

Zuwendungsempfänger: Sondervermögen Großforschung beim Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Helmholtz Institute Ulm (HIU)	Förderkennzeichen: 03EI6055B
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------

Vorhabenbezeichnung:

REFA – **R**eferenz-**E**lektroden für **F**estkörper-**A**kkumulatoren

Teilvorhaben KIT: „Entwicklung von zuverlässigen, reproduzierbaren, leicht herstellbaren und nicht-invasiven Referenzelektroden und Elektrodenkonfigurationen für die elektrochemische Charakterisierung von polymeren und anorganischen Festelektrolyten zur Anwendung in der durch RHD zu entwickelnden Messzelle“

Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2022 bis 31.12.2024

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Dr. Alberto Varzi  
Karlsruhe Institut für Technologie  
Helmholtz Institut Ulm  
Helmholtzstrasse 11  
89081 Ulm  
[www.HIU-batteries.de](http://www.HIU-batteries.de)

## 1. Aufgabenstellung

Das Ziel des REFA-Projekts ist die Entwicklung fortschrittlicher elektrochemischer Aufbauten, die 3-Elektroden-Messungen in Lithium-basierten Festkörperzellen ermöglichen. Das Teilprojekt des KIT-HIU zielt darauf ab, potenzielle Referenzelektroden (RE) zu identifizieren, sie in miniaturisierte RE einzubauen und ihre Leistungsfähigkeit in Zellprototypen zu validieren. Zunächst werden diese Kandidaten in hochmodernen Festelektrolyten getestet, um ihre Stabilität bei offenem Stromkreis (OCP) zu bewerten, wobei Lithium als CE/RE in Zweielektrodenaufbauten verwendet wird. Vielversprechende Materialien werden dann als Referenzelektroden eingesetzt und in Drei-Elektroden-Systeme, d.h. Zellprototypen des Projektpartners rhd instruments GmbH, integriert. Ziel ist es, die Potenzi-profile und Impedanzspektren von Anode und Kathode mit minimaler Verzerrung zu trennen und zu analysieren und gleichzeitig eine gute Zyklusleistung zu gewährleisten.

## 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wurden die Forschungsaktivitäten im Helmholtz-Institut Ulm (HIU) in den Gruppen „Elektrochemie von Materialien und Grenzflächen“ unter der Leitung von Dr. Alberto Varzi und „Elektrochemische Energiespeichermaterialien“ unter der Leitung von Prof. Dominic Bresser durchgeführt. Diese Gruppen sind international für ihre Forschung zu Lithium- und Post-Lithium-Energiespeichersystemen bekannt. Sie verfügen auch über umfangreiche Kenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiet der Festkörperbatterien, einschließlich anorganischer Elektrolyte und Polymerelektrolyte, die für die Erfüllung der Projektziele erforderlich sind.

Zu den Kernkompetenzen gehören die Synthese, die physikochemische Charakterisierung und die elektrochemische Charakterisierung von Elektroden- und Elektrolytmaterialien für Energiespeichersysteme der nächsten Generation, einschließlich Festkörperbatterien. Die Projektpartner rhd instruments mit ihrem umfangreichen Wissen in der Hardwareentwicklung für elektrochemische Testaufbauten im Labormaßstab waren für die Entwicklung der für das Projekt benötigten Hardware (Testzellen, Druckrahmen...) verantwortlich.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Wie in Tabelle 1 dargestellt, bestand das REFA-Projekt aus mehreren Arbeitspaketen (AP KIT.1 bis AP KIT.6).

**Tabelle 1:** Ziele und Zeitpläne im Rahmen der KIT-Arbeitspakete

Arbeitspakete und Zeitplan am KIT	Zeitlicher Ablauf (HJ = Halbjahr)					
	1. HJ	2. HJ	3. HJ	4. HJ	5. HJ	6. HJ
KIT.1: Auswahl von Benchmark-Batterie-Chemien		KIT-1				
KIT.2: Screening der RE-Chemie und Kompatibilität mit den Festelektrolyten			KIT-2			
KIT.3: Herstellung von optimierten RE					KIT-3	
KIT.4: Auswahl und Implementierung der RE in den verschiedenen Zelltypen						
KIT.5: Prüfung des Einflusses der RE auf die Zelleistung und Alterung						
KIT.6: Dissemination und Verwertung der Ergebnisse						

Die Meilensteine im Rahmen der KIT-Arbeitspakete könnten kurz wie folgt beschrieben werden:

**KIT-1 (nach 6 Monaten):** Es wurden einzelne Benchmark-Materialien für den polymeren und anorganischen Festelektrolyten ausgewählt sowie entsprechende Aktivmaterialien für die Anode und Kathode, wobei ein besonderer Fokus auf die Kompatibilität der einzelnen Komponenten miteinander und die Performance (bspw. die potentielle Energiedichte) einer solchen Zelle gelegt wird. Die Verfügbarkeit der Materialien wird entweder durch reproduzierbare Syntheseprozessen oder durch die Identifizierung geeigneter kommerzieller Hersteller gewährleistet.

**KIT-2 (nach 12 Monaten):** Ausgehend von einer intensiven Analyse der möglichen RE-Chemien und entsprechender erster Untersuchungen mit den ausgewählten Benchmark-Materialien aus MS-KIT-1 sowie potentieller Zellgeometrien und Elektrodenanordnungen wurden die vielversprechendsten RE-Chemien für polymere und anorganische Festelektrolyte identifiziert. Daneben wurden Methoden zur Herstellung von RE identifiziert, die für die geplanten Prototypen geeignet sind.

**KIT-3 (nach 30 Monaten)**: Auf Basis der beiden durch RHD entwickelten Prototypen (,Typ 1‘ und ,Typ 2‘) wurde der Betrieb einer hinsichtlich Zusammensetzung und Geometrie optimierten RE demonstriert, inklusive einer ausführlichen Bestimmung der relevanten Auswirkungen auf die Performance der Festkörperbatteriezelle. Die Ergebnisse werden über standardisierte Kontrollzellen desselben Typs (1 und 2), aber ohne RE, validiert und gegengeprüft.

Alle Meilensteine wurden erfolgreich erreicht.

#### **4. Wissenschaftlicher und technischer Stand**

Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) auf der Basis von Flüssigelektrolyten stehen im Mittelpunkt der globalen Energiewelt. Sie treiben alles an, von Smartphones und Laptops bis hin zu Elektrofahrzeugen und Speichersystemen für erneuerbare Energien.<sup>1-3</sup> Ihre hohe Energiedichte, ihr Effizienzgrad und ihre Wiederaufladbarkeit haben sie zur ersten Wahl für tragbare und groß angelegte Anwendungen gemacht. Trotz ihres weit verbreiteten Erfolgs stehen diese Batterien jedoch vor kritischen Herausforderungen in Bezug auf Sicherheit, Stabilität und Energiegrenzen. Die entflammbaren organischen Flüssigelektrolyte, die in LIBs verwendet werden, stellen ein erhebliches Brand- und Explosionsrisiko dar, insbesondere bei thermischer oder mechanischer Belastung.<sup>4</sup> Darüber hinaus behindern Probleme wie das Auslaufen des Elektrolyten, die Bildung von Dendriten und begrenzte Spannungsfenster weitere Leistungsverbesserungen.<sup>5</sup> Um diese Einschränkungen zu überwinden, entwickeln sich Festkörperbatterien (Solid-State Batteries, SSBs) zu einer vielversprechenden Technologie der nächsten Generation. Indem sie den flüssigen Elektrolyten durch einen festen Elektrolyten ersetzen, bieten Festkörperbatterien erhöhte Sicherheit, verbesserte thermische und elektrochemische Stabilität und das Potenzial für höhere Energiedichten - insbesondere in Verbindung mit Lithium-Metall-Anoden.<sup>4,6</sup> Diese Vorteile machen Festkörperbatterien zu einer überzeugenden Alternative, um die wachsenden Anforderungen an eine leistungsstarke, zuverlässige und sichere Energiespeicherung in zukünftigen Technologien zu erfüllen.

Festkörperbatterien werden oft als die Zukunft der Automobilindustrie angesehen, aber es besteht nach wie vor große Unsicherheit über die besten Kombinationen von Elektroden und Elektrolyten für solche Systeme. Mit der zunehmenden Erforschung neuer Ma-

Materialien wird es immer wichtiger, zerstörungsfreie Charakterisierungstechniken einzusetzen, mit denen das physikalische und elektrochemische Verhalten an den Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen schnell und zuverlässig bewertet werden kann. Eine dieser Techniken ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), bei der eine kleine, zerstörungsfreie Wechselspannung angelegt wird, um die frequenzabhängige Impedanz zu messen. Diese Methode bietet wertvolle Einblicke in die Elektrodenkinetik, den Ionen-transport und andere Elektrodeneigenschaften.<sup>7</sup>

In der konventionellen Forschung an Lithium-Ionen-Batterien (LIB) werden in der Regel Zwei-Elektroden-Konfigurationen verwendet. Diese Konfigurationen umfassen eine Arbeitselektrode (WE), einen Separator und eine Gegenelektrode (CE), die auch als Referenzelektrode (RE) fungiert und in der Regel aus Lithiummetall oder Graphit besteht.<sup>8</sup> Diese Anordnung ist zwar einfach zu montieren, hat aber auch einige Nachteile. Einer davon ist die Polarisierung der CE, die ihr Potenzial verschiebt und ihre Zuverlässigkeit als Referenz untergräbt, insbesondere bei hohen Stromdichten.<sup>9,10</sup> Darüber hinaus spiegeln die Spannungsmesswerte in solchen Zellen das kombinierte Verhalten von Anode und Kathode wider, und die EIS-Daten zeigen oft überlappende Signale von WE und CE, was die Interpretation erschwert.<sup>10</sup>

Um diese Probleme zu lösen, können Drei-Elektroden-Konfigurationen verwendet werden. Im Gegensatz zu Zwei-Elektroden-Zellen enthalten Drei-Elektroden-Systeme eine spezielle Referenzelektrode, die im Idealfall nicht aktiv an den Reaktionen der Zelle teilnimmt und eine stabile Referenzspannung liefert. Diese Anordnung ermöglicht eine klarere Trennung der Spannungsprofile von Anode und Kathode. Die Erfassung artefaktfreier vollständiger Zellspektren erfordert jedoch die Minimierung geometrischer und elektrochemischer Asymmetrien innerhalb der Zelle.<sup>11,12</sup> Während für LIBs auf der Basis von Flüssigelektrolyten zahlreiche Referenzelektroden-Designs existieren, sind ähnliche Lösungen für Festkörperbatterien noch rar.

