

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Vorhabenbezeichnung: FB2-Hybrid – Querschnittsplattform Hybridisierung	
Zuwendungsempfänger: Universität Münster	Förderkennzeichen 03XP0428F
Beteiligte Arbeitsgruppen (Uni Münster-IAAC) Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Prof. Dr. Wolfgang Zeier	
Projektkoordination PD Dr. Gunther Brunklaus Helmholtz-Institut Münster (HI MS)	Berichtszeitraum 01.11.2021 – 31.12.2024
	Bewilligungszeitraum 01.12.2021-31.10.2024 (31.12.2024)
Teilprojektleiter Prof. Dr. Wolfgang Zeier Universität Münster Institut für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC) Corrensstraße 30 +49 251 83 36831 wzeier@uni-muenster.de	

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0428F gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

I. Kurzdarstellung

1.) Ausgangslage vor Projektbeginn

Zu Beginn der Projektlaufzeit bestand großes Interesse an hybriden Ansätzen für Separatormaterialien, die neben hohen ionischen Leitfähigkeiten ebenfalls Verbesserungen im Bereich ihrer physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel Flexibilität aufweisen. Flexible, schnell leitende ($>1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) und dünne ($<100 \mu\text{m}$) Separatoren werden benötigt um (1) Feststoffbatterien mit hohen Energiedichten zu realisieren, (2) gut auf Volumenänderungen während des Lade- und Entladeprozesses zu reagieren und (3) das Wachstum von Lithiumdendriten, bei Verwendung einer Lithiummetallanode, zu unterdrücken und so einem Zellversagen vorzubeugen. Ausgehend von den drei Feststoffelektrolytklassen sulfidische- und oxidische Keramiken sowie den Polymeren, wurde die Kombination von sulfidischen Feststoffelektrolyten (aufgrund ihrer hohen ionischen Leitfähigkeit) und den Polymeren (aufgrund ihrer guten physikalischen Eigenschaften) gewählt.

2.) Ablauf des Vorhabens

Der Zeitplan der Arbeitspakete der Universität Münster ist im folgenden Gantt-Diagramm dargestellt. Alle Arbeitspakete und Unterarbeitspakete konnten in der der Projektlaufzeit bearbeitet und nahezu alle abgeschlossen werden.

Tabelle 1: Zeitplan des Teilvorhabens. Farblich codiert sind die für die Universität Münster relevanten Arbeitspakete. Die Farbkodierung der für die Universität Münster relevanten Unterarbeitspakete nach dem Ampelsystem spiegelt den aktuellen Stand wider. Grün: keine Verzögerung; Gelb: leichte Verzögerung; Rot: Starke Verzögerung; Blau: ausstehend gemäß Vorhabenbeschreibung.

Arbeitspakete		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	Q13
1	Zelldesign und KPIs													
	Wissenschaftlicher Austausch zur Identifikation von Zelldesign und KPIs	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
3	Hybrid-Materialien auf Thiophosphat-Polymer Basis													
3.1a	Polymer-Thiophosphat-Komposite für flexible Separatormembranen	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
3.1b	Parallele Kristallisation und Polymerisation													■
3.2	Thiophosphat-Polymer Kompositmaterialien für Hochleistungskathoden	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
3.3	„Anodenfreies“ Zellsystem					■	■	■	■	■	■	■	■	■
4	Verarbeitung und „Drop-in“ Zellkonzepte													
4.2	„Drop-in“ Zellkonzepte					■	■	■	■	■	■	■	■	■
5	Analytik													
5.1	Charakterisierung der Polymer-Hybride	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
5.2	Elektrochemische Charakterisierung	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

3.) Wesentliche Ergebnisse des Projekts

Im Laufe des Projekts wurden hybride Membranen aus einem Li-Argyroditen und einer Polymermembran mittels Infiltration hergestellt und analysiert. **UAP 3.1a** konzentrierte sich auf

verschiedene Infiltrationstechniken und lieferte vielversprechende freistehende, flexible Membranen. Durch die Zusammenarbeit mit der Polymer-Plattform konnte GCD-PCL (grafted cyclodextrin-polycaprolactone) als Binder eingebracht und mechanisch stabilere Membranen hergestellt werden. Der Projektpartner KIT stellte PPTTC (polypropylene trithiocarbonate) bereit, welcher ebenfalls als Binder getestet und mit GCD-PCL verglichen wurde. Aufgrund der Ergebnisse aus **UAP 3.1a** wurde der Start von **UAP 3.1b** verschoben. Letztlich reichte die Zeit jedoch nicht aus, um funktionierende Membranen mittels paralleler Kristallisation und Polymerisation herzustellen, was im Gantt-Diagramm als rotes Kästchen vermerkt ist.

Die **UAPs 5.1 und 5.2** befassten sich mit der mikroskopischen und elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten Membranen. Die aus **UAP 5.1** gewonnenen Informationen wurden genutzt, um die ionische Leitfähigkeit zu simulieren und mit **UAP 5.2** zu vergleichen. Die besten Membranen erreichten ionische Leitfähigkeiten bis zu $1.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, etwa 50 % des simulierten Werts. Die Evaluation in symmetrischen Zellen und Halbzellen zeigte, dass die Membranen im Vergleich zu reinem LPSCL_{1.5} bei geringerem Druck operiert werden konnten. Zudem wurde eine Langzeitzyklisierung in Vollzellen mit NCM-Kathodenkomposit und Si/C-Anodenkomposit durchgeführt. Die Zellen erreichten 100 Lade- und Entladezyklen mit einer Restkapazität von 61 %.

In **UAP 3.2** wurde eng mit HiMS zusammengearbeitet und bei Bedarf $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ nachgeliefert.

II Eingehende Darstellung

1.1 Detaillierte Ergebnisdarstellung des Teilvorhabens im Berichtszeitraum

AP 1: Zelldesign und KPIs

UAP 1.1: Wissenschaftlicher Austausch zur Identifikation von Zelldesign und KPIs

Ziel dieses APs war es die unterschiedlichen Zellkonzepte der hybriden Elektrolyte (HE) hinsichtlich der Anforderungen sowie des gesamten Konzepts, in Rücksprache mit dem Gesamtkonsortium, laufend zu validieren und falls nötig anzupassen. Zur Sicherstellung eines guten und schnellen wissenschaftlichen Austauschs gab es monatliche Meetings der Projektpartner der Hybrid-Plattform, in denen Ergebnisse, Fragen, Anregungen besprochen wurden. Primär wurden diese Meetings dazu genutzt, um Ergebnisse zu präsentieren und mögliche Fragen zu diskutieren. Außerdem wurde der Austausch von Materialien unter den Partnern koordiniert. Vor den anstehenden Konferenzen, Retreats und halbjährlichen Statustreffen wurden wichtige Informationen besprochen.

Meilensteine

Für das Arbeitspaket waren keine eigenen Meilensteine vorgesehen.

AP 3: Hybrid-Materialien auf Thiophosphat-Polymer Basis

UAP 3.1a: Polymer-Thiophosphat-Komposite für flexible Separatormembranen

Ziel dieses Arbeitspaketes war es, ein bereits bestehendes Polymernetzwerk mit einem Thiophosphat zu infiltrieren. Der Fokus im ersten Berichtszeitraum lag auf der prinzipiellen Herstellung von HEs und deren möglichen Verwendung in Presszellen. Mit der Einführung eines Binders konnten die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften deutlich verbessert werden.

