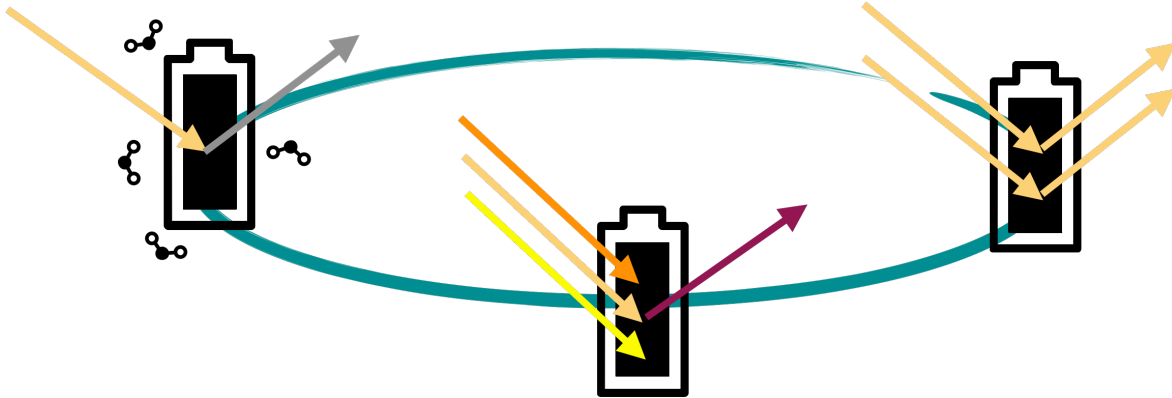


Abschlussbericht

Accessible X-ray Analytic In Situ Battery Laboratory aXessIBL



- **Keywords:** Charakterisierung von Batteriematerialien und –komponenten (*in situ*, *in operando* und in-line), Feststoffbatterien, Analytik und Qualitätssicherung
- **Förderkennzeichen:** 03XP0439
- **Laufzeit:** 01.02.2022 - 31.01.2024

Projektkoordinator:

Prof. Dr. Helmut Ehrenberg
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Materialien (IAM-ESS)
Hermann-von Helmholtz-Platz 1
D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen
+49 721 608 26363; helmut.ehrenberg@kit.edu

Beteiligte Forschungsgruppen:

Dr. Fabian Jeschull (Gruppenleiter)
Elektrolyte und elektrochemische Methoden
+49 721 608 28515; fabian.jeschull@kit.edu

Dr. Michael Knapp
Entwicklung von Streumethoden zur Materialcharakterisierung
+49 721 608 26871; michael.knapp@kit.edu

Dr. Joachim R. Binder, Dr. Holger Geßwein
Synthese und keramische Pulvertechnologie
+49 721 608 24743; joachim.binder@kit.edu
+49 721 608 24804; holger.gesswein@kit.edu

1. Zusammenfassende Ergebnisdarstellung

1.1 Technische Ergebnisse - Aufbau Analytikplattform

Im Projekt „Accessible X-ray Analytic In Situ Battery Laboratory (aXessiBL)“ wurde eine neuartige Laboranalyseplattform aufgebaut und in Betrieb genommen, die es ermöglicht, in situ und in operando Untersuchungen an wiederaufladbaren Batterien durchzuführen. Bisher wurden diese Methoden hauptsächlich an Synchrotronanlagen eingesetzt. Durch neueste instrumentelle Entwicklungen stehen nun alternativ Laborgeräte zur Verfügung, die im Projekt aXessiBL komplementär zu einer Analytikplattform zusammengeführt wurden.