Dieses Projekt zielt darauf ab, geeignete Referenzelektrodenmaterialien für den Einsatz in Lithium-basierten Festkörperbatteriesystemen zu untersuchen. Die Untersuchung beginnt mit der Bewertung der Stabilität des Leerlaufpotentials (OCP) ausgewählter Kandidaten in fortschrittlichen Festelektrolyten unter Verwendung von Lithiummetall als kombinierte Gegenelektrode und Referenzelektrode in Zwei-Elektroden-Konfigurationen. Materialien, die eine stabile Leistung zeigen, werden dann in miniaturisierte Referenzelektroden implementiert und in Drei-Elektroden-Festkörperzellen eingebaut, die vom Projekt-

partner rhd instruments GmbH zur Verfügung gestellt werden. Ziel ist es, das Spannungsverhalten und die Impedanzcharakteristiken sowohl der Anode als auch der Kathode mit minimalen Artefakten genau zu isolieren und zu untersuchen und gleichzeitig eine zuverlässige Zyklusleistung zu gewährleisten.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während des gesamten Projekts war die Zusammenarbeit mit dem Projektpartner rhd instruments GmbH sehr intensiv, konstant und effektiv. Neben den regelmäßigen Projekttreffen, die alle 6 Monate stattfanden, wurde ein ständiger Austausch von Daten, Meinungen usw. durch häufige Online-Anrufe und E-Mail-Korrespondenz erreicht. Darüber hinaus stellte rhd instruments rechtzeitig die gesamte für die experimentellen Aktivitäten notwendige Hardware zur Verfügung, einschließlich der Ersatzteile, wenn diese benötigt wurden. All diese Bemühungen führten dazu, dass das Projekt innerhalb des ursprünglich geplanten Zeitrahmens von 3 Jahren erfolgreich abgeschlossen werden konnte.

## 6. Konkrete Darstellung des erzielten Ergebnisses

AP1 befasste sich hauptsächlich mit der Auswahl von Referenzmaterialien, die als Anoden-, Kathoden- und Elektrolytmaterialien in den Drei-Elektroden-Zellen verwendet werden sollten. In dieser Studie wurden zwei Arten von Festelektrolyten (SEs) in Betracht gezogen, nämlich ein Polymerelektrolyt auf PEO-TEGDME-Basis mit LiTFSI als Salz und ein sulfidbasierter  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  mit Argyroditstruktur als anorganischer Elektrolyt. Folgende Anoden und Kathoden wurden aufgrund ihrer Leistung für weitere Untersuchungen ausgewählt:

### ***Polymer-SE-System:***

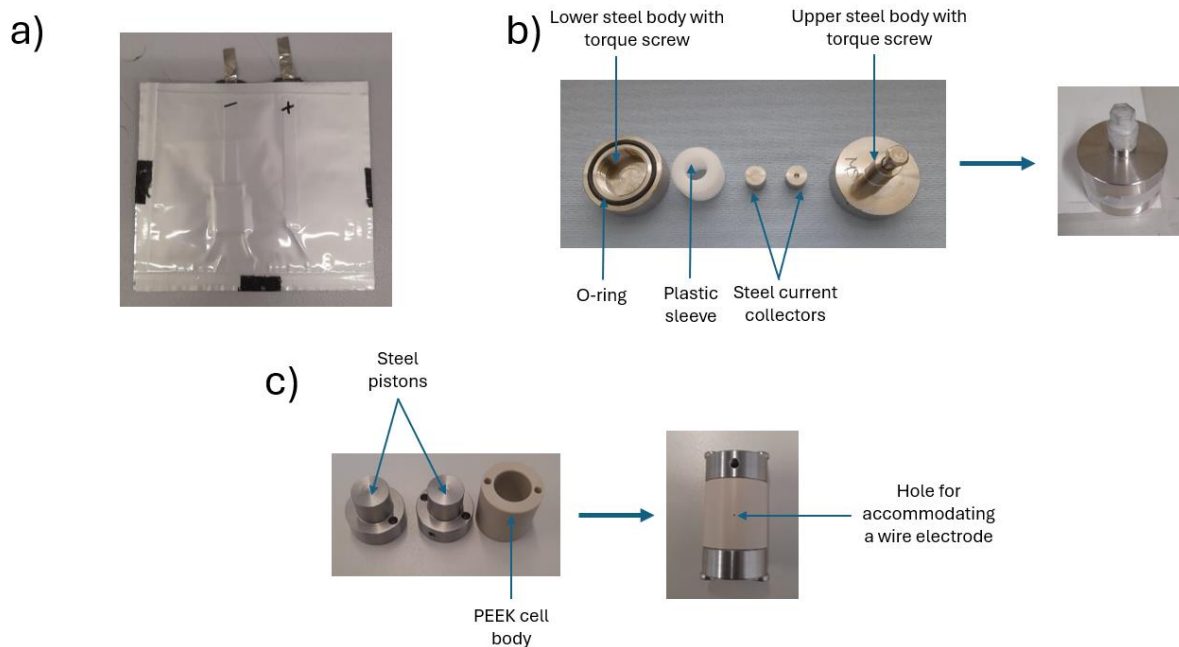
- Anode: Li-Metall
- Kathode: LFP (das Gewichtsverhältnis der Komposit-Komponenten der Kathode (LFP, C65 und CMC-Binder) war 85:8:7)

\*Hier wurde in beiden Fällen C65 als leitfähiger Kohlenstoffzusatz verwendet

### ***Anorganisches SE-System:***

- Anode: Li-Metall oder LiIn-Legierung
- Kathode: NMC622 (das Gewichtsverhältnis der Komposit-Komponenten der Kathode (NMC622,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  und C65) betrug 65:32:3)

Die RE-Kandidaten wurden in einem Polymerelektrolyten auf PEO-TEGDME-Basis und einem anorganischen Elektrolyten auf  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -Basis mit Lithiummetall als Gegenelektrode und Referenz getestet, um ihre OCP-Stabilität zu prüfen. Das Screening der RE-Materialien wurde über AP1 bis AP3 durchgeführt. Die RE-Kandidaten wurden in Pouch-Zellen auf Polymerbasis getestet, wie in Abbildung 1a dargestellt (WE-RE-Kandidat, CE/RE-Li). Die RE-Kandidaten waren hier entweder in einer Scheibengeometrie (hier war der RE-Kandidat auf einer Polymerschicht angebracht) oder in einer Drahtgeometrie (hier war der Draht zwischen Polymerschichten eingebettet). Für das anorganische SE-System wurde ein Großteil des Screenings entweder in Torque-Zellen (Abbildung 1b) oder in selbstgebauten Zellen mit einem Loch im PEEK-Kunststoffzellenkörper (Abbildung 1c) durchgeführt, um RE-Kandidaten mit Drahtgeometrie aufzunehmen. Diese Zellen wurden zusätzlich in Pouch-Bags eingeschlossen, um den Kontakt mit Luft während der OCP-Messung zu verhindern.



*Abbildung 1 : Für das Screening von RE-Kandidaten verwendete Versuchsaufbauten: a) Pouch-Zelle zur Prüfung der OCP-Stabilität von RE-Kandidaten in einem Polymersystem, b) Torque-Zelle zur Prüfung von RE-Kandidaten in Pulver- oder Scheibenform, c) Draht-Zelle zur Prüfung von RE-Kandidaten mit Drahtgeometrie.*

Von den Pseudo-Referenzelektroden (Li, Au, Ag, Pt) zeigte nur das Li-Metall eine zufriedenstellende OCP-Stabilität mit einer Drift von weniger als 2 mV/Tag, während die anderen Metalle eine große Drift von bis zu zehn mV aufwiesen, was sie für hochpräzise Referenzelektrodenanwendungen ungeeignet macht. Zu Testzwecken wurden miniaturisierte Li-REs durch Tauchbeschichtung von Li-Schmelze auf einem Ni-Draht (ebenfalls Teil von AP3) hergestellt. Es wurde auch festgestellt, dass die OCP-Entwicklung von Edelmetallelektroden ein unterschiedliches Verhalten zeigt, wenn das Elektrolytssystem gewechselt wird. Im Falle des Polymerelektrolytsystems lagen die anfänglichen OCP von Ag, Au und Pt bei ~3,3 V, ~3,1 V und ~2,5 V im Vergleich zu Li-Metall. Im Fall des anorganischen Festelektrolytsystems lag die OCP-Stabilität dieser Metallelektroden jedoch bei ~2,2 V, ~2 V und ~1,7 V im Vergleich zu Li-Metall. Dies deutet darauf hin, dass die OCP von Pseudo-Referenzelektroden stark vom verwendeten Elektrolyten abhängt und daher nicht davon ausgegangen werden kann, dass sie in allen Elektrolytsystemen den gleichen Potenzialwert aufweist.

