dem Ethylacetat hinsichtlich der Molekülstruktur sehr ähnlich ist. Dies kann neben der Überlagerung eine weitere Ursache dafür sein, dass der Kristallisationsprozess in der STA nicht (hier) bzw. kaum (Phuc *et al.* [67]) sichtbar ist.

REM In Figure 7.12 ist eine REM-Aufnahme des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ bei der Verwendung von Ethylacetat als Lösemittel gezeigt. Eine deutliche Veränderung der Morphologie im Vergleich zur Verwendung von THF wird sichtbar. So sind weder Prismen mit achteckiger Grundfläche noch blockartige Partikel sichtbar, sondern flache, plättchenartige Strukturen. Die flache Seite der Partikel weist dabei eine Dicke von ca. $300 \pm 100 \text{ nm}$ auf. Plättchenartige Partikel wurden auch von Phuc *et al.* [70] bei der Verwendung von Ethylpropionat beschrieben. In der früheren Veröffentlichung zu Ethylacetat [67] finden sich keine Angaben zur Morphologie. Die Beeinflussung der Morphologie durch Verwendung verschiedener Lösemittel ist in der Literatur [67, 70, 73, 163] bekannt und kann bewusst eingesetzt werden um favorisierte Morphologien zu synthetisieren.

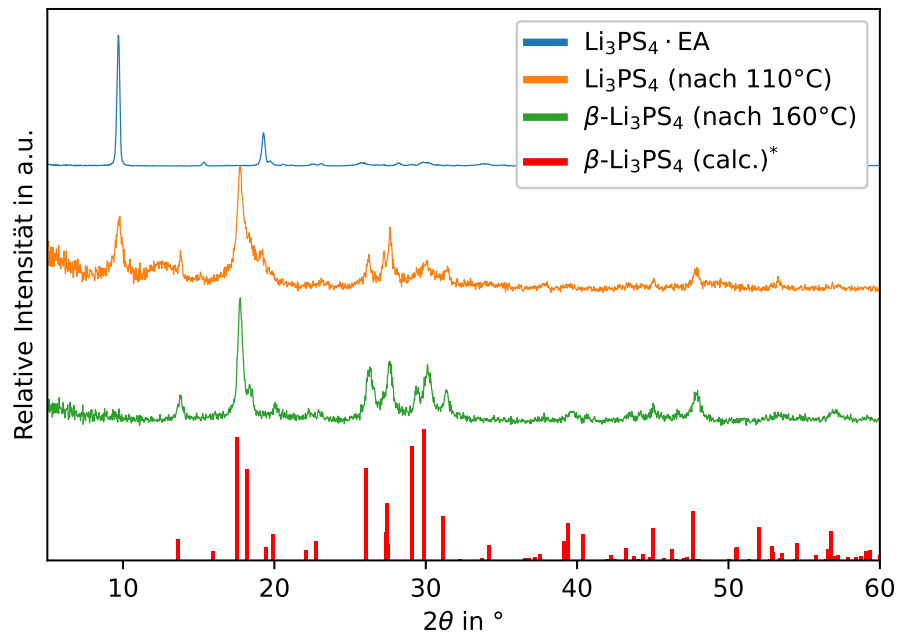


Abbildung 7.11: XRD-Diffraktogramme der Zwischenprodukte und des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ bei Verwendung des Lösemittels Ethylacetat und Modell des $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$. *Quelle: [108].

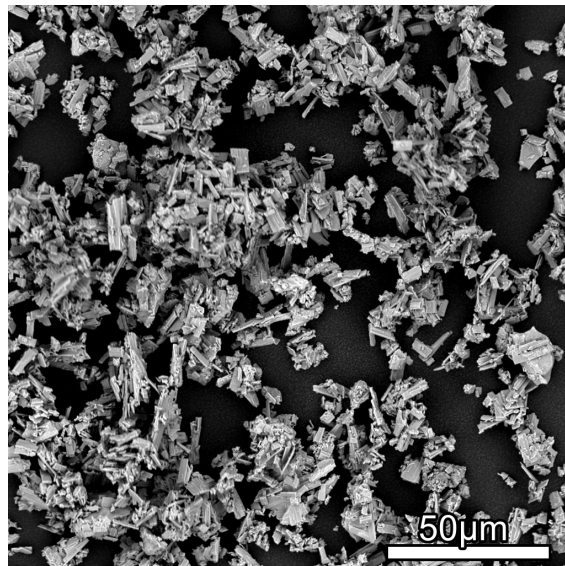


Abbildung 7.12: BSE-REM-Aufnahme des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ bei Verwendung des Lösemittels Ethylacetat.

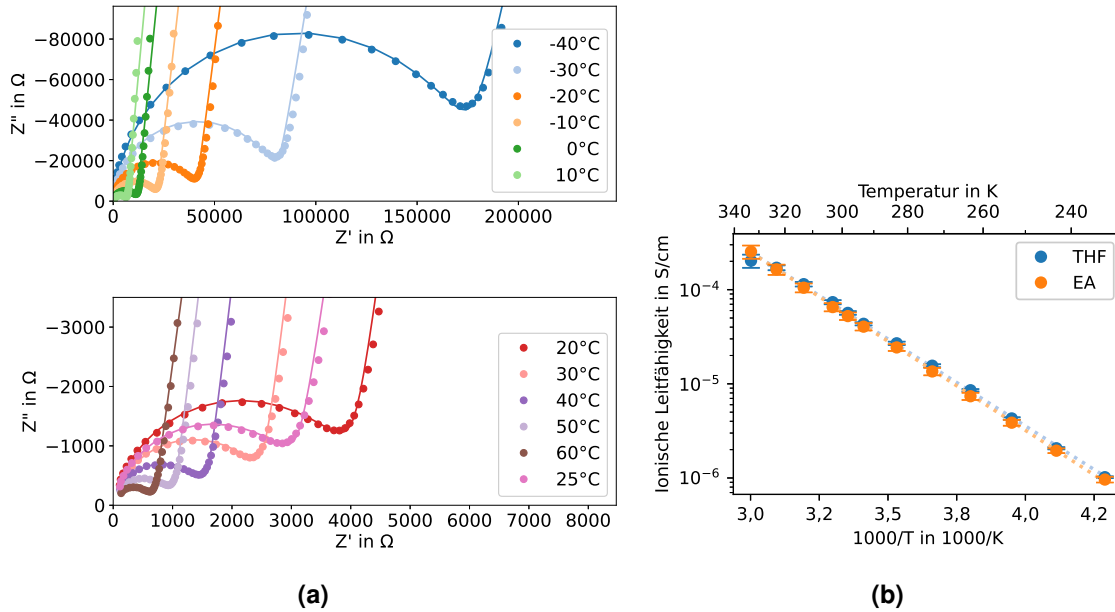


Abbildung 7.13: Elektrochemische Impedanzspektroskopie des Syntheseprodukts unter Verwendung des Lösemittels Ethylacetat. (a) Nyquistplots der temperaturabhängigen elektrochemischen Impedanzmessung und Regression einer Tablette des Syntheseprodukts β - Li_3PS_4 . (b) Temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit des Syntheseprodukts β - Li_3PS_4 dargestellt im Arrheniusplot.

EIS Zur Untersuchung der Auswirkung der Lösemittelvariation auf die ionische Leitfähigkeit wurde elektrochemische Impedanzspektroskopie durchgeführt (Figure 7.13a). Im Nyquistplot zeigt sich für alle Temperaturen das zu erwartende Bild eines Halbkreises bei hohen Frequenzen und einer Gerade bei niedrigen Frequenzen. Auch hier wird selbst bei -40 °C keine Unterscheidung zwischen Bulk- und Korngrenzenleitfähigkeit sichtbar. Die Auswertung der Impedanzmessung dreier Presslinge ist in Figure 7.13b im Arrheniusplot dargestellt. Die Messwerte liegen auf einer Geraden und zeigen eine geringe Standardabweichung. Bei 25 °C wird eine ionische Leitfähigkeit von $0,52 \pm 0,05 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ erreicht. Dies ist vergleichbar mit der mit THF synthetisierten Probe ($0,60 \pm 0,03 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$, Kapitel 6.1.2). Meist wird als Literaturwert für das mit Ethylacetat synthetisierte β - Li_3PS_4 $\sigma_{\text{ion}} = 3,3 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ (Phuc *et al.* [67]) angegeben, wobei die Autoren in ihrer Studie darauf hinweisen, dass ihre Probenpräparation von der in Liu *et al.* [42] abweicht und sie mit der Präparationsroutine von Liu *et al.* eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} = 1,7 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ erreichen, was vergleichbar mit den Werten von Liu *et al.* ($1,6 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$) ist [42]. Eine Diskussion über Ursachen der im Vergleich zur Literatur geringeren Leitfähigkeit wird in Kapitel 6.1.2 geführt.

Fazit Die Verwendung eines alternativen Lösemittels mit anderen thermischen Eigenschaften bietet neben der Varianz der Konzentration (Kapitel 7.2.1) eine Möglichkeit mit der Wärmefreisetzung während des Mischschritts umzugehen.

Dazu wurden verschiedene Lösemittel, in denen die Synthese durchgeführt werden kann, anhand der Kriterien Siedepunkt, Wärmekapazität, Kristallisationstemperatur, Kosten und Gefähr-

dungspotential verglichen. Dabei erwies sich Ethylacetat als beste Alternative zum Tetrahydrofuran (vgl. Ausgangssynthese, Kapitel 6.1). Der Temperaturanstieg bei der Verwendung von EA anstelle von THF ist deutlich geringer (23 °C vs. 38 °C). Dies wird auf die höhere Wärmekapazität des EAs und die geringere Reaktionsenthalpie bei der Verwendung von EA zurückgeführt. Anschließend wurden die Zwischenprodukte und das Syntheseprodukt anhand von XRD untersucht. Im zweiten Zwischenprodukt zeigen sich sowohl Reflexe, welche dem ersten Zwischenprodukt zuzuordnen sind als auch Reflexe des Syntheseprodukts. Dies ist im Einklang mit der STA Untersuchung, welche eine Überlagerung der beiden Prozesse Lösemittelentfernung und Kristallisation zeigt, siehe Kapitel 7.1.5. Die Reflexe des Syntheseprodukts zeigen, dass auch mit der Verwendung des Lösemittels EA das angestrebte Produkt β -Li₃PS₄ synthetisiert wurde. Die Partikel wurden mittels REM untersucht. Dabei zeigen sich, vergleichbar mit der Ausgangssynthese, Partikel mit einer längsten Abmessung von $\sim 10 \mu\text{m}$. Diese weisen jedoch eine deutlich veränderte Gestalt auf. Anstatt der blockartigen Struktur, welche bei der Verwendung von THF synthetisiert wurde, weisen die Partikel unter Verwendung von EA eine plättchenartige Gestalt auf. Die Dicke dieser Plättchen liegt bei ca. $300 \pm 100 \text{ nm}$.

Schließlich wurde die ionische Leitfähigkeit durch EIS bestimmt. Dabei wurde bei Raumtemperatur (25 °C) eine ionische Leitfähigkeit von $0,52 \pm 0,05 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ erreicht. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem der Synthese unter Verwendung von THF ($0,60 \pm 0,03 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$).

Hinsichtlich der thermischen Eigenschaften eignet sich Ethylacetat um mit der Wärmeentwicklung im Mischschritt umzugehen. Dabei wird jedoch eine plättchenartige Morphologie erhalten. Auch wenn die ionische Leitfähigkeit ähnlich ist, muss die Eignung zur Weiterverarbeitung als Kathodenmaterial oder zur Verarbeitung in Schichten untersucht werden.

7.3 Ergebnisse der Bilanzierung

In diesem Kapitel wurden Aspekte der Energiebilanz und der Stoffbilanz zur Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung untersucht. Aus den Untersuchungen der Ausgangssynthese (Kapitel 6.1) wurde die Notwendigkeit der Untersuchung der Reaktionsenthalpien und von Möglichkeiten zum Umgang mit der Wärmeentwicklung im Mischschritt deutlich.

Daher wurden zunächst die Reaktionsenthalpien der Ausgangssynthese mit THF untersucht. Während die Reaktion während des Mischschritts stark exotherm ist, ist die Reaktion zur Entfernung des Lösemittels stark endotherm und benötigt daher viel Energie. Die Kristallisation ist leicht exotherm. In der Gesamtbilanz ist die Reaktion deutlich exotherm. Da zu Beginn der Synthese Wärme frei wird und zum Trocknen und zur Entfernung des Lösemittels Wärme benötigt wird, ist hinsichtlich der Energieeffizienz der Synthese eine Zwischenspeicherung der Wärme sinnvoll. Die Verwendung des alternativen Lösemittels Ethylacetat bietet hinsichtlich der Energien eine deutliche Verbesserung, da sowohl der Mischschritt etwas weniger stark exotherm ist als auch die Wärmebehandlung deutlich weniger endotherm.

Zum Umgang mit der Wärmeentwicklung wurden zwei lösemittelbasierte Möglichkeiten untersucht. Diese fallen in den Bereich der Stoffbilanz.

Eine Option ist die Verwendung von mehr Lösemittel. Dadurch wurde die Konzentration vari-

iert. Mit allen untersuchten Konzentrationen konnte das Produkt $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ hergestellt und eine ähnliche ionische Leitfähigkeit erreicht werden. Während der Temperaturanstieg durch die Verwendung von mehr Lösemittel reduziert werden konnte, zeigte sich eine starke Abhängigkeit der maximalen Partikelgröße von der Lösemittelmenge. Mit einer großen Lösemittelmenge bzw. einer kleinen Konzentration wurden deutlich größere Partikel synthetisiert als bei einer hohen Konzentration wie in der Ausgangssynthese. Die Variation der Konzentration ermöglicht also die Einstellung der maximalen Partikelgröße unter Erhalt der guten ionischen Leitfähigkeit. Da für die Weiterverarbeitung kleine Partikel bevorzugt werden und diese mit einer hohen Konzentration synthetisiert werden, ist die Verwendung von mehr Lösemittel nicht zielführend um mit der Wärmemenge umzugehen.

Eine andere Option ist die Verwendung eines alternativen Lösemittels mit anderen thermischen Eigenschaften. Dazu wurden verschiedene Lösemittel, in denen die Synthese durchgeführt werden kann, verglichen und Ethylacetat als beste Option ausgewählt. Dieses zeigte auch hinsichtlich der Reaktionsenthalpien eine Verbesserung gegenüber Tetrahydrofuran. Anhand der XRD-Untersuchung wurde die synthetisierte Phase als $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ bestätigt und eine vergleichbare ionische Leitfähigkeit wurde mittels EIS nachgewiesen. Durch REM-Untersuchungen wurde der Einfluss des Lösemittels auf die Partikelgestalt sichtbar. Anstatt der vorherigen blockartigen Gestalt wurden mit EA plättchenartige Partikel synthetisiert. Die Größe der Partikel ist mit einer längsten Abmessung von ca. $10\ \mu\text{m}$ mit dem mit THF synthetisierten Produkt vergleichbar. Ethylacetat stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber Tetrahydrofuran in Bezug auf den Umgang mit der Wärmefreisetzung und der Energieeffizienz dar. Es ist jedoch noch notwendig, die Eignung verschiedener Morphologien für die Weiterverarbeitung zu überprüfen. Darüber hinaus muss das Sedimentationsverhalten nach dem Mischschritt bei Verwendung von Ethylacetat untersucht werden.

Nachdem in diesem Kapitel zur Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung Aspekte der Energie- und Stoffbilanzen untersucht wurden, wird im Folgenden die Maßstabsvergrößerung in den Technikumsmaßstab geplant. Dazu werden weitere Versuche zur Durchführung der Synthese und Herausforderungen des Prozesses diskutiert. Anschließend werden anhand von Grundoperationen und verschiedenen Geräten mögliche Prozessvarianten entwickelt.

Kapitel 8

Maßstabsvergrößerung

In diesem Kapitel wird die Maßstabsvergrößerung betrachtet. In Kapitel 8.1 werden Versuche zur Maßstabsvergrößerung vorgestellt aus denen sich weitere Erkenntnisse für die Prozessgestaltung gewinnen lassen. Anschließend werden die Herausforderungen an die Prozessentwicklung anhand der Erkenntnisse aus dem Labormaßstab und den Vorversuchen zur Maßstabsvergrößerung diskutiert und Besonderheiten aufgezeigt (Kapitel 8.2). Danach werden in Kapitel 8.3 und 8.4 das Grundfließbild technischer Funktionen anhand von Grundoperationen entwickelt und Geräte für die verschiedenen technischen Funktionen vorgestellt. Daraus werden verschiedene Prozessvarianten entwickelt und bewertet (Kapitel 8.5). Abschließend wird in Kapitel 8.6 für eine Prozessvariante der Laborreaktor skizziert und der Prozess detailliert beschrieben.

8.1 Versuche zur Maßstabsvergrößerung

8.1.1 Vergrößerung des Ansatzes und Variation der Lösemittel/Pulverzugabe

Die Ausgangssynthese wird von einer Ansatzgröße von 5 g auf eine Ansatzgröße von 15 g hoch skaliert. Da kein Einfluss der Reihenfolge der Pulverzugabe auf das Produkt sichtbar ist (vgl. Kapitel 6.2), ist das Vormischen der pulverförmigen Edukte sinnvoll um die Stöchiometrie auch bei Masseverlusten durch Überförungsprozesse zu erhalten.

Für die Maßstabsvergrößerung ist es darüber hinaus wichtig zu wissen, ob die Reihenfolge der Zugabe des Lösemittels (L) und der Pulver (P) relevant ist, da die Befüllung und Überführung von Feststoffen unter inerten Bedingungen in der Praxis herausfordernd ist.

Syntheseverlauf In Synthese *LP* wird erst das Lösemittel vorgelegt und dann die vorge-mischten Pulver hinzugegeben. Die Temperatur steigt von 28 °C auf 61 °C und liegt damit etwas unterhalb des Siedepunktes des Lösemittels THF (66 °C [100]). Die Temperaturdifferenz ist etwas geringer als bei den vergleichbaren Synthesen im kleineren Maßstab (vgl. Kapitel 6.1.1). Dies wird auf die geringe Befüllung des deutlich größeren Kolbens und der damit einhergehenden größeren Wärmeaustauschfläche zurückgeführt.

In Synthese *PL* werden zunächst die Pulver vorgelegt und dann das Lösemittel zugegeben.

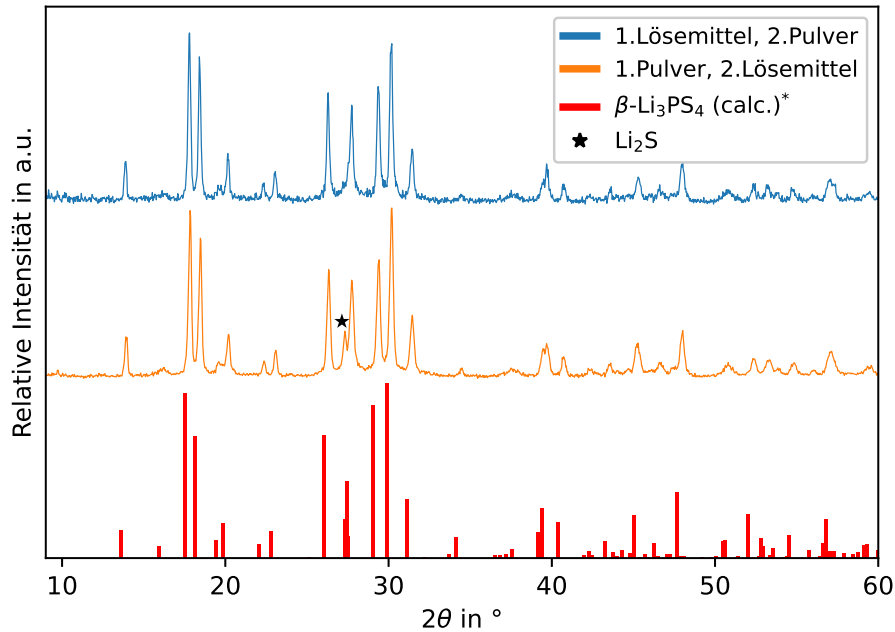


Abbildung 8.1: Röntgendiffraktogramme der Produkte unter Variation der Reihenfolge von Pulver und Lösemittel bei der Synthese mit einer Ansatzgröße von 15 g. *Quelle: [108].

Dabei ist der Temperaturanstieg lokal so stark, dass die Suspension zu kochen beginnt und die Pulver sich dabei auch am Gefäßrand festsetzen (vgl. Kapitel 3.2 und 6.3.2).

In beiden Synthesen muss die Rührgeschwindigkeit erhöht werden um eine gute Durchmischung der Suspension zu erreichen.

Charakterisierung In Figure 8.1 sind die Röntgendiffraktogramme der Synthesen gezeigt. Die Reflexe und Intensitäten stimmen in beiden Proben mit der Literatur überein. Allerdings zeigt die Probe *PL* im Gegensatz zur Probe *LP* einen Reflex bei $27^\circ 2\theta$, der durch Lithiumsulfidreste im Produkt verursacht wird. Der Anteil wurde mit 4,2% bestimmt. Der Wert ist mit ca. 5% vergleichbar mit früheren Synthesen (Kapitel 6.2.2 und 7.2.1) und wird auf die schlechtere Durchmischung und das Verkrusten des Edukts P_4S_{10} durch die starke Wärmefreisetzung zurückgeführt (vgl. Kapitel 3.2).

