

Öffentlicher Schlussbericht für die
Technische Informationsbibliothek (TIB)
zum Vorhaben

**Grenzflächen in All-Solid-State-Kompositkathoden:
Verbesserung der Leistung und
Verständnis von Schutzschichten
InCa²
(03XP0472A)**

Teilprojekt:
3D-Analyse von Verbundkathoden mit beschichteten Kathodenaktivmaterialien

Kurzbezeichnung des Vorhabens	InCa ²
Förderkennzeichen	03XP0472A
Zuwendungsempfänger	Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut, AG Prof. Janek 35392 Gießen Tel.: 0641 99 34501
Projektleiter	Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Janek juergen.janek@pc.jlug.de
Laufzeit des Vorhabens	01.01.2022 - 31.10.2023

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des
Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF)
aus dem Sondervermögen „Energie- und Klimafonds“
gefördert und vom Projektträger Jülich betreut.

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

I Kurzbericht	1
I.I Aufgabenstellung	1
I.II Wissenschaftlicher und technischer Stand bei Projektstart	2
I.III Ablauf des Vorhabens	3
I.IV Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungsstellen	3
II Eingehende Darstellung	4
II.I Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	4
II.II Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	18
I.V Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten	18
II.IV Verwertbarkeit der Ergebnisse	18
II.V Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	18
II.VI Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	19
III Erfolgskontrollbericht.....	20
III.I Wissenschaftlich-technische Ergebnisse.....	20
III.II Fortschreibung des Verwertungsplans	20
III.III Angaben zu Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben	21
III.IV Angaben über die Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung	21
A Anhang.....	22
A1 Literaturverzeichnis	22

I Kurzbericht

I.1 Aufgabenstellung

Das übergeordnete Ziel im Gesamtvorhaben war ein verbessertes Verständnis des Lithium-Ionentransports in Feststoffbatterien mit Komposit-Kathode. Dabei sollten Kathodenbeschichtungen und die Dickenabhängigkeit der Kathodenleistung berücksichtigt werden. Im Rahmen des Teilvorhabens der JLU wurde die Mikrostruktur der Kathode in erster Linie mittels 3D-tomographischen Analysen untersucht. Auf Grundlage der Mikrostruktur sollten optimale Transportpfade identifiziert und deren Änderung während des Zyklisierens verfolgt werden. Ausgiebige Messungen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie unterstützen das Verständnis der Ladungstransportprozesse, um Informationen über die im Inneren ablaufenden Prozesse einer Zelle und ermöglichen das Ermitteln der effektiven ionischen und elektronischen Teilleitfähigkeiten, sowie der Tortuosität des Elektrolyten im Komposit. Die erhaltenen Ergebnisse werden dazu genutzt, um den Mechanismus des Kapazitätsverlusts während des Zyklisierens zu ergründen und Vorschläge zur Steigerung der Stabilität des Kathoden-Komposits zu entwickeln. Mit diesem Ziel baut das Projekt auf dem erfolgreichen Vorgängerprojekt InCa auf und erweitert es erheblich durch die genannten Aspekte der funktionalen Beschichtungen und der Dickenabhängigkeit.

Wie bereits in InCa stehen gemeinsam definierte Modellsysteme im Mittelpunkt, die allerdings eine Nähe zu industriell relevanten Systemen haben. Demnach fanden LiNbO_3 -beschichtetes $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (LNO@NCM-85) als Kathoden-Material, sowie $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI, Argyrodit) als Festelektrolyt Verwendung. Damit fand, ausgehend von InCa, nun ein Übergang zu deutlich kostengünstigeren Argyroditen statt.

I.11 Wissenschaftlicher und technischer Stand bei Projektstart

Der Stand der Wissenschaft und Technik zu den wichtigsten Entwicklungszielen, Materialien und Methoden des Vorhabens im Allgemeinen und des Teilvorhabens im Speziellen sind detailliert in der Beschreibung des Gesamtvorhabens dargestellt.

Festkörperbatterien (SSB) auf der Basis von Sulfid-Festelektrolyten befinden sich in intensiver industrieller Entwicklung, dennoch ist mangels kommerziell erhältlicher Zellen kein klar definierter Stand der Technik vorhanden^[1]. Allerdings bieten Veröffentlichungen ausreichende Informationen, um die Beurteilung des Stands der Wissenschaft zu ermöglichen. Mit Blick auf SSBs, die mit konventionellen Lithium-Ionen-Batterien konkurrieren können, bieten derzeit nur sulfidische Festelektrolyte die nötigen hohen ionischen Leitfähigkeiten, die für den Einsatz in leistungsfähigen Kathodenkompositen nötig sind^[2]. Daher verfolgen alle wesentlichen Industrieunternehmen Kathoden-Materialien (CAM) auf Sulfid-Basis (QuantumScape, Samsung, SolidPower, Toyota). Das Kathoden-Komposit entscheidet dabei über die erreichbare Energie- und Leistungsdichte einer Zelle, weshalb in InCa² die Sulfid/CAM-Komposite als erfolgversprechendstes Konzept im Mittelpunkt standen.

Sulfid-basierte Elektrolyte sind jedoch bereits bei Kathodenpotentialen von ca. 2,3 V - 2,4 V nicht mehr thermodynamisch stabil, wodurch sie durch Oxidation (Lithiumextraktion) degradieren. Diese Erkenntnisse wurden zuerst durch theoretische Arbeiten begründet^[3]. Der experimentelle Nachweis wurde dabei ganz wesentlich in Teilen von der AG Janek erbracht^[4]. Nur wenige systematische Untersuchungen zur Korrelation zwischen der Architektur, der Mikrostruktur und der lokalen chemischen Zusammensetzung von Kathoden-Kompositen stehen derzeit zur Verfügung. Im Vorgängerprojekt konnte die detaillierte Korrelation von elektrischen Informationen und Daten zum Aufbau des Kathoden-Komposits hochrangig publiziert werden^[5]. Mit diesen Ergebnissen gibt es nun erstmals systematische Daten zur Alterung eines sulfidischen Festelektrolyten im Kontakt mit einem industriell üblichen CAM, die als „Benchmark“ im Projekt InCa² dienen. Die Oxidation des Festelektrolyten kann nur durch eine funktionale Beschichtung des CAM mit einem geeigneten „Puffer“-Material vermieden werden^[6]. Die Entwicklung dieser funktionalen Beschichtungen („coatings“) ist eines der weltweit intensiv verfolgten Forschungs- und Entwicklungsziele. Bisher ist jedoch noch nicht systematisch untersucht worden, ob und in welchem Umfang die oxidative Alterung des Festelektrolyten durch ein „CAM-coating“ unterdrückt werden kann. Eine Reihe von Arbeiten demonstrieren die Verwendung einer funktionalen Beschichtung^[7, 8]. Detaillierte und quantitative Untersuchungen zur verlangsamten Alterung des Festelektrolyten in Kontakt mit beschichteten KAM sind bisher nicht berichtet worden. Ein weiterer entscheidender Aspekt, der mit über die Konkurrenzfähigkeit von SSBs entscheiden wird, betrifft die Dicke der verwendeten Kathoden-Schichten. Diese bestimmt, zusammen mit dem Füllgrad an Kathodenmaterial im Komposit, über die spezifische Kapazität und die spezifische Leistung der Vollzelle. Es ist daher von großer Bedeutung, die Dickenabhängigkeit der Leistungsdaten zu untersuchen und gleichzeitig auch die Alterungseffekte als Funktion der Dicke der Kathoden-Schicht zu quantifizieren.

Wie bereits das Vorgängerprojekt InCa soll auch das Folgeprojekt InCa² maßgeblich den Stand der Forschung im Bereich der KAM-Komposite für SSB prägen.

I.III Ablauf des Vorhabens

Der Schwerpunkt der Arbeit an der JLU ist die 3D-tomographische Analyse von Degradationsphänomenen in der Mikrostruktur der beteiligten Aktivmaterial-Partikel und des Feststoffelektrolyten in der Kathode. Die chemische Zusammensetzung und die Mikrostruktur an den Grenzflächen und den entstehenden Grenzflächen wurde unter Verwendung von XPS und FIB-REM bestimmt. Zudem wurde das Verständnis der entstehenden Grenzflächen durch Langzeitstudien mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie eingehend untersucht.

Die Einteilung der Arbeitspakete (working packages = WP) ist wie folgt:

Arbeitspakete JLU – InCa ²	2022				2023			PM
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	

AP 1: Verständnis und Modellierung der Zellalterung								
1.1	Anodenstabilität des LPSBr-Festelektrolyten							6
1.2	Kathodenstabilität des LPSBr-Festelektrolyten							6
1.3	Tortuosität der LPSBr/LCO-Kompositen							5
AP 2: Verbesserung/Modellierung der Zelleistung								
2.1	Tortuosität dicker Elektroden							5
							Σ	22

I.IV Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungsstellen

- JLU, KIT und TUBS veröffentlichten einen gemeinsamen Artikel in einer Fachzeitschrift (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202213228).

