

Öffentlicher Schlussbericht für die
Technische Informationsbibliothek (TIB)
zum Vorhaben

**Fortschrittliche Materialien für die Anwendung in
Hybriden Festkörperbatterien**

AdamBatt
(03XP0305C)

Kurzbezeichnung des Vorhabens	AdamBatt
Förderkennzeichen	03XP0305C
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 Dr. Felix Richter felix.h.richter@pc.jlug.de
Laufzeit des Vorhabens	01.11.2020 - 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.

Abschlussbericht im BMBF-Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“

Kurzbezeichnung des Vorhabens AdamBatt	
Zuwendungsempfänger: Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut; AG Prof. Janek	Förderkennzeichen 03XP0305C
Projektleiter Prof. Dr. Jürgen Janek juergen.janek@phys.chemie.uni-giessen.de Dr. Felix Richter felix.h.richter@phys.chemie.uni-giessen.de	

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Im Rahmen des Verbundprojektes „AdamBatt“ zielte das Teilvorhaben an der Justus-Liebig-Universität Gießen (JLU) auf die Aufklärung der Grenzflächeneigenschaften zwischen zwei verschiedenen Klassen von Elektrolyten: Polymerelektrolyten und anorganischen Festkörperelektrolyten (und deren jeweiliger Grenzflächen zu Elektrodenmaterialien). Das Konzept von Verbundfestelektrolyten wird als vielversprechend angesehen, um die negativen Aspekte der einzelnen Materialklassen in einer Festkörperbatterie überwinden zu können. Allerdings stellen die inneren Grenzflächen die zentralen Reaktionsräume von elektrochemischen Speichern dar, an denen der Lithiumtransport von einem Material auf ein anderes stattfindet. Ihre Funktion ist oft limitierend für die Leistung der Zelle, aufgrund ihrer elektro-chemo-mechanischen Instabilität. Aus diesem Grund werden Grenzflächen in Lithiumionen-Batterien mit flüssigem Elektrolyt seit längerem intensiv untersucht. Entsprechende grundsätzliche Arbeiten gibt es im Bereich der Feststoffbatterien bisher nur wenige, da die Anwendung von etablierten Analysemethoden durch die Verwendung von Feststoffen limitiert bzw. erschwert wird. Aus diesem Grund hat sich das geplante Teilvorhaben der Analyse und Entwicklung von Feststoffbatteriegrenzflächen mit Verbundelektrolyten bestehend aus Polymerelektrolyt und anorganischem Festelektrolyt zugewandt. Hierzu ist die Synthese von neuen, leistungsfähigen Polymerelektrolyten ebenfalls zentraler Bestandteil des Teilvorhabens an der JLU. Das übergreifende Ziel des Teilvorhabens war es, gemeinsam mit den Verbundpartnern limitierende Grenzflächeneffekte zu identifizieren, quantitativ zu charakterisieren und Lösungen zur Reduzierung der Effekte zu erarbeiten. Aus den Arbeiten wurden die elektro-chemo-mechanischen Teilaspekte zu einem Gesamtbild verknüpft.

2. Voraussetzungen

Die Arbeitsgruppe (AG) von Prof. Jürgen Janek kann auf eine langjährige Erfahrung in der Untersuchung von Festelektrolyten zurückgreifen und gehört zu den international führenden Forschungsgruppen im Bereich der Solid State Ionics. Die Untersuchung von Festelektrolyten als Komponenten in zukünftigen Zelltypen, sowohl als Membran oder auch als Bestandteil

einer Lithium Feststoffbatterie, nimmt seit einiger Zeit einen großen Raum ein. Die Charakterisierung und physikalisch-chemische Beschreibung der elektro-chemo-mechanischen Eigenschaften von inneren Grenzflächen in Festkörperbatterien ist ein zentrales Forschungsthema der AG Janek. Die Arbeitsinhalte dieses Projekts wurden in der Projektzeit von zwei Wissenschaftlern bearbeitet.

3. Planung und Ablauf

Die Nummern der Arbeitspakete entsprechen den AP in der Gesamtvorhabenbeschreibung. Die Balken wurden einem Ampelsystem folgend eingefärbt, um den Arbeitsfortschritt in den jeweiligen Arbeitspaketen zu verdeutlichen, wobei gilt: Grün = Plan erfüllt/erweitert; Gelb = Leichte Verzögerung; Rot = Starke Verzögerung; Lila = Änderung in der Planung

Arbeitsziel	2020	2021	2022	2023
UAP 1.1.4 Alternative Elektrolyte:				
Elektrochemischen und analytischen Messungen				
UAP 3.2 Elektro-chemo-mechanische Analyse der entwickelten Zellkonzepte:				
a Keramische Trägerstruktur				
b Polymere Trägerstruktur				
c Zwischenschicht/Interlayer				

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Der Stand der Wissenschaft und Technik von Festkörperbatterien ist in der Gesamtvorhabenbeschreibung enthalten. Grundsätzlich ist es das langfristige Ziel der internationalen Forschungsanstrengungen, Festkörperbatterien zu entwickeln, deren elektrische Leistungsdaten mit kommerziellen Lithiumionen-Batterien (mit hochentzündlichen flüssigen Flüssigelektrolyten) konkurrieren können. Gleichzeitig sollen Festkörperbatterien nicht, bzw. nur schwer entflammbar sein, so dass sie deutlich sicherer sind, was insbesondere für mobile Anwendungen wichtig ist. Grenzflächen spielen eine zentrale Rolle in der Funktion von Festkörperbatterien, wie in den folgenden Abschnitten dargelegt.

Eines der zentralen Themen des Gesamtprojektvorhabens ist die Entwicklung eines Keramik-Polymer-Verbundelektrolyten für Festkörperbatterien. Dies soll unter anderem auch die industrielle Prozessierbarkeit ermöglichen. Die Grenzfläche Polymerelektrolyt-Keramikelektrolyt ist außerordentlich wichtig, da oftmals sehr feine Strukturen nötig sind, um die erwünschten mechanischen Eigenschaften eines solchen Verbunds zu erzeugen. Darüber hinaus ist die elektro-chemo-mechanische Stabilität des Verbundelektrolyten im Kontakt mit den Elektrodenmaterialien von größter Bedeutung. An diesen Grenzflächen stattfindende Nebenreaktionen verkürzen unweigerlich die Lebensdauer und Leistung der entwickelten Batterien. Aus diesen Gründen ist die Präparation und Charakterisierung der elektro-chemo-mechanischen Eigenschaften von Polymer-Keramik-Grenzflächen und deren Wechselwirkung mit relevanten Elektrodenmaterialien notwendig, um die Entwicklung von Festkörperbatterien voranzutreiben.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Aufgrund der engen Zusammenarbeit mit den Projektpartnern aus Taiwan und Deutschland konnte das Projekt sehr erfolgreich abgeschlossen werden. Die breit aufgestellten Analyse-

methoden der AG Janek ermöglichten einen aktiven Beitrag zu einigen anderen Arbeitspaketen des Projektes. Weiterhin konnten schnell und flexibel neuartige Batteriematerialien getestet werden, welche von anderen Arbeitsgruppen synthetisiert wurden.

Sowohl das FZJ IEK-1 als auch die Partner aus Taiwan (NCKU) haben Proben an die JLU geschickt. Aber auch die JLU hat keramische Festelektrolyte an die NCKU geschickt, um die Synthese von Verbundelektrolyten zu ermöglichen. Im Rahmen des BMBF-Folgeprojekts AdamBatt2 wird mit beiden Forschungseinrichtungen zusammengearbeitet und der Proben-austausch fortgeführt. Von besonderer Bedeutung war auch der persönliche Austausch, der über einen Forschungsbesuch an der NCKU Taiwan stattgefunden hat. Die Beziehungen zu den taiwanesischen Projektpartnern konnten durch den mehrwöchigen Besuch in deren Einrichtungen vertieft werden und eine enge Zusammenarbeit etabliert werden.

II. Eingehende Darstellung

Für eine einfachere Darstellung werden die erzielten Ergebnisse nach den Arbeitspaketen geordnet und die entsprechenden AP-Nummern wie in der TVB angegeben.

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

UAP 1.1.4 Alternative Elektrolyte

Im Zuge von UAP 1.1.4 wurde ein neues Modellsystem entwickelt, welches - verglichen mit der Sandwichzelle aus EvaBatt - weiterhin die Analyse der Grenzflächenwiderstände innerhalb einer Zelle zwischen den einzelnen Komponenten sicherstellt, jedoch auch durch die Verwendung von Kathoden-Aktivmaterial eine Zyklisierung und somit zyklen- bzw. ladezustandsabhängige Evaluationen ermöglicht. Der grundlegende Aufbau ist dabei in Abbildung 1 a) dargestellt und lautet $\text{Li}|\text{LLZO}|\text{PEO-LiTFSI}|\text{NCM83}$. Die verwendeten Stoffe sind ausgewählte Referenzmaterialien, mit denen die Funktionsfähigkeit des Modellsystems getestet wurde (siehe UAP 3.4) und eine Vergleichsbasis für spätere Variationen hergestellt werden kann. Der polymerbasierte Festelektrolyt (SPE), sowie das Kathodenaktivmaterial (CAM) kann dabei variiert werden. Einzig die Verwendung des Festelektrolyten LLZO (Aluminium-dotiert, $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) vom Granat-Typ in der keramischen Trägerstruktur ist essenziell, denn das Modellsystem beruht auf der Eigenschaft, ein ideales Interface hinsichtlich der Lithiummetall-Anode auszubilden.

Der Zusammenbau erfolgt schichtweise innerhalb einer Pouch-Zelle, die abschließend mit Unterdruck versiegelt wird. Aufgrund der Schichtstruktur kann eine Referenzelektrode, bestehend aus einem mit isolierendem Polyester beschichteten Gold-Draht, in die Zelle eingearbeitet werden. Nur die Spitze der Referenzelektrode wird mittels thermischer Behandlung von der Isolationsschicht befreit und mittels in-situ Lithiierung funktionalisiert. So kann sichergestellt werden, dass sich die Referenzelektrode mittig in der Zelle anordnet und ein möglicher Einfluss auf die Zelleigenschaften minimiert bzw. ausgeschlossen werden kann. Folglich entsteht eine 3-Elektroden-Anordnung. Mit dem Unterdruck-Versiegeln kann der Druck innerhalb der Pouch-Zelle variabel eingestellt werden. Folglich ergibt sich die auf das Zellsystem wirkende Kraft aus dem Vergleich zum Umgebungsdruck.

