

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Vorhabenbezeichnung: SoLiS – Entwicklung von Lithium-Schwefel Feststoffbatterien in mehrlagigen Pouchzellen	
Zuwendungsempfänger: Universität Münster	Förderkennzeichen 03XP0395C
Beteiligte Arbeitsgruppen (Uni Münster-IAAC) Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Prof. Dr. Wolfgang Zeier	
Projektkoordination Dr. Holger Althues Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS	Berichtszeitraum 01.07.2021 – 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	Bewilligungszeitraum 01.12.2021-31.06.2024 (31.12.2024)

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0395C gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

I. Kurzdarstellung

1.) Ausgangslage vor Projektbeginn

Zu Beginn des Projektes lagen keine detaillierten Informationen zum Einfluss von Vorprozessierung sowie der Auswahl der Kohlenstoffe als Rohmaterial vor. Insbesondere der Einfluss von Mischmethoden der Einzelkomponenten vor Kathoden-Kompositherstellung sowie die gleichzeitige Verwendung mehrerer Kohlenstoffe als elektrische Leitadditive wurde bislang nicht untersucht. Da die Mikrostruktur des finalen Kathodenmaterials jedoch essenziell für die finalen Batterieeigenschaften ist und wesentlich die erreichbaren Kapazitäten, Ratenstabilität und das Langzeitverhalten beeinflussen sind genauere Kenntnisse über diese Einflüsse, gerade auch im Hinblick auf Übertragung in industrielle Maßstäbe, notwendig.

Vor Projektbeginn lag der Fokus insbesondere auf die Maximierung der ionischen Leitfähigkeit in der Schwefelkathode sowie der Verbesserung der Kontakte zwischen den Komposit-Komponenten, da Kontaktverlust durch Zellatmung und die geringe Leitfähigkeit des Schwefels bzw. seiner Zyklisierungsprodukte als der Hauptfaktor für aktuelle Limitierungen von Schwefelzellen gelten. Hierzu sind verschiedene Ansätze denkbar. Insbesondere die Mischung von zwei der drei Komponenten, entweder ionisches oder elektronisches Leitadditiv mit dem Aktivmaterial Schwefel, vor dem Hauptschritt der Herstellung des Kathodenmaterials ist hierbei vielversprechend, da so ein Ladungsträgernetzwerk bereits vorgebildet und das Aktivmaterial bereits fein im Komposit verteilt wurde. Auf dieser Basis wurden umfassende Studien zu unterschiedlichen Vormischverfahren sowie Mischung der Kohlenstoff-Leitadditive durchgeführt, welche vor Projektbeginn nicht bekannt waren.

2.) Ablauf des Vorhabens

Alle Arbeitspakete wurden in einem Gantt-Chart zeitlich fixiert und mit Meilensteinen versehen. Im Zuge der Projektarbeit wurde stark innerhalb des Projektkonsortiums kommuniziert, unter anderem in monatlichen Projektfortschritts-Meetings. Alle Meilensteine konnten in der definierten Form eingehalten werden. Aufgrund eines verzögerten Starts aufgrund von später Einstellung von Personal wurde eine kostenneutrale Verlängerung des Projektzeitraums für 6 Monate erfolgreich beantragt und durchgeführt.

Tabelle 1: Zeitplan des TVB der Universität Münster in Form eines Gantt Charts. Die Farbcodierung spiegelt den aktuellen Stand der Arbeitspakete wider, grün impliziert eine vollständige Erfüllung der im Arbeitspaket beschriebenen Aufgaben ohne Verzögerung. Gestrichelte vertikale Linien kennzeichnen fällige Jahresberichte, während die durchgezogene, dicke Linie den Abbruchmeilensteinbericht markiert. Rot umrandet ist der Zeitraum der kostenneutralen Verlängerung für weitere zwei Quartale (01.07.2024-31.12.2024).

Arbeitspakete	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	M1	Q9	Q10	Q11	Q12	Q13	Q14
1 Kathoden / Festelektrolyt – Komposite	1. Projektjahr			2. Projektjahr						3. Projektjahr			Verl.		
1.2 Synthese und Optimierung von Kohlenstoff / Schwefel / sulfidischer Festelektrolyt Kompositen	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
1.4 Grundlegende Untersuchung zu Transportprozessen in den Kompositen	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
1.5 Grundlegende Untersuchung der Grenzflächenkinetik prozessierter Kathodenkomposite in Halbzellen	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
2 Entwicklung der Elektrode (Mikro-Nano-Struktur) für Labortestzellen															
2.2 Flüssige Infiltration des Festelektrolyten in die Kathodenkompositstruktur			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
2.3 Mikroskopisches Elektrodendesign und Charakterisierung			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
2.5 Bewertung von Langzeitstabilität in Li-S Labor-Testzellen			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
3 Entwicklung der kontinuierlichen Elektrodenherstellung															
3.2 Entwicklung von dünnen Separatorschichten	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
3.4 Bewertung von S-Ausnutzung, Ratenfähigkeit, Langzeitstabilität in Li-S-Testzellen			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
4 Entwicklung von Festkörper-Prototypzellen															
4.5 Abschließende Evaluation der Li-S Feststoffbatterie Pouchzellen									■			■	■	■	■

3.) Wesentliche Ergebnisse des Projekts

In der Projektlaufzeit des Projektes SoLiS war es der Universität Münster in enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern der JLU Gießen, der Firma Schunk Kohlenstoff Technik GmbH sowie der TU Dresden und dem IWS Dresden, möglich umfassende Kenntnisse zum Einfluss von Mischprozessen sowie der Wahl und Vorprozessierung von Leitadditiven zu gewinnen.

In Arbeitspaket 1 war es möglich umfassende Untersuchungen zu Mischmethoden von Kohlenstoff und Schwefel durchzuführen. Hier konnte in Studien anhand zweier verschiedener Kohlenstoffe gezeigt werden, dass eine gute Vermischung dieser beiden Komponenten über eine Heißknet-Methode zu besseren elektrochemischen Eigenschaften, hauptsächlich bessere Zyklenstabilität, wahrscheinlich bedingt durch geringeren Grad an Kontaktverlust des Aktivmaterials. Dies ist umso wahrscheinlicher, da der Einfluss des Mischens auf den partiellen Transport im finalen Komposit vernachlässigbar ist. Ebenfalls konnte in zwei Studien unter Verwendung von je zwei unterschiedlichen Kohlenstoffen festgestellt werden, dass eine Verbesserung der Mikrostruktur die erreichbare Kapazität sowie ihre Retention in Kathodenkompositen verbessert. Anteile eines zweiten Kohlenstoffes, unabhängig von seiner Morphologie, führt zu einer Verbesserung, jedoch konnte keine zugrundeliegende weitere Systematik erkannt werden. Untersuchung der Teilleitfähigkeit sowie Arbeiten in Arbeitspaket 3 zum Ratenverhalten zeigten weiterhin, dass zwar eine allgemeine Verbesserung über Kohlenstoff-Mischungen zu erreichen ist, jedoch insbesondere die ionische Leitfähigkeit hierdurch reduziert werden kann, was zu deutlich schlechteren erreichbaren Kapazitäten bei höheren Raten führt. Jedoch ist ein Parameterbereich erreichbar, der in jeglicher Hinsicht zu einer Verbesserung, ebenfalls der

Ratenstabilität, führt. Ebenfalls konnte eine umfassende Reihe verschiedener Kohlenstoffe in unterschiedlichster Morphologie und auf verschiedenste Weise behandelt untersucht und gegeneinander getestet werden. Obwohl keine Systematik hierbei sich hervortat, konnten einige besonders geeignete Kohlenstoffe für Schwefelbatterien identifiziert werden.

