

Öffentlicher Schlussbericht für die  
Technische Informationsbibliothek (TIB)  
zum Vorhaben

**Operando-Oberflächenanalytik für Batterien mit  
3D-strukturierten Anoden mit hoher Leistung  
und langer Nutzungsdauer  
OsabanPlus  
(03XP0469B)**

Teilprojekt:  
Herstellung und Untersuchung neuartiger Kompositanoden

<b>Kurzbezeichnung des Vorhabens</b>	OsabanPlus
<b>Förderkennzeichen</b>	03XP0469B
<b>Zuwendungsempfänger</b>	Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut, AG Prof. Janek 35392 Gießen Tel.: 0641 99 34501
<b>Projektleiter</b>	Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Janek juergen.janek@pc.jlug.de
<b>Laufzeit des Vorhabens</b>	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

II	Eingehende Darstellung .....	3
II.I	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse .....	3
II.I.I	AP 1 Herstellung, elektrochemische Tests und Analyse von innovativen Anoden .....	3
II.I.II	AP 5 Erhöhung der Vollzellperformance mit innovativen Anoden .....	14
II.II	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	17
II.III	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten .....	17
II.IV	Verwertbarkeit der Ergebnisse .....	17
II.V	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	17
II.VI	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen .....	17
II.VI.I	Erfolgte Veröffentlichungen.....	17
II.VI.II	Geplante Veröffentlichungen.....	17
A	Anhang .....	18
A1	Literaturverzeichnis .....	18

## II Eingehende Darstellung

### II.I Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

#### II.I.I AP 1 Herstellung, elektrochemische Tests und Analyse von innovativen Anoden

##### **AP 1.1 Herstellung und Bestimmung von Referenzparametern der Anoden**

Zu Beginn des Teilvorhabens wurden vier unterschiedliche CAAMs ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$ ) mittels Sol-Gel-Synthese nach der Anleitung von Mueller et al.<sup>1</sup> und Bresser et al.<sup>2</sup> erfolgreich synthetisiert.

Abbildung 1 zeigt die Röntgendiffraktogramme (linke Spalte) und REM-Bilder (rechte Spalte) von den hergestellten CAAMs ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$ ).  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$  zeigen die charakteristische tetragonale Rutilstruktur (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ).  $\text{ZnO}$  und  $\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$  zeigen das charakteristische Muster der hexagonalen Struktur vom Wurtzit-Typ ( $P6_3mc$ -Raumgruppe). Die Reflexe der beiden Beugungsmuster der Fe-substituierten Materialien haben eine größere Halbwertsbreite und eine geringere Intensität. Dieser Unterschied deutet darauf hin, dass sie im Vergleich zu reinen CAAMs eine geringere Kristallitgröße aufweisen, wie bereits in der Literatur berichtet wurde.<sup>1,3</sup> Alle Diffraktogramme weisen auf die phasenreine Synthese von CAAMs und die erfolgreiche Fe-Substitution hin.

Die REM-Bilder aller untersuchten CAAMs zeigen Agglomerationen von kugelförmigen Partikeln im Nanometerbereich. Die Teilchengröße der unsubstituierten CAAMs liegt im Bereich von 13 bis 53 nm ( $\text{SnO}_2$ ) und 9 bis 28 nm ( $\text{ZnO}$ ). Die Teilchengröße der Fe-substituierten CAAMs ist, wie vom XRD erwartet, kleiner. Die  $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$ - und  $\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$ -Teilchen haben eine Größe von 10 bis 30 nm bzw. 7 bis 19 nm. Alle Partikelgrößen stimmen mit der Literatur überein.<sup>1,2</sup>

Die hergestellten Kompositanoden ( $\text{SnO}_2$ :LPSCI:C65, 3:6:1) sind in Abbildung 2 gezeigt. Der Querschnitt der Kompositelektrode wurde mittels FIB hergestellt. Die großen grauen Bereiche mit einer Breite von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  sind LPSCI-Partikel und die Bereiche zwischen den LPSCI-Partikeln sind mit  $\text{SnO}_2$  und C65 gefüllt. Das SE-Bild zeigt schwarze Linien zwischen den Partikeln, die Hohlräume im Kompositwerkstoff darstellen. Neuere Arbeiten von Schlautmann et al. haben gezeigt, dass Hohlräume in Kompositelektroden unvermeidlich sind, insbesondere wenn Materialien mit unterschiedlichen Partikelgrößen verwendet werden.<sup>4</sup> Normalerweise sind Hohlräume für Kompositelektroden nicht vorteilhaft, da die Wege für die ionische oder elektronische Leitfähigkeit unterbrochen werden.<sup>5</sup> Da für CAAMs eine große Volumenausdehnung erwartet wird, können Hohlräume einen positiven Einfluss auf die mechanische Stabilität des Komposits haben. Das BSE-Bild zeigt, dass die CAAM und C65 größtenteils homogen zwischen den LPSCI-Partikeln verteilt sind. In einigen Bereichen haben sich jedoch weiße Agglomerate gebildet, die auf eine gewisse Agglomeration von  $\text{SnO}_2$  hindeuten (vgl. Abbildung 2 BSE).

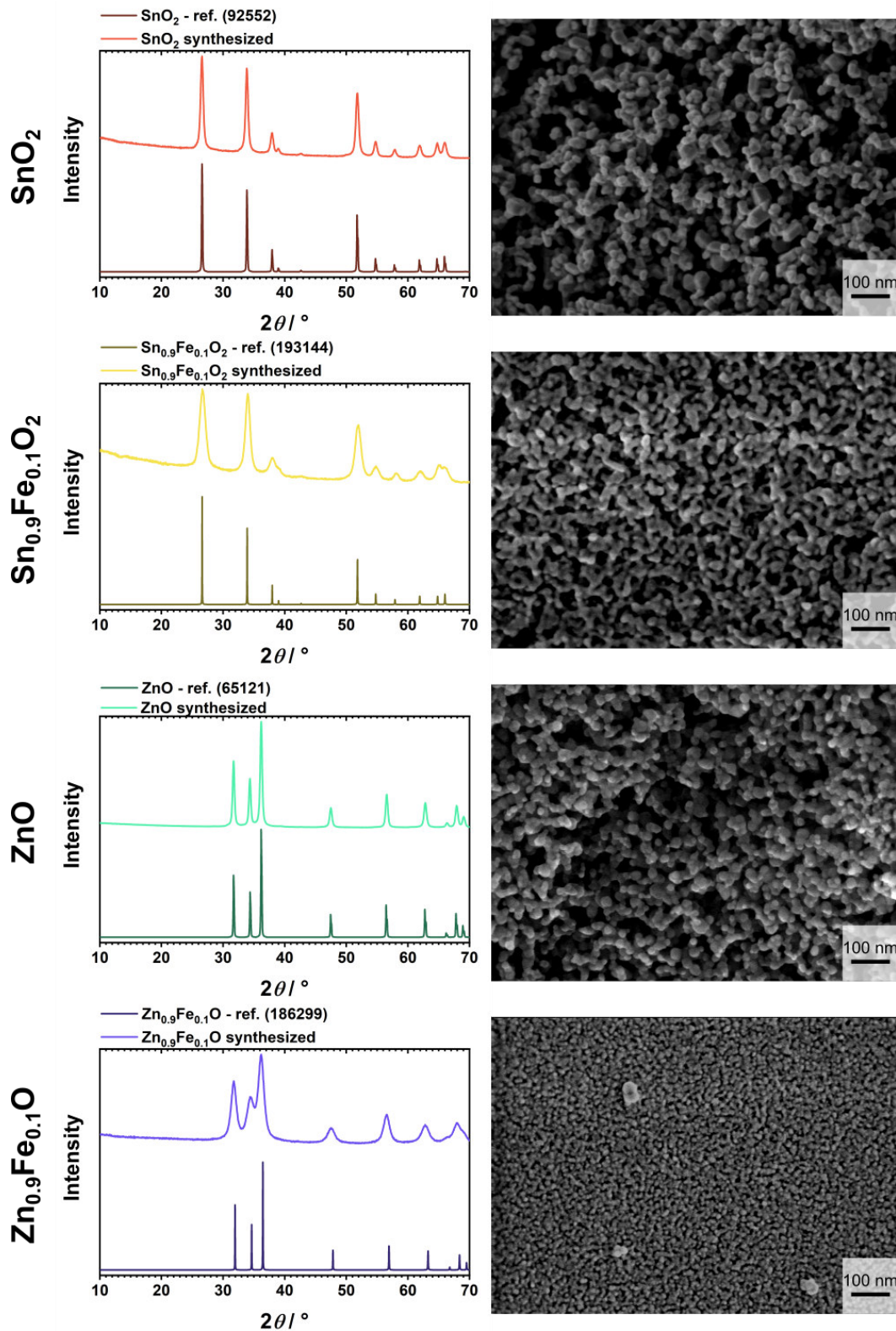


Abbildung 1: Röntgendiffraktogramme von synthetisierten SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, ZnO und Zn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O und den entsprechenden Referenzmaterialien (linke Spalte). REM-Bilder der beschriebenen CAAMs (rechte Spalte).

### 3D composite electrode

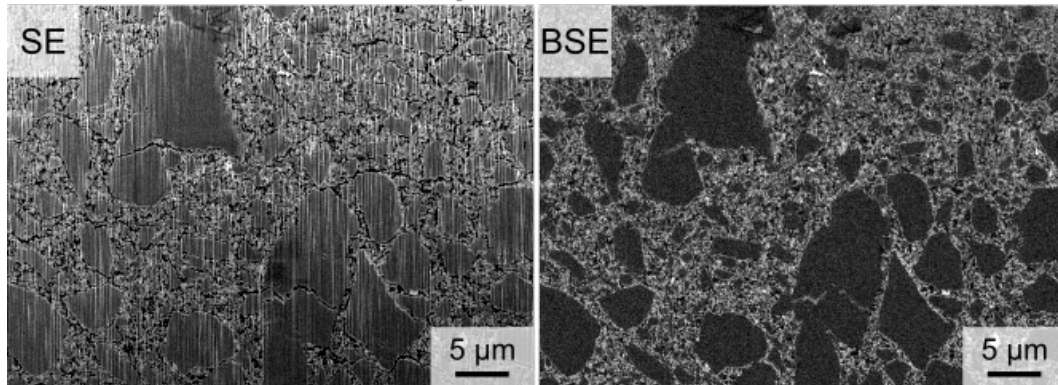


Abbildung 2: Links: REM-Querschnittsbild einer  $\text{SnO}_2$ :LPSCI:C65-Kompositelektrode. Das SE-Bild zeigt die Restporosität der Kompositelektrode. Rechts: Das BSE-Bild zeigt den Materialkontrast. Die großen dunklen Partikel sind LPSCI. Bei den weißen Nanopartikeln handelt es sich um  $\text{SnO}_2$ . Der Querschnitt wurde mit einem Plasma-FIB hergestellt.