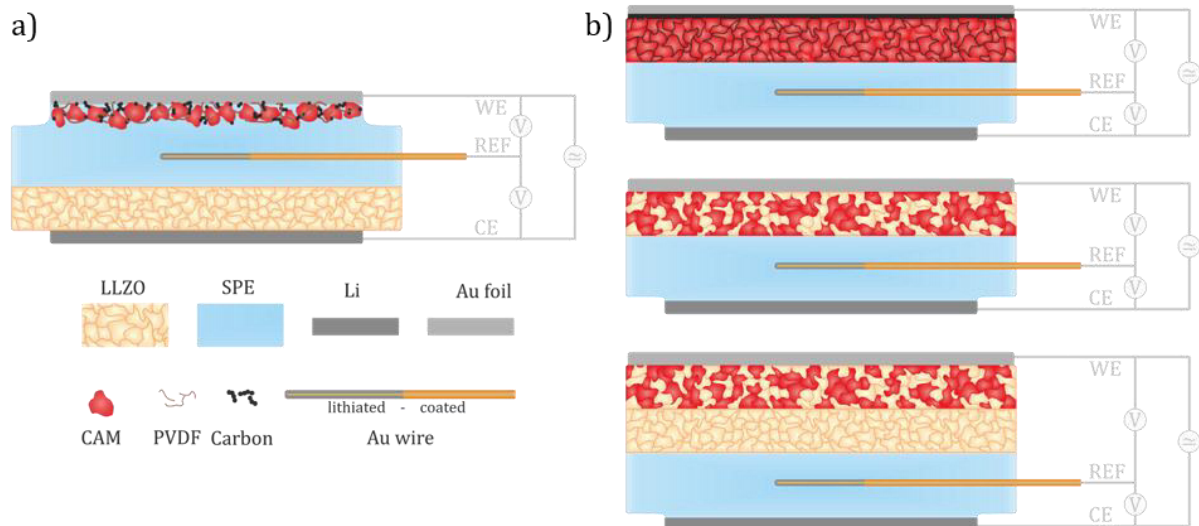


Abbildung 1: Schematische Darstellungen der im Projekt entwickelten Modellsysteme zur systematischen Analyse der Grenzflächenwiderstände bei gleichzeitiger Zellzyklisierung: a) spiegelt das Grundprinzip des Modellsystems wider, wobei als Referenzmaterialien LLZO, PEO-LiTFSI (als SPE) und einkristallines NCM83 (als CAM) ausgewählt wurden. b) zeigt die Abwandlungen des Modellsystems, welche im Zuge der Zusammenarbeit mit der AG Guillon geplant wurden. Als CAM wird hierbei standardmäßig LCO verwendet.

Der Granat-Typ Festelektrolyt LLZO ($\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) wurde vor allem aufgrund seiner vielversprechenden Eigenschaft ausgewählt, eine stabile und widerstandsfreie Grenzfläche zur reinen Lithiummetall-Anode auszubilden, was Krauskopf et al. in seiner Arbeit durch eine isostatische Hochdruckpräparation erreichen konnte. [1] Für diese Präparation der Al-LLZO Tabletten muss das Ausgangsmaterial gepresst und anschließend bei hohen Temperaturen im Bereich von 1200 bis 1280 °C unter Sauerstoffgasfluss gesintert werden. Für diesen Herstellungsprozess ist ein spezieller Röhrenofen in der AG Janek vorhanden. Die Präparation der Lithium-Anode wurde ebenfalls aus dieser Arbeit übernommen (siehe Abbildung 2 a)).

Das LLZO-Pulver wurde kommerziell von MSE Supplies LLC erworben, was verschiedene Vorteile mit sich bringen sollte. Zunächst ist die allgemeine Verfügbarkeit - auch für eine mögliche spätere anwendungsbezogene Nutzung der Forschungsergebnisse - gewährleistet. Ebenfalls sollten die Skalierung der Herstellung und die Reproduzierbarkeit im Vergleich zu einer im Labormaßstab erfolgten Synthese verbessert sein. Unter Verwendung des kommerziell erworbenen Materials konnten die Sinterparameter zu Projektbeginn so angepasst werden, dass vergleichbare Ergebnisse zu Krauskopf et al. erhalten wurden. [1] So wurde ein vernachlässigbarer Widerstand an der Grenzfläche zwischen Lithiummetall und LLZO nach der Hochdruckpräparation festgestellt (siehe Abbildung 2 b)). Mit Hilfe dieser Eigenschaft kann innerhalb des Modellsystems jeglicher Grenzflächenbeitrag der Impedanzmessungen zwischen Anode und Referenzelektrode auf die Grenzfläche zwischen Polymer und LLZO zurückgeführt werden. Einzig sind die Korn- und Korngrenz Widerstände des LLZO innerhalb der symmetrischen Zelle $\text{Li}|\text{LLZO}|\text{Li}$ festzustellen. Unter Berücksichtigung der Zellkonstante ergibt sich eine Gesamtleitfähigkeit von $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Zusätzlich konnten die Aktivierungsenergien der einzelnen Widerstände mittels Arrhenius-Messungen bestimmt werden (siehe Abbildung 2 c)).

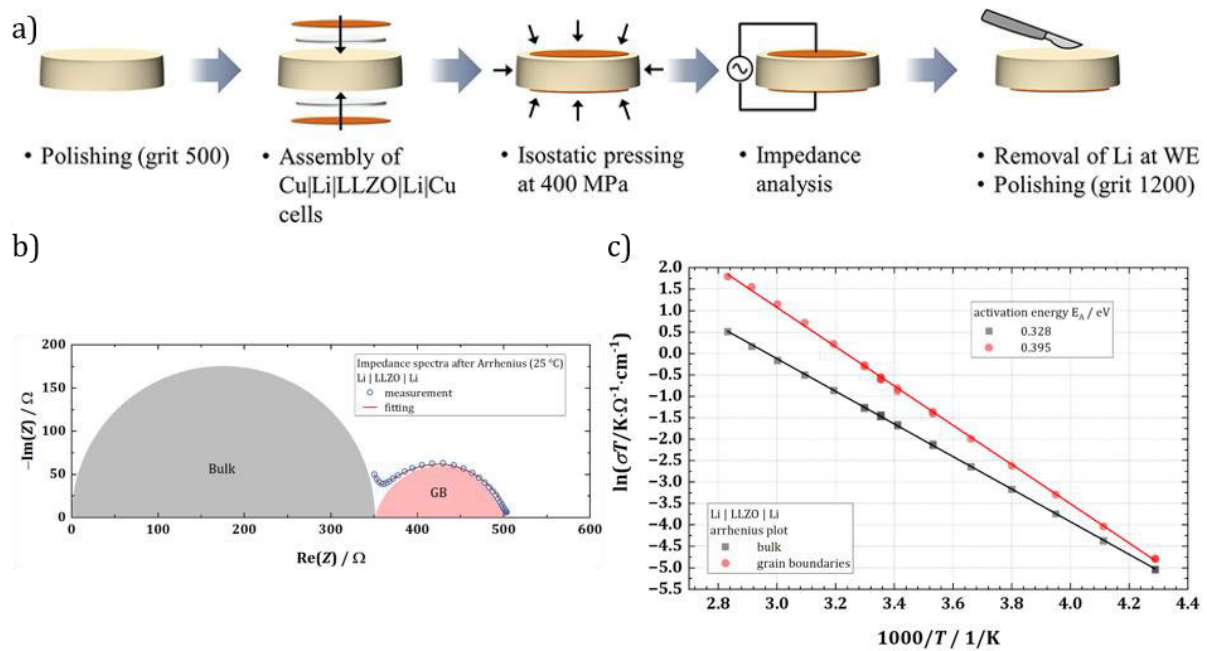


Abbildung 2: Darstellung des Präparationsablauf (a) und der temperaturabhängigen Impedanzanalysen der gesinterten LLZO-Pellets aus dem kommerziell erworbenen Pulver (b und c). Das Präparationschema in a) ist aus der Arbeit von Krauskopf et al. übernommen worden. [1] b) zeigt die einzelnen Widerstandbeiträge der Impedanzanalyse des symmetrischen Zellsystems Li|LLZO|Li bei 25 °C, die in c) in einer Arrhenius-Auftragung für die verschiedenen Temperaturen aufgeführt sind.

Als Referenz eines festen Polymerelektrolyten wurde das System PEO-LiTFSI ausgewählt, da es eines der meistuntersuchten Systeme in der Polymerliteratur bezüglich Feststoffbatterien (SSB) ist und bei ausreichend großem Molgewicht M_v – in unserem Fall 8 Millionen $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ – flexible, aber stabile Filmeigenschaften aufweist. Die Herstellung der Filme ist nach der Arbeit von Simon et al. ausgeführt worden. [2] Somit eignen sich die PEO-LiTFSI-Filme hervorragend für die Schichtstruktur des Modellsystems und dienen als Anhaltspunkt für die Entwicklung weiterer SPE.

Die Kathode ist mittels „tape casting“ hergestellt worden und beinhaltet einkristallines NCM83 ($\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$) als Aktivmaterial. Zusätzlich finden PVDF und Kohlenstoff als Binder, sowie elektronisches Leitadditiv Verwendung bei der Präparation. Das nickelreiche Hochspannungs-Aktivmaterial ist für die Anwendung in SSB, aufgrund dessen hohen Kapazität und Zyklenstabilität, vielversprechend. Zusätzlich kann durch die einkristalline Struktur des CAM das sogenannte „cracking“, was auch schon im EvaBatt-Projekt untersucht und thematisiert wurde, größtenteils unterdrückt werden. Dadurch können chemo-mechanische Effekte während des Zyklierens verringert werden und die Analysen auf elektrochemische Reaktionen eingegrenzt werden. Auch bei der Wahl des NCM83 wurde aus den gleichen Gründen wie schon für das LLZO auf kommerziell verfügbares Material zurückgegriffen.

Allerdings hat sich gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit durch die Verwendung des kommerziell erworbenen LLZO-Pulvers nicht gegeben ist. So müssen mindestens zwischen verschiedenen Ansätzen des Herstellers Anpassungen der Herstellungs-/Sinterparameter vorgenommen werden. Aber es sind auch Verunreinigungen mit der tetragonalen Phase des LLZO fest-

gestellt worden, die eine Nutzung des Materials komplett verhinderten. Diese Problemstellungen traten auf, als auch der verwendete Röhrenofen durch einen technischen Defekt ausgefallen ist. Die Reparatur und Inbetriebnahme waren infolgedessen nach einiger Zeit zwar wieder möglich, jedoch ist dadurch eine zielgerichtete Aufspaltung der einzelnen Effekte nicht trivial gewesen. Zudem wurde eine große Empfindlichkeit des Sinterprozesses durch äußere Einflüsse beobachtet. Beispielsweise ist eine exakte Positionierung der Probe in der Reaktionsröhre von Nöten. Nach der Reparatur war die Position nicht optimiert und es wurden ungleichmäßige Sinterergebnisse der Tabletten beobachtet, was durch wiederholtes Nachjustieren und Prüfen der Ergebnisse behoben werden konnte.

Viel schwerwiegender ist allerdings die Beobachtung, dass die Ausbildung einer wohl definierten Grenzfläche zwischen dem Al-LLZO und dem Lithiummetall nicht mehr möglich war (siehe Abbildung 3). Um auszuschließen, dass sich durch die Reparatur die Sinterparameter leicht verändert haben, wurden unterschiedliche Sintertemperaturen und Zeiten getestet. Die Auswertung mittels Impedanzspektroskopie der symmetrischen Zellen Li|Al-LLZO|Li ist in Abbildung 3 a) dargestellt. Dabei ist für alle Parameter ein niederfrequenter Prozess sichtbar, dessen Widerstand zwischen 1000 und 9000 Ohm variiert. Dieser Prozess kann der Grenzfläche zwischen Lithiummetall und dem Al-LLZO zugeordnet werden. Dafür ist ein Vergleich zwischen dem Ansatz mit dem geringsten Gesamtwiderstand mit einer Tablette, welche vor der Reparatur hergestellt wurde, nötig (siehe Abbildung 3 b)).