Arbeiten in Arbeitspaket 2 zeigten, dass die zusätzliche Wahl eines Lösemittels, um weitere Infiltration und Mischung der Einzelkomponenten zu erreichen, insbesondere um des Festelektrolyten feiner im Komposit zu verteilen, auch bei gezielter Wahl des Lösemittels zu signifikant schlechteren Kapazitäten und Stabilitäten führt. Dies ist wahrscheinlich darin begründet, dass das Lösemittel nie nur den Festelektrolyten infiltriert, sondern ebenfalls Teile des Schwefels löst. Die finale Auskristallisation führt dazu, dass tatsächlich eine deutlich gröbere Verteilung der Einzelkomponenten im Komposit erreicht wird und der Kontakt aller Materialien verschlechtert wird, sodass nur noch geringe Teile des Aktivmaterials nutzbar sind. Die wichtigste Erkenntnis hieraus ist, dass eine gezielte Fokussierung auf die Strategie der Vormischung und Wahl der Einzelkomponenten vielversprechender für Verbesserungen ist.

Erhaltene Ergebnisse konnten in Arbeitspaket 3 und 4 weiter genutzt werden, um mit den Projektpartnern Strategien zu entwickeln, die schlussendlich in den Bau einer Pouch-Demonstratorzelle mündeten. Des Weiteren konnten verschiedenste Ansätze entwickelt und getestet werden, die die Entwicklung von Schwefel-Feststoffbatterien weiter vorantreiben könnten und das noch ungenutzte Potential dieser Technologie demonstrieren.

II Eingehende Darstellung

1.1 Ausführliche Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten im Vergleich zur ursprünglichen Vorhabensbeschreibung

Das Projekt ist aufgrund seines Fokus auf die Einzelkomponenten der Lithium-Schwefel-Kathodenkomposite und insbesondere auf den Einfluss von vorgeordneten Prozessierungsschritten von zentraler Bedeutung, um in zukünftiger Forschung den Übertrag des Systems auf industrielle Ebene zu beschleunigen. Die Antragsteller bewerten das Projekt mit Blick auf die Ergebnisse als sehr erfolgreich und als gute Vorbereitung zukünftiger Forschungsprojekte.

AP 1: Kathoden / Festelektrolyt Komposite

Da die Mikrostruktur und insbesondere die Transportprozesse innerhalb der Kathode aktuell die größten Limitierungen in der Lithium-Schwefel Feststoffbatterie darstellen, nimmt die Optimierung und Untersuchung von Herstellungsprozessen eine zentrale Rolle ein. Zu Beginn des Arbeitspaketes wurden sowohl Prozessierungsbedingungen

als auch verwendete Messprogramme zwischen den Projektpartnern abgestimmt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander sicherzustellen.

UAP 1.2: Synthese und Optimierung von Kohlenstoff/Schwefel/ Festelektrolyt – Komposite

Basierend auf synthetisiertem Festelektrolyten $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, welches erfolgreich als phasenreines Material auch an die Projektpartner der TUD und JLU übergeben werden konnte, wurden Kathodenaktivmaterialien (CAM) basierend auf optimierten Bedingungen des Vorläuferprojektes LISZUBA hergestellt. So nicht anders erwähnt beziehen sich alle Angaben auf Kathodenmaterialien bestehend aus den folgenden Massenverhältnissen: 60 % $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, 28 % Schwefel und 12 % Kohlenstoff. Bei den Untersuchungen wurde insbesondere unterschiedliche Kohlenstoffe und Vor-Mischmethoden zwischen Schwefel und Kohlenstoff untersucht.

Referenzkomposite basierend auf Ketjenblack (KB) und Printex (PTX) mit Schwefel (Gewichtsverhältnis 40:60) die in unterschiedlichen Mischungen KB/PTX hergestellt wurden. Zyklisierungsergebnisse aus Labor Halbzellen sind in Abbildung 1 dargestellt.

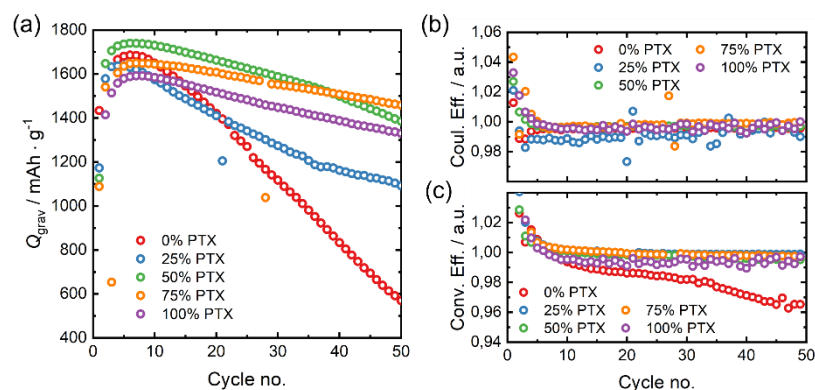


Abbildung 2. (a) Zyklisierungsergebnis über 50 Zyklen in Labor-Halbzellen gegen In/InLi als Gegenanode. Es ist klar eine optimale Mischung für Langzeitstabilität zweier Kohlenstoffe zu sehen, was sich auch in der Betrachtung der (b) Coulomb-Effizienzen, dem Quotienten aus Lade- und Entladekapazität eines Zyklus, sowie der (c) Konversionseffizienz, des Quotienten der Entladekapazität des vorigen Zyklus mit der Ladekapazität des aktuellen Zyklus, zu sehen ist.

Anhand dieser Proben konnte herausgefunden werden, dass Mischungen zweier wenig komplexer Kohlenstoffe einen vorteilhaften Einfluss auf die Zyklisierungseigenschaften in Halbzellen bis 50 Zyklen zeigt (Abbildung 1a) und insbesondere chemomechanische Degradation und Kontaktverlust reduzieren kann, was sich in besserer Konversionseffizienz äußert (Abbildung 1c). Aufgrund dieses Ergebnisses wurde die Hypothese formuliert, dass mit reinem Mischen zweier Kohlenstoffe bzw. Kohlenstoff-Morphologien, bessere Kathodenkomposite erhalten werden können als durch die Anwendung eines einzelnen Kohlenstoffes. Aus diesem Grund wurde als Referenzprobe aller von SKT bereitgestellten Materialien eine Mischung aus 10 % Aktivkohle und 90 % exfoliertem Kohlenstoff, heiß geknetet mit Schwefel im Verhältnis 30:70 verwendet. Soweit nicht anders erwähnt beziehen sich alle gezeigten Ergebnisse auf CAM basierend auf dieser Mischung, auch bezeichnet mit der internen Kennung von SKT als V3.