Die REM-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind in Figure 8.2 zu sehen. In beiden Proben sind sehr feine und etwas größere Partikel ($\sim 20 \mu\text{m}$) zu sehen als in der Ausgangssynthese. Diese Beobachtung weist auf Konzentrationsunterschiede durch eine schlechtere Durchmischung bei größerem Probenvolumen hin, welche zu unterschiedlich starkem Partikelwachstum führt (vgl. Kapitel 7.2.1).

Schließlich zeigen beide Proben mit $\sigma_{LP} = 0,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ und $\sigma_{PL} = 0,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ bei 25°C eine mit der Ausgangssynthese (vgl. Kapitel 6.1.2) übereinstimmende ionische Leitfähigkeit und es ist kein Unterschied zwischen den Proben erkennbar.

Insgesamt kann mit beiden Reihenfolgen und unter Vergrößerung des Ansatzes, die angestrebte Phase mit der zu erwartenden ionischen Leitfähigkeit synthetisiert werden. Jedoch bilden

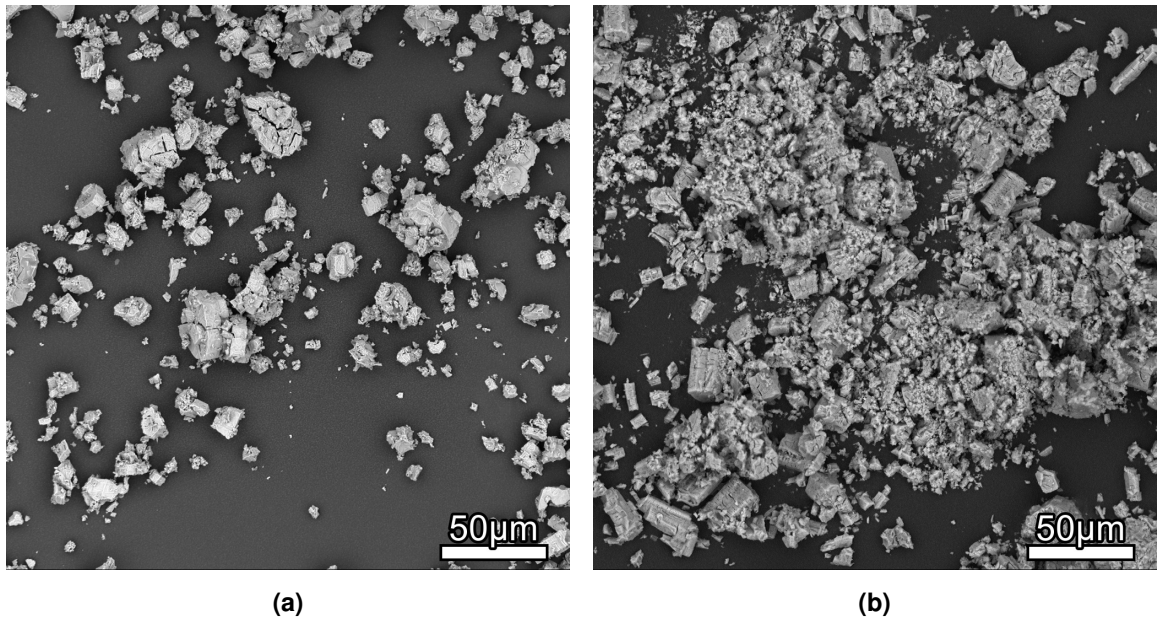


Abbildung 8.2: SE-REM-Aufnahmen der Synthesen zur Variation der Reihenfolge von Pulver und Lösemittel. (a) 1.Lösemittel, 2.Pulver und (b) 1.Pulver, 2.Lösemittel.

sich, verursacht durch die schlechtere Durchmischung, größere Partikel als zuvor. Aufgrund der unvollständigen Umsetzung in Folge des Verkrustens bei Synthese *PL* ist die Vorlage des Lösemittels für die Synthese notwendig.

8.1.2 Übertragung der Synthese aus der Glovebox an die Schlenklinie (Sx)-Reihe

Zur Übertragung der Synthese in einen größeren Maßstab ist die Implementierung der Synthese außerhalb der Glovebox notwendig. Dazu werden Synthesereihen an einer Schlenklinie (vgl. Kapitel 4.7) durchgeführt um die Übertragung der einzelnen Schritte zu überprüfen und praktische Hinweise für den Prozess zu erlangen.

Mischschritt In Synthese *S0* werden alle Komponenten in der Glovebox gemischt und für 1,5 h gerührt. Der Kolben wird ausgeschleust und an die Schlenklinie angeschlossen. Im Gegenstromverfahren (vgl. Kapitel 4.7) wird die Rührwelle eingebracht und für eine weitere Stunde gerührt. Die Rührwelle und der Rührverschluss stellen eine Schwachstelle für die Schutzatmosphäre dar. Um die Schutzatmosphäre zu erhalten, wird das Rühren unter leichtem Überdruck durchgeführt. Das Rühren lässt sich auf diese Weise sehr gut außerhalb der Glovebox durchführen.

Für die Synthesen *S1* und *S2* werden die pulverförmigen Edukte in der Glovebox vorgemischt und das Lösemittel im Kolben vorgelegt. Praktisch wäre es vorzuziehen das Pulver vorzulegen und das Lösemittel z.B. mit einer Spritze hinzuzugeben. Wegen des exothermen Verhaltens wird jedoch das Lösemittel vorgelegt (vgl. Kapitel 8.1.1). An der Schlenklinie werden die Pulver aus Schlenkrohren jeweils im Gegenstromverfahren von oben unter Rühren in die Kolben ge-

geben. Aufgrund der Geometrie des Kolbens und der Schliffe bleiben Teile der Pulver an den Gefäßwänden hängen.

Für die Übertragung der Eduktzugabe aus der Glovebox muss demnach die Geometrie der Gefäße und Anschlüsse optimiert werden, um Verluste und Stöchiometrieänderungen zu mindern. Das Vormischen der Edukte ist sinnvoll, um die Stöchiometrie der Pulver zu erhalten, da beide Pulver unterschiedlich fließfähig sind und die Haftung der Pulver an den Gefäßinnen-seiten dadurch unterschiedlich ist.

Trennschritt In Synthese *S0* wird die Entfernung des Lösemittels mit einem Rotationsverdampfer evaluiert. Ziel dessen ist, durch die Rotation des Kolbens eine Verwirbelung des Pulvers zu erreichen, sodass das Pulver beim Trocknen nicht verhärtet. Während des Rotierens bildet sich jedoch eine zähflüssige Masse, welche an der Kolbenwand verbleibt und durch den Rotationsverdampfer nicht weiter getrocknet werden kann (Figure 8.3a). Die Probe wird wieder in die Glovebox überführt und trocknet über Nacht vollständig aus (Figure 8.3b und 8.3c). Die Verwendung des Rotationsverdampfers für die Trocknung erweist sich damit als ungeeignet.

Durch den Einsatz der Schlenklinie zum Entfernen des Lösemittels kann ein deutlich stärkerer Unterdruck erzeugt werden als mit dem Rotationsverdampfer. Daher wird in den Synthesen *S1* und *S2* das Lösemittel mit der Vakuumpumpe der Schlenklinie abgesaugt und in den Kühlfallen aufgefangen. Um den Siedeverzug der Probe und die Verhärtung des Pulvers zu reduzieren, wird in Synthese *S1* ein Rührfisch in den Kolben gegeben. Auch hier bildet sich eine zähe Masse, welche durch den Rührfisch nicht mehr bewegt werden kann (Figure 8.3d). Die Probe kann jedoch stärker getrocknet werden als mit dem Rotationsverdampfer (Figure 8.3e).

Für Synthese *S2* wird die Rührwelle während des Trennvorgangs weiter betrieben. Während des Rührens wird bei leichtem Überdruck gearbeitet um die Schutzatmosphäre sicherzustellen. Zur Entfernung des Lösemittels muss jedoch bei Unterdruck gearbeitet werden. Dies birgt die Gefahr der Kontamination, wenn der Rührverschluss nicht vollständig abdichtet. Auch hier bildet sich eine zähe Masse (Figure 8.3g links), welche aber durch die Rührwelle noch weiter bewegt werden kann (Figure 8.3g rechts), sodass sich anschließend feuchte Brocken bilden (Figure 8.3h).

Alle Proben zeigen keine signifikante Verfärbung nach der vollständigen Trocknung in der Glovebox.

Die Übertragung des Trennschritts aus der Glovebox heraus erweist sich als herausfordernd. Ein starker Unterdruck oder eine lange Zeitspanne sind notwendig um das Produkt zu trocknen. Der Verdampfung des Lösemittels zur Trocknung sollte ein Waschschriff mit mechanischer Entfernung vorgeschaltet werden, da die thermische Entfernung energieintensiver ist als die mechanische [88] und Zwischenspezien u.Ä. durch das Verdampfen nicht aus dem Substrat entfernt werden. Durch den Einsatz der Rührwelle zeigt sich, dass durch Umwälzen des Substrats eine Verminderung der Verklumpung des Substrats erreicht werden kann. Somit könnte mit der Wahl einer geeigneten Rührblattgeometrie die Agglomeration des Pulvers beim Trocknen unterbunden werden.

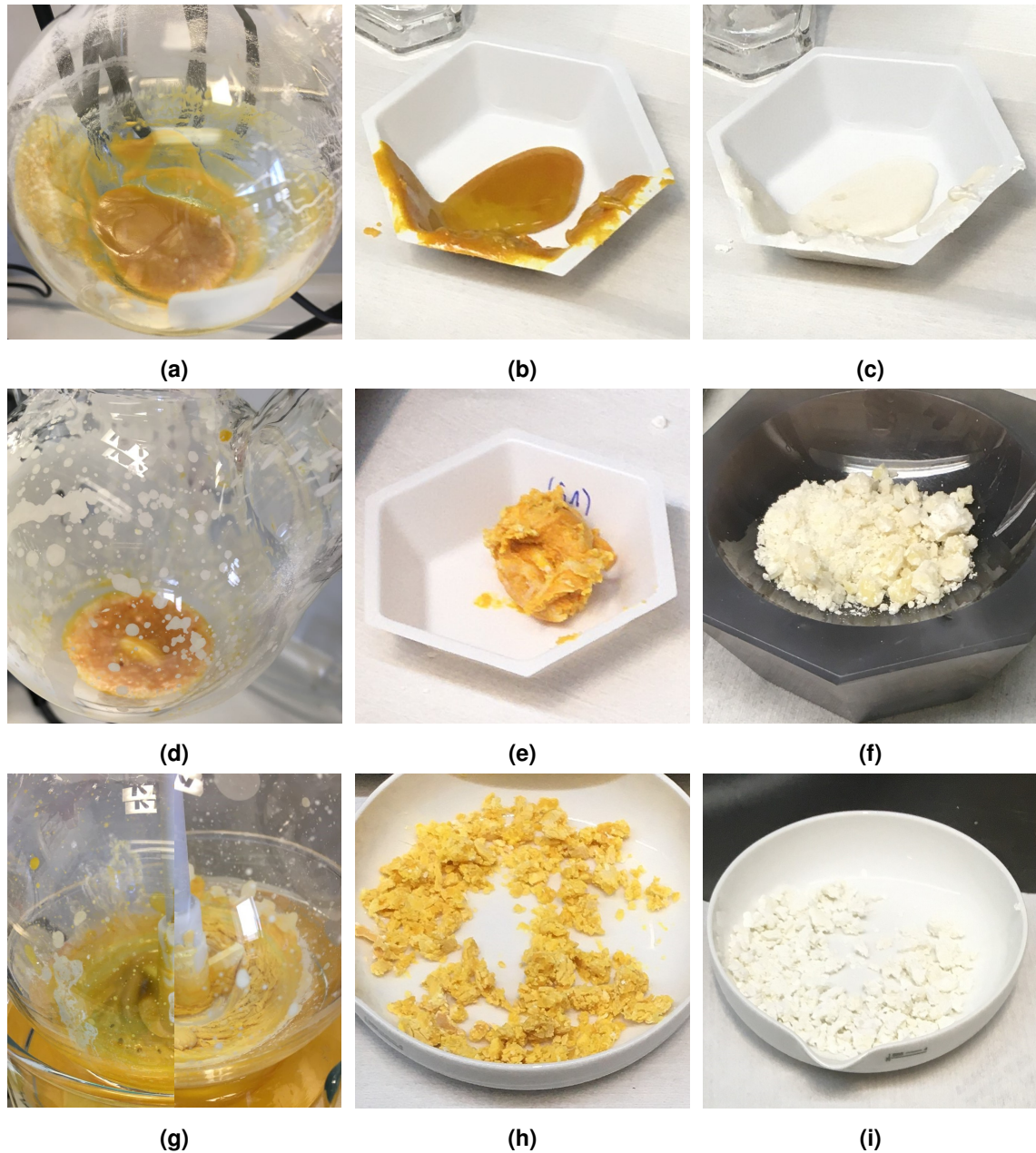


Abbildung 8.3: Variationen des Trocknungsprozesses. (a-c) Synthese *S0*: Trocknung im Rotationsverdampfer, (d-f) Synthese *S1*: Trocknung durch Vakuumpumpe der Schlenklinie und Magnetrührer und (g-i) Synthese *S2*: Trocknung durch Vakuumpumpe der Schlenklinie und Rührwelle. (a,d,g) Substrat zum Ende des Trocknungsprozesses (g) links: während der Trocknung (g) rechts: zum Ende der Trocknung, (b,e,h) Substrat nach Überführung in die Glovebox und (c,f,i) Substrat nach Resttrocknung in der Glovebox (über Nacht).

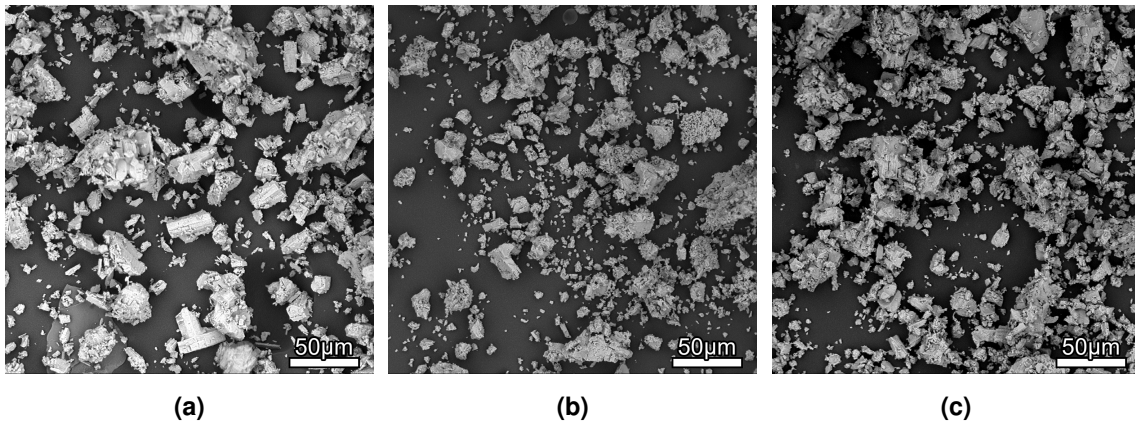


Abbildung 8.4: BSE-REM-Aufnahmen der Produkte unter Variation des Trocknungsprozesses. (a) *S0*, (b) *S1* und (c) *S2*.

In Figure 8.4 sind die REM-Aufnahmen der Variationen des Trocknungsprozesses zu sehen. Dabei zeigt Probe *S0* (Figure 8.4a) im Gegensatz zu den anderen beiden Proben deutlich mehr blockartige Partikel und auch einige Prismen. Die Partikel der Proben *S1* und *S2* (Figure 8.4b und 8.4c) sind etwas kleiner und deutlich unregelmäßiger als Probe *S0*. Hier sind nur wenige blockartige Partikel sichtbar. Probe *S0* wurde mit dem Rotationsverdampfer getrocknet, wodurch die Trocknung deutlich langsamer stattfand als bei den Proben *S1* und *S2*, welche durch die Vakuumpumpe der Schlenklinie getrocknet wurden. Der langsame Trocknungsprozess während des Abrotierens und des Trocknens in der Glovebox begünstigt das Partikelwachstum bzw. Ausbilden regelmäßiger Strukturen, da mehr Zeit für Umstrukturierungen in der Lösung zur Verfügung steht (vgl. Ostwald-Reifung, Kapitel 7.2.1). Bei den Proben *S1* und *S2* dagegen wurde die Gestalt der Partikel durch die schnelle Entfernung des Lösemittels erhalten. Die Partikelgröße lässt sich also auch durch die Geschwindigkeit des Trocknungsprozesses beeinflussen. Da kleine Partikel bevorzugt werden, sollte die Entfernung des Lösemittels möglichst schnell stattfinden.

8.2 Herausforderungen bei der Maßstabsvergrößerung und Lösungsansätze

Im Labormaßstab werden die Edukte im ersten Schritt der Synthese in einem Rundkolben mit dem Lösemittel gemischt. Zum Rühren kann ein Magnetrührer oder ein Rührwerk verwendet werden. Im nächsten Schritt wird die überstehende Flüssigkeit abgetrennt. Dazu wurde zum einen Zentrifugieren und Sedimentieren getestet, sowie die Verwendung eines Rotationsverdampfers. Danach wird das Zwischenprodukt unter Vakuum getrocknet und im Ofen wärmebehandelt. Abschließend wird das Produkt mit einem Mörser zerkleinert.

REM-Untersuchungen der Intermediate zeigen, dass die Reihenfolge der Schritte Wärmebehandeln und Zerkleinern keinen Einfluss auf die Gestalt und Größe der Partikel haben (vgl. Figure A.3). Die Reihenfolge ist also beliebig und die Funktionen können miteinander kombiniert werden.

Im Folgenden werden Schwierigkeiten und Besonderheiten der einzelnen Schritte beleuchtet.

Mischen Das Mischen einer Suspension ist technisch anspruchsvoll und eine ausreichende Rührleistung und damit Durchmischung muss gegeben sein. Durch die Wärmeentwicklung bleibt das P_4S_{10} bei unzureichender Rührleistung am Gefäßrand haften (vgl. Kapitel 3.2). Die Wahl eines geeigneten Rührwerkzeugs ist daher wesentlich. Der Magnetrührer wurde durch ein Rührwerk mit Zentrifugalrührblättern ersetzt um eine bessere Durchmischung zu ermöglichen.

Die starke Wärmeentwicklung während der Reaktion der Edukte muss hinsichtlich der Betriebssicherheit berücksichtigt werden. Abhilfe bieten unter anderem die folgenden Ansätze:

1. Das Gefäß kann gekühlt werden. Hier fehlen bislang Untersuchungen zu den Auswirkungen der Wärmeabfuhr die z.B. eine Verlangsamung der Reaktion hervorrufen können. Außerdem muss hier für eine gute Durchmischung gesorgt werden, da die Kühlung in den meisten Fällen über die Außenfläche stattfindet. Die Abfuhr der Wärme ist hierbei von der Ansatzgröße abhängig, da die Wärmeaustauschfläche im Vergleich zum Volumen weniger stark anwächst (vgl. Kapitel 3.2).
2. Es muss darauf geachtet werden, dass das Lösemittel im Reaktionsgefäß vorgelegt wird und die Pulver dann hinzugegeben werden (vgl. Kapitel 8.1.1). Dafür ist es sinnvoll die Pulver zuvor vorzumischen um die Stöchiometrie der Pulvermischung einzustellen, da bei einer Zugabe der Pulver Reste im Transportgefäß verbleiben.
3. Die Menge des Lösemittels kann erhöht werden. Die Verringerung der Pulverkonzentration führt jedoch auch zu einer Veränderung in der Partikelgröße (vgl. Kapitel 7.2.1). Dabei werden bei höherem Lösemittelanteil größere Partikel synthetisiert. Hinsichtlich der Weiterverarbeitung des Produkts werden jedoch kleine Partikel bevorzugt.
4. Partielle Zugabe der Edukte: Wie die Untersuchung der Enthalpien (Kapitel 7.1) gezeigt hat, wird bei einer partiellen Zugabe der Edukte im Verhältnis $Li_2S:P_2S_5 = 1:1$ eine kleinere Wärmemenge frei als im Verhältnis $Li_2S:P_2S_5 = 3:1$. Anschließend können die beiden

fehlenden stöchiometrisch Teile Li_2S hinzugegeben werden. Dadurch wird die Wärmeentwicklung über einen größeren Zeitraum gestreckt und es bleibt mehr Zeit für eine gute Durchmischung und den Abtransport der Wärme über die Oberfläche. Nachteilig ist, dass ein weiterer Handlungsschritt in die Synthese eingebracht wird und die Stöchiometrie der Zugabe verändert werden kann, da die Pulverzugabe nicht vollständig möglich ist und Reste im Gefäß verbleiben.

Die Pulver könnten auch in einer Stöchiometrie 3:1 gestaffelt ins Reaktionsgefäß gegeben werden. Dadurch wird jedoch ebenfalls zeitweise die Konzentration verringert, so dass hier überprüft werden muss, ob die Partikelgröße schon im frühen Stadium der Synthese eingestellt wird oder erst später.