II Eingehende Darstellung

II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

AP 1.1: Anodenstabilität des LPSBr-Festelektrolyten

Der genutzte Festelektrolyt $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI) wurde in Kontakt mit Lithium-Metall- (Vgl. Abb. 1) und In/InLi-Anoden (Vgl. Abb. 2) untersucht. Da Thiophosphat-Festelektrolyte und Lithium-Metall instabil sind, bildet sich eine Festelektrolyt-Zwischenschicht (solid electrolyte interface, SEI). Die qualitative und quantitative Bewertung der Stabilität der Systeme und die Wachstumskinetik der SEI wurden mittels Langzeitimpedanzmessungen durchgeführt. Zur Ermittlung der Degradationskinetik wurden tablettenförmige Druckzellen gebaut, deren Aufbau bereits in früheren Publikationen dieser Arbeitsgruppe beschrieben wurde^[9]. Der Grenzflächenwiderstand wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie in Abhängigkeit der Zeit und für unterschiedliche Drücke bestimmt. Da für das Wachstum der Zwischenschicht eine parabolische Abhängigkeit erwartet wurde, werden die SEI-Widerstände gegen die Quadratwurzel der Zeit aufgetragen.

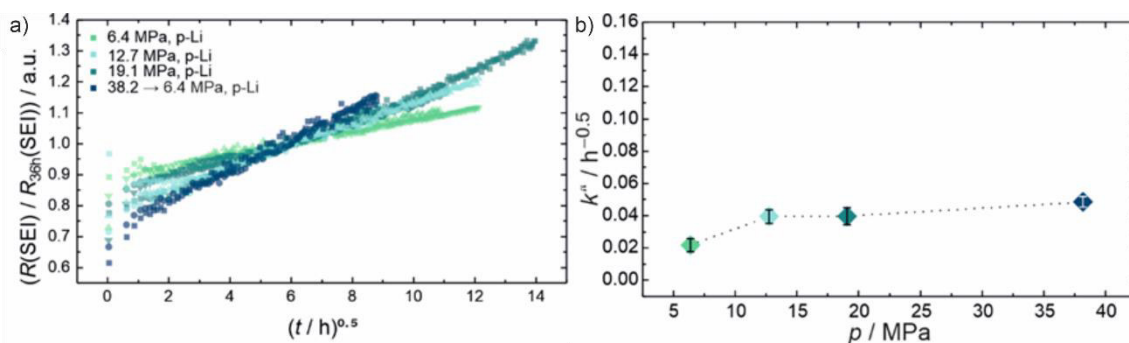


Abbildung 1: Zeit- und Druckabhängigkeit des Grenzflächenwiderstands der Lithium-Metall-Anoden- und Festelektrolytgrenzfläche.

Die Darstellung der Daten zeigt eine lineare Entwicklung für Messzeiten über vier Stunden, was auf ein diffusionskontrolliertes SEI-Wachstum hindeutet. Für Messzeiten unter vier Stunden treten Abweichungen vom diffusionskontrollierten Wachstum auf. Diese können durch grenzflächengesteuerte Reaktionen verursacht werden. Des Weiteren ist die Steigung der Messkurven vom Druck abhängig. Der angewandte Druck beeinflusst die Fläche des direkten Kontakts zwischen Festelektrolyt und dem Lithium-Metall und verändert damit die Kinetik der SEI-Bildung. Dies hat zur Folge, dass sich die Wachstumsrate mit zunehmendem Druck erhöht. Somit erfolgt die Degradation bei geringeren Drücken langsamer. Die erhaltenen Ergebnisse für die Lithium-Metall-Anoden wurden publiziert. Weiterführende Erklärungen sind dort zu finden.

Im Anschluss wurde die Stabilität des Festelektrolyten im Kontakt mit In/InLi-Anoden untersucht. Dabei zeigt sich ein vergleichbares Verhalten hinsichtlich der diffusionskontrollierten Degradationskinetik. Jedoch ist keine lineare Druckabhängigkeit festzustellen, wodurch weitere Untersuchungen des Materialsystems notwendig sind.

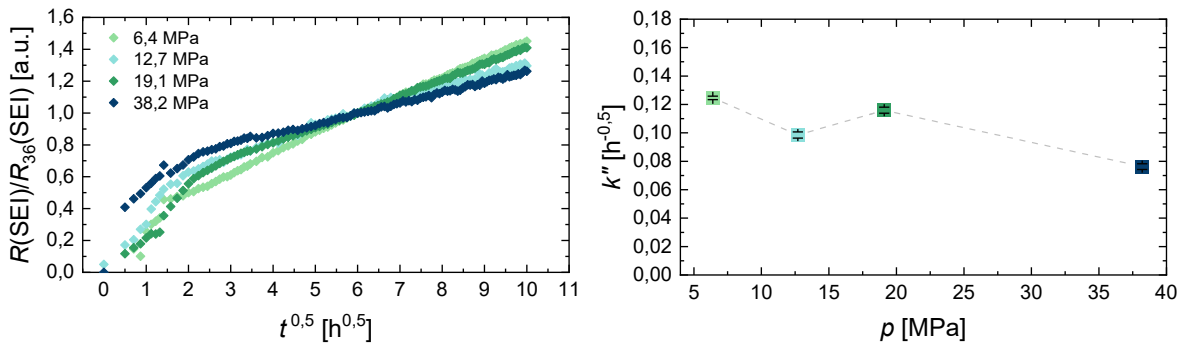


Abbildung 2: Zeit- und Druckabhängigkeit des Grenzflächenwiderstands der In/InLi-Anoden- und Festelektrolytgrenzfläche.

Anschließend wurde die Untersuchung der Anodenimpedanz als Funktion der Temperatur zur Ermittlung des Temperaturfensters durchgeführt. Dabei wurden die Messungen auf die symmetrischen Zellen mit Lithium-Metall-Anoden beschränkt.

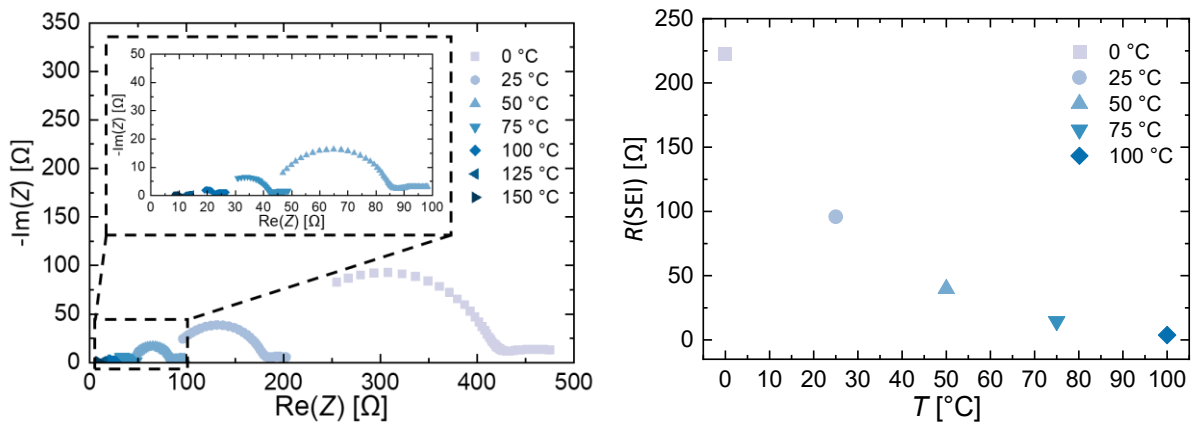


Abbildung 3: Nyquist-Auftragung der EIS-Messungen für die symmetrischen Li|LPSC|Li-Zellen in Abhängigkeit der Temperatur.

Eine Abnahme des Gesamtwiderstands mit steigender Temperatur ist ersichtlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit des Festelektrolyten erhöht^[10] und infolgedessen der Widerstand sinkt. Ein möglichst niedriger Widerstand ist zwar erstrebenswert, jedoch wäre für eine realisierbare Anwendung ein Betrieb bei Raumtemperatur notwendig, sowie ein stabiles Verhalten über einen größeren Temperaturbereich.

AP 1.2: Kathodenstabilität des LPSBr-Festelektrolyten

Zunächst wurde LiNbO_3 -beschichtetes $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (LNO@NCM-85) durch eine lösungsmittelbasierte Methode synthetisiert; das genaue Vorgehen ist an anderer Stelle zu finden^[11]. Der Massenanteil der LNO-Beschichtung beträgt ca. 1 Gew.-%. Die Charakterisierung der Mikrostruktur der Beschichtung ist aufgrund der sehr geringen Schichtdicke und der geringen Materialkonzentrationen eine große Herausforderung. Daher ist eine Kombination aus mehreren Methoden erforderlich. Zur Analyse der Oberflächenmorphologie und der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung wurden die Rasterelektronenmikroskop (REM), die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) verwendet.

Abbildung 4a zeigt die Morphologie des unbeschichteten NCM85, das aus polykristallinen Partikeln mit einer Partikelgröße um die $3\ \mu\text{m}$ besteht. Nach der LNO-Beschichtung gibt es keine offensichtliche Veränderung der Oberflächenmorphologie (Vgl. Abb. 4b). Die Elementkartierung mittels EDX (Vgl. Abb. 4c) bestätigt die homogene Verteilung der LNO-Schicht auf der Oberfläche der NCM-Partikel. Aufgrund der relativ geringen Auflösung ist die Dicke der Schicht schwer abzuschätzen.