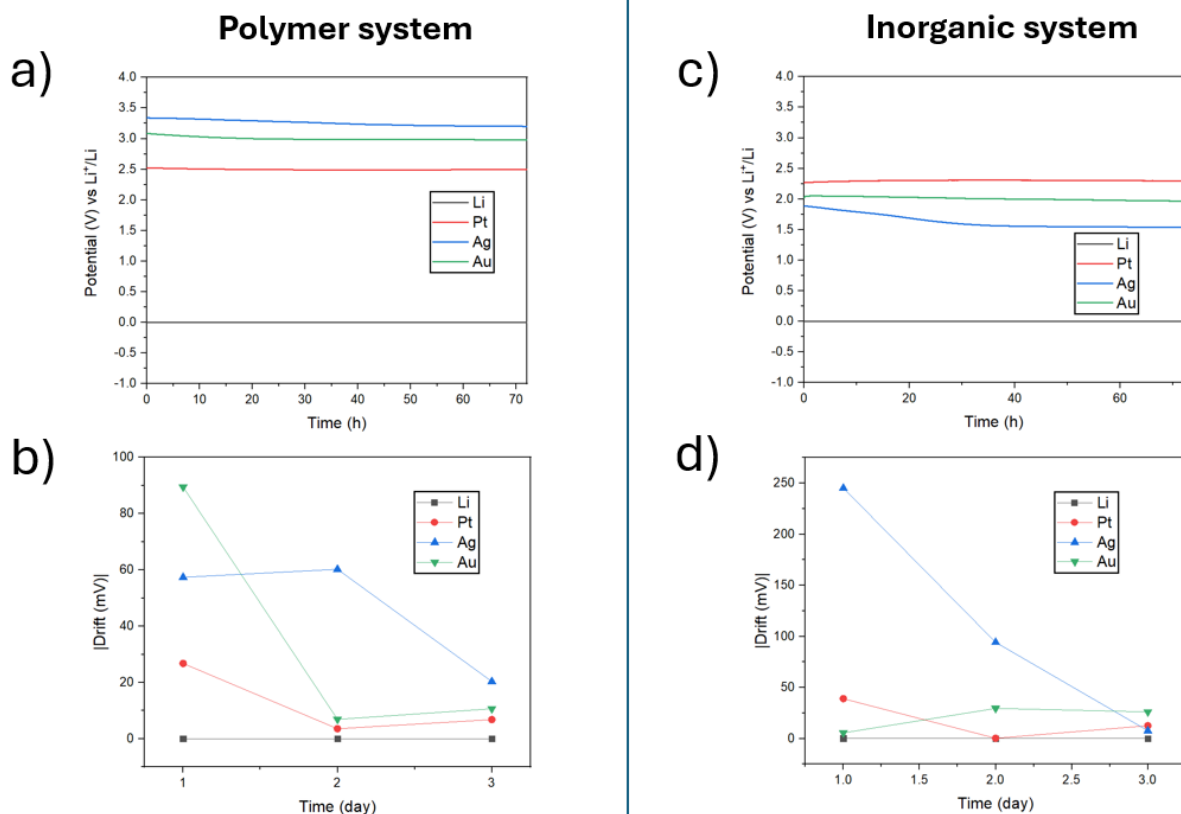
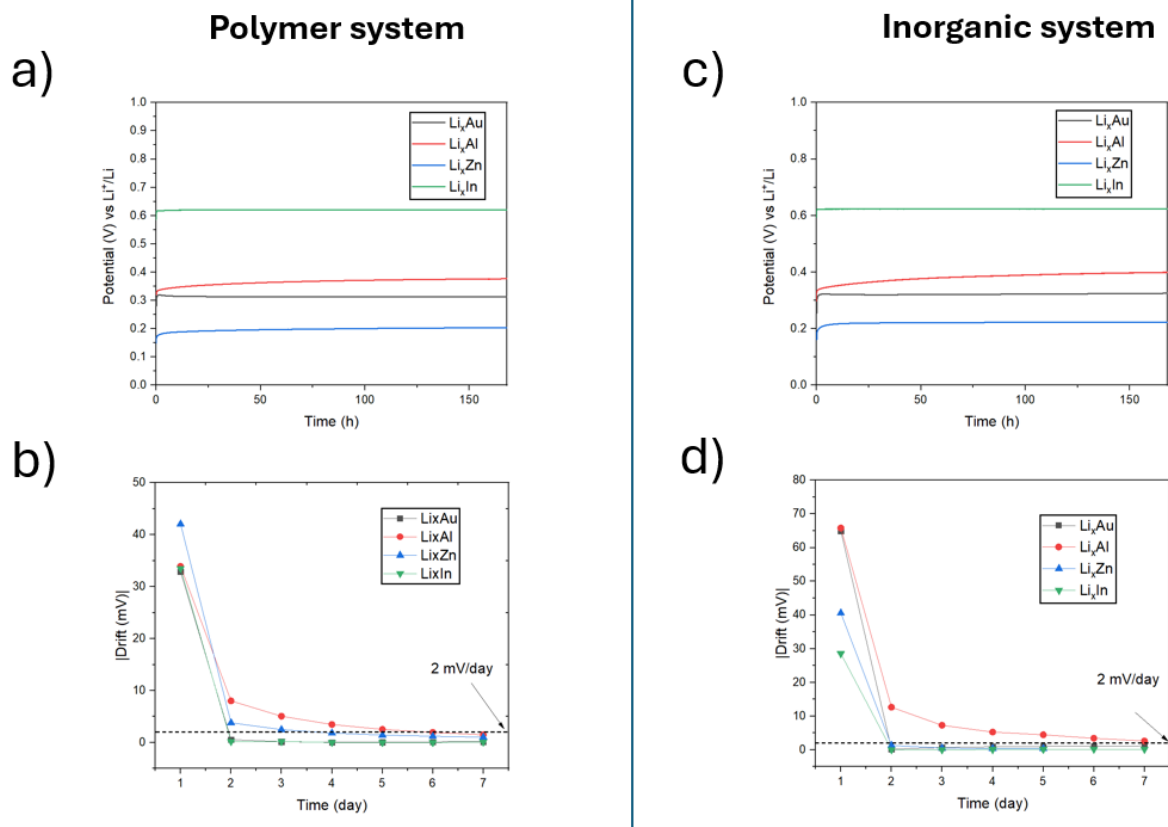


Abbildung 2 : a) und b) zeigen die OCV-Entwicklung und Drift für metallisches Li, Pt, Au, Ag in einem Polymersystem; c) und d) zeigen die OCV-Entwicklung und Drift für dasselbe in einem anorganischen SE-System. (Hier waren die Durchmesser der Drähte wie folgt: Au (200  $\mu\text{m}$ ), Ag (250  $\mu\text{m}$ ), Pt (250  $\mu\text{m}$ ), Li (beschichtet auf einem Ni-Draht mit 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser)).

Referenzelektroden auf der Basis von Lithiumlegierungen weisen aufgrund von Zweiphasen-Reaktionsmechanismen stabile Plateaus in ihren Potenzialprofilen auf.<sup>9</sup> Durch Abstimmung des Lithierungsgrades der Legierungen, so dass das Potenzial auf dem Plateau liegt, können wir diese Materialien als Referenzelektroden verwenden.<sup>8,13</sup> Im Gegensatz zu den Edelmetallelektroden zeigten die auf Legierungen basierenden RE-Kandidaten eine viel stabilere OCP-Entwicklung sowohl in Polymer- als auch in anorganischen Elektrolytsystemen. Außerdem war das OCP-Verhalten in allen Elektrolytsystemen ähnlich. Zur Herstellung der RE-Kandidaten wurde eine In-situ-Lithierung für 50 Stunden bei  $0,02 \text{ mA cm}^{-2}$  durchgeführt, und anschließend wurde das OCP der Legierung einige Stunden lang auf einen stabilen Wert entspannt. Die OCP-Entwicklung und die Driftcharakteristiken von RE-Kandidaten auf Legierungsbasis sowohl in Polymer- als auch in anorganischen Elektrolytsystemen sind in Abbildung 3 dargestellt. Die stabilen Plateaupotenziale für diese Legierungen lagen bei  $\sim 0,3 \text{ V}$  für  $\text{Li}_x\text{Au}$ ,  $\sim 0,3$  bis  $0,4 \text{ V}$  für  $\text{Li}_x\text{Al}$ ,  $\sim 0,2 \text{ V}$  für  $\text{Li}_x\text{Zn}$  und  $\sim 0,62 \text{ V}$  für die  $\text{Li}_x\text{In}$ -Legierung gegenüber metallischem Lithium. Von allen Legierungen wies  $\text{Li}_x\text{Al}$  die größte Drift auf und ist daher der am wenigsten geeignete RE-Kandidat unter den vier Legierungen.



*Abbildung 3 : a) und b) zeigen die OCV-Entwicklung und die Drift für metallisches  $\text{Li}_x\text{Au}$ ,  $\text{Li}_x\text{Al}$ ,  $\text{Li}_x\text{Zn}$ ,  $\text{Li}_x\text{In}$  in einem Polymersystem nach der In-situ-Lithierung; c) und d) zeigen die OCV-Entwicklung und die Drift für dasselbe in einem anorganischen SE-System. (Hier hatten die vorlegierten reinen Metalldrähte (Au, Al, Zn) einen Durchmesser von 25  $\mu\text{m}$ , Indium wurde in Streifenform mit einer Fläche von 1  $\text{cm}^2$  verwendet).*

Die Insertionsmaterialien  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) und  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) wurden ebenfalls als RE-Kandidaten untersucht, da sie stabile Potenzialplateaus bei  $\sim 3,4$  V bzw.  $\sim 1,6$  V gegenüber Li-Metall aufweisen, wenn sie sich in einem Lithium-Zwischenzustand befinden.<sup>14-16</sup> Hier wurde eine andere Strategie angewandt, um die Materialien auf Lithium-Zwischenzustände einzustellen. Anstelle des zeitaufwändigen und von der RE-Geometrie abhängigen In-situ-Lithierungsansatzes wurden Zweiphasenmaterialien durch Ex-situ-Methoden chemisch synthetisiert und auf Metallsubstrate aufgebracht oder in Pulverform verwendet, um als RE-Kandidaten zu dienen.

LFP war das erste der untersuchten Insertionsmaterialien. LFP wurde mit einem gängigen Oxidationsmittel Kaliumpersulfat teilweise bis zu 20, 50 und 80 Prozent delithiiert und zur weiteren Charakterisierung auf Al-Scheiben mit 12 mm Durchmesser aufgetragen. Ähnliche Delithierungsstrategien für LFP finden sich auch in der Literatur.<sup>14,17</sup> Die drei Proben wurden als 20DL-LFP, 50DL-LFP bzw. 80DL-LFP bezeichnet. Die OCP-Tests ergaben, dass alle Proben wie erwartet sehr stabile Werte in der Nähe von 3,42 V aufwiesen (wie in Abbildung 4a dargestellt). Die Drifteigenschaften aller Proben waren zufriedenstellend und hielten die Werte unter 2 mV/Tag (siehe Abbildung 4b), was diese Materialien zu guten RE-Kandidaten macht. Ein genauerer Blick auf die OCP-Profile in Abbildung 4a zeigt, dass die OCP-Werte von 50DL-LFP und 20DL-LFP etwa 2 mV höher waren als die der 80DL-LFP-Probe (siehe Abbildung 4c).