5. Variation des Lösemittels: Eine weitere Möglichkeit ist, ein Lösemittel mit angepassten thermischen Eigenschaften zu verwenden. Diese können z.B. eine höhere Wärmekapazität oder ein höherer Siedepunkt sein. Aus der Literatur wird deutlich, dass viele Lösemittel geeignet sind um $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ zu synthetisieren. Die Eignung verschiedener Lösemittel wurde in Kapitel 7.2.2 geprüft. Es wurde deutlich, dass nicht nur die Enthalpie des Mischschritts beeinflusst wird, sondern durch höhere Siedepunkte mehr Energie benötigt wird um die Lösemittel wieder aus dem Substrat zu entfernen. In Table 7.3 ist eine Übersicht über die thermischen Auswirkungen der Lösemittelvariationen gezeigt. Weiterhin werden nicht nur die Enthalpien und Temperaturen durch die Lösemittel beeinflusst, sondern auch die Partikelmorphologie. Hier sind weitere Untersuchungen über die Eignung der verschiedenen Morphologien für die Weiterverarbeitung nötig.

Trennen, Trocknen, Zerkleinern und Wärmebehandeln Häufig kommt es zu einer zügigen Sedimentation des Pulvers, welches sich sehr gut dekantieren lässt. Die Ursache dafür ist bisher unbekannt. Wenn das Pulver trocknet, bildet es ein sehr festes Agglomerat, welches mit einem Mörser zerkleinert wurde. Anhand von REM-Untersuchungen (vgl. Figure A.3) wurde deutlich, dass diese Agglomerate sowohl aus feinen und blockartigen Primärpartikeln bestehen und, dass das Zerkleinern keinen Einfluss auf die Gestalt der Primärpartikel hat. Während das Trocknen unter Vakuum im Ofen bzw. in der Glovebox über Nacht zu einem trockenen Produkt führt, ist es nicht möglich an der Schlenklinie mit einem Rotationsverdampfer genug Unterdruck zu erzeugen um das Zwischenprodukt zu trocknen. Durch die Rotation des Kolbens konnte die Agglomeration nicht unterbunden werden.

Auf der anderen Seite konnte durch die Verwendung des höheren Vakuums der Schlenklinie und unter stetem Umschichten durch Rühren die Verhärtung des Materials verringert werden. Mit der Wahl eines geeigneten Rührwerkzeugs unter Vakuum könnte die Agglomeratbildung verhindert werden.

Möglichkeiten im Scale-up wären ein Sprühtrockner oder die anschließende Zerkleinerung in einer Kugelmühle. Im Falle des Sprühtrockners lässt sich die Partikel- bzw. Agglomeratgröße durch die Einstellungen der Geschwindigkeit und Düsen einstellen. Dies erfordert zwar weitere Forschungsarbeit, birgt jedoch auch gute Möglichkeiten zur Übertragung in einen kontinuierlichen Betrieb. Auch für die Kugelmühle müssen die Prozessparameter (Kugeldurchmesser, Kugelanteil, Dauer, Pausen, etc.) erarbeitet werden. Die Verwendung von Kugelmühlen weist

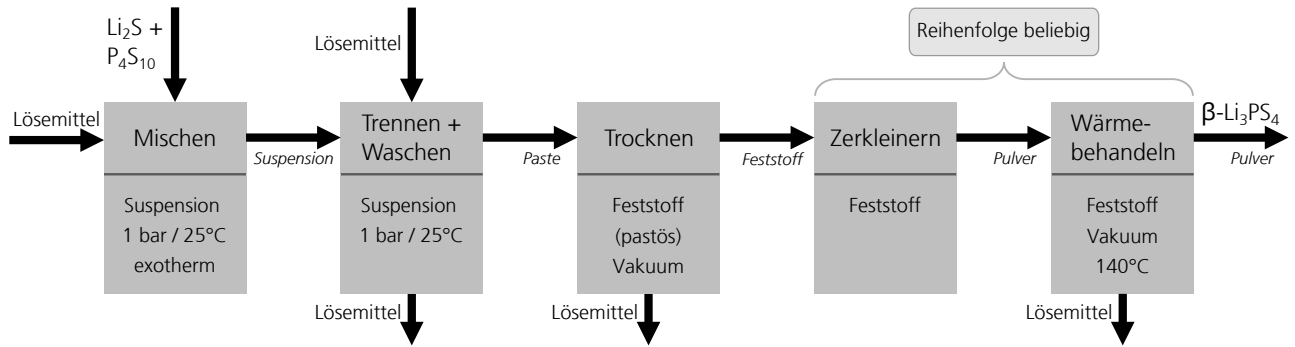


Abbildung 8.5: Grundfließbild technischer Funktionen bei der nasschemischen Synthese von β - Li_3PS_4 .

zudem die Nachteile des erneuten Energieeintrags und des Materialverlusts auf.

Eine weitere Möglichkeit wäre, die Suspension direkt formgebend weiterzuverarbeiten, z.B. auf der Elektrode, und dort zu kristallisieren [72]. Hierbei tritt die Schwierigkeit auf, dass das Lösemittel entweichen muss und die anderen Materialien bei den Kristallisationstemperaturen stabil sein müssen (140–180 °C).

8.3 Grundfließbild technischer Funktionen

Für die Synthese wird das Grundfließbild technischer Funktionen anhand von Grundoperationen entwickelt (Figure 8.5). Dafür wurden die technischen Funktionen MISCHEN, TRENNEN, TROCKNEN, ZERKLEINERN und WÄRMEBEHANDELN bestimmt. Die Funktion WASCHEN wird sinnvollerweise in den Trennschritt integriert. Im entwickelten Grundfließbild finden sich weiterhin die zu- und abgeführten Materialien, die wichtigsten Betriebsbedingungen (sofern bekannt) und die Zustände der Stoffe.

Zunächst werden die Edukte Li_2S und P_4S_{10} in einem Lösemittel gemischt. Das Medium ist eine Suspension und die exotherme Reaktion findet bei 1 bar und 25 °C statt. Darauf folgend wird die Flüssigkeit der Suspension abgetrennt. Zum Waschen wird neues Lösemittel hinzugefügt und die Trennung wiederholt. Die Betriebsbedingungen sind weiterhin 1 bar und 25 °C, sofern keine thermische oder durch Druck unterstützte Trennmethode angewendet wird. Der pastöse Feststoff wird anschließend getrocknet. Dabei wird bei Unterdruck gearbeitet. Unterstützend kann die Betriebstemperatur etwas erhöht werden. Aufgrund der starken Agglomeration des Feststoffs wird er anschließend zerkleinert. Die Betriebsbedingungen können hier je nach tatsächlicher Umsetzung des Prozessschritts frei gewählt werden. Abschließend wird der Feststoff bei 140 °C unter Vakuum kristallisiert.

Aufgrund der Hydrolyse-eignung der sulfidischen Reaktanten müssen alle Prozessschritte unter inerten Bedingungen stattfinden. Zudem zeigt die Reihenfolge der Schritte Zerkleinern und Wärmebehandeln keinen Einfluss auf die Gestalt und Größe der Partikelgröße (vgl. Figure A.3). Demnach kann die Reihenfolge dieser Schritte variiert werden. Sofern die Agglomeration im Trockenschritt unterbunden werden kann, entfällt der Zerkleinerungsschritt.

8.4 Evaluierung verschiedener Geräte für die Prozessschritte

Nach der Erstellung des Grundfließbilds werden für alle technischen Funktionen entsprechende Geräte vorgestellt und Anforderungen an diese diskutiert.

Mischen Während des Mischschritts wird die Suspension gerührt und eine Wärmeentwicklung findet statt.

Zum Mischen eignen sich verschiedene Rührwerke, wobei bei der Auswahl des Rührwerkzeugs die Eignung für Suspensionen und Wärmetransport berücksichtigt werden muss. Zum einen muss eine hohe Umwälzrate erreicht werden und zum anderen wird ein Rührwerkzeug benötigt, welches das Absetzen von Feststoffen verhindert. Dafür eignen sich z.B. Propellerrührer, da sie vorwiegend eine axiale Strömung verursachen [89]. Als Werkstoff für die Rührwelle muss ein beständiges Material wie PTFE gewählt werden.

Als Reaktionsgefäß kann ein ummantelter Glasreaktor verwendet werden, der die Möglichkeit zur Kühlung, aber auch zur Wärmezufuhr für spätere Schritte, bietet. Der Werkstoff Glas weist dabei den Vorteil auf, dass er gegen die meisten Chemikalien beständig und leicht zu reinigen ist, wodurch Kontamination vermieden werden kann. Insbesondere für den Technikumsmaßstab erweisen sich Glasreaktoren als vorteilhaft, da sie sowohl flexibel als auch kostengünstig sind und somit Anpassungen ermöglichen. Zusätzlich gewährt die Transparenz von Glasreaktoren einen Einblick in den Reaktionsverlauf (vgl. Kapitel 3.2).

Trennen und Waschen Während des Trennschritts sedimentiert das Pulver und das Lösemittel muss abgetrennt werden. Zum Waschen wird frisches Lösemittel verwendet, welches anschließend wieder abgetrennt wird. Eine thermische Trennung ist in diesem Fall nicht sinnvoll, da Rückstände von Zwischenprodukten und Schwefelspezien im Lösemittel zurückbleiben (vgl. Kapitel 6.3.3). Für die Trennung können mechanische Trennmethode wie Filtrieren, Zentrifugieren und Sedimentieren eingesetzt werden. Beim Filtrieren ist zu beachten, dass Partikel im Nanometerbereich vorhanden sind (vgl. Figure 6.2d), welche die Filter verstopfen oder nicht aufgefangen werden können. Somit ist eine Filtration herausfordernd. Sedimentieren kann in Abhängigkeit der Absinkgeschwindigkeit sehr lange dauern.

Trocknen und Zerkleinern Da das Produkt während des Trocknens verhärtet, sind Überlegungen zur Integration des Zerkleinerungsschritts in den Trocknungsschritt sinnvoll, wie es z.B. durch einen Sprühtrockner oder ein geeignetes Rührwerkzeug ermöglicht wird.

Anstelle eines Sprühtrockners kann das Trocknen durch Vakuum in einem Ofen stattfinden oder in einem ummantelten Laborreaktor unter Umwälzung des Trocknungsguts. Letzteres kann auch schon das Zerkleinern des Trocknungsguts bewirken. Alternativ kann der Feststoff z.B. in einer Kugelmühle zerkleinert werden. Dies birgt jedoch das Risiko eines erneuten Energieeintrags und einer damit einhergehenden Destabilisierung der meta-stabilen β -Phase sowie dem

Nachteil des Materialverlusts.

Vorversuche zeigten, dass unter Verwendung eines Rotationsverdampfers das Pulver nicht ausreichend getrocknet werden konnte (vgl. Kapitel 8.1.2) und diese Methode damit nicht zielführend ist.

Wärmebehandeln Beim Wärmebehandeln wird das Zwischenprodukt ausgeheizt und über ein weiteres Zwischenprodukt zum Produkt kristallisiert. Dabei wird zwischen 80 °C und 100 °C Lösemittel frei, weshalb das Ausheizen unter Vakuum durchgeführt wird. Dies kann in einem Ofen stattfinden oder in einem ummantelten Laborreaktor unter Umwälzung des Feststoffs.

8.5 Entwicklung von Prozessvarianten

In der Projektplanung ist es üblich, mehrere mögliche Varianten zu entwerfen, welche anschließend bewertet werden [88]. In Figure 8.6 ist die Entwicklung verschiedener Prozessvarianten anhand der technischen Funktionen dargestellt. Zunächst sind in Zeile 2 die für den in der Glovebox (GB) durchgeführten Labormaßstab verwendeten Geräte beschrieben.

In den weiteren Zeilen sind Varianten mit verschiedenen Geräten aufgeführt. Natürlich kann eine derartige Übersicht nur eine Auswahl darstellen und weitere Varianten sind denkbar. Die vorgestellte Auswahl wurde hinsichtlich gängiger, erprobter Geräte getroffen.

Die Routine im Labormaßstab weist in Hinblick der Maßstabsvergrößerung einige limitierende Faktoren auf. Während im Labormaßstab ein Rührwerk und ein kleineres Reaktionsgefäß wie ein Rundkolben in der Glovebox verwendet werden, muss für die Maßstabsvergrößerung ein Prozess außerhalb Glovebox realisiert werden. Hierzu ist ein ummantelter Glaslaborreaktor mit integriertem Rückwerk sinnvoll, der unter inerten Bedingungen betrieben werden kann. Weiterhin ist das Trocknen und anschließende Zerkleinern mit dem Mörser im größeren Maßstab schwer umzusetzen. In diesen Schritten unterscheiden sich die Prozessvarianten.

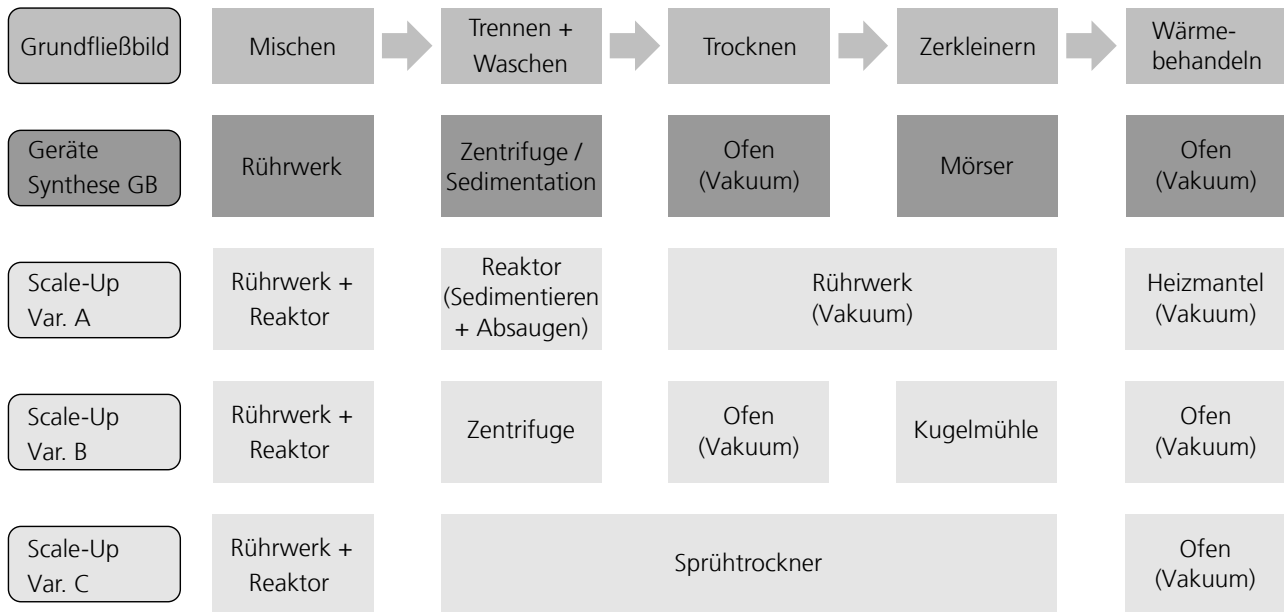


Abbildung 8.6: Mögliche Prozessvarianten für die nasschemische Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ im größeren Maßstab.

In VARIANTE A wird zunächst das Material im Reaktor gerührt und anschließend sedimentiert. Die überstehende Flüssigkeit wird abgesaugt. Hier ist auch ein Waschschrift sinnvoll integrierbar, indem wieder mit Lösemittel vermengt, sedimentiert und erneut abgesaugt wird. Die Trocknung erfolgt anschließend durch ein geeignetes Rührwerkzeug unter Vakuum. Dieses Rührwerkzeug muss Scherkräfte auswirken, um die Agglomeratbildung zu unterdrücken (vgl. Kapitel 8.1.2). Damit wird der Zerkleinerungsschritt in den Trockenschritt integriert. Abschließend wird das Material wärmebehandelt. Dies wird durch den Heizmantel unter Rühren und Vakuum realisiert. Ein großer Vorteil dieser Variante ist, dass die komplette Synthese in einem Reaktor durchgeführt wird.

In VARIANTE B wird die gemischte Suspension aus dem Reaktion entnommen und die Flüssigkeit durch Zentrifugieren abgetrennt. Auch hier lässt sich ein Waschschrift integrieren, wobei das Material immer wieder umgefüllt werden muss und es damit zu Materialverlusten kommt. Alternativ können die Zentrifugengefäße immer wieder mit Lösemittel aufgefüllt und vermengt werden. Zum Trocknen wird das feuchte Substrat im Ofen unter Vakuum behandelt. Nun kann das Substrat entweder direkt wärmebehandelt werden und anschließend mit einer Kugelmühle zerkleinert oder umgekehrt. Das Kugelmahlen führt ebenfalls zu Materialverlusten.

In VARIANTE C wird die gemischte Suspension vom Reaktor in einen Sprühtrockner überführt, der das Substrat bei der Trocknung fein verteilt und damit die Agglomeratbildung unterdrückt. Wenn ein Waschschrift integriert werden soll, muss dies vorher geschehen, z.B. wie in Variante A beschrieben über Sedimentieren und Absaugen. Da der Zerkleinerungsschritt entfällt, wird das getrocknete Pulver in den Ofen überführt und dort unter Vakuum wärmebehandelt.

In allen Varianten ist die Platzierung des Syntheseprozesses aus Sicherheitsgründen in einem Trockenraum nötig. Sollte es zu einem Austritt der Chemikalien kommen, werden aufgrund des sehr niedrigen Taupunktes nur sehr geringe Mengen H_2S frei.

Bewertung der Prozessvarianten

Wie in Kapitel 3.1 vorgestellt, gibt es viele Aspekte, die bei der Prozessentwicklung berücksichtigt werden müssen. Dabei steht neben der erfolgreichen Produktion des chemischen Erzeugnisses die Wirtschaftlichkeit und Sicherheit im Vordergrund. Im Folgenden werden die zuvor vorgestellten Prozessvarianten hinsichtlich ausgewählter Aspekte evaluiert und bewertet. Dabei wird von einer Ansatzgröße von 1 kg Pulver und 5 L Lösemittel ausgegangen. Für diese Ansatzgröße ist die Verwendung von großen Laborgeräten noch möglich. Dabei kommen einige Geräte wie die Zentrifuge an die Grenze ihrer Kapazität. Hier besteht die Möglichkeit diese entweder mehrfach zu bestücken oder aber mehrere Geräte zu beschaffen, welche parallel laufen. Da die Mehrfachbeschaffung sich sowohl in den Kosten als auch im Platzbedarf negativ auswirkt und somit doppelt berücksichtigt werden würde, wird von einer Mehrfachbestückung eines Gerätes ausgegangen. Da alle Prozessvarianten für die Durchführung im Trockenraum geplant wurden, unterscheiden sie sich nicht wesentlich hinsichtlich der Sicherheit. Zur Bewertung werden Punktzahlen zwischen 0 und 2 vergeben. In Table 8.1 sind die Bewertungen zusammengefasst. Die geringste Punktzahl entspricht der besten Eignung.

Kosten In allen drei Varianten wird ein ummantelter Laborreaktor benötigt. Die Kosten dafür liegen je nach Ausführung zwischen 50k-100k€. Für Variante A werden keine weiteren Geräte benötigt. Daher wird diese Variante am besten mit 0 Punkten bewertet. Für Variante B wird eine Zentrifuge und eine Kugelmühle benötigt. Die Kosten dafür liegen zusammen im Bereich um 60k€. Variante C erfordert die Anschaffung eines Sprühtrockners. Dieser kostet ebenfalls um 65k€. Die Varianten B und C wurden daher mit jeweils 1 Punkt bewertet. Dies ist nur eine grobe Einschätzung. Weitere Kosten können in Variante A durch eine umfangreichere Ausstattung des Laborreaktors verursacht werden, während in den Varianten B und C die Kosten für einen Vakuumofen bei ca. 5k€ liegen.

Platzbedarf Da in Laboren und Technika der Platz meist begrenzt ist, ist der Platzbedarf ein wichtiger Aspekt der Prozessplanung. In Variante A wird die komplette Synthese im Laborreaktor durchgeführt. Daher wird auch hier die Variante A am besten mit 0 Punkten bewertet. Für Variante B und Variante C werden zusätzliche Geräte benötigt. Es kann davon ausgegangen werden, dass ein Ofen auch für andere Zwecke verwendet wird. Daher wird er von der Bewertung ausgenommen. Damit ergeben sich für Variante B und C jeweils zwei bzw. ein weiteres Gerät, welche alle ungefähr die gleich Standfläche aufweisen. Variante B erhält damit 2 Punkte und Variante C 1 Punkt.

Risiko des Fehlschlags und der Notwendigkeit weiterer Versuche und Anpassungen

Die Synthese wurde erfolgreich im Labormaßstab durchgeführt. Um die Synthese im größeren Maßstab durchzuführen, müssen einige Handlungsschritte verändert werden. Die Veränderung

der Prozessschritte ist mit einem gewissen Risiko des Misserfolgs verbunden. Hier müssen gegebenenfalls weitere Versuche zur Anpassung durchgeführt werden. Da der Mischschritt in allen Varianten gleich ist, wird zur Bewertung der weitere Verlauf des Prozesses betrachtet. Während davon ausgegangen werden kann, dass der Mischprozess mit verschiedenen Rührwerkzeugen durchgeführt werden kann, ist der Erfolg des Zerkleinerns durch ein Rührwerkzeug, wie in Variante A, ungewiss. Erste Untersuchungen zur Umschichtung des Feststoffs während der Trocknung mithilfe eines Rührwerks erwiesen sich jedoch schon als aussichtsreich (vgl. Kapitel 8.1.2).

