

**Abschlussbericht zum Teilvorhaben der
VARTA Microbattery GmbH am Verbundvorhaben:
„Alternative Anodenkonzepte für sichere
Feststoffbatterien“ – „ALANO“**

Förderkennzeichen: 03XP0396C

**Abschlussbericht
Berichtszeitraum 01.09.2021 – 31.08.2024
(verlängert bis 28.02.2025)**

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

**Gefördert vom Bundesministerium für Forschung, Technologie und
Raumfahrt aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages**

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Projektleiter/Autor: Dr. Simon Burkhardt, Dr. Nicolas Bucher

Ellwangen, September 2025

VARTA Microbattery GmbH

VARTA-Platz 1
73479 Ellwangen

Tel.: 07961 921 3125
simon.burkhardt@varta-ag.com

Schlussbericht zum Teilvorhaben der VARTA Microbattery GmbH im Verbundprojekt ALANO TEIL II – Eingehende Darstellung

1. Darstellung durchgeführter Arbeiten

Die von der VARTA Microbattery GmbH im Rahmen dieses Teilvorhabens durchgeführten Arbeiten werden für die Darstellung im Rahmen dieses Schlussberichts in unterschiedliche Kategorien unterteilt. Während die Kern-Aufgaben in den Arbeitspaketen 1, 5 und 7 lagen, fand zusätzlich dazu ein wesentlicher Wissens- und Erfahrungsaustausch in den Arbeitspaketen 2, 3, und 4 statt. Die Ergebnisse dieses Wissens- und Erfahrungsaustauschs führten teilweise zur Anpassung von Vorgehens- und Arbeitsweisen im Projekt. Da die konkreten Vorgehensweisen und Ergebnisse in den Berichten der Projektpartner dargestellt werden, wird an dieser Stelle davon abgesehen, sie in diesem Bericht wiederzugeben. Für die Darstellung der durchgeführten Arbeiten wird der Fokus auf die Kern-Arbeiten der VARTA Microbattery GmbH gelegt.

AP 1.1 Anforderungsableitung und Anforderungsmanagement

Im Rahmen von AP 1.1 wurden die Anforderungen an Lithium-Metall-Feststoffbatterie-Konzepte am Beispiel von Mikrobatterien für „Wearables“ abgeleitet. Diese wurden gemeinsam mit den Partnern im Konsortium erarbeitet und sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Anforderungen für Batterien zum Einsatz in Consumer Electronics am Beispiel von Mikrobatterien, wie sie zum Teil in Wearables eingesetzt werden können.

Bezeichnung	Werte	Kommentar
Zellchemie	NCM811 / Lithiumanode	Zellchemie wurde im Projekt definiert
Spannungsbereich	2,7 V - 4,2 V (3,85 V nom. Spannung)	
Zellformat: Mikrobatterie	Durchmesser: 9-20 mm, Höhe: 4-6 mm	
Kapazität	<200 mAh	
Flächenbeladung	>2,5 mAh cm ⁻²	
Zelldesign	<ul style="list-style-type: none"> • Wickel ideal für Knopfzellproduktion • stapelbare Zellen prinzipiell möglich 	Stapelbare Zelle bedingt rechnerisch eine Separatordicke <100 µm
gravimetrische Energiedichte	>200 Wh kg ⁻¹	Die gravimetrische Energiedichte ist für die Anwendung nicht ausschlaggebend, aber die volumetrische Energiedichte muss größer als die von bestehenden Zellen sein.
volumetrische Energiedichte	>500 Wh l ⁻¹	
Leistungsdichte	-	Hohe Leistungsdichte primär für Schnellladefähigkeit erforderlich (siehe Laderaten)
Laderate	<ul style="list-style-type: none"> • in 45 min bis 75 % SOC • in 30 min bis 50 % SOC • in 12 min bis 50 % SOC (Schnelladefähigkeit) 	1,0C bis 4,2 V bei Raumtemperatur 0,5C bis 4,2 V bei 0 °C
Selbstentladung	<10 % SoC nach 3 Monaten bei RT <25 % SoC nach 1 Monat bei 60 °C	

Bezeichnung	Werte	Kommentar
Flächeninnenwiderstand	<20 Ωcm^2	inkl. Elektrolyt- und Ladungstransferwiderstände
Umgebungstemperatur, Betrieb	Laden: 0 °C - 45 °C Entladen: -20 °C - 60 °C	
Umgebungstemperatur, Lagerung	-20 °C - 60 °C	
Lebensdauer, kalendarisch	>5 Jahre	
Lebensdauer, Lagerung	<10 % SoC irreversibler Kapazitätsverlust pro Monat	Lagerung bei 100 % SoC und 60 °C
Lebensdauer, zyklisch	80 % Restkapazität nach: <ul style="list-style-type: none"> • 1000 Zyklen bei RT • 700 Zyklen bei 45 °C • 150 Zyklen bei 12 °C 	
Sicherheitsanforderung	Transporttests nach UN38.3 Sicherheitstests nach UL1642 Sicherheitstests nach IEC62133	Überladetest 4,8 V / 3C / 12 h Crushtest

Die Tabelle stellt ein Anforderungsprofil dar, welches eine neue Zelltechnologie übertreffen muss, wenn der Anspruch erhoben wird, einen Vorteil gegenüber dem Stand der Technik zu bieten. Da vor allem die Erhöhung der volumetrischen Energiedichte für Mikrobatterien ein notwendiges Kriterium für einen Technologiewechsel darstellt, wurden realistische Vergleiche zwischen Multistapelzellen konventioneller LIBs und Lithiummetall-Festkörperbatterien erarbeitet. Die Ergebnisse eines Vergleichs in einem CR2032-Formfaktor geben einen Überblick über die notwendigen Elektrodendesigns und Festelektrolyt-Separatordicken, die für ein konkurrenzfähiges Lithiummetall-Feststoffbatteriekonzept erforderlich sind.

Bei einem solchen Vergleich ist zu berücksichtigen, dass Feststoffbatterie-Komponenten das Stapeln zwei unterschiedlichen Formen ermöglichen:

- 1.) Stapelung von beidseitig beschichteten Elektroden mit konventionellen Metallfolien analog zu Elektroden-Stapeln von Zellkomponenten für konventionelle Lithium-Ionen-Batterien
- 2.) Stapelung von beidseitig beschichteten Elektroden mit Bipolarfolien

Die Energiedichteerhöhung im Falle eines bipolaren Zellstapels ist größer als die im Falle eines konventionellen Zellstapels. Allerdings sind die resultierenden Zellspannungen für den Anwendungsfall in der Unterhaltungselektronik (Wearables) zu hoch. Aus diesem Grund ist der Vergleich unter der Annahme eines konventionellen Zellstapels zielführender. Hierbei zeigt der eingangs erwähnte Vergleich, dass Lithiummetall-Feststoffbatteriekonzepte einen Energiedichtevorteil gegenüber konventionellen Lithium-Ionen-Batterien liefern können, wenn Festelektrolyt-Separatordicken <70 μm und eine Kathodenbeladung von 2,5 mAh cm^{-2} realisiert werden können. Bei einer Festelektrolyt-Separatordicke von 30 μm zeigt sich darüber hinaus, dass ab einer Kathodenbeladung von 1,5 mAh cm^{-2} Lithiummetall-Feststoffbatteriekonzepte der klassischen LIB-Technologie überlegen sind.

Die Energiedichte-Vorteile sind stark abhängig von den tatsächlichen Zelldimensionen. Während Mikrobatterien mit niedriger Zellhöhe von der Stapeltechnik profitieren, ist bei Zellhöhen ab 4 mm die Volumenausnutzung durch einen Zellwickel deutlich besser als durch einen Zellstapel. Die Stapeltechnik eignet sich deshalb vor allem für Batteriezellen mit geringer Höhe und mit großem Durchmesser wie das bei den Zellformaten CR2032 oder CR2430 der Fall ist.