Die elektrochemische Leistung der verschiedenen CAAMs wurde in Kompositelektroden getestet. Zunächst wurde die Leistung bei unterschiedlichen C-Raten (0,05 C, 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C und 1,0 C) mit anschließendem zyklisieren bei 0,1 C bewertet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Spannungsprofile der ersten sechs Zyklen (0,05 C und 0,1 C) und ausgewählter Zyklen des Langzeitzyklisierens (0,1 C: 16, 26, 36, 46, 56, 66, 76, 86, 96, 106, 115) sind in den Abbildungen 3a bis d dargestellt. Die Spannungshysterese ähnelt der Lithiierung/Delithiierung der untersuchten CAAMs in flüssigen Elektrolyten.<sup>1,6-8</sup> Im Vergleich zu Zyklen mit flüssigen Elektrolyten ist jedoch ein deutlicher Unterschied bei niedrigeren ( $E \leq 0,7 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ) und höheren Spannungen ( $E \geq 1,1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ) während der Delithiierung für die Fe-substituierten CAAMs zu erkennen. In flüssigen Elektrolyten führt die Fe-Substitution (oder allgemein eine Übergangsmetallsubstitution) zu einer erhöhten Reversibilität der Konversionsreaktion - also der erneuten Bildung der Metalloxide -, was zu einer erhöhten Kapazität bei höheren Spannungen führt.<sup>1,8,9</sup> Im Fall von sulfidischen SSBs ist die erreichte Kapazität bei niedrigeren Spannungen ( $E \leq 1,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ) während der Delithiierung für die Fe-substituierten CAAMs jedoch reduziert.

Außerdem wird bei höheren Spannungen ( $E \geq 1,5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ) keine signifikant erhöhte Kapazitätserhaltung beobachtet. Die relative Kapazität ( $q/q_{\text{theo, CAAM}} = Q_{\text{rel}}$ ) und der Coulomb-Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Zyklenzahl sind in Abbildung 3e aufgetragen. Wie bereits erwähnt, ist die Zyklenstabilität der Fe-substituierten CAAMs im Vergleich zu den nicht-substituierten CAAMs nicht verbessert. Beim Vergleich von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$  ist der Kapazitätsverlust bei  $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$  ausgeprägter, was auf einen erhöhten Grad der Degradation an der Grenzfläche zwischen  $\text{Sn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_2$  und LPSCI hindeuten könnte. Mögliche Abbauprozesse werden im Folgenden näher beleuchtet. Bei  $\text{ZnO}$  und  $\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}$  ist ein ähnlicher Trend für den Kapazitätsverlust und folglich für die Degradation zu beobachten. Der Unterschied ist jedoch nicht so deutlich wie bei den Zinnoxiden. Insgesamt zeigt  $\text{ZnO}$  die beste Leistung bei höheren C-Raten und während des Langzeitzyklisierens.

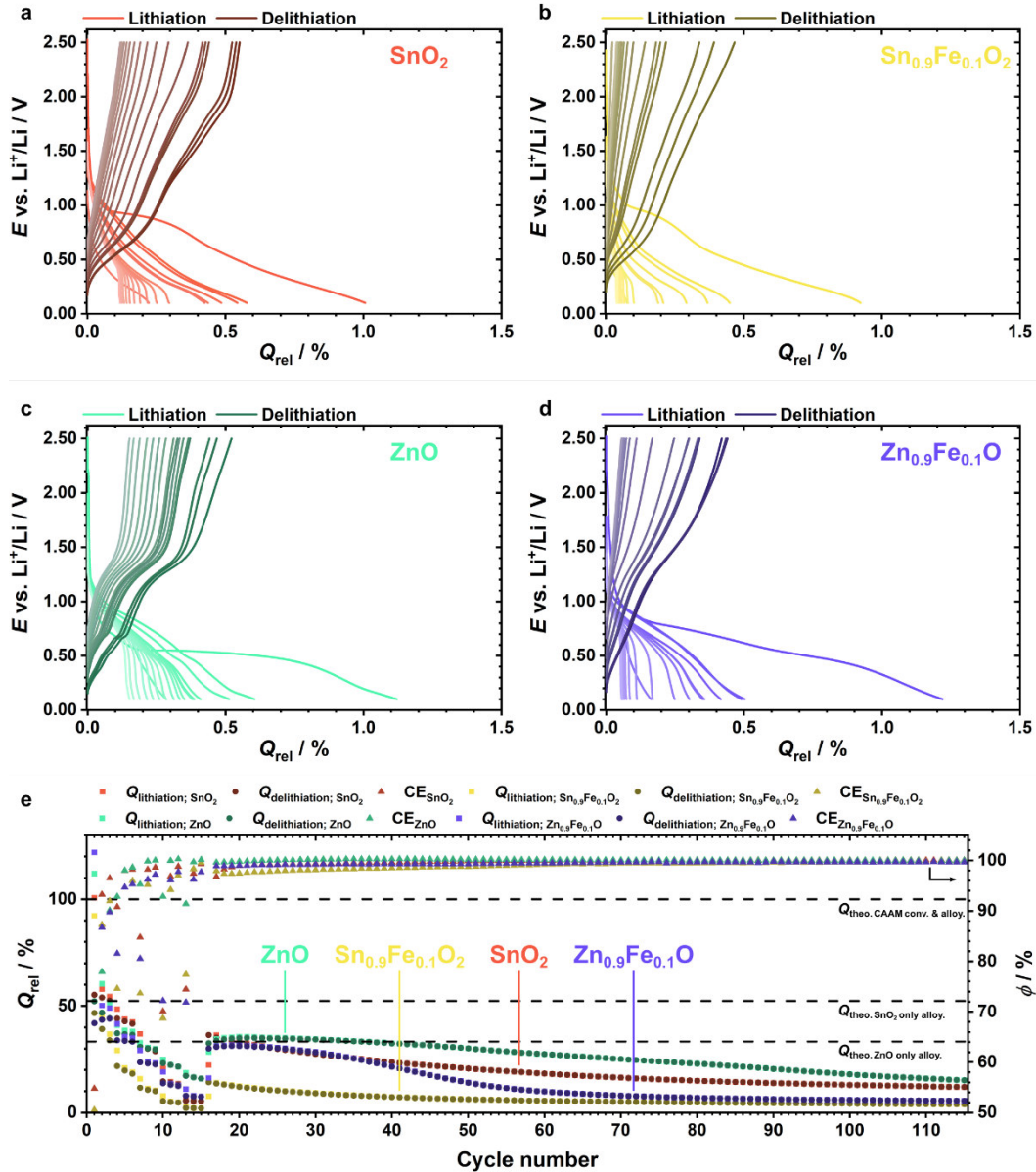


Abbildung 3: Vergleich der Spannungsprofile von a) SnO<sub>2</sub>, b) Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, c) ZnO und d) Zn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O-Kompositelektroden. Dargestellt sind die Spannungsprofile der ersten sechs Zyklen (0,05 C und 0,1 C) und ausgewählter Zyklen des Langzeitzyklus bei 0,1 C (Zyklen 16, 26, 36, 46, 56, 66, 76, 86, 96, 106, 115). Als Grenzspannung wurden 0,05 V vs. Li<sup>+</sup>/Li und 2,50 V vs. Li<sup>+</sup>/Li verwendet. Die Spannung ist gegen die relative Kapazität (Q<sub>rel</sub>) aufgetragen, die auf der Masse und der spezifischen Kapazität der aktiven Materialien basiert. e) Vergleich von Q<sub>rel</sub> und Coulomb-Wirkungsgrad während des C-Rate-Leistungstests und des anschließenden Langzeitzyklus bei 0,1 C.

Um die durch die Arbeitselektrode (CAAM) oder die Gegenelektrode (In/InLi) verursachten kinetischen Limitierungen zu verringern, führten wir auch Langzeitzyklen bei einer niedrigen C-Rate von 0,05 C durch. Außerdem wurde zum Schluss der Delithiierung eine konstante Spannung von 2,5 V gegen Li<sup>+</sup>/Li angelegt. In den Abbildungen 4a bis d ist die Spannungshysterese gegen die relative Kapazität aufgetragen. In Abbildung 4e sind die relative Kapazität und der Coulomb-Wirkungsgrad gegen die Zyklenzahl aufgetragen. Die Degradation der Fe-substituierten CAAMs ist weniger ausgeprägt. Darüber hinaus führt die angelegte konstante Spannung von 2,5 V gegen Li<sup>+</sup>/Li zu einer erhöhten Menge an SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, ZnO und Zn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O, die während der Rückwandlungsreaktion gebildet werden. Folglich steigt der Coulomb-Wirkungsgrad im Vergleich zu den Zyklen bei 0,05 C während des C-Raten-Leistungstests. Dieser Effekt wird bei den Fe-substituierten CAAMs am

deutlichsten. Somit scheinen die Fe-substituierten CAAMs bei niedrigeren Zyklenzahlen besser abzuschneiden. Dieser Trend deutet darauf hin, dass der angelegte Strom einen erheblichen Einfluss auf die Degradation hat oder dass die gebildeten Abbauprodukte zu einer höheren Überspannung führen, die bei höheren C-Raten deutlicher wird. Dennoch schneiden auch hier die unsubstituierten CAAMs bei höheren Zyklenzahlen besser ab, was auf einen Einfluss der Fe-Substitution auf den anodischen Abbau von LPSCI hinweist. Darüber hinaus übersteigt ZnO selbst nach 100 Zyklen seine theoretische Kapazität, die der Legierungsreaktion zugeordnet ist ( $q_{th(ZnO, \text{ nur Legierung})}$ ). Die Umwandlungsreaktion ist also bis zu einem gewissen Grad reversibel. Da bei allen CAAMs nach wie vor ein erheblicher Kapazitätsverlust im Laufe der Zeit zu beobachten ist, wird der Degradationsprozess im Folgenden weiter untersucht.