In Prozessvariante B wird wie im Labormaßstab eine Zentrifuge verwendet. Aufgrund des starken Sedimentationsverhaltens der Suspension und der Erfahrung im Labormaßstab, wird das Risiko des Fehlschlags für die Verwendung der Zentrifuge als gering eingeschätzt. Zum Zerkleinern wird eine Kugelmühle anstatt eines Mörsers verwendet. Die Verwendung von Kugelmahlung zur Verarbeitung von Sulfiden ist in der Forschung etabliert (siehe [164] und Verweise darin) und wird daher ebenfalls als wenig risikobehaftet eingestuft.

In Prozessvariante C kommt ein Sprühtrockner zum Einsatz. Die Verwendung von Sprühtrocknern in der Pulverherstellung ist zwar etabliert, jedoch gibt es viele Parameter die den Prozess beeinflussen, sodass das Risiko der Notwendigkeit weiterer Versuche als sehr groß eingestuft werden muss [165, 166].

Insgesamt wird das Risiko des Fehlschlags und des Forschungsaufwands für Variante A höher eingeschätzt als für Variante B. Variante C wird aufgrund der vielen Parameter, welche den Prozess beeinflussen, der höchste Forschungsaufwand zugeordnet. Sie erhält damit 2 Punkte. Variante A und B erhalten jeweils 1 und 0 Punkte.

Ausbeute (Materialverlust) Eine hohe Ausbeute wird durch Materialverlust vermindert. In Variante A wird der Prozess in einem Gefäß durchgeführt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass hier der geringste Materialverlust auftritt. Variante A erhält daher 0 Punkte. In Prozessvariante B wird die Suspension in Zentrifugengefäße überführt und im weiteren Verlauf in der Kugelmühle zerkleinert. Beide Prozessschritte sind von Materialverlusten begleitet, da Reste des Feststoffs in den Gefäßen verbleiben. In Prozessvariante C wird die Suspension in den Sprühtrockner überführt. Auch hier kann es zu Materialverlusten kommen, jedoch ist davon auszugehen, dass sie geringer sind als in Variante B. Daher erhalten Variante B und C jeweils 2 und 1 Punkt.

Durchsatz (Prozessdauer) Auch die Dauer des Prozesses vermindert die Ausbeute indem die Geräte bis zum nächsten Prozess belegt sind. Da der Mischschritt in allen Varianten gleich ist, wird zur Bewertung ebenfalls nur der weitere Verlauf des Prozesses betrachtet. In Variante A wird die Trennung und das Waschen durch Sedimentation durchgeführt. Dies kann unter Umständen sehr lange dauern. In den Varianten B und C wird die Suspension in ein anderes Gerät überführt, sodass der Reaktor deutlich früher wieder zur Verfügung steht.

Die Dauer des weiteren Verlaufs ist schwer abzuschätzen, da noch keine Daten dazu vorlie-

gen.

In Prozessvariante B wird eine Laborzentrifuge und eine Laborkugelmühle verwendet. Diese Laborgeräte weisen häufig kleinere Kapazitäten auf als die angenommene Ansatzgröße und müssen daher mehrfach bestückt werden. Während Laborzentrifugen Kapazitäten von mehreren Litern haben und somit 1-2x bestückt werden müssen (z.B. 8KS von SIGMA), haben große Laborkugelmühlen häufig deutlich geringere Kapazitäten von Probenmenge bis zu 1 L (z.B. *Pulverisette 5/4* von FRITSCH oder *PM 400* von RETSCH) und müssen daher deutlich häufiger bestückt werden. Die Prozesse des Zentrifugierens und Kugelmahlens an sich dauern nicht lange (<30 min). Die Dauer des Zentrifugierens wurde aus Erfahrungen des Labormaßstabs auf 10 min abgeschätzt und die Dauer des Kugelmahlens anhand der Mahlprotokoll-Datenbank [167] der Firma FRITSCH. Hier findet sich z.B. ein zweistufiges Mahlprotokoll [168] für α -Tricalciumphosphat bei einer Aufgabegröße von <15 mm und einer Endfeinheit von $d_{90} < 20 \mu\text{m}$. Zusätzlich zu einer reinen Mahlzeit von 7 min muss die Dauer für den Kugelwechsel berücksichtigt werden. Dieses Rezept ist vergleichbar mit der in dieser Arbeit beschriebenen Probe, welche nach der Trocknung in großen Agglomeraten im Zentimeterbereich vorliegt und bis in den unteren Mikrometerbereich zerkleinert werden muss. Dazu sind verschiedene Kugelgrößen notwendig, da die Kugelgröße die Endfeinheit beeinflusst [76]. Auch wenn die tatsächlichen technischen Prozesse nicht lange dauern, muss die Dauer der zusätzlichen Überförerungsprozesse durch die Mehrfachbestückung berücksichtigt werden. Dies unter Schutzatmosphäre durchzuführen ist sehr zeitintensiv.

In Variante C wird ein Sprühtrockner eingesetzt. Im Labormaßstab gibt es z.B. den *Mini Sprühtrockner B-290* von BÜCHI mit einer Destillationskapazität von >1 L/h für organische Lösemittel. Abhängig von der für die Förderung der Suspension nötigen Viskosität wird damit die Umsetzung des Ansatzes mehrere Stunden dauern.

Die Dauer der Prozessvarianten kann nur grob abgeschätzt werden. Während in den Varianten B und C der Reaktor nach dem Mischschritt wieder zur Verfügung steht, ist der Reaktor in Variante A während der Sedimentation, der Trocknung mit Zerkleinerung und der Wärmebehandlung belegt. Die Trennung, Trocknung und Zerkleinerung in den Varianten B und C können grob mit ein paar Stunden überschlagen werden und dauern damit ungefähr so lange wie der Mischschritt selber. Auch wenn keine finite Aussage über die Gesamtdauer der einzelnen Prozessvarianten gemacht werden kann, so bieten Varianten B und C einen höheren Durchsatz durch die Verlagerung der späteren Prozessschritte in andere Geräte.

Insgesamt wird daher Variante A mit 1 Punkt bewertet und die Varianten B und C mit 0 Punkten.

Komplexität Ein Prozess sollte nach Möglichkeit so einfach wie möglich gestaltet werden. Zum einen sollten möglichst wenige Prozessschritte notwendig sein und zum anderen erlauben Möglichkeiten zur Automatisierung die Einsparung von Arbeitskraft.

Da Variante A in einem Gefäß durchgeführt wird, ist sie in der Durchführung der Prozessschritte am wenigsten aufwendig. Nach einer bestimmten Rührdauer wird der Waschprozess eingeleitet. Die Absaugung des Lösemittels kann automatisiert stattfinden, indem die Trübung und die Füllhöhe erfasst werden. Die anschließende Trocknung und Zerkleinerung kann ebenfalls pro-

grammgesteuert stattfinden.

In Variante B muss das Substrat zwischen verschiedenen Geräten überführt werden. Die Befüllung und Entleerung der Zentrifugengefäße und der Kugelmühle ist deutlich aufwendiger zu automatisieren als in Variante A.

In Variante C kann die Suspension aus dem Reaktor in den Sprühtrockner gepumpt werden. Nach der Trocknung kann das Gefäß mit dem Feststoff entnommen werden um anschließend die Wärmebehandlung durchzuführen.

Aufgrund der geringsten Komplexität und Automatisierbarkeit wird Variante A mit 0 Punkten bewertet. Die Varianten B und C sind jeweils deutlich bzw. etwas komplexer und werden daher jeweils mit 2 bzw. 1 Punkt bewertet.

Skalierbarkeit In Hinblick auf die weitere Skalierbarkeit wird zwischen diskontinuierlichem und kontinuierlichem Betrieb unterschieden.

Das Mischen der Suspension im Laborreaktor kann durchaus auf größere Maßstäbe übertragen werden indem größere Gefäße und leistungsstärkere Rührer verwendet werden. Dabei muss der Unterschied zwischen Mikro- und Makrovermischung berücksichtigt werden. Dies ist jedoch für alle Varianten gleich.

Um den Durchsatz in Variante A zu erhöhen, können die anschließenden Prozesse jedoch in zusätzlichen Behältnissen stattfinden. In der Skalierung muss überprüft werden, ob die Umwälzung während des Trocknens ausreicht um die Agglomeration zu unterbinden.

Zur Überführung in einen kontinuierlichen Prozess können die im Reaktor stattfindenden Prozesse in kontinuierlichen Reaktoren und Rohrreaktoren oder semi-kontinuierlich in hintereinander geschalteten Reaktoren stattfinden [92]. Für den Wasch- und Trennschritt können z.B. Sedimentationsbecken zum Einsatz kommen.

In Variante B wird die Suspension in eine Zentrifuge überführt. Diese muss je nach Größe der Gefäße mehrfach bestückt werden. Hinsichtlich der Überführung in einen kontinuierlichen Prozess besteht die Möglichkeit des Einsatzes von kontinuierlichen oder automatisierten Dekanterzentrifugen, welche z.B. durch Förderschnecken oder Schälwerkzeuge entleert werden [89]. Kugelmühlen werden in der Industrie zur Pulverproduktion eingesetzt [119]. Da der Kugeldurchmesser und -Anzahl sowie die Gefäßgröße Einflüsse auf die Partikelgröße ausüben [76], müssen die Parameter in der Skalierung immer wieder geprüft werden. Daher erweist sich die Skalierung als anspruchsvoll. Auch für die Kugelmühle gibt es kontinuierliche Lösungen. Um eine kleine Partikelgrößenverteilung zu erreichen, ist eine nachgeschaltete Klassifizierung der Partikel mit Rückführung zu großer Partikel sinnvoll [119].

Der Einsatz eines Sprühtrockners (Variante C) ist sowohl im absatzweisen als auch im kontinuierlichen Betrieb möglich und wird ebenfalls in der Industrie zur großskaligen Pulverherstellung verwendet. Jedoch müssen auch hier einige Parameter im Laufe der Skalierung angepasst werden [166].

Da es sich bei der Herstellung sulfidischer Festkörperelektrolyte - aus Produktionssicht - vorerst um kleinere Absatzmengen von hochreinen Materialien handelt, ist der absatzweise Betrieb wahrscheinlich wirtschaftlicher [94]. Daher wird hier nur die Skalierbarkeit des diskontinuierli-

Tabelle 8.1: Bewertung der Prozessvarianten.

Kriterium	Variante A	Variante B	Variante C
Kosten	0	1	1
Platzbedarf	0	2	1
Risiko (Forschungsaufwand)	1	0	2
Materialverlust	0	2	1
Dauer	1	0	0
Komplexität	0	2	1
Skalierbarkeit	1	2	0
Summe	3	9	6

chen Betriebs gewertet. Dabei wird Variante A als mittelmäßig gut (1 Punkt) bewertet, da das Trocknen und Zerkleinern des Materials im größeren Gefäß in der Skalierung herausfordernder eingeschätzt wird als in Variante C (0 Punkte), in der der Sprühtrockner automatisiert von einem Behältnis zum nächsten arbeitet. Variante B wird aufgrund der wahrscheinlichen Mehrfachbestückung der Zentrifuge und der Kugelmühle als weniger gut zu skalieren eingeschätzt (2 Punkte).

Fazit Auf Grundlage der obigen Ausführungen wurden die Prozessvarianten in Table 8.1 bewertet und zusammengefasst. Auch hier wäre eine Gewichtung der Kriterien möglich und es gibt gewiss noch weitere Kriterien. Die bisherige Bewertung zeigt jedoch schon eine klare Tendenz für die Prozessvariante A. Da von dieser ausgehend auch die beiden anderen Prozessvarianten ohne große Verluste¹ noch realisierbar sind, ist sie eindeutig die erste Wahl für den größeren Maßstab.

8.6 Gestaltung der Maßstabsvergrößerung

Zur Ausgestaltung der Prozessvariante A wird ein Laborreaktor anhand der speziellen Anforderungen entwickelt und in Figure 8.7 skizziert. Anschließend wird das in Kapitel 8.3 entwickelte Grundfließbild technischer Funktionen für die Prozessvariante A weiterentwickelt und angepasst. Das überarbeitete Grundfließbild ist in Figure 8.8 gezeigt. Im Folgenden wird der Prozess exemplarisch für die Synthese von 1 kg β -Li₃PS₄ in THF beschrieben.

¹Als mögliche Verluste können hier der Arbeitsaufwand und Kosten durch Versuche mit unterschiedlichen Rührblattgeometrien benannt werden.

Skizzieren des Laborreaktors Für die Synthese von 1 kg nach der Ausgangssynthese mit 200 g/mL wird eine Lösemittelmenge von 5 L benötigt. Zusätzliches Volumen im Reaktor wird von den pulvrigen Edukten eingenommen. Die Dichten der Feststoffe² liegen zwischen 1 und 2 kg/L. Die Feststoffe benötigen zwar ein größeres Volumen, wenn sie als Pulver vorliegen, in der Suspension mit dem Lösemittel wird das Gesamtvolumen jedoch wieder geringer. Insgesamt sollte demnach ein Reaktor mit einem Volumen von 8–10 L gewählt werden. Aufgrund der Hydrolyseneigung muss der ganze Prozess unter inerter Atmosphäre durchgeführt werden. Daher muss der Reaktor geschlossen werden können und Inertisierungen ermöglichen. Zu diesem Zweck ist der Anschluss an eine Vakuumpumpe und Argonversorgung notwendig. Weiterhin müssen alle Anschlüsse gegenüber starkem Unterdruck und leichtem Überdruck dicht sein. Zur Überwachung der Schutzgasatmosphäre werden Sensoren für O₂, H₂O und H₂S eingesetzt. Weiterhin werden Druck- und Temperatursensoren benötigt um die Sicherheit und den Ablauf des Prozesses zu überwachen.

Zur Zugabe der Reaktanten werden Anschlüsse benötigt, welche eine inerte Überführung ermöglichen. Während die inerte Überführung des Lösemittels aus einem Behältnis durch Pumpen unproblematisch ist, muss für die Feststoffzugabe eine angepasste Lösung mit dem Reaktorhersteller erarbeitet werden. Hier besteht die Möglichkeit die Pulver mit speziellen Pumpen zu fördern oder mittels geeigneter Geometrien die Schwerkraft zu nutzen um die Pulver in den Reaktor zu geben.

Während des Waschens und Trennens muss verunreinigtes Lösemittel abgeführt werden. Dies kann über ein höhenverstellbares Rohr erfolgen über welches das Lösemittel abgesaugt und in ein Reservoir für verunreinigtes Lösemittel überführt wird. Dieses Rohr kann auch verwendet werden um Proben im laufenden Prozess zu entnehmen.

Die Automatisierung des Waschens und Trennens kann mithilfe einer Kamera erfolgen, welche die Färbung und die Trübung des Reaktorinhalts erfasst.

Für die Mischung der Reaktanten wird eine Rührkupplung benötigt um die Schutzatmosphäre zu erhalten. Um eine gute Durchmischung der Reaktanten zu gewährleisten, sollte ein Rührwerkzeug gewählt werden, welches die Pulver von unten nach oben transportiert, da die Pulver sehr stark sedimentieren, und dabei aber auch den Wärmeabtransport zur Reaktoroberfläche ermöglicht. Im späteren Verlauf wird ein Rührwerkzeug benötigt, welches die Agglomeration der Partikel unterbindet. Da der Wechsel des Rührwerkzeuges im laufenden Betrieb die Schutzatmosphäre gefährdet, sollte nach Möglichkeit ein Rührwerkzeug gewählt werden, welches beide Funktionen erfüllen kann (Stofftransport nach oben und Wärmetransport beim Mischen sowie Unterbindung der Agglomeration während des Trocknens). Als erster Versuch ist ein Wendelrührer denkbar.

Zur Abführung der Wärme im Mischschritt und der Wärmezufuhr während der Wärmebehandlung wird eine temperierbare Ummantelung des Reaktors benötigt. Als Wärmeträger werden meist Mineralöle verwendet, welche einen Betriebstemperaturbereich von –50 °C bis 250 °C abdecken können [88]. Dieses kann somit sowohl zum Kühlen als auch zum Heizen verwendet werden.

² $\rho_{\text{Li}_2\text{S}} = 1,64 \text{ kg/L}$ [121], $\rho_{\text{P}_4\text{S}_{10}} = 2,03 \text{ kg/L}$ [121], $\rho_{\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4} = 1,86 \text{ kg/L}$ [108]

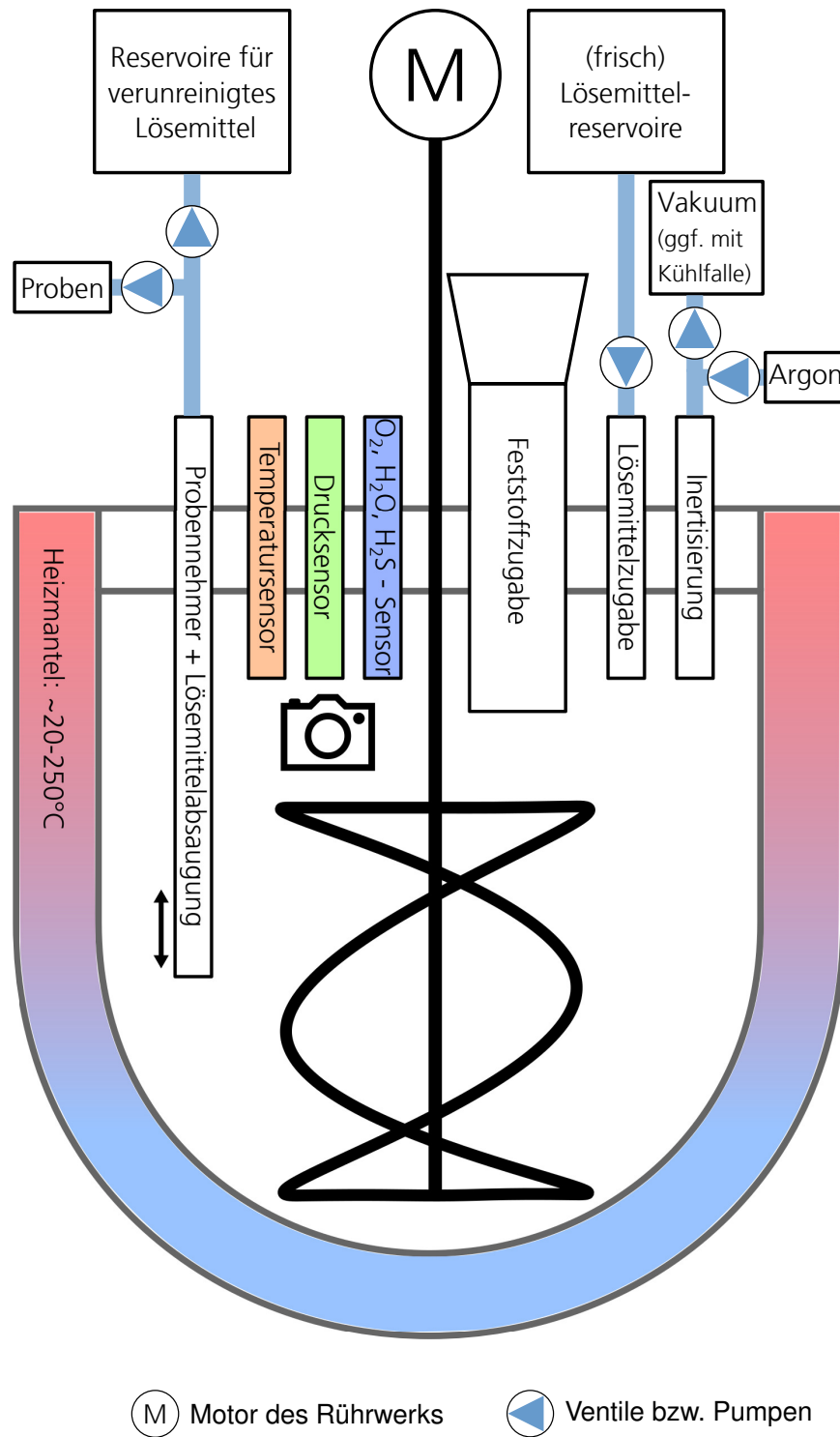


Abbildung 8.7: Schematische Darstellung eines Laborreaktors für Prozessvariante A.

Detaillierter Prozessablauf Variante A Zunächst wird der Reaktor vorbereitet, indem er inertisiert wird und 5 L Lösemittel (wasserfreies THF) vorgelegt werden. Das Kühlmedium wird auf eine moderate Temperatur ($\approx 20\text{--}25\text{ °C}$) eingestellt. Derweil werden die Edukte Li_2S und P_4S_{10} in der Glovebox abgewogen und vorgemischt ($m(\text{Li}_2\text{S}) = 383\text{ g}$ und $m(\text{P}_4\text{S}_{10}) = 617\text{ g}$). Nun wird das Rührwerk gestartet und die vorgemischten Pulver unter inerten Bedingungen (z.B. Gegenstromverfahren) hinzugegeben. Die freiwerdende Wärme der exothermen Reaktion wird über die Manteloberfläche abgeführt.

Nach Beendigung des Mischschritts sedimentiert der Feststoff. Mithilfe einer Kamera wird die Trübung überwacht um den Zeitpunkt zu erkennen, ab dem das überstehende Lösemittel abgepumpt werden kann. Anschließend wird frisches Lösemittel zum Waschen hinzugegeben, erneut gemischt, sedimentiert und abgepumpt. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt bis die Gelbfärbung nicht mehr sichtbar ist. Auch dies wird mithilfe der Kamera gesteuert.

Anschließend wird der nasse Feststoff unter Vakuum getrocknet. Gegebenenfalls kann Wärme über den Heizmantel zugeführt werden um den Trocknungsprozess zu unterstützen ($<60\text{ °C}$). Dabei wird die Agglomeration der Paste durch stetiges Rühren unterbunden. Das entweichende Lösemittel wird nach Möglichkeit aufgefangen, z.B. in einer Kühlfalle.