Mit NAP-XPS kann die Oberflächenchemie von Batteriematerialien in Abhängigkeit von verschiedenen Umgebungsbedingungen und im Kontakt mit flüssigen und festen Elektrolyten untersucht werden. XAS liefert Einblicke in die elektronische Struktur der redoxaktiven Übergangselemente in den Batteriematerialien und mit in situ XRD können die Bulk-Eigenschaften wie Kristallstruktur- und Phasenänderungen untersucht werden. Allen Methoden ist gemein, dass sie die Grundlage für Batteriecharakterisierungen während des Betriebs ermöglichen. Damit leisten die Methoden insbesondere in ihrer Kombination einen entscheidenden Beitrag zum tieferen Verständnis der Batteriematerialien und der Wechselwirkung zwischen den Batteriekomponenten (z.B. zwischen Elektrode und Elektrolyt). Dies ist grundlegend für die Verbesserung der Materialeigenschaften, für eine gezielte Qualitätskontrolle auf Elektroden- bzw. Zellebene und für die Berücksichtigung von Recycling-Aspekten bereits beim Batteriedesign.

In den Abbildungen 1 und 2 sind die Messaufbauten des Röntgendetektors EIGER2-4MW und des easyXAFS300+ Spektrometers in den Laboratorien des IAM-ESS dargestellt.

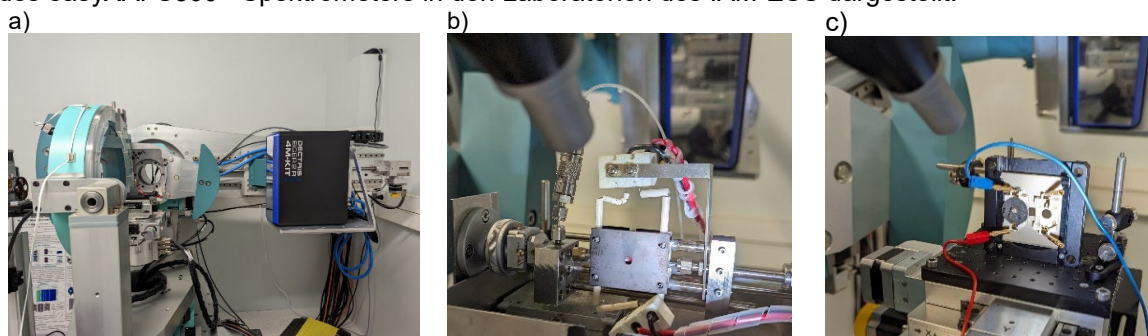


Abbildung 1: a) Messaufbau Röntgendetektor EIGER2-4MW, b) Gasflussreaktor für In situ Beugung, c) Knopfzellenhalterung für operando Messungen an Batteriematerialien.

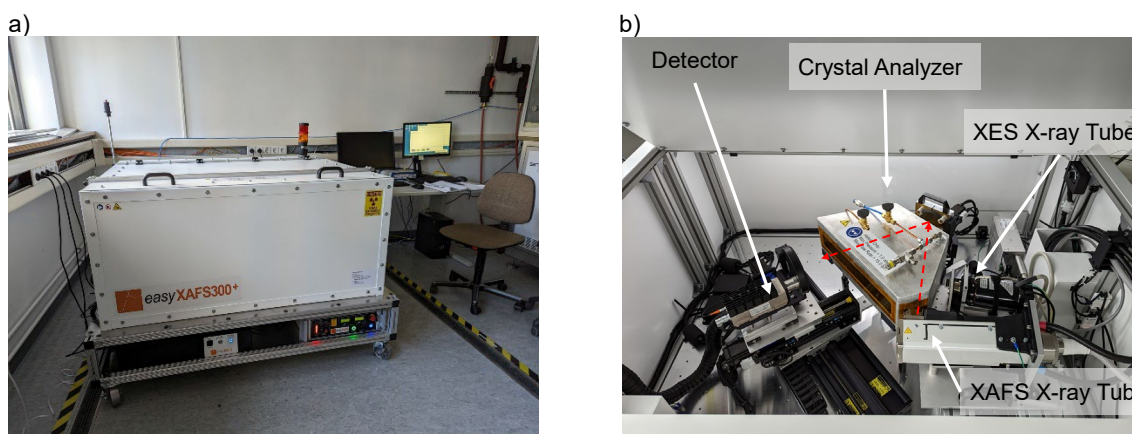


Abbildung 2: a) easyXAFS300+ Spektrometer am IAM-ESS, b) Übersicht des Aufbaus mit den beiden Röntgenröhren für den XAFS- und XES-Modus