Ebenso wurden Kohlenstoff/Schwefelmischungen (Gewichtsverhältnis 30:70), bereitgestellt von SKT, in Hinblick auf: Prozessierungsmethode, optimierter Kohlenstoff/Schwefel Verhältnis sowie Optimierte Kohlenstoffe eingeteilt und untersucht. Als Prozessierungsmethoden wurden Extrudieren, Intensivmischen, Heißinfiltration und Kugelmahlen herangezogen. Das Kohlenstoff/Schwefel Verhältnis wurde anhand von Perlokationstests von PKT versucht zu optimieren und die Verwendeten Kohlenstoffe wurden zum einen als Mischungen von unterschiedlichen Morphologien (Graphitierter Kohlenstoff, Aktivkohle), optimierter Morphologie (Variation zwischen sphärischem und elongierten Kohlenstoff und Partikelgrößen-Optimiert), sowie Vorbehandlung (wie Reinigung oder gezieltes Spiken mit Verunreinigung) untersucht. Repräsentative Zyklisierungsergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Wahl der Mischmethode des Schwefels mit dem Kohlenstoff einen signifikanten Einfluss auf die Zyklenkapazitäten über 50 Zyklen in Labor-Halbzellen, zyklisiert gegen In/InLi hat (Abbildung 2a). Besser zu sehen ist der nicht sehr stabile Verlauf der Mischmethoden des Kugelmahlens und Intensivmischens wenn der relative Kapazitätsverlust untersucht wird (Abbildung 2b), während Vakuum-Schmelzinfiltration und Heißkneten sich als besonders gute Methoden herausstellten.

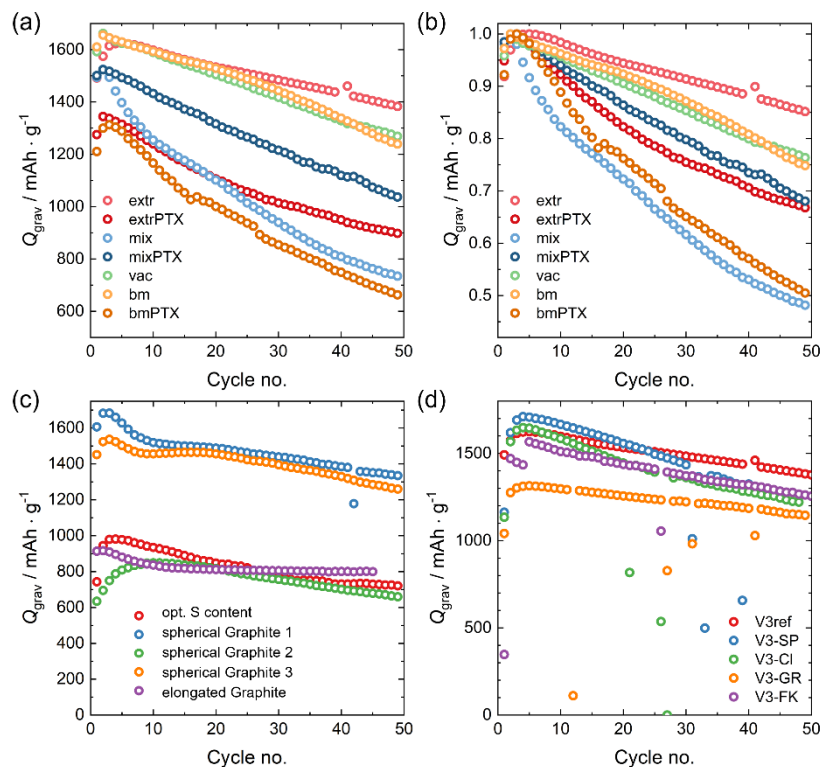


Abbildung 3. (a) Zyklisierungsergebnisse von CAM aus Kohlenstoff-Schwefel Mischungen, hergestellt über verschiedene Mischmethoden: extr-Heißkneten, mix-Intensivmischen, vac-Vakuum-Schmelzinfiltration, bm-Kugelmahlen, bereitgestellt von der Firma Schunk und zyklisiert gegen eine In/InLi Legierung. (b) Relativer Kapazitätsabfalls über 50 Zyklen der Mischungs-Variationen bezogen auf die jeweilige maximale Kapazität. (c) Zyklisierungsergebnisse von Kohlenstoffen unterschiedlicher, kontrollierter Morphologie und einer auf Schwefelgehalt optimierten Probe. (d) Zyklisierungsergebnisse von CAM deren Kohlenstoff entweder über SP-spiken mit Verunreinigungen, CI-chemisch gereinigt, GR-graphitert, FK-funktionalisiert, behandelt wurden.

Für weitere Untersuchungen wurde entsprechend die Methode des Heißknetens als vielversprechendste Mischmethode als Standard festgesetzt und verwendet.

Untersuchungen spezifischer Graphit-Morphologien, wie die Verwendung von sphärischen Graphiten unterschiedlicher Partikelgrößen (1 – $d_{50} = 31 \mu\text{m}$; 2 – $d_{50} = 21 \mu\text{m}$; 3 – $d_{50} = 26 \mu\text{m}$; Abbildung 2c) zeigten Tendenzen zu höheren Kapazitäten unter Verwendung kleinerer Partikel, jedoch keinen eindeutigen Trend. Test zur chemischen und physikalischen Aufbereitung der verwendeten Kohlenstoffe (Abbildung 2 d) zeigten keine vorteilhaften Einflüsse durch chemische Reinigung (CI), gezieltes spiken mit bekannten Verunreinigungen (SP), graphitieren der Kohlenstoff-Komponenten (GR) oder funktionalisieren mit Sauerstoff (FK), alles bekannte und regelmäßig angewandte Methoden der Kohlenstoff-Industrie. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Wahl der Partikelgrößen eine Rolle in der finalen Zellperformance spielen kann, aufwändigere Vorbehandlungen der Kohlenstoffe jedoch eher negative Auswirkungen haben. Letzteres kann ggf. auf reduzierte Oberfläche bzw. mögliche Kontaktfläche für Dreiphasengrenzen liegen.

Als letzte Untersuchung dieses Arbeitspaketes wurde die Prozessierung von CAM zu Trockenfilm-Kathoden untersucht. Hierzu wurde CAM mit den unterschiedlichen Herstellungsmethoden der Kohlenstoff/Schwefel Komposite, basierend auf PTX, PTX in Mischung mit Aktivkohle und der als am besten geeigneten Mischung aus Aktivkohle und exfoliertem Graphit, hergestellt und über das patentierte DyTec[®] Verfahren zu Trockenfilmen prozessiert um den Einfluss dieser Vorbehandlung auf weitere Prozessierung zu untersuchen und zu analysieren ob gegebenenfalls eine andere Vorbehandlung zur Herstellung von Kathoden-Schichten wie sie in kommerziellen Systemen eingesetzt werden könnten besser geeignet wäre.