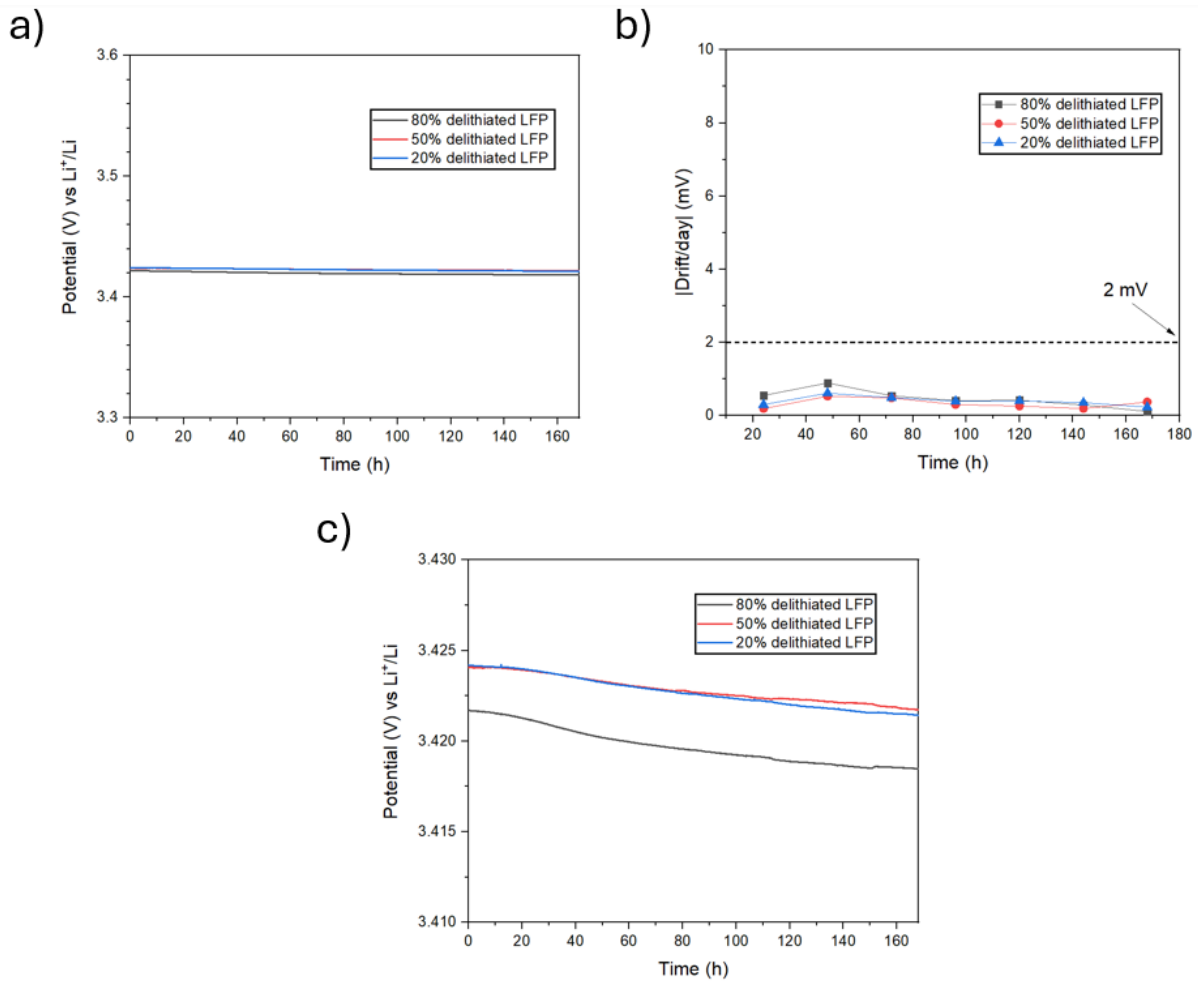


Abbildung 4 : a) OCP-Entwicklung von 80DL-LFP-, 50DL-LFP- und 20DL-LFP-beschichteten Al-Scheiben im Vergleich zu Li-Metall im Polymersystem; b) täglich aufgezeichnete OCP-Drift der genannten Scheiben; c) gezoomtes Bild der in Abbildung 4a gezeigten OCP-Kurven.

Für den Miniaturisierungsprozess (im Rahmen von AP3) wurde 50DL-LFP ebenfalls als RE-Material gewählt und auf Ni-Drähte mit einem Durchmesser von 25  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Aufgrund der flexiblen und zerbrechlichen Beschaffenheit des Drahtes konnte für die Beschichtung des Drahtes kein vertikales Tauchverfahren eingesetzt werden. Um dieses Problem zu überwinden und den Beschichtungsprozess zu ermöglichen, wurde der Draht unter Spannung gesetzt, indem er horizontal gestreckt und dann in einen Slurry-Tropfen getaucht wurde, um ihn zu beschichten. Die REM-Aufnahme des beschichteten Drahtes ist in Abbildung 5b dargestellt. Die OCP-Entwicklung der mit 50DL-LFP beschichteten Scheibe wurde mit der des beschichteten Drahtes verglichen (siehe Abbildung 5c). Die beschichtete Scheibe wies über einen Zeitraum von einer Woche eine Drift von etwa 2 mV auf, während der Draht über denselben Zeitraum eine Drift von etwa 8 mV zeigte.

Das geringere Lithium-Reservoir in der miniaturisierten 50DL-LFP RE könnte zu einer größeren Drift geführt haben, da der Detektionsstrom<sup>18</sup> (in der Größenordnung von einigen nA) vom Potentiostat durchgelassen wird. Dies zeigt, dass kleine Ströme eine Polarisierung des RE verursachen und den Lithiumzustand allmählich verändern können. Dennoch zeigte der Draht ein zufriedenstellendes Driftverhalten, wobei die durchschnittliche tägliche Drift unter 2 mV blieb.

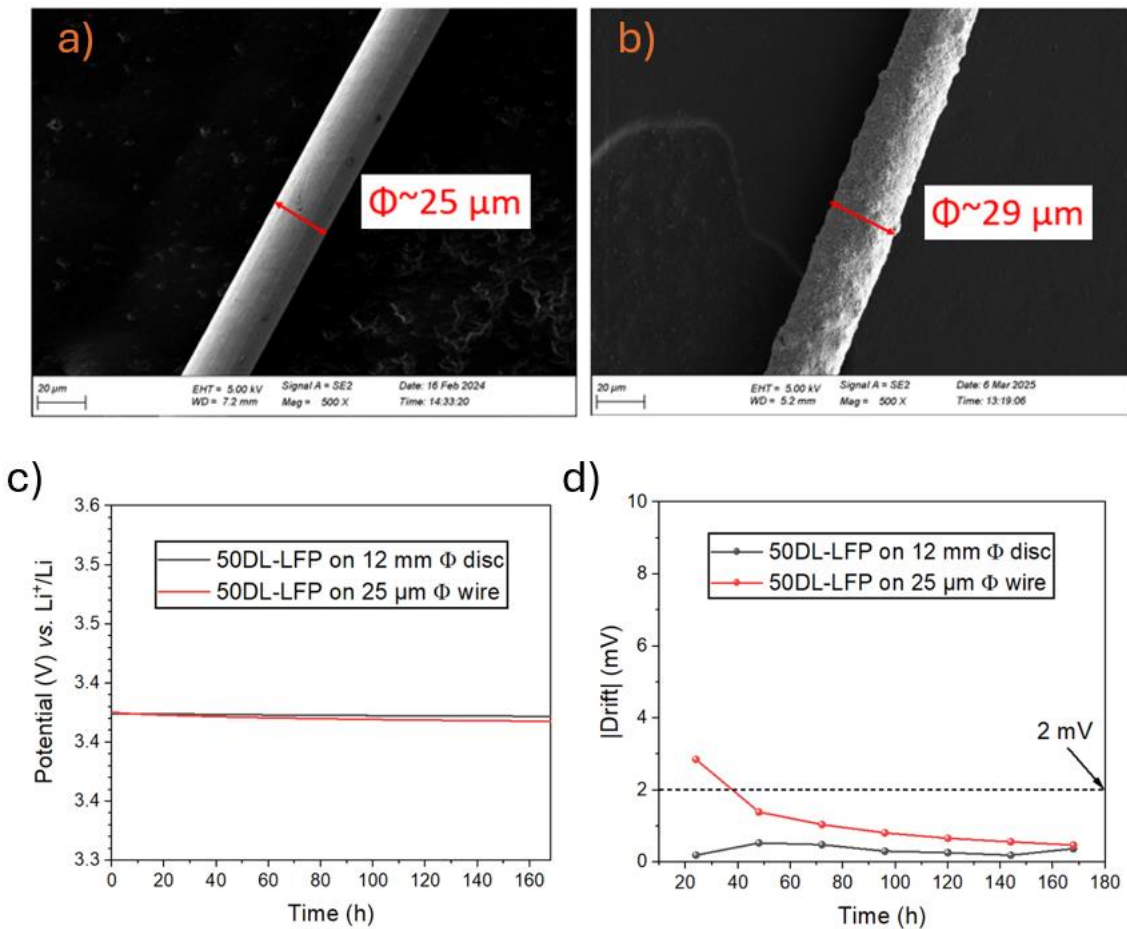


Abbildung 5 : a) REM-Aufnahme eines reinen Ni-Drahts mit 25 µm Durchmesser; b) REM-Aufnahme eines mit 50DL-LFP beschichteten Ni-Drahts mit 25 µm Durchmesser; c) Vergleich der OCP-Entwicklung von 50DL-LFP, das auf einer Scheibe mit 12 mm Durchmesser und einem Ni-Draht mit 25 µm Durchmesser beschichtet ist; und d) Vergleich der OCP-Drift zwischen dem mit 50DL-LFP beschichteten Draht und der Scheibe. (diese Ergebnisse wurden in einer Pouch-Zelle mit Polymerelektrolyt durchgeführt).