Somit sind solche Zellformate für einen möglichen Markteintritt gestapelter Zellen prädestiniert. Dementsprechend wurde ein CR2430-Format auch für die praktische Umsetzung im Rahmen von AP 5.3 vorausgewählt, auch, weil ein gewickelter Aufbau nach jetzigem Standpunkt zu hohe Anforderungen an die Materialeigenschaften der Feststoffbatterie-Komponenten im Allgemeinen und ihre Flexibilität im Speziellen stellt.

Abbildung 1 zeigt eine theoretische Berechnung einer CR2430-Multistapelzelle mit Lithiummetallanode und einer NMC-Beladung von $2,6 \text{ mAh cm}^{-2}$ (orange) und eine Energiedichtenabschätzung einer konventionellen Lithium-Ionen-Batterie mit Zellstapel-Design (blau).

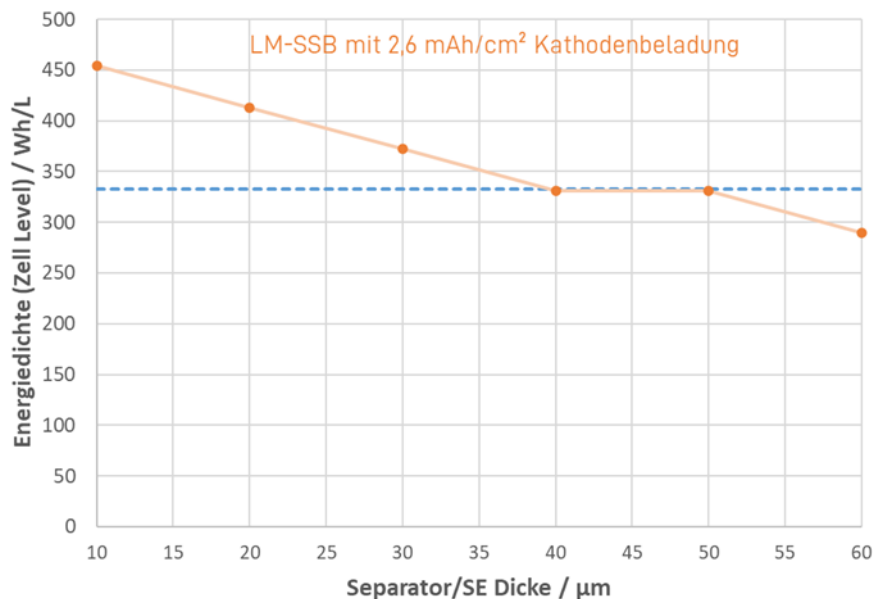


Abbildung 1: Energiedichte-Abschätzung einer Festkörperbatterie-Multistapelzelle auf Basis eines CR2430 Zellgehäuses. Die blaue Linie zeigt die Referenz einer Multistapelzelle mit konventionellen Batteriekomponenten inklusive Flüssigelektrolyt und $12 \mu\text{m}$ dickem Separator, die es für eine Konkurrenzfähigkeit eines Festkörperkonzeptes zu übertreffen gilt.

Die Ausarbeitung zeigt, dass erst bei einer Festkörperelektrolytdicke unterhalb von $40 \mu\text{m}$ Energiedichtevorteile im Formatfaktor CR2430 gegenüber einer klassischen Zelle mit konventionellen Batteriekomponenten nach jetzigem Stand der Technik zu erzielen sind.

AP 1.2 Ergebnisbeurteilung aus Fahrzeugsicht, Unterhaltungselektronik- und Second-Life-Anwendungen

Das im Rahmen von AP 5 am besten performende Feststoffbatteriekonzept wurde bezüglich der Energiedichte mit dem Benchmark (CR2430 Zelle mit gestapeltem Aufbau konventioneller Batteriekomponenten, vgl. AP 5.3) verglichen. Hierbei wurde angenommen, dass die Einzelkomponenten des Feststoffbatteriekonzeptes wie die Komponenten einer konventionellen Lithium-Ionen-Batterie gestapelt werden können, und dass das Kontaktierungskonzept identisch bleiben kann. Dementsprechend wurde mit beidseitig beschichteten Elektroden gerechnet. Die experimentell ermittelten Materialdicken aus AP 5, die in Tabelle 2 aufgeführt sind, wurden für die Abschätzung verwendet.

Tabelle 2: Kennwerte des Materialkonzepts, welches im Rahmen des Projekts vielversprechende Ergebnisse lieferte.

Komponente	Dicke / μm	Beladung / mAh cm^{-2}
Lithiummetallanode (einseitig)	15	3,09
Kupferfolie	10	-
Aluminiumfolie	15	-
Kathodenkomposit (einseitig)	35	1,06
SIPE-Membran	50	-

Unter der Annahme, dass die identische Bauraumgröße von den Inaktivmaterialien verbraucht wird, ergeben sich die in Tabelle 3 ermittelten volumetrischen Energiedichten.

Tabelle 3: Energiedichten der Benchmark-Demonstratorzelle im Vergleich zu einer gestapelten SSB-Batterie mit dem vielversprechendsten Feststoffbatterie-Komponenten.

Zellkonzept	Konventionelle Lithium-Ionen-Batterie (Benchmark-Demonstrator)	Lithiummetallanoden-Feststoffbatterie (SIPE SSB-Konzept mit HIU „Li@ZnO“)
Energiedichte im CR2430 Format	333 Wh L ⁻¹	139 Wh L ⁻¹

Beim direkten Vergleich wird deutlich, dass die volumetrische Energiedichte des Benchmark-Demonstrators noch nicht erreicht werden kann. Entsprechend müssen die Komponenten noch weiterentwickelt werden. Die maßgeblichen Stellschrauben sind insbesondere die Separatordicke sowie die Beladung und der Volumenanteil des NMC 811-Kathoden-aktivmaterials im Kathodenkomposit. Erst mit einer Reduzierung der SIPE-Membrandicke auf 20 μm , der Erhöhung der Flächenbeladung des NMC 811-Kathodenaktivmaterials auf 2 mAh cm^{-2} bei einer Erhöhung des Volumenanteils um 50 % übertrifft das SSB-Konzept den konventionellen Benchmark-Demonstrator.

AP 5.1 Assemblierung und elektrochemische Charakterisierung von symmetrischen und asymmetrischen Zellen im Knopfzellformat

Für die Testung der im Projekt entwickelten Materialien und Materialkombinationen wurden Vorbereitungsarbeiten für den Bau von Demonstrator-Mikrobatterien in der Glovebox getätigt. Zellen konnten unter Schutzgas assembliert werden. Zyklentests mit Zellen, in denen eine Lithium-Metallanode mit einem Flüssigelektrolyten verbaut wurden, konnten erfolgreich durchgeführt werden. Die Implementierung von Zellkomponenten für Feststoffbatteriekonzepte ist prinzipiell möglich. Abbildung 2 zeigt eine CT-Aufnahme eines CR2032 Zellgehäuses, welches den Test von Zellen mit Feststoffbatteriezellkomponenten ermöglichte.

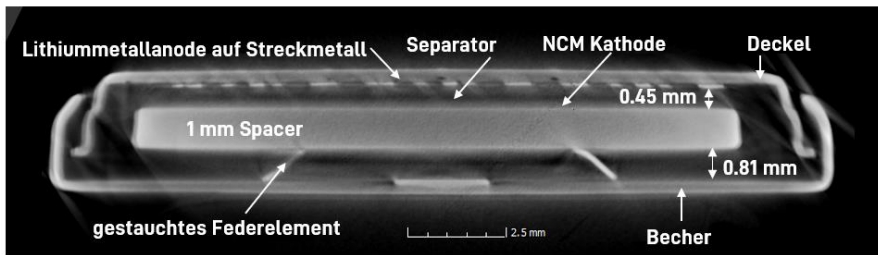


Abbildung 2: CT-Aufnahme des Aufbaus des CR2032 Prototypengehäuses für den Test einlagiger Zellkomponenten.