Im letzten Schritt wird das Pulver mithilfe des Heizmantels auf 140 °C aufgeheizt. Zwischen $60\text{--}100\text{ °C}$ wird weiteres Lösemittel frei, welches durch den Unterdruck abgesaugt und aufgefangen werden kann. Schließlich wird das erhaltene Produkt $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ unter inerten Bedingungen in die Glovebox zur Lagerung überführt.

Hinsichtlich der Energie- und Stoffeffizienz bietet sich eine Kreislaufführung des Lösemittels an. So wird das beim Mischen und Waschen eingesetzte Lösemittel beim Waschen, Trennen, Trocknen und Wärmebehandeln wieder aufgefangen. Theoretisch sollte so kein zusätzliches Lösemittel im nächsten Prozess benötigt werden. Im realen Betrieb ist mit kleineren Verlusten zu rechnen. Die Aufbereitung des Lösemittels kann z.B. über Destillation oder Kühlfallen erfolgen.

Eine weitere Möglichkeit der Erhöhung der Energieeffizienz liegt in der Nutzung der freiwerdenden Wärme aus dem ersten Schritt. Diese kann in einem Wärmespeicher zwischengespeichert werden und dann zur Unterstützung der Trocknung und der Wärmebehandlung des Produkts verwendet werden. Auch wenn der Gesamtprozess in der Bilanz exotherm ist (vgl. Kapitel 7.1), muss berücksichtigt werden, dass zum einen die Zwischenspeicherung der Wärme mit Verlusten verbunden ist und zum anderen nicht nur der Feststoff sondern auch der Wärmeträger und die Reaktorwände aufgeheizt werden müssen. Daher kann die freiwerdende Wärme aus dem ersten Schritt nur unterstützend eingesetzt werden.

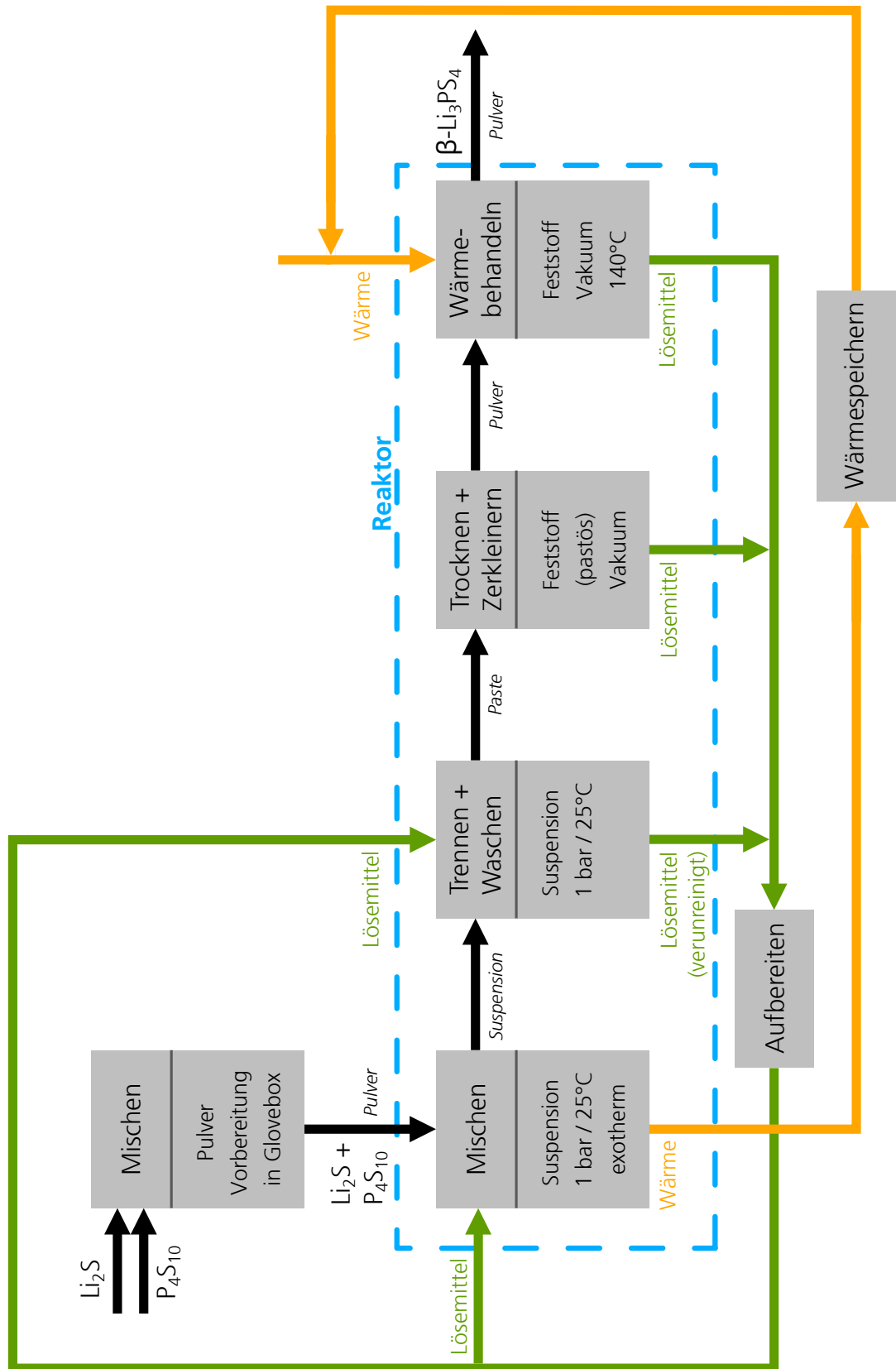


Abbildung 8.8: Ausführliches Grundfließbild der Prozessvariante A zur Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ im Technikumsmaßstab.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Skalierbarkeit der nasschemische Synthese des sulfidischen Festkörperelektrolyten β -Li₃PS₄ untersucht. Das Ziel der Arbeit ist die Synthese vom Labormaßstab im Kolben zum Technikumsmaßstab im Laborreaktor zu überführen. Dazu wird zunächst die Synthese im Labormaßstab untersucht. Zur Charakterisierung der Edukte, Intermediate und Produkte werden die Charakterisierungsmethoden XRD, REM und EIS verwendet und gegebenenfalls an die Herausforderungen angepasst, welche durch die Hydrolyseneigung der Sulfide auftreten. So wird die Synthese reproduzierbar im Labormaßstab durchgeführt und Einflüsse durch Variation von Reihenfolge der Pulverzugabe und Eduktchargen ausgeschlossen bzw. identifiziert. Während die Reihenfolge der Pulverzugabe keinen Einfluss auf das Syntheseprodukt zeigt, werden Einflüsse durch die Vorbehandlung des Li₂S auf die Synthese sichtbar. Im unbehandelten Li₂S werden geringe Mengen S_μ und LiOH nachgewiesen. Diese Synthesen zeigen eine schnellere Umsetzung aber auch ein schlechteres Sedimentationsverhalten als Synthesen mit ausgeheiztem Li₂S, welche kein S_μ und LiOH mehr enthalten.

Zur Vorbereitung der Maßstabsvergrößerung werden Teile der Bilanzfelder Energie und Stoffe betrachtet. So werden die Wärmetönungen der einzelnen Syntheseschritte untersucht. Dabei ist besonders die stark exotherme Reaktion des Mischschritts mit $\Delta H_{\text{THF}}(\text{Schritt 1}) = -889 \text{ J/g}$ auffällig, welche in Hinblick auf die Maßstabsvergrößerung besonderes Augenmerk erfordert. Weiterhin muss für die Entfernung des Lösemittels aus dem ersten Zwischenprodukt Energie aufgewendet werden. Hier zeigt sich eine starke Abhängigkeit der benötigten Wärmemenge vom gewählten Lösemittel. Während bei Tetrahydrofuran (THF) eine Wärmemenge von $\Delta H_{\text{THF}}(\text{Schritt 2+3}) = 703 \text{ J/g}$ während der Wärmebehandlung benötigt wird, ist der Energiebedarf für Ethylacetat (EA) deutlich geringer ($\Delta H_{\text{EA}}(\text{Schritt 2+3}) = 237 \text{ J/g}$). Hinsichtlich der Energieeffizienz des Prozesses muss ein Lösemittel gewählt werden, welches zum einen einen ausreichend hohen Siedepunkt bzw. Wärmekapazität aufweist, um die Wärmeentwicklung im ersten Schritt abzufangen. Zum anderen sollte die benötigte Energie zur Entfernung des Lösemittels möglichst niedrig sein. Mit Ethylacetat wurde ein passender Ersatz für Tetrahydrofuran gefunden.

Zum Umgang mit der Wärmeentwicklung werden Aspekte der Stoffbilanz untersucht. Die Variation der Konzentration bietet dabei auch die Möglichkeit die Partikelgröße zu beeinflussen. Mit allen Konzentrationen wird β -Li₃PS₄ synthetisiert. Durch eine geringe Konzentration werden

große Partikel mit einer Länge von bis zu 70 μm synthetisiert, während eine hohe Konzentration zu einer kleineren Partikelgrößenverteilung mit Partikellängen von bis zu 10 μm führt. Zur Weiterverarbeitung des Produkts in Kompositkathoden oder für dünne Schichten werden kleine Partikel bevorzugt. Diese stehen in der Kritik, wegen der großen Oberfläche einen erhöhten Korngrenzenwiderstand aufzuweisen. Bei der Messung der bei Raumtemperatur präparierten Presslinge kann jedoch keine Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von der Partikelgröße beobachtet werden.

Als weiterer Einflussparameter wird die Variation des Lösemittels untersucht. Dazu werden mehrere Lösemittel in denen die Synthese durchgeführt werden kann hinsichtlich der Kriterien physikalische Eigenschaften, Gefährdungspotential und Kosten verglichen. Dabei erweist sich Ethylacetat als die beste Option. Die Morphologie des Syntheseprodukts unterscheidet sich jedoch signifikant von der in THF synthetisierten. Während mit THF quaderförmige Partikel synthetisiert wurden, kann die Gestalt der mit EA synthetisierten Partikel als plättchenartig beschrieben werden. Die maximale Partikelgröße ist in beiden Fällen ungefähr 10 μm . Dabei ist die Leitfähigkeit vergleichbar mit der für die Synthese unter Verwendung von THF $\sigma_{\text{THF}} = 0,60 \pm 0,03 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ und $\sigma_{\text{EA}} = 0,52 \pm 0,05 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$.

Zur Vorbereitung der Maßstabsübertragung werden Vorversuche zur Prozessführung durchgeführt. Dafür wird die Ansatzgröße von 5 g auf 15 g erhöht und die Veränderungen zur Ausgangssynthese evaluiert. Hierbei treten besonders die Notwendigkeit der guten Durchmischung zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden hervor sowie die Erforderlichkeit das Lösemittel vorzulegen aufgrund der Exothermie der Reaktion.

Weiterhin werden Teile der Synthese außerhalb der Glovebox an einer Schlenklinie variiert. Dabei erweist sich das Trocknungsverhalten der Suspension besonders in Hinsicht auf eine Maßstabsvergrößerung als herausfordernd. Da das Pulver während des Trocknens eine harte Masse bildet, sollte die Agglomeration während des Trocknens unterbunden werden. Dies kann z.B. durch ein geeignetes Rührwerkzeug oder einen Sprühtrockner realisiert werden.

Ausgehend von den Erkenntnissen aus dem Labormaßstab werden die Herausforderungen der Prozessentwicklung identifiziert und ein Grundfließbild technischer Funktionen anhand der Grundoperationen entwickelt. Für jede technische Funktion werden Geräte vorgestellt und ihre Eignung anhand der Anforderungen evaluiert. Daraus werden drei mögliche Prozessvarianten entwickelt und ihre Vor- und Nachteile diskutiert. Dabei wird der Prozess, welcher vollständig im Laborreaktor durchgeführt wird, u.a. aufgrund der Einfachheit und der moderaten Kosten als beste Option für das weitere Vorgehen bewertet. In diesem Prozess wird der Trennvorgang durch Sedimentation und der Trocknungsvorgang durch ein geeignetes Rührwerkzeug durchgeführt. Eine Skizze des Reaktors sowie kritische Punkte zur Prozessführung und Optimierungen hinsichtlich Energie- und Stoffeffizienz werden diskutiert. Da der Laborreaktor die Basis aller Optionen darstellt, ist ein großer Vorteil dieses Vorgehens, dass flexibel auf andere Varianten gewechselt werden kann, indem entsprechende Geräte hinzugezogen werden.

Ausblick Für eine erfolgreiche Maßstabsvergrößerung sind detaillierte Kenntnisse über die Synthese erforderlich. In dieser Arbeit wurden Aspekte der Energiebilanz und Stoffbilanz untersucht. Bezüglich der Energiebilanz sind weitere Untersuchungen notwendig, um den Ener-

giebedarf der Geräte und die Kopplung der Wärmeflüsse zu bestimmen. Im Bereich der Reaktionskinetik sind ebenfalls weitere Untersuchungen erforderlich. So muss der Endpunkt der Synthese bestimmt werden, um eine Verkürzung der Synthesezeit zu erreichen. Zur Beschleunigung der Synthese gibt es in der Literatur schon einige Ansätze (Kapitel 2.3), die noch weiterentwickelt werden könnten. Weiterhin sind Untersuchungen im Bereich der Wärmezu- und -abfuhr notwendig. Der Mischschritt verläuft exotherm, jedoch muss geprüft werden, inwiefern eine Wärmeabfuhr die Reaktion verlangsamt und, ob die Reaktion durch spätere Wärmezufuhr bzw. Isolierung unterstützt werden kann (vgl. Kapitel 3.2 und 8.2). Anhand der Bestimmung des Restanteils des Edukts Li_2S mittels XRD-Untersuchungen lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit untersuchen.

Im Hinblick auf die Maßstabsvergrößerung wurden in dieser Arbeit viele Anforderungen und kritische Punkte gesammelt um die Synthese in einen Laborreaktor zu überführen. Dieser kann nicht nur genutzt werden um die Machbarkeit der höherskaligen Synthese zu überprüfen, sondern auch, um weitere Daten zur Maßstabsvergrößerung zu generieren. Bei der Übertragung in den Laborreaktor müssen verschiedene Rührblattgeometrien dahingehend geprüft werden, ob sie sowohl eine gute Vermischung ermöglichen, als auch die Agglomeration während der Trocknung unterbinden. Als erster Ansatz ist ein Wendelrührer denkbar.

Sollte die Agglomeration nicht durch Rühren unterbunden werden können, müssen andere Aggregate in Betracht gezogen werden. Mögliche Prozessrouten mit zusätzlichen Geräten wurden in Kapitel 8.5 vorgestellt. Angesichts der besseren Skalierbarkeit und Automatisierbarkeit empfiehlt es sich, zunächst die Verwendung eines Sprühtrockners anstelle der Kombination aus Zentrifuge und Kugelmühle in Betracht zu ziehen.

Teil IV

Anhang

A.1 Abkürzungen und Symbole

Tabelle A.1

Abk. und Symbole	
A	Kontaktfläche
ACN	Acetonitril, CAS-Nr.: 75-05-8
ASSBs	Festkörperbatterien, <i>engl.</i> All-Solid-State-Batteries
BSE-REM	Rückstreuende Elektronen, <i>engl.</i> BSE = backscattered electrons, Rasterelektronenmikroskop(ie)
c	Wärmekapazität
CPE/CP-Element	Constant-Phase-Element
DEGDME	Diethylenglykoldimethylether, CAS-Nr.: 111-96-6
DMC	Dimethylcarbonat, CAS-Nr.: 616-38-6
DME	1,2-Dimethoxyethan, CAS-Nr.: 110-71-4
DSC	Differenzkalorimetrie, <i>engl.</i> Differential-Scanning-Calorimetrie
E_A	Aktivierungsenergie
EA	Ethylacetat, CAS-Nr.: 141-78-6
EDA	Ethylendiamin, CAS-Nr.: 107-15-3
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, <i>engl.</i> energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EP	Ethylpropionat, CAS-Nr.: 105-37-3
GB	Glovebox
GHS	Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien
h	Dicke Elektrolyt
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
I/I_C	Referenzintensitätsverhältnis
l	Länge
L, LM	Lösemittel
Li ₂ S	Lithiumsulfid, CAS-Nr.: 12136-58-2
Li ₃ PS ₄	Lithiumthiophosphat (amorph), Intermediat 2
Li ₃ PS ₄ · xLM	Intermediat 1, LM = Lösemittel
M	Metall
m	Masse
MS	Massenspektrometrie
N	Anteile
NMF	N-Methylformamid, CAS-Nr.: 123-39-7
P	Pulver
P ₄ S ₁₀ oder P ₂ S ₅	Phosphorpentasulfid, CAS-Nr.: 1314-80-3
R_{total}	Gesamtwiderstand

REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RIR	Referenzintensitätsverhältnisse, <i>engl.</i> Reference-Intensity-Ratio
RT	Raumtemperatur
SE-REM	Sekundärelektronen-Rasterelektronenmikroskop(ie)
SHE	Standardwasserstoffelektrode, <i>engl.</i> Standard Hydrogen Electrode
STA	Simultane thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran, CAS-Nr.: 109-99-9
XRD	Röntgenspektroskopie, <i>engl.</i> X-ray diffraction

Griechische Symbole

β -Li ₃ PS ₄	beta-Lithiumthiophosphat
ΔH	Enthalpieänderung
ΔH^0	Standardbildungsenthalpie
ΔH_R	Reaktionsenthalpie
ΔU	Innere Energie
ρ	Dichte
σ_{ion}	Ionische Leitfähigkeit

A.2 Temperaturverlauf des Mischschritts

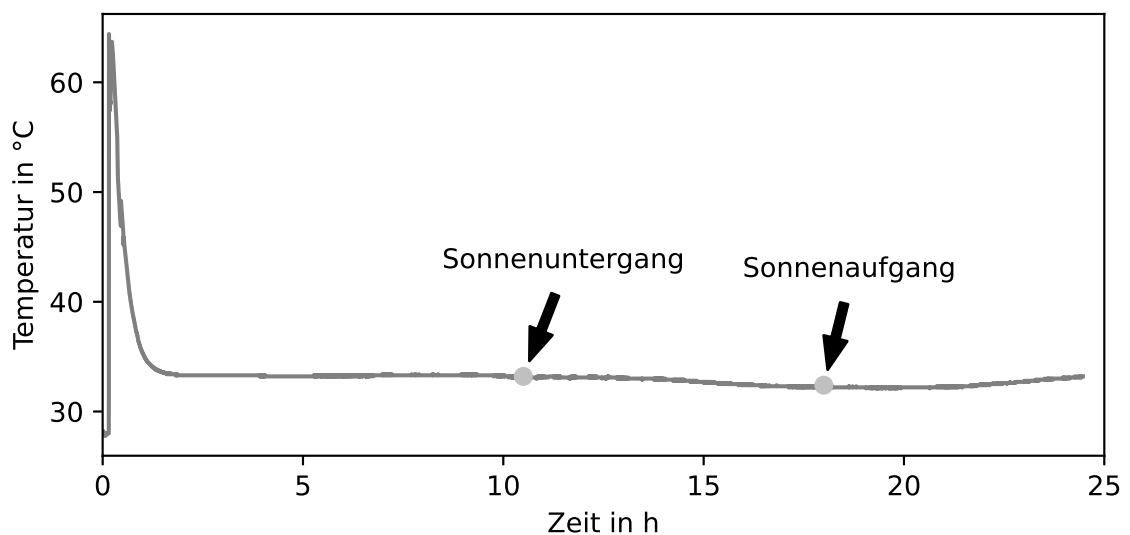


Abbildung A.1: Temperaturverlauf des Mischschritts über 24 h.

A.3 Unterscheidung verschiedener Teilchenarten und Begriffsdefinition

Im Rahmen dieser Arbeit wird zwischen verschiedenen Teilchenarten unterschieden. In der Literatur werden die Begriffe nicht immer eindeutig verwendet [169, 170], daher wird die Verwendung der Begriffe für diese Arbeit wie folgt festgelegt. Die Verwendung der Begriffe orientiert sich an der DIN EN ISO 80004-1 [171]:

Als KRISTALLITE werden durch geeignete Strahlung (z.B. XRD) zu unterscheidende, kohärent streuende Gitterbereiche bezeichnet. Sie stellen in dieser Arbeit die kleinsten Teilchen dar.

PARTIKEL oder Primärpartikel weisen definierte physikalische Grenzen auf, welche z.B. im Licht- oder Elektronenmikroskop erkennbar sind. Kristalline Partikel können Einkristalle sein oder aus Kristalliten aufgebaut.

SEKUNDÄRPARTIKEL sind Partikelverbunde, also eine Anhäufung von Partikeln. Hier wird nach Art der Bindungsstärke zwischen Agglomeraten und Aggregaten unterschieden.

Bei AGGLOMERATEN liegt eine schwache bis mittelstarke Bindung vor, wie z.B. bei Van-der-Waals-Kräften. Ein weiteres Merkmal ist, dass die resultierende Oberfläche des Agglomerats ähnlich der der Summe der Oberflächen der einzelnen Partikel ist.