Wie bei der Entwicklung von teilweise delithiertem LFP wurde auch LTO teilweise lithiiert, um einen Lithiierungszustand zu erreichen, der im Zweiphasenplateau bei einem Poten-

zial von  $\sim 1,6$  V gegen Li/Li liegt<sup>+</sup>. Hier wurde die LTO teilweise bis zu 50 % der theoretischen Kapazität lithiiert, wobei Li-Naphthalinid als Reduktionsmittel verwendet wurde, wie von Ikezawa et al. beschrieben.<sup>19</sup> Etwa 8-10 mg dieses Zweiphasenpulvers wurden auf Sulfid SE gestreut und pelletiert, und sein OCP wurde gegen Li-Metall gemessen. Im Durchschnitt lag die tägliche OCP-Drift unter 2 mV, was es zu einem guten Kandidaten für die Verwendung als RE in Sulfidsystemen macht (wie in Abbildung 6b gezeigt). Auch dieser wurde durch Beschichtung auf einen Draht miniaturisiert. Die miniaturisierte Version zeigte auch vielversprechende Ergebnisse mit dem Sulfid-SE-System (hier nicht gezeigt). Beim Test in einem Polymerelektrolytssystem war das OCP jedoch aufgrund möglicher Nebenreaktionen zwischen der teilweise reduzierten LTO und dem PEO-TEGDME-basierten Elektrolyten sehr instabil.

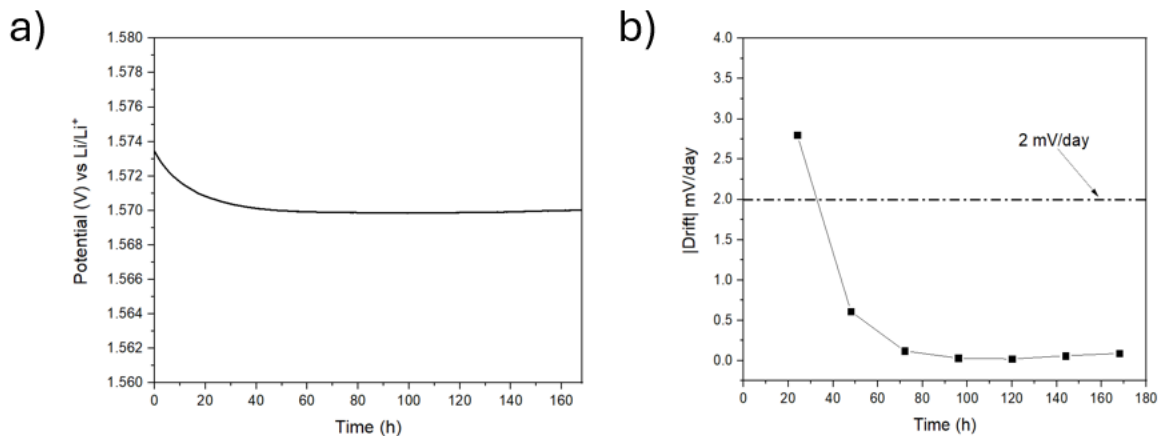


Abbildung 6 : a) OCP-Entwicklung von 50% chemisch delithiertem LTO-Pulver, getestet im Sulfid-SE-System im Vergleich zu Li-Metall; und b) tägliche OCP-Drift von teilweise lithiiertem LTO-Pulver, getestet im Sulfid-SE-System.

Die von rhd instruments entwickelte Drei-Elektroden (3E)-Zelle (CompreCell DP-3E, siehe Abbildung 8a) wurde verwendet, um die entwickelten REs einzubinden. Die REs wurden sowohl mit anorganischen als auch mit Polymerelektrolytssystemen mit einer Kathode als WE und einer Anode als CE getestet. Ein mit 50DL-LFP beschichteter Ni-Draht mit 25  $\mu\text{m}$  Durchmesser wurde als RE in einer Polymerelektrolytzelle mit LFP-Kathode als WE und Li-Metall als CE verwendet. Ein geteiltes Hülsendesign wurde verwendet, um die Stapelung der auf einer Al-Scheibe (12 mm Durchmesser) beschichteten Kathode, der Polymermembran (14 mm Durchmesser) und des RE-Drahts auf einem Teil der geteilten Hülse zu ermöglichen (siehe Abbildung 7a). Die zweite Polymermembran und das Li-Metall (12 mm Durchmesser) wurden auf dem anderen Teil der geteilten Hülse gesta-

pelt (siehe Abbildung 7c). Schließlich wurde der Draht durch Zusammenführen der beiden Hülseanteile eingeklemmt (Abbildung 7d). Abbildung 7e und 7f zeigen die erfolgreiche Entfaltung der EIS- und Potenzialprofile von Kathode und Anode aus der vollständigen Zelle. Das Merkmal bei 55 Hz in den Spektren der vollständigen Zelle konnte dem Li-CE zugeschrieben werden und das Merkmal bei ~8 Hz konnte der LFP-Kathode WE zugeordnet werden. Die 3E-Messungen für diese Zelle wurden mit dem sp-300 Potentiostat von Biologic bei 20 °C und einem Druck von 0,3 MPa durchgeführt. Der Druck wurde mit dem CompreFrame Druckrahmen unter Verwendung des 2 kN Kraftsensors aufgebracht.

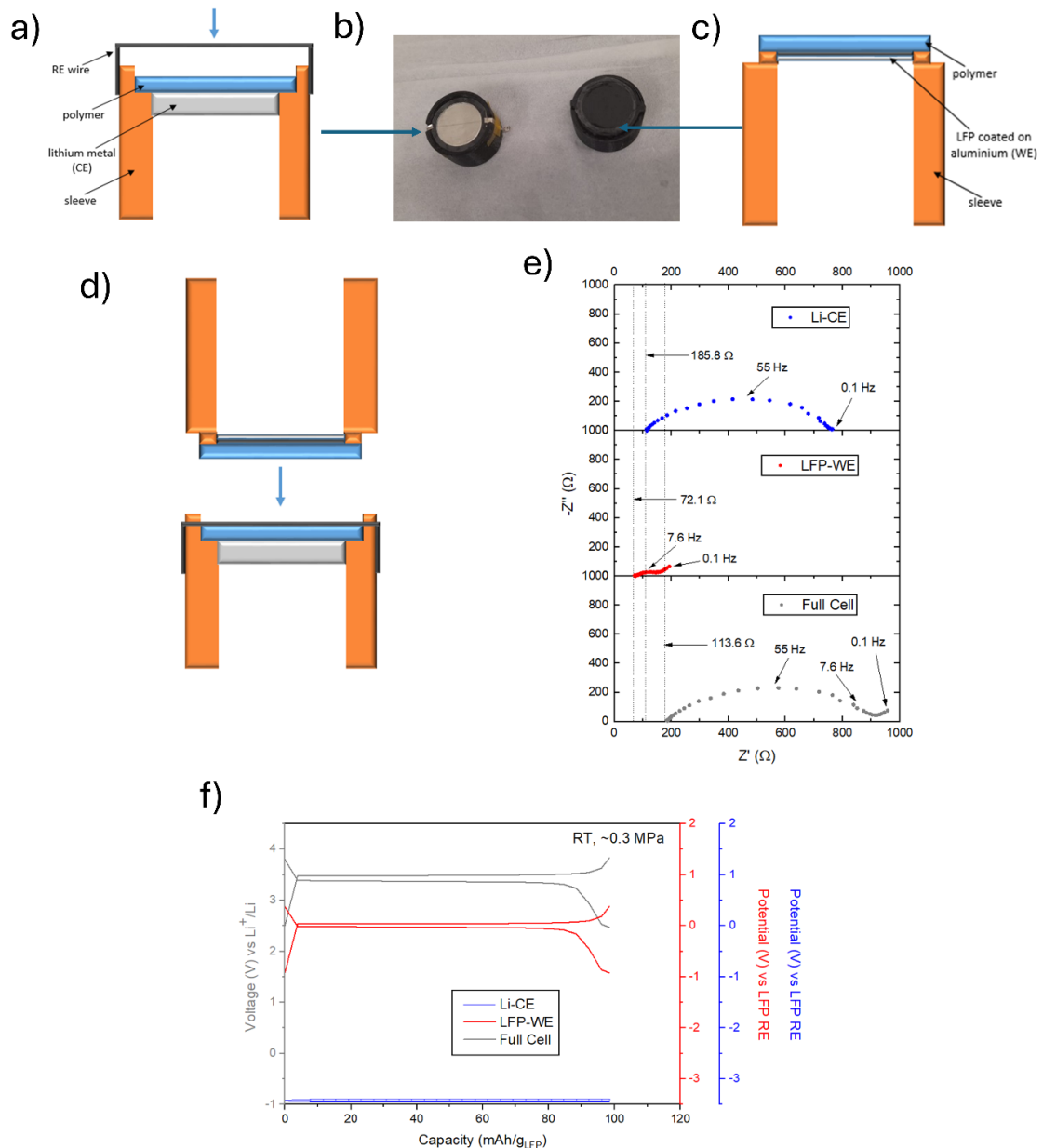


Abbildung 7 : a) Schema der unteren Hülsekomponente eines Split-Sleeve-Designs, bei dem die Li-Metallanode, eine Schicht Polymerelektrolytmembran und ein mit 50DL-LFP beschichteter Draht Schicht für Schicht zusammengebaut wurden; b) Bilder der oberen