Während der Projektlaufzeit wurde eine Vielzahl von Feststoffbatterie-Komponenten getestet. Das Feststoffbatterie-Konzept, welches die vielversprechendsten Ergebnisse lieferte, umfasste eine beschichtete Lithiummetallanode (Projektpartner MEET), eine SIPE-Membran (Projektpartner HIU) und eine NMC 811-SIPE-Kompositkathode (Projektpartner HIU). Da die Tests mit einseitig beschichteten Elektroden durchgeführt wurden, beschränkt sich diese Beschreibung des vielversprechenden Feststoffbatterie-Konzepts auf einseitig beschichtete Zellkomponenten. Im Abschnitt AP 5.3 sind Ergebnisse mit beidseitig beschichteten Kathoden aufgeführt.

In Abbildung 3 sind Testergebnisse von Zellen mit Honjo-Lithium (Commercial Li-Metal (60 °C)), ZnO@Li und SnO@Li in Form eines Zyklisierungstests (links) und eines anschließenden Ratentests (rechts) dargestellt.

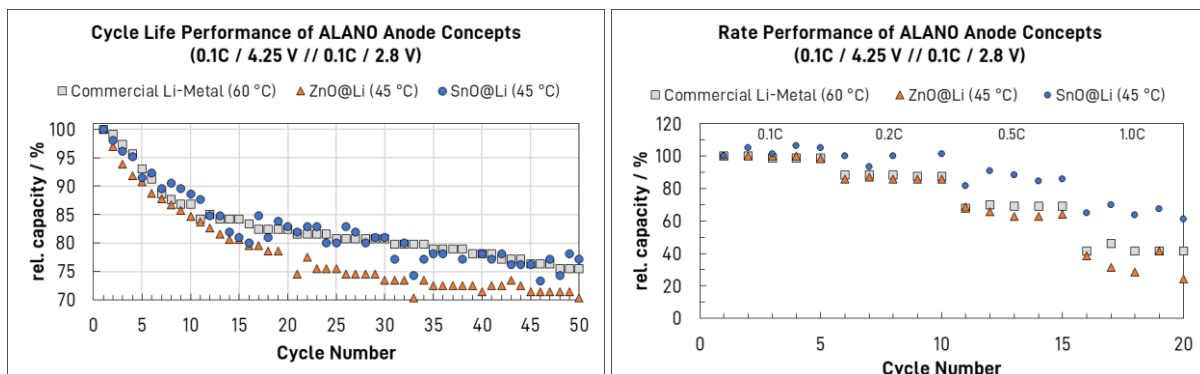


Abbildung 3: Testergebnisse eines Zyklisierungstests (links) und eines Ratentests (rechts) von Polymer-basierten Feststoffbatterie-Knopfzellen mit unterschiedlichen Anodenkonzepten.

Die Ergebnisse zeigen, dass Zellen mit Anoden des Anodenkonzepts „SnO@Li“ im Zyklisierungstest besser performen als solche mit „ZnO@Li“-Konzept und mit solchen, in denen eine kommerzielle Überschuss-Lithiumanode eingesetzt wurde, mithalten können. Bemerkenswert ist hierbei, dass der Zyklisierungstest mit der „SnO@Li“-Anode bei 45 °C durchgeführt wurde, während der Test mit der kommerziellen Überschuss-Lithiumanode bei 60 °C durchgeführt wurde. Auch im Ratentest zeigt das „SnO@Li“-Anodenkonzept einen Performance-Vorteil gegenüber den anderen beiden dargestellten Anodenkonzepten.

Die Ergebnisse der Arbeiten in AP 5.1, die die Identifikation des vielversprechendsten Feststoffbatteriezellkonzepts zulassen, sind in zusammengefasst.

Tabelle 4: Übersicht über die Ergebnisse der Arbeiten in AP 5.1, die die Identifikation des vielversprechendsten Feststoffbatteriezellkonzepts zulassen.

	0.1C-Kapazität nach 50 Zyklen	1C-Kapazität
kommerzielle Lithiumanode	75 % (60 °C)	41 % - 46 % (60 °C)
ZnO@Li-Konzept	70 % (45 °C)	24 % - 41 % (45 °C)
SnO@Li-Konzept	77 % (45 °C)	61 % - 70 % (45 °C)

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde gemeinsam im Konsortium die Entscheidung getroffen, den Zellbau eines Demonstrators mit mehrlagigem Zellstapel-Design in AP 5.3 mit Anoden des SnO@Li-Konzepts durchzuführen.

Zellbauversuche mit Lithiummetallanoden, die nach der Lithiumabscheidung auf einer Trägerfolie mit CO₂ behandelt wurden, wurden mehrmals wiederholt, führten jedoch nicht dazu, dass zyklisierbare Zellen assembliert werden konnten. Da während der Zellaussammlung keine Auffälligkeiten beobachtet werden konnten, die die fehlende Zyklisierbarkeit dieser Zellen erklären könnten, wird davon ausgegangen, dass ein zu hoher Innenwiderstand der Zelle aufgrund der CO₂-Behandlung der Lithiumanode entsteht. Die CO₂-Behandlung führt zur Bildung einer Li₂CO₃-Passivierungsschicht auf der Oberfläche. Die Lithiumionenleitfähigkeit von Li₂CO₃ ist vergleichsweise gering, sodass eine zu dicke Passivierungsschicht dazu führen kann, dass ein zusätzlicher Widerstand zwischen Separator und Lithiummetallanode entsteht. Dieser Widerstand scheint bei Feststoffbatterien mit Polymer-basierter Separatormembran unverändert zu bleiben und einer Zyklisierung entgegenzuwirken. Feststoffbatterien mit anorganischen Separatoren beinhalten hingegen mit dem Separator eine Zellkomponente, die in der Lage sein kann, eine Li₂CO₃-Passivierungsschicht mechanisch zu durchstoßen und so einen guten Kontakt zur Lithiummetallanode herzustellen. Dies könnte erklären, warum die Zyklisierbarkeit von Zellen mit CO₂-behandelten Lithiummetallanoden bei Projektpartnern erfolgreicher verlief als in diesem Teilvorhaben.

AP 5.3 Assemblierung und elektrochemische Charakterisierung von mehrlagigen Pouchzellen sowie gestapelten und gewickelten Knopfzellformaten

Zur praktischen Validierung der theoretischen volumetrischen Energiedichte einer gestapelten Lithium-Ionen-Batterie im CR2430 Format (siehe blaue Linie als Referenz in Abbildung 1) wurde im Rahmen von AP 5.3 eine Multistapelzelle mit klassischen Batteriekomponenten praktisch erprobt. Hierzu wurde ein manueller Herstellungsprozess einer Multistapelzelle im CR2430 Formfaktor entwickelt. Abbildung 4 zeigt die einzelnen Schritte des Herstellungsprozesse zur Entwicklung der Multistapelzelle, anhand derer die ersten Prototypen manuell hergestellt wurden.

1. Anoden- und Kathodenherstellung via VARTA Standardprozedur
2. LASER-Schnitt der Elektroden (kreisrund mit Ableiterföhnchen)
3. Manuelle Präparation der massfreien Zone (Ableiterfreilegung)
4. Ausstanzen der Separatoren
5. Vorlage des Stapels in einer maßgefertigten Plexiglas-Matrize
6. Laminierung des Stapels mit einer Kniehebelpresse
7. Anschweißen des Kupferableiters an ein Gehäuseteil
8. Elektrolytbefüllung
9. Schließen und Kalibrierung der Zelle
10. Anschweißen des Aluminiumableiters an das zweite Gehäuseteil
11. Zellformation mit spezifischem Formationsprotokoll

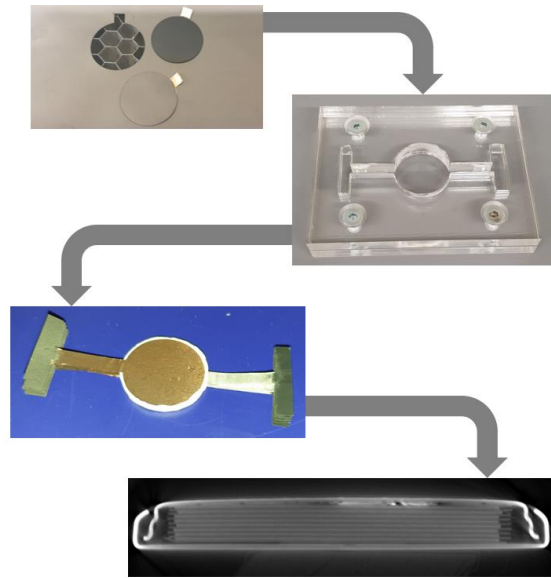


Abbildung 4: Entwickelte Schritte des Herstellungsprozesse für eine Multistapelzelle im CR2430 Format.