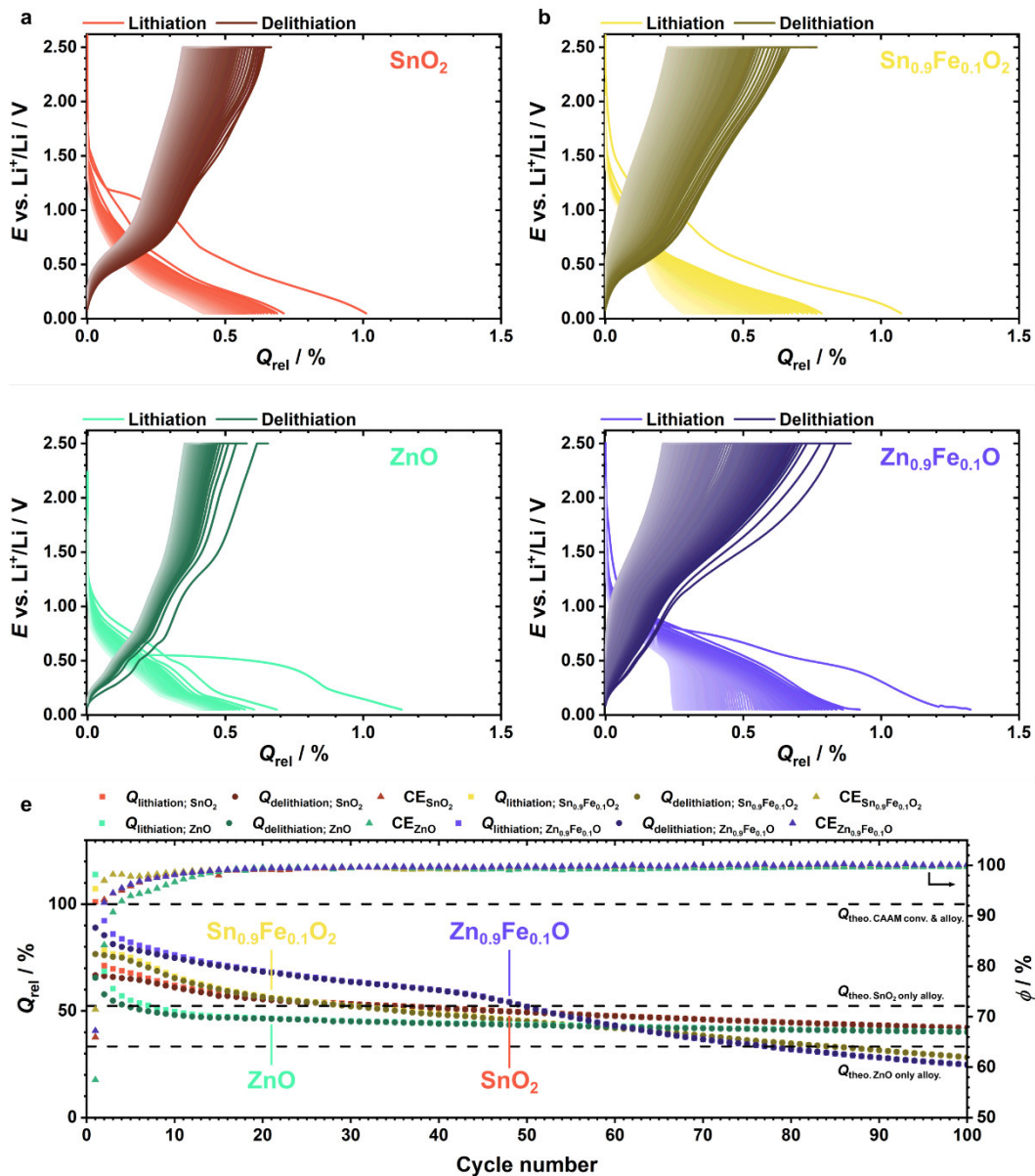


Abbildung 4: Vergleich der Spannungsprofile von a) SnO<sub>2</sub>, b) Sn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>, c) ZnO und d) Zn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O-Kompositelektroden bei 0,05C. Als Grenzspannungen wurden 0,05 V vs. Li<sup>+</sup>/Li und 2,50 V vs. Li<sup>+</sup>/Li verwendet. Die Spannung ist gegen die relative Kapazität ( $Q_{rel}$ ) aufgetragen, die auf der Masse und der spezifischen Kapazität der aktiven Materialien basiert. e) Vergleich von  $Q_{rel}$  und Coulomb-Wirkungsgrad während Langzeitzyklen bei 0,05 C.

In Bezug auf die Untersuchung der ionischen sowie elektronischen Leitfähigkeit der Kompositanode wurden keine Untersuchungen in Abhängigkeit des Verhältnisses von CAAM zu LPSCI durchgeführt. Wie Minnmann et

al. gezeigt hat, ist die untersuchte ionische sowie elektronische Leitfähigkeit nur für einen bestimmten Ladungszustand gültig und kann nur bedingt auf andere Ladungszustände übertragen werden.<sup>10</sup> Dies ist im Fall von Minnmann et al. selbst bei einem System (NCM, LPSCI und VGCF) nicht möglich, welches nur geringfügige Veränderungen in Bezug auf die Volumenausdehnung und die ionische sowie elektronische Leitfähigkeit durchlaufen. Im Fall von CAAM als Aktivmaterial verändert sich das Volumen, die ionische sowie elektronische Leitfähigkeit stetig, wodurch keine Aussage über die Performance der Zelle durch die Untersuchung von einem Ladungszustand getroffen werden kann. Eine Untersuchung in Abhängigkeit des Ladungszustandes würde einen unverhältnismäßig hohen Arbeitsaufwand in Bezug auf den Nutzen der Ergebnisse bedeuten. Zudem kann bei unterschiedlichen Ladungszuständen die beste Performance von unterschiedlichen Zusammensetzungen erzielt werden.

Aus diesem Grund wurde die C-Raten-Performance mit unterschiedlichen Zusammensetzungen an SnO<sub>2</sub>, LPSCI und C65 untersucht. Abbildung 5 zeigt den Vergleich der relativen Kapazität und der Coulomb-Wirkungsgrad von vier unterschiedlichen Komposit Zusammensetzungen. Folgende Zusammensetzungen wurden verwendet:

- Komposit 1: SnO<sub>2</sub>:LPSCI:C65 – 30:60:10
- Komposit 2: SnO<sub>2</sub>:LPSCI:C65 – 34,5:64,5:1
- Komposit 3: SnO<sub>2</sub>:LPSCI:C65 – 32,5:62,5:5
- Komposit 4: SnO<sub>2</sub>:LPSCI:C65 – 45:45:10

In allen Zellen wurde die Masse des Komposits zu gewählt, dass 3 mg SnO<sub>2</sub> als Aktivmaterial enthalten sind. Somit ist der Einfluss der Gegenelektrode immer gleich. Bei Betrachtung der Kurvenverläufe von Komposit 1, 2 und 3 ist zu erkennen, dass die Variation der zugegebenen Menge an elektronisch leitendem Kohlenstoff (C65) keinen großen Einfluss auf das Zyklierverhalten hat. Bei genauer Betrachtung wird deutlich, dass ein höherer Anteil an C65 zu einer minimal besseren Performance während der Langzeitzyklisierung aufweist. Der Verlauf des Komposits mit höherem SnO<sub>2</sub>-Anteil (Komposit 4) unterscheidet sich dahingegen deutlich von den anderen. Während des C-Ratentests werden deutlich niedrigere Kapazitäten erreicht. Somit wird die Kapazität durch die schlechteren ionisch-leitfähigen Pfade begrenzt. Zudem ist auffällig, dass der Kapazitätsverlust während des Zyklierens nicht so stark ausgeprägt ist. Aufgrund des höheren SnO<sub>2</sub>-Anteils ist die Grenzfläche von SnO<sub>2</sub>|LPSCI verringert. Hierdurch kommt es zu einer geringeren Abreaktion an dieser Grenzfläche und einem geringeren Kapazitätsverlust über die Zeit. Die genaue Untersuchung der CAAM|LPSCI Grenzfläche wird im nächsten Teilvorhaben behandelt.

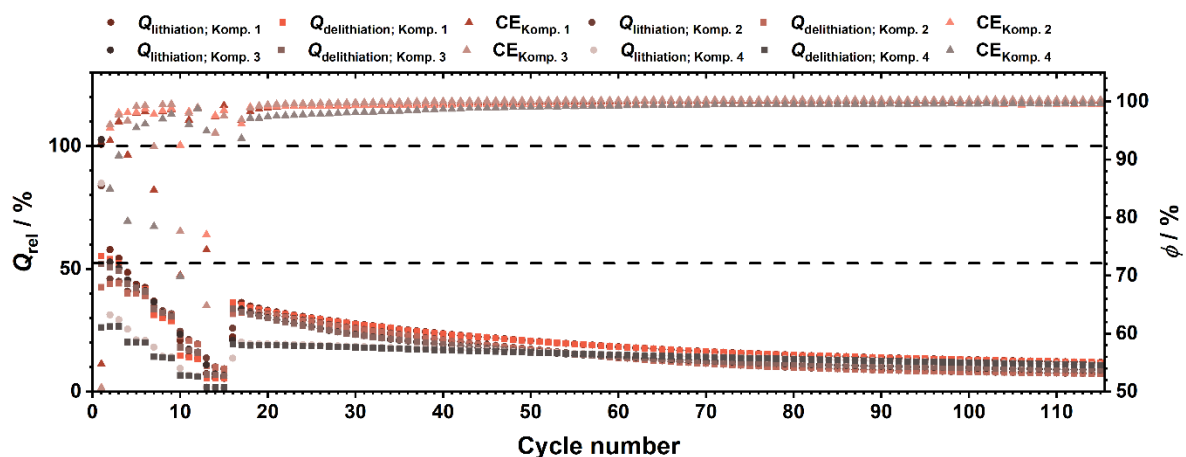


Abbildung 5: Vergleich von  $Q_{rel}$  und Coulomb-Wirkungsgrad während des C-Rate-Leistungstests und des anschließenden Zyklus bei 0,1 C.

### AP 1.2 Untersuchung der CAAM/Elektrolyte Grenzfläche

Um die Degradationsprozesse zu untersuchen, die in der Kompositanode stattfinden, haben wir die Querschnitte von SnO<sub>2</sub>- und Sn<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>2</sub>-Kompositelektroden nach dem Zyklus untersucht. Abbildung 6 zeigt den mit FIB hergestellten Querschnitt, der mit SEM und EDS untersucht wurde. Auf der linken Seite der Abbildung ist die SnO<sub>2</sub>-Kompositanode nach der ersten Lithiierung (obere Bilder) und nach dem ersten

vollständigen Zyklus (untere Bilder) dargestellt. Auf der rechten Seite der Abbildung sind die Bilder der  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ -Kompositanode mit verschiedenen hervorgehobenen Informationen dargestellt. Im Vergleich zu den ursprünglichen Kompositanoden (Abbildung 2) sind die Elektroden nach der ersten Lithiierung verdichtet - insbesondere im Bereich des Aktivmaterials zwischen den großen LPSCI-Partikeln. Diese Veränderung im Vergleich zu den ursprünglichen Proben lässt sich durch die Volumenausdehnung von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  von theoretisch bis zu 300 % während der Lithiierung erklären. Nach der Delithiierung ist die Elektrode wieder weniger dicht.

Als nächstes konzentrieren wir uns auf die Grenzfläche zwischen den LPSCI-Partikeln und dem aktiven Material, da dort die Degradation zuerst stattfindet. Im Falle der  $\text{SnO}_2$ |LPSCI-Grenzfläche ist sowohl nach der ersten Lithiierung (oberes linkes REM-Bild) als auch nach der anschließenden Delithiierung (erster Zyklus; unteres linkes REM-Bild) keine visuelle Degradation aufgetreten. Das EDS-Mapping zeigt, dass sich S und P in den LPSCI-Partikeln sowie Sn und O im aktiven Material anreichern. Betrachtet man jedoch die  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ |LPSCI-Grenzfläche, so stellt man nach der ersten Lithiierung einen dunkleren Bereich am Rand der LPSCI-Teilchen fest (oberes rechtes REM-Bild), der auf eine Degradation an der Grenzfläche hinweisen könnte. In den EDS-Karten sind jedoch in diesem dunklen Bereich keine zusätzlichen Signale zu erkennen, die dem aktiven Material entsprechen (z. B. Sn, O oder Fe). Die Degradation wird nach dem ersten vollständigen Zyklus deutlicher (REM-Bild unten rechts). Die Morphologie der Kompositelektrode verändert sich deutlich und die großen LPSCI-Partikel sind nicht mehr sichtbar. Außerdem zeigt die EDS-Aufnahme eine homogene Verteilung von S und P, was auf die Zersetzung der LPSCI-Partikel hindeutet.