*und unteren Komponenten des Split-Sleeves zusammen mit den Zellkomponenten (zusammengebaut im Trockenraum); c) Oberer Teil der geteilten Hülse, wo eine Polymer-schicht und die mit LFP beschichtete Al-Scheibe gestapelt wurden; d) Schema der voll-ständigen Zellmontage durch Verriegelung der beiden Komponenten der geteilten Hülse; e) EIS-Spektren von Li CE (blau), LFP WE (rot) und der vollständigen Zelle (grau), auf-genommen bei 50% SOC; und f) Lade-Entlade-Profil für Li CE, LFP WE und die voll-ständige Zelle für einen Zyklus. (Testbedingungen: 0,3 MPa Druck und Raumtempera-tur).*

Ein 100- $\mu\text{m}$ -Ni-Draht, der mit geschmolzenem Lithium mit Li-Metall beschichtet wurde, wurde als RE verwendet, um die mit der CompreCell DP3E-Zelle kompatible Drahhülle zu testen (Abbildung 8a). Für den Bau der 3E-Vollzelle wurde der Draht zunächst in die Hülse eingeführt (Abbildung 8b) und dann mit einem O-Ring an der Außenfläche der Hülse befestigt. Später wurde der Draht in das Sulfid-SE-Pellet eingebettet und mit mo-deratem Druck von  $\sim 100$  MPa gepresst. Das Kathoden-Komposit-Pulver wurde gleich-mäßig auf einer Seite des Pellets verteilt und das Pellet mit einem maximalen Druck von 250 MPa gepresst. Auf der anderen Seite des Pellets wurde Indium CE hinzugefügt und mit einem Druck von 75 MPa gepresst, um die Pelletbildung zu vervollständigen (siehe Abbildung 8c). Die Tests wurden bei einem Druck von 20 MPa durchgeführt. Mit diesem Aufbau konnte eine Entfaltung der Anoden- und Kathoden-EIS-Spektren erreicht werden. Die Merkmale bei 400 Hz und 4 kHz konnten der Kathode zugeordnet werden, während das Merkmal bei 2,5 Hz in den Vollzellenspektren der LiIn-Anode zugeordnet werden konnte (siehe Abbildung 8e). Die Potenzialprofile der Anode und der Kathode konnten auch aus denen der Vollzelle dekonvolutiert werden, wie in Abbildung 8d gezeigt. Die für den zweiten Zyklus erzielte Kapazität betrug  $\sim 120$  mAh  $\text{g}^{-1}$ . Für die Messungen mit der Drahhülle wurde der Potentiostat Modulab XM verwendet (Test bei Raumtemperatur).

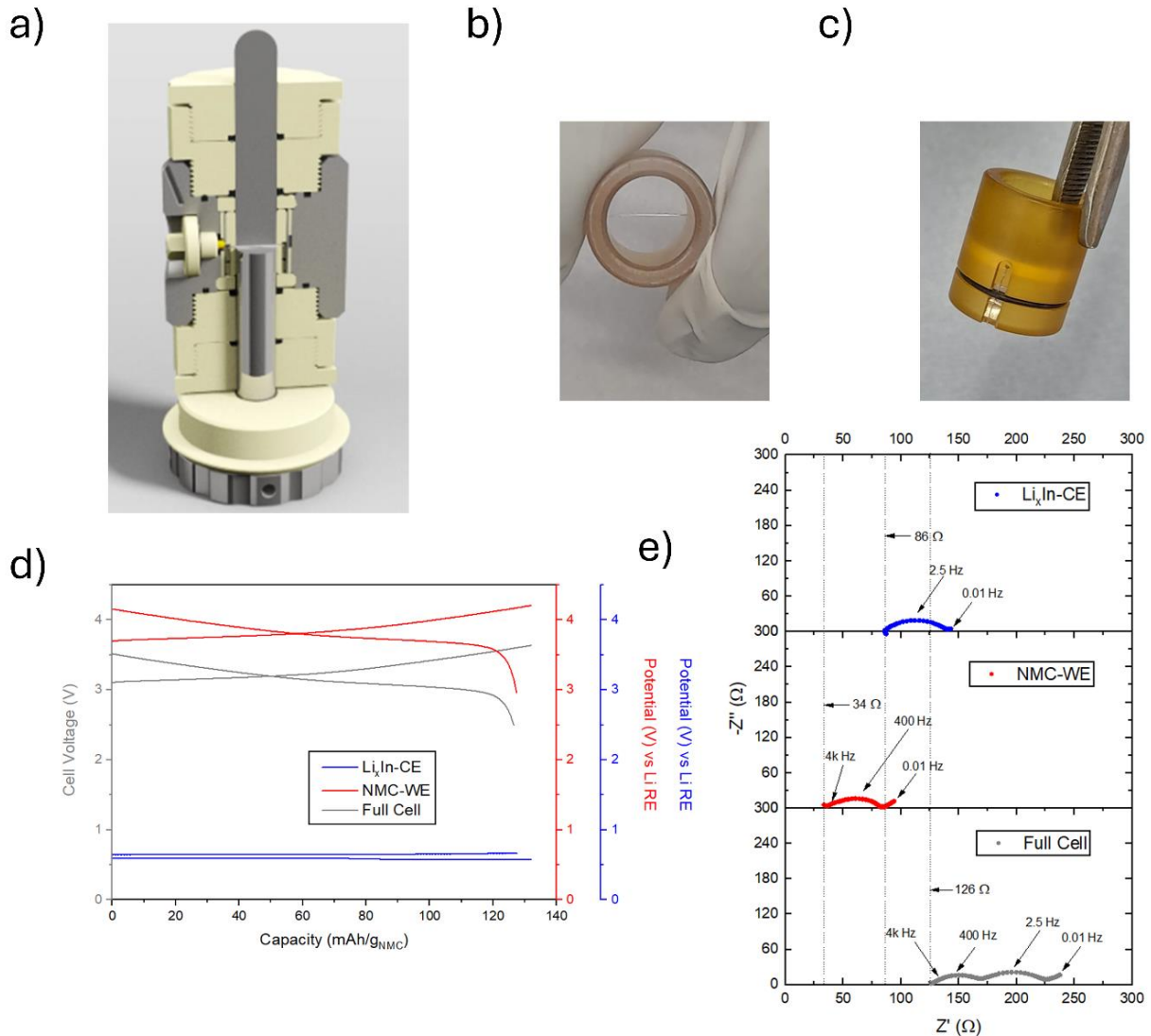


Abbildung 8 : a) Schema des Querschnitts der CompreCell DP-3E Zelle; b) Bild des in die drahtförmige Hülse eingeführten, mit Li beschichteten Ni-Drahtes; c) Bild des vollen Zellpellets in der Hülse mit dem Draht RE; d) Lade-Entlade-Profile für die LiIn CE (blau), NMC WE (rot) und die volle Zelle (grau) für den zweiten Zyklus; und e) EIS-Profile für die LiIn CE (blau), NMC WE (rot) und die volle Zelle nach der zweiten Ladung (volle Zelle).

Das Design der geteilten Hülse könnte auch verwendet werden, um einen Ring RE einzuschließen. In dieser Studie wurde ein Indiumring mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einem Außendurchmesser von mehr als 12 mm verwendet. Das Pellet wurde so konstruiert, dass der Ring in der Mitte des Pellets positioniert und teilweise in das Sulfidpellet eingebettet war. Die anderen Schritte bei der Herstellung der Zelle entsprachen denen, die zuvor im Abschnitt über die Drahhülse beschrieben wurden. Für die Tests wurde ein Stapeldruck von 20 MPa verwendet. Nach dem Aufbau der Zelle wurde der Indiumring in situ mit der Kathode bei einer Stromdichte von  $0,02 \text{ mA cm}^{-2}$  für 6 h lithiiert.

Die Entfaltung der Potenzialprofile von WE und CE wurde mit diesem Aufbau erfolgreich durchgeführt (siehe Abbildung 9c). Die Entfaltung der EIS-Spektren schien jedoch nur teilweise erfolgreich zu sein, da bei höheren Frequenzen zusätzliche Merkmale aufzutreten schienen (siehe Abbildung 9d), die bei der Durchführung entsprechender EIS-Messungen mit einer drahtförmigen RE-Hülse nicht sichtbar waren. Abbildung 10 zeigt das Vorhandensein eines zusätzlichen Halbkreises, der im Hochfrequenzbereich der EIS-Spektren der Li-In-CE-Seite für die 3E-Ringzelle auftritt. Die SEI und der Ladungsübergangswiderstand der Li-In-Legierung RE könnten zu den Gesamtspektren beigetragen haben. Modulab XM war der Potentiostat, der für die Messungen mit der Ringhülse verwendet wurde (der Test wurde bei Raumtemperatur durchgeführt).