Für den Aufbau wurden klassische Batteriezellkomponenten verwendet, die bereits in gewickelten Zellen validiert sind. Das Stapelkonzept setzt allerdings einige besondere Anforderungen an die Prozessschritte und Materialeigenschaften.

Zum Test der Funktionstüchtigkeit der hergestellten Multistapelzellen wurden die Zellen zunächst einer einfachen Formationsprozedur unterzogen. Im Anschluss an die Formation erfolgte eine Zellkapazitätsprüfung, deren Ergebnis weniger als 2,5 % von der theoretisch abgeschätzten Kapazität von 122 mAh abwich. In der anschließenden Zyklisierung der Zellen werden die Daten generiert, die als Benchmark zur Beurteilung von Feststoffbatteriezellkonzepten im gleichen Zellformfaktor dienen sollen. Die Zyklisierung wurde zwischen 3,0 V und 4,2 V und bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei eine CC-CV-Ladung (0,5C / 4,2 V / 0,02C) und eine CC-Entladung (0,2C / 3,0 V) angewendet wurden. Die Entladekapazität einer Zelle ist exemplarisch über die Zyklenzahl in Abbildung 5 dargestellt.

Diese Zelle erreicht eine initiale 0,2C-Entladekapazität von 120 mAh, was einer volumetrischen Energiedichte von 333 Wh/L entspricht. Nach 500 Zyklen weist die Zelle eine relative Restkapazität von 92,5 % auf. Die demonstrierten Daten dieses gestapelten Zellkonzepts dienen im Projekt als Benchmark, um den TRL der untersuchten Materialkonzepte zu bewerten.

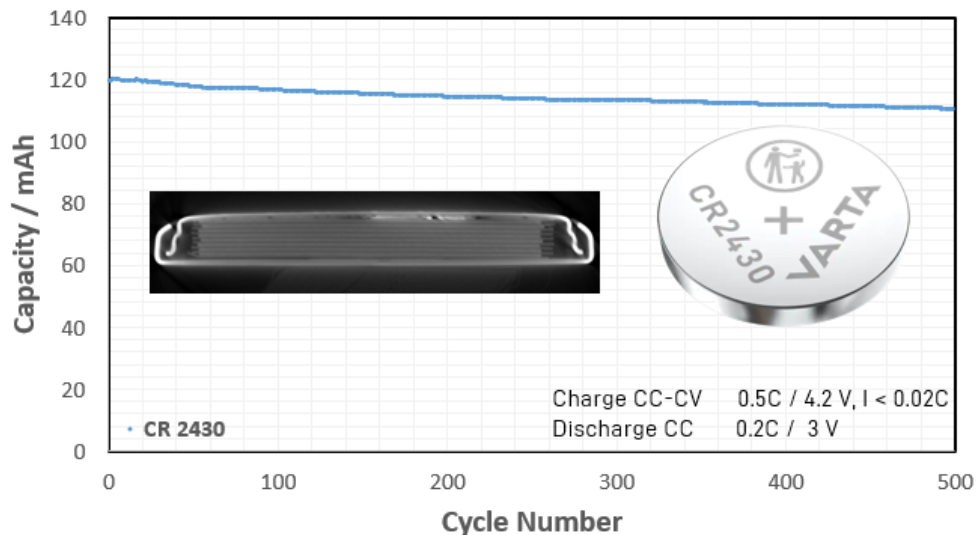


Abbildung 5: Entladekapazität während der Raumtemperatur-Zyklisierung einer gestapelten CR2430-Benchmarkzelle mit konventionellen Lithium-Ionen-Batteriematerialien.

Die Ergebnisse aus AP5.1 führten zur Wahl des „SnO@Li“-Konzepts als Anodenkonzept für eine mehrlagige gestapelte Feststoffbatterie-Knopfzelle. Gemeinsam mit den Projektpartnern wurde ein Konzept für die Auslegung des mehrlagigen Zellstapels erarbeitet. Eine schematische Darstellung des Zellstapels im späteren Knopfzell-Gehäuse ist in Abbildung 6 dargestellt und umfasst als Aktivmaterialien eine doppelseitig beschichtete Kompositkathode, zwei SnO@Li-Anoden und zwei SIPE-Membranen.

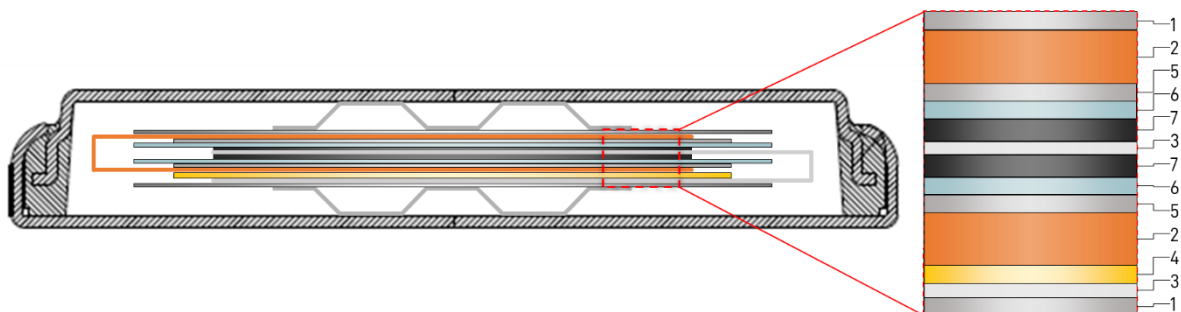


Abbildung 6: Schematische Darstellung des mehrlagigen Zellstapels im Knopfzellgehäuse mit Metallplatte (1), Kupferfolie (2), Aluminiumfolie (3), Isolationsklebeband (4), SnO@Li-Anode (5), SIPE-Membran (6) und NMC811-SIPE-Kompositkathode (7).

Das in Abbildung 7 dargestellte Zellkonzept wurde mit Materialien der Projektpartner realisiert. Im Vorfeld der Zellassemblierung musste allerdings noch die Konfektionierung der beidseitig beschichteten Kompositkathode erfolgen. Hierzu wurde ein Stanzwerkzeug so angepasst, dass die beidseitig beschichtete Kathode vor der Assemblierung einen Ableiter zur Kontaktierung aufwies (siehe auch Abbildung 8).

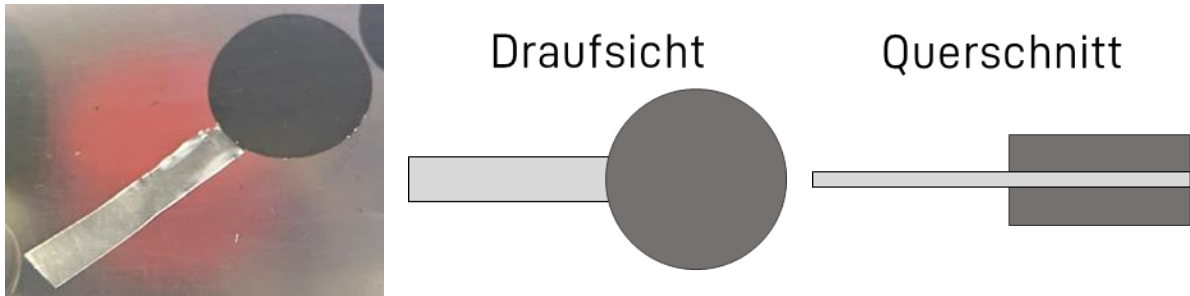


Abbildung 7: Photographische Abbildung einer Draufsicht auf eine beidseitig-beschichtete Kompositkathode mit Ableiter nach der Konfektionierung und unmittelbar vor der Zellassemblierung (links) und schematische Darstellungen der gleichen beidseitig-beschichteten Kompositkathode in Draufsicht (mittig) und im Querschnitt (rechts).