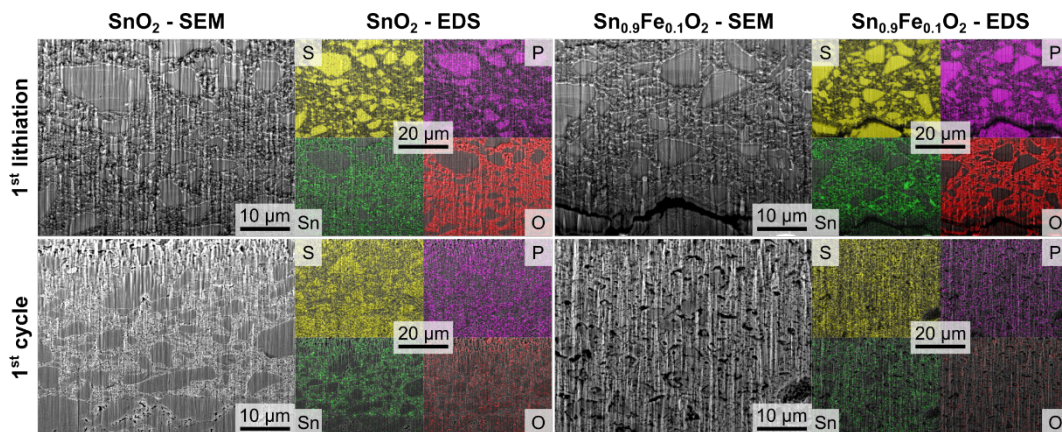


Abbildung 6: Optische (SEM) und chemische (EDS) Charakterisierung von  $\text{SnO}_2$  (links) und  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ -Kompositelektroden (rechts) nach der ersten Lithiierung (obere Reihe) und dem ersten Zyklus (Lithiierung und anschließende Delithiierung; untere Reihe). Der Querschnitt wurde mit einer Plasma-FIB hergestellt. Das EDS-Mapping zeigt S und P sowie Sn und O zur Darstellung von LPSCI bzw.  $\text{SnO}_2/\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ .

Zur weiteren Bewertung der Degradationsprozesse haben wir ToF-SIMS-Messungen an Querschnitten durchgeführt, die durch Ionenstrahlpolieren (Ar-Quelle) hergestellt wurden. Abbildung 7 zeigt die Sekundärionenbilder (SI) von unberührten Kompositelektroden (linke Spalte;  $\text{SnO}_2$  - obere Bilder;  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  - untere Bilder) und Kompositelektroden nach einem Zyklus (rechte Spalten;  $\text{SnO}_2$  - obere Bilder;  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  - untere Bilder). Jedes Bild zeigt einen Bereich von 140  $\mu\text{m}$  mal 140  $\mu\text{m}$ . Im Falle der 2-Kompositelektroden sind SI-Bilder von  $\text{S}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Sn}^+$ ,  $\text{LiSnO}^+$ ,  $\text{LiCl}^-$  und  $\text{LiP}^-$  gezeigt. Die gleichen SI-Bilder werden auch für die  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ -Kompositelektrode gezeigt, mit Ausnahme des  $\text{LiSnO}^+$ -Bildes, das durch  $\text{Fe}^+$  ersetzt wird. Die SI-Bilder von  $\text{S}^-$  und  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Sn}^+$  und  $\text{LiSnO}^+/\text{Fe}^+$  sowie  $\text{LiCl}^-$  und  $\text{LiP}^-$  stellen den Festelektrolyten, das aktive Material (CAAM/C) bzw. die Zersetzungsprodukte dar. Für jedes SI wird das Verhältnis der jeweiligen Signalintensität zur Gesamtionenanzahl ( $\tilde{I}$ ) angegeben. Insbesondere für die Zersetzungsprodukte kann dieses Verhältnis zur Bewertung der Abbaugeschwindigkeit herangezogen werden. Daher berechnen wir das Verhältnis von  $\tilde{I}_1$  (Verhältnis nach dem ersten Zyklus) zu  $\tilde{I}_0$  (Verhältnis der ursprünglichen Elektrode) für den gesamten analysierten Bereich ( $\tilde{I}_{\text{all}}$ ), einen Bereich von 5  $\mu\text{m}$  mal 5  $\mu\text{m}$  innerhalb des aktiven Materials in der Nähe des Stromkollektors (Region of Interest 1; ROI 1 ( $\tilde{I}_{\text{ROI-1}}$ )) und einen Bereich von 5  $\mu\text{m}$  mal 5  $\mu\text{m}$  innerhalb des aktiven

Materials in der Nähe des Festelektrolytpellets (ROI 2 ( $\dot{I}_{ROI-2}$ )). Die berechneten Verhältnisse sind in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 1: Übersicht über die Mengen der Zersetzungsprodukte an drei verschiedenen Positionen in den Kompositelektroden.  $\tilde{I}$  ist das Verhältnis der Intensität der einzelnen Fragmente zur Gesamtionenanzahl.  $\dot{I}$  ist das Verhältnis von  $\tilde{I}_1$  zu  $\tilde{I}_0$ , das ein Maß für den Grad der Zersetzung ist.

Sample	Area		LiS <sup>-</sup>	LiCl <sup>-</sup>	LiP <sup>-</sup>
SnO <sub>2</sub>	All	$\tilde{I}_0$	$2.53 \cdot 10^{-3}$	$4.08 \cdot 10^{-2}$	$8.42 \cdot 10^{-4}$
		$\tilde{I}_1$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	$6.91 \cdot 10^{-3}$	$8.46 \cdot 10^{-4}$
		$\dot{I}_{all}$	0.45	0.17	0.10
	ROI-1	$\tilde{I}_0$	$9.43 \cdot 10^{-4}$	$8.76 \cdot 10^{-4}$	$9.19 \cdot 10^{-5}$
		$\tilde{I}_1$	$9.65 \cdot 10^{-4}$	$8.60 \cdot 10^{-3}$	$7.32 \cdot 10^{-5}$
		$\dot{I}_{ROI-1}$	1.02	9.82	0.80
	ROI-2	$\tilde{I}_0$	$2.93 \cdot 10^{-3}$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	$2.81 \cdot 10^{-4}$
		$\tilde{I}_1$	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$8.98 \cdot 10^{-3}$	$9.02 \cdot 10^{-5}$
		$\dot{I}_{ROI-2}$	0.39	5.87	0.32
Sn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	All	$\tilde{I}_0$	$2.36 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	$6.39 \cdot 10^{-4}$
		$\tilde{I}_1$	$2.80 \cdot 10^{-3}$	$1.39 \cdot 10^{-2}$	$3.47 \cdot 10^{-3}$
		$\dot{I}_{all}$	1.19	6.97	5.43
	ROI-1	$\tilde{I}_0$	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$
		$\tilde{I}_1$	$2.80 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$4.71 \cdot 10^{-3}$
		$\dot{I}_{ROI-1}$	2.15	10.83	3.54
	ROI-2	$\tilde{I}_0$	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$2.02 \cdot 10^{-3}$	$1.65 \cdot 10^{-3}$
		$\tilde{I}_1$	$3.01 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \cdot 10^{-2}$	$6.14 \cdot 10^{-3}$
		$\dot{I}_{ROI-2}$	1.95	9.33	3.72

Im Fall der SnO<sub>2</sub>-Kompositelektrode liegt  $\dot{I}_{all}$  für jedes Sekundärion unter eins, was darauf schließen lässt, dass kein Abbau stattfindet. Betrachtet man jedoch  $\dot{I}_{ROI-1}$  und  $\dot{I}_{ROI-2}$ , so stellt man fest, dass dennoch ein Abbau stattfindet, da  $\dot{I}$  von LiCl größer als eins ist. Wir gehen also davon aus, dass der anodische Abbau von LPSCI mit der Bildung von LiCl beginnt. Betrachtet man  $\dot{I}$  der Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>-Kompositelektroden, so wird deutlich, dass der Abbau viel stärker ausgeprägt ist.  $\dot{I}_{all}$ ,  $\dot{I}_{ROI-1}$  und  $\dot{I}_{ROI-2}$  aller Zersetzungsprodukte ist größer als 1. Diese Feststellung lässt die Schlussfolgerung zu, dass die anodische Zersetzung mit der Bildung von LiCl beginnt und anschließend Li<sub>2</sub>S und Li<sub>3</sub>P gebildet wird. Die schrittweise anodische Zersetzung von LPSCI wird auch von Schwietert et al. beschrieben.<sup>11</sup> Diese Ergebnisse unterstützen die bereits beobachtete schlechtere elektrochemische Leistung der Fe-substituierten CAAMs im Vergleich zu den unsubstituierten CAAMs und die sichtbare Degradation der Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>-Kompositelektrode, die durch SEM und EDS beobachtet wurde. Die verbleibende Zyklizierbarkeit aller CAAMs nach der anodischen Zersetzung von LPSCI lässt sich mit der ionischen Leitfähigkeit von LiCl<sup>12,13</sup>, Li<sub>2</sub>S<sup>14,15</sup> und Li<sub>3</sub>P<sup>16</sup> erklären. Insbesondere die Ionenleitfähigkeit von Li<sub>3</sub>P<sup>16</sup> liegt nahe an der Ionenleitfähigkeit von LPSCI.<sup>17,18</sup>