1.2 Wissenschaftliche Ergebnisse

Erste Messungen, u.a. an Schichtoxiden für Natrium-Ionen-Batterien zeigen die gewünschten, vielversprechenden (noch nicht veröffentlichten) in-operando Einblicke. Es wurden in situ/operando Studien von Batteriematerialien durchgeführt. Abbildung 3 zeigt die Messergebnisse aus einem in situ Beugungsexperiment während der Hochtemperatursynthese in einem Kapillar-

Gasflussreaktor. In Abbildung 4 ist das Ergebnis von einem operando-Diffraktionsexperiment an einem Kathodenmaterial während des Zyklierens einer Knopfzelle dargestellt.

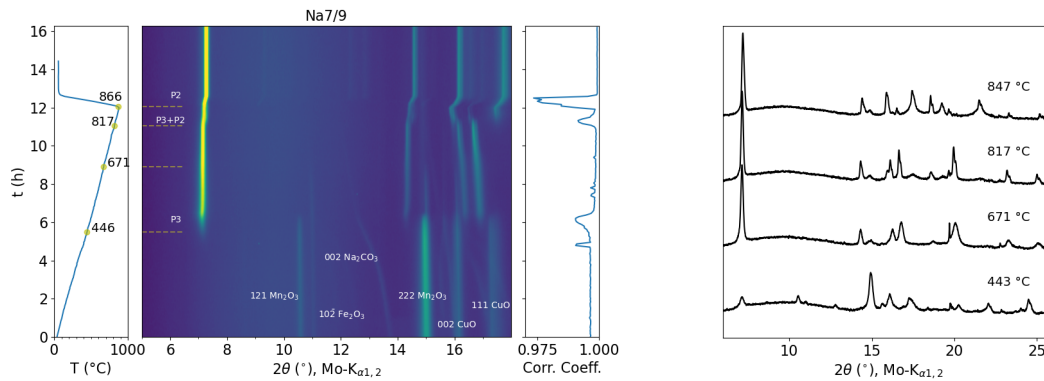


Abbildung 3: In situ Röntgenpulverdiffraktion während der Hochtemperatursynthese von Schichtoxiden für Na-Ionen-Batterien in einem Kapillar-Gasflussreaktor. Gezeigt sind neben dem Temperaturprofil ein Kontourplot der gebeugten Intensitäten und exemplarisch Diffraktogramme bei ausgewählten Temperaturen.

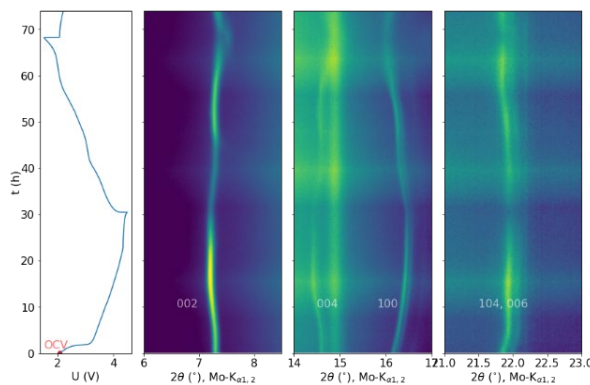


Abbildung 4: Operando Röntgenpulverdiffraktion an einem oxidischen Schichtstruktur-Kathodenmaterial für Na-Ionen-Batterien. Spannungsprofil und ein Kontourplot der gebeugten Intensitäten.

XANES-Messungen an einer Ti K Kante an einer pulverförmigen TiO_2 Probe zeigen, dass mit dem Spektrometer auch experimentell schwer zugängliche XAS-Messungen im Labor möglich sind. Die Abbildungen 5 a)-d) und Abbildung 6 zeigen experimentelle Spektren an der Ti K Kante von TiO_2 und den Vergleich mit Literaturdaten von einer metallischen Ti-Folie, die die gute Datenqualität des Laborspektrometers zeigen. Die Methode wird als Standardmethode für Dissertationen und Abschlussarbeiten eingesetzt.