Die Zyklisierung der mehrlagigen gestapelten Feststoffbatterie-Knopfzelle wurde analog zu den bereits durchgeführten Zyklisierungs- und Ratentests mit Zellen gestartet, in denen einlagige Zellstapel eingesetzt wurden.

Aufgrund von Herausforderungen bei der Bestimmung der Beladung der beidseitig beschichteten Kathode wurde die Kapazität der Zelle vor dem Start der Zyklisierung abgeschätzt. Die Abschätzung lieferte eine Kathodenkapazität zwischen 1,00 mAh und 1,28 mAh. Die 0,1C-Zyklisierung wurde deshalb mit einem Strom von 0,114 mA gestartet. Die Ergebnisse der Zyklisierung und des Ratentests sind in Abbildung 8 dargestellt.

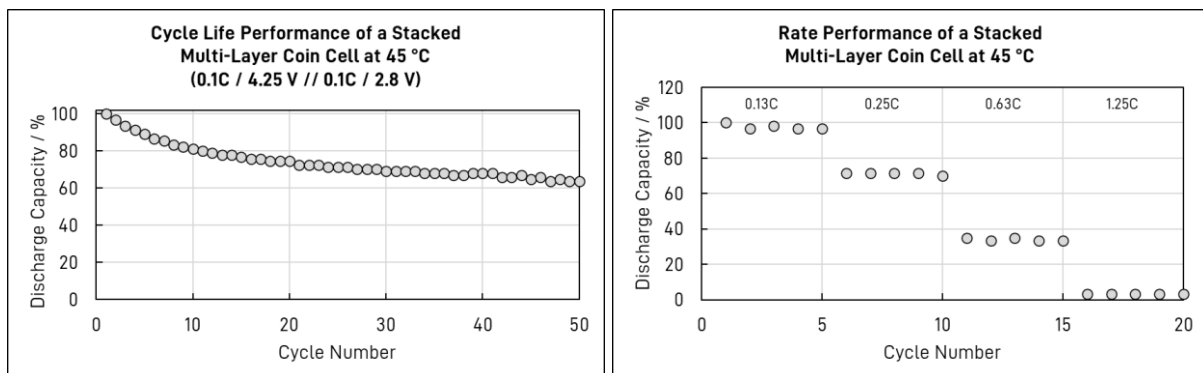


Abbildung 8: Zyklisierungs- (links) und Ratentestergebnisse (rechts) einer Feststoffbatteriezelle mit mehrlagigem Zellstapel.

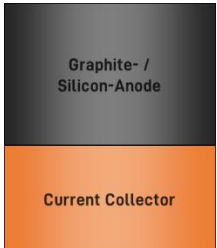



Die 0,1C-Entladekapazität im ersten Zyklus des Zyklisierungstests ergab einen Wert für die Zellkapazität von 0,91 mAh. Somit wurde die Zellkapazität vor Beginn des Zyklisierungstests als zu hoch abgeschätzt und die tatsächliche Lade- und Entladerate im Test entspricht einem Wert von 1,25C. Die Diskrepanz zwischen der Kapazitätsabschätzung und der realen Entladekapazität führt auch zu den vergleichsweise unüblichen Ratenangaben im Ratentest.

Der Zyklisierungstest ergab eine Restkapazität nach 50 Zyklen von 66 %, womit der Zyklensstabilitätsunterschied zwischen Zellen mit einlagigem und mehrlagigem Zellstapel ca. 10 % beträgt. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Unterschied der Zyklisierungsraten (0,1C bei einlagigem Stapel, 0,125C bei mehrlagigem Stapel) die Zyklensstabilität ebenfalls beeinflussen kann. Die Ergebnisse können als ersten Nachweis für die grundsätzliche Skalierbarkeit des Feststoffbatteriezellkonzepts verstanden werden.

AP 7.1 Evaluierung Verarbeitungsprozesse für ausgewählte Anodenkonzepte

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden die vielversprechendsten Anodenkonzepte einander gegenübergestellt und die Skalierbarkeit der Verarbeitungsprozesse zur Herstellung der Anodenkonzepte bewertet. Dieser Bewertung ging eine Auswahl desjenigen Anodenkonzepts voraus, welches für die jeweilige Separator-Materialklasse am vielversprechendsten erschien. Auf Basis der Ergebnisse aus AP 5 und durch Rücksprachen mit den Projektpartnern konnte diese Auswahl erarbeitet werden. Die vielversprechendsten Anodenkonzepte aus ALANO sind in Tabelle 5 einer Anoden-Separator-Kombination gegenübergestellt, wie sie in Lithium-Ionen-Batteriezellen mit flüssigem Elektrolyten gängig ist.

Tabelle 5: Vielversprechende Kombinationen aus Separator-Materialklasse und ALANO-Anodenkonzepten im Vergleich mit einer konventionellen Separator-Anoden-Kombination für Lithiumionenbatteriezellen mit flüssigem Elektrolyten.

	Lithiumionen-Batteriezelle mit Flüssigelektrolyt	Lithiummetall-Batteriezelle mit Festelektrolyt		
Separator-Materialklasse	Polymer	Sulfid	Oxid	Polymer
Anodenkonzept	Graphit-/Silicium-Anode	CO ₂ -behandelte Lithiumanode	Lithium-Natrium-Anode	SnO@Li-Anode
Schematische Darstellung				

Aufgrund der fundamentalen Unterschiede zwischen anorganischen und organischen Festelektrolyten und den unterschiedlichen Lithiumanodenkonzepten war eine umfassende Evaluierung der Verarbeitungsprozesse für die Anodenkonzepte herausfordernd. Grund dafür ist, dass die Verarbeitungsprozesse zur Herstellung einer Anode nach einem Anodenkonzept auf die Verarbeitungsbedingungen des jeweiligen Separator-Materials abgestimmt werden müssen, um wirtschaftliche und effiziente Prozesse zu ermöglichen. Um alle möglichen Verarbeitungsprozesse abbilden und bewerten zu können, sind zusätzliche Arbeiten notwendig. Die hier dargestellten Ergebnisse bilden nur eine mögliche Prozessführung ab, die keinen Anspruch darauf erhebt, nicht weiter optimiert werden zu können.

CO₂-behandelte Lithiumanode

CO₂-behandelte Lithiumanoden wurde vom Projektpartner Applied Materials hergestellt. Der Herstellungsprozess erfolgte über einen Prozess, der sich im Wesentlichen in zwei Schritte unterteilen lässt:

- 1.) Gasphasen-Abscheidung von Lithium auf einer Trägerfolie
- 2.) Einleiten von gasförmigem CO₂ zur Passivierung der Lithiummetall-Oberfläche

Die Skalierbarkeit des Prozesses gilt insofern als demonstriert, als dass der Projektpartner diesen Prozess zur Herstellung von Lithiumanoden im industriellen Maßstab einsetzt.

Lithium-Natrium-Anode

Die Lithium-Natrium-Anode wurde vom Projektpartner Forschungszentrum Jülich GmbH hergestellt. Der Herstellungsprozess sah vor, Natrium und Lithium in festem Zustand und bei Raumtemperatur miteinander zu vermischen und gemeinsam zu erhitzen, sodass sich eine homogene Schmelze bildet. Durch das Abkühlen der Schmelze bildet sich so die Lithium-Natrium-Anode. Dieser Prozess wurde im Labormaßstab durchgeführt und die Skalierung dieses Prozesses birgt Herausforderungen, von denen an dieser Stelle Ausgewählte genannt werden:

- 1.) **Prozessführung unter Schutzgas:** Aufgrund der hohen Reaktivität von Lithium und Natrium in geschmolzener Form, muss bei der Prozessführung berücksichtigt werden, dass allem voran Sauerstoff und Wasser vom Prozess ausgeschlossen werden. Während die Verarbeitung von Lithiummetall bei einem Taupunkt zwischen -40 °C und -50 °C durchgeführt werden kann, erfordert die hohe Reaktivität von Natrium mit Wasser einen Taupunkt im Bereich von eher -60 °C . Zusätzlich kann es notwendig sein, auch die Stickstoff-Konzentration in der Atmosphäre und damit die Bildung von Nitriden zu kontrollieren.
- 2.) **Chemisch-resistente Vorlagebehälter:** Die Prozessführung muss in hinreichend großen Vorlagebehältern aus Materialien erfolgen, die chemisch hinreichend stabil gegenüber Lithium- und Natriumschmelze sind. Die Wahl des Materials entscheidet schließlich über Wartungsintervalle und die weitere Prozessführung.
- 3.) **Lagerung größerer Mengen von Alkalimetallen:** Neben den Sicherheitsrisiken, die die Lagerung großer Mengen von Lithiummetall mit sich bringt, muss bei einer Skalierung des Anodenkonzepts der Lithium-Natrium-Anode die Lagerung von Natriummetall bedacht werden. Zwar beträgt die Menge des zu lagernden Natriummetalls nur ca. 10 % der Menge des zu lagernden Lithiummetalls, aber die Reaktivität von Natriummetall ist bedeutend höher, sodass zusätzlicher Sicherheitsmaßnahmen notwendig werden können.