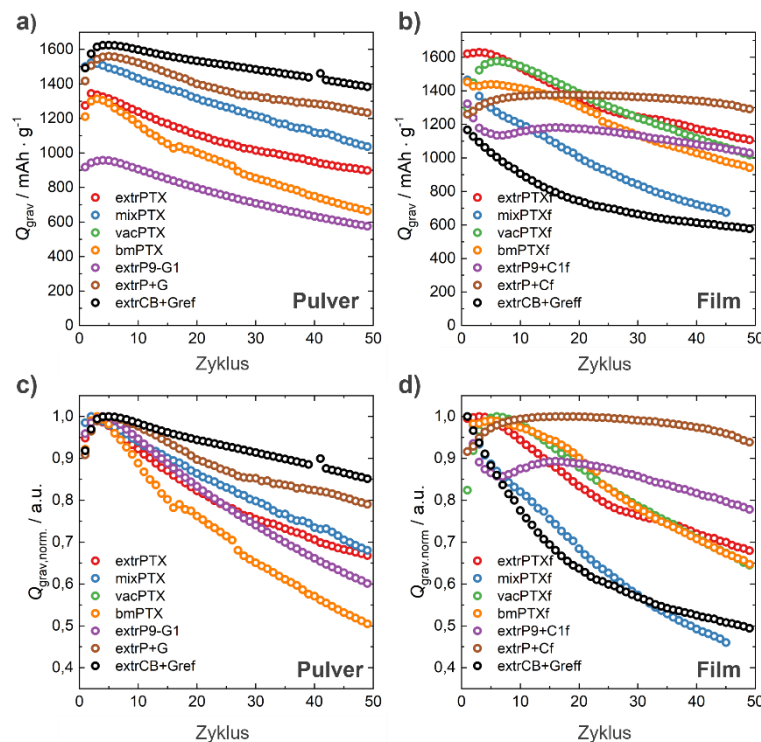


Abbildung 4. Zyklierungsdaten von (a) Pulverkathoden gegenübergestellt zu entsprechenden (b) Filmkathoden. Zum Besseren Vergleich und Bewertung ist der Kapazitätsverlust relativ zur maximal erreichten Kapazität in (c) bzw. (d) dargestellt. Über Vakuumschmelzinfiltration hergestellte PTX/Schwefel-Komposite konnten nicht zu zyklisierbarem CAM in Pulverform prozessiert werden.

Zyklisierungsergebnisse von so hergestellten Filmen im Vergleich zu Pulverkathoden sind in Abbildung 4 dargestellt. Es sind zwar deutliche Abweichungen zwischen Pulverkathoden und Trockenfilmen zu erkennen, der allgemeine Trend, dass heißgeknetete Kohlenstoff/Schwefel Mischungen besser zu CAM verarbeitet werden können, bleibt jedoch bestehen. Ebenso bemerkenswert ist die Beobachtung, dass Trockenfilm-prozessierte Elektroden eine tendenziell bessere Kapazitätsretention über 50 Zyklen aufweisen. Um dieses Verhalten zu bestätigen, wurden ausgewählte Referenzproben, sowohl als Film als auch als Pulver bestimmt und in den Laboren aller Projektpartner in Zellen verbaut und zyklisiert. Das allgemeine Zyklisierungsverhalten konnte untereinander bestätigt werden, einzig der Verlauf der Zyklisierung der Trockenfilmprobe (schwarze Markierungen in Abbildung 4b und 4d) konnte nicht bestätigt werden. Hieraus und aus dem ungewöhnlich starken Abfall der gemessenen Kapazität kann geschlossen werden, dass es sich bei den präsentierten Daten um einen Ausreißer handelt. Für weitere Messungen war im Zeitraum des Projektes leider nicht genügend Material vorhanden, da die verwendeten Trockenfilme nur von den Partnern der TUB hergestellt werden können.

Alle hergestellten CAM wurden an die folgenden Unterarbeitspakete und Arbeitspakete übergeben um weitere, tiefgreifendere Untersuchungen zu den Ursachen der festgestellten Beobachtungen zu finden, insbesondere im Hinblick auf Transporteigenschaften und Prozessierung zu Kathoden-Trockenfilmen.

UAP 1.4: Grundlegende Untersuchung zu Transportprozessen in den Kompositen

Um die zugrundeliegenden Einflüsse, die für den Verlauf der gemessenen Zelldaten der einzelnen Proben verantwortlich sind auf den Grund zu gehen, wurden Untersuchungen zum Transportverhalten von Elektronen und Lithiumionen der untersuchten CAM durchgeführt. Hierfür wurde zunächst ein Protokoll etabliert um zuverlässig und vergleichbar sowohl von Pulver- als auch von Filmproben sowohl die elektronische als auch die ionische Teilleitfähigkeit bestimmen zu können. Um dies zu erreichen wurden die Massen der Ionenblockenden Schichten, sowie die gemessenen Spannungsbereiche variiert, um sowohl schnell leitende Materialien als auch schlecht leitende Materialien abbilden zu können und Degradationsprozessen während der Messung vorzubeugen.

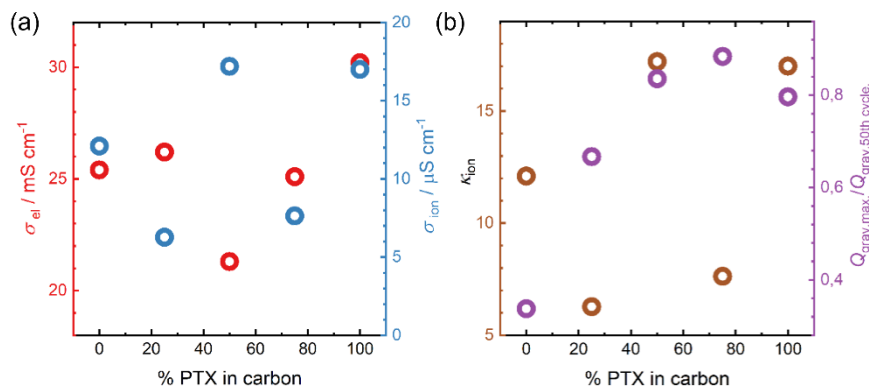


Abbildung 5. (a) Ionische (blau) und elektronische (rot) Teilleitfähigkeiten der untersuchten CAM mit Kohlenstoff-Mischungen bestehend aus variablen PTX- und KB-Anteilen sowie (b) der bestimmten ionischen Tortuosität sowie dem Verlauf des Anteils jeweils erreichbaren Kapazität nach 50 Zyklen.