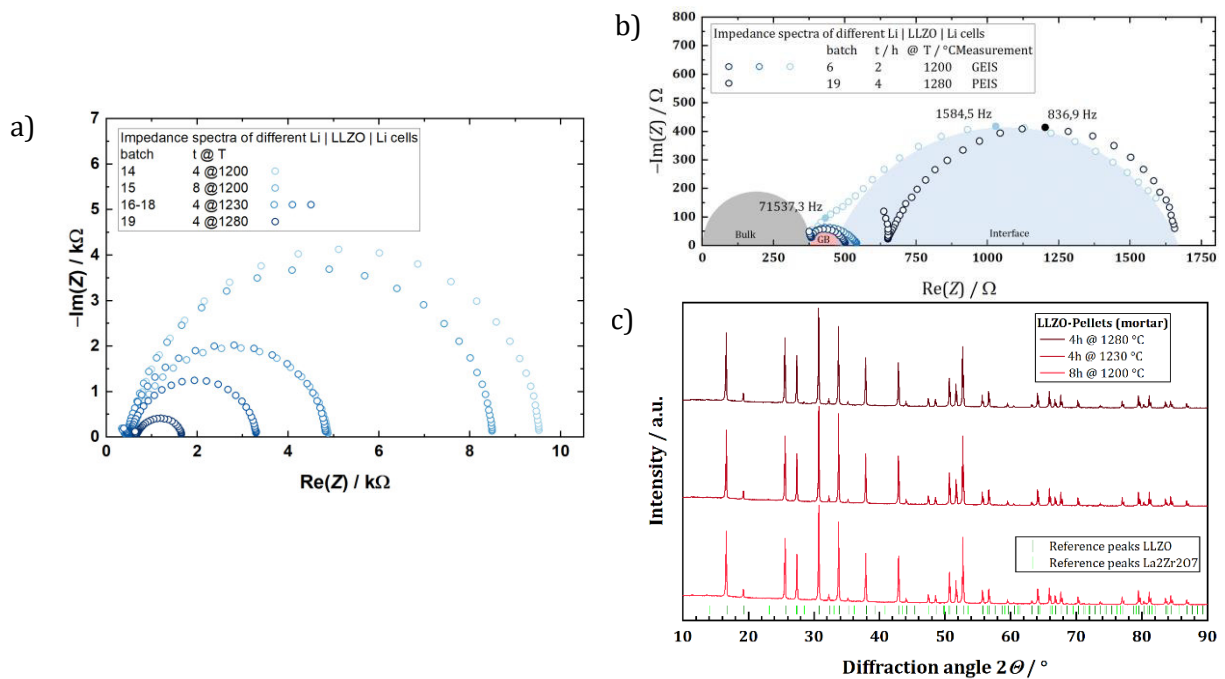


Abbildung 3: Impedanzanalysen der gesinterten Al-LLZO-Pellets verschiedener Ansätze aus dem kommerziell erworbenen Pulver (a und b), sowie eine Auswahl an Röntgendiffraktogrammen einiger dieser Pellets (c). a) Widerstandsbeiträge der Impedanzanalyse des symmetrischen Zellsystems Li|LLZO|Li bei 25 °C, nachdem der Ofen repariert wurde. b) Vergleich zwischen dem Pellet mit dem geringsten Widerstand mit einem idealen Pellet vor der Reparatur. Die Diffraktogramme (c) können mit den Referenzdaten von LLZO und dessen möglichem Zersetzungsprodukt verglichen werden.

Die zuvor nahezu reversible Grenzfläche erzeugte in dem älteren Ansatz keinen Beitrag und erst nach einer GEIS-Messung mit konstantem Stripping von 14 h mit 100 mA/cm² wird eine Grenzfläche mit ähnlich großem Widerstand wie in dem neuen Ansatz erreicht. In diesem Fall können die Frequenzen der Prozesse verglichen werden und bestätigen somit die Annahme, dass es sich bei diesem Prozess um den Grenzflächenbeitrag zwischen Lithiummetall und Al-LLZO handelt. Erkennbar ist, dass dieser Beitrag umso geringer wird, je größer die Sinterzeit bzw. Temperatur ist. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur ist allerdings nicht möglich, da ansonsten eine Zersetzung des Al-LLZO einsetzt. Die Phasenreinheit der einzelnen Tabletten bei den unterschiedlichen Sintertemperaturen kann mittels der Diffraktogramme in Abbildung 3 c) überprüft werden. Dazu sind die Referenzen des LLZO und des Zersetzungsproduktes La₂Zr₂O₇ eingefügt. Die veränderte Eignung zur Ausbildung einer reversiblen Grenzfläche ist somit auch nicht auf Degradation des Materials zurückzuführen.

Aufgrund dessen wurde eine ebenfalls im Granat-Typ vorliegende Modifikation des LLZO getestet und auf eine Tantal-Dotierung zurückgegriffen. Hierbei konnten ähnliche Zusammenhänge festgestellt werden. Zunächst war es mit einem Ansatz des Herstellers wieder möglich eine erneute Bildung der nahezu reversiblen Grenzfläche zwischen Ta-LLZO und Lithiummetall zu erreichen. Ein Wechsel des Ansatzes zeigte aber ebenfalls veränderte Eigenschaften und verhinderte die Anwendung der Pellets im Modellsystem.

Erst durch eine detaillierte Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme konnte die tetragonale Phase des LLZO als Phasenunreinheit festgestellt werden und als Ursache für diese wechselnden Eigenschaften herangezogen werden. Folglich konnten keine Analysen über die Referenzmaterialien bezüglich des Modellsystems im Berichtszeitraum vorgenommen werden, da der Fokus auf der Lösung des Problems bezüglich des Grenzflächenwiderstands lag. Nichtsdestotrotz kann das Modellsystem in der Zukunft Anwendung finden, wenn auf eine reproduzierbare Synthese im Labormaßstab zurückgegriffen wird.

UAP 3.4 Elektro-chemo-mechanische Analyse der entwickelten Zellkonzepte

Das in UAP 1.1.4 entwickelte Modellsystem wurde mit den dort beschriebenen Materialien erfolgreich bei 80 °C zyklisiert (siehe Abbildung 4). Dabei wurde während der Zyklisierung bei 3,77 V nach einer 3-stündigen chronoamperometrischen Messung zur Gleichgewichtseinstellung eine Impedanzmessung durchgeführt, um die Entwicklung der Grenzflächenwiderstände zu beobachten. Die Impedanzbeiträge konnten mittels der Referenzelektrode zugeordnet werden (siehe Abbildung 5).

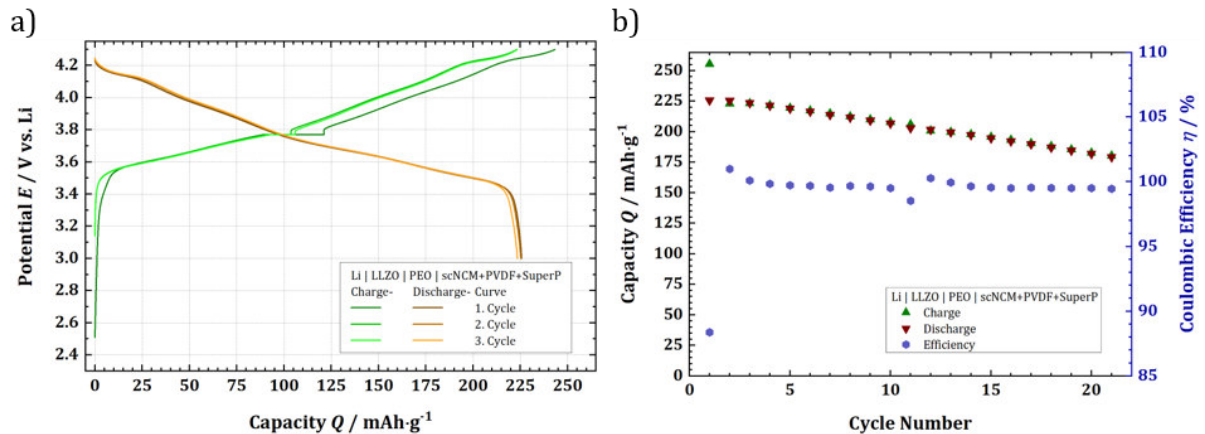


Abbildung 4: Elektrochemische Daten des zyklisierten Modellsystems mit den ausgewählten Referenzmaterialien aus Abbildung 1 a). In a) sind die Spannungsprofile der ersten drei Lade- und Entladezyklen visualisiert. Hierbei ist die Unterbrechung zur Impedanzanalyse bei 3,77 V als horizontale Linie erkennbar. In b) sind die Kapazitäten des Lade- und Entladezyklus, sowie die Coulomb-Effizienz gegen die Zyklenzahl aufgetragen.

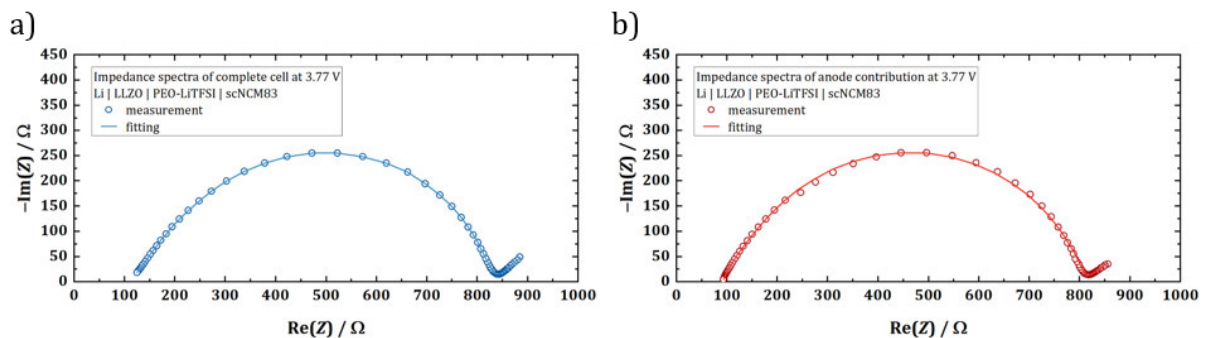


Abbildung 5: Impedanzspektren des Modellsystems im 1. Ladezyklus bei 3,77 V aufgeteilt in das Spektrum der gesamten Zelle $\text{Li}|\text{LLZO}|\text{PEO-LiTFSI}|\text{scNCM83}$ (a) und den durch die Referenzelektrode separierten Anoden-Anteil zwischen $\text{Li}|\text{LLZO}|\text{PEO-LiTFSI}$ (b).