Zwei alternative Prozesse für die Herstellung einer Lithium-Natrium-Anode, deren Skalierung ggf. mit weniger Herausforderungen verbunden sind, wurden mit den Projektpartnern und der Projektleitung des Förderprojekts „ProLiFest“ (03XP0253A) diskutiert und erarbeitet:

- 1.) Prozessführung über Walzung von Lithiummetallfolie und Natriumpulver

Im Rahmen des Förderprojekts „ProLiFest“ wurden u.a. Walzprozesse zur Prozessierung von Lithiumfolien untersucht und optimiert. Basierend auf den Erfahrungen aus diesem Projekt scheint es möglich zu sein, eine Durchmischung von Natrium und Lithium durch mehrere aufeinanderfolgende Walz- und Faltprozesse zu erreichen. Diese Prozesse würden sich insofern

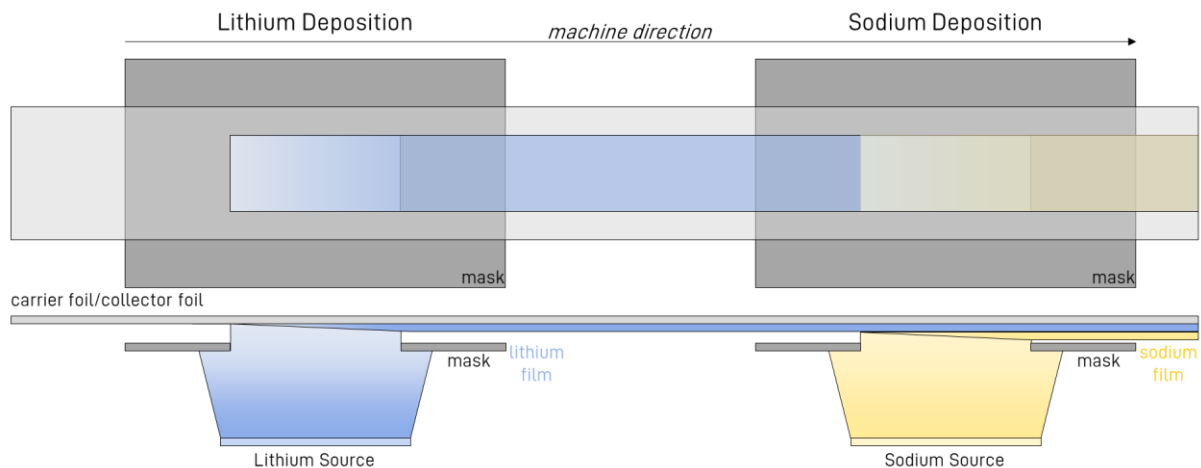
nur geringfügig von den bereits etablierten Prozessen zur Herstellung von Lithiumfolie unterscheiden, als das Natrium höhere Anforderungen an die Verarbeitungsumgebung stellen würde. Die kontrollierte Zugabe von Natrium zu ausgewählten Walzprozessen erscheint durchaus möglich. Ob die Mikrostruktur und die elektrochemischen Eigenschaften der auf diese Art und Weise hergestellten Lithium-Natrium-Anode denen ähneln, die durch die Herstellung der Lithium-Natrium-Anode aus einer Schmelze entsteht, und ob die Zellperformance mit solchen Anoden ebenfalls entsprechend gut ist, ist noch zu untersuchen. Es kann möglich sein, dass zusätzliche Prozessschritte wie bspw. eine Temperaturbehandlung notwendig sein werden, um eine vergleichbare oder bessere Zellperformance erreichen zu können. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass die erreichbare Dicke der Lithium-Natrium-Anodenbeschichtung auf einer Trägerfolie oder freistehend nicht geringer als 20 μm sein wird, wenn ein Walzprozess zum Einsatz kommt. Sollte ein Energiedichte-Anforderung ein Zelldesign fordern, bei dem die Lithium-Natrium-Anode dünner als 20 μm sein muss, ist davon auszugehen, dass ein Walzprozess diese Anforderung nicht erfüllen können wird.

2.) Prozessführung über die Verdampfung von Lithium und Natrium

Eine alternative Methode zur Herstellung von Lithium-Natrium-Anoden, die auch Schichtdicken im Bereich $<20 \mu\text{m}$ ermöglichen sollte, könnte die Gasphasen-Abscheidung von Lithium und Natrium auf eine Trägerfolie darstellen. Hierbei ist zwischen unterschiedlichen Möglichkeiten zu unterscheiden:

2.1.) Sequenzielle Beschichtung von Lithium und Natrium

Die sequenzielle Beschichtung beider Materialien bietet den Vorteil, dass die Prozessparameter für die Verdampfung von Lithium und für die Verdampfung von Natrium getrennt voneinander eingestellt und optimiert werden können. Eine schematische Darstellung für diese Prozessalternative ist in Abbildung 9 dargestellt.



After sodium deposition post-deposition treatment (e.g. annealing) required for material homogenization.

Abbildung 9: Schematische Darstellung für die Prozessführung bei einer sequenziellen Abscheidung von Lithium und Natrium aus der Gasphase mit anschließender Temperaturbehandlung, um eine Durchmischung beider Metalle zu erreichen.

Der Nachteil dieses Prozesses liegt in den Herausforderungen, die mit der anschließenden Homogenisierung beider Materialien verbunden sind. Sollte eine thermische Behandlung dazu in der Lage sein, die gewünschte Homogenisierung zu ermöglichen, muss sie unter Schutzgas und unter Ausschluss von Feuchte, Sauerstoff und Stickstoff stattfinden. Die hierbei

erforderlichen Temperaturen könnten jedoch auch dazu führen, dass die aufgedampfte Natriumschicht teilweise in die Gasphase übergeht und die Zielzusammensetzung ggf. nicht erreicht werden kann. Dieser Effekt kann dazu führen, dass niedrigere Temperaturen und dafür aber längere Prozesszeiten notwendig werden. Unabhängig davon müssen die Verdampfungsraten der beiden Materialien so eingestellt werden, dass der Prozess bei einer konstanten Bahngeschwindigkeit zur gewünschten Zusammensetzung führt.

2.2.) Simultane Beschichtung von Lithium und Natrium

Neben der sequenziellen Beschichtung einer Trägerfolie mit Lithium und Natrium stellt die simultane Beschichtung eine vielversprechende Alternative dar, bei der Lithium und Natrium entweder aus zwei getrennten, jedoch nah beieinander positionierten Quellen, oder aus einer gemeinsamen Quelle verdampft werden. Eine schematische Darstellung für die Prozessführung im Falle der simultanen Beschichtung ist in Abbildung 10 dargestellt.