Als erste Proben wurden CAM mit variablem PRT/KB Anteil untersucht. Ergebnisse der Teilleitfähigkeitsmessungen sind in Abbildung 5 dargestellt. Hierbei ist zu beobachten, dass bei Proben mit überwiegendem Anteil einer Sorte Kohlenstoff eine höhere ionische und tendenziell auch elektronische Teilleitfähigkeit zu beobachten ist. Einzig eine 1:1 Mischung beider Kohlenstoffe führt zu höherer ionischer Teilleitfähigkeit. Wie ebenfalls an den resultierenden Tortuositäten zu erkennen ist (Beispielhaft der ionischen Tortuosität in Abbildung 5b), kann jedoch keine direkte Korrelation mit dem beobachteten Verhalten in Halbzellen gefunden werden, da zum Beispiel der Verlauf der Kapazitätsretention nach 50 Zyklen zwar eine beste Probe aufweist, keine Transporteigenschaft für diese Probe jedoch heraussticht. Als Hypothese konnte aufgrund dieser Daten, plus dem Kapazitätsverlauf, formuliert werden, dass Kohlenstoffmischungen potentiell den Volumenänderungen, die bei der Konversionsreaktion des Schwefels zu Lithiumsulfid und zurück auftreten, entgegenwirken können, also eine Art „Puffereffekt“ aufweisen.

Um der Frage noch etwas mehr auf den Grund zu gehen wurden Teilleitfähigkeiten von Trockenfilmen, bereitgestellt durch den Projektpartner der TUD, untersucht. Hierzu wurden Filme mit PTX-Kohlenstoffen und unterschiedlichen Prozessierungen der Kohlenstoff/Schwefelmischung durch SKT, sowie als Vergleichsproben die zuvor identifizierte Referenz-Mischung (CB:exG = 1:9) von SKT sowie eine Probe mit optimierten Partikelgrößen im Verhältnis zum eingesetzten Festelektrolyten

untersucht. Im Vergleich zu entsprechenden Pulverkathoden sind zwei Ergebnisse deutlich festzuhalten.

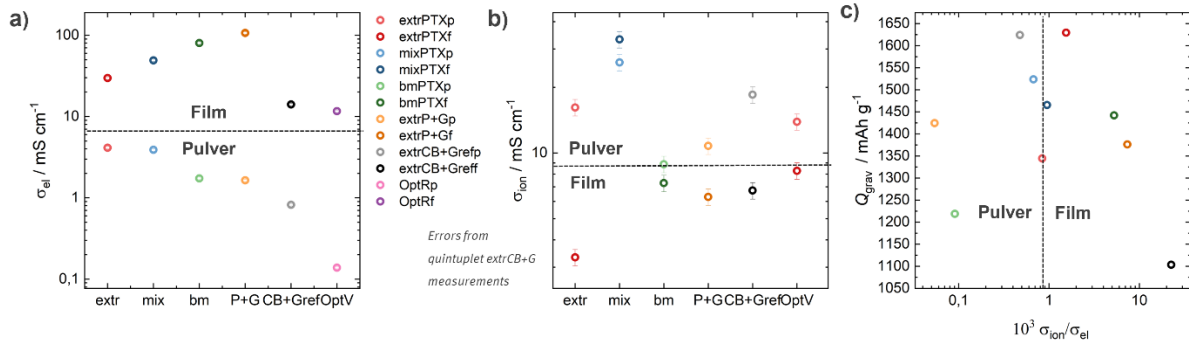


Abbildung 6. Partielle (a) elektrische Leitfähigkeiten sowie (b) ionische Leitfähigkeiten unterschiedlich vorprozessierter C/S Komposite in Pulver- sowie Filmkathoden. Vergleich der relativen Leitfähigkeiten der Pulver- sowie Filmkathoden in Bezug auf (c) maximal zu erhaltene Entladekapazität.

Zum einen weisen Filmkathoden deutlich höhere elektrische Leitfähigkeiten auf, die im Allgemeinen dem Trend der Pulverproben folgen, zum anderen sind die ionischen Teilleitfähigkeiten der Filme deutlich geringer. Einzig die intensivgemischte Probe weist eine höhere ionische Teilleitfähigkeit auf, was sich jedoch nicht in den Zelleigenschaften widerspiegelt. Vergleicht man zum Beispiel den Verlauf der erhaltenen maximalen Kapazitäten gegen den Quotienten aus ionischer und elektronischer Leitfähigkeit, kann nur festgestellt werden, dass eine zu große Diskrepanz zwischen beiden Werten zu schlechteren Kapazitäten führt, während es dagegen nicht scheint, dass eine Parität bzw. auch nur eine gleiche Größenordnung beider Leitfähigkeiten benötigt wird, um hohe CAM-Ausnutzung zu erreichen. Dies ist in Übereinstimmung mit Vorergebnissen aus LISZUBA und der Literatur.

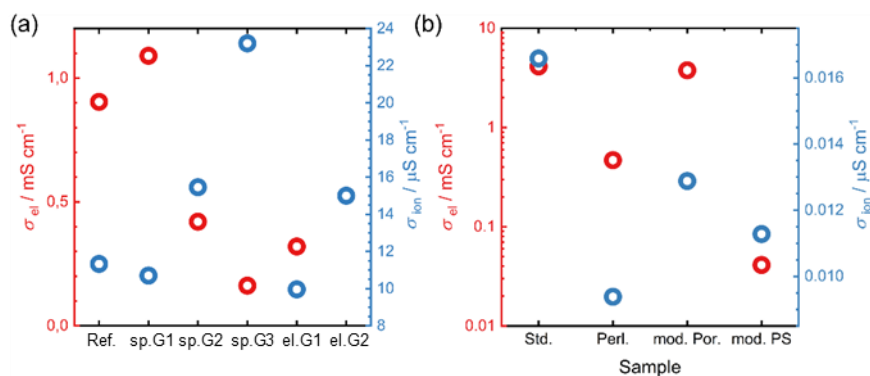


Abbildung 7. (a) Ionische (blau) und elektronische (rot) Teilleitfähigkeiten von CAM mit unterschiedlichen Kohlenstoff-Morphologien sowie (b) von auf Schwefelanteil (Perlokationsgrenze), Porosität und Partikelgrößenverteilung optimierter Proben, im Vergleich zur bestimmten Referenzprobe.

Als abschließende Untersuchungen zu Transporteigenschaften wurden die Teilleitfähigkeiten der Proben mit unterschiedlichen Kohlenstoffmorphologien (Abbildung 8a) sowie optimierter Proben (Abbildung 8b) untersucht. Hier ist, wie bei allen vorigen Messungen allgemein festzustellen, dass sich insbesondere die elektronische Teilleitfähigkeit mit Variation des Kohlenstoffes verändert, was auch zu erwarten ist. Im Vergleich zum beobachteten Verhalten in Labor-Testzelle ist jedoch kein Trend festzustellen. Einzig eine zu hohe elektronische Leitfähigkeit, bzw. deutlich

zu niedrige elektronische Teilleitfähigkeit, wie sie bei den auf Porosität und Partikelgröße optimierten Proben festzustellen ist, lässt sich als negativer Einfluss festhalten. Dies zeigt, dass das Optimierungspotential des Li-S Systems immer noch auf einer sehr grundlegenden Ebene liegt und zementiert die Wahl des Kohlenstoffes als eine der wichtigsten Einflussfaktoren zum Erreichen von gutem Batterie-Verhalten. Um Systematiken im Bezug auf die Transporteigenschaften feststellen zu können, sind weitere und tieferegehende Studien notwendig, die den Rahmen dieses Projektes überschreiten, jedoch in Folgeprojekten aufgegriffen werden können.