Aufgrund des hohen Zellwiderstands konnte nur eine Effizienz von 80 % nach 20 Zyklen erreicht werden. Nichtsdestotrotz zeigen diese Daten die Funktionalität des Modellsystems. Bei genauerer Betrachtung des Zellwiderstandes und dessen Aufteilung kann vor allem der Anode|Elektrolyt-Anteil als limitierender Faktor erkannt werden. Unter der Annahme eines vernachlässigbaren Grenzflächenwiderstandes zwischen Li und LLZO kann der Grenzflächenwiderstand zwischen LLZO und PEO-LiTFSI bei 3,77 V und 80 °C im ersten Ladezyklus auf etwa $650 \Omega\cdot\text{cm}^2$ bestimmt werden. Eine Verringerung dieses Widerstandes ist essentiell für

eine verbesserte Zellperformance. Durch eine systematische Anpassung oder Variation des SPE kann dieser optimiert werden, was durch die eigene Synthese verschiedener Polymere und die Polymere der taiwanesischen Projektpartner angestrebt wurde, allerdings nicht mehr getestet werden konnte.

Ein weiterer Punkt in der Grenzflächenanalyse ist die zyklenabhängige Impedanzentwicklung. Bevor die Ansatzvariation des LLZO zu den zuvor beschriebenen Problemen führte, konnte noch eine Zelle des Modellsystems aus UAP 1.1.4 mit den zuvor genannten Referenzmaterialien zyklisiert und analysiert werden (siehe Abbildung 6). Dabei sind in Abbildung 6 a) die Impedanzspektren der gesamten Zelle zyklenabhängig dargestellt. Die Impedanzmessung erfolgte wieder jeweils im Ladeschritt bei 3,77 V, wobei vor jeder Messung für 3 h eine chronoamperometrische Messung zur Gleichgewichtseinstellung durchgeführt wurde. Die gesamte Zelle war unter Vakuum in einer Pouch-Zelle verbaut und bei 80 °C zyklisiert worden. Eindeutig zu erkennen ist, dass der Gesamtwiderstand zunächst abnimmt und ab dem 15. Zyklus wieder ansteigt. Zusätzlich ist eine Veränderung der Prozesse zu erkennen, da sich ab dem 15. Zyklus zwei getrennte Halbkreise entwickeln. Allerdings ist eine Überlagerung dieser in den vorherigen Zyklen ebenfalls möglich. Werden die getrennten Beiträge des Modellsystems mit dem Gesamtwiderstand verglichen (Anoden-Anteil in Abbildung 6 b) und Kathoden-Anteil in c)), wird deutlich, dass der Anoden-Anteil zunächst dominiert. Somit ist es ersichtlich, dass auch hierbei der gleiche Trend im Zyklusverlauf erkennbar ist. Für die Kathode ist hingegen ein stetig ansteigender Widerstand zu erkennen, wobei ebenfalls mindestens zwei getrennte Prozesse sichtbar sind. Dieser Zusammenhang entspricht dem in der Literatur bereits beschriebenen. [3] Anzumerken ist, dass für den Kathoden-Anteil aufgrund der großen Diskrepanz zum Anoden-Anteil zunächst Messprobleme in den Impedanzspektren auftreten. Diese können nur über weitere Messungen überwunden werden, die zu diesem Zeitpunkt nicht durchgeführt werden konnten. Ebenfalls ist für eine genauere und weiterführende Analyse dieser Prozesse eine Reproduktion nötig, was durch das Fehlen der passenden LLZO-Tablatten nicht möglich war.

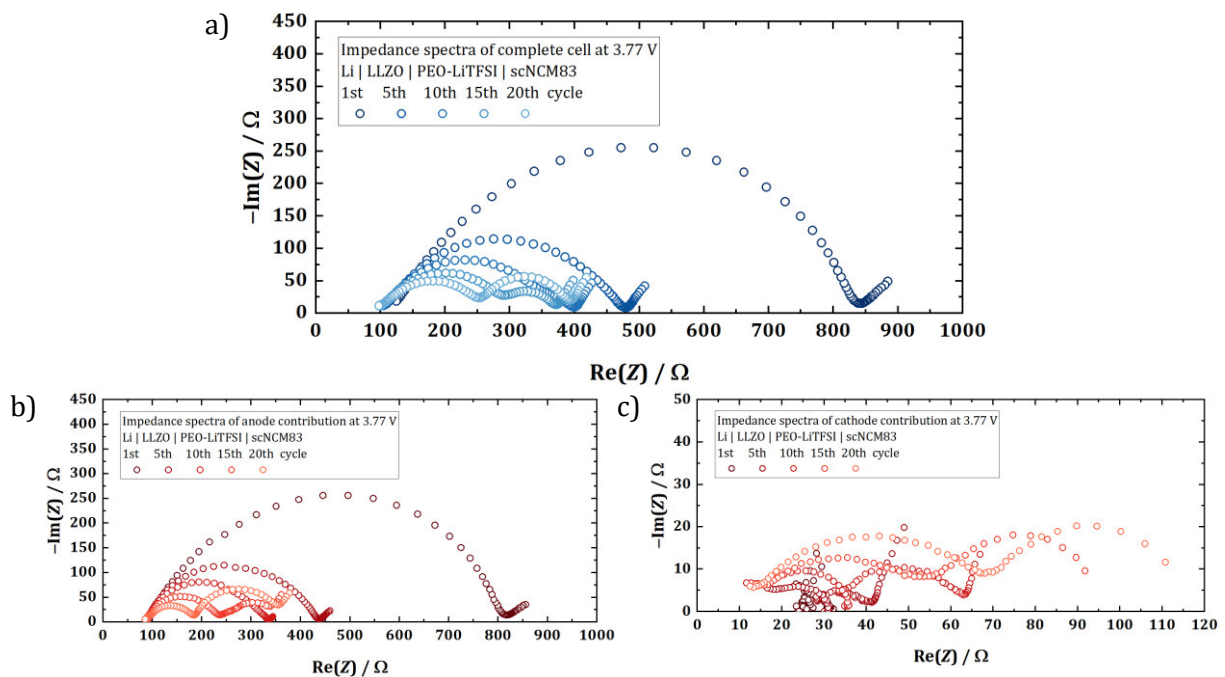


Abbildung 6: Zyklusabhängige Impedanzspektren des Modellsystems jeweils im Ladezyklus bei 3,77 V aufgeteilt in das Spektrum der gesamten Zelle Li|LLZO|PEO-LiTFSI|scNCM83 (a) und die durch die Referenzelektrode separierten Anoden- (b) und Kathoden-Anteile (c) zwischen Li|LLZO|PEO-LiTFSI bzw. PEO-LiTFSI|scNCM83.

Das Modellsystem kann auch in Zukunft an die drei entwickelten Zellkonzepte (a) keramische Trägerstruktur, b) polymere Trägerstruktur und c) Zwischenschicht/Interlayer) des AdamBatt-Projektes angepasst werden, wobei ebenfalls eine reine Polymerzelle mittels 3-Elektroden-Aufbau analysiert werden kann (siehe Abbildung 1 b)).

- a) Bezogen auf die keramische Trägerstruktur wurden LLZO/LCO Kathoden-Komposite von der AG Guillon (FZJ) erhalten. Diese wurden zunächst mittels REM und EDX untersucht. Einzelne LLZO-Körner sind mit dem bloßen Auge schon als hellere Stellen in den ansonsten schwarzen Pellets sichtbar (siehe Abbildung 7 a)). Diese Ungleichverteilung konnte mittels REM bzw. EDX bestätigt werden, wobei die Co- und La-Signale als charakteristisch, sowie beispielhaft für die beiden Bestandteile LCO und LLZO angesehen werden können (siehe Abbildung 7 b)-d)). Eine komplementäre Aufteilung der Stoffe ist in dem Ausschnitt der Bruchkante erkennbar, sodass die Bereiche mit einer geringen Co-Signalstärke automatisch Bereiche sind, in denen vermehrt Lanthan detektiert werden kann und umgekehrt. Folglich sind die Komposit-Pellets für eine Anwendung noch zu grobkörnig, sodass eine Optimierung von deren Herstellung angestrebt wurde.

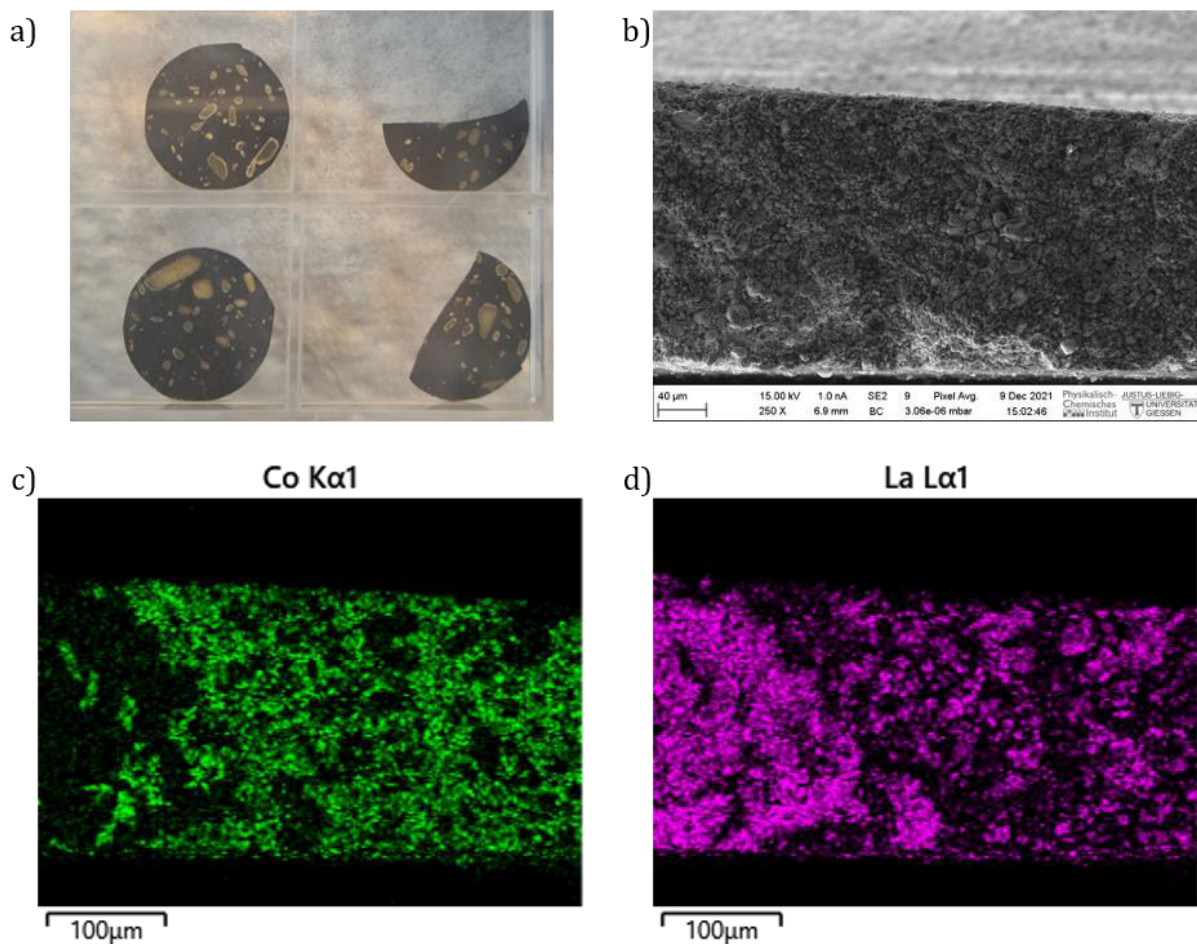


Abbildung 7: a) Photographie der zunächst von der AG Guillon erhaltenen LLZO/LCO Komposit-Kathoden. b) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Bruchkantenquerschnitts dieser Pellets. c) und d) Beispielhaft ausgewählte Signale (Cobalt und Lanthan-Signal) der energiedispersen Röntgenspektroskopie (EDX) des zuvor in b) dargestellten Querschnitts.