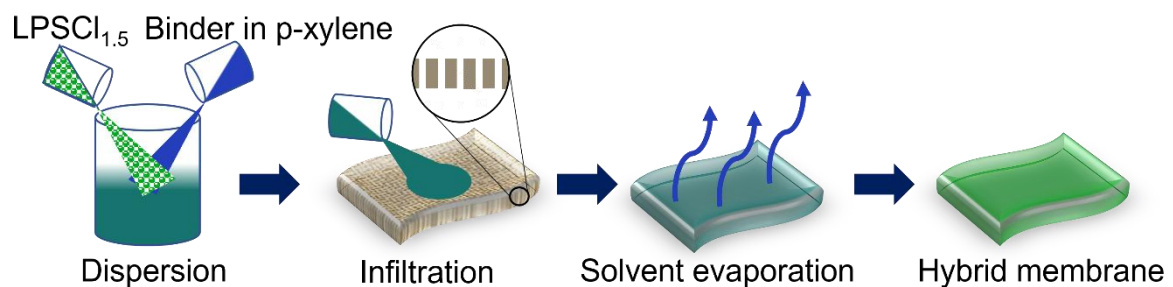


Abbildung 1: Schematische Darstellung zur Herstellung der flexiblen und freistehenden Separatormembran durch Infiltration eines Polymernetzwerkes.

Nach Absprache mit den Projektpartnern vom HI MS konnte dieser das Polymer GCD-PCL (grafted cyclodextrin-polycaprolactone), das als Binder verwendet wurde, in ausreichender Menge zur Verfügung stellen. Ein Vorteil von GCD-PCL war, dass es sich einfach in den Herstellungsprozess einarbeiten ließ, da es in *p*-Xylol löslich ist. Bevor der Argyrodit in das *p*Xylol zum Dispergieren gegeben wurde, wurde die entsprechende Menge an GCD-PCL im Lösemittel gelöst. Da der Großteil des GCD-PCL mit der Flüssigkeit während der Infiltration aus dem Presswerkzeug gepresst wurde, war es schwierig, den finalen Gehalt des Binders in der Membran

zu bestimmen. Deshalb wurde eine Lösung mit 20 Gew.-% GCD-PCL für die Versuche verwendet. Durch Variation des Volumens der Dispersion im Presswerkzeug ließ sich die Dicke der Membran einstellen. Die daraus erhaltenen Membranen wurden mit LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA abgekürzt.

Der Projektpartner vom KIT entwickelte und stellte ein schwefelhaltiges Polymer, PPTTC (polypropylene trithiocarbonate), zur Verfügung, das ebenfalls in p-Xylol löslich war. Dadurch konnte auch dieses auf gleiche Weise in die HEs als Binder eingebracht (LPSCl_{1,5}@PPTTC@PA) und gegen GCD-PCL evaluiert werden.

Zuletzt konnten die infiltrierten Membranen simuliert und somit theoretische ionische Leitfähigkeiten ermittelt werden. Die Charakterisierung dieser HEs wurde in UAP 5.1 sowie UAP 5.2 durchgeführt.

UAP 3.1b: Parallele Kristallisation und Polymerisation

Der Start dieses Arbeitspakets wurde im Verlauf des Projekts nach Absprache mit den Projektpartnern immer wieder nach hinten verschoben, um intensivere Forschung an den HEs aus UAP 3.1a durchführen zu können, da diese sich als vielversprechender herausgestellt hatten. Die mit diesem Arbeitspaket einhergehenden Arbeiten und Meilensteine sollten daher im Jahr 2024 (im Zuge der kostenneutralen Verlängerung) mit erhöhtem Personalaufwand aufgearbeitet werden.

Dieses UAP beschäftigte sich mit der Herstellung von flexiblen, freistehenden HEs mittels zeitlich parallel ablaufender Kristallisations- und Polymerisationsreaktionen in Lösung. Ein erster Ansatz bestand darin, PVDF (Polyvinylidenfluorid) in THF zu lösen, mit Li_{1,5}PS_{4,5}Cl_{1,5} zu mischen und als Film auf einer Glasplatte via „Doctor-Blade“-Methode zu beschichten (LPSCl_{1,5}@PVDF). Dies war eine bereits weit etablierte Methode zur Herstellung flexibler und freistehender Separatormembranen.

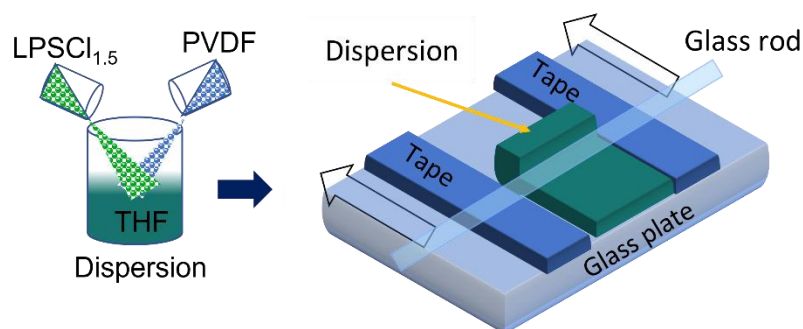


Abbildung 2: Schematische Darstellung zur Herstellung der flexiblen und freistehenden Separatormembran durch die „Doktor Blade“-Methode

Die Herstellung der LPSCl_{1,5}@PVDF-Membran mittels der Doctor-Blade-Methode war nicht erfolgreich, da die Zeit nicht ausreichte, um den Prozess abzuschließen. Die beschichtete Membran zeigte Risse, was auf ein ungünstiges Mischverhältnis oder eine zu schnelle Trocknung hinweist. Eine Anpassung der Prozessparameter ist erforderlich, um eine gleichmäßige Membran zu erhalten.

UAP 3.2: Thiophosphat-Polymer Kompositmaterialien für Hochleistungskathoden

Etwa 20 g, der beiden mittels Festkörpersynthese hergestellten Argyroditen aus UAP 3.1a, wurden dem Projektpartner HIMS zur Verfügung gestellt. Abbildung 3 zeigen die Phasenreinheit und Leitfähigkeiten der Materialien.

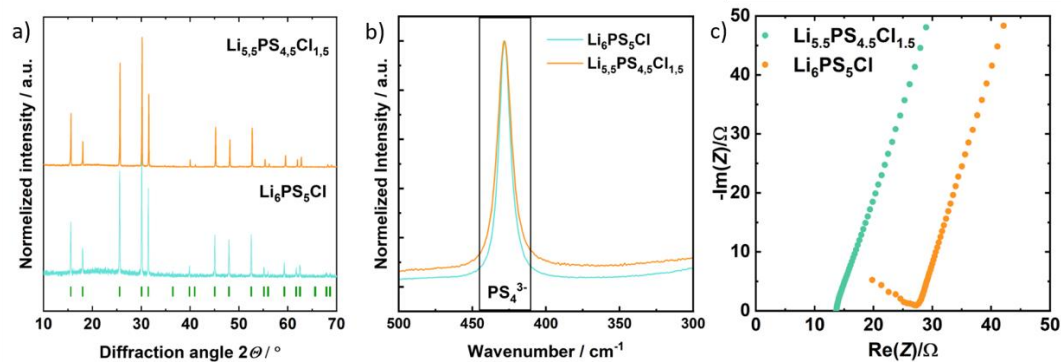


Abbildung 3: Röntgendiffraktogramme von LPSCl und $\text{LPSCl}_{1,5}$. Die grünen vertikalen Striche markieren die Bragg-Positionen der LPSCl -Phase. b) Raman-Spektroskopie der gleichen Proben. Der schwarze Kasten markiert den charakteristischen Bereich der PS_4^{3-} -Einheit bei 428 cm^{-1} . c) Impedanzspektren von LPSCl ($m=100 \text{ mg}$, $A=0,785 \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{ion}}=3,5 \text{ mS/cm}$) und $\text{LPSCl}_{1,5}$ ($m=100 \text{ mg}$, $A=0,785 \text{ cm}^2$, $\sigma_{\text{ion}}=8,3 \text{ mS/cm}$)

UAP 3.3: „Anodenfreies“ Zellsystem

Ziel dieses UAPs war es, die freistehenden HEs in einen „anodenfreies“ Zellsystem zu integrieren. Dafür wurden dem Projektpartner vom JLU infiltrierte Membranen ($\text{LPSCl}_{1,5}@GCD\text{-PCL}@PA$) zur Verfügung gestellt. Eine erfolgreiche Integration in ein „anodenfreies“ Zellsystem war aufgrund der physischen Stabilität der Membran nicht möglich. Während der Verarbeitung löste sich ein Teil der $\text{LPSCl}_{1,5}@GCD\text{-PCL}$ s ab und machte ein Fortsetzen der Arbeit unmöglich.