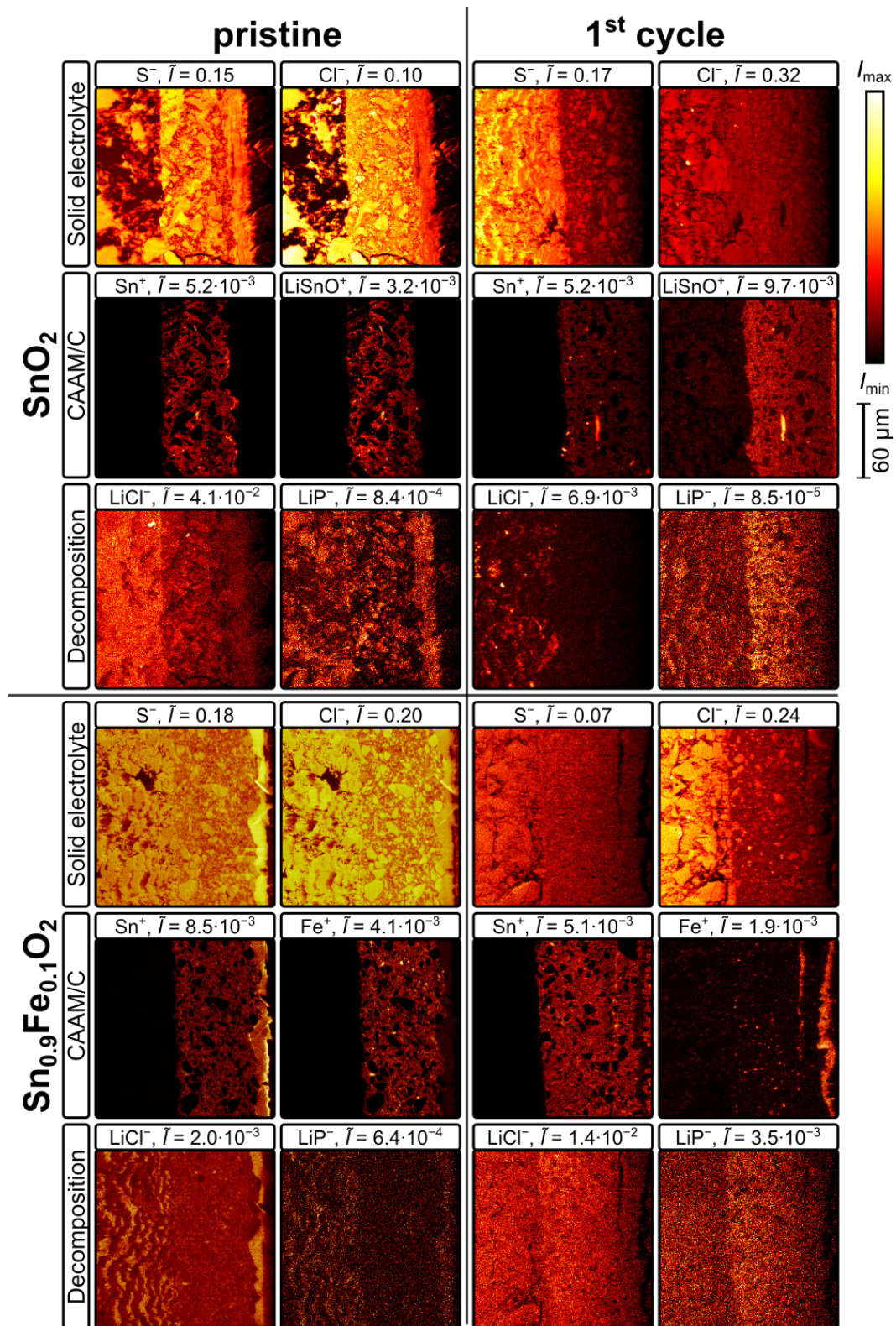


Abbildung 7: SI-Bilder aus ToF-SIMS-Messungen von Querschnitten von SnO<sub>2</sub> (links) und Sn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>-Kompositelektroden (rechts). Die Querschnitte wurden durch Ionenstrahlfräsen hergestellt. Die Elektroden wurden im unberührten Zustand (nicht zyklisiert) und nach dem ersten Zyklus (Lithiierung und anschließende Delithiierung) untersucht. Die SI-Bilder von S<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup>, Sn<sup>+</sup> und LiSnO<sup>+</sup>/Fe<sup>+</sup> sowie LiCl<sup>-</sup> und LiP<sup>-</sup> stellen den Festelektrolyten, das aktive Material (CAAM/C) bzw. die Zersetzungsprodukte dar. Für jedes SI ist das Verhältnis der Intensität zur Gesamtionenanzahl ( $\bar{I}$ ) angegeben. Jedes Bild zeigt einen Analysebereich von 140 x 140 μm<sup>2</sup>.

Die SI-Bilder der Kompositelektroden im lithiierten Zustand sind in Abbildung 8 dargestellt. Sie sind für die zuvor erläuterte Auswertung nicht geeignet, da sich die Ionisationswahrscheinlichkeit durch die Lithiierung erheblich ändert. Die meisten gemessenen SIs stammen aus dem Bereich, in dem sich das aktive Material befindet. Diese Beobachtung lässt sich durch die verringerte Elektronenarbeitsfunktion von lithiumhaltigen Legierungen erklären. Alchagirov et al. haben gezeigt, dass die Elektronenarbeitsfunktion von Sn bei der Lithiierung zu  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  um mehr als 2,0 eV gesenkt wird.<sup>19</sup> Die Auswirkung der Elektronenarbeitsfunktion auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit wurde von Philipp et al. untersucht. Sie haben gezeigt, dass eine verringerte Elektronenarbeitsfunktion die Ionisationswahrscheinlichkeit um mehrere Größenordnungen erhöhen kann.<sup>20</sup> Die meisten nachgewiesenen SIs stammen also aus dem Bereich, in dem sich das aktive Material und somit  $\text{Li}_x\text{Sn}$  ( $x \leq 4.4$ ) befindet.

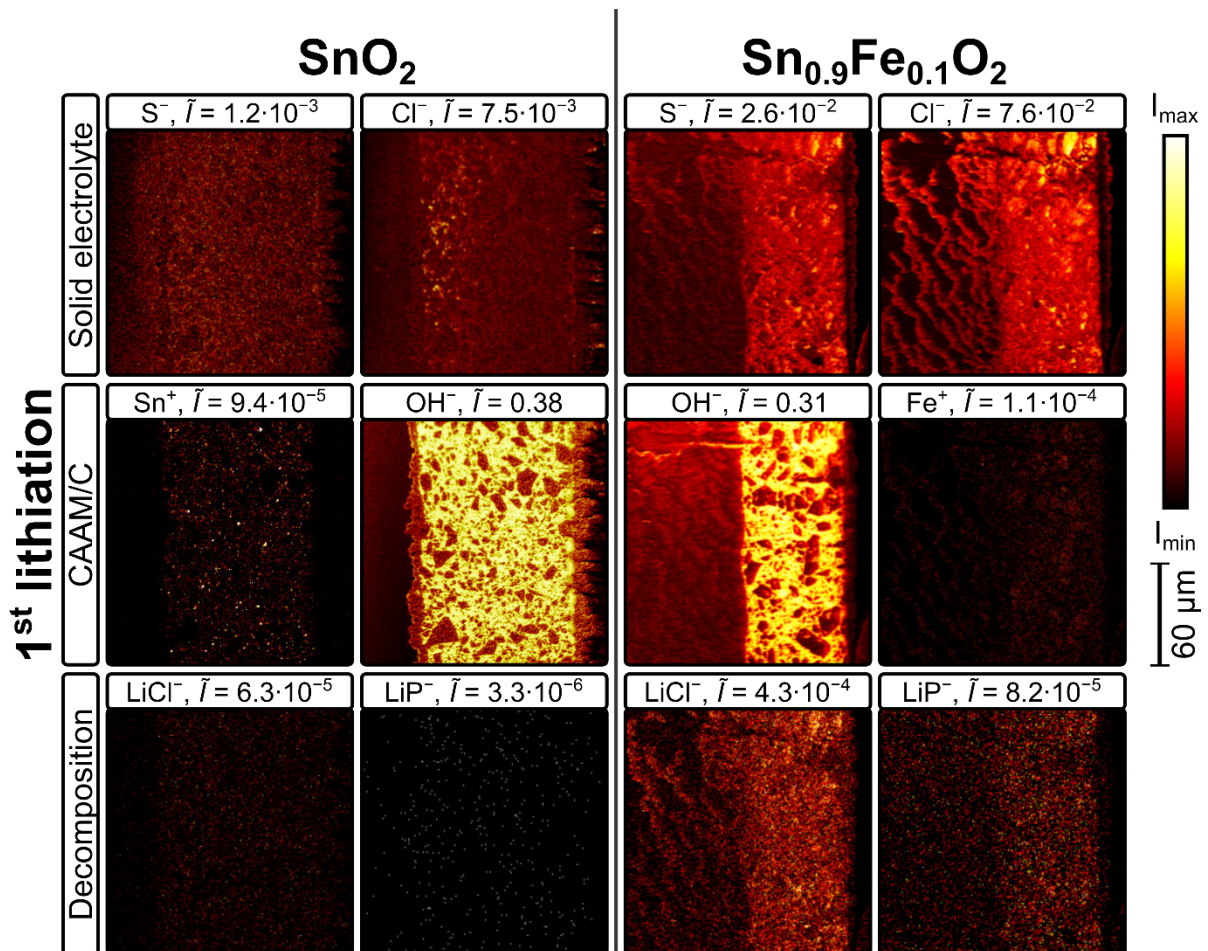


Abbildung 8: Mit ToF-SIMS gewonnene SI-Bilder von Querschnitten von  $\text{SnO}_2$  (links) und  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ -Kompositelektroden (rechts). Die Querschnitte wurden durch Ionenstrahlfräsen hergestellt. Die Elektroden wurden im lithiierten Zustand untersucht. Die SI-Bilder von  $\text{S}^-$  und  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Sn}^+$  und  $\text{Fe}^+$  sowie  $\text{LiCl}^-$  und  $\text{LiP}^-$  stellen den Festelektrolyten, das aktive Material (CAAM/C) bzw. die Zersetzungsprodukte dar. Für jedes SI ist das Verhältnis der Intensität zur Gesamtionenanzahl ( $\bar{I}$ ) angegeben. Jedes Bild zeigt einen Analysebereich von  $140 \times 140 \mu\text{m}^2$ .

Leider war es nicht möglich, den Einfluss der Fe-Substitution im Rahmen des Degradationsprozesses zu untersuchen. Sowohl Fe als auch Cr und Ni werden während des Ar-Ionen-Polierens neu abgeschieden, da der Probenhalter teilweise aus Edelstahl besteht. Die Überlagerung der SI-Bilder von  $\text{Cr}^+$  und  $\text{Ni}^+$  sowie  $\text{Fe}^+$  ist in Abbildung 9 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass sich Cr, Ni und Fe auf der gesamten untersuchten Fläche wieder ablagern. Allerdings ist die Ablagerung in den gebildeten Poren oder Rissen in der Elektrode stärker ausgeprägt.