Weiterhin wurde die vertiefte Zusammenarbeit vorbereitet und das Modellsystem für eine systematische Evaluierung der Grenzflächenwiderstände angepasst (siehe Abbildung 1 b)). Je nach Art der keramischen Trägerstruktur (reiner Festelektrolyt, reine Kathode, Kathoden-Komposit oder Halbzellen) wird die Schichtstruktur des Modellsystems variiert, jedoch können aus der systematischen Anwendung und Auswertung all dieser Variationen die Grenzflächenwiderstände zwischen den einzelnen Komponenten herausgearbeitet werden. So kann zunächst das Verhalten des reinen LLZO, welches hierbei allerdings mit Tantal dotiert ist, im Modellsystem analysiert und verglichen werden. Mit einer reinen LCO-Kathode kann der Grenzflächenwiderstand zwischen Polymer und LCO bestimmt werden, ehe die Kathoden-Komposite LLZO/LCO oder die Halbzellen LLZO|LLZO/LCO als abschließende Systeme analysiert werden können. Durch die Verzögerung in der Analyse des grundständigen Modellsystems, konnte auch für die Abwandlungen des Systems keine weiteren Messungen durchgeführt werden.

- b) Das zweite Zellkonzept bezieht sich auf die polymere Trägerstruktur. Im Zuge dessen wurde eine als Separator fungierende Polymerstruktur von Prof. Tsao (NCKU) bereitgestellt. Dieser Separator basiert auf der Polymerfaser PAN, wobei eine Oberflächenmodifikation und Funktionalisierung mittels lithierter Carboxyl-Gruppen stattgefunden hat. Dank dieser Trägerstruktur wird der Einsatz von nicht filmbildenden Polymeren innerhalb des entwickelten Modellsystems ermöglicht. Beispielsweise kann das PEO-LiTFSI System auch mit deutlich geringerem Molgewicht verwendet werden, da die Filmeigenschaften durch diese Reduzierung zwar verloren gehen, allerdings die Leitfähigkeit durch die Kürzeren Polymerketten deutlich verbessert wird.

Zusätzlich wurde eine Polymer-Trägerstruktur bzw. Matrix synthetisiert, sodass diese mit Weichmacher und Leitsalz versetzt und analysiert werden kann. Basierend auf der Arbeit von Langevin et al. wurde PEGMEA (Poly-(ethylenglykol)-methylether-acrylat) als Ausgangsmonomer für die Polymer-Matrix ausgewählt. [4] Der dazugehörige Vernetzer ist PEGDA (Poly-(ethylenglykol)-diacrylat), und die Polymerisation wird mittels UV-Licht und UV-Einleiter gestartet. Langevin et al. erzeugten ein wasserbasiertes System. Aus diesem Grund wurde für unsere Anwendung als Weichmacher Tetra-Glyme (Tetraethylenglykol-Dimethylether) verwendet, sodass das System wasserfrei und in Kombination mit unseren Materialien verwendet werden kann. Die Grundlage für die Wahl des Weichmachers ist die Arbeit von Zhang et al., in der gezeigt wird, dass ein Tetra-Glyme-Molekül ein Li-Ion des verwendeten LiTFSI solvatisieren kann. [5] Durch die Wahl dieser Monomere für die Polymerisation entsteht eine vernetzte Polymermatrix mit PEO-ähnlichen Seitenketten, die ähnlich zu dem reinen PEO über ihre Beweglichkeit und EO-Gruppen einen Li-Ionen-Transport ermöglichen können. Durch die Zugabe des Weichmachers wird ein Polymer vom Gel-Typ erhalten (PEGMEAcg), dessen Struktur in Abbildung 8 a) schematisch dargestellt ist. In den Teilen b) und c) ist der Film in der PTFE-Reaktionsschale und als freistehender Film dargestellt. Die Eigenschaft als selbsttragender Film ist essenziell für die Verwendung im Modellsystem, da dieses auf einer Schichtstruktur basiert. Davor wird das PEGMEAcg jedoch als reiner Festelektrolyt charakterisiert.

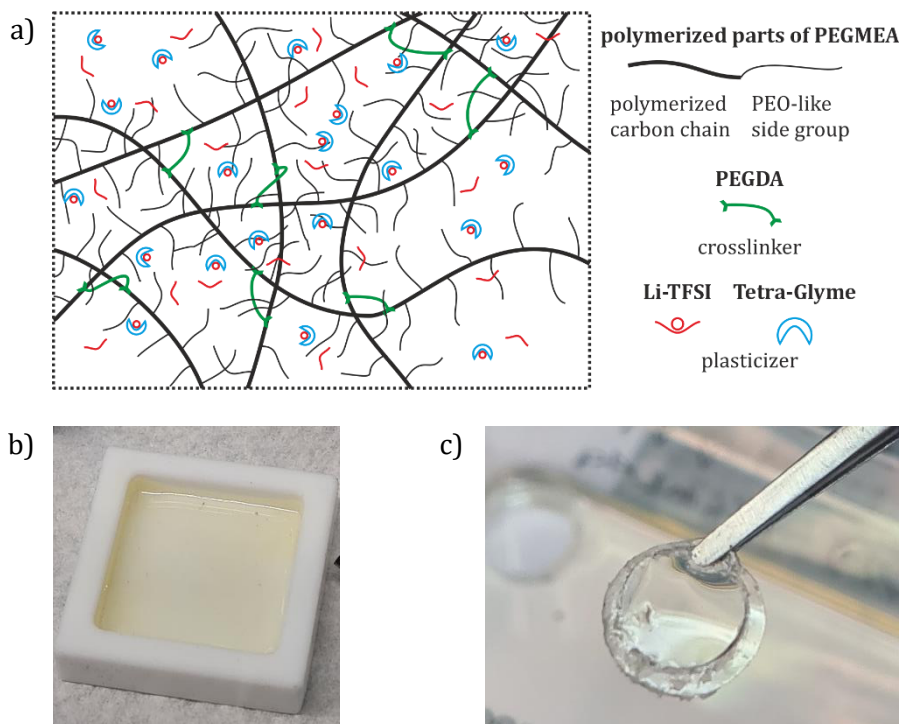


Abbildung 8: a) Schematische Darstellung des synthetisierten Gel-Polymers, bestehend aus Polymer-Matrix und Weichmacher. b) Fotografien des hergestellten Polymeren in einer PTFE-Schale und c) als freistehender Film.

Für die Herstellung des PEGMEA_{cg} ist eine Variation des Massenverhältnisses zwischen Polymer-Matrix und Weichmacher möglich, um die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften im Zusammenspiel zu testen bzw. zu optimieren. Dafür wurde eine Massenverhältnisvariation zwischen 50 und 70 % bezüglich des Weichmachers und folglich zwischen 50 und 30% der Polymer-Matrix vorgenommen. Als erstes wurde die Reaktion auf Vollständigkeit überprüft, indem der Grad der Vernetzung der Polymer-Matrix bestimmt wurde. Dabei wird der Weichmacher mit Wasser in einer Zentrifuge herausgewaschen und die Polymer-Matrix anschließend getrocknet. Das restliche Gewicht muss im Idealfall dem prozentualen Anteil der zuvor eingewogenen PEGMEA_{cg} Masse entsprechen. Für alle Zusammensetzungen konnten Vernetzungsgrade von 93 bis 97 % erreicht werden, sodass die Reaktion als erfolgreich angesehen werden kann. Ein weiterer Punkt, welcher im Umgang mit Polymer-Filmen nicht immer einfach zu realisieren ist, ist die Bestimmung der Dicke, da diese für die elektrochemische Charakterisierung entscheidend ist. Je nach der mechanischen Stabilität sind herkömmliche mechanische Dickenbestimmungen nicht möglich. Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine neue Methode ohne mechanische Beanspruchung des Films entwickelt. Ein 3D-Konfokal-Mikroskop wurde in der Nutzung so weit umfunktioniert, dass auf die Oberfläche des Polymer-Films und des Probenhalters fokussiert wird und ein lineares Höhenprofil über die generierte 3D-Aufnahme gelegt werden kann. Dieses Höhenprofil enthält folglich die Höhe des Polymer-Films.

Mit dieser Technik wird die elektrochemische Analyse ermöglicht und als erste Charakterisierung wurden symmetrische Zellen mit blockierenden Elektroden verwendet, um die ionische Eigenleitfähigkeit des PEGMEA_{cg} und deren Aktivierungsenergie zu bestimmen (siehe Abbildung 9). Dabei ist in Abbildung 9 a) das Temperaturprofil abgebildet, welches für die Messung verwendet wurde. Die roten Punkte markieren die

Zeiten, zu denen Impedanz-Spektren der Zelle gemessen werden. Das zur Auswertung verwendete Fit-Modell ist ebenfalls abgebildet. Beispielhaft sind Impedanz-Spektren bei 25 °C vor und nach dem Temperaturprofil, sowie bei 80 °C in Abbildung 9 b) bis d) aufgeführt. Als Fitgerade ist dabei das Constant-Phase-Element des Fit-Modells ebenfalls abgebildet.

Die Auswertung der erhaltenen Daten ist in Abbildung 9 e) in einer Arrhenius-Darstellung aufgeführt. Dabei sind die drei unterschiedlichen Zusammensetzungen des PEG-MEAcg farblich separiert dargestellt, wobei die erste Zahl der Legende den prozentualen Anteil des Weichmachers widerspiegelt. Die ermittelten Aktivierungsenergien und die ionischen Eigenleitfähigkeiten sind in Tabelle 1 aufgelistet. Dabei ist ersichtlich, dass mit steigendem Weichmacher-Anteil die ionische Leitfähigkeit steigt und die Aktivierungsenergie sinkt. Die mechanischen Eigenschaften, bezogen auf die Handhabung der Filme, weisen den entgegengesetzten Trend auf, was zu erwarten war.