Als AGGREGAT bezeichnet man Partikel, bei denen zwischen den Primärpartikeln starke Bindungskräfte wie kovalente oder ionische Bindungen herrschen. Diese sind fest verbunden und das Aggregat weist eine kleinere resultierende Oberfläche auf als die Summe der Oberfläche der einzelnen Partikel. Dies wird z.B. durch Prozesse wie Sintern verursacht.

Die Einordnung der Sekundärpartikel ist dabei nicht immer trennscharf [170]. Nichols *et al.* [170] schlagen daher vor, bei der Verwendung der Begriffe die Anwendung zu berücksichtigen und empfehlen die Unterscheidung in WEICHE und HARTE Agglomerate. Zur Klassifizierung wird die benötigte Kraft zur Deagglomeration herangezogen: weiche Agglomerate zerfallen ohne nennenswerte Krafteinwirkung während harte Agglomerate nur durch höhere Scherkräfte zerrieben werden können.

In dieser Arbeit treten Pulver auf, die intrinsisch dazu neigen, lose Agglomerate zu bilden. Zudem treten harte Partikelverbunde durch Trocknungsprozesse auf, bei deren Zerkleinerung eine moderate Kraft aufgebracht werden muss. Anhand von REM-Untersuchungen wird jedoch deutlich, dass die Oberfläche dieser Partikelverbunde gegenüber der Gesamtoberfläche der einzelnen Partikel nicht wesentlich verringert ist. Daher werden sie als HARTE AGGLOMERATE eingeordnet. Beispielhaft ist dies in Figure A.3 zu sehen.

A.4 Ergänzende REM Aufnahmen

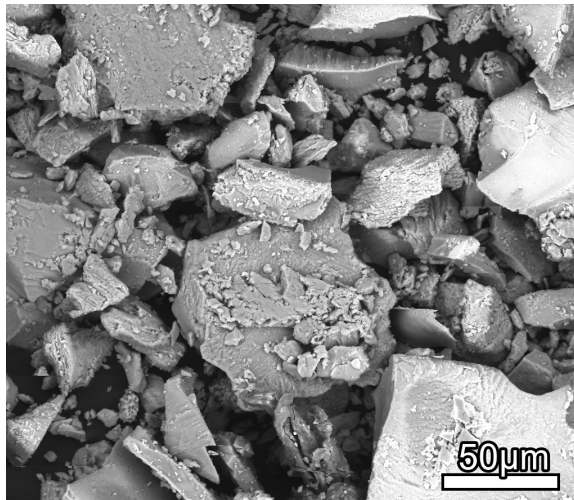


Abbildung A.2: BSE-REM Aufnahme des Edukts P_4S_{10} .

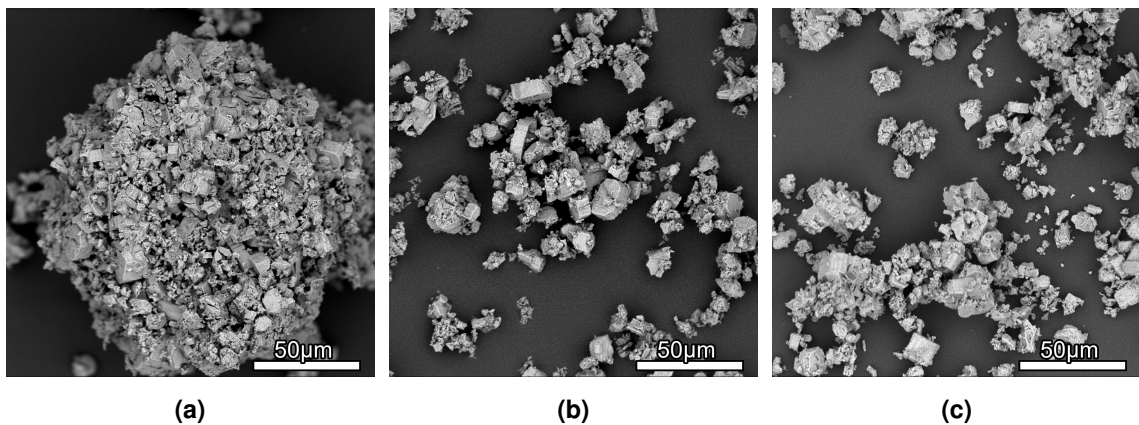


Abbildung A.3: BSE-REM Aufnahme der Probe nach (a) dem Trocknen (Intermediat 1), (b) nach dem Ausheizen bei 80 °C (Intermediat 2) und (c) nach dem Kristallisieren bei 140 °C (Produkt).

Alle Proben stammen von der gleichen Synthese. In allen Proben sind feine Partikel und blockartige Partikel sichtbar und es sind keine Unterschiede in der Partikelgestalt vorhanden. (a) zeigt weiterhin ein festes Agglomerat von Primärpartikeln. Hier wird deutlich, dass das Zerkleinern keinen Einfluss auf die Gestalt der Primärpartikel hat. Daraus wird geschlossen, dass die Schritte der Wärmebehandlung und des Zerkleinerns getauscht werden können.

A.5 Signale Massenspektrometrie

Tabelle A.2: Massenspektroskopische Signale verschiedener Verbindungen mit relativen Intensitäten.

Substanz	Signale (m/z)	relative Inten- sitäten in %	Quelle
THF	42	100	[127]
	41	44	
	72	38	
	71	34	
	27	15	
	43	15	
EA	43	100	[128]
	45	15	
	61	15	
	29	13	
	70	12	
	88	7	
Wasser	18	100	[172]
	17	22	
	16	1	

A.6 Partikelgrößenmessung

Tabelle A.3: Gemessene Partikelgrößen der Syntheserieihe zur Konzentrationsvariation. Die 10 längsten Partikelabmessungen, welche verwendet wurden, um den Mittelwert und die Standardabweichung zu berechnen, sind fettgedruckt.

	<i>C200</i>	<i>C100</i>	<i>C50</i>
#	Länge in μm	Länge in μm	Länge in μm
1	9,4	39,7	48,5
2	9,8	33,6	47,9
3	9,6	28,5	61,0
4	10,4	38,4	54,5
5	9,1	33,6	61,1
6	7,0	29,3	53,3
7	6,4	36,1	73,1
8	7,3	34,7	47,7
9	8,8	24,1	55,9
10	9,4	28,1	61,4
11	7,7	24,3	70,9
12	8,2	22,3	35,1
13	8,5	29,6	42,3
14	7,4	22,2	60,1
15	10,2	30,4	62,1
16			37,2
17			67,5
18			57,2
19			59,0
20			67,5
21			43,2
22			40,4
23			45,2
24			37,4
25			36,2
26			36,7
27			31,3
Mittelwert	9,3	33,4	64,3
Standardabweichung	0,7	3,7	4,7
Maximum	10,4	39,7	73,1

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie (Entladung).	12
2.2	Batteriepack konventioneller Lithium-Ionen-Batterien mit Flüssigelektrolyt und bipolarer Stapel von Festkörperbatterien im Vergleich.	14
2.3	Übliche Syntheserouten zur Herstellung von Li_3PS_4	15
2.4	Wichtige Elemente und Kombinationen für Ersatzschaltkreise von Batterien und ihre Visualisierung im Nyquist-Plot.	19
3.1	Schematische Darstellungen der verschiedenen Stufen der Maßstabsvergrößerung von chemischen Synthesen.	21
4.1	Schematische Darstellung der nasschemischen Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$	30
4.2	Versuchsaufbauten zur Synthesereihe an der Schlenklinie.	34
4.3	Übersicht der Variationen der Synthesereihe zur Übertragung der Synthese aus der Glovebox an die Schlenklinie.	34
5.1	Luftdichtes Probengefäß für inerte Röntgenmessungen.	36
5.2	Messaufbau zur inerten Enthalpiebestimmung im Kalorimeter.	38
5.3	Korrektur des Drifts in der Ramanmessung.	39
6.1	XRD-Diffraktogramme der Zwischenprodukte und des Syntheseprodukts sowie Modell des $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$	44
6.2	SE-REM-Aufnahmen des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ in unterschiedlichen Vergrößerungen.	45
6.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie des Produkts der Ausgangssynthese.	46
6.4	Temperaturanstieg unter Variation der Zugabe der pulvrigen Edukte.	47
6.5	Röntgendiffraktogramme der Syntheseprodukte unter Variation der Reihenfolge der Zugabe der pulvrigen Edukte und Modell des $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$	48
6.6	SE-REM-Aufnahmen der Syntheseprodukte unter Variation der Reihenfolge der Zugabe der pulvrigen Edukte.	49
6.7	Fotos des Edukts Lithiumsulfid.	51
6.8	XRD-Diffraktogramme des Syntheseeduktes Li_2S unter Variation der Charge und der Vorbehandlung.	51
6.9	SE/BSE-REM-Aufnahmen der Edukte Li_2S	51
6.10	STA und Massenspektrometrie der unbehandelten und der ausgeheizten Proben des zweiten Batches Li_2S	53

6.11 Ramanmessung des Lithiumsulfids der zweiten Eduktcharge vor und nach dem Ausheizen.	53
6.12 Röntgendiffraktogramme unter Variation der Eduktchargen.	55
6.13 EDX-Messung des Trockenrückstandes des Überstandes nach der Reaktion von Li_2S und P_4S_{10} in THF und anschließendem Zentrifugieren.	56
6.14 BSE-REM-Aufnahmen der Syntheseprodukte unter Variation der Eduktchargen.	57
7.1 Zuordnung der chemischen Reaktionen zu den Prozessschritten der nasschemischen Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$	62
7.2 Wärmestrom der Reaktion von Li_2S und P_4S_{10} in THF (Chemischer Schritt 1).	63
7.3 STA und MS des Intermediats $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot x\text{THF}$ (Chemische Schritte 2 und 3)	65
7.4 Energiediagramm der Reaktionsenthalpien während der Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ in THF.	66
7.5 STA und Massenspektrometrie des Intermediats $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot \text{EA}$ (Chemische Schritte 2 und 3).	69
7.6 Vergleich der Reaktionsenthalpien bei der Verwendung der Lösemittel Tetrahydrofuran und Ethylacetat.	69
7.7 Temperaturanstieg unter Variation der Konzentration.	71
7.8 XRD-Diffraktogramme der Syntheseprodukte $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ unter Variation der Konzentration und Modell des $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$	72
7.9 SE-REM-Aufnahmen und Messung der Partikelgrößen der Syntheseprodukte $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ nach Durchführung der Synthese mit variierendem Feststoffanteil.	74
7.10 Elektrochemische Impedanzspektroskopie der Syntheseprodukte unter Variation der Konzentration.	75
7.11 XRD-Diffraktogramme der Zwischenprodukte und des Syntheseprodukts bei Verwendung des Lösemittels Ethylacetat sowie Modell des $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$	85
7.12 BSE-REM-Aufnahme des Syntheseprodukts $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ bei Verwendung des Lösemittels Ethylacetat.	85
7.13 Elektrochemische Impedanzspektroskopie des Syntheseprodukts unter Verwendung des Lösemittels Ethylacetat.	86
8.1 Röntgendiffraktogramme der Produkte unter Variation der Reihenfolge von Pulver und Lösemittel bei der Synthese mit einer Ansatzgröße von 15 g.	90
8.2 SE-REM-Aufnahmen der Synthesen zur Variation der Reihenfolge von Pulver und Lösemittel.	91
8.3 Variationen des Trocknungsprozesses.	93
8.4 BSE-REM-Aufnahmen der Produkte unter Variation des Trocknungsprozesses.	94
8.5 Grundfließbild technischer Funktionen bei der nasschemischen Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$	97
8.6 Mögliche Prozessvarianten für die nasschemische Synthese von $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ im größeren Maßstab.	100
8.7 Schematische Darstellung eines Laborreaktors für Prozessvariante A.	107

8.8	Ausführliches Grundfließbild der Prozessvariante A zur Synthese von β -Li ₃ PS ₄ im Technikumsmaßstab.	109
A.1	Temperaturverlauf des Mischschritts über 24 h.	115
A.2	BSE-REM Aufnahme des Edukts P ₄ S ₁₀	117
A.3	BSE-REM Aufnahme nach (a) dem Trocknen, (b) nach dem Ausheizen bei 80 °C und (c) nach dem Kristallisieren bei 140 °C.	117

Tabellenverzeichnis

2.1	Überblick der Stöchiometrien $y:x$ des Intermediats Li ₃ PS ₄ · xLM und Heizschritte verschiedener Lösemittel.	17
4.1	Übersicht der Parameter der Syntheseriehe zur Variation der Reihenfolge der Pulverzugaben.	30
4.2	Übersicht der Parameter der Synthesen unter Variation der Eduktchargen. . . .	31
4.3	Übersicht der Materialmengen in der Syntheseriehe zur Variation der Konzentration.	32
4.4	Überblick der Heizschritte und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Lösemittel.	32
4.5	Übersicht der Parameter der Syntheseriehe zur Variation der Reihenfolge der Lösemittel- und Pulverzugabe.	33
5.1	Überblick über die Befüllung der Proben- und Referenzgefäße während der Enthalpiebestimmungen im Reaktionskalorimeter.	39
6.1	Übersicht der Parameter, Beobachtungen und Ergebnisse der Synthese unter Variation der Eduktchargen.	55
6.2	Anteile der Elemente Phosphor und Schwefel im Rückstand des verdampften Lösemittels nach dem Mischschritt.	56
7.1	Überblick der untersuchten Parameter und Messergebnisse der Syntheseriehe zur Konzentrationsvariation.	77
7.2	Benotung verschiedener Bewertungskriterien.	79
7.3	Thermische Eigenschaften verschiedener Lösemittel, in denen die Synthese von β -Li ₃ PS ₄ durchgeführt werden kann, und Bewertung.	79
7.4	Gefährdungen und Kosten verschiedener Lösemittel, in denen die Synthese von β -Li ₃ PS ₄ durchgeführt werden kann, und Bewertung.	80
7.5	Untersuchung des Gefährdungspotentials verschiedener Lösemittel, in denen die Synthesen von β -Li ₃ PS ₄ durchgeführt werden kann.	81

7.6	Gesamtbewertung der Lösemittel in denen die Synthese von β -Li ₃ PS ₄ durchgeführt werden kann.	82
7.7	Berichtete Reaktionsbedingungen unter Verwendung verschiedener Lösemittel.	83
8.1	Bewertung der Prozessvarianten.	105
A.1	Abkürzungen und Symbole	114
A.2	Massenspektroskopische Signale verschiedener Verbindungen mit relativen Intensitäten.	118
A.3	Gemessene Partikelgrößen der Syntheseriehe zur Konzentrationsvariation.	119

Verzeichnis der Reaktionsschemata

2.1	Ladung und Entladung einer Lithium-Ionen-Batterie.	13
2.2	Reaktionsmechanismus der Bildung von Li ₃ PS ₄ aus Li ₂ S und P ₄ S ₁₀ in geeigneten Lösemitteln.	16

Literatur

- [1] dpa. *Klimawandel verursacht größte Sorgen*. Zeit Online. 25.11.2022. URL: <https://www.zeit.de/news/2022-11/25/klimawandel-verursacht-groesste-sorgen> (besucht am 07.08.2023).
- [2] T. Grothmann, V. Frick, R. Harnisch, M. Münsch, S. E. Kettner und C. Thorun. *Umweltbewusstsein in Deutschland 2022*. Hrsg. von Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz und Umweltbundesamt. 2023. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/umweltbewusstsein-in-deutschland-2022> (besucht am 07.08.2023).
- [3] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung. *Klimaschutzgesetz. Generationenvertrag für das Klima*. 7.11.2022. URL: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/schwerpunkte/klimaschutz/klimaschutzgesetz-2021-1913672> (besucht am 07.08.2023).
- [4] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung. *Sofortprogramm 2022. Zusätzliches Geld für den Klimaschutz*. 23.06.2021. URL: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/service/archiv/sofortprogramm-klimaschutz-1934852> (besucht am 07.08.2023).
- [5] Informationsportal Erneuerbare Energien. *Systemintegration erneuerbarer Energien*. URL: <https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Navigation/DE/Technologien/Systemintegration-Erneuerbarer-Energien/systemintegration.html> (besucht am 07.08.2023).
- [6] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz. *Unsere zukünftige Stromversorgung. Die 10 Handlungsfelder der Abteilung Strom des BMWK*. April 2023. URL: <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Dossier/10-handlungsfelder-der-abteilung-strom.html> (besucht am 07.08.2023).
- [7] Umweltbundesamt, Hrsg. *Energieziel 2050. 100% Strom aus erneuerbaren Quellen*. Juli 2010. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/energieziel-2050> (besucht am 07.08.2023).
- [8] B. Wille-Hausmann, W. Biener, J. Brandes, V. Jülch und C. Wittwer. *BAT4CPP. Batteriespeicher an ehemaligen Kraftwerksstandorten*. Positionspapier. Hrsg. von Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme. 2.05.2022. URL: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/>

- Fraunhofer-ISE-Batteriespeicher-an-ehemaligen-Kraftwerkstandorten.pdf (besucht am 07.08.2023).
- [9] T. Schmaltz, T. Wicke, L. Weymann, P. Voß, C. Neef und A. Thielmann. *Solid-State Battery Roadmap 2035+*. Hrsg. von Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung ISI. 2022. URL: https://www.isi.fraunhofer.de/content/dam/isi/dokumente/cct/2022/SSB_Roadmap.pdf (besucht am 04.07.2023).
- [10] J. Janek und W. G. Zeier. „A solid future for battery development“. In: *Nature Energy* 1.9 (2016), S. 16141. ISSN: 2058-7546. DOI: 10.1038/nenergy.2016.141.
- [11] Z. Zhang, Y. Shao, B. V. Lotsch, Y.-S. Hu, H. Li, J. Janek, C. Nan, L. Nazar, J. Maier, M. Armand, L. Chen, B. Lotsch, J. Janek, L. F. Nazar und C.-W. Nan. „New Horizons for Inorganic Solid State Ion Conductors“. In: *Energy & Environmental Science* 11.8 (2018), S. 1945–1976. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C8EE01053F.
- [12] J. Janek und W. G. Zeier. „Challenges in speeding up solid-state battery development“. In: *Nature Energy* 9 (2023), S. 1803170. ISSN: 2058-7546. DOI: 10.1038/s41560-023-01208-9.
- [13] C. Wang, J. Liang, Y. Zhao, M. Zheng, X. Li und X. Sun. „All-solid-state lithium batteries enabled by sulfide electrolytes: from fundamental research to practical engineering design“. In: *Energy & Environmental Science* 14.5 (2021), S. 2577–2619. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/d1ee00551k.
- [14] A. S. Istomina, T. V. Yaroslavtseva, O. G. Reznitskikh, R. R. Kayumov, L. V. Shmygleva, E. A. Sanginov, Y. A. Dobrovolsky und O. V. Bushkova. „Li-Nafion Membrane Plasticised with Ethylene Carbonate/Sulfolane: Influence of Mixing Temperature on the Physicochemical Properties“. In: *Polymers* 13.7 (2021). DOI: 10.3390/polym13071150. eprint: 33916722.
- [15] S. Osterholt. *Autobauer liefern sich Rennen um Feststoffbatterie*. Hrsg. von manager-magazin.de. 10.01.2022. URL: <https://www.manager-magazin.de/unternehmen/autoindustrie/vw-mercedes-bmw-ford-welcher-autobauer-macht-das-rennen-um-die-feststoffbatterie-a-90b28890-99dc-4788-b289-90be4bf6bc96> (besucht am 08.09.2023).
- [16] D. Hochwarth. *Feststoffbatterien: E-Autos mit über 1.000 km Reichweite und kurzer Ladezeit möglich*. Hrsg. von ingineur.de. 6.07.2023. URL: <https://www.ingenieur.de/technik/fachbereiche/verkehr/feststoffbatterien-machen-sie-das-e-auto-fit-fuer-die-zukunft/> (besucht am 08.09.2023).
- [17] F. Greis. *Toyota kündigt Durchbruch bei Festkörperakkus an*. Hrsg. von Golem.de. 4.07.2023. URL: <https://www.golem.de/news/elektroautos-toyota-kuendigt-durchbruch-bei-festkoerperakkus-an-2307-175548.html> (besucht am 08.09.2023).