UAP 1.5: Grundlegende Untersuchung der Grenzflächenkinetik prozessierter Kathodenkomposite in Halbzellen

Zur systematischen Untersuchung von Grenzflächen-Kinetik wurden aufgenommene potentiostatische Impedanzspektren nach Ende des Entladezyklus herangezogen. Exemplarisch sind Ergebnisse des Verlaufs von Impedanzspektren nach dem Entladen von den reinen Kohlenstoffen PTX und KB, der bestimmten Referenzmischung (V3) sowie einer 25:75 Gewichtsprozent Mischung aus PTX und KB in Abbildung 9 dargestellt.

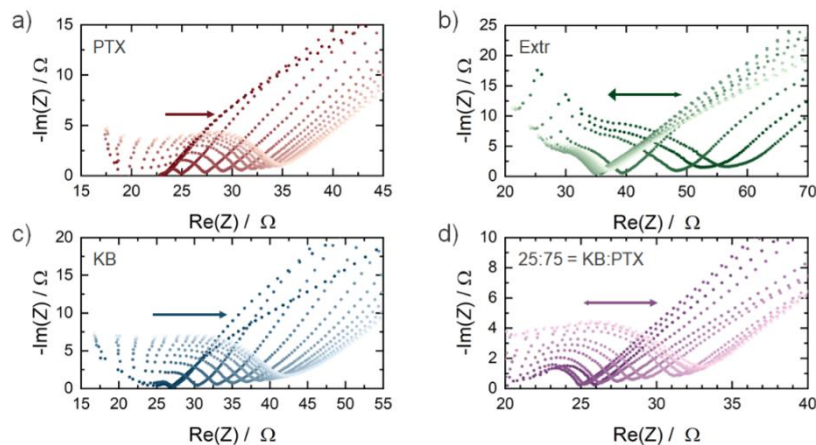


Abbildung 8. Verlauf der Impedanzspektren nach Entladen von (a) PTX, (b) der Referenzprobe von SKT, (c) KB sowie (d) einer 25:75 Mischung aus KB:PTX basierten Kathodenkompositen.

Bei Betrachtung des Verlauf dieser Spektren sind zwei Beobachtungen festzuhalten. Zum einen zeigen die reinen Kohlenstoffe PTX und KB stetig größer werdende Widerstände. Zum anderen starten Mischungen aus Kohlenstoffen bei allgemein höheren Werten, nur um dann zunächst besser leidend zu werden und im abschließenden Verlauf analog den reinen Kohlenstoffen steigende Widerstände aufzuweisen. Eine Verschlechterung der Leitfähigkeit des Kathodenkomposits ist zu erwarten, da Kontaktverlust durch Zellatmung und elektrochemische Degradation des Festelektrolyten sich negativ bemerkbar machen, jedoch ist der beobachtete Trend einer Initialen Verbesserung unerwartet.

AP 2: Entwicklung der Elektrode (Mikro-Nano-Struktur) für Labortestzellen

Ein zentraler Punkt in der Vorbereitung des Lithium-Schwefel Systems für kommerzielle Anwendung ist genaues Wissen über die Einzelkomponenten bzw. wie deren Prozessierung sich auf erhaltene Mikrostrukturen und vor allem die Eignung in Zellen auswirkt. Hierfür ist die Exploration neuer Ansätze wie der Flüssig-Infiltration sowie genaue Untersuchungen insbesondere auf Zyklenstabilität essenziell.

UAP 2.2: Flüssige Infiltration des Festelektrolyten in die Kathodenkompositstruktur

Um den Einfluss und die Möglichkeiten einer Flüssig-Infiltration des Festelektrolyten in die Kathodenkomposite zu untersuchen, wurden verschiedene Experimente, basierend auf Erkenntnissen von Vorprojekten und der Literatur durchgeführt. Hierbei

fiel die Wahl des Lösemittels auf Toluol, THF und Xylol, da diese die Eigenschaften des Festelektrolyten am wenigsten beeinflussen. Es stellte sich über den Verlauf des Projektes heraus, dass weder eine Anwendung des Lösemittels nach der Kathodenprozessierung und vor Einbau in Testzellen noch während der Prozessierung des finalen Kathodenkomposits über Kugelmahlen einen positiven Einfluss hat. Visuell konnte bestätigt werden, dass entweder Festelektrolyt oder Schwefel, bzw. beide Komponenten aus dem bereits vermischten Komposit herausgelöst und statt infiltriert, separiert von den anderen Komponenten der Kathode kristallisiert wurden.

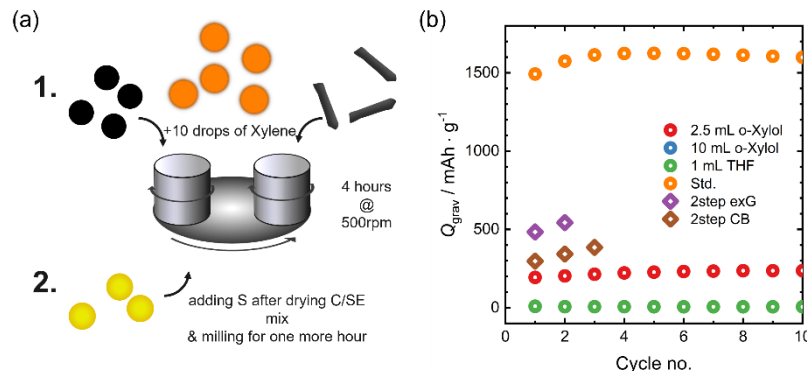


Abbildung 9. (a) Schematische Darstellung des Vorgehens zum Testen von Lösemittel-Infiltrationen. (b) Exemplarische Zyklisierungsergebnisse von mit Lösemitteln behandelten Kathodenmaterialien.

Wie die Ergebnisse der Zyklisierung so behandelter Kathoden zeigen (Abbildung 12b), werden nur geringe Kapazitäten erreicht, da die Kathoden-Mikrostruktur durch Lösemittelbehandlung komplett zerstört wurde und kaum Dreiphasengrenzen mehr vorliegen. Aus diesem Grund muss ein alternativer Ansatz zur Lösemittel-Infiltration untersucht werden, wie er schematisch in Abbildung 12a dargestellt ist. Hierbei könnte separat Festelektrolyt zunächst mit Kohlenstoff und Lösemittel behandelt werden, um eine Infiltration in die Mikrostruktur zu erreichen, und erst anschließend das Aktivmaterial Schwefel hinzugefügt werden. Eine solche umfassende Untersuchung und Optimierung eines neuen Prozesses übersteigt jedoch den Rahmen dieses Projektes.