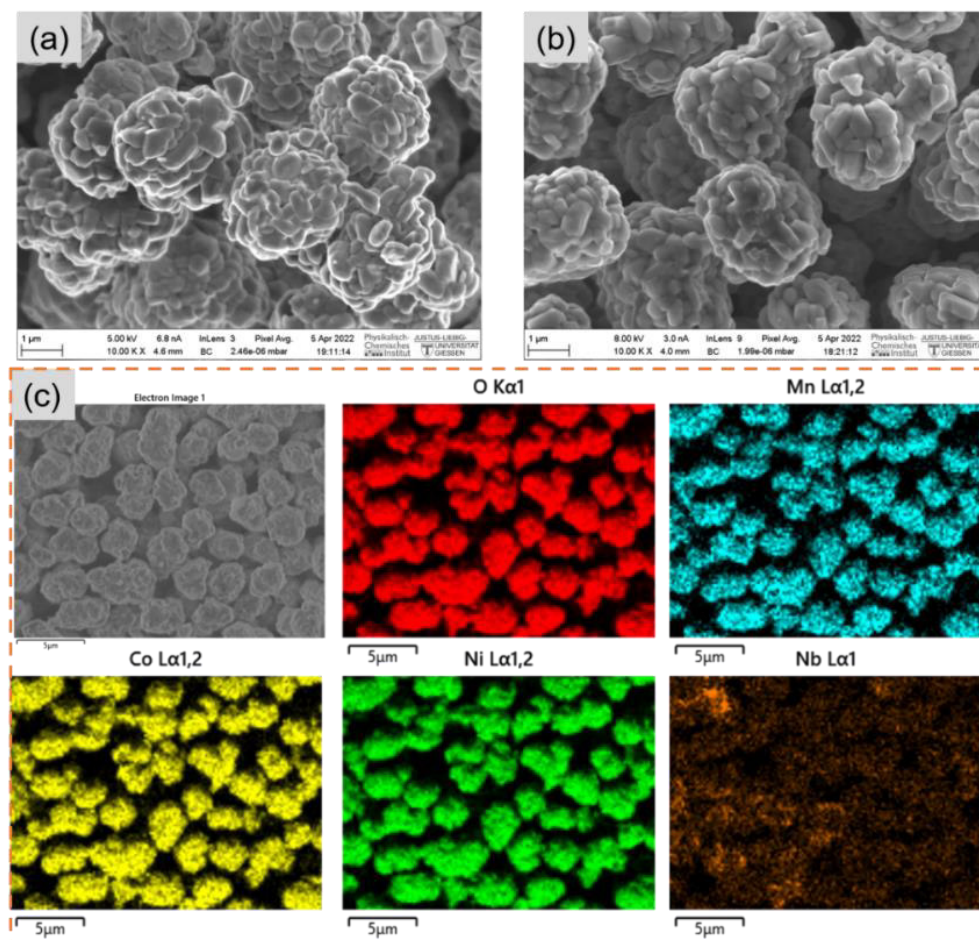


Abbildung 4: REM-Aufnahmen des (a) unbeschichteten NCM85 und (b) des LNO-beschichteten NCM85 mit entsprechenden EDX-Bildern (c) des beschichteten NCM85.

Für das beschichtete NCM85 stimmen die energetischen Signalpositionen der Beiträge in den Nb 3d- und O 1s-Spektren gut mit den Literaturwerten^[12] für LiNbO₃ überein (Vgl. Abb. 5). Die XP-Signale des O 1s-Spektrums können dabei dem NCM selbst, der natürlichen Oberflächenverunreinigung Li₂CO₃ und dem spezifischen Reflex der Beschichtung zugeordnet werden. Da das NCM-Signal nach dem LNO-Beschichtungsprozess weiterhin vorhanden ist, scheint die Beschichtung nicht deckend und/oder relativ dünn zu sein. Durch die erhaltenen EDX-Aufnahmen ist auf eine homogene und sehr dünne Coating-Schicht zu schließen.

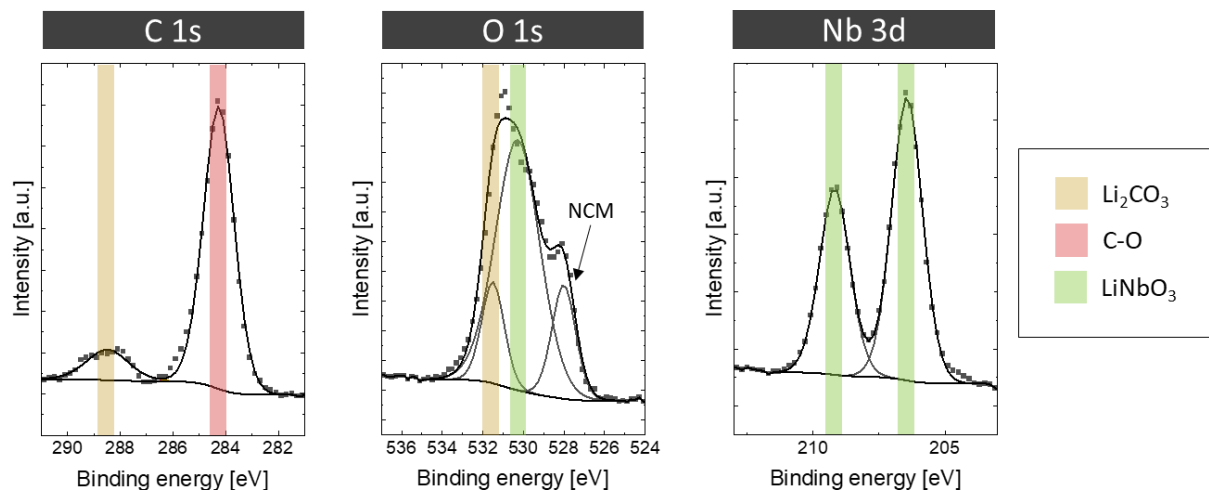


Abbildung 5: XPS-Spektrum des LNO-beschichtete NCM85.

Anschließend wurde der verwendete Festelektrolyt LPSCI mit dem Kathodenmaterial, dem LiNbO₃-beschichteten NCM85, kompositiert, elektrochemisch und analytisch charakterisiert und im Anschluss auf Stabilität während der Nutzung in einer Zelle untersucht. Die Degradation der Grenzfläche zwischen Li₁₀P₂GeS₁₂ (LGPS) und Li₁Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ (NCM) und deren Kinetik wurden im Rahmen des früheren InCa-Projekts eingehend getestet. Um praktische Festkörperbatterien zu erhalten, ist eine stabile Zwischenphase (CEI oder Schutzschicht) erforderlich, die entweder kinetisch oder thermodynamisch die Grenzflächendegradation verhindert. Im InCa²⁺-Projekt wurde der Grenzflächenstabilität zwischen beschichteter Kathode und Thiophosphat-Elektrolyt mehr Aufmerksamkeit gewidmet.

Um die Schutzwirkung der LNO-Schicht zu untersuchen, wurden Zellen mit unbeschichtetem NCM- und LNO@NCM85 in einer mit Argon gefüllten Glovebox ($p(\text{O}_2)$ und $p(\text{H}_2\text{O}) < 0,1$ ppm) gefertigt. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Die Zellen wurden in den ersten 3 Zyklen bei 0,2 C (0,39 mA cm⁻²) und in den folgenden Zyklen bei 0,5 C (0,96 mA cm⁻²) galvanostatisch zyklisiert. In Abbildung 6 ist zu sehen, dass das unbeschichtete NCM eine anfängliche Lade- und Entladekapazität von 195 mAh g⁻¹ bzw. 152 mAh g⁻¹ aufweist. Im Gegensatz dazu zeigt das LNO@NCM eine geringere anfängliche Lade- und Entladekapazität von 180 mAh g⁻¹ bzw. 143 mAh g⁻¹. Bei einer höheren C-Rate von 0,5 C weisen das reine NCM und das LNO@NCM ähnliche Entladekapazitäten von 134 mAh g⁻¹ bzw. 136 mAh g⁻¹ auf. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass der Ladungstransport durch die LNO-Beschichtung verbessert wird, insbesondere bei höherer Stromdichte.

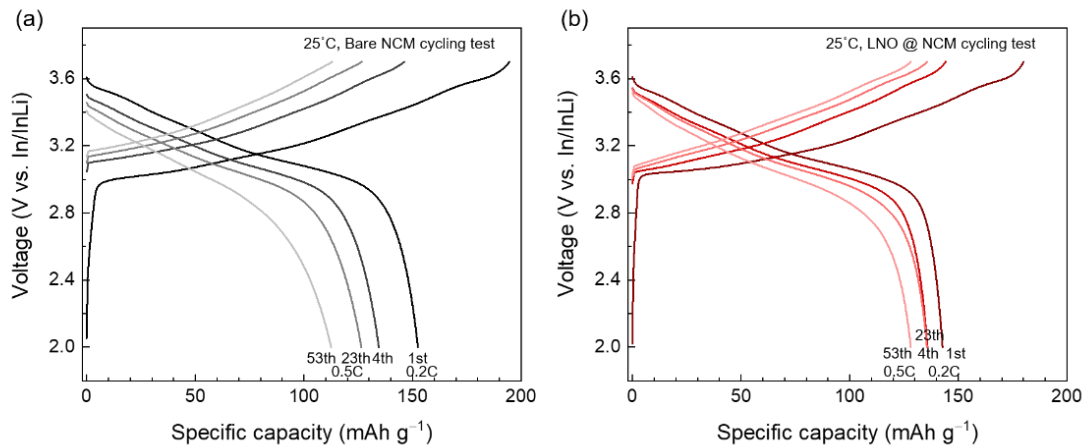


Abbildung 6: Galvanostatische Lade- und Entladekurven des 1., 4., 23. und 53. Zyklus von (a) unbeschichteten NCM85- und (b) LNO@NCM85-Zellen. Die Zyklen tests wurden in den ersten 3 Zyklen bei 0,2 C und in den folgenden Zyklen bei 0,5 C durchgeführt.