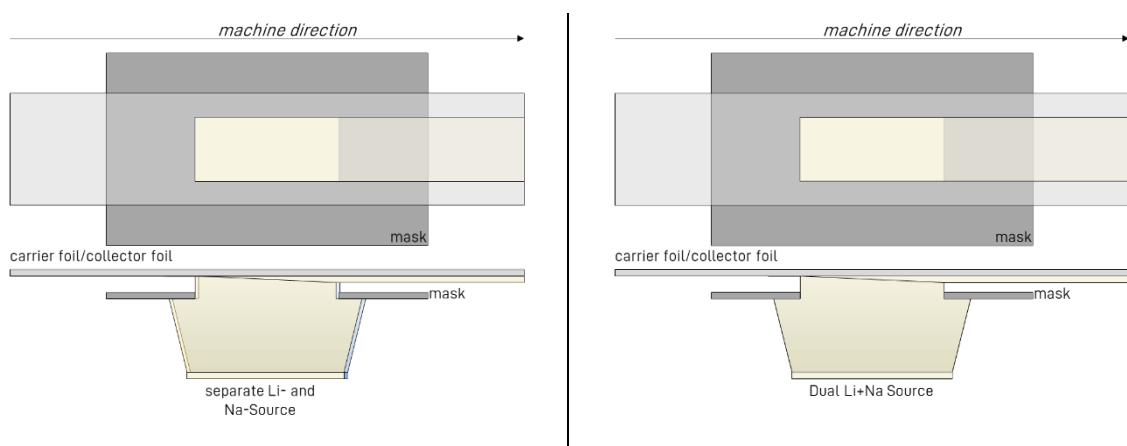


Abbildung 10: Schematische Darstellung zu möglichen Prozessführungen zur simultanen Beschichtung einer Trägerfolie mit Lithium und Natrium aus der Gasphase, um eine Lithium-Natrium-Anode herzustellen. Eine geeignete Quelle, aus der benötigte Gasphase erzeugt wird, kann dabei aus zwei getrennten Quellen (links) oder aus einer Quelle mit einem Lithium-Natrium-Gemisch (rechts) bestehen.

Der wesentliche Vorteil der simultanen Beschichtung gegenüber der sequenziellen Beschichtung ist, dass sich Lithium und Natrium bereits in der Gasphase miteinander vermischen und eine Homogenisierung der beiden Materialien über einen nachgelagerten Prozess ggf. nicht mehr notwendig ist. Um den Vorteil der individuellen Ansteuerung beider Quellen nicht zu verlieren, erscheint es sinnvoller zu sein, zwei getrennte Quellen für je ein Alkalimetall vorzusehen. So könnte auch den Unterschieden Rechnung getragen werden, die beide Alkalimetalle hinsichtlich Sicherheit, vor- und nachgelagerter Prozesse und Verdampfungsraten mit sich bringen.

Unabhängig davon, ob Lithium und Natrium sequenziell oder simultan aufgetragen werden, müssen umfangreiche Tests durchgeführt werden, um Korrelationen zwischen Prozessparametern, der Zusammensetzung und Mikrostruktur der so hergestellten Lithium-Natrium-Anoden und den elektrochemischen Eigenschaften der Anode in Batteriezellen ableiten zu können.

SnO@Li-Anode

Die „SnO@Li“-Anode wurde vom Projektpartner MEET/Universität Münster hergestellt. Im Labormaßstab wurde dazu Lithiummetall-Folie durch mechanischen Druck auf einer metallischen Trägerfolie fixiert und anschließend eine Zinnbeschichtung über einen thermischen Aufdampf-

Prozess von Zinn aufgebracht. Die Handhabung der mit Lithium und Zinn beschichteten Folie bei Trockenraumbedingungen führt anschließend zur Bildung einer Lithiumcarbonat-(Li_2CO_3)-Schicht auf der Oberfläche der Lithium-Zinn-Legierung. Diese Li_2CO_3 -Schicht scheint zumindest auf Basis der beschriebenen Ergebnisse kein Hindernis für die Zyklisierung von Lithiummetall-Feststoffbatterien darzustellen.

Eine skalierbare Alternative zu dieser Vorgehensweise bildet erneut die Gasphasen-Abscheidung von Lithiummetall auf einer Trägerfolie und die anschließende Abscheidung einer Zinn-Dünnschicht auf der mit Lithium beschichteten Trägerfolie. Die Gasphasen-Abscheidung von Lithiummetall bietet den bereits erwähnten Vorteil, dass Schichtdicken $<20\ \mu\text{m}$ realisiert werden können. Im Unterschied zur Lithium-Natrium-Anode ist eine vollständige Homogenisierung von Lithium und Zinn nicht erforderlich. Vielmehr erscheint es funktionsfördernd zu sein, wenn die Zinnschicht nachträglich auf die Lithiumschicht aufgetragen wird und an der Grenzfläche zu Lithium eine Lithium-Zinn-Legierung bildet. Eine sequenzielle Beschichtung einer Trägerfolie wird demnach bevorzugt.

Zwar können sowohl Lithium als auch Zinn über einen thermischen Verdampfungsprozess aufgetragen werden, allerdings unterscheiden sich die Verdampfungsraten von Lithium und Zinn stark. Das bedeutet, dass ein thermischer Verdampfungsprozess von Zinn höhere Temperaturen erfordert. Dadurch wird ein Kompromiss zwischen Materialausnutzung und Prozessrate auf der einen Seite und einem zu hohen thermischen Energieeintrag auf die zu beschichtende Trägerfolie auf der anderen Seite notwendig. Erfolgt die Führung der Trägerfolie nah an der Zinn-Quelle, sind die Materialausnutzung und die Prozessrate hoch, aber es kann zu einem hohen thermischen Energieeintrag kommen, der zur Erwärmung der Trägerfolie führt. Während das bis zu einem gewissen Ausmaß einen kleinen Einfluss auf die Trägerfolie haben kann, kann eine übermäßige Erwärmung der Folie zum Erweichen der Lithiumschicht und/oder der Trägerfolie bis hin zum Abreißen der Folie kommen. In einem solchen Fall wäre eine stabile Prozessführung nicht möglich und die Distanz zwischen Zinn-Quelle und Trägerfolie müsste auf Kosten der Materialausnutzung und der Prozessrate erhöht werden.

Alternative Möglichkeiten zur Beschichtung einer Trägerfolie mit Zinn, bei denen der thermische Energieeintrag geringer als bei einem Verdampfungsprozess ist, stellen ein Argon-Sputter-Prozess oder ein Elektrodenstrahl-Verdampfungsprozess dar. Bei diesen beiden alternativen Prozessen herrscht jeweils ein anderer Prozessdruck als bei einem skalierten und industrialisierten Prozess zum Abscheiden von Lithium. Die Entscheidung darüber, ob sich ein Argon-Sputter-Prozess oder ein Elektronenstrahl-Verdampfungsprozess in diesem speziellen Fall besser eignet, hängt von der notwendigen Prozessrate ab. Die Prozessrate beim Sputtern ist niedriger und deshalb für niedrigere Schichtdicken besser geeignet. Höhere Schichtdicken hingegen erfordern höhere Prozessraten, wie sie Elektronenstrahl-Verdampfungsprozesse liefern können. Auch wäre es möglich, beide Abscheidungsmethoden zu kombinieren, um einen synergetischen Effekt hinsichtlich Prozessflexibilität und -rate generieren zu können.

Abschließend lässt sich folgendes Fazit für die Evaluierung der Verarbeitungsprozesse für ausgewählte Anodenkonzepte formulieren:

Die von den Projektpartnern eingesetzten Verfahren zur Herstellung alternativer Anodenkonzepte sind nur im Fall der CO_2 -behandelten Lithiumanode ohne größere Prozessänderungen und ohne größeres Risiko skalierbar. Für die Lithium-Natrium-Anode und die $\text{SnO}@\text{Li}$ -Anode müssen alternative Verarbeitungsprozesse entwickelt werden, um eine wirtschaftliche Skalierung zu ermöglichen. Im Rahmen der Entwicklung dieser alternativen Verarbeitungsprozesse

ist entsprechend sicherzustellen, dass die Prozesse zu Anoden führen, die ähnlich vielversprechende elektrochemische Eigenschaften in Lithiummetall-Feststoffbatterien zeigen, wie es im Labormaßstab bereits der Fall war. Sollte das gelingen, wird antizipiert, dass die Skalierung der Verarbeitungsprozesse zur Herstellung von SnO@Li-Anoden mit einem geringeren wirtschaftlichen Risiko verbunden sind, als das bei der Skalierung der Verarbeitungsprozesse zur Herstellung der Lithium-Natrium-Anoden zu erwarten ist.