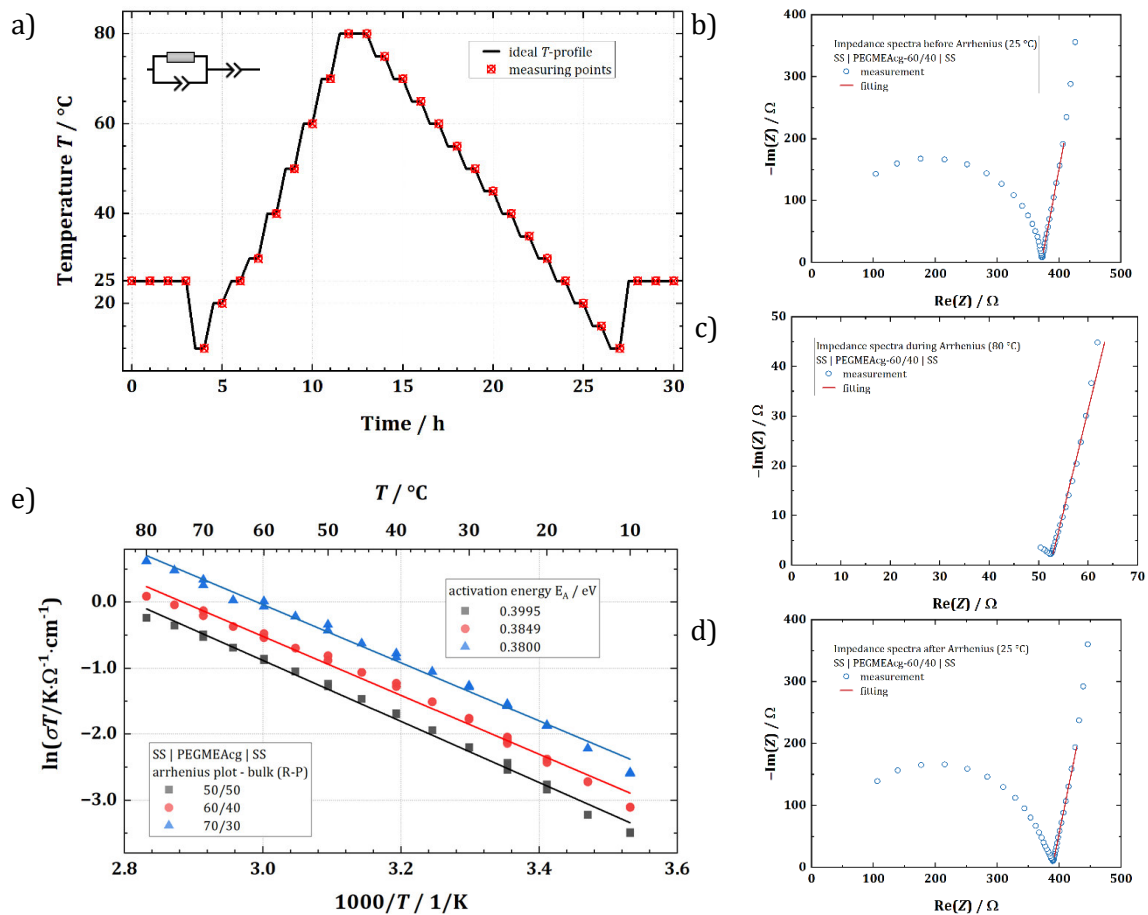


Abbildung 9: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen des Gel-Polymers mit unterschiedlicher Zusammensetzung aus Polymer-Matrix und Weichmacher in einer symmetrischen Zelle SS|PEGMEAcg|SS. a) Darstellung des Temperaturprofils für die temperaturabhängige Messung der ionischen Leitfähigkeit inklusive des verwendeten Fit-Modells für die Impedanzspektren. b) bis d) Impedanzspektren und Fit bei 25 °C vor und nach der Messung, sowie bei 80 °C. e) Arrhenius-Darstellung der Messergebnisse für die unterschiedlichen Zusammensetzungen, sowie die Angabe der Aktivierungsenergien.

Tabelle 1: Auflistung der berechneten Aktivierungsenergie E_A , und Eigenleitfähigkeiten σ bei unterschiedlichen Temperaturen des PEGMEA_{cg} in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Das verwendete Zellsystem ist mit blockierenden Elektroden versehen und lautet SS|PEGMEA_{cg}|SS.

Polymer-Zusammensetzung (Weichmacher/Polymer-Matrix)	E_A / eV	σ @ 25 °C / mS/cm	σ @ 80 °C / mS/cm
PEGMEA _{cg} 70/30	0,3800	0.70	5.25
PEGMEA _{cg} 60/40	0,3849	0.42	3.09
PEGMEA _{cg} 50/50	0,3995	0.27	2.22

Als zweite elektrochemische Charakterisierung des PEGMEA_{cg} wurden symmetrische Zellen mit Lithiummetall hergestellt, und es wurden Zeit- und Temperatur-abhängige Impedanzspektren gemessen (siehe Abbildung 10 und Abbildung 11). Das in Abbildung 10 a) aufgeführte Temperaturprofil weist im Vergleich zu dem Profil für die symmetrischen Zellen mit blockierenden Elektroden nur längere Messzeiten zu Beginn und am Ende bei 25 °C auf. Dadurch soll die zeitabhängige Analyse der Entwicklung der Grenzfläche zwischen Polymer und Lithium gewährleistet werden. In den weiteren Abbildungen b) bis d) sind wieder beispielhaft Impedanzspektren bei 25 °C und 80 °C aufgeführt, wobei das zu verwendende Fit-Modell im Temperaturprofil mit abgebildet ist. In diesen Spektren kann zum einen die Eigenleitfähigkeit des PEGMEA_{cg} aber auch der Grenzflächenbeitrag herausgearbeitet werden.

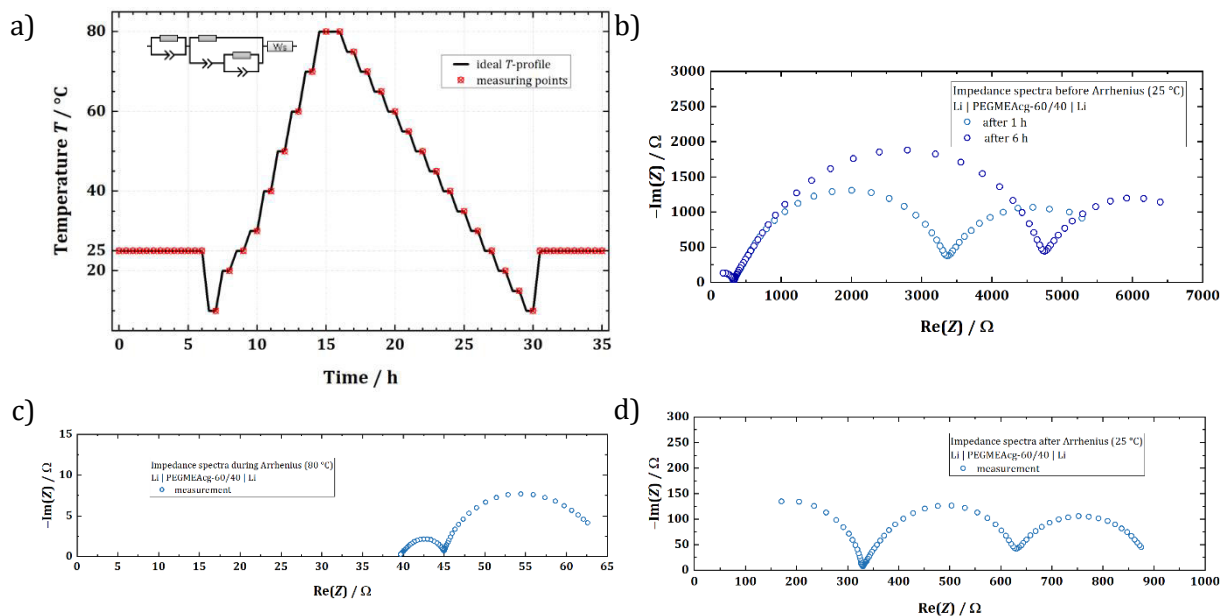


Abbildung 10: a) Temperaturprofil inklusive Fit-Modell, welches für die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen des Gel-Polymers mit unterschiedlicher Zusammensetzung aus Polymer-Matrix und Weichmacher in einer symmetrischen Zelle mit Lithium, verwendet wurde. Impedanzspektren (b) bis d)) und Fit bei 25 °C vor und nach der Messung, sowie bei 80 °C.

In diesem Fall ist auffällig, dass der Grenzflächenwiderstand, unabhängig der Zusammensetzung des PEGMEA_{cg}, in den ersten 6 Stunden bei 25 °C zunimmt, jedoch nach

dem Temperaturprofil deutlich verringert ist (siehe Abbildung 10 b) und d)). Aufgrund dieses Verhaltens ist der ermittelte Grenzflächenwiderstand beispielhaft für das PEGMEA_{60/40} in das Temperaturprofil mit eingearbeitet worden und dessen Entwicklung kann so visualisiert werden (siehe Abbildung 11 a)). Hier wird deutlich, dass eine Grenzflächenveränderung zu Beginn der Messung stattfindet, welche sich logarithmisch in eine Sättigung begibt. Hier kann eine Grenzflächenreaktion im Sinne einer Feststoff-Elektrolyt-Grenzflächen-(FEG)-Bildung geschlussfolgert werden. Durch die Wärmebehandlung, welche durch das Temperaturprofil entsteht, wird allerdings eine Grenzflächenoptimierung vorgenommen, sodass danach ein stabiler und deutlich kleinerer Grenzflächenwiderstand erreicht wird. Hier kann als mögliche Ursache die Kontaktflächenoptimierung durch den Temperatureinfluss und der Änderung der mechanischen Eigenschaften des PEGMEA_{60/40} herangezogen werden. Werden die ermittelten Daten in einem Arrhenius-Plot dargestellt, kann diese Grenzflächenoptimierung beginnend bei ca. 60 °C erkannt werden (siehe Abbildung 11 b)). Die Berechnung der Aktivierungsenergie für den Grenzflächenwiderstand kann folglich nur im Abkühlzyklus bestimmt werden, da im Heizzyklus keine verifizierbare lineare Anpassung möglich ist.

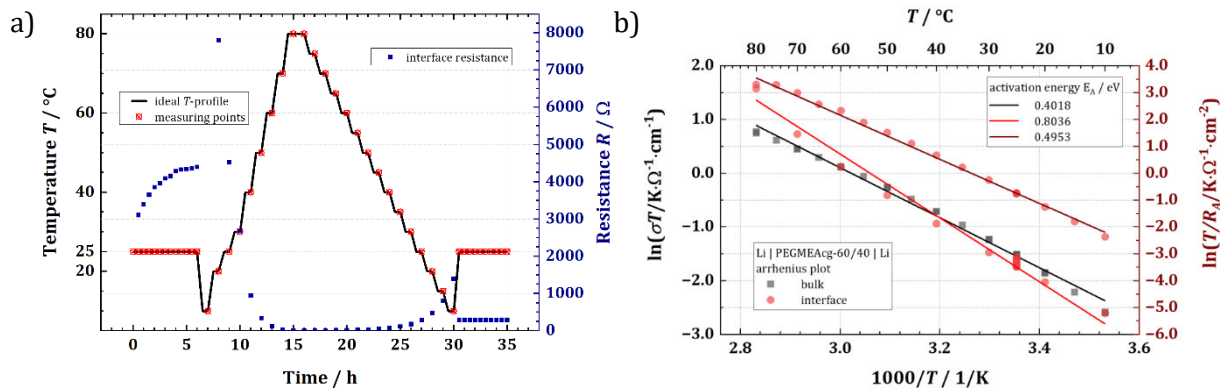


Abbildung 11: a) Darstellung der aus den Impedanzspektren ermittelten Grenzflächenwiderständen in Kombination mit dem verwendeten Temperaturprofil. b) Arrhenius-Auswertung inklusive Aktivierungsenergien der einzelnen Beiträge des Gel-Polymers in der Zusammensetzung 60/40 (Weichmacher/Polymer-Matrix), wobei die Grenzflächenanalyse in Heiz- und Abkühlungszyklen unterteilt sind.