Die Zyklenstabilität wurde anhand einer Langzeit-Zyklenstabilitätsstudie untersucht (Vgl. Abb. 7). Unbeschichtetes NCM zeigt nach 60 Zyklen eine Entladekapazität von 105 mAh g^{-1} . Im Gegensatz dazu besitzt das LNO@NCM nach 60 Zyklen eine Entladekapazität von 124 mAh g^{-1} . Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die LNO-Beschichtung die Grenzflächendegradation unterdrückt und die Zyklenstabilität verbessert.

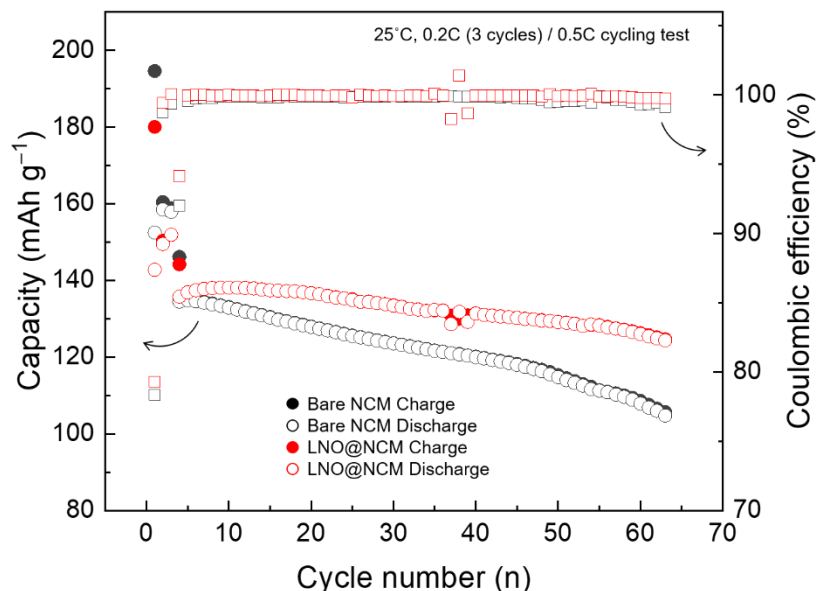


Abbildung 7: Zyklen tests und Coulomb-Wirkungsgrade von unbeschichteten NCM85- und LNO@NCM85-Zellen. Die Zyklen tests wurden in den ersten 3 Zyklen bei 0,2 C und in den folgenden Zyklen bei 0,5 C durchgeführt.

Zum Vergleich der Spannungspolarisation wurden die Kurven der differentiellen Kapazität (dQ/dV) gegen die Spannung aufgetragen (Vgl. Abb. 8). Das unbeschichtete NCM zeigt nach 60 Zyklen eine größere Spannungspolarisation. Im Gegensatz dazu

nimmt die Spannungspolarisation in der LNO@NCM85-Zelle relativ langsam zu. Der Unterschied in den dQ/dV -Kurven deutet darauf hin, dass eine starke Degradation der Grenzfläche zu einer großen Spannungspolarisation und einer schlechteren Zyklenstabilität führt.

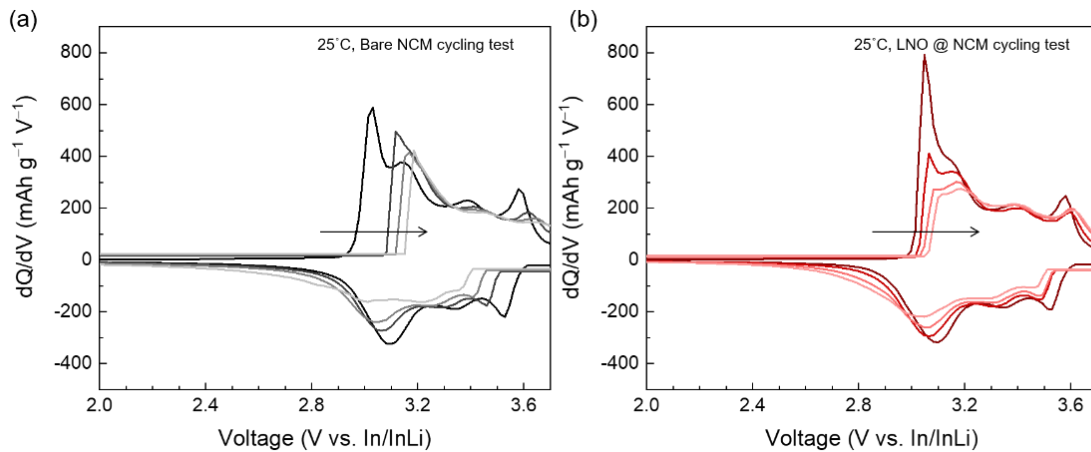


Abbildung 8: dQ/dV - vs. V -Kurven des 1., 4., 23. und 53. Zyklus von (a) unbeschichteten NCM85- und (b) LNO@NCM85-Zellen. Die Zykientests wurden in den ersten 3 Zyklen bei 0,2 C und in den folgenden Zyklen bei 0,5 C durchgeführt.

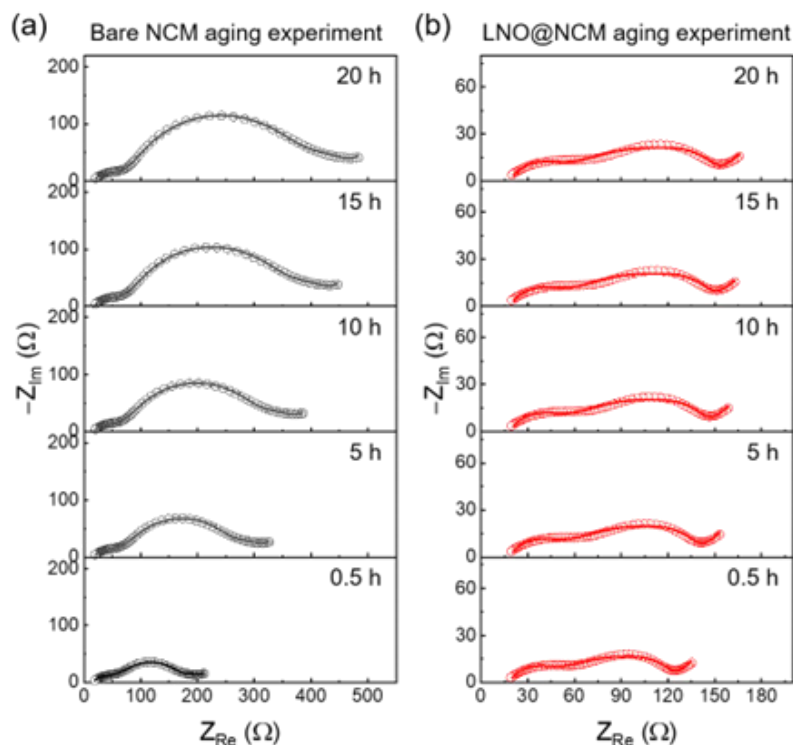


Abbildung 9: Nyquist-Diagramme der (a) unbeschichteten NCM85- und (b) LNO@NCM85-Zellen. Die Zellen wurden bei 3,7 V vs. In/InLi für 20 h gehalten, nachdem sie auf 3,7 V vs. In/InLi aufgeladen wurden, währenddessen wurden alle 30 min Impedanzmessungen durchgeführt.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde durchgeführt, um den Grenzflächenwiderstand zu ermitteln. Ähnlich wie bei dem Alterungsexperiment, welches in unserem vorherigen Artikel beschrieben wurde, wurden die Zellen bei 3,7 V vs. In/InLi gehalten und EIS alle 30 Minuten gemessen. Abbildung 9 zeigt die Entwicklung der Impedanz während der Alterung. Die Zelle mit unbeschichtetem NCM zeigt eine Widerstandserhöhung. Im Gegensatz dazu bleibt die Zelle mit LNO@NCM relativ stabil.

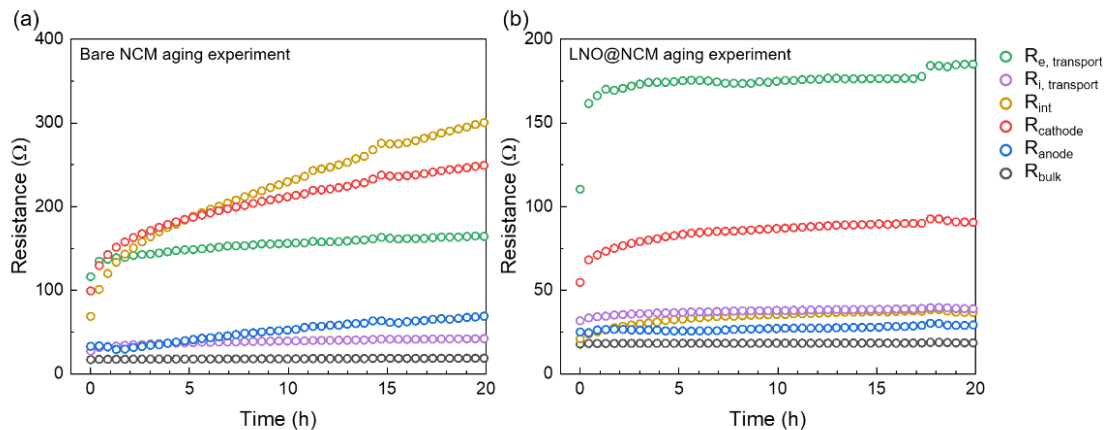


Abbildung 10: Fitergebnisse von (a) unbeschichteten NCM85- und (b) LNO@NCM85-Zellen. Die Zellen wurden bei 3,7 V vs. In/InLi für 20 h gehalten, nachdem sie auf 3,7 V vs. In/InLi aufgeladen wurden, währenddessen wurden alle 30 min Impedanzmessungen durchgeführt.