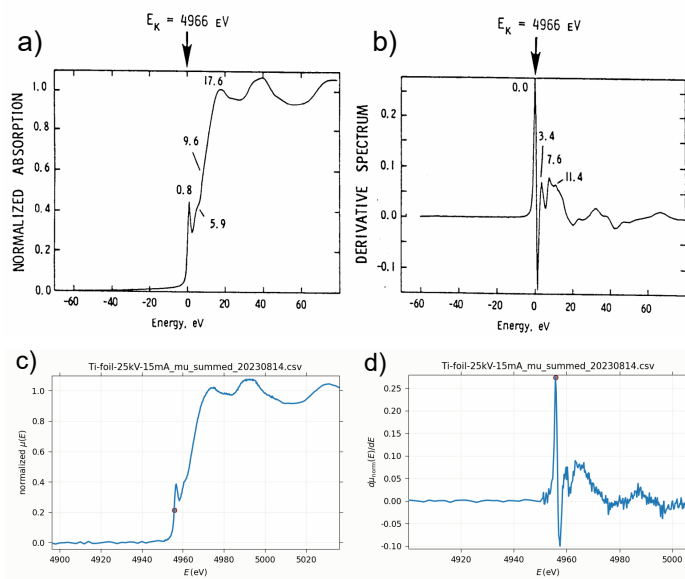


Abbildung 5: Ergebnisse von Referenz XANES Messungen an der Ti K Kante einer metallischen Ti Folie: a)-b) Literaturdaten, c)-d) Messung mit dem easyXAFS300+ Spektrometer

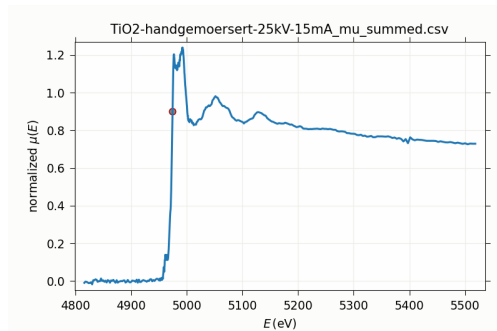


Abbildung 6: XANES Messung mit dem easyXAFS300+ Spektrometer an der Ti K Kante einer pulverförmigen TiO₂ Referenzprobe.

Während mit XAS und dem in situ-Diffraktometer bereits wissenschaftliche Ergebnisse erzielt werden konnten, zeigen sich bei den Messungen mit NAP-XPS technische Schwierigkeiten für einen stabilen Betrieb, so dass sich die wissenschaftliche Nutzung verzögert. Es wird intensiv mit dem Hersteller, der zum ersten Mal ein solches Gerät aufbaut, an einer Lösung gearbeitet.

2. Bezug des Vorhabens zur Förderrichtlinie, zum BMBF Dachkonzept „Forschungsfabrik Batterie“ & zu ausgewählten Batterie-Kompetenzclustern

aXessIBL trägt zum Modul „Material“ des Dachkonzepts „Forschungsfabrik Batterie“ bei. Charakterisierungen an beschichteten Kathodenmaterialien, wie sie bisher im BMBF Kompetenzclustern „FestBatt“ nur mit aufwändigen Messzeitanträgen an Synchrotronquellen durchgeführt werden konnten, sind nun kurzfristig verfügbar. Darüber hinaus kann die Messtechnik von aXessIBL einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Prozessparameter (z.B. Kontakt mit Luftfeuchtigkeit, Trocknung, Verdichtung bei Elektrodenherstellung) und resultierenden Leistungskennwerten von fertigen Vollzellen beitragen, wie sie im Kompetenzcluster „Aqua“ untersucht werden.