Die Bildung der FEG ist jedoch Zeit- und Temperatur-abhängig und stets voranschreitend, was in Langzeit-Impedanz-Analysen bei 80°C festgestellt werden konnte. Eine Zersetzung der Polymermatrix konnte durch das Auflösen des selbststehenden Polymerfilms beobachtet werden. Um eine erhöhte Stabilität gegenüber Lithiummetall zu erreichen, wurde die Synthese mit PEGMEMA (Poly-(ethylenglykol)-methylether-methacrylat) als Ausgangsmonomer wiederholt. Dadurch wird eine Methylgruppe an die polymerisierte Kohlenstoffkette gehängt, was die Degradation mit Lithiummetall verhindert. Weitere elektrochemische Analysen sind im Projektzeitraum jedoch nicht möglich gewesen.

Allerdings sind diese ersten elektrochemischen Analysen des entwickelten Polymers vielversprechend und eine zukünftige detailliertere Charakterisierung ist sinnvoll. In diesem Zuge können die mechanischen Eigenschaften methodisch verifiziert werden, die Lithium-Ionen-Überföhrungszahl bestimmt werden und reine Polymer-Batterien analysiert werden (siehe Abbildung 1 b)). Im Anschluss ist eine Grenzflächenanalyse

hinsichtlich des entwickelten Modellsystems möglich. Auch ist eine Variation der Polymer-Matrix denkbar, indem als Monomer nicht nur PEGMEA sondern Monomer-Mischungen verwendet werden. Somit können verschiedene Seitengruppen implementiert und ihr Einfluss auf das elektrochemische Verhalten analysiert werden.

Über dieses Polymersystem hinaus wurde eine Kooperation mit der AG Teng (NCKU) angestrebt, welche durch den Mitarbeiterbesuch seitens der JLU an der NCKU Tainan initiiert wurde. Während des Aufenthalts wurde die Synthese und Präparation eines vielversprechenden Polymersystems (IPNE; interpenetrating O- and F-containing polymer network) erlernt. [6] Das Polymer besteht dabei aus zwei miteinander kombinierten Polymerelektrolyten. Zum einen wird ein vernetztes System aus P(PO-EO-PO) (Polypropylenglykol-block-polyethylenglykol-block-polypropylenglykol) und POSS (Polyhedral oligomeric silsesquioxane) hergestellt und mit PVDF-HFP (Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)) kombiniert. Als Leitsalz wird LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imid) verwendet. Das Polymer-System zeichnet sich durch eine hohe ionische Leitfähigkeit von 0,8 mS/cm bei Raumtemperatur aus. Weiterhin konnte in der Arbeit von Nguyen et al. eine Stabilität gegenüber Lithiummetall festgestellt, die erste vielversprechende Anwendungen in Feststoffbatterien ermöglicht.

Zunächst war angestrebt über Untersuchung der elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften den Einfluss verschiedener anorganischer Füllstoffe zu untersuchen. Jedoch konnte an der JLU im Zuge der Adaption der Synthese- und Präparationsparameter eine signifikante Abhängigkeit zwischen ionischer Gesamtleitfähigkeit und Lösungsmittelgehalt im Polymer-System festgestellt werden. In diesem Fall fungiert das während der Synthese verwendete Lösungsmittel DMAc (Dimethylacetamid) als Weichmacher. Ohne eine genaue Kenntnis dieses Zusammenhangs ist auch eine weiterführende Analyse hinsichtlich Verbundelektrolyte mit anorganischen Füllstoffen nicht möglich.

Für die systematische Analyse der Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit des Lösungsmittelanteil musste die Präparationsmethode des Polymer-Films variiert und angepasst werden. Mittels kombiniertem Trocknungs- und Polymerisierungsschritt in einem an die Glovebox angeschlossenen Vakuumofen konnten selbststehende Filme mit einem Lösungsmittelgehalt zwischen 10 % und 40 % erreicht werden (siehe Abbildung 12). Von den in der Arbeit von Nguyen et al. verwendeten Parametern (80 °C für 4 h unter Vakuum) wurde dabei in zwei Ofenprozessen abgewichen und einmal die Zeit und das andere Mal die Temperatur variiert. [?] Der dritte getestete Ofenprozess beinhaltete noch eine vorherige Temperaturbehandlung.

Um höhere Lösungsmittelanteile zu erreichen, wurde auf die Resolvatisierung über die Gasphase zurückgegriffen, nachdem eine Resolvatisierung mittels Flüssigkeit fehlgeschlug. Bei der direkten Verwendung von DMAc als Flüssigkeit konnten keine einheitlichen und homogenen Verteilungen des zusätzlichen Lösungsmittels innerhalb des Polymer-Films erreicht werden. Die Resolvatisierung über die Gasphase konnte dieses Problem jedoch überwinden, da der Dampfdruck von DMAc genutzt wurde, um in einem luftdichten Gefäß eine gesättigte Atmosphäre zu erzeugen. Die in dem Gefäß platzierten Polymer-Filme konnten, aufgrund ihres anschwellenden Charakters, folglich eine bestimmte Menge an Lösungsmittel gleichmäßig aufnehmen. Dieser Prozess ist zeitabhängig, sodass durch die Variation dieser auch der Lösungsmittelgehalt bis zu 65 % erhöht werden konnte (siehe Abbildung 12).

Als letzte Präparationsmethode wurde auf eine direkte Festlegung des Lösungsmittelgehalts während der Synthese gesetzt. Dabei sind die Löslichkeiten der einzelnen

Edukte der limitierende Faktor. Weiterhin konnten auch keine selbststehenden Filme mehr hergestellt werden, sondern ein Gel-Polymer hat sich ausgebildet. Die Polymerisation fand dabei an Raumtemperatur statt. Mit dieser Präparationsmethode konnten Lösungsmittelanteile zwischen 70 % und 80 % erreicht werden, was zu einer nahezu kompletten Abdeckung des Lösungsmittelanteils innerhalb des IPNE führt (siehe Abbildung 12).

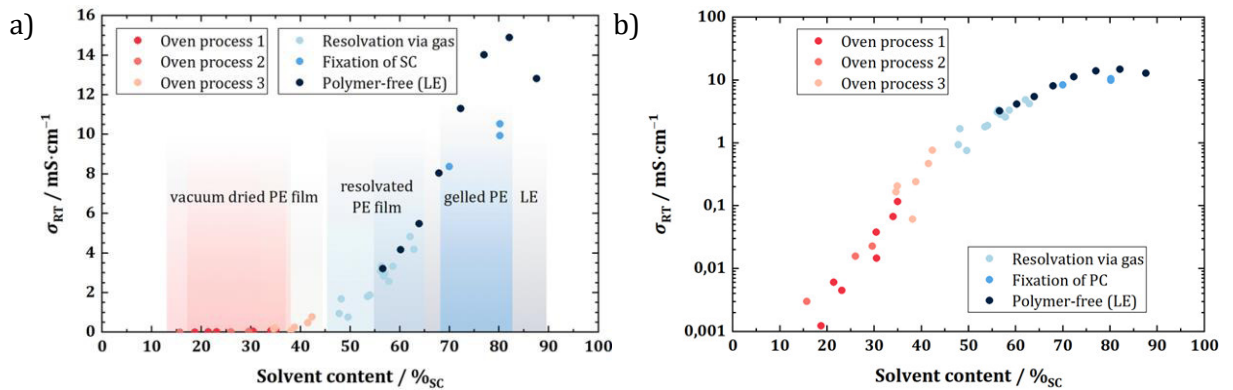


Abbildung 12: a) Darstellung der Gesamtleitfähigkeit des IPNE in Abhängigkeit des Lösungsmittelanteils. Die Einteilung über die Hintergrundfärbung verdeutlicht die unterschiedlichen Erscheinungsarten des IPNE, wohingegen die Punkte nach den Präparationsmethoden eingeteilt sind. Analysiert wurden die Impedanzdaten aus symmetrische Coin Cells mit ionisch blockierenden Elektroden aus Stahl. b) Die gleiche Darstellung nur mit logarithmischer Auftragung der Gesamtleitfähigkeit, sodass die Unterscheidung auch für geringe Lösungsmittelanteile sichtbar wird.

In Abbildung 12 a) ist die ionische Gesamtleitfähigkeit bei Raumtemperatur der einzelnen IPNE-Proben aufgeführt. Je nach Lösungsmittelanteil sind auch die verschiedenen Arten des Polymerelektrolyt aufgeführt. So wurden die IPNE-Filme in Coin Cells mit ionisch blockierenden Stahlelektroden analysiert und mittels Impedanzspektroskopie ausgewertet. Für die Gel-Polymere des IPNE-Systems wurde auf eine TSC 1600 Testzelle der rhd instruments GmbH & Co. KG zurückgegriffen. Hierbei wird der Elektrolyt in einen Platintiegel gegeben und mit aufgeschraubter Stahlelektrode kontaktiert. Die Änderung der ionischen Gesamtleitfähigkeit über den gemessenen Bereich des Lösungsmittels innerhalb des IPNE erstreckt sich über 4 Größenordnungen, was über eine logarithmische Darstellung deutlich wird (siehe Abbildung 12 b)). Vor allem ist jedoch der Anstieg oberhalb eines Lösungsmittelanteils von 50 % signifikant und kann in Verbindung mit einem Wechsel zwischen dem Leitungsmechanismus in Verbindung gebracht werden. Hierbei kann der Wechsel zwischen dem Ionentransport bedingt durch die Polymerketten-Bewegung und der für Flüssigelektrolyte typischen Mobilität des Ionen-Lösungsmittel-Komplexes angenommen werden. Um diese Hypothese bestätigen zu können, wurden noch weitere Messungen durchgeführt.

So wurden Vergleichsmessungen mit reinen Flüssigzellen angestellt. Hierfür wurde nur das Lithiumsalz in DMAc gelöst und mittels der TSC 1600 Testzelle analysiert. In diesem Fall können jedoch zwei unterschiedliche Darstellungen verglichen werden. Zum einen kann die reine Masse des Lösungsmittels als Anteil angegeben werden (Abbildung 12), zum anderen kann jedoch auch eine Auftragung gegen die LiFSI Konzentration stattfinden (siehe Abbildung 13). Für den Vergleich über den Lösungsmittelanteil wird folglich nicht zwischen Polymer- und Salzanteil unterschieden. Jedoch ist

eine direkte Überlagerung zwischen den Gesamtleitfähigkeiten beider Systeme zu beobachten. So könnte eine unabhängige Entwicklung von Polymer- und Salzanteil angenommen werden. Wird allerdings die LiFSI Konzentration als Darstellungsparameter gewählt, lässt sich eine konträre Beobachtung anstellen (siehe Abbildung 13 a)). Für die Flüssigelektrolyte ist ein Maximum der Leitfähigkeit für 1 mol/L ersichtlich, was sich mit der Literatur deckt. Eine ähnliche Entwicklung ist jedoch auch für das IPNE zu beobachten, wobei der Salzgehalt über die Trocknungskurve während der Präparation vordefiniert ist (siehe Abbildung 13 b)). Der Vergleich über die LiFSI Konzentrationen lässt folglich einen direkten Zusammenhang aus Salz- und Lösungsmittelgehalt zu. Um bei dieser Problemstellung Klarheit zu erlangen, muss der Salzgehalt innerhalb des IPNE in neuen Messreihen verändert bzw. verringert werden. Zu Projektende war dies allerdings zeitlich nicht mehr möglich.