AP 1.3: Tortuosität der LPSBr/LCO-Komposite

Der verwendete Festelektrolyt LPSCI wurde mit dem LiNbO_3 -beschichtetem NCM kompositiert, um die effektiven elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten zu messen. Zunächst wurden dafür die Volumenanteile auf 53 % und 42 % NCM angesetzt; dies entspricht einem Gewichtsprozentanteil von 80/20 und 70/30 des NCM/LPSCI-Verhältnisses. Zudem wurde als Referenzdicke eine Masse von 50 mg Kathoden-Komposit und 60 mg LPSCI festgelegt. Die Variation der Zusammensetzung der Verbundkathode führt zu Veränderungen in der Mikrostruktur und wirkt sich daher direkt auf die Ladungstransporteigenschaften aus. Denn die Bestandteile des Komposits weisen in der Regel unterschiedliche Ladungstransporteigenschaften auf, da der Festelektrolyt den ionischen Ladungstransport gewährleistet, während die Ladungsspeicherung und der elektronische Ladungstransport durch das CAM sichergestellt wird. An den Grenzflächen des Sulfid-Festelektrolyten und des oxidischen Aktivmaterials können Diffusionsprozesse zur Bildung einer Widerstandsschicht führen, die den Innenwiderstand weiter erhöht.

Die symmetrischen Zellen, sowohl die mit ionisch, als auch die mit elektronisch blockierenden Elektroden ausgestatteten Zellen, wurden bei Raumtemperatur in einem zweistufigen Verfahren vermessen. Die potentiostatische elektrochemische Impedanzspektroskopie (PEIS) wurde dafür bei Leerlaufspannung (OCV) in einem Frequenzbereich von 7 MHz bis 10 mHz mit einer Sinusamplitude von 10 mV

durchgeführt. Die OCV wurde daraufhin eine Stunde lang beibehalten und das Verfahren wiederholt.

Zuerst wurde der Bau der ionisch blockierenden Zellen für die Messung der effektiven elektronischen Teilleitfähigkeit durchgeführt und anschließend der Bau der elektronisch blockierenden Zellen für die Messung der effektiven ionischen Teilleitfähigkeit. Die Impedanz der symmetrischen Zellen wurde mit Hilfe eines transmission line Modells bewertet. Nähere Informationen zum Aufbau der Zellen und der Anpassung der Daten sind an anderer Stelle zu finden^[13].

Bei Vergleich der Spektren der ionisch blockierenden Zellen mit unterschiedlichen Volumenanteilen (Vgl. Abb. 11 und 12) weisen beide zwei Halbkreise mit einem α -Versatz auf. Der Gesamtwiderstand kann dabei auf die Summe von $R_{el,int}$ und $R_{el,bulk}$ zurückgeführt werden und ist in beiden Fällen vergleichbar. Abgesehen davon sind die Zusammenhänge zwischen den Werten und den jeweiligen Merkmalen der Spektren komplex, wodurch die Änderung eines einzelnen Wertes das Gesamterscheinungsbild des Spektrums verändert. Die Ausprägung der Halbkreise ist zudem stark vom Volumenanteil abhängig, wodurch unterschiedliche Anteile die Spektren dominieren. Eine Erhöhung von $R_{el,bulk}$ führt im allgemeinen zu einer Erhöhung des Widerstands des niederfrequenten Halbkreises (zweiter Halbkreis) und zu einer Verringerung des Widerstands des hochfrequenten Halbkreises (erster Halbkreis). Eine Erhöhung von R_{ion} führt zu einer Erhöhung des Widerstands des Hochfrequenz-Halbkreises und damit zu einer Verringerung des Widerstands des Niederfrequenz-Halbkreises.

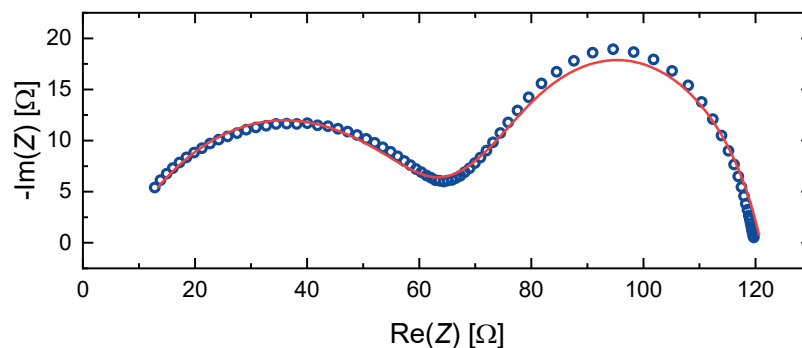


Abbildung 11: Gemessenes Impedanzspektrum (blau) der Ionen-blockierenden Zelle mit einem Volumenanteil von 42 %-NCM und einer Masse an Komposit-Material von 50 mg nach 18 h mit entsprechendem Fit (rot).

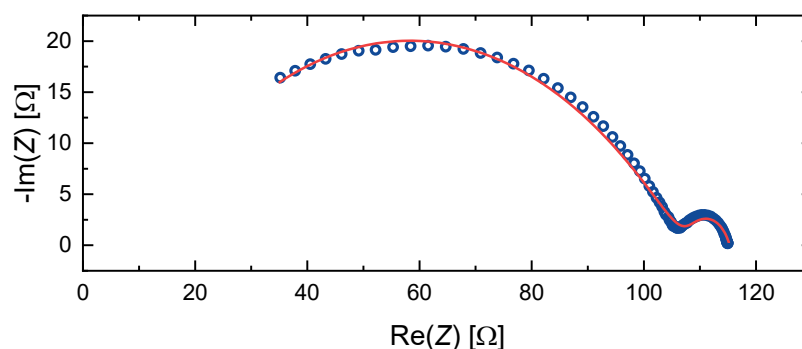


Abbildung 12: Gemessenes Impedanzspektrum (blau) der Ionen-blockierenden Zelle mit einem Volumenanteil von 53 %-NCM und einer Masse an Komposit-Material von 50 mg nach 18 h mit entsprechendem Fit (rot).

In den Abbildungen 13 und 14 sind die Impedanzspektren der elektronisch blockierenden Zellen für die unterschiedlichen Volumenanteile dargestellt. Die Lithium-Ionen-Leitung in den elektronisch blockierenden Zellen erfolgt über den Festelektrolyt-Separator und den Festelektrolyt im Kathoden-Komposit. Der Gesamtwiderstand dieser Spektren entspricht dabei R_{ion} und $R_{\text{In}/(\text{InLi})\text{SE}}$. Das Spektrum der elektronisch blockierenden Zelle mit einem Volumenanteil von 42 %-NCM zeigt zwei Halbkreise mit einem x-Versatz (Vgl. Abb. 13), der hauptsächlich durch den Widerstand der SE-Separatoren verursacht wird. Das Spektrum der elektronisch blockierenden Zelle mit einem Volumenanteil von 53 %-NCM zeigt dahin gegen eine Erhöhung des Widerstands des niederfrequenten Halbkreises und eine Verringerung des Widerstands des hochfrequenten Halbkreises (erster Halbkreis).

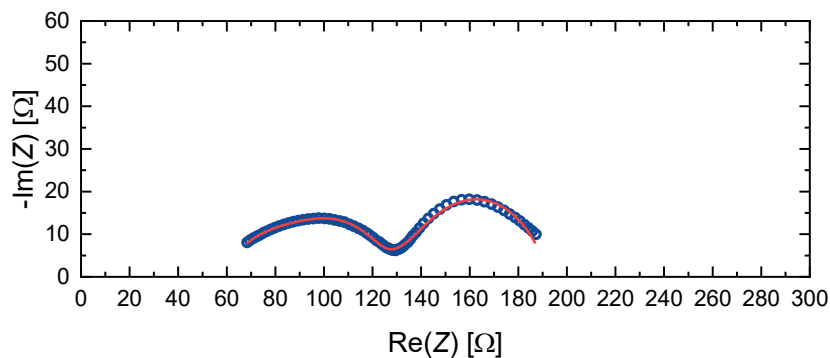


Abbildung 13: Gemessenes Impedanzspektrum (blau) der elektronisch blockierenden Zelle mit einem Volumenanteil von 42 %-NCM und einer Masse an Komposit-Material von 50 mg nach 18 h mit entsprechendem Fit (rot).