Meilensteine

Nach 12 Monaten (**Meilenstein M1**) Die Sulfide und Polymere konnten hinsichtlich chemischer Kompatibilität und Verarbeitung erfolgreich angepasst werden. Außerdem standen erste freistehende ionenleitfähige flexible Membranen zur Charakterisierung in Feststoffbatteriezellen zur Verfügung und erreichen eine Leitfähigkeit von $0,3 \text{ mS/cm}$, diese übertrafen den Meilenstein von $0,1 \text{ mS/cm}$. Es konnte genügend SE an den Projektpartner HIMS (10g) übermittelt werden.

Nach 24 Monaten (**Meilenstein M2**) Freistehende ionenleitfähige flexible Membranen wurden in Halbzellen evaluiert und den Projektpartnern der JLU für Vollzellen zur Verfügung gestellt. Die Entwicklung von Polymer-Sulfid Kompositen mittels zeitlich paralleler Kristallisations- und Polymerisationsreaktion wurde nach Absprache mit den Projektpartnern auf einen späteren Zeitpunkt verlegt.

Nach 36 Monaten (**Meilenstein M3**) sollten die Hybride aus der parallelen Kristallisations- und Polymerisationsreaktion vollständig charakterisiert und eine Leitfähigkeit von 1 mS/cm erreicht haben. Diesen Meilenstein erfüllen wir mit den hybriden Membranen aus UAP3.1a. Sie erreichten eine ionische Leitfähigkeit von $1,5 \text{ mS/cm}$.

AP 4: Verarbeitung und „Drop-in“ Zellkonzepte

UAP 4.2: „Drop-in“ Zellkonzepte

Ziel dieses UAPs war es, die freistehenden Separatormembranen als „Drop-in“-Technologie den Zellplattformen des Clusters zur Verfügung zu stellen. Aufgrund Ergebnisse aus UAP 3.3 war es nicht zum Austausch der HEs gekommen.

Meilensteine

Nach 24 Monaten (**Meilenstein M1**) waren erste in UAP 3.1a hergestellte flexible Separatoren als „Drop-in“ Konzept für Zellplattformen vorhanden.

Nach 36 Monaten (**Meilenstein M2**) keine der hergestellten Separatoren als „Drop-in“ Konzept für Innovationslabor der FFB evaluiert.

AP 5: Analytik

Diese AP beschäftigte sich mit der mikroskopischen und elektrochemischen Charakterisierung der in UAP3.1a und UAP3.1b hergestellten HEs.

UAP 5.1: Charakterisierung der Hybride

LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA. Die Mikrostruktur sowie Oberflächentopographie der Membranen LPSCl_{1,5}@PA und LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA wurden mittels SEM und EDX analysiert. Der direkte Vergleich zweier Membranen mit und ohne Binder ist in Abbildung 4 c) und d) zu sehen. Mit Binder waren weniger Korngrenzen des Argyroditen zu erkennen, sodass eine Pore insgesamt kompakter gefüllt war. Die Lücken zwischen PA-Netz und SE waren weiterhin vorhanden. Die EDX-Aufnahmen der LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA-Membrane (Abbildung 4 e) und f)) wiesen keine großen Veränderungen zu der LPSCl_{1,5}@PA-Membran auf. Trotz der Verwendung des Binders zeigte die Kohlenstoffkartierung kaum Intensität innerhalb der Poren, was bewies, dass der Großteil des GCD-PCLs mit dem LM aus dem Presswerkzeug gepresst wurde.

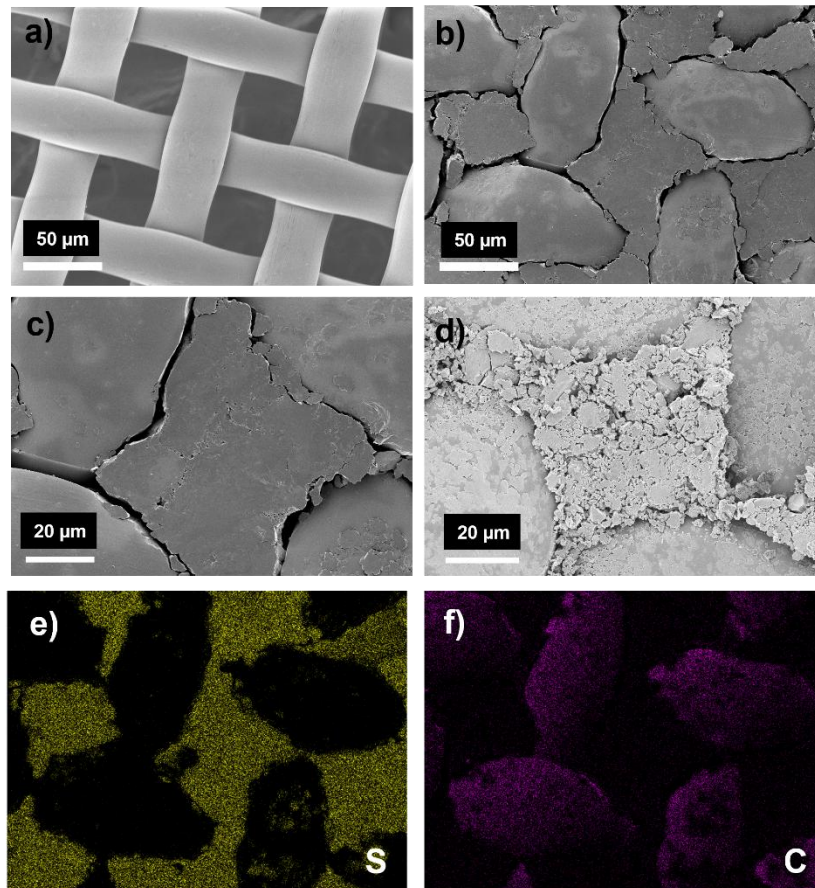


Abbildung 4: REM und EDX Aufnahmen einer leeren sowie mit Hilfe des Press-Werkzeugs infiltrierten PA-Membran. Die infiltrierte Membran wurde für 60 h bei 80 °C unter Vakuum getrocknet und für 10 min bei 3 T uniaxial gepresst. a) Leere PA-Membran. b) und c) zeigen die Vergrößerung einer $LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA$ Membran. Bild d) zeigt eine Membran ohne den Binder GCD-PCL. Die Bilder e) und f) zeigen EDX-Aufnahmen der $LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA$ Membran. Farblich hervorgehoben sieht man die Verteilung von Kohlenstoff (violett) und Schwefel (gelb).