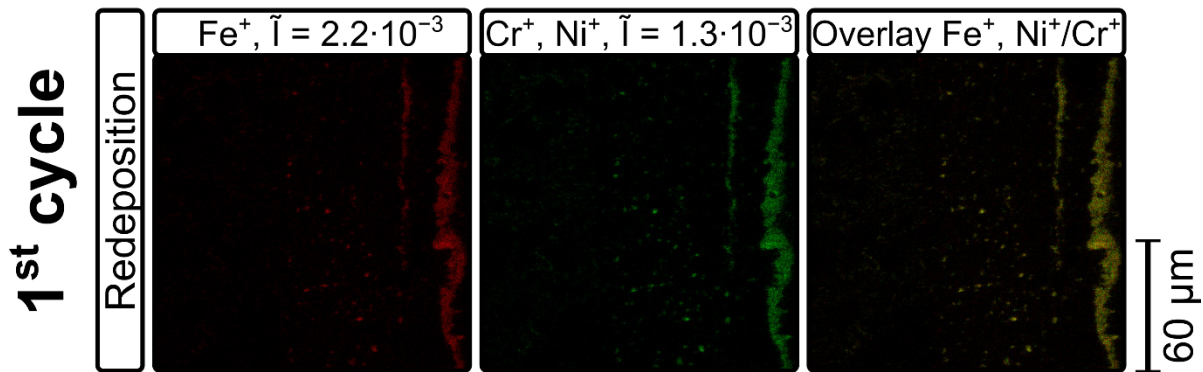


Abbildung 9: SI-Bilder aus ToF-SIMS-Messungen an Querschnitten von  $\text{Sn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ -Kompositelektroden. Die Querschnitte wurden durch Ionenstrahlfräsen hergestellt. Die Elektrode wurde nach dem ersten Zyklus (Lithiierung und anschließende Delithiierung) untersucht. Dargestellt sind die SI-Bilder von  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Cr}^+/\text{Ni}^+$  und der Überlagerung.  $\text{Fe}^+$  befindet sich hauptsächlich in den Rissen/Poren, was auf die erneute Ablagerung von Stahl während des Schneidprozesses zurückzuführen ist. Für jedes SI ist das Verhältnis der Intensität zur Gesamtionenanzahl ( $\bar{I}$ ) angegeben. Jedes Bild zeigt einen Analysebereich von  $140 \times 140 \mu\text{m}^2$ .

Als nächstes möchten wir zwei mögliche Auswirkungen der Fe-Substitution auf den Degradationsmechanismus vorschlagen. 1) Da die Fe-substituierten CAAMs eine kleinere Partikelgröße haben, nimmt die Fläche der LPSCI|CAAM-Grenzfläche pro Volumen zu. Da der Abbau an der Grenzfläche stattfindet, führt eine größere Fläche zu mehr Abbauprodukten pro Kompositvolumen. Da der Größenunterschied jedoch nicht so signifikant ist, gehen wir davon aus, dass der zweite Effekt wahrscheinlicher ist. 2) Walther et al. zeigten, dass der kathodische Abbau von Festelektrolyten auf Thiophosphatbasis an elektronenleitenden Grenzflächen - nämlich dem leitfähigen Kohlenstoff (vapour grown carbon fibres; VGCF) und dem Edelstahl-Stromkollektor - verstärkt wird.<sup>21</sup> Tan et al. haben nachgewiesen, dass dies auch für den anodischen Abbau von LPSCI gilt.<sup>22</sup> Fe-substituierte CAAMs bilden in flüssigen Systemen nanokristalline Fe-Partikel, die die Leitfähigkeit der Anoden erhöhen, wie Asenbauer et al. feststellten.<sup>7</sup> Geht man davon aus, dass sich auch in SSBs während der Lithiierung nanokristallines Fe bildet, kann sich ein leitfähiges Netzwerk bilden, das den Abbau von LPSCI erheblich verstärkt.

### AP 1.3 Zelltests mit LDH-beschichteten ZnO@CNovel-Elektroden

Aufgrund der eingestellten Forschungstätigkeit der Kyoto Universität im Bereich der LDH-Beschichtung, fand kein Probenaustausch in diesem Bereich statt. Um trotzdem die vielversprechenden ZnO@CNovel-Elektroden aus dem Vorgängerprojekt Osaban weiterhin zu untersuchen, wurden diese weiterhin in Li-basierten Zellen mit flüssigem Elektrolyten verwendet. Dabei kam es zum engen Austausch mit dem Projektpartner am Fraunhofer Institut, welche Dilatometrie-Messungen sowie DEMS-Messungen durchgeführt haben. Die detaillierten Ergebnisse können dem Abschlussbericht des Fraunhofer ICT entnommen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass aufgrund des mesoporösen Kohlenstoffs CNovel die Volumenausdehnung im Vergleich zu den in Osaban untersuchten ZnO@C-mesh Elektroden signifikant reduziert werden konnte. Dies führt zu einer drastischen Steigerung der Langzeitstabilität der Elektroden und zu einer besseren C-Raten Performance. Diese Ergebnisse konnten in diesem Teilvorhaben durch eine REM-Studie untermauert werden. Abbildung 10 zeigt die ZnO@C-mesh sowie ZnO@CNovel Elektroden in unterschieden Ladungszuständen. Es ist zu erkennen, dass im Fall von CNovel kaum Volumenausdehnungen zu erkennen sind.

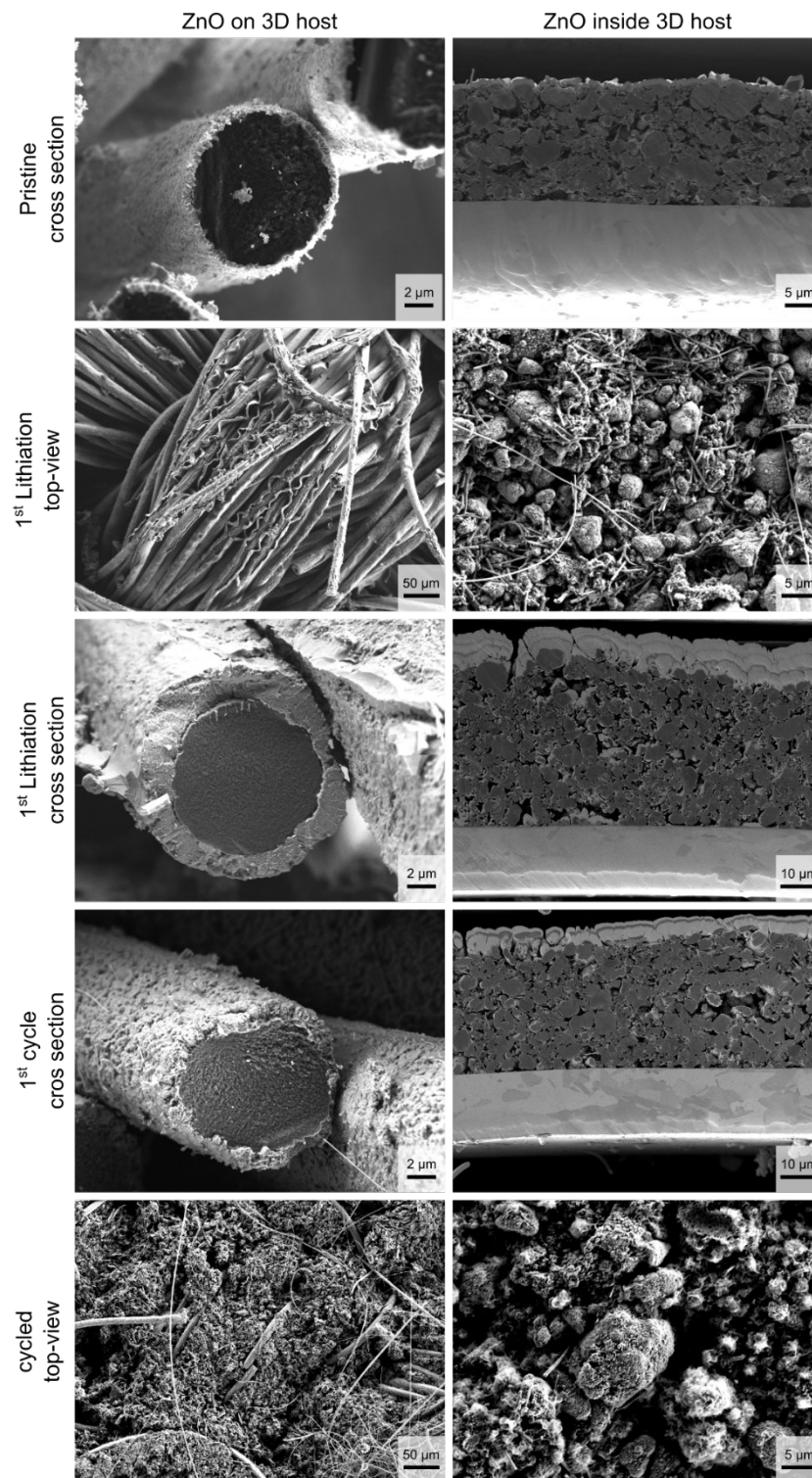


Abbildung 10: Vergleich der Elektrodenmorphologie in unterschiedlichen Ladungszuständen. Links: ZnO@C-Mesh; Rechts: ZnO@CNovel.