- [18] M. Strobl. *So realistisch ist der Wunderakku von Toyota*. Hrsg. von futurezone. 6.07.2023. URL: <https://futurezone.at/science/wunderakku-toyota-festkoerperakku-2027-einfuehrung-e-auto-reichweite-leistung-batterie-fakten-check/402511804> (besucht am 08.09.2023).
- [19] D. H. Tan, Y. S. Meng und J. Jang. „Scaling up high-energy-density sulfidic solid-state batteries: A lab-to-pilot perspective“. In: *Joule* 6.8 (2022), S. 1755–1769. ISSN: 25424351. DOI: 10.1016/j.joule.2022.07.002.
- [20] H. Gamo, A. Nagai und A. Matsuda. „Toward Scalable Liquid-Phase Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries“. In: *Batteries* 9.7 (2023), S. 355. DOI: 10.3390/batteries9070355.
- [21] A. Gries, F. Langer, J. Schwenzel und M. Busse. „Determination of Reaction Enthalpies of Synthesizing β -Li₃PS₄ in Tetrahydrofuran“. In: *ACS Omega* 8.15 (2023), S. 14034–14040. ISSN: 2470-1343. DOI: 10.1021/acsomega.3c00603. eprint: 37091412.
- [22] A. Gries, F. Langer, J. Schwenzel und M. Busse. „Influence of Solid Fraction on Particle Size during Wet-Chemical Synthesis of β -Li₃PS₄ in Tetrahydrofuran“. In: *Batteries* 10.4 (2024), S. 132. DOI: 10.3390/batteries10040132.
- [23] A. Gries, A. Zindel, F. Langer, N. Dilger, J. Schwenzel, S. Zellmer und M. Busse. „Evaluation of Various Solvents for the Wet-Chemical Synthesis of β -Li₃PS₄ under Energy and Environmental Aspects“. In: *ACS Applied Energy Materials* 7.12 (2024), S. 5138–5148. ISSN: 2574-0962. DOI: 10.1021/acsaem.4c00458.
- [24] R. Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-30652-5. DOI: 10.1007/978-3-642-30653-2.
- [25] P. Bieker und M. Winter. „Was braucht man für eine Super-Batterie?“ In: *Chemie in unserer Zeit* 50.1 (2016), S. 26–33. ISSN: 00092851. DOI: 10.1002/ciuz.201500713.
- [26] P. Bieker und M. Winter. „Lithium-Ionen-Technologie und was danach kommen könnte“. In: *Chemie in unserer Zeit* 50.3 (2016), S. 172–186. ISSN: 00092851. DOI: 10.1002/ciuz.201600745.
- [27] C. Daniel, Hrsg. *Handbook of battery materials*. 2., completely rev. and enlarged ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. ISBN: 9783527637188. DOI: 10.1002/9783527637188. URL: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10716677>.
- [28] Batterieforum Deutschland, Hrsg. *Elektrode. Lexikoneintrag*. URL: <https://www.batterieforum-deutschland.de/lexikon/elektrode/> (besucht am 19.09.2023).
- [29] A. Manthiram. „A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry“. In: *Nature communications* 11.1 (2020), S. 1550. DOI: 10.1038/s41467-020-15355-0. eprint: 32214093.
- [30] J. Betz, G. Bieker, P. Meister, T. Placke, M. Winter und R. Schmuch. „Theoretical versus Practical Energy: A Plea for More Transparency in the Energy Calculation of Different Rechargeable Battery Systems“. In: *Advanced Energy Materials* 9.6 (2019), S. 1803170. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.201803170.

- [31] Y. Gao, Z. Pan, J. Sun, Z. Liu und J. Wang. „High-Energy Batteries: Beyond Lithium-Ion and Their Long Road to Commercialisation“. In: *Nano-micro letters* 14.1 (2022), S. 94. DOI: 10.1007/s40820-022-00844-2. eprint: 35384559.
- [32] K. J. Kim, M. Balaish, M. Wadaguchi, L. Kong und J. L. M. Rupp. „Solid-State Li-Metal Batteries: Challenges and Horizons of Oxide and Sulfide Solid Electrolytes and Their Interfaces“. In: *Advanced Energy Materials* 11.1 (2021), S. 2002689. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.202002689.
- [33] H. Al-Salih, M. S. E. Houache, E. A. Baranova und Y. Abu-Lebdeh. „Composite Cathodes for Solid-State Lithium Batteries: “Catholytes” the Underrated Giants“. In: *Advanced Energy and Sustainability Research* 3.8 (2022). ISSN: 2699-9412. DOI: 10.1002/aesr.202200032.
- [34] T. Shi, Q. Tu, Y. Tian, Y. Xiao, L. J. Miara, O. Kononova und G. Ceder. „High Active Material Loading in All-Solid-State Battery Electrode via Particle Size Optimization“. In: *Advanced Energy Materials* 10.1 (2020), S. 1902881. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.201902881.
- [35] K.-N. Jung, H.-S. Shin, M.-S. Park und J.-W. Lee. „Solid-State Lithium Batteries: Bipolar Design, Fabrication, and Electrochemistry“. In: *ChemElectroChem* 6.15 (2019), S. 3842–3859. ISSN: 2196-0216. DOI: 10.1002/ce1c.201900736.
- [36] X. Wang, K. He, S. Li, J. Zhang und Y. Lu. „Realizing high-performance all-solid-state batteries with sulfide solid electrolyte and silicon anode: A review“. In: *Nano Research* 16.3 (2023), S. 3741–3765. ISSN: 1998-0124. DOI: 10.1007/s12274-022-4526-9.
- [37] J. Lee, T. Lee, K. Char, K. J. Kim und J. W. Choi. „Issues and Advances in Scaling up Sulfide-Based All-Solid-State Batteries“. In: *Accounts of chemical research* 54.17 (2021), S. 3390–3402. DOI: 10.1021/acs.accounts.1c00333. eprint: 34402619.
- [38] X. Lu, C.-L. Tsai, S. Yu, H. He, O. Camara, H. Tempel, Z. Liu, A. Windmüller, E. V. Alekseev, S. Basak, L. Lu, R.-A. Eichel und H. Kungl. „Lithium phosphosulfide electrolytes for solid-state batteries: Part I“. In: *Functional Materials Letters* 15.05 (2022), S. 67. ISSN: 1793-6047. DOI: 10.1142/S179360472240001X.
- [39] X. Lu, C.-L. Tsai, S. Yu, H. He, O. Camara, H. Tempel, Z. Liu, A. Windmüller, E. V. Alekseev, S. Köcher, S. Basak, L. Lu, R. A. Eichel und H. Kungl. „Lithium phosphosulfide electrolytes for solid-state batteries: Part II“. In: *Functional Materials Letters* 15.07n08 (2022), S. 581. ISSN: 1793-6047. DOI: 10.1142/S1793604722400021.
- [40] H. Su, Z. Jiang, Y. Liu, J. Li, C. Gu, X. Wang, X. Xia und J. Tu. „Recent progress of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium batteries“. In: *Energy Materials* (2022). DOI: 10.20517/energymater.2022.01.
- [41] W. G. Suci, H. K. Aliwarga, Y. R. Azinuddin, R. B. Setyawati, K. N. R. Stulasti und A. Purwanto. „Review of various sulfide electrolyte types for solid-state lithium-ion batteries“. In: *Open Engineering* 12.1 (2022), S. 409–423. DOI: 10.1515/eng-2022-0043.

- [42] Z. Liu, W. Fu, E. A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N. J. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A. J. Rondinone und C. Liang. „Anomalous high ionic conductivity of nanoporous β - Li_3PS_4 “. In: *Journal of the American Chemical Society* 135.3 (2013), S. 975–978. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja3110895.
- [43] M. Duchardt, M. Diels, B. Roling und S. Dehnen. „Flow-Oriented Synthesis of Li_2S and $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$: Opening Up a Completely Solvent-Based Solid Electrolyte Value Chain“. In: *ACS Applied Energy Materials* 3.7 (2020), S. 6937–6945. ISSN: 2574-0962. DOI: 10.1021/acsaem.0c01007.
- [44] L. Zhou, K.-H. Park, X. Sun, F. Lalère, T. Adermann, P. Hartmann und L. F. Nazar. „Solvent-Engineered Design of Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Solid Electrolytes with High Ionic Conductivity“. In: *ACS Energy Letters* 4.1 (2019), S. 265–270. ISSN: 2380-8195. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b01997.
- [45] S. Yubuchi, M. Uematsu, C. Hotehama, A. Sakuda, A. Hayashi und M. Tatsumisago. „An argyrodite sulfide-based superionic conductor synthesized by a liquid-phase technique with tetrahydrofuran and ethanol“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 7.2 (2019), S. 558–566. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/c8ta09477b.
- [46] J. Zhou, Y. Chen, Z. Yu, M. Bowden, Q. R. S. Miller, P. Chen, H. T. Schaefer, K. T. Mueller, D. Lu, J. Xiao, J. Liu, W. Wang und X. Zhang. „Wet-chemical synthesis of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ with tailored particle size for solid state electrolytes“. In: *Chem. Eng. J.* 429.5 (2022), S. 132334. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132334.
- [47] Y. Wang, D. Lu, M. Bowden, P. Z. El Khoury, K. S. Han, Z. D. Deng, J. Xiao, J.-G. Zhang und J. Liu. „Mechanism of Formation of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Solid Electrolytes through Liquid Phase Synthesis“. In: *Chemistry of Materials* 30.3 (2018), S. 990–997. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04842.
- [48] R. C. Xu, X. H. Xia, Z. J. Yao, X. L. Wang, C. D. Gu und J. P. Tu. „Preparation of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ glass-ceramic electrolyte by dissolution-evaporation method for all-solid-state lithium ion batteries“. In: *Electrochimica Acta* 219 (2016), S. 235–240. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.09.155.
- [49] S. J. Sedlmaier, S. Indris, C. Dietrich, M. Yavuz, C. Dräger, F. von Seggern, H. Sommer und J. Janek. „ $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$: A Li^+ Superionic Conductor Synthesized by a Solvent-Based Soft Chemistry Approach“. In: *Chemistry of Materials* 29.4 (2017), S. 1830–1835. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00013.
- [50] M. Ghidui, R. Schlem und W. G. Zeier. „Pyridine Complexes as Tailored Precursors for Rapid Synthesis of Thiophosphate Superionic Conductors“. In: *Batteries & Supercaps* 4.4 (2021), S. 607–611. ISSN: 2566-6223. DOI: 10.1002/batt.202000317.
- [51] M. Tachez, J. Malugani, R. Mercier und G. Robert. „Ionic conductivity of and phase transition in lithium thiophosphate Li_3PS_4 “. In: *Solid State Ionics* 14.3 (1984), S. 181–185. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/0167-2738(84)90097-3.

- [52] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama und R. Kanno. „Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor Li_3PS_4 “. In: *Solid State Ionics* 182.1 (2011), S. 53–58. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.10.001.
- [53] J.-S. Kim, W. D. Jung, S. Choi, J.-W. Son, B.-K. Kim, J.-H. Lee und H. Kim. „Thermally Induced S-Sublattice Transition of Li_3PS_4 for Fast Lithium-Ion Conduction“. In: *The journal of physical chemistry letters* 9.18 (2018), S. 5592–5597. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.8b01989. eprint: 30207725.
- [54] T. Kimura, T. Inaoka, R. Izawa, T. Nakano, C. Hotehama, A. Sakuda, M. Tatsumisago und A. Hayashi. „Stabilizing High-Temperature α - Li_3PS_4 by Rapidly Heating the Glass“. In: *Journal of the American Chemical Society* 145.26 (2023), S. 14466–14474. DOI: 10.1021/jacs.3c03827. eprint: 37340711.
- [55] R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys, G. Robert und J. Douglade. „Structure du tetrathio-phosphate de lithium“. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 38.7 (1982), S. 1887–1890. ISSN: 0567-7408. DOI: 10.1107/S0567740882007535.
- [56] C. Dietrich, D. A. Weber, S. J. Sedlmaier, S. Indris, S. P. Culver, D. Walter, J. Janek und W. G. Zeier. „Lithium ion conductivity in Li_2S - P_2S_5 glasses – building units and local structure evolution during the crystallization of superionic conductors Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ and $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ “. In: *Journal of Materials Chemistry A* 5.34 (2017), S. 18111–18119. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/c7ta06067j.
- [57] H. Stöffler, T. Zinkevich, M. Yavuz, A.-L. Hansen, M. Knapp, J. Bednarčík, S. Randau, F. H. Richter, J. Janek, H. Ehrenberg und S. Indris. „Amorphous versus Crystalline Li_3PS_4 : Local Structural Changes during Synthesis and Li Ion Mobility“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.16 (2019), S. 10280–10290. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01425.
- [58] M. Ghidui, J. Ruhl, S. P. Culver und W. G. Zeier. „Solution-based synthesis of lithium thiophosphate superionic conductors for solid-state batteries: a chemistry perspective“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 7.30 (2019), S. 17735–17753. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C9TA04772G.
- [59] K. Wissel, L. M. Riegger, C. Schneider, A. I. Waidha, T. Famprakis, Y. Ikeda, B. Grabowski, R. E. Dinnebier, B. V. Lotsch, J. Janek, W. Ensinger und O. Clemens. „Dissolution and Recrystallization Behavior of Li_3PS_4 in Different Organic Solvents with a Focus on N-Methylformamide“. In: *ACS Applied Energy Materials* 6.15 (2023), S. 7790–7802. ISSN: 2574-0962. DOI: 10.1021/acsaem.2c03278.
- [60] T. Ozturk, E. Ertas und O. Mert. „A Berzelius reagent, phosphorus decasulfide (P_4S_{10}), in organic syntheses“. In: *Chemical Reviews* 110.6 (2010), S. 3419–3478. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr900243d. eprint: 20429553.

- [61] F. M. Delnick, G. Yang, E. C. Self, H. M. Meyer und J. Nanda. „Investigation of Complex Intermediates in Solvent-Mediated Synthesis of Thiophosphate Solid-State Electrolytes“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 124.50 (2020), S. 27396–27402. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08761.
- [62] J. C. Taylor, Hrsg. *Advances in Chemistry Research*. Advances in chemistry research. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2017. 1 online resource. ISBN: 978-1-53612-919-9.
- [63] R. Matsuda, E. Hirahara, N. H. H. Phuc, H. Muto, H. Tsukasaki, S. Mori und A. Matsuda. „Preparation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_3\text{PS}_4$ cathode composite particles using a new liquid-phase process and application to all-solid-state lithium batteries“. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 126.10 (2018), S. 826–831. ISSN: 1882-0743. DOI: 10.2109/jcersj2.18080.
- [64] M. Calpa, H. Nakajima, S. Mori, Y. Goto, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura und K. Tadanaga. „Formation Mechanism of $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ through Decomposition of Complexes“. In: *Inorganic Chemistry* 60.10 (2021), S. 6964–6970. ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00294. eprint: 33913700.
- [65] F. Marchini, B. Porcheron, G. Rousse, L. Albero Blanquer, L. Droguet, D. Foix, T. Koç, M. Deschamps und J. M. Tarascon. „The Hidden Side of Nanoporous $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ Solid Electrolyte“. In: *Advanced Energy Materials* 11.34 (2021), S. 2101111. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.202101111.
- [66] H. Wang, Z. D. Hood, Y. Xia und C. Liang. „Fabrication of ultrathin solid electrolyte membranes of $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ nanoflakes by evaporation-induced self-assembly for all-solid-state batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 4.21 (2016), S. 8091–8096. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/c6ta02294d.
- [67] N. H. H. Phuc, M. Totani, K. Morikawa, H. Muto und A. Matsuda. „Preparation of Li_3PS_4 solid electrolyte using ethyl acetate as synthetic medium“. In: *Solid State Ionics* 288 (2016), S. 240–243. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.11.032. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273815004476>.
- [68] K. Yamamoto, S. Yang, M. Takahashi, K. Ohara, T. Uchiyama, T. Watanabe, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, H. Muto, A. Matsuda und Y. Uchimoto. „High Ionic Conductivity of Liquid-Phase-Synthesized Li_3PS_4 Solid Electrolyte, Comparable to That Obtained via Ball Milling“. In: *ACS Applied Energy Materials* 4.3 (2021), S. 2275–2281. ISSN: 2574-0962. DOI: 10.1021/acsaem.0c02771.
- [69] K. Yamamoto, M. Takahashi, K. Ohara, N. H. H. Phuc, S. Yang, T. Watanabe, T. Uchiyama, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, H. Muto, A. Matsuda und Y. Uchimoto. „Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes through the Liquid Phase: Optimization of the Preparation Conditions“. In: *ACS Omega* 5.40 (2020), S. 26287–26294. ISSN: 2470-1343. DOI: 10.1021/acsomega.0c04307.

- [70] N. H. H. Phuc, K. Morikawa, T. Mitsuhiro, H. Muto und A. Matsuda. „Synthesis of plate-like Li_3PS_4 solid electrolyte via liquid-phase shaking for all-solid-state lithium batteries“. In: *Ionics* 23.8 (2017), S. 2061–2067. ISSN: 0947-7047. DOI: 10.1007/s11581-017-2035-8.
- [71] S. Teragawa, K. Aso, K. Tadanaga, A. Hayashi und M. Tatsumisago. „Liquid-phase synthesis of a Li_3PS_4 solid electrolyte using N-methylformamide for all-solid-state lithium batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 2.14 (2014), S. 5095. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C3TA15090A.
- [72] H.-D. Lim, H.-K. Lim, X. Xing, B.-S. Lee, H. Liu, C. Coaty, H. Kim und P. Liu. „Solid Electrolyte Layers by Solution Deposition“. In: *Advanced Materials Interfaces* 5.8 (2018), S. 1701328. ISSN: 21967350. DOI: 10.1002/admi.201701328.
- [73] N. H. H. Phuc, K. Morikawa, M. Totani, H. Muto und A. Matsuda. „Chemical synthesis of Li_3PS_4 precursor suspension by liquid-phase shaking“. In: *Solid State Ionics* 285 (2016), S. 2–5. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.11.019.
- [74] A. Ito, T. Kimura, A. Sakuda, M. Tatsumisago und A. Hayashi. „Liquid-phase synthesis of Li_3PS_4 solid electrolyte using ethylenediamine“. In: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 414 (2021), S. 359. DOI: 10.1007/s10971-021-05524-y.
- [75] H.-D. Lim, X. Yue, X. Xing, V. Petrova, M. Gonzalez, H. Liu und P. Liu. „Designing solution chemistries for the low-temperature synthesis of sulfide-based solid electrolytes“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 6.17 (2018), S. 7370–7374. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/C8TA01800F.
- [76] Ö. U. Kudu, T. Famprakis, B. Fleutot, M.-D. Braidă, T. Le Mercier, M. S. Islam und C. Masquelier. „A review of structural properties and synthesis methods of solid electrolyte materials in the $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ binary system“. In: *Journal of Power Sources* 407 (2018), S. 31–43. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.037. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775318311364>.
- [77] Z. D. Hood, H. Wang, A. S. Pandian, R. Peng, K. D. Gilroy, M. Chi, C. Liang und Y. Xia. „Fabrication of Sub-Micrometer-Thick Solid Electrolyte Membranes of $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ via Tiled Assembly of Nanoscale, Plate-Like Building Blocks“. In: *Advanced Energy Materials* 8.21 (2018), S. 1800014. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.201800014.
- [78] Y.-T. Chen, M. Duquesnoy, D. H. S. Tan, J.-M. Doux, H. Yang, G. Deyscher, P. Ridley, A. A. Franco, Y. S. Meng und Z. Chen. „Fabrication of High-Quality Thin Solid-State Electrolyte Films Assisted by Machine Learning“. In: *ACS Energy Letters* (2021), S. 1639–1648. ISSN: 2380-8195. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c00332.
- [79] A. Sakuda, T. Takeuchi und H. Kobayashi. „Electrode morphology in all-solid-state lithium secondary batteries consisting of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ solid electrolytes“. In: *Solid State Ionics* 285 (2016), S. 112–117. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/j.ssi.2015.09.010.

- [80] P. Vadhva, J. Hu, M. J. Johnson, R. Stocker, M. Braglia, D. J. L. Brett und A. J. E. Rettie. „Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook“. In: *ChemElectroChem* 8.11 (2021), S. 1930–1947. ISSN: 2196-0216. DOI: 10.1002/ce1c.202100108.
- [81] V. F. Lvovich. *Impedance spectroscopy. Applications to electrochemical and dielectric phenomena*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012. 353 S. ISBN: 9781118164075. DOI: 10.1002/9781118164075.
- [82] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair und A. R. West. „Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy“. In: *Advanced Materials* 2.3 (1990), S. 132–138. ISSN: 0935-9648. DOI: 10.1002/adma.19900020304.
- [83] P. Bron, S. Dehnen und B. Roling. „Li₁₀Si_{0.3}Sn_{0.7}P₂S₁₂ – A low-cost and low-grain-boundary-resistance lithium superionic conductor“. In: *Journal of Power Sources* 329 (2016), S. 530–535. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.115.
- [84] S. Ohno, T. Bernges, J. Buchheim, M. Duchardt, A.-K. Hatz, M. A. Kraft, H. Kwak, A. L. Santhosha, Z. Liu, N. Minafra, F. Tsuji, A. Sakuda, R. Schlem, S. Xiong, Z. Zhang, P. Adelhelm, H. Chen, A. Hayashi, Y. S. Jung, B. V. Lotsch, B. Roling, N. M. Vargas-Barbosa und W. G. Zeier. „How Certain Are the Reported Ionic Conductivities of Thiophosphate-Based Solid Electrolytes? An Interlaboratory Study“. In: *ACS Energy Letters* 5.3 (2020), S. 910–915. ISSN: 2380-8195. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b02764.
- [85] N. Meddings, M. Heinrich, F. Overney, J.-S. Lee, V. Ruiz, E. Napolitano, S. Seitz, G. Hinds, R. Raccichini, M. Gaberšček und J. Park. „Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review“. In: *Journal of Power Sources* 480.1 (2020), S. 228742. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228742.
- [86] J.-M. Doux, Y. Yang, D. H. S. Tan, H. Nguyen, E. A. Wu, X. Wang, A. Banerjee und Y. S. Meng. „Pressure effects on sulfide electrolytes for all solid-state batteries“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 8.10 (2020), S. 5049–5055. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/c9ta12889a.
- [87] M. Cronau, M. Szabo, C. König, T. B. Wassermann und B. Roling. „How to Measure a Reliable Ionic Conductivity? The Stack Pressure Dilemma of Microcrystalline Sulfide-Based Solid Electrolytes“. In: *ACS Energy Letters* 6.9 (2021), S. 3072–3077. ISSN: 2380-8195. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c01299.
- [88] D. S. Christen. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN: 978-3-540-88974-8. DOI: 10.1007/978-3-540-88975-5.
- [89] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen und A. J. Vorholt. *Einführung in die Technische Chemie*. 2. Auflage. Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer Spektrum, 2016. 316 S. ISBN: 978-3-662-52856-3. DOI: 10.1007/978-3-662-52856-3.