Um die Flexibilität zu testen, wurde eine infiltrierte Membrane mit einer Pinzette verbogen (Abbildung 5). Mit Hilfe des Binders konnte die Flexibilität erheblich gesteigert werden, was vor allem das Verarbeiten der Membranen einfacher machte. Dennoch sorgt das Verbiegen der Membran für Materialverlust und war nicht empfohlen.

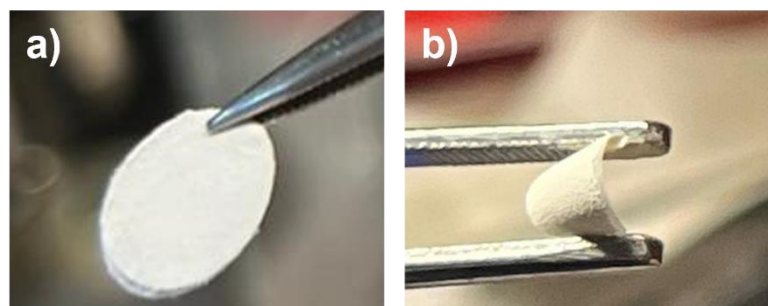


Abbildung 5: $LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA$ a) Eine infiltrierte PA-Membran mit einem Durchmesser von 9 mm, einer Dicke von 140 µm und einer Flächenbeladung von 7,6 mg/cm². b) Flexibilitätstest mittels Pinzette

Abbildung 6 zeigt die grafische Simulation des PA-Netzes, wobei die Grundbausteine der Simulation Voxel sind, die durch gezieltes Aneinanderfügen die makroskopische Struktur des Netzes nachbilden. Mit einer definierten Einheitszelle konnten beliebig große Netze simuliert und deren ionische Leitfähigkeit bei vollständiger Infiltration berechnet werden. Die theoretische ionische Leitfähigkeit, die dabei herauskam, betrug $\sigma_{\text{theo,ion}} = 3 \text{ mS/cm}$, was ungefähr doppelt so hoch wie die experimentelle ionische Leitfähigkeit (UAP 5.2) war.

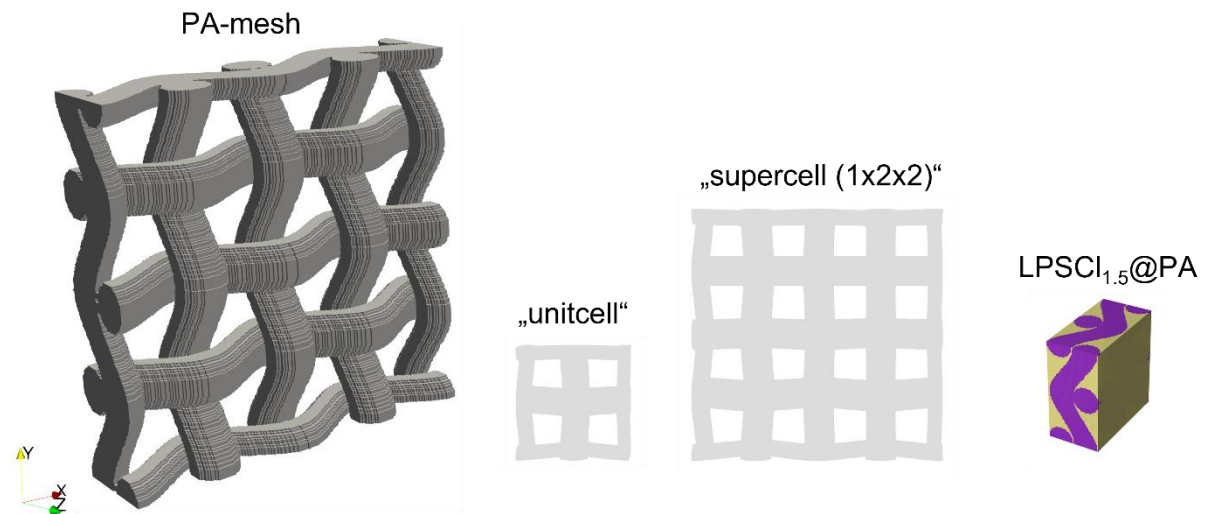


Abbildung 6: Simulation des Widerstandsnetzwerks LPSCl_{1,5}@PA

Das lag einerseits daran, dass der Binder in der Simulation nicht berücksichtigt wurde. Außerdem ging die Simulation von einer perfekten homogenen Infiltration aus, was ebenfalls nicht der Realität entsprach (siehe Abbildung 4) und zu einer Überschätzung der theoretischen Leitfähigkeit führte.

LPSCl_{1,5}@PVDF. Die Optimierung der Herstellung einer flexiblen freistehenden Membran mittels „Doctor Blade“-Methode in der parallelen Kristallisation und Polymerisation war aufgrund häufiger Aufschiebungen des UAP 3.1b zeitlich nicht möglich. Abbildung 7 zeigt den Versuch einer solchen Membran auf eine Glasplatte zu beschichten. Die starke Rissbildung deutet darauf hin, dass die Trocknung der Membran eventuell zu schnell erfolgte. Außerdem könnte der PVDF-Anteil (20 gew%) nicht ausreichend hoch gewesen sein. Variationen der Zusammensetzung von Lösemittel, PVDF, und LPSCl_{1,5} hätte mehr Zeit erfordert und war daher leider nicht möglich.



Abbildung 7: Versuch der Herstellung der LPSCl_{1,5}@PVDF-Membran mittels „Doctor Blade“-Methode

UAP 5.2: Elektrochemische Charakterisierung

LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA. Die elektrochemische Evaluation der HEs wurde in Labortestzellen durchgeführt. Um den Einfluss des Binders auf die ionische Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden Impedanzspektren von Membranen verschiedener Dicken gemessen (*Abbildung 8*). Bei einer Dicke von 200 μm ergab sich eine ionische Leitfähigkeit von 1,5 mS/cm. Verwendete man eine geringere Menge an Dispersion während der Infiltration und reduzierte dadurch die Dicke auf 140 μm , ergab sich eine ionische Leitfähigkeit von 0,9 mS/cm. Ein Grund für die geringere Leitfähigkeit könnte gewesen sein, dass sich das Verhältnis von PA (Isolator) zu LPSCl_{1,5} (Leiter) mit dünner werdenden Membranen in Richtung Isolator verschoben hat.