UAP 2.3: Mikroskopisches Elektrodendesign und Charakterisierung

Eines der wesentlichen Ergebnisse bisheriger Untersuchungen im Rahmen des Förderprojektes ist, dass die Art des Kohlenstoffes einen wesentlichen Faktor für die Performance von Kathodenkompositen darstellt. Ebenso konnte eindeutig festgestellt werden, dass die Morphologie des gewählten Kohlenstoffes weniger eine Rolle im Einfluss auf Batterieeigenschaften spielt als die Komplexität des resultierenden Gemischs, wie es aus zwei unterschiedlichen Kohlenstoffen erhalten werden kann. Obwohl die bereits untersuchten Proben im Hinblick auf Partikelgröße grob an den verwendeten Festelektrolyt angepasst wurden, steht eine Betrachtung im Hinblick auf Optimierung aus. Ebenso motivieren die gezeigten Ergebnisse von gemischten Kohlenstoffen, weiter den Einfluss der Kohlenstoff-Porosität zu untersuchen. Ein weiterer Punkt zur Verbesserung stellt die Erhöhung des Schwefelanteils in der Kathode dar. Basierend auf diesen Fragestellungen wurden Proben von SKT

angefertigt, die zum einen Kohlenstoff/Schwefel Mischungen enthalten, deren Verhältnis basierend auf Perlokationsuntersuchungen mit Talkum als Festelektrolyt-Ersatz bestimmt wurde, und zum anderen auf Partikelgrößen und Porenvolumen bzw. Partikeloberfläche optimierte Kohlenstoffe enthalten. Ergebnisse der erhaltenen Ladekapazitäten inkl. Ratenverhalten, sowie des Impedanzverlaufs sind in Abbildung 13 dargestellt.

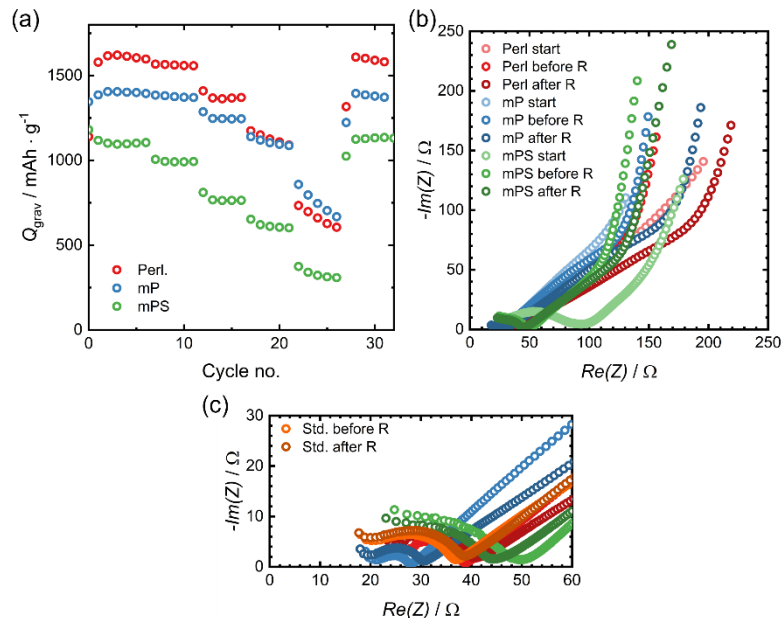


Abbildung 10. (a) Verlauf der erhaltenen Ladekapazitäten bei C-Raten von C/20, C/10, C/5, C/2 und 1C von optimierten Kohlenstoff/Schwefel-Komposit Proben sowie (b) und (c) zugehörige Impedanzspektren, erhalten nach dem letzten Entladezyklus einer bestimmten C-Rate.

Als beste Probe dieser Serie lässt sich die auf Schwefelgehalt optimierte Probe herausstellen. Diese zeigt im Vergleich zur Projekt-Referenz zwar weniger gute Zyklenstabilität und insbesondere keine bessere Ratenstabilität, jedoch zeigen sich hier zwei Dinge. Zum einen ist im Untersuchten System noch Möglichkeit vorhanden im Bezug auf Anteil des Aktivmaterials weitere Optimierungen durchzuführen, und zum anderen ist insbesondere die elektrische Leitfähigkeit im Kathodenmaterial nicht der limitierende Faktor für resultierende Batterieeigenschaften. Es ist weiter festzustellen, dass insbesondere eine Modifizierung der Partikeloberfläche keine positiven Auswirkungen auf die Zyklierungseigenschaften hat. Ebenfalls wirkt sich eine optimierte Partikelgröße nicht positiv aus. Beides kann darauf zurückgeführt werden, dass die gewählte Prozessierung über Kugelmahlen die resultierende Mikrostruktur so stark verändert, dass die Wahl spezieller Partikelgrößen und Oberflächen, wie sich auch in der Untersuchung unterschiedlicher Morphologien zeigt, komplexeren Kriterien unterliegt und nicht trivial ist.

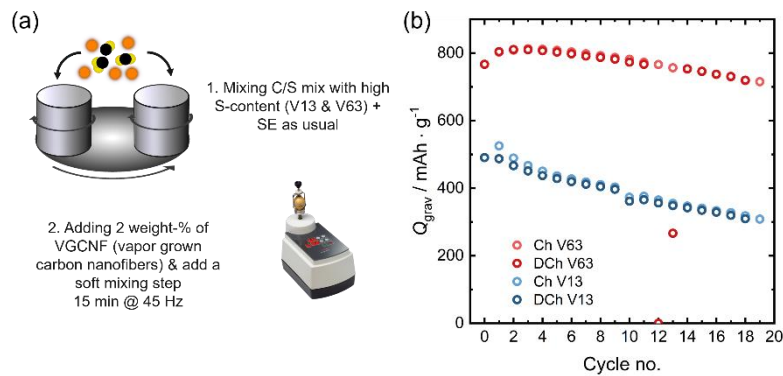


Abbildung 11. (a) Schematische Darstellung einer Alternativen Kathodenkomposit-Prozessierung, basierend auf zwei Mischschritten. (b) Erste Zyklisierungsergebnisse zweier auf diese Weise hergestellten Kathodenkomposite mit unterschiedlichen Kohlenstoffen. V63 (rot) basiert auf PTX als erstem elektronischen Leitadditiv, während V13 (blau) auf einer 1:9 Mischung aus CB/exG basiert. Für beide Proben ist das Finale Massenverhältnis SE:S:C:CNF = 49:39,2:9,8:2

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde ein Konzept eine zweistufige Mischung des Kohlenstoff/Schwefel-Komposits mit Festelektrolyt entwickelt. Hierbei wird die der Festelektrolyten im regulären Kugelmahlprozess mit schwefelreichem Kohlenstoff/Schwefel-Komposit im Gewichtsverhältnis 1:1 vermischt und ein zweiter Mischprozess angeschlossen, der einen deutlich geringeren Energieeintrag verursacht, um Kohlenstoff-Nanoröhren in das Kathodenkomposit einzubauen (Schematisch dargestellt in Abbildung 14a). Ziel ist es auf diese Weise den Anteil des benötigten Kohlenstoffes zu reduzieren und den Anteil des Schwefels zu maximieren. Erste Ergebnisse von Zyklisierungsdaten, basierend auf zwei von SKT angefertigten Proben sind vielversprechend (Abbildung 14 b), zeigen jedoch noch deutlichen Optimierungsbedarf, der den Rahmen dieses Projektes übersteigt.