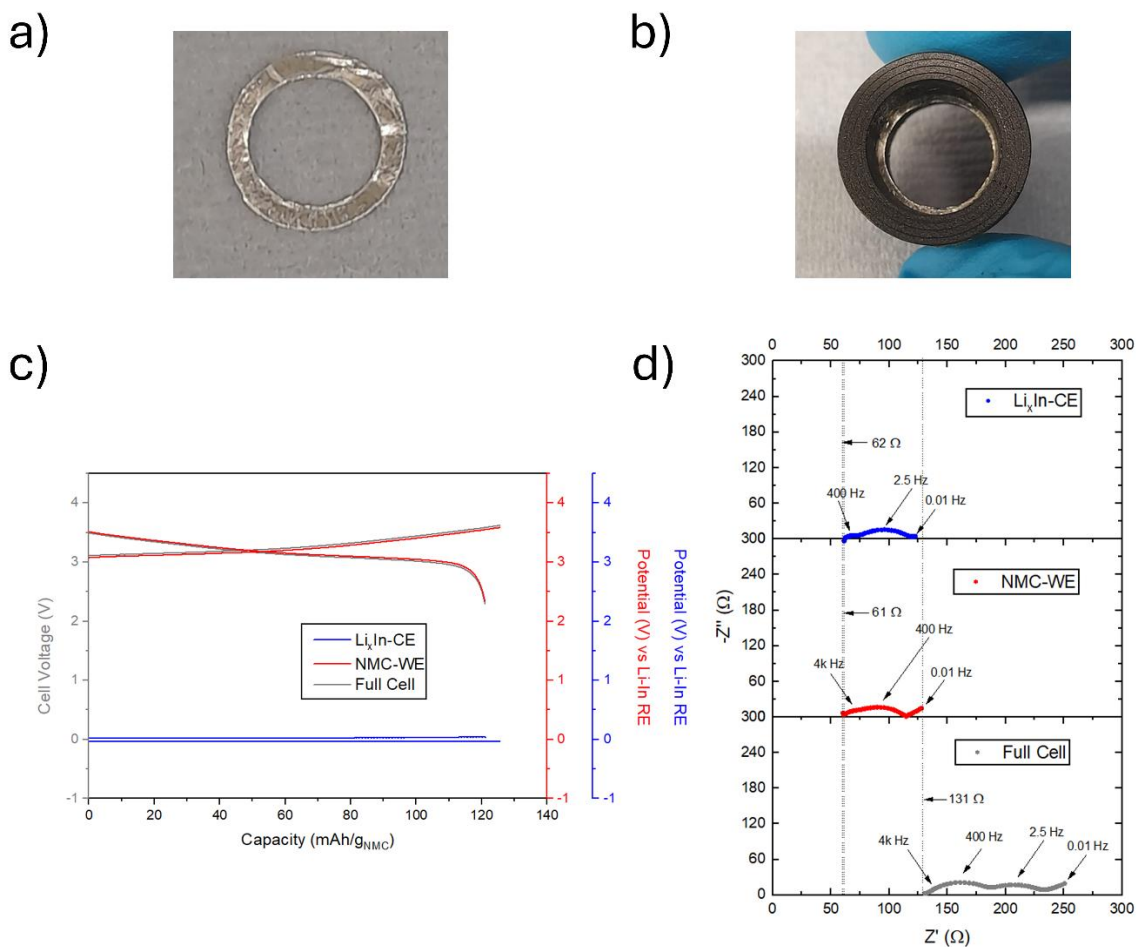


Abbildung 9 : a) Bild eines Indium-Ring-RE; b) Bild des Ring-RE, der zwischen dem oberen und unteren Teil der geteilten Hülse eingeklemmt und befestigt ist; c) Lade-Entlade-Profil für das LiIn-CE (blau), NMC WE (rot) und die Vollzelle (grau) für den zweiten Zyklus; und d) EIS-Profile für das LiIn-CE (blau), NMC WE (rot) und die Vollzelle nach der zweiten Ladung (Vollzelle).

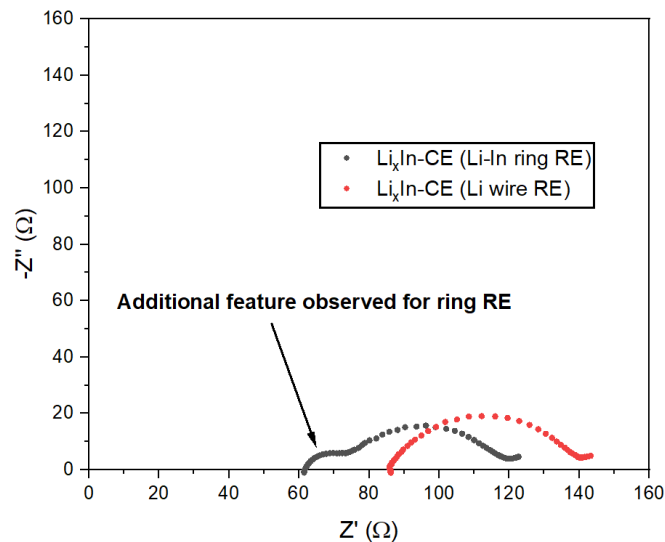


Abbildung 10 : Vergleich der EIS-Profile des LiIn CE, gemessen in einer 3E-Zelle mit einem Li-beschichteten Draht als RE (rot) und einem LiIn-Legierungsring als RE (blau).

Zusätzlich zu den oben genannten Zellkonfigurationen (Draht- und Ringzellen) wurden im Rahmen dieses Projekts zwei weitere Konfigurationen entwickelt und getestet, nämlich der konzentrische Typ 2b mit Kolben und der Lasso-Typ. Die Anordnung des Typs 2b erreichte keine so gute Zyklusleistung wie die Zellen des Draht- und Ringtyps. Außerdem wurden nach dem Zusammenbau der Zelle Schäden an der Kathodenseite beobachtet, die auf das Pressen des konzentrischen Kolbens gegen die Kathodenseite des Pellets zurückzuführen sind. Darüber hinaus war es nicht möglich, mit dieser Anordnung aussagekräftige 3E-EIS-Spektren zu erhalten. Die Konfiguration des Lasso-Typs erwies sich im Vergleich zu anderen Konfigurationen als praktisch schwierig zu implementieren. Aus diesen Gründen werden diese beiden Konfigurationen in diesem Bericht nicht im Detail beschrieben. Detaillierte Informationen zu den Zellkonfigurationen Typ 2b und Lasso-Typ finden sich in den Zwischenberichten.

Das Alterungsverhalten von Zellen auf Sulfidbasis wurde im Rahmen von AP6 untersucht. Bei diesen Experimenten wurde eine Zelle mit drei Elektroden (3E) verwendet, wobei ein NMC622-Kathodenkomposit als Arbeitselektrode (WE), Lithiummetall als Gegenelektrode (CE) und ein mit geschmolzenem Lithium beschichteter Nickeldraht als Referenzelektrode (RE) diente. Zum Vergleich wurde auch eine Zwei-Elektroden-Konfiguration (2E) getestet, die ohne die RE konstruiert wurde. Bei den 3E-Messungen wurde das WE-Potenzial zwischen 4,2 V und 3,0 V hin und her geschaltet, wobei der Spannungsbereich bei voller Zelle innerhalb dieser Grenzen gehalten wurde.

Die Schritte zum Zusammenbau der Zelle entsprachen denen, die im Abschnitt über drahtförmige Referenzelektroden beschrieben wurden, außer dass die Anode durch Lithiummetall ersetzt wurde. Das Lithium-CE wurde bei 75 MPa auf das Festelektrolyt-Pellet gepresst. Die elektrochemischen Tests wurden bei Raumtemperatur und einem Druck von 20 MPa durchgeführt.

Abbildung 11a zeigt die getrennten Potenzialprofile von WE und CE sowie die Gesamtspannung der Zelle. Die 3E-Zelle durchlief 15 Zyklen über etwa 75 Stunden. Wie in Abbildung 11c zu sehen ist, zeigte das Lithium-CE ein asymmetrisches Plating/Stripping-Verhalten, wobei das Rauschen in späteren Zyklen zunahm. Dies deutet darauf hin, dass die 2-minütige Kontaktzeit und der angewandte Druck für die Anbringung des Li-CE auf dem Pellet während der Zellvorbereitung möglicherweise nicht ausreichten, um einen gleichmäßigen Kontakt an der Li/SE-Grenzfläche zu erreichen. Dies unterstreicht einen der Hauptvorteile von 3E-Messungen: die Möglichkeit, das Verhalten einzelner Elektroden zu isolieren und zu überwachen, was dazu beiträgt, potenzielle Fehlermechanismen zu identifizieren, die in einem 2E-Setup nicht beobachtet werden können.

Abbildung 11e zeigt, dass die Spannung der vollen Zelle am Ende der ersten Ladung im 3E-Modus etwas höher war als im 2E-Modus. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf den Beitrag der Polarisierung des Li-CE in der 2E-Konfiguration zurückzuführen. Infolgedessen kann die NMC WE in der 3E-Konfiguration mehr Ladung pro Zyklus abrufen, was zu einer verbesserten Kapazitätsnutzung im Laufe der Zeit führt.

Die Gesamtzyklusdauer für die 2E-Zelle betrug etwa 66 Stunden für die gleiche Anzahl von Zyklen (15). Daher zeigte die 3E-Zelle unter ähnlichen Testbedingungen eine längere Betriebsstabilität. Neben den Li-CE-Polarisationseffekten könnten auch leichte Schwankungen in der Verteilung des Kathodenkomposits während der Zellmontage zu der vergleichsweise geringeren Leistung der 2E-Zelle beigetragen haben.