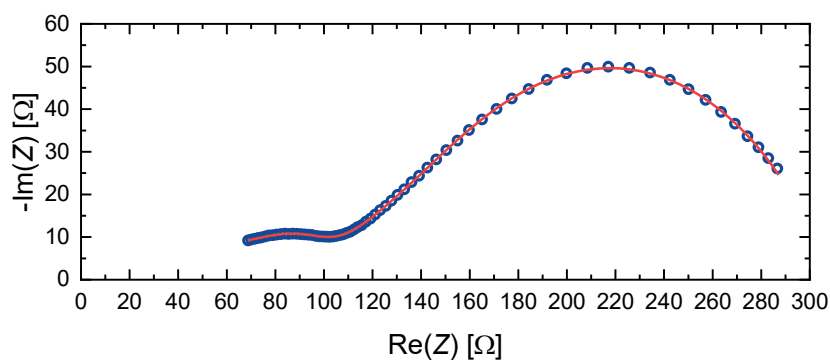


Abbildung 14: Gemessenes Impedanzspektrum (blau) der elektronisch blockierenden Zelle mit einem Volumenanteil von 53 %-NCM und einer Masse an Komposit-Material von 50 mg nach 18 h mit entsprechendem Fit (rot).

Zum Vergleich der gemessenen effektiven partiellen Leitfähigkeiten mit den „bulk“-Leitfähigkeiten der reinen Festelektrolyte wurden die Tortuositätsfaktoren berechnet. Abbildung 15 zeigt die berechneten effektiven partiellen Leitfähigkeiten und Tortuosi-

tätsfaktoren für beide Zell-Typen. Die elektronischen Leitfähigkeiten wurden mit ionisch blockierenden Zellen und die ionischen Leitfähigkeiten mit elektronisch blockierenden Zellen ermittelt. Wie erwartet, steigt die elektronische Teilleitfähigkeit mit zunehmendem CAM-Volumenanteil, während die Ionenleitfähigkeit abnimmt. Dieser Trend wird umgekehrt durch die jeweiligen Tortuositätsfaktoren abgebildet, da diese umgekehrt proportional zu den effektiven Leitfähigkeiten sind. Die berechneten Werte stimmen zudem gut mit der von Minnmann^[13] et al. gemessenen Ionenleitfähigkeit eines NCM-622/LPSCI-Komposits überein. Die hier festzustellenden geringeren ionischen Leitfähigkeiten sind auf die LNO-Beschichtung zurückzuführen.

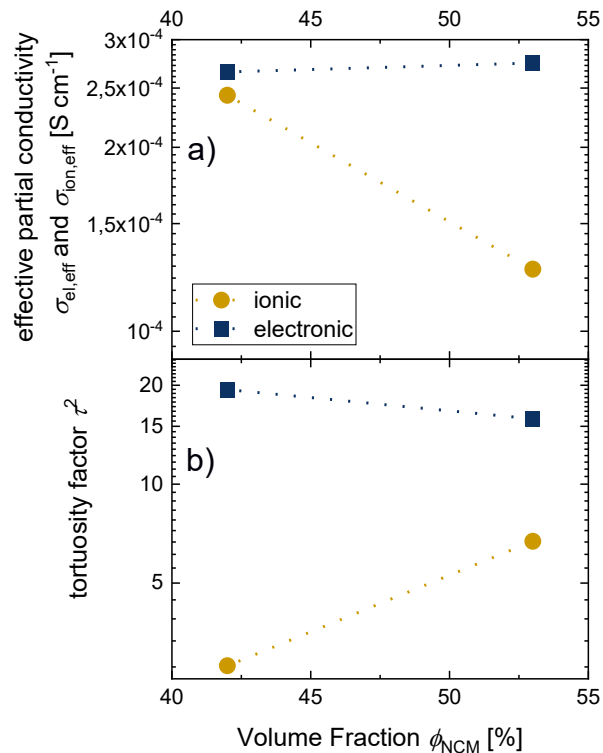


Abbildung 15: a) Effektive partielle ionische (gelb) und elektronische (blau) Leitfähigkeiten der Verbundkathoden mit unterschiedlichen Volumenanteilen, ermittelt durch die Impedanzspektroskopie. b) Berechnete Tortuositätsfaktoren der Komposit-Kathoden mit unterschiedlichen Volumenanteilen.

AP 2.1: Tortuosität dicker LPSBr/LCO und LGPS/LCO-Komposite

Anschließend wurde die Dicke der Kathoden-Komposite systematisch variiert, um den Einfluss der Dicke auf die Kathodenimpedanz besser zu verstehen. Die festgelegten Parameter aus AP 1.3 wurden dabei beibehalten, lediglich die Dicke des Kathoden-Komposits wurde durch Änderung der verwendeten Massen von 50 mg auf 100 mg und 150 mg variiert.

In den Abbildungen 16 bis 19 sind die gemessenen Impedanzspektren mit den entsprechenden Anpassungen für die verschiedenen Massen des Komposit-Materials dargestellt. Wie bereits erwartet, weisen alle Spektren zwei Halbkreise auf. Der makroskopische Widerstand der ionisch und elektronisch blockierenden Zellen nimmt für

einen Volumenanteil von 42 % NCM etwa linear mit der Verbundmasse zu. Dies kann auf einen zunehmenden Ionenwiderstand der Komposit-Schicht zurückgeführt werden. Für die Zellen mit einem Volumenanteil von 53 % NCM konnte keine lineare Abhängigkeit mit der Komposit-Masse ermittelt werden, zudem ergeben sich sehr hohe Widerstandswerte für die elektronisch blockierende Zelle. Somit sind weiterführende Tests hinsichtlich anderer Volumenanteile und Massen notwendig, um ein besseres Verständnis über die Beschichtung zu erhalten. Zudem erwies sich eine korrekte Anpassung der Daten als schwierig. Insbesondere bei den Zellen mit 100 mg und 150 mg Komposit-Material behindert die Anode in den elektronisch blockierenden Zellen die Anpassung, was zu einer stärkeren Abweichung der Daten im Bereich des niederfrequenten Halbkreises führt.

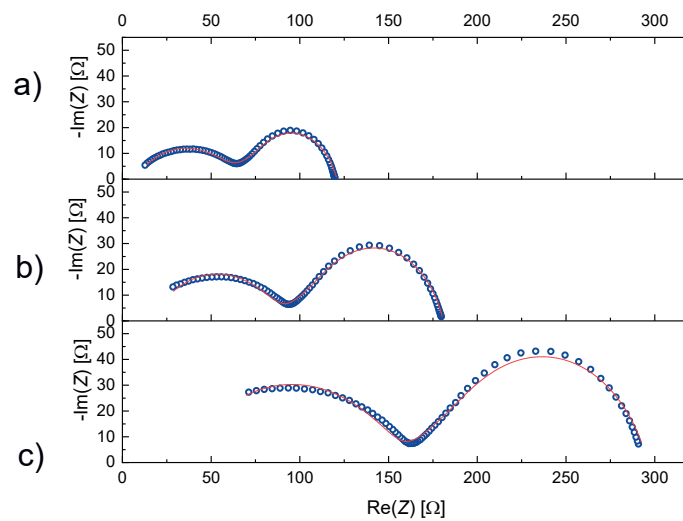


Abbildung 16: Gemessene Impedanzspektren (blau) der ionisch blockierenden Zellen für verschiedene Massen an Kompositmaterial mit einem Volumenanteil von 42 %-NCM nach 18 h mit entsprechenden Fits (rot). a) 50 mg. b) 100 mg. c) 150 mg.

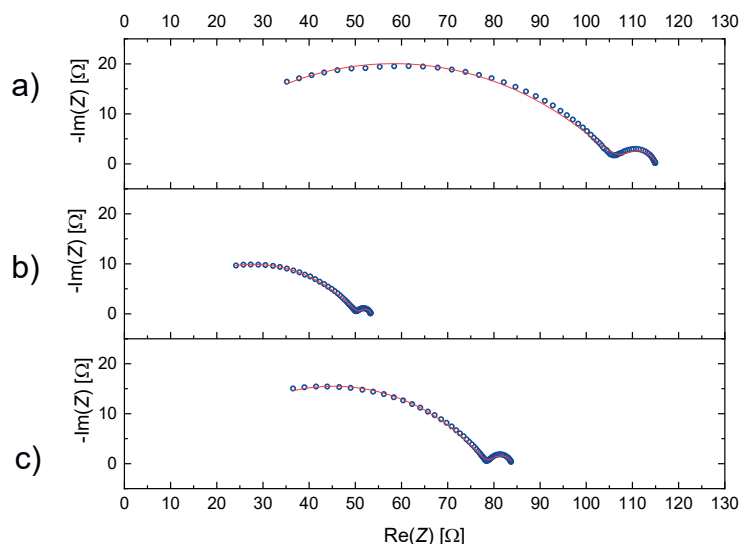


Abbildung 17: Gemessene Impedanzspektren (blau) der ionisch blockierenden Zellen für verschiedene Massen an Kompositmaterial mit einem Volumenanteil von 53 %-NCM nach 18 h mit entsprechenden Fits (rot). a) 50 mg. b) 100 mg. c) 150 mg.