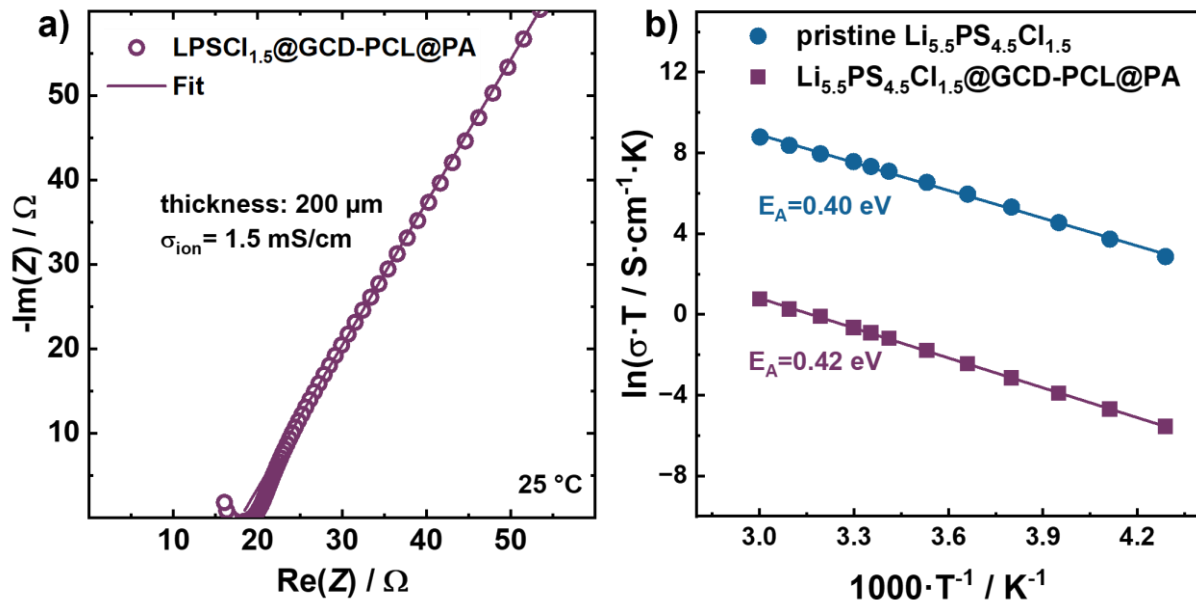


Abbildung 8: Impedanzspektrum von LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA (d=200 μm , A=0,636 cm², σ_{ion} =1,5 mS/cm). Die Messung wurde in einer Press-Zelle durchgeführt. c) Arrhenius-Auftragung der infiltrierten Membranen LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA mit der Aktivierungsenergie $E_A=0,41 \text{ eV}$ und ionischen Leitfähigkeit $\sigma_{\text{ion}}=1,5 \text{ mS/cm}$ und einem LPSCl_{1,5}-Pellet mit der Aktivierungsenergie $E_A=0,39 \text{ eV}$ und ionischen Leitfähigkeit $\sigma_{\text{ion}}=8,5 \text{ mS/cm}$

Der Unterschied in den Aktivierungsenergien für LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA (0,41 eV) und reinem LPSCl_{1,5} (0,39 eV) aus *Abbildung 8 b*) ist vernachlässigbar klein. Das deutete darauf hin, dass die verwendete Menge an GCD-PCL und das PA-Netz nahezu keinen Effekt auf das Arrhenius-Verhalten des Argyroditen hatten und somit lediglich als stabilisierendes Netzwerk fungierten.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA-Membran in einer Halb- und symmetrischen Zelle gemessen. Wie im ersten Projektjahr bereits erwähnt, konnten aufgrund der sehr dünnen Membranen nur geringe Drücke eingestellt werden, da es ansonsten zum Kurzschluss der Zelle - aufgrund des Durchdrückens der Metallanode - kam. Das Lithium-Abscheidungsexperiment in *Abbildung 9 a*) zeigte den Effekt des Binders in einer symmetrischen Zelle. Über die gesamte Zeit von 120 h zeigte die Zelle mit der LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA-Membran ein geringeres und stabileres Potential als die Zelle mit dem HE ohne Binder. *Abbildung 9 b*) zeigt den C-Ratentest einer Halbzelle mit dem HE bei 20 MPa sowie reinem LPSCl_{1,5} als Separator bei 20 und 40 MPa (Standard: 40-50 MPa). Die Messung zeigte, dass die HE-Zelle bei 1 C noch etwa 50% der Kapazität von C/10 erreichte. Die Messung der Halbzelle mit einem LPSCl_{1,5}-Pellet bei 20 MPa machte allerdings deutlich, dass bereits ab C/5 die Hybrid-Zelle eine bessere und

stabilere Leistung erzielte. Dennoch waren die erzielten Kapazitäten im Vergleich zu der Zelle, die bei 40 MPa zyklisiert wurde, deutlich geringer.

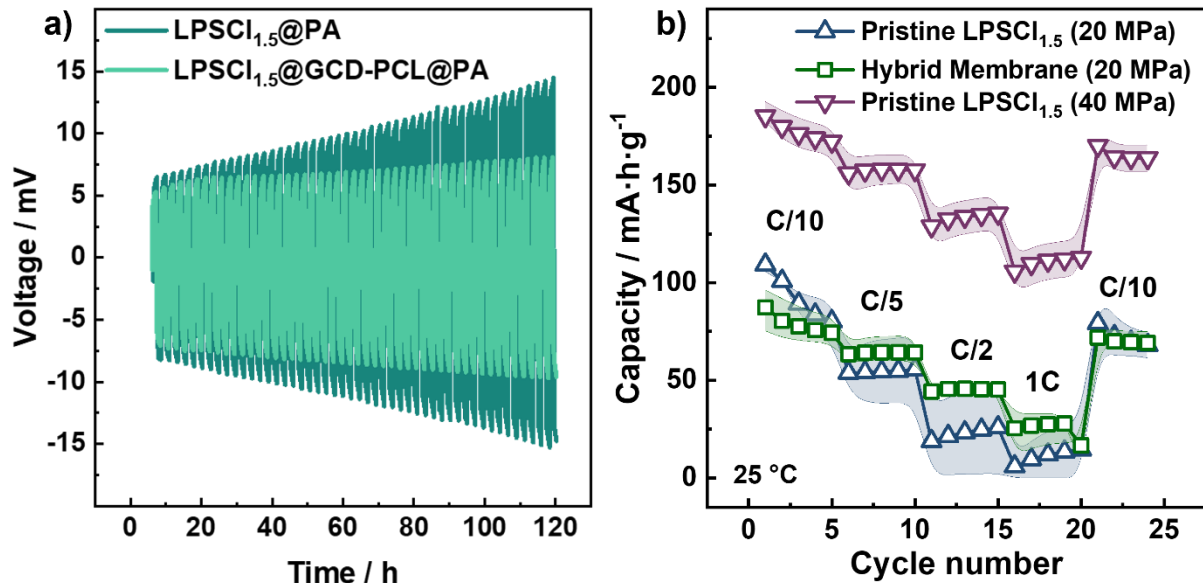


Abbildung 9: Lithium-Abscheidungsexperiment und C-Ratentest. a) Lithium-Abscheidung in einer symmetrischen Li/In Presszelle von LPSCI_{1,5}@PA und LPSCI_{1,5}@GCD-PCL@PA bei einem Druck von 20 MPa und einer Stromdichte von 100 µA/cm². b) Die Halbzellen (Li/In | LPSCI_{1,5}@GCD-PCL@PA | CC) bzw. (Li/In | LPSCI_{1,5}@PA | CC) wurde im Potentialbereich von 2 V bis 3,7 V gegen Li⁺/LiIn bei 25 C und einem Druck von 20 MPa zyklisiert. Es wurden jeweils 5 Zyklen für C/10, C/5, C/2, C/1 mit abschließender Wiederholung von C/10 gemessen. Als Kathodenkomposit wurde eine 70:30 Mischung aus NCM und LPSCI_{1,5} verwendet. Als Kontrollmessung wurde eine (Li/In | LPSCI_{1,5}@PA | CC) Halbzelle bei 40 MPa gemessen.

Da ein wichtiger Punkt der Evaluation die Langzeitzyklisierung war und das Bauen von Halb-Zellen geringe Reproduzierbarkeit aufwies, wurde der Ansatz zum Bau einer Vollzelle verfolgt. Die Verwendung eines Anodenkomposits im Gegensatz zu einer Li- oder Li/In- Anode ermöglichte es Vollzellen mit dem Standard-Druck von 50 MPa zu bauen. Dies erhöht vor allem die Reproduzierbarkeit der Daten, welche sich zugleich besser mit Daten anderer Plattformen im Projekt vergleichen ließen. Eine Si/C Mischung (10 gew% Si, 90 gew% C) und LPSCI_{1,5} wurden im Verhältnis 55:45 vermischt und als Anodenkomposit verwendet. Zudem wurde keine Optimierung des N/P-Verhältnisses durchgeführt, und ein Verhältnis von N/P = 1 wurde ausgewählt. Um zu überprüfen, ob die Stromdichte das langfristige Zyklusverhalten beeinflusst, wurden die Vollzellen bei 0,1 C und 0,5 C zyklisiert.