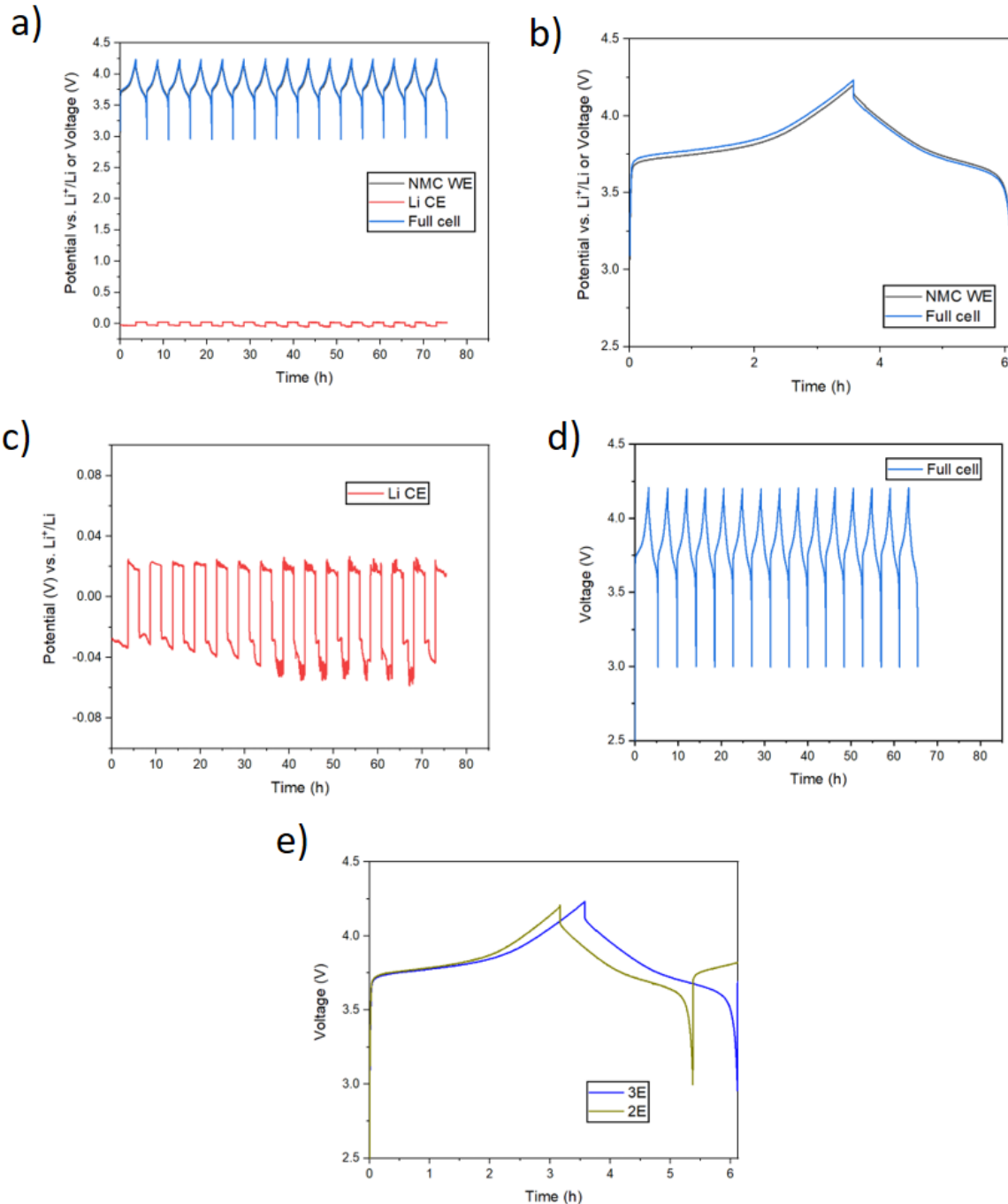


Abbildung 111: a) Ergebnisse des 3E-Zyklus, die die Potenzialprofile von NMC WE und Li CE sowie das vollständige Zellspannungsprofil zeigen; b) vergrößertes Bild des Potenzialprofils von NMC WE und des vollständigen Zellspannungsprofils, das im 3E-Modus erfasst wurde; c) vergrößertes Bild des Potenzialprofils von Li CE, das im 3E-Modus erfasst wurde; d) vollständiges Zellspannungsprofil, das im 2E-Modus erfasst wurde; und e) Vergleich der Messungen des ersten Zyklus, die im 2E-Modus und im 3E-Modus erfasst wurden.

## 7. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses

Im Rahmen des REFA-Projekts untersuchte das KIT verschiedene Materialklassen - darunter Pseudo-Referenz-, Insertions- und Legierungsmaterialien - auf ihre Eignung als Referenzelektroden (REs) in Festkörperbatterien. Diese Materialien wurden sowohl in anorganischen als auch in polymerbasierten Festelektrolytsystemen evaluiert. Mehrere Kandidaten erwiesen sich als leistungsfähig und haben somit das Potenzial, als REs in Drei-Elektroden-Tests von Festkörperbatterien eingesetzt zu werden. Darüber hinaus bieten die entwickelten Methoden zur Charakterisierung dieser Materialien, zur Herstellung von miniaturisierten REs und zum Aufbau von Testzellen wertvolle Einblicke und Werkzeuge, die die laufende Forschung in diesem Bereich unterstützen können. Zellprototypen und Versuchsaufbauten, die vom Projektpartner rhd instruments entwickelt wurden - von denen einige jetzt im Handel erhältlich sind - werden voraussichtlich eine breitere Anwendung von Drei-Elektroden-Tests in der Festkörperbatterieforschung erleichtern. Mit diesen Ressourcen wird eine wesentliche Einschränkung angegangen, mit der viele Forschungsgruppen bisher konfrontiert waren: das Fehlen spezieller kommerzieller Lösungen für solche Tests.

## 8. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Keine

## 9. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

### Publikationen

1. **Soans M.**; Steinle D.; Böhler T.; Blakaj A.; Varzi A.; Bresser B. "*Ex Situ* Prepared LiFePO<sub>4</sub>-Based Reference Electrodes for Solid-State Battery Applications". **(wird demnächst eingereicht)**
2. **Soans M.**; Blakaj A.; Liang J.; Gong S.; Bresser B.; Varzi A. "*Ex Situ* Li-Coated Wire as a Reference Electrode for All-Solid-State Battery Applications". **(wird demnächst eingereicht)**

3. **Soans M.**; Liang J.; Gong S.; Blakaj A.; Bresser B.; Varzi A. "THF-basiertes Bindemittelsystem für die stabile Slurry-Zubereitung von teilweise lithiiertem  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , um die Herstellung von drahtartigen Referenzelektroden für Festkörperbatterieanwendungen zu ermöglichen". **(wird demnächst eingereicht)**

### Konferenzen

1. **M. Soans**, C. Karlsson, M. Schöll, M. Drüschler, B. Huber, D. Bresser, A. Varzi - "Development of Reference Electrodes and Three-Electrode Cell Set-Ups for Li-Ion and Li-Metal Solid-State Batteries". (Festkörperbatterien VI (2024), Frankfurt, Deutschland - *Poster*)
2. **M. Soans**, C. Karlsson, M. Schöll, M. Drüschler, B. Huber, D. Bresser, A. Varzi - "Development of Reference Electrodes and Three-Electrode Cell Set-Ups for Lithium-Ion and Lithium-Metal Solid-State Batteries". (GDCh Elektrochemie (2024), Braunschweig, Deutschland - *Talk*)
3. **M. Soans**, D. Steinle, Timo Böhler, Argjend Blakaj, A. Varzi, D. Bresser - "Versatile Chemically Delithiated Reference Electrode for Solid-State Lithium-ion/Lithium-Metal Battery Applications". (ISE 37<sup>th</sup> Topical Meeting (2024), Stresa, Italien - *Talk*)

### 10. Literaturverzeichnis:

1. Wulandari, T., Fawcett, D., Majumder, S. B. & Poinern, G. E. J. Lithiumbasierte Batterien, Geschichte, aktueller Stand, Herausforderungen und Zukunftsperspektiven. *Batterie Energie* **2**, (2023).
2. Goodenough, J. B. & Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: Eine Perspektive. *Zeitschrift der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft* **135**, 1167–1176 (2013).
3. Peiseler, L. *et al.* Carbon footprint distributions of lithium-ion batteries and their materials. *Nature Communications* **15**, 10301 (2024).
4. Li, C. *et al.* Eine Vorausschau auf die Festkörperbatterie: Herausforderungen, Fortschritte und Aussichten. *Nachhaltige Materialien und Technologien* **29**, (2021).

5. Chen, Y. *et al.* Ein Überblick über die Sicherheitsaspekte von Lithium-Ionen-Batterien: Probleme, Strategien und Prüfstandards. *Zeitschrift für Energiechemie* **59**, 83–99 (2021).
6. Janek, J. & Zeier, W. G. Eine solide Zukunft für die Batterieentwicklung. *Nat Energie* **1**, 16141 (2016).
7. Meddings, N. *et al.* Anwendung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie auf kommerzielle Li-Ionen-Zellen: Ein Überblick. *Journal of Power Sources* **480**, 228742 (2020).
8. Solchenbach, S., Pritzl, D., Kong, E. J. Y., Landesfeind, J. & Gasteiger, H. A. A Gold Micro-Reference Electrode for Impedance and Potential Measurements in Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **163**, A2265-A2272 (2016).
9. Raccichini, R., Amores, M. & Hinds, G. Critical review of the use of reference electrodes in li-ion batteries: A diagnostic perspective. *Batteries* **5**, (2019).
10. Simon, F. J., Blume, L., Hanauer, M., Sauter, U. & Janek, J. Development of a Wire Reference Electrode for Lithium All-Solid-State Batteries with Polymer Electrolyte: FEM-Simulation und Experiment. *Journal of The Electrochemical Society* **165**, A1363-A1371 (2018).
11. Ender, M., Illig, J. & Ivers-Tiffée, E. Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **164**, A71-A79 (2017).
12. Costard, J., Ender, M., Weiss, M. & Ivers-Tiffée, E. Three-Electrode Setups for Lithium-Ion Batteries (Drei-Elektroden-Aufbauten für Lithium-Ionen-Batterien): II. Experimentelle Studie über verschiedene Referenzelektroden-Designs und ihre Auswirkungen auf die Impedanzspektren der Halbzellen. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A80-A87 (2017).
13. Gómez-Cámer, J. L. & Novák, P. Electrochemical impedance spectroscopy: Understanding the role of the reference electrode. *Electrochemistry Communications* **34**, 208–210 (2013).
14. McShane, E. J. *et al.* A Versatile Li<sub>0.5</sub>FePO<sub>4</sub> Reference Electrode for Nonaqueous Electrochemical Conversion Technologies. *ACS Energy Letters* **8**, 230–235 (2023).
15. La Mantia, F., Wessells, C. D., Deshazer, H. D. & Cui, Y. Zuverlässige Referenzelektroden für Lithium-Ionen-Batterien. *Electrochemistry Communications* **31**, 141–144 (2013).
16. Li, D. & Zhou, H. Zwei-Phasen-Übergang von Li-interkalierten Verbindungen in Li-Ionen-Batterien. *Materialien heute* **17**, 451–463 (2014).

17. Galceran, M., Guerfi, A., Armand, M., Zaghbi, K. & Casas-Cabanas, M. The Critical Role of Carbon in the Chemical Delithiation Kinetics of LiFePO<sub>4</sub>. *Zeitschrift der Elektrochemischen Gesellschaft* **167**, 070538 (2020).
18. Xiao, Y. *et al.* A Toolbox of Reference Electrodes for Lithium Batteries. *Adv Funct Materials* **32**, 2108449 (2022).
19. Ikezawa, A. *et al.* Performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based reference electrode for the electrochemical analysis of all-solid-state lithium-ion batteries. *Elektrochemie Mitteilungen* **116**, (2020).