## II.1.II AP 5 Erhöhung der Vollzellperformance mit innovativen Anoden

### AP 5.1 Optimierung der Vollzelle

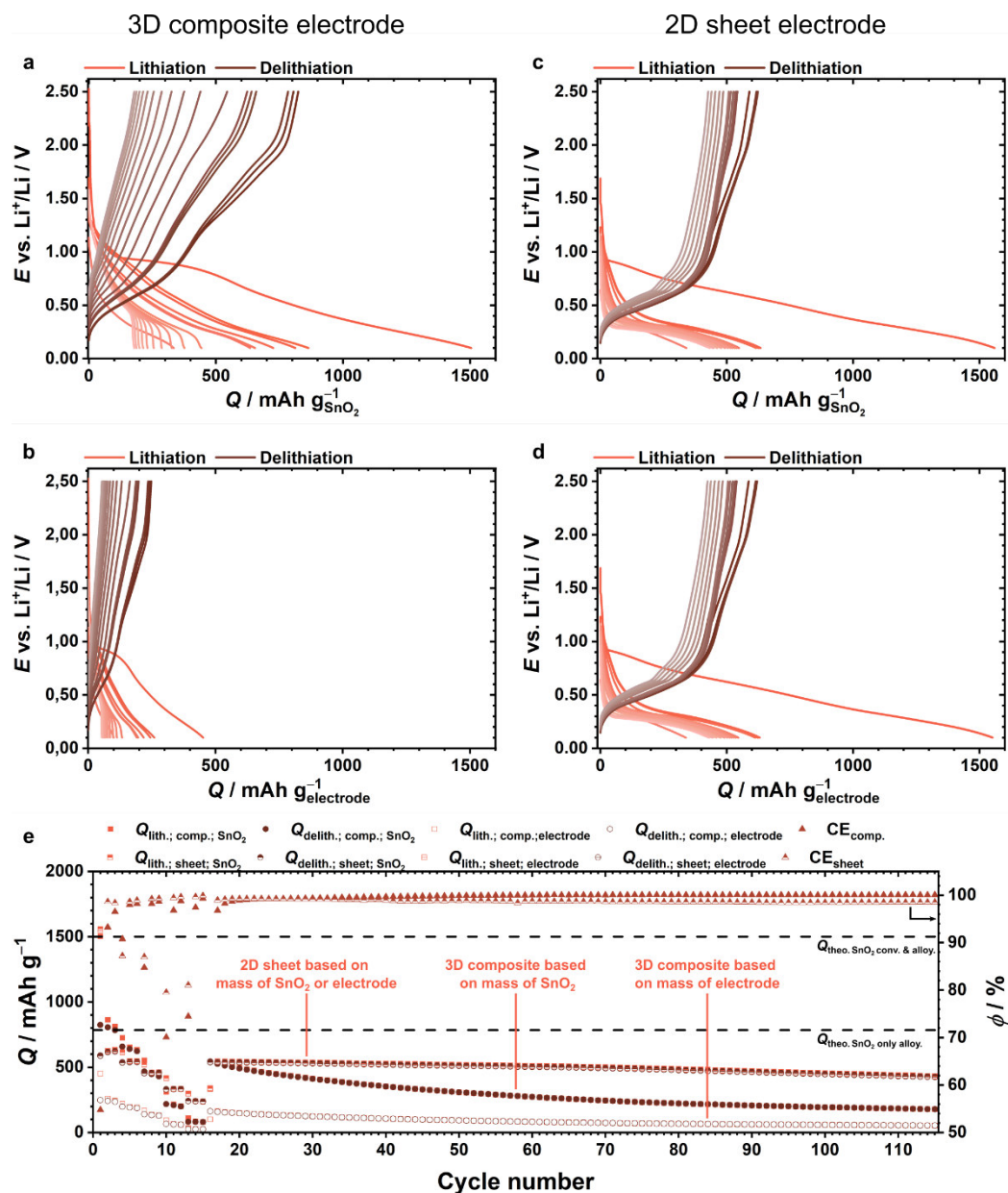


Abbildung 11: Vergleich der Spannungsprofile von a, b) einer  $\text{SnO}_2$ -Kompositelektrode und c, d) einer  $\text{SnO}_2$ -Elektrode. Die Grenzspannungen waren 0,05 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  und 2,50 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Die Spannungsprofile der ersten sechs Zyklen (0,05 C und 0,1 C) und ausgewählter Zyklen der Langzeitzyklen bei 0,1 C (Zyklen 16, 26, 36, 46, 56, 66, 76, 86, 96, 106, 115) sind dargestellt. Als Grenzspannungen wurden 0,05 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  und 2,50 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  verwendet. Die Spannung ist gegen die spezifische Kapazität, bezogen auf die Masse des  $\text{SnO}_2$  (a, c) und die gesamte Elektrode (b, d), aufgetragen. e) Vergleich der spezifischen Kapazität und des Coulomb-Wirkungsgrads während des C-Raten-Leistungstests und des anschließenden Zyklus bei 0,1 C.

Da der Degradationsprozess an der Grenzfläche zwischen CAAM oder C und LPSCI stattfindet, haben wir die Elektrodenstruktur optimiert, um diese Grenzfläche zu verringern. Um die erwähnte Grenzfläche zu verkleinern, haben wir die  $\text{SnO}_2$ -Nanopartikel und PVDF in geringer Menge als Bindemittel (0,5 Gew.-%) in NMP vermischt und auf eine Kupferfolie beschichtet. Die 2D-Elektroden wurden in Zellen mit dem gleichen C-Raten-Leistungstest wie die Kompositelektroden untersucht. Die Ergebnisse der 3D-Kompositelektrode und der 2D-Elektrode werden in Abbildung 11 verglichen. Abbildung 11a, b und c, d zeigen das Ergebnis der 3D-Kompositelektrode bzw. der 2D-Elektrode. Die Spannungshysterese wird auf zwei verschiedene Arten aufgetragen: a, c) Die Spannung wird gegen die spezifische Kapazität bezogen auf die Masse des  $\text{SnO}_2$  aufgetragen; b, d) Die Spannung wird gegen die spezifische Kapazität bezogen auf die Masse der gesamten

Elektrode aufgetragen (3D-Kompositelektrode: 3 mg SnO<sub>2</sub> ( $q_A = 5,71 \text{ mAh cm}^{-2}$ ), 6 mg LPSCI und 1 mg C65; 2D-Elektrode: 0,85 mg SnO<sub>2</sub> ( $q_A = 1,62 \text{ mAh cm}^{-2}$ ) und 0,04 mg PVDF). Jede spezifische Kapazität sowie der Coulomb-Wirkungsgrad sind in Abbildung 11 e gegen die Zyklenzahl aufgetragen. Hinsichtlich der spezifischen Kapazität bezogen auf die SnO<sub>2</sub>-Masse stellen wir fest, dass zu Beginn des Leistungstests mit der niedrigen C-Rate die 3D-Kompositelektrode besser abschneidet als die 2D-Elektrode. Nach Erreichen von 1C übertrifft die 2D-Elektrode (237 mAh g<sub>SnO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>) die 3D-Kompositelektrode (79 mAh g<sub>SnO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>) deutlich. Während der Zyklen mit niedriger C-Rate verbessert die verringerte Grenzflächendegradation die Zyklenleistung um den Faktor 2,3 (3D-Kompositelektrode: 189 mAh g<sub>SnO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>; 2D-Elektrode: 441 mAh g<sub>SnO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>). Die Verbesserung wird noch deutlicher, wenn die spezifische Kapazität bezogen auf die Masse der Elektrode untersucht wird, wie von Stock et al. empfohlen.<sup>23,24</sup> Da die 2D-Elektrode hauptsächlich aus SnO<sub>2</sub> (99,5 Gew.-%) besteht, sehen Abbildung 11c und d ähnlich aus. Im Falle der 3D-Kompositelektrode ist dies nicht der Fall. Die Kapazität der ersten Lithiierung fällt unter 500 mAh g<sub>Anode</sub><sup>-1</sup> und nach 115 Zyklen fällt die reversible Kapazität auf unter 60 mAh g<sub>Anode</sub><sup>-1</sup>. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die 2D-Elektrode im Vergleich zur 3D-Kompositelektrode viel dünner ist ( $d_{2D} \approx 4 \mu\text{m}$ ;  $d_{3D} \approx 40 \mu\text{m}$ ). Der Unterschied in der Dicke sowie die geringere Flächenbeladung beeinflussen eindeutig die Kinetik der Elektroden.

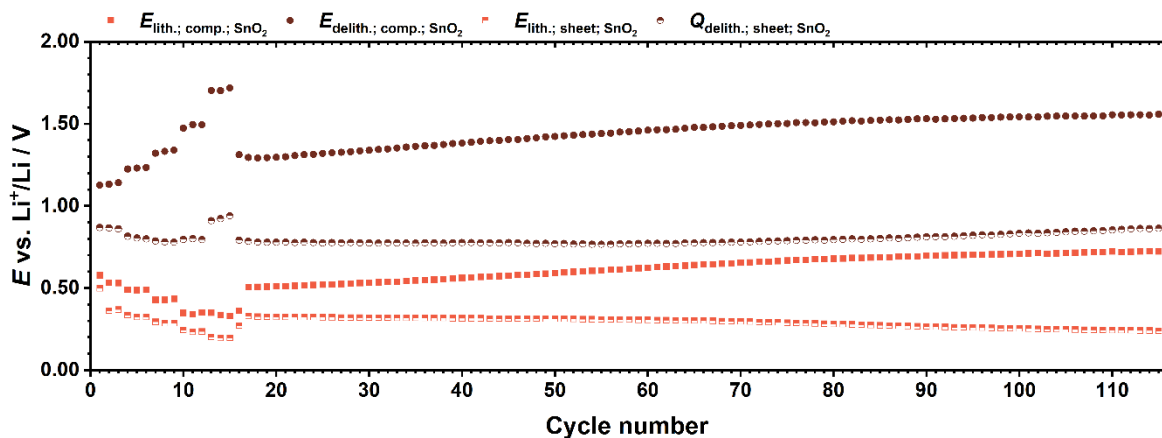


Abbildung 12: Vergleich der zyklusabhängigen Entwicklung der durchschnittlichen Lithium- und Delithiumspannung der 3D-Kompositelektrode und der 2D-Elektrode.

Abbildung 12 zeigt die zyklusabhängige Entwicklung der durchschnittlichen Lithiierungs- und Delithiierungsspannung der 3D-Kompositelektrode und der 2D-Elektrode. Die Delithiierungsüberspannung steigt bei der 3D-Kompositelektrode viel stärker an. Die erhöhte durchschnittliche Spannung zeigt, dass der Widerstand der gebildeten Interphase aufgrund der Degradation im Fall der 3D-Kompositelektrode höher ist. Darüber hinaus steigt die durchschnittliche Lithiierungsüberspannung bei der 3D-Kompositelektrode ebenfalls an, was darauf hindeutet, dass der Li-Anteil in der Li<sub>x</sub>Sn-Legierung abnimmt.<sup>25-27</sup> Bei der 2D-Elektrode nimmt die durchschnittliche Lithiierungsspannung leicht ab. Da die spezifische Kapazität ebenfalls leicht abnimmt, gehen wir davon aus, dass der Rückgang der durchschnittlichen Lithiierungsspannung auf den erhöhten Widerstand durch die gebildete SEI zurückzuführen ist.

Abschließend ist zu sagen, dass die verringerte Spannung, die verbesserte Spannungshysterese sowie die stabile Zyklierung der 2D-Elektroden, diese zu einem interessanten Kandidaten für den Einsatz in Vollzellen macht. Leider kam es im Laufe des Projekts zu mehreren Fehlversuchen die 2D-Elektroden in Kombination mit durch die Kyoto Universität zur Verfügung gestellten Kathodenaktivmaterialien in einem 3-Elektrodensetup zu vereinigen. Da ein 3-Elektrodensetup für eine adäquate Interpretation essentiell sind, soll dies in künftigen Projekten untersucht werden.

## II.II Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der größte Anteil der im Projektvorhaben entstanden Kosten sind Beschäftigungsentgelte (138.330 € für MitarbeiterInnen). Die Position der Verbrauchsmittel ergeben sich über die verwendeten Chemikalien, Materialien und Nutzungsdauer der technischen Großgeräte (11.848 €). Zudem wurde ein Potentiostat zur Durchführung der Experimente angeschafft (44.270 €).

## II.III Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Für die Kommerzialisierung von Lithiumbatterien der nächsten Generation ist die Verwendung von Anoden mit verbesserter Leistungs- und Energiedichte im Vergleich zu Graphit oder „hartem Kohlenstoff“ unerlässlich. Da der „heilige Gral“ der Batterieforschung - die reine Lithiummetallanode - aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Anfälligkeit für dendritisches Wachstum derzeit nicht realisierbar ist, wurde der Fokus auf CAAMs gelegt. Diese gelten aufgrund ihrer hohen spezifischen Kapazität und Leistungsdichte als vielversprechende Kandidaten, um Graphit als Anodenmaterial zu ersetzen. Vier verschiedene CAAMs wurden erfolgreich in Festkörperbatterien implementiert. Die erzielten Ergebnisse führten zu einem besseren Verständnis der elektrochemischen Prozesse und zur Entwicklung eines optimierten Elektrodendesigns. Besonders hervorzuheben ist das Verständnis der anodischen Degradation des verwendeten Festelektrolyten. Die gewonnenen Erkenntnisse können auf andere Anodenmaterialien übertragen werden und erleichtern somit eine mögliche Kommerzialisierung von Festkörperbatterien.

## II.IV Verwertbarkeit der Ergebnisse

### Wirtschaftliche Verwertbarkeit

Die entwickelten 2D-Elektroden weisen eine erhöhte Zyklierbarkeit im Vergleich zu Kompositanoden auf. Des Weiteren ist eine verringerte und stabile Überspannung zu beobachten, welche für die Anwendung in Vollzellen von hohem Interesse ist. Eine weitere Optimierung des Systems kann zu einer möglichen Kommerzialisierung von Festkörperbatterien führen.