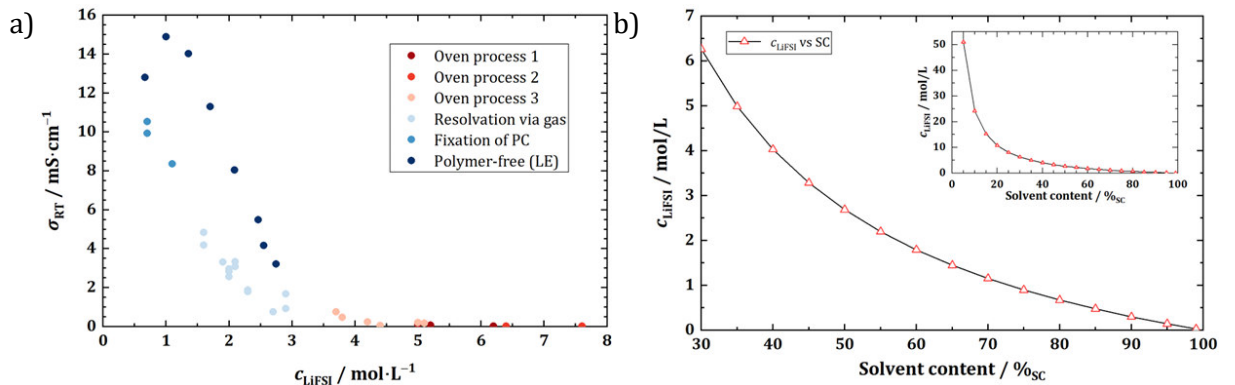


Abbildung 13: a) Visualisierung der Gesamtleitfähigkeit des IPNE in Abhängigkeit der LiFSI Konzentration. Die Konzentration ist in diesem Fall auf das Volumen des Lösungsmittel DMAc bezogen. b) Berechneter Zusammenhang zwischen Lösungsmittelgehalt des IPNE-Systems und der LiFSI Konzentration. Der Einschub spiegelt dabei den gesamten Bereich des Lösungsmittelanteils wider.

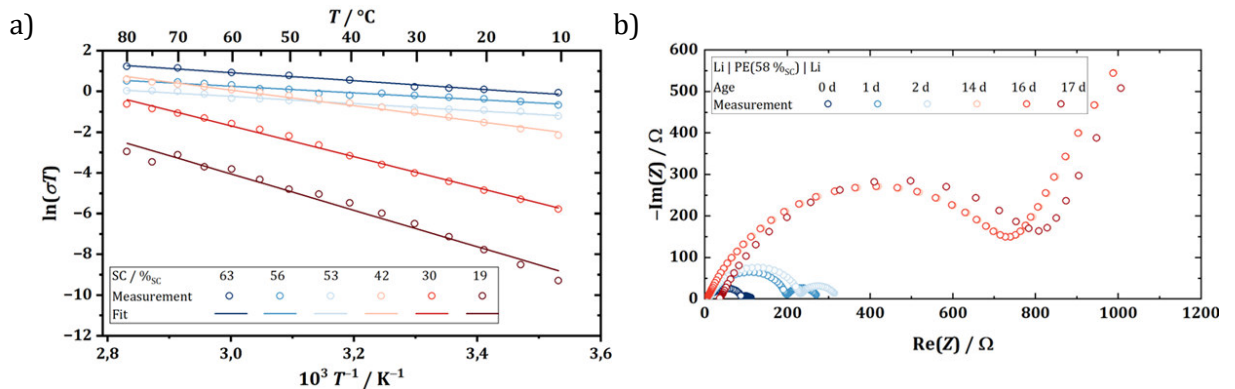


Abbildung 14: a) Arrhenius-Darstellung der temperaturabhängigen Impedanzmessungen verschiedener IPNE-Filme. Die verschiedenen Lösungsmittelanteile sind angegeben. Wieder wurden dafür symmetrische Coin Cells aufgewertet. b) Zeitabhängige Impedanzspektren einer symmetrischen Coin Cell mit Lithiummetall-Elektroden.

Weitere elektrochemische Analysen wurden jedoch mit der vorhandenen Messreihe durchgeführt. So konnten temperaturabhängige Impedanzmessungen der IPNE-Filme durchgeführt werden (siehe Abbildung 14 a)). Die Auswertung wurde mittels Arrhenius-

Plot durchgeführt und es konnte ein Wechsel in der berechneten Aktivierungsenergie festgestellt werden. Für die IPNE-Filme mit über 50 % Lösungsmittelanteil liegt die Aktivierungsenergie bei 0,15 eV. Für geringere Anteile ist diese deutlich erhöht (0,33 eV oder höher). Diese Beobachtung bestätigt weiterhin die Hypothese des Leitungsmechanismus-Wechsel innerhalb des Polymerelektrolyten.

Zusätzlich wurden auch symmetrische Zellen mit Lithiummetall gebaut und elektrochemisch analysiert. Beispielhaft ist die zeitliche Entwicklung des Impedanzspektrum eines IPNE-Films in Abbildung 14 b) dargestellt. Anodenseitig kann keine Stabilität gegenüber Lithiummetall festgestellt werden, was im Gegensatz zu der Arbeit von Nguyen et al. steht. [6] Eine mögliche Erklärung liefert der hohe Lösungsmittelgehalt innerhalb des Polymer-Films, welcher selbst eine Instabilität verursachen kann. Zuverlässige Analysen der Lithium-Ionen-Überföhrungszahlen sind dadurch allerdings nicht möglich gewesen und mussten verworfen werden. Kathodenseitig konnte mittels Voltammetrie in einer asymmetrischen Zelle grundsätzlich aber eine Stabilität bis zu 4,6 V ermittelt werden, was die Anwendung von Hochspannungs-Kathoden ermöglicht. Der Test des IPNE innerhalb Vollzellen war zu Projektende jedoch auch nicht mehr realisierbar.

2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Rahmen dieses Projektes gesammelten Erkenntnisse legen den Grundstein zur erfolgreichen Herstellung und Optimierung von Verbundelektrolyten für Festkörperbatterien. Der Fokus des Teilprojektes der JLU lag auf der Synthese und der elektro-chemo-mechanischen Untersuchung von Elektrolyt-Grenzflächen und Verbundelektrolyten. Die Zusammenarbeit mit den deutschen und taiwanesischen Partnern führte zu neuen Erkenntnissen zur Verbundelektrolytgrenzfläche inklusive Publikation zu diesem Themengebiet und zu Polymerelektrolyten. So wurden verschiedene Materialien kombiniert und ihr Wechselspiel untereinander untersucht, um systematisch eine optimierte Feststoffbatterie hinsichtlich Sicherheit und Leistungsdichte zu erreichen. Außerdem konnten grundlegende Zusammenhänge für Polymerelektrolyte erforscht werden, um eine weitere Verbesserung dieser Materialklasse vorantreiben zu können. Der wissenschaftliche Austausch mit den Partnern in Taiwan wurde durch einen mehrwöchigen Besuch durch ein Mitglied der AG Janek an der NCKU Tainan erheblich intensiviert. Auf diese Weise wurden richtungsweisende Erkenntnisse für die praktische Entwicklung von Polymerelektrolyten erlangt und grundlegend erforscht.

Eine erfolgreiche Bearbeitung ohne Verbund wäre nicht möglich gewesen. Eine Förderung aus Mitteln der DFG war wegen des technologischen Charakters nicht möglich. Mittel des Landes Hessen standen für die Bearbeitung des Projektes nicht zu Verfügung, und das PCI/JLU verfügt nicht über hinreichende Eigenmittel, um ein solches Projekt durchzuführen.

3. Voraussichtlicher Nutzen der Arbeit/Verwertbarkeit

Es bestehen einige Möglichkeiten des wissenschaftlichen Anschlusses an dieses Projekt. Ein Modellsystem zur Untersuchung der zu optimierenden Grenzflächen wurde etabliert und kann auf vielversprechende Materialien, die im Zuge des Projektes an der JLU und von Projektpartnern erfolgreich hergestellt wurden, ausgeweitet und angewendet werden. Daraufhin gilt es die Mechanismen an der Grenzfläche systematisch zu verstehen und zu optimieren. Darüber hinaus ist die Integration beider Elektrolytklassen in ein nachhaltiges und wettbewerbsfähiges Batteriedesign eine wichtige Herausforderung. Die Entwicklung von Schutzschichten für Kathodenaktivmaterial und der daraus resultierenden neuen Grenzflächen benötigen ebenso

noch weiterer Forschungsarbeit. Die zu optimierenden Grenzflächen werden im Fokus weiterer Forschungsarbeiten stehen (ca. drei Jahre). Weiter wurde durch das durchgeführte Projekt ein aktives internationales Forschungsnetzwerk aufgebaut, welches für weitere Projekte genutzt wird (z.B. Adambatt2, FLiPS).

4. Veröffentlichungen

Conforto, G., Ruess, R., Schröder, D., Trevisanello, E., Fantin, R., Richter, F. H., & Janek, J. (2021). Editors' Choice—Quantification of the Impact of Chemo-Mechanical Degradation on the Performance and Cycling Stability of NCM-Based Cathodes in Solid-State Li-Ion Batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, **168**(7), 070546.

Sen, S., Trevisanello, E., Niemöller, E., Shi, B. X., Simon, F. J., & Richter, F. H. (2021). The role of polymers in lithium solid-state batteries with inorganic solid electrolytes. **Journal of Materials Chemistry A**, **9**(35), 18701-18732.

Enrico Trevisanello, Tugce Ates, Stefano Passerini, Felix H. Richter and Jürgen Janek: Influence of the Polymer Structure and its Crystallization on the Interface Resistance in Polymer-LATP and Polymer-LLZO Hybrid Electrolytes, **Journal of the Electrochemical Society**, **169**(11), 2022, 110547.

5. Literaturverzeichnis

- [1] Krauskopf, T., et al.: Toward a Fundamental Understanding of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries-An Electrochemo-Mechanical Study on the Garnet-Type Solid Electrolyte $\text{Li}_6\text{.25Al}_0\text{.25La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (15), 2019, 14463–14477.
- [2] Simon, F.J., et al.: Properties of the Interphase Formed between Argyrodite-Type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ and Polymer-Based PEO10:LiTFSI, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (45), 2019, 42186–42196.
- [3] Yusim, Y., et al.: Evaluation and Improvement of the Stability of Poly(ethylene oxide)-based Solid-state Batteries with High-Voltage Cathodes, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 62 (12), 2023, e202218316.
- [4] Langevin, S.A., et al.: UV-cured gel polymer electrolytes with improved stability for advanced aqueous Li-ion batteries, *Chemical communications (Cambridge, England)*, 55 (87), 2019, 13085–13088.
- [5] Zhang, C., et al.: Chelate effects in glyme/lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide solvate ionic liquids. I. Stability of solvate cations and correlation with electrolyte properties, *The journal of physical chemistry. B*, 118 (19), 2014, 5144–5153.
- [6] Nguyen, H.T.T., et al.: Facile Li⁺ Transport in Interpenetrating O- and F-Containing Polymer Networks for Solid-State Lithium Batteries, *Adv Funct Materials*, 33 (12), 2023.