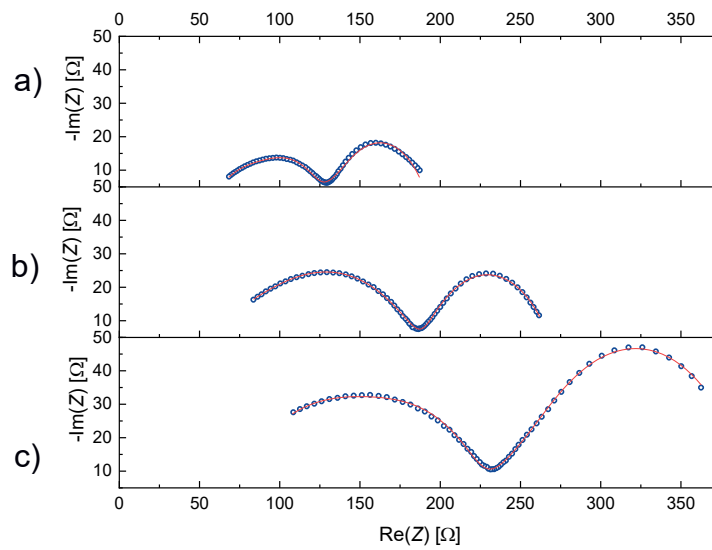


Abbildung 18: Gemessene Impedanzspektren der elektronisch blockierenden Zellen für verschiedene Massen an Verbundmaterial mit einem Volumenanteil von 42 %-NCM nach 18 h mit entsprechenden Fits. a) 50 mg. b) 100 mg. c) 150 mg.

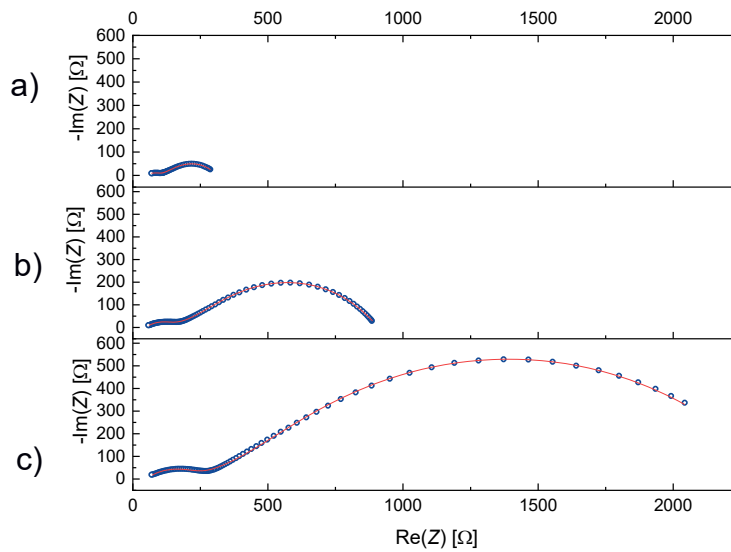


Abbildung 19: Gemessene Impedanzspektren der elektronisch blockierenden Zellen für verschiedene Massen an Verbundmaterial mit einem Volumenanteil von 53 %-NCM nach 18 h mit entsprechenden Fits. a) 50 mg. b) 100 mg. c) 150 mg.

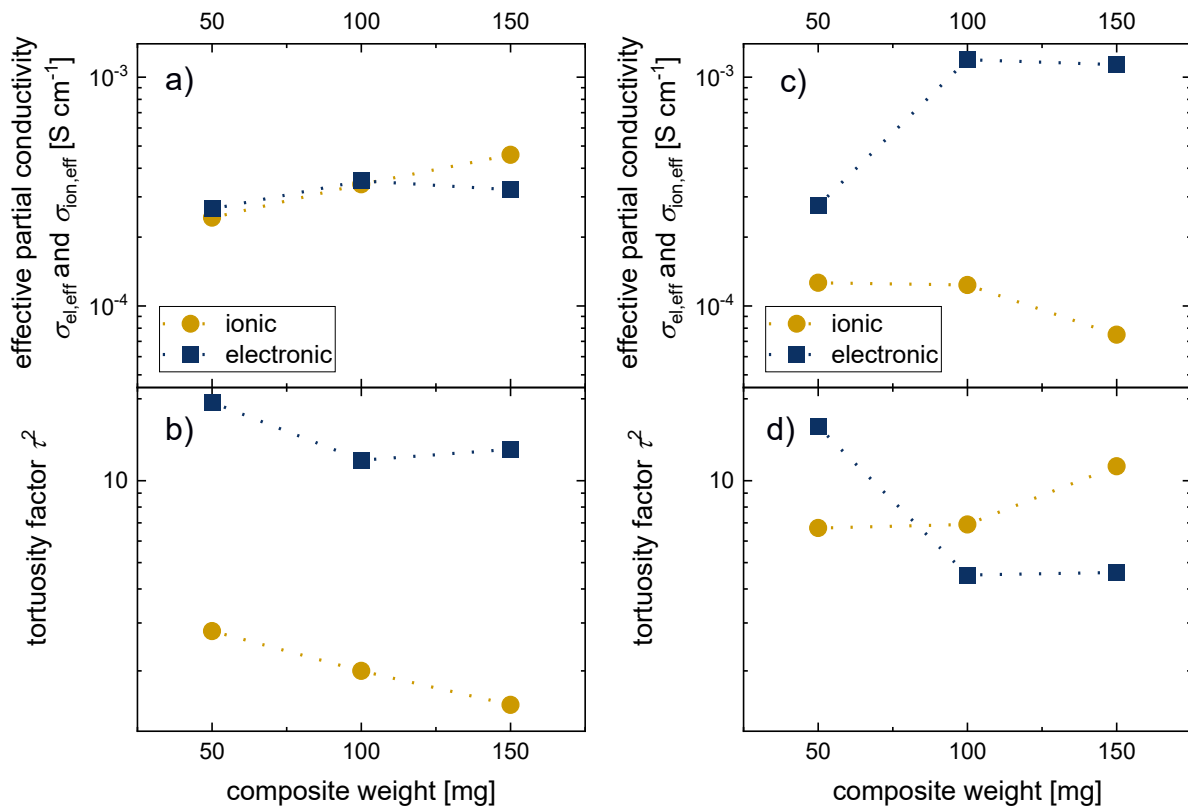


Abbildung 20: Effektive partielle ionische (gelb) und elektronische (blau) Leitfähigkeiten für einen Volumenanteil von 42 %- (a)) und 53 %-NCM (c)), ermittelt durch Impedanzspektroskopie. Berechnete Tortuositätsfaktoren der Komposit-Kathoden für Volumenanteile von 42 %- (b)) und 53 %-NCM (d)) in Abhängigkeit des Komposit-Gewichtes.

Die Optimierung des Ladungstransports in Komposit-Kathoden kann auf unterschiedliche Weise erreicht werden. Dazu zählen unter anderem die Verringerung der Porosität, denn die Porosität verringert nicht nur die volumetrische Energie- und Leistungsdichte, sondern blockiert auch den ionischen und elektronischen Ladungstransport. Dementsprechend ergeben sich niedrige effektive Leitfähigkeiten und sehr gewundene Ladungstransportwege. Auch die Erhöhung der Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Verringerung der Partikelgröße des Festelektrolyten führt zur Erhöhung der effektiven Ionenleitfähigkeit in Komposit-Kathoden mit hohen Volumenanteilen des aktiven Materials.^[13] In Bezug auf die Optimierung des LNO-beschichteten NCM85 kann dies als Ansatzpunkt für eine weitere Verbesserung der Zelleistung verwendet werden. Dadurch ergeben sich hiermit und auch durch die Anwendbar- und Überführbarkeit der erhaltenen Ergebnisse auf andere Beschichtungsmaterialien einige ungeklärte Fragestellungen mit denen sich im Nachfolgerprojekt InCa-M weiterhin ausgiebig beschäftigen werden kann.

II.II Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der größte Anteil der im Projektvorhaben entstanden Kosten sind Beschäftigungsentgelte in Höhe von 125.550 € für MitarbeiterInnen und 7.261 € für Hilfskräfte. Für Dienstreisen der Mitarbeiter wurden insgesamt 6.820 € aufgewendet. Die Position der Verbrauchsmittel ergeben sich über die verwendeten Chemikalien, Materialien und Nutzungsdauer der technischen Großgeräte zu 8.718 €. Zudem wurde ein Potentiostat zur Durchführung der Experimente für 22.135 € angeschafft.

II.III Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Festkörperbatterien mit Sulfid-, Polymer- oder Oxid-Festkörperelektrolyten bieten eine vielversprechende Alternative zu Lithium-Ionen-Batterien (LIB) mit flüssigen Elektrolyten. SSBs auf Sulfid-Basis sind nach dem derzeitigen Stand der Forschung am leistungsfähigsten. Für alle Arten von SSBs müssen jedoch noch wichtige Fragen gelöst werden: 1) die Transporteigenschaften des Elektrolyten, die stark von den Anteilen der kristallinen bzw. amorphen Phasen abhängen, 2) die Bildung von Zwischenphasen an den Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektroden (insbesondere bei Verbundelektroden), sowie der Einfluss von Schutzschichten, 3) die homogene und vollständige Lithiumbildung der Komposit-Kathode während des Lade- und Entladevorgangs und 4) die Langzeitstabilität und Zyklisierbarkeit der untersuchten Materialsysteme. Um jede dieser spezifischen Herausforderungen zu bewältigen, ist eine ganze Reihe fortschrittlicher Analysewerkzeuge und Diagnoseverfahren erforderlich.