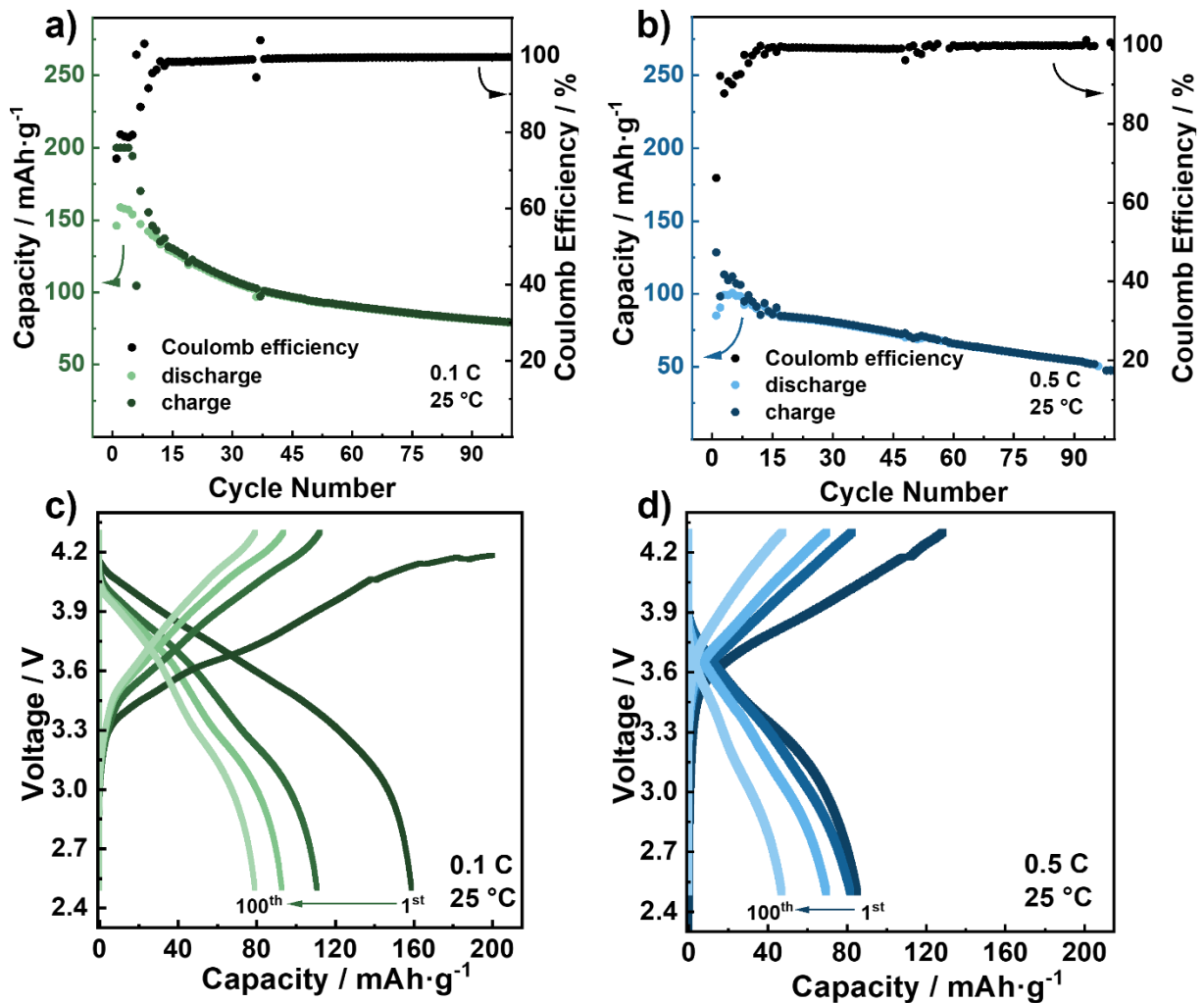


Abbildung 10: Zyklisierung von LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA in einer Vollzelle im Potentialbereich von 2,6 V bis 4,3 V gegen Li⁺/Li bei 25 °C, einem Druck von 50 MPa und einer Stromdichte von 0,9 mA/cm² (C/2) und 0,18 mA/cm² (C/10). Als Kathodenkomposit wurde eine 70:30 Mischung aus NCM und LPSCl_{1,5} verwendet. Das Anodenkomposit war eine Mischung aus Si/C und LPSCl_{1,5} im Gewichtsverhältnis 55:45. a) und b) Kapazitätserhalt der Vollzellen über 100 Zyklen. c) und d) Lade- und Entlade-Kurven für den ersten, 25., 50. und 100. Zyklus.

Abbildung 10 a-b zeigt, dass sich nach 15 Formationszyklen die Diskrepanz zwischen Lade- und Entladekapazität ausgeglichen hatte. Nach 100 Zyklen wurde eine Kapazitätserhalt von 63% bei 0,1 C und 55% bei 0,5 C beobachtet. Die Coulomb-Effizienz stieg nach 50 Zyklen auf >99,5% und war für die bei 0,1 C zyklisierte Zelle etwas stabiler. Der erste, 25., 50. und 100. Lade- und Entladezyklus bei 0,1 C und 0,5 C ist in *Abbildung 10 c-d* dargestellt. Ein erheblicher Kapazitätsverlust wurde für die bei 0,1 C zyklisierte Zelle innerhalb der ersten 25 Zyklen beobachtet. Dieses Verhalten konnte der Bildung von SEI und CEI zugeschrieben werden, die während langsamer Zyklusbedingungen aktives Lithium verbrauchen können. Bei niedrigen Raten waren die Reaktionen zwischen dem Festelektrolyten und den Elektroden stärker ausgeprägt, was zu einem Kapazitätsverlust führte. Im Gegensatz dazu zeigte die Vollzelle, die bei 0,5 C zyklisiert wurde, während des gleichen Zeitraums nur einen minimalen Kapazitätsverlust. Die schnellere Zyklisierungsgeschwindigkeit begrenzte die Dauer der Grenzflächenreaktionen und reduzierte den Lithiumverbrauch, der mit der SEI/CEI-Bildung verbunden war. Infolgedessen blieb die Anfangskapazität stabil. Über die späteren Zyklen hinweg zeigte die Vollzelle, die bei 0,1 C zyklisiert wurde, einen geringeren Kapazitätsverlust und

behält eine relativ stabile Leistung bei. Dieses Verhalten deutete darauf hin, dass sich die anfängliche Degradation mit der Zeit stabilisierte und die Zelle bei niedrigerer Zyklierungsgeschwindigkeit weniger Stress erfuhr, wodurch ihre langfristige Kapazität erhalten blieb. Im Gegensatz dazu wies die bei 0,5 C zyklisierte Zelle zwischen den Zyklen 50 und 100 einen größeren Kapazitätsverlust auf. Die höhere Zyklierungsgeschwindigkeit induzierte mechanische und chemische Spannungen, wie Risse an den Schnittstellen, Dendritenwachstum oder kumulative Degradation des SEI/CEI. Diese Faktoren wurden bei längerem Zyklieren mit hohen Raten stärker, was zu einer beschleunigten Kapazitätsabnahme führte.