AP 7.2 Kostenabschätzung

Eine mögliche Verarbeitungsprozesskette für die Produktion einer gestapelten Lithiummetall-Feststoffbatterie zelle ist in Abbildung 11 dargestellt. Ihr ist eine mögliche Verarbeitungsprozesskette für die Produktion einer gestapelten Flüssigelektrolyt-Lithiumionenbatterie zelle gegenübergestellt. Die Prozesskette ist in die Schritte Elektroden- und Separatorproduktion, Stapelasse mblierung, Zellemblierung und Produktionsabschluss aufgeteilt.

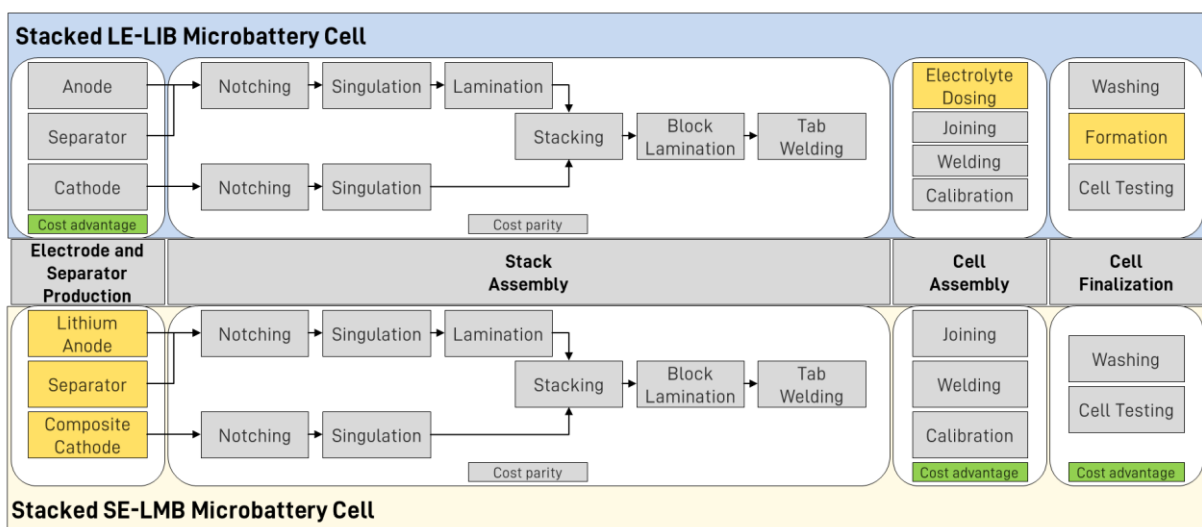


Abbildung 11: Mögliche Verarbeitungsprozessketten für die Produktion von gestapelten Lithiumionen-Flüssigelektrolyt-Batterie zellen (oben) und Lithiummetall-Festelektrolyt-Batterie zellen (unten).

Die Produktion von Elektroden und Separatoren für etablierte Lithium-Ionen-Batterie zellen wird als kostengünstiger erachtet. Grund dafür sind die zurzeit erwarteten höheren Kosten für Feststoffbatterie-Materialien und die Kosten zur Sicherstellung der Produktionsumgebung diese Materialien. Hierbei ist vor allem auch nicht zu verachten, unter welchen Bedingungen die Materialien gelagert werden müssen und welche Lagerkosten hier zu erwarten sind.

Unter der Annahme, dass die Materialien beider Batterie zellarten unter ähnlichen Bedingungen verarbeitet werden können, ergibt sich kein Kosten-Vor- oder Nachteil während der Assemblierung des Zellstapels. Diese Annahme fußt vor allem darauf, dass die Verarbeitungsbedingungen für anorganische Festelektrolyte in Form von Pulvern (Elektroden- und Separatorherstellung) anspruchsvoller sind als die von Festelektrolyten in Form von Zellkomponenten wie bspw. Separator-Membranen und Kompositkathoden (Zellstapelasse mblierung). Es wird deshalb davon ausgegangen, dass beide Batterie zellarten ähnliche Produktionskosten im Bereich der Zellstapelasse mblierung aufweisen. Allerdings gilt es für Zellkomponenten, die in Feststoffbatterien eingesetzt werden sollen, noch zu beweisen, dass bspw. die Konfektionierung und Verarbeitung mit ähnlichen Produktionskennzahlen wie bspw. Prozessdurchsatz pro Zeiteinheit oder Ertrag möglich ist, wie dies zurzeit bei Lithiumionenbatterien der Fall ist.

Im Bereich der Zellausbaueinrichtung zeigt sich ein klarer Vorteil für Feststoffbatterie-Konzepte. Der Dosierprozess eines flüssigen Elektrolyten entfällt konsequenterweise, sodass die Prozessführung in diesem Bereich der Produktion vereinfacht werden kann. Dies reduziert Prozesszeiten, Anlagen- und Personalkosten, wodurch sich ein Kostenvorteil für Feststoffbatteriekonzepte ergibt. Ähnlich ist dies für den Bereich des Produktionsabschlusses zu erwarten, sollten Feststoffbatterien mit einer verkürzten oder gar keiner Formation produziert werden können. Diese Annahme bedarf jedoch noch einer gewissen Performance-Validierung, da davon auszugehen ist, dass die Formation der Batteriezelle als solche einen signifikanten Einfluss auf die Zellperformance hat. Sollte sich die Annahme bzgl. der Formation von Feststoffbatterien bewahrheiten, ist davon auszugehen, dass ein großer Platz- und Energiebedarf eines Batteriezellformationsbereichs entfällt. Die Kosteneinsparungen hierdurch wären in jedem Fall sehr hoch und würden auch mit darüber entscheiden, welche der beiden Batteriearten in der Gesamtkostenbetrachtung einen Vorteil gegenüber der jeweils anderen Batterieart aufweist.

Unter den beschriebenen Annahmen kann es sein, dass die Kostenvorteile von Lithiummetall-Feststoffbatterien in den Bereichen der Zellausbaueinrichtung und des Produktionsabschlusses gegenüber den Kostennachteile im Bereich der Elektroden- und Separatorherstellung überwiegen. Die Bezifferung der Kosten in den einzelnen Produktionsbereichen bedarf allerdings einer umfassenden und zugleich detaillierten Analyse und Validierung der Prozesskennzahlen für jeden einzelnen Prozessschritt.

Die im Rahmen des Projekts ALANO erarbeiteten alternativen Anodenkonzepten unterscheiden sich neben ihrer technischen und wirtschaftlichen Skalierung auch in dem Ausmaß, in dem Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen und in den Anforderungen an die Produktionsumgebung einzelner Prozessschritte. Aufgrund der hohen Reaktivität von Natrium ist davon auszugehen, dass das Anodenkonzept der Lithium-Natrium-Anode höhere Kosten im Bereich der Sicherheitsvorkehrungen und der Lager- und Produktionsumgebung mit sich bringt. Die Anforderungen an Sicherheitsvorkehrungen und Lager- und Produktionsbedingungen, die mit den beiden Anodenkonzepten der CO₂-behandelten Lithiumanode und der SnO@Li-Anode verbunden sind, scheinen weitestgehend vergleichbar. Da die zusätzliche Aufbringung einer Zinnschicht im Falle der SnO@Li-Anode mit einem höheren Energieverbrauch verbunden sein wird als die CO₂-Behandlung einer Lithiumanode, wird folgendes Fazit gezogen:

Unter den im Rahmen des Förderprojekts ALANO entwickelten und als vielversprechend bewerteten Anodenkonzepten ist die CO₂-behandelte Lithiumanode diejenige, deren Skalierung und Einsatz in einem industriellen Umfeld mit den geringsten Kosten verbunden zu sein scheint. Etwas höhere Kosten werden bei der Skalierung und dem Einsatz der SnO@Li-Anode in einem industriellen Umfeld erwartet. Die höchsten Kosten zur Skalierung und zum Einsatz in einem industriellen Umfeld werden der Lithium-Natrium-Anode zugesagt.