II.IV Verwertbarkeit der Ergebnisse

Was die potenzielle Verwendbarkeit betrifft, so könnte eine ionenleitende und elektronenisolierende Beschichtung im Idealfall die treibende Kraft verringern und die Degradation unterdrücken. Die gebildete Zwischenphase verlangsamt die Degradation und kann als homogene Beschichtung dienen, was für die künftige Entwicklung von SSB von großem Interesse sein könnte.

II.V Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Wenzel et al.^[14] berichteten, dass das Wachstum der Li|LPSCI-Zwischenphase während einer Messzeit von 30 h nicht aufhört. Li et al.^[15] untersuchten den Einfluss von unterschiedlichen ALD-LiNbO_x-Schichtdicken zwischen NCM und LGPS. Dabei zeigte sich, dass eine 5 nm dicke LiNbO_x-Beschichtung des NCM aufgrund einer stabilen Grenzfläche und eines geringeren Grenzflächenwiderstands die beste elektrochemische Leistung aufweist.

Kim et al.^[16] demonstrierten die Herstellung von core-shell NCM-LPSCI Partikeln. Die homogene Beschichtung des Festelektrolyten auf der Oberfläche des NCM ermöglicht einen engeren physikalischen Kontakt des Elektrolyten mit dem Kathoden-Material. Dies zeigt eine Verbesserung der Lithium-Ionen-Kinetik durch Reduzierung des Grenzflächenwiderstands und der Tortuositätsfaktoren.

Emley et al.^[17] untersuchten mittels ionisch und elektronisch blockierenden Zellen die Auswirkungen von polymeren Bindemitteln auf die effektiven elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten in Komposit-Kathoden.

Cho et al.^[18] testeten die Auswirkungen von leitfähigen Zusätzen auf Kohlenstoffbasis auf die elektrochemische Leistung von Komposit-Kathoden aus NCM und LPSCI. Dabei zeigt sich, dass manche leitfähigen Zusätze Ionentransportnetzwerke unterbrechen und die Zersetzung der SE fördern und somit die verbesserte elektronische Leitfähigkeit keinen positiven Einfluss auf die Gesamtleistung der Zellen hat.

II.VI Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Publikationen:

- T. T. Zuo, F. Walther, J. H. Teo, R. Rueß, Y. Wang, M. Rohnke, D. Schröder, L. F. Nazar, J. Janek, Impact of the Chlorination of Lithium Argyrodites on the Electrolyte/Cathode Interface in Solid-State Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202213228.
- T. T. Zuo, F. Walther, S. Ahmed, R. Rueß, J. Hertle, B. Mogwitz, K. Volz, J. Janek, Formation of an Artificial Cathode–Electrolyte Interphase to Suppress Interfacial Degradation of Ni-Rich Cathode Active Material with Sulfide Electrolytes for Solid-State Batteries, *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 1322–1329.
- L. M. Riegger, S. Mittelsdorf, T. Fuchs, R. Rueß, F. H. Richter, J. Janek, Evolution of the Interphase between Argyrodite-Based Solid Electrolytes and the Lithium Metal Anode - The Kinetics of Solid Electrolyte Interphase Growth, *Chem. Mater.* **2023**, 35, 5091–5099.

III Erfolgskontrollbericht

III.I Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Arbeitspaket	Kriterium	Projektmonate	Bewertung
1.1	Anodenstabilität des LPSBr-Festelektrolyten	1-9	
1.2	Kathodenstabilität des LPSBr-Festelektrolyten	3-15	
1.3	Tortuosität der LPSBr/LCO Kompositen	16-22	
2.1	Tortuosität dicker Elektroden	16-22	

III.II Fortschreibung des Verwertungsplans

- *Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom ZE oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u. a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten:*

Es sind keine Erfindungen oder Schutzrechtsanmeldungen geplant bzw. in Anspruch genommen.

- *Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - z. B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt):*

Insgesamt hilft die Grundlagenforschung der Industrie, die Grenzflächendegradation in Festkörperbatterien besser zu verstehen. Der vorgeschlagene diffusionsgesteuerte Degradationsmechanismus für die Anodenseite bietet einen Leitfadens zur Verbesserung der Batterieleistung, insbesondere im Hinblick auf Langzeitzyklen und Hochtemperaturleistung. Zudem liefert die Aufschlüsselung der effektiven elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten in Komposit-Kathoden ein besseres Verständnis über die ablaufenden Prozesse in einer Batteriezelle und liefert somit die Grundlage für Verbesserungsansätze.

- *Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - u. a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z. B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u. a. einzubeziehen:*

Diese Ergebnisse zeigen die Kinetik der Degradation der Grenzfläche zwischen dem sulfidischen Festelektrolyt und dem Kathoden-Material, sowie der Lithium-Metall-Anode. Die Ergebnisse können dazu beitragen die Beschichtungen für Kathoden-Materialien zu optimieren und weiter zu entwickeln. Zudem ergaben sich im Rahmen

des Projektes Publikationen, die der Fachwelt zur Verfügung stehen, wodurch ein Austausch gewährleistet ist.

- *Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der FE-Ergebnisse:*

Aufgrund der starken Degradation der Grenzflächen wird ein Folgeprojekt vorgeschlagen, das auf eine Schutzschicht abzielt, um die Stabilität der Grenzflächen zu verbessern. Das neue Projekt InCa-M wurde bereits genehmigt und ist angelaufen. Ausgehend von InCa², mit Fokussierung auf Kathoden-Komposite, werden die Untersuchungen in InCa-M auf wichtige Anodenkonzepte (z.B. Lithiummetall und Graphit) erweitert und damit die Kooperation in Richtung Vollzellen ausgedehnt. Anodenaktivmaterial, Kathodenaktivmaterial sowie verschiedene Festelektrolyte werden in Abstimmung mit den Projektpartnern ausgewählt.

III.III Angaben zu Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Vor dem Hintergrund der Covid-19-Pandemie hatte sich der Fortschritt des Inca²-Projekts in der Startphase verlangsamt. Durch die beantragte Verlängerung konnten jedoch alle Arbeitspakete erfolgreich abgeschlossen werden.

III.IV Angaben über die Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Die Ausgaben- und der Zeitplanung konnten eingehalten werden.

Anhang

A1 Literaturverzeichnis

- [1] S. Randau et al., *Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries*, Nat. Ener., 5, **2020**, 259-270.
- [2] A. Bielefeld et al., *Modeling Effective Ionic Conductivity and Binder Influence in Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries*, ACS Appl. Mater. Interf., 12, **2020**, 12821-12833.
- [3] Y. Zhu et al., *First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte–electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries*, J. Mater. Chem., A 4, **2016**, 3253-3266.
- [4] F. Walther et al., *Visualization of the interfacial decomposition of composite cathodes in argyrodite based all-solid-state batteries using time-of-flight secondary ion mass spectrometry*, Chem. Mater., 31, **2019**, 3745-3755.
- [5] T.T. Zuo et al., *A mechanistic investigation of the $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}|\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ interface stability in all-solid-state lithium batteries*, Nat. Comm., 12, **2021**.
- [6] S. Culver et al., *On the functionality of coatings for cathode active materials in thiophosphate-based solid-state batteries*, Adv. Ener. Mater., 9, **2019**, 1900626.
- [7] A. Y. Kim et al., *The Effect of Surface Carbonate on the Cycling Performance of LiNbO_3 -Coated NCM-622 in All-Solid-State Batteries*, Sci. Rep., 11, **2021**, 5367.
- [8] Y. Xiao et al., *Computational Screening of Cathode Coatings for Solid-State Batteries*, 3, **2019**, 1-14.
- [9] R. Koerver et al., *Redox-active cathode interphases in solid-state batteries*, Mater. Chem. A, 5, **2017**, 22750–22760.
- [10] J. Janek et al., *A solid future for battery development*, Nat Energy 1, 16141, **2016**.
- [11] S. Payandeh, *Tailoring the LiNbO_3 coating of Ni-rich cathode materials for stable and high-performance all-solid-state batteries*, Nano Research Energy, **2022**, 1: 9120016.
- [12] F. Walther et al., *The Working Principle of a $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiNbO}_3$ Coating on NCM for Thiophosphate-Based All-Solid-State Batteries*, Chem. Mater., 33, **2021**, 2110–2125.

- [13] P. Minnmann et al., *Editors' Choice - Quantifying the Impact of Charge Transport Bottlenecks in Composite Cathodes of All-Solid-State Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, **2021**, 168, 040537.
- [14] S. Wenzel et al., *Interfacial Reactivity and Interphase Growth of Argyrodite Solid Electrolytes at Lithium Metal Electrodes*, Solid State Ionics, **2018**, 318, 102–112.
- [15] X. Li et al., *Unravelling the Chemistry and Microstructure Evolution of a Cathodic Interface in Sulfide-Based All-Solid-State Li-Ion Batteries*, ACS Energy Lett., **2019**, 4, 2480–2488.
- [16] J. Kim et al., *High-Performance All-Solid-State Batteries Enabled by Intimate Interfacial Contact Between the Cathode and Sulfide-Based Solid Electrolytes*, Adv. Funct. Mater., **2023**, 33, 2211355.
- [17] B. Emley et al., *Impact of fabrication methods on binder distribution and charge transport in composite cathodes of all-solid-state batteries*, Mater. Futures, 2, **2023**, 045102.
- [18] M. Cho et al., *Conflicting roles of conductive additives in controlling cathode performance in all-solid-state batteries*, Electrochimica Acta, 481, **2024**, 143990.