LPSCl_{1,5}@PPTTC@PA.

Die elektrochemische Evaluation der LPSCl_{1,5}@PPTTC@PA Membran erfolgte mittels Impedanzspektroskopie (Abbildung 11). Die ionische Leitfähigkeit einer 200 µm dicken Membran entsprach 0,2 mS/cm und ist damit etwa 7- bis 8-mal geringer als die der LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA Membran (1,5 mS/cm).

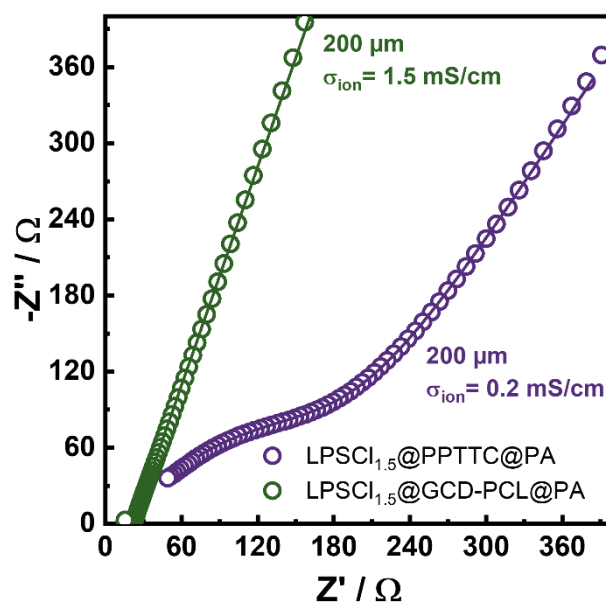


Abbildung 11: Impedanzspektren von LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA ($d=200\ \mu\text{m}$, $A=0,636\ \text{cm}^2$, $\sigma_{\text{ion}}=1,5\ \text{mS/cm}$) und LPSCl_{1,5}@PPTTC@PA ($d=200\ \mu\text{m}$, $A=0,636\ \text{cm}^2$, $\sigma_{\text{ion}}=0,2\ \text{mS/cm}$). Die Messung wurde in einer Press-Zelle durchgeführt.

Zum Anpassen der Impedanzspektren wurden zwei unterschiedliche Schaltkreise verwendet. Für die LPSCl_{1,5}@PPTTC@PA Membran wurde ein Widerstand in Serie zu einem Widerstand parallel zu einem konstanten Phasenelement (CPE) verwendet, um den Bulk-Widerstand ($9 \cdot 10^{-10}\ \text{F}$) anzupassen. Das blockierende Verhalten der Stahlelektrode wurde mit einem CPE in Serie zu dem vorherigen Prozess angepasst. Bedingt durch die viel höhere ionische Leitfähigkeit, wurde der Bulk-Prozess für die LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA Membran nicht mehr aufgelöst, und der verwendete Ersatzschaltkreis wurde auf einen Widerstand und ein CPE in Serie vereinfacht. Des Weiteren scheint PPTTC für den Einsatz in Presszellen nicht geeignet zu sein. Unter hohem Druck verflüssigte sich das Polymer, indem es depolymerisierte und unter Ringbildung die Form des Präkursors annahm. Aus diesen Gründen wurde nicht weiter an diesem System geforscht.

Meilensteine

Nach 12 Monaten (**Meilenstein M1**) Die Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie sowie Impedanzspektroskopie stellten sich als sehr sinnvolle Analysemethoden für die Polymermembranen heraus. b) Es konnten erste Messungen einer freistehenden ionenleitfähigen flexiblen Membran hinsichtlich Ionenleitfähigkeit und Stabilität gegenüber Lithium gemessen werden.

Nach 24 Monaten (**Meilenstein M2**) Eine Materialdatenbank zu Leitfähigkeiten unterschiedlicher Polymer-Sulfid-Membranen ist nicht vorhanden. Das Testen unterschiedlicher Polymembranen zeigte, dass der Fokus auf die Verbesserung eines Polymer-Sulfid-Systems am sinnvollsten war, da nur das System mit dem PA-Netz reproduzierbare Ergebnisse zeigte. Vollzellen mit den HEs erreichten mindestens 50 Zyklen. Außerdem wurde in Halbzellen eine Schnellladefähigkeit von 1 C erreicht. Aufgrund des Verschiebens des Meilensteins zur parallelen Kristallisation konnte für dieses AP schon der Meilenstein zur Leitfähigkeit nach 36 Monaten erreicht werden: Eine 140 µm dicke Membran zeigte eine ionische Leitfähigkeit von etwa 1 mS/cm.

Nach 38 Monaten (**Meilenstein M3**) Die Vollzelle, bestehend aus einem Si/C/LPSCl_{1,5}-Anodenkomposit, einer LPSCl_{1,5}@GCD-PCL@PA-Membran und einem NCM/LPSCl_{1,5}, erreichte 100 Lade- und Entladezyklen bei einer Restkapazität von 63%. (Der Meilenstein schrieb 80% vor allerdings bei einer Li-Anode)

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der vollständige zahlenmäßige Nachweis wurde den Projektträger Jülich bereits gesondert zugesandt, der Großteil der Ausgaben entfiel auf Personalkosten.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeit

Die im Rahmen des Projekts FestBatt2 geleisteten Arbeiten entsprachen mit Ausnahme des verspäteten Starts des wissenschaftlichen Personals im Januar aufgrund der Verzögerung im Einstellungsprozess und den Lieferschwierigkeiten der verschiedenen Arbeitsmaterialien in den ersten beiden Quartalen dem bewilligten Antrag und waren daher sowohl notwendig als auch angemessen.

Experimentell war es oft unklar, ob ein gewählter Ansatz zielführend war, da es zum Projektstart wenig Veröffentlichungen in diesem Bereich gab. Im Laufe des Projekts wurden außerdem Zellparametern und -komponenten im Rahmen von UAP 5.2, die bei Projektkonzeption noch nicht berücksichtigt wurden oder die es noch nicht in Festkörperbatterien gab, angepasst. Unter anderem wurde von der Lithiummetallanode auf Si-Kompositanoden gewechselt. Dies war für die Evaluation der HEs in Vollzellen notwendig und deren Funktionstüchtigkeit. Zudem konnte die Feststoffsynthese des LPSCl_{1,5} im Rahmen des FB2-Hybrid optimiert werden.