### Wissenschaftlich-technische Verwertbarkeit

Die im Rahmen dieses Teilvorhabens erzielten Ergebnisse haben gezeigt, dass unterschiedliche CAAMs in Festkörperbatterien implementiert werden können. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Fe-Substituierung die anodische Degradation des sulfidischen Festelektrolyten beschleunigt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können auf weitere Anodenmaterialien übertragen werden. Des Weiteren führten die Ergebnisse zu zwei Konferenzbeiträgen, einer bereits eingereichten Publikation und einer weiteren Publikation, die in Arbeit ist.

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

Uns sind keine weiteren Publikationen bekannt, die CAAMs in Festkörperbatterien verwendet haben.

## II.VI Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

### II.VI.I Erfolgte Veröffentlichungen

1. Posterbeitrag, 21<sup>st</sup> International Meeting Lithium Batteries, Sydney, 2022 (Abstract bereits angenommen).
2. Vortrag: Solid-state Batteries V – An International Bunsen Discussion Meeting, Frankfurt/Main

### II.VI.II Geplante Veröffentlichungen

1. J. J. A. Kreissl, H. A. Dang, B. Mogwitz, M. Rohnke, D. Schröder, J. Janek, Implementation of Different Conversion/Alloy Active Materials as Anodes for Lithium-Based Solid-State Batteries, submitted.
2. J. J. A. Kreissl, J. Petit, P. Heugel, K. Miyazaki, T. Abe, A. Ikezawa, H. Arai, F. Klein, J. Tübke, D. Schröder, J. Janek, Comparison of mesoporous and 3D-structured carbon as host material for CAAM-Anodes with ZnO, in preparation.

## A Anhang

### A1 Literaturverzeichnis

- (1) Mueller, F.; Bresser, D.; Chakravadhanula, V. S. K.; Passerini, S. Fe-Doped SnO<sub>2</sub> Nanoparticles as New High Capacity Anode Material for Secondary Lithium-Ion Batteries. *J Power Sources* **2015**, *299*, 398–402. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.018>.
- (2) Bresser, D.; Mueller, F.; Fiedler, M.; Krueger, S.; Kloepsch, R.; Baither, D.; Winter, M.; Paillard, E.; Passerini, S. Transition-Metal-Doped Zinc Oxide Nanoparticles as a New Lithium-Ion Anode Material. *Chem Mater* **2013**, *25* (24), 4977–4985. <https://doi.org/10.1021/cm403443t>.
- (3) Asenbauer, J.; Binder, J. R.; Mueller, F.; Kuenzel, M.; Geiger, D.; Kaiser, U.; Passerini, S.; Bresser, D. Scalable Synthesis of Microsized, Nanocrystalline Zn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O-C Secondary Particles and Their Use in Zn<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O-C/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Lithium-Ion Full Cells. *ChemSusChem* **2020**, *13* (13), 3504–3513. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000559>.
- (4) Schlautmann, E.; Weiß, A.; Maus, O.; Ketter, L.; Rana, M.; Puls, S.; Nickel, V.; Gabbey, C.; Hartnig, C.; Bielefeld, A.; Zeier, W. G. Impact of the Solid Electrolyte Particle Size Distribution in Sulfide-Based Solid-State Battery Composites. *Adv Energy Mater* **2023**, *13* (41). <https://doi.org/10.1002/aenm.202302309>.
- (5) Bielefeld, A.; Weber, D. A.; Janek, J. Microstructural Modeling of Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries. *J Phys Chem C* **2019**, *123* (3), 1626–1634. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11043>.
- (6) Kreissl, J. J. A.; Petit, J.; Oppermann, R.; Cop, P.; Gerber, T.; Joos, M.; Abert, M.; Tübke, J.; Miyazaki, K.; Abe, T.; Schröder, D. Electrochemical Lithiation/Delithiation of ZnO in 3D-Structured Electrodes: Elucidating the Mechanism and the Solid Electrolyte Interphase Formation. *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13* (30), 35625–35638. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06135>.
- (7) Asenbauer, J.; Hoefling, A.; Indris, S.; Tübke, J.; Passerini, S.; Bresser, D. Mechanistic Insights into the Lithiation and Delithiation of Iron-Doped Zinc Oxide: The Nucleation Site Model. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12* (7), 8206–8218. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19958>.
- (8) Mueller, F.; Geiger, D.; Kaiser, U.; Passerini, S.; Bresser, D. Elucidating the Impact of Cobalt Doping on the Lithium Storage Mechanism in Conversion/Alloying-Type Zinc Oxide Anodes. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (9), 1311–1319. <https://doi.org/10.1002/celec.201600179>.
- (9) Birrozzi, A.; Asenbauer, J.; Ashton, T. E.; Groves, A. R.; Geiger, D.; Kaiser, U.; Darr, J. A.; Bresser, D. Tailoring the Charge/Discharge Potentials and Electrochemical Performance of SnO<sub>2</sub> Lithium-Ion Anodes by Transition Metal Co-Doping. *Batter Supercaps* **2020**, *3* (3), 284–292. <https://doi.org/10.1002/batt.201900154>.
- (10) Minnmann, P.; Quillman, L.; Burkhardt, S.; Richter, F. H.; Janek, J. Quantifying the Impact of Charge Transport Bottlenecks in Composite Cathodes of All-Solid-State Batteries. *J Electrochem Soc* **2021**, *168* (4), 040537. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf8d7>.
- (11) Schwietert, T. K.; Arszewlewska, V. A.; Wang, C.; Yu, C.; Vasileiadis, A.; de Klerk, N. J. J.; Hageman, J.; Hupfer, T.; Kerkamm, I.; Xu, Y.; van der Maas, E.; Kelder, E. M.; Ganapathy, S.; Wagemaker, M. Clarifying the Relationship between Redox Activity and Electrochemical

- Stability in Solid Electrolytes. *Nat Mater* **2020**, *19* (4), 428–435.  
<https://doi.org/10.1038/s41563-019-0576-0>.
- (12) Sharon, M.; Pradhananga, R. R. Ionic Conductivity of Pure and Ca<sup>2+</sup>- and Sr<sup>2+</sup>-Doped Single Crystals of LiCl. *J Solid State Chem* **1981**, *40* (1), 20–27. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90355-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90355-8).
- (13) Armstrong, R. D.; Landles, K. Lithium Ion Conducting Solids for Ambient Applications. *J Appl Electrochem* **1982**, *12* (5), 533–535. <https://doi.org/10.1007/BF00614979>.
- (14) Lorger, S.; Narita, K.; Usiskin, R.; Maier, J. Enhanced Ion Transport in Li<sub>2</sub>O and Li<sub>2</sub>S Films. *ChemComm* **2021**, *57* (53), 6503–6506. <https://doi.org/10.1039/D1CC00557J>.
- (15) Lorger, S.; Usiskin, R. E.; Maier, J. Transport and Charge Carrier Chemistry in Lithium Sulfide. *Adv Funct Mater* **2019**, *29* (6). <https://doi.org/10.1002/adfm.201807688>.
- (16) Nazri, G. Preparation, Structure and Ionic Conductivity of Lithium Phosphide. *Solid State Ion* **1989**, *34* (1–2), 97–102. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90438-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90438-4).
- (17) Rayavarapu, P. R.; Sharma, N.; Peterson, V. K.; Adams, S. Variation in Structure and Li<sup>+</sup>-Ion Migration in Argyrodite-Type Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) Solid Electrolytes. *J Solid State Electrochem* **2012**, *16* (5), 1807–1813. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1572-8>.
- (18) Kraft, M. A.; Culver, S. P.; Calderon, M.; Böcher, F.; Krauskopf, T.; Senyshyn, A.; Dietrich, C.; Zevalkink, A.; Janek, J.; Zeier, W. G. Influence of Lattice Polarizability on the Ionic Conductivity in the Lithium Superionic Argyrodites Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I). *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (31), 10909–10918. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06327>.
- (19) Alchagirov, B. B.; Arkhestov, R. Kh.; Dyshekova, F. F. Electron Work Function in Alloys with Alkali Metals. *Tech Phys* **2012**, *57* (11), 1541–1546.  
<https://doi.org/10.1134/S1063784212110023>.
- (20) Philipp, P.; Wirtz, T.; Migeon, H.-N.; Scherrer, H. Electron Work Function Decrease in SIMS Analysis Induced by Neutral Cesium Deposition. *Int J Mass Spectrom* **2007**, *264* (1), 70–83.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.03.019>.
- (21) Walther, F.; Randau, S.; Schneider, Y.; Sann, J.; Rohnke, M.; Richter, F. H.; Zeier, W. G.; Janek, J. Influence of Carbon Additives on the Decomposition Pathways in Cathodes of Lithium Thiophosphate-Based All-Solid-State Batteries. *Chem Mater* **2020**, *32* (14), 6123–6136.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01825>.
- (22) Tan, D. H. S.; Chen, Y.-T.; Yang, H.; Bao, W.; Sreenarayanan, B.; Doux, J.-M.; Li, W.; Lu, B.; Ham, S.-Y.; Sayahpour, B.; Scharf, J.; Wu, E. A.; Deysher, G.; Han, H. E.; Hah, H. J.; Jeong, H.; Lee, J. B.; Chen, Z.; Meng, Y. S. Carbon-Free High-Loading Silicon Anodes Enabled by Sulfide Solid Electrolytes. *Science (1979)* **2021**, *373* (6562), 1494–1499.  
<https://doi.org/10.1126/science.abg7217>.
- (23) Stock, D.; Dongmo, S.; Janek, J.; Schröder, D. Benchmarking Anode Concepts: The Future of Electrically Rechargeable Zinc–Air Batteries. *ACS Energy Lett* **2019**, *4* (6), 1287–1300.  
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00510>.
- (24) Stock, D.; Dongmo, S.; Damtew, D.; Stumpp, M.; Konovalova, A.; Henkensmeier, D.; Schlettwein, D.; Schröder, D. Design Strategy for Zinc Anodes with Enhanced Utilization and

- Retention: Electrodeposited Zinc Oxide on Carbon Mesh Protected by Ionomeric Layers. *ACS Appl Energy Mater* **2018**, *1* (10), 5579–5588. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01117>.
- (25) Wang, C.; John Appleby, A.; Little, F. E. Electrochemical Study on Nano-Sn,  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  and  $\text{AlSi}_{0.1}$  Powders Used as Secondary Lithium Battery Anodes. *J Power Sources* **2001**, *93* (1–2), 174–185. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00576-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00576-0).
- (26) Winter, M.; Besenhard, J. O. Electrochemical Lithiation of Tin and Tin-Based Intermetallics and Composites. *Electrochim Acta* **1999**, *45* (1–2), 31–50. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00191-7).
- (27) Huggins, R. A. Lithium Alloy Negative Electrodes. *J Power Sources* **1999**, *81–82*, 13–19. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00124-X).