- [90] L. Mleczko und T. Westermann. „Maßstabsvergrößerung (scale up) chemischer Reaktoren“. In: *Handbuch Chemische Reaktoren*. Hrsg. von W. Reschetilowski. Springer Reference Naturwissenschaften. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, S. 1–41. ISBN: 978-3-662-56444-8. DOI: 10.1007/978-3-662-56444-8_14-1.
- [91] K. Hertwig, L. Martens und C. Hamel. *Chemische Verfahrenstechnik. Berechnung, Auslegung und Betrieb Chemischer Reaktoren*. 3rd ed. De Gruyter Studium. Berlin/Boston: De Gruyter Inc, 2018. 650 S. ISBN: 978-3-11-050099-8.
- [92] J. Hagen. *Chemiereaktoren. Grundlagen, Auslegung und Simulation*. Zweite, vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. 439 S. ISBN: 978-3-527-80660-7. DOI: 10.1002/9783527806614.
- [93] M. Zlokarnik. *Scale-up*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 320 S. ISBN: 3-527-31422-9.
- [94] G. Emig und E. Klemm. *Technische Chemie. Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. ISBN: 3-540-23452-7. DOI: 10.1007/3-540-28887-2.
- [95] T. Lorenz und M. Bertau. „Grundlagen der nachhaltigen Verfahrensentwicklung“. In: *Handbuch Chemische Reaktoren*. Hrsg. von W. Reschetilowski. Springer Reference Naturwissenschaften. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019, S. 1–59. ISBN: 978-3-662-56444-8. DOI: 10.1007/978-3-662-56444-8_6-1.
- [96] H. Naumer und W. Heller. *Untersuchungsmethoden in der Chemie. Einführung in die moderne Analytik*. 3., erw. und Neubearb. Aufl. Weinheim: Wiley VCH, 2010. 565 S. ISBN: 3-527-63092-9.
- [97] W. Schreiter. *Chemische Thermodynamik*. De Gruyter, 2018. ISBN: 9783110557503. DOI: 10.1515/9783110557503.
- [98] M. Ladd. *Introduction to Physical Chemistry*. Cambridge University Press, 2012. ISBN: 9780521480000. DOI: 10.1017/CB09781139170925.
- [99] C. Czeslik. *Basiswissen Physikalische Chemie*. 4., aktualisierte Auflage. Springer eBook Collection. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010. 376 S. ISBN: 978-3-8348-0937-7. DOI: 10.1007/978-3-8348-9359-8.
- [100] Z. S. Baird, P. Uusi-Kyyny, J.-P. Pokki, E. Pedegert und V. Alopaeus. „Vapor Pressures, Densities, and PC-SAFT Parameters for 11 Bio-compounds“. In: *International Journal of Thermophysics* 40.11 (2019). ISSN: 0195-928X. DOI: 10.1007/s10765-019-2570-9.
- [101] A. M. Blanco und J. Ortega. „Densities and Vapor-Liquid Equilibrium Values for Binary Mixtures Composed of Methanol + an Ethyl Ester at 141.3 kPa with Application of an Extended Correlation Equation for Isobaric VLE Data“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 43.4 (1998), S. 638–645. ISSN: 0021-9568. DOI: 10.1021/je980012o.
- [102] M. Costas und D. Patterson. „Heat capacities of water + organic-solvent mixtures“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 81.10 (1985), S. 2381. ISSN: 0300-9599. DOI: 10.1039/F19858102381.

- [103] E. Jimenez, L. Romani, M. I. P. Andrade, G. Roux-Desgranges und J.-P. E. Grolier. „Molar excess heat capacities and volumes for mixtures of alkanooates with cyclohexane at 25C“. In: *Journal of Solution Chemistry* 15.11 (1986), S. 879–890. ISSN: 0095-9782. DOI: 10.1007/BF00646029.
- [104] U. Böhme. *Inertgastechnik*. De Gruyter Oldenbourg, 2020. ISBN: 978-3-11-062703-9.
- [105] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. Springer eBook Collection. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009. ISBN: 978-3-8351-0166-1. DOI: 10.1007/978-3-8349-9434-9.
- [106] C. R. Hubbard, E. H. Evans und D. K. Smith. „The reference intensity ratio, I/I_C , for computer simulated powder patterns“. In: *Journal of Applied Crystallography* 9.2 (1976), S. 169–174. ISSN: 0021-8898. DOI: 10.1107/S0021889876010807.
- [107] P. Scherrer. „Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen“. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* (1918), S. 98–100.
- [108] H. Stöfler, T. Zinkevich, M. Yavuz, A. Senyshyn, J. Kulisch, P. Hartmann, T. Adermann, S. Randau, F. H. Richter, J. Janek, S. Indris und H. Ehrenberg. „Li⁺-Ion Dynamics in β -Li₃PS₄ Observed by NMR: Local Hopping and Long-Range Transport“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 122.28 (2018), S. 15954–15965. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05431.
- [109] E. Zintl, A. Harder und B. Dauth. „Gitterstruktur der Oxyde, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und Kaliums“. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 40.8 (1934), S. 588–593. ISSN: 0372-8323. DOI: 10.1002/bbpc.19340400811.
- [110] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle. *Keramik*. 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. 1 online resource. ISBN: 9783540494690.
- [111] L. Lodovico, S. Milad Hosseini, A. Varzi und S. Passerini. „Amorphous Lithium Sulfide as Lithium–Sulfur Battery Cathode with Low Activation Barrier“. In: *Energy Technology* 7.12 (2019), S. 1801013. ISSN: 2194-4288. DOI: 10.1002/ente.201801013.
- [112] B. Eckert und R. Steudel. „Molecular Spectra of Sulfur Molecules and Solid Sulfur Allotropes“. In: *Topic in Current Chemistry*. Hrsg. von R. Steudel. Bd. 231. Topics in Current Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, S. 31–98. ISBN: 978-3-540-40378-4. DOI: 10.1007/b13181.
- [113] R. Steudel und T. Chivers. „The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries“. In: *Chemical Society reviews* 48.12 (2019), S. 3279–3319. DOI: 10.1039/c8cs00826d. eprint: 31123728.

- [114] V. S. Gorelik, D. Bi, Y. P. Voinov, A. I. Vodchits, B. P. Gorshunov, N. I. Yurasov und I. I. Yurasova. „Raman spectra of lithium compounds“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 918 (2017), S. 012035. ISSN: 1742-6588. DOI: 10.1088/1742-6596/918/1/012035.
- [115] R. Steudel und H.-J. Mäusle. „Schwingungsspektren der Schwefelringe S_8 , $^{34}S_8$, S_{12} und $S_{12}\cdot CS_2$ sowie thermodynamische Funktionen der Moleküle S_n ($n=2-12$) / Vibrational Spectra of the Sulfur Rings S_8 , $^{34}S_8$, S_{12} und $S_{12}\cdot CS_2$ and Thermodynamic Functions of the Molecules S_n ($n=2-12$)“. In: *Zeitschrift für Naturforschung A* 33.8 (1978), S. 951–958. ISSN: 0932-0784. DOI: 10.1515/zna-1978-0814.
- [116] F. S. Gittleson, K. P. C. Yao, D. G. Kwabi, S. Y. Sayed, W.-H. Ryu, Y. Shao-Horn und A. D. Taylor. „Raman Spectroscopy in Lithium-Oxygen Battery Systems“. In: *ChemElectroChem* 2.10 (2015), S. 1446–1457. ISSN: 2196-0216. DOI: 10.1002/ce1c.201500218.
- [117] C. B. Dressel, H. Jha, A.-M. Eberle, H. A. Gasteiger und T. F. Fässler. „Electrochemical performance of lithium–sulfur batteries based on a sulfur cathode obtained by H_2S gas treatment of a lithium salt“. In: *Journal of Power Sources* 307 (2016), S. 844–848. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.140.
- [118] J. Nava-Avenidaño, M. Nussbaum und J. Veilleux. „Thermal Plasma Synthesis of Li_2S Nanoparticles for Application in Lithium-Sulfur Batteries“. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 41.4 (2021), S. 1149–1167. ISSN: 0272-4324. DOI: 10.1007/s11090-021-10168-5.
- [119] Y. Arai. *Chemistry of Powder Production*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. ISBN: 978-94-010-7167-3. DOI: 10.1007/978-94-009-1493-3.
- [120] Y. Xia, Y. Liang, Y. Chen, M. Wang, L. Jiao, F. Huang, S. Liu, Y. Li und Z.-X. Yu. „An unexpected role of a trace amount of water in catalyzing proton transfer in phosphine-catalyzed (3+2) cycloaddition of allenolates and alkenes“. In: *Journal of the American Chemical Society* 129.12 (2007), S. 3470–3471. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja068215h. eprint: 17319666.
- [121] W. M. Haynes, Hrsg. *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*. 95th edition. CRC handbook of chemistry and physics. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2014. 1 volume (various pagings). ISBN: 978-1-4822-0868-9.
- [122] M. C. Démarcq. „Kinetic and mechanistic aspects of the redox dissociation of tetraphosphorus decasulphide in solution“. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 11.1 (1990), S. 35–39. ISSN: 0300-9246. DOI: 10.1039/DT9900000035.
- [123] R. Thamm, G. Heckmann und E. Fluck. „ ^{31}P -Kernresonanzuntersuchung von P_4S_9 und P_4S_{10} “. In: *Phosphorus and Sulfur Relat. Elem.* 12.3 (1982), S. 319–324. DOI: 10.1080/03086648208078965.
- [124] A. J. Bard. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. 1st ed. Bd. v.6. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistr. New York: CRC Press, 1985. 849 S. ISBN: 9780824772918.

- [125] N. D. Lepley, N. A. W. Holzwarth und Y. A. Du. „Structures, Li⁺ mobilities, and interfacial properties of solid electrolytes Li₃PS₄ and Li₃PO₄ from first principles“. In: *Physical Review B* 88.10 (2013), S. 261. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.104103.
- [126] M. Calpa, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, K. Terai, F. Utsuno und K. Tadanaga. „Formation Mechanism of Thiophosphate Anions in the Liquid-Phase Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes Using Polar Aprotic Solvents“. In: *Chemistry of Materials* 32.22 (2020), S. 9627–9632. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c03198.
- [127] NIST Chemistry WebBook. *Tetrahydrofuran*. URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C109999&Mask=200#Mass-Spec> (besucht am 04. 07. 2023).
- [128] NIST Chemistry WebBook. *Ethyl Acetate*. URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C141786&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec> (besucht am 04. 07. 2023).
- [129] K. Suto, P. Bonnick, E. Nagai, K. Niitani, T. S. Arthur und J. Muldoon. „Microwave-aided synthesis of lithium thiophosphate solid electrolyte“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 6.43 (2018), S. 21261–21265. ISSN: 2050-7488. DOI: 10.1039/c8ta08070d.
- [130] P. P. von Weimarn. „The Precipitation Laws“. In: *Chemical Reviews* 2.2 (1925), S. 217–242. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr60006a002.
- [131] H. Wang, M. Yu, Y. Wang, Z. Feng, Y. Wang, X. Lü, J. Zhu, Y. Ren und C. Liang. „In-situ investigation of pressure effect on structural evolution and conductivity of Na₃SbS₄ superionic conductor“. In: *Journal of Power Sources* 401 (2018), S. 111–116. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.037.
- [132] A. Mertens, S. Yu, N. Schön, D. C. Gunduz, H. Tempel, R. Schierholz, F. Hausen, H. Kungl, J. Granwehr und R.-A. Eichel. „Superionic bulk conductivity in Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolyte“. In: *Solid State Ionics* 309.9 (2017), S. 180–186. ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.07.023.
- [133] C. Schneider, C. P. Schmidt, A. Neumann, M. Clausnitzer, M. Sadowski, S. Harm, C. Meier, T. Danner, K. Albe, A. Latz, W. A. Wall und B. V. Lotsch. „Effect of Particle Size and Pressure on the Transport Properties of the Fast Ion Conductor t-Li₇SiPS₈“. In: *Advanced Energy Materials* 13.15 (2023). ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.202203873.
- [134] E. Milan und M. Pasta. „The role of grain boundaries in solid-state Li-metal batteries“. In: *Materials Futures* 2.1 (2023), S. 013501. DOI: 10.1088/2752-5724/aca703.
- [135] GESTIS Stoffdatenbank. *Acetonitril*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=013660> (besucht am 26. 05. 2023).
- [136] A. M. Kolker, M. V. Kulikov und A. Krestov. „Volumes and heat capacities of binary non-aqueous mixtures. Part 2. The systems acetonitrile-N,N-dimethylformamide and acetonitrile-hexamethylphosphoric triamide“. In: *Thermochimica Acta* 211 (1992), S. 73–84. ISSN: 00406031. DOI: 10.1016/0040-6031(92)87008-X.

- [137] H. Wang, Y. Chen, Z. D. Hood, G. Sahu, A. S. Pandian, J. K. Keum, K. An und C. Liang. „An Air-Stable Na_3SbS_4 Superionic Conductor Prepared by a Rapid and Economic Synthetic Procedure“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 55.30 (2016), S. 8551–8555. ISSN: 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.201601546. eprint: 27246874.
- [138] GESTIS Stoffdatenbank. *Ethylpropionat*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=028580> (besucht am 26.05.2023).
- [139] GESTIS Stoffdatenbank. *Ethylenglykoldimethylether*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=030730> (besucht am 26.05.2023).
- [140] K. Kusano, J. Suurkuusk und I. Wadsö. „Thermochemistry of solutions of biochemical model compounds. 2. Alkoxyethanols and 1, 2-dialkoxyethanes in water“. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 5.5 (1973), S. 757–767. ISSN: 00219614. DOI: 10.1016/S0021-9614(73)80017-5.
- [141] GESTIS Stoffdatenbank. *N-Methylformamid*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=029030> (besucht am 26.05.2023).
- [142] C. de Visser und G. Somsen. „Thermochemical behavior of mixtures of N,N-dimethylformamide with dimethylsulfoxide, acetonitrile, and N-methylformamide: Volumes and heat capacities“. In: *Journal of Solution Chemistry* 8.8 (1979), S. 593–600. ISSN: 0095-9782. DOI: 10.1007/BF00715999.
- [143] GESTIS Stoffdatenbank. *Diethylenglykoldimethylether*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=037380> (besucht am 13.06.2023).
- [144] M. A. Villamañan, C. Casanova, G. Roux-Desgranges und J.-P. E. Grolier. „Thermochemical behaviour of mixtures of n-alcohol + aliphatic ether: heat capacities and volumes at 298.15 K“. In: *Thermochimica Acta* 52.1-3 (1982), S. 279–283. ISSN: 00406031. DOI: 10.1016/0040-6031(82)85206-4.
- [145] GESTIS Stoffdatenbank. *Dimethylcarbonat*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=510182> (besucht am 26.05.2023).
- [146] V. Pokorný, V. Štejfa, M. Fulem, C. Červinka und K. Růžička. „Vapor Pressures and Thermophysical Properties of Dimethyl Carbonate, Diethyl Carbonate, and Dipropyl Carbonate“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 62.10 (2017), S. 3206–3215. ISSN: 0021-9568. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00295.
- [147] GESTIS Stoffdatenbank. *Ethylendiamin*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=032650> (besucht am 13.06.2023).
- [148] J. F. Messerly, H. L. Finke, A. G. Osborn und D. R. Douslin. „Low-temperature calorimetric and vapor-pressure studies on alkanediamines“. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 7.11 (1975), S. 1029–1046. ISSN: 00219614. DOI: 10.1016/0021-9614(75)90237-2.
- [149] Sigma Aldrich. *Tetrahydrofuran*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/mm/589568> (besucht am 06.10.2023).

- [150] Sigma Aldrich. *Acetonitril*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sial/271004> (besucht am 06. 10. 2023).
- [151] Sigma Aldrich. *Ethylacetat*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sial/270989> (besucht am 06. 10. 2023).
- [152] Sigma Aldrich. *Ethylpropionat*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/112305> (besucht am 06. 10. 2023).
- [153] Sigma Aldrich. *1,2-Dimethoxyethan*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sial/259527> (besucht am 06. 10. 2023).
- [154] Sigma Aldrich. *N-Methylformamid*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/substance/nmethylformamide5907123397> (besucht am 06. 10. 2023).
- [155] Sigma Aldrich. *Diethylenglycoldimethylether*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sial/281662> (besucht am 06. 10. 2023).
- [156] Sigma Aldrich. *Dimethylcarbonat*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sial/517127> (besucht am 06. 10. 2023).
- [157] Sigma Aldrich. *Ethylendiamin*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sial/03550> (besucht am 06. 10. 2023).
- [158] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. *Das GHS-Spaltenmodell 2020. Eine Hilfestellung zur Substitutionsprüfung nach Gefahrstoffverordnung*. 2020. URL: <https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/3736> (besucht am 13. 06. 2023).
- [159] GESTIS Stoffdatenbank. *Tetrahydrofuran*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=025400> (besucht am 26. 05. 2023).
- [160] GESTIS Stoffdatenbank. *Ethylacetat*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=012040> (besucht am 26. 05. 2023).
- [161] K. Ohara, N. Masuda, H. Yamaguchi, A. Yao, S. Tominaka, H. Yamada, S. Hiroi, M. Takahashi, K. Yamamoto, T. Wakihara, Y. Uchimoto, F. Utsuno und S. Kimura. „Observation of Liquid Phase Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes Using Time-Resolved Pair Distribution Function Analysis“. In: *physica status solidi (b)* 257.11 (2020), S. 2000106. ISSN: 0370-1972. DOI: 10.1002/pssb.202000106.
- [162] A. Matsuda, H. Muto und N. H.H. Phuc. „Preparation of Li₃PS₄ Solid Electrolyte by Liquid-Phase Shaking Using Organic Solvents with Carbonyl Group as Complex Forming Medium“. In: *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 63.11 (2016), S. 976–980. ISSN: 0532-8799. DOI: 10.2497/jjspm.63.976.
- [163] M. Inoue und I. Hirasawa. „The relationship between crystal morphology and XRD peak intensity on CaSO₄·2H₂O“. In: *Journal of Crystal Growth* 380 (2013), S. 169–175. ISSN: 00220248. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.06.017.

- [164] R. Schlem, C. F. Burmeister, P. Michalowski, S. Ohno, G. F. Dewald, A. Kwade und W. G. Zeier. „Energy Storage Materials for Solid–State Batteries: Design by Mechanochemistry“. In: *Advanced Energy Materials* 11.30 (2021), S. 2101022. ISSN: 16146832. DOI: 10.1002/aenm.202101022.
- [165] R. Pignatello und T. Musumeci, Hrsg. *Biomaterials - Physics and Chemistry - New Edition*. InTech, 2018. ISBN: 978-1-78923-064-2. DOI: 10.5772/intechopen.69128.
- [166] W. Rähse und O. Dicoi. „Produktdesign disperser Stoffe: Industrielle Sprühtrocknung“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 81.6 (2009), S. 699–716. ISSN: 0009286X. DOI: 10.1002/cite.200800191.
- [167] Fritsch. *Mahlprotokoll-Datenbank*. URL: <https://www.fritsch.de/probenaufbereitung/mahlprotokolle/> (besucht am 28.08.2023).
- [168] Fritsch. *Mahlprotokoll Alpha-Tricalciumphosphat. Protokoll-Nummer: M003200*. URL: https://www.fritsch.de/probenaufbereitung/mahlprotokolle/protokolldetails/?no_cache=1&protokoll=324 (besucht am 28.08.2023).
- [169] Deutsche Forschungsgemeinschaft. *Nanomaterials*. Report. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. 94 S. ISBN: 9783527673919. DOI: 10.1002/9783527673919.
- [170] G. Nichols, S. Byard, M. J. Bloxham, J. Botterill, N. J. Dawson, A. Dennis, V. Diart, N. C. North und J. D. Sherwood. „A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization“. In: *Journal of pharmaceutical sciences* 91.10 (2002), S. 2103–2109. ISSN: 0022-3549. DOI: 10.1002/jps.10191. eprint: 12226837.
- [171] International Organization for Standardization, Hrsg. *Nanotechnologien - Fachwörterverzeichnis*. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1. Okt. 2021. DOI: 10.31030/3287208. URL: <https://www.beuth.de/de/norm-entwurf/din-en-iso-80004-1/343735483> (besucht am 18.08.2023).
- [172] NIST Chemistry WebBook. *Water*. URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Mask=200#Mass-Spec> (besucht am 04.07.2023).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Matthias Busse dafür bedanken, dass ich die vorliegende Arbeit in der Arbeitsgruppe „Elektrische Energiespeicher“ am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) anfertigen konnte.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. Johannes Kiefer für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Bei Dr. Frederieke Langer und Dr. Julian Schwenzel möchte ich mich für die Bereitstellung des Themas bedanken. Ein besonderer Dank gilt Dr. Frederieke Langer für die Betreuung und fachlichen Unterstützung meiner Arbeiten.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe „Elektrische Energiespeicher“ für die anregenden Diskussionen, den fachlichen Austausch und die gemeinsame Zusammenarbeit sowie für die Unterstützung bei meinen experimentellen Arbeiten.

Ein herzliches Dankeschön gilt auch meiner Familie und meinen Freunden, die mich im Laufe der Arbeit unterstützt haben. Insbesondere bin ich meinem Mann und meinem Vater dankbar für das Korrekturlesen der Arbeit und die Diskussionsbereitschaft zu fachlichen Fragen.