UAP 2.5: Bewertung von Langzeitstabilität in Li-S Labor-Testzellen

In Zusammenarbeit mit der TUD wurden Langzeitexperimente optimierter Kathodenmaterial-Mischungen gestartet. Zellen unter Verwendung des in AP1 als Besten identifizierten Kompositen lassen sich bereits mit niedrigen C-Raten über mehrere hundert Zyklen und nur geringen Kapazitätsverlusten zyklisieren. Weitere Experimente an der UoM wurden gestartet, Ergebnisse stehen noch zur Bewertung aus, da die entsprechenden Zyklisierungsexperimente im Rahmen des Berichtszeitraumes noch nicht abgeschlossen sind, jedoch zeigen die in Zusammenarbeit mit der TUB und dort getestete Messungen für optimierte Kathodenkomposite Zyklusstabilität von bis zu 500 Zyklen in Labor-Testzellen.

Aus diesem Grund wurde als Alternative ein Konzept zur Bewertung der sogenannten Kalenderalterung getestet. Hierbei wird untersucht, wie sehr sich ein unterschiedlicher Ladezustand des Batteriematerials auf die folgende Zyklisierung auswirkt. Um dies für Li-S Labor-Testzellen anzuwenden, wurde das Referenz-CAM (V3) nach vier Konditionier-Zyklen zu unterschiedlichen Spannungen geladen und über einen Zeitraum von 50 Stunden bei dieser Spannung gehalten. Anschließend wurden weiter zyklisiert, um einen Einfluss des Halteschrittes auf die Kathode zu untersuchen. Hierfür wurden zunächst drei Spannungen (2.4 V, 2.6 V und 2.8 V) gewählt, sowie zum

Vergleichen eine Probe mit reinem exfoliertem Graphit als Kohlenstoff ebenfalls mit einem Halteschritt bei 2.4 V verglichen, dargestellt in Abbildung 16.

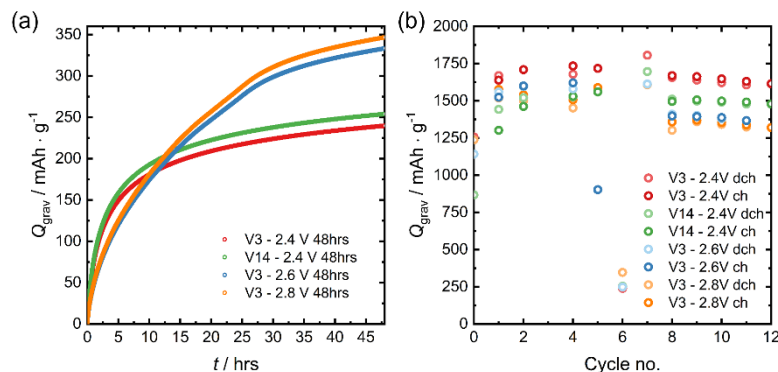


Abbildung 12. (a) Pulverkathoden die bei unterschiedlichen Haltespannungen künstlich gealtert wurden. (b) Verlauf der erhaltenen Lade- und Entladekapazitäten vor und nach dem Halteschritt.

Es ist zu beobachten, dass Haltespannungen, die den Spannungsbereich des Zyklisierens überschreiten, eine deutlich höhere Kapazität über den Verlauf von 50 Stunden erhalten werden kann. Ebenfalls ändert sich das prinzipielle Verhalten nicht stark, dass der Hauptteil dieser Kapazität über die ersten 10-20 Stunden erhalten wird. Dies bestätigt die Anwendbarkeit dieser Methode. Allerdings zeigt sich kein signifikanter Einfluss des Halteschrittes auf das anschließende Zyklisieren. Dies bedeutet, dass die erhaltene Kapazität während des Halteschrittes höchstwahrscheinlich aus Zersetzung des Festelektrolyten stammt oder Kapazität von Aktivmaterial darstellt, welches beim regulären Zyklisieren nicht erreichbar ist. Ebenfalls reicht die Zersetzung des Festelektrolyten nicht aus, um im Folgenden deutlich negative Einflüsse zu zeigen. Somit ist festzuhalten, dass über diese Experimente die prinzipielle Anwendbarkeit eines Kalenderalters an Li-S Systemen möglich ist, dieses aber für systematische Bewertungen noch deutliche Optimierung des Spannungsbereiches, der Lade- und Entladegeschwindigkeit sowie der Zeit des Halteschrittes benötigt. Diese Optimierungen überschreiten leider den Rahmen des Projektzeitraumes.

AP 3: Entwicklung der kontinuierlichen Elektrodenherstellung

Der Sprung von Labor-Testzellen zu kommerziell nutzbaren Systemen beinhaltet die Anfertigung von Einzelkomponenten, deren Herstellung über möglichst einfache und skalierbare Prozesse funktionieren muss. Die Produktion und Anwendung von Trockenfilmen stellt eine vielversprechende Lösung dar, wobei sichergestellt werden muss, dass die finale Leistung der Zellen erhalten bzw. verbessert werden kann.

UAP 3.2: Entwicklung von dünnen Separatorschichten

Über den Berichtszeitraum wurde ein kontinuierlicher mündlicher Austausch durch monatliche Treffen mit allen Projektpartnern erreicht. Aktuelle Erkenntnisse und Probleme wurden akut besprochen und konnten lösungsorientiert besprochen werden. Weiterer Wissenstransfer fand ebenfalls durch persönliche Besuche im Rahmen der Verbundtreffen statt. Hierdurch konnte die Universität Münster bei der erfolgreichen

Entwicklung sowohl von dünnen Kathoden als auch Separatorschichten beitragen, welche in dem erfolgreichen Bau und der Zyklisierung einer Demonstratorzelle im Pouchformat über mehrere Lade- und Entladezyklen mündete.

UAP 3.4: Bewertung von S-Ausnutzung, Ratenfähigkeit, Langzeitstabilität in Li-S-Testzellen

Erste Testzellen unter Einsatz verschieden dicker Separator, Kathoden und Anodenschichten konnten erfolgreich gebaut und mit wenigen Zyklen zyklisiert werden. Aktuelle Probleme bestehen in der Anwendung von Lithiummetall als Anode, weswegen der Fokus auf der Suche und Bewertung potenzieller Alternativen und Lösungsansätzen festgelegt wurde. Die Universität Münster stand hier in den monatlichen Treffen beratend zur Seite.

AP 4: Entwicklung von Festkörper-Prototypzellen

Der Bau eines Prototyps stellt einen Meilenstein für jede neue Technik dar. Insbesondere da bislang zu unserem aktuellen Kenntnisstand keine Feststoffbatterie-Prototypen existieren, stellt die erfolgreiche Assemblierung einer Pouchzelle eine besondere Leistung dar.

UAP 4.5: Abschließende Evaluation der Li-S Feststoffbatterie Pouchzellen

In Abstimmung mit allen Projektpartnern konnte das Potential und die Zukunftsträchtigkeit der Li-S Feststoffbatterie bestätigt werden. Die erstmalige Bestätigung, dass dieses Zellsystem in Form einer Pouchzelle funktioniert zeigt, dass weiter Optimierung der Teilkomponenten sehr Erfolgsversprechend ist. Gegebenenfalls können noch immer existierende Hindernisse