Im Laufe des Projektes wurde der Schwerpunkt auf das UAP 3.1a verlagert und war nach Absprache mit der Projektleitung angemessen. Angesichts des Umfangs des Projekts und der Komplexität der gestellten Aufgabe war der Einsatz von Personal und Ressourcen gerechtfertigt.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

a) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Die Entwicklung leistungsstarker Feststoffbatterien soll Deutschlands Position als Vorreiter in dieser Technologie stärken. Besonders die potenziellen Vorteile der hybriden Elektrolyte, wie eine verbesserte Stabilität, höhere Leitfähigkeit und eine bessere Anpassungsfähigkeit an unterschiedliche Betriebsbedingungen, könnten zu einer schnellen Markteinführung beitragen. Die im Projekt entwickelten neuen hybriden Elektrolyte stellen einen vielversprechenden Anfang dar und markieren einen wichtigen Fortschritt in der Weiterentwicklung leistungsfähigerer Festkörperbatterien

Konkrete Verwertung	Erfolgsaussichten	Zeithorizont
Schutzrechtsanmeldungen innovativer Materialien, Methoden oder (Verarbeitungs-)Technologien	hoch	mittelfristig (t ≥ 5 Jahre)
Entwicklung neuartiger HEs für Feststoffbatterien	hoch	mittelfristig (t ≥ 5 Jahre)

b) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

FB2-Hybrid ist zwar neu gestartet, profitiert allerdings von der langjährigen Erfahrung der im Gesamtvorhaben beteiligten Projektpartner und hatte daher sehr gute Erfolgsaussichten. Einige der im Projekt erzielten Ergebnisse befinden sich in der Vorbereitung zur Publikation. Diese Ergebnisse bieten daher großes Potenzial für eine bedeutende wissenschaftliche Verwertung in kurzer bis mittelfristiger Perspektive. Die Arbeitsgruppe Zeier gehört bereits zu den international anerkannten Gruppen auf diesem Gebiet, was durch ihre Publikationen sowie zahlreiche Einladungen zu hochrangigen Konferenzen belegt wird.

c) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die erzielten Ergebnisse stellen eine wesentliche Basis für die Weiterentwicklung von Festkörperbatterien, insbesondere in Bezug auf HEs, dar. Alle Projektpartner sind intensiv in die Forschung und Entwicklung von Ansätzen zur industriellen Herstellung dieser Batterien involviert. Dank der gebündelten Expertise der Konsortialpartner konnte eine fundierte Bewertung der vielversprechendsten Materialien, Zelldesigns sowie geeigneter Verfahren zur Integration der hybriden Elektrolyte in die Zellen vorgenommen werden. Im Rahmen der Forschungsfertigung Batteriezelle (FFB) wurden die gewonnenen Erkenntnisse erfolgreich in die Innovationslabore für Feststoffbatterien übertragen. Bei der Skalierung von Fertigungsprozessen für Festkörperbatterien kann zudem auf die langjährige Erfahrung des Expertennetzwerks „ProZell“ zurückgegriffen werden, insbesondere hinsichtlich der Auswirkungen von Produktionsprozessen auf Zelleigenschaften und die Produktkosten

5. Fortschritt bei anderen Stellen

Folgende Publikationen sind relevant für das Vorhaben:

- Shuai Li *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2022** 14, 1195-1202

Sie infiltrieren eine $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) beschichtete PE-Membran mit einer Polyethylenoxid/Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (PEO/LiTFSI) Lösung. Bis auf die Methode zur Herstellung des HEs, werden in dieser Arbeit komplett andere Materialien verwendet und steht daher mit unserem Projekt nicht in Diskrepanz.

- Liu, S. *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **2022**, 12, 2200660

Hier wurde eine mittels Elektrosponner hergestellte poly(vinylidene-fluoride-co-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)) Membran mit einer LPSCI/Toluol Dispersion infiltriert. Eine Polymermatrix selbst herzustellen ist nicht Teil unseres Projektes. Der wirtschaftliche Mehrwert, der durch die Verwendung einer kommerziell erhältlichen Polymermembran entsteht, unterscheidet unsere von deren Arbeit deutlich.

- Jang, G. J., Rajagopal, R., Kang, S., & Ryu, K. S. *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, 957, 170273.

Im Rahmen der Veröffentlichung wird die $\text{Li}_{6-2x}\text{Zn}_x\text{PS}_{5-x}\text{O}_x\text{Cl}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) Substitutionsreihe untersucht. Allerdings ist der Fokus dieser Publikation auf erhöhte Stabilität der Kompositionen auf der Anodenseite. Zudem wird der Einfluss der Zn^{2+} Substitution auf die Li^+ Substruktur nicht untersucht. Außerdem können durch die in diesem Bericht gezeigte Zn^{2+} Substitution in den chlorreichen Argyroditen deutlich höhere ionische Leitfähigkeiten erreicht werden.

- D. Kim, *et al.* *Adv. Energy Mater.* 2024, 14, 2302596.

In dieser Arbeit wurde ein 45 μm dicker rahmenbasierter Festelektrolyte (f-SE: LPSCI@NBR@PE), ein 45 μm dicker nicht rahmenbasierter Festelektrolyte (nf-SE: LPSCI@NBR) und ein LPSCI-Pellet (p-SE: LPSCI), das 600 μm dick ist, verglichen. Abgesehen von der Impedanzmessung zeigte das f-SE im Vergleich zu nf-SE und p-SE ein ähnliches oder sogar besseres physikalisches und elektrochemisches Verhalten. Diese Arbeit ist sehr ähnlich zu unserer Forschung und unterscheidet sich überwiegend durch die verwendeten Materialien. Es ist eine sehr gute Arbeit des Teils unsere Ergebnisse widerspiegelt und von der man nützliche Erkenntnisse gewinnen kann.

- R. Li, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2409403

Diese Veröffentlichung beschäftigt sich mit der Entwicklung eines neuen "polar-unpolar synergistischen" Ansatzes zur Gestaltung eines Ethylen-Methylacrylat (EMA) Copolymer-Binders, dass das „wet-slurry processing“ von $\text{LPSCI}_{1,6}$ für Feststoffbatterien ermöglicht. Durch die Feinabstimmung des Verhältnisses polarer und unpolarer Gruppen kann der Binder effektiv in einem Toluol-basierten slurry gelöst werden und sorgt gleichzeitig für eine gute Haftung zwischen dem EMA-Binder und den SE-Partikeln. Die mit diesem EMA-Binder vorbereitete SE-Membran zeichnet sich durch eine ultradünne Dicke (36 μm), Flexibilität und eine ausgezeichnete ionische Leitfähigkeit (1,43 mS/cm) aus. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der Ansatz aus UAP 3.1b möglich ist.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	Jahr
1	Heuer P., Rana M., Fallon M., Ketter L., Scharf F., Brunklaus G. and Zeier W. G.	Attaining a fast conducting, hybrid solid state separator for all solid-state batteries through facile wet infiltration method	<i>In Arbeit</i>	

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel FB2-Hybrid – Querschnittsplattform Hybridisierung	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Zeier, Wolfgang	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2024
	6. Veröffentlichungsdatum 02.10.2025
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Universität Münster Institut für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC) Corrensstr. 30 48149 Münster	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 3120060200
	10. Förderkennzeichen 03XP0428F
	11. Seitenzahl 19
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 0
	14. Tabellen 3
	15. Abbildungen 11
16. Zusätzliche Angaben --	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, 08.05.2025	
18. Kurzfassung <p>The hybrid electrolytes investigated here combine sulfide-based and polymeric components to unite the advantages of both material classes in solid-state batteries. They play a central role in improving the ionic conductivity, mechanical stability, and safety of modern energy storage systems. In this project, hybrid membranes composed of a Li-argyrodite and a polymer membrane were produced via infiltration, resulting in the successful fabrication of promising freestanding, flexible membranes. GCD-PCL (grafted cyclodextrin-polycaprolactone) and PPTTC (polypropylene trithiocarbonate) were used as binders, leading to mechanically more stable membranes. The microscopic and electrochemical characterization of the produced membranes was carried out using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The collected data were used to simulate ionic conductivity. The best membranes achieved ionic conductivities of up to $1.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, approximately 50% of the simulated value. Evaluation in symmetric and half-cells showed that the membranes could operate under lower pressure compared to pure LPSCl_{1.5}. Additionally, long-term cycling was conducted in full cells with NCM cathode composite and Si/C anode composite. The cells reached 100 charge and discharge cycles with a remaining capacity of 61%.</p>	
19. Schlagwörter solid state batteries, solid electrolytes, separators, membranes	
20. Verlag -	21. Preis -