3. Nutzung und Verwertung

Die Analytikplattform ergänzt die bestehende Infrastruktur des Instituts für Angewandte Materialien-Energiespeichersysteme in idealer Weise und stärkt damit nachhaltig die Batterieforschung am KIT. Für den Betrieb stehen langfristig umfangreiche Mittel aus der Helmholtz Programmforschung (Topic „Electrochemical Energy Storage“ im Programm „Materials and Technologies for the Energy Transition“) zur Verfügung. Um die wissenschaftliche Nutzung der Analytikplattform voll auszuschöpfen, wurde die Analytikplattform der Ausstattung der W3-Professur für „Grenzflächenprozesse“ am KIT zugeordnet, die sich derzeit im Berufungsverfahren befindet (Ausschreibung September 2023, Ruferteilung an den Erstplatzierten im Juni 2024, Dienstantritt voraussichtlich Anfang 2025).

3.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Elektrochemische Energiespeicher sind eine Schlüsselkomponente für die wirtschaftliche Umsetzung der Energiewende und das Erreichen der Klimaschutzziele. Die Plattform aXessIBL liefert die notwendige Analytik, um nachhaltige Energiespeicher zu entwickeln, ihre Qualität zu bewerten und die Wiederverwendbarkeit von Materialien und Komponenten zu ermöglichen.

3.3 Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten

Die Analytikplattform aXessIBL trägt dazu bei, die Methoden NAP-XPS, XAS und in situ-Diffraktion als Laborgeräte zu evaluieren und die entsprechenden Ansätze zur Batteriecharakterisierung so weit zu etablieren, dass die Geräte auch in industriellen Forschungslaboren eingesetzt werden können. Die ersten Forschungsergebnisse mit XAS und in situ-Diffraktion, werden voraussichtlich in 1 Jahr in gängigen Fachzeitschriften publiziert werden. Bereits jetzt werden die Geräte für laufende Promotionsarbeiten eingesetzt und stehen perspektivisch (1 Jahr) für die Ausbildung und Qualifizierung zukünftiger Batterieforscher zur Verfügung. Mit wissenschaftlich belastbaren Ergebnissen, die mit der deutlich komplexeren NAP-XPS erzielt werden, ist in 2-3 Jahren zu rechnen.

3.4 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Bereits bei der Antragstellung wurde die hohe wissenschaftlich-technische Relevanz der Analytikplattform von Industriepartnern bestätigt. Laufende Kooperationen, z.B. im Projekt „LiBinfinity“ mit Mercedes-Benz AG zu Themengebieten „Batterierecycling“ bzw. „Re-Synthese“ werden mit dieser neuen Forschungsinfrastruktur gewinnbringend genutzt. Darüberhinaus werden die Messeinrichtungen in den Forschungsarbeiten des DFG Exzellenzcluster „Energy Storage beyond Lithium“ (POLiS) eingesetzt.

Kurzbericht des Vorhabens (FKZ: 03XP0439)

„aXessIBL - Accessible X-ray Analytic In Situ Battery Laboratory“

Im Investitionsprojekt „Accessible X-ray Analytic In Situ Battery Laboratory (aXessIBL)“ wurde eine neuartige Labor-Analytikplattform aufgebaut, die die Durchführung von in situ und in operando Studien an wiederaufladbaren Batterien ermöglicht. Diese Methoden werden bisher überwiegend an Synchrotron-Einrichtungen genutzt. Durch neueste instrumentelle Weiterentwicklungen stehen nun überzeugende Labor-Geräte als Alternativen zur Verfügung, die in dem Projekt aXessIBL komplementär zusammengeführt werden. Die angeschafften Geräte vereinen die Methoden der Near-Ambient Pressure Photoelektronenspektroskopie (NAP-XPS), der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) sowie der in situ Röntgendiffraktion (XRD). Mittels NAP-XPS kann die Oberflächenchemie der Batteriematerialien in Abhängigkeit von verschiedenen Umgebungsbedingungen und im Kontakt zu Elektrolyten untersucht werden. XAS liefert Einblicke in die elektronische Struktur der redoxaktiven Übergangselemente in Batteriematerialien. Mit in situ XRD können Bulk-Eigenschaften wie Kristallstruktur- und Phasenänderungen untersucht werden. Erste Ergebnisse an Schichtoxiden für Natrium-Batterien zeigen vielversprechende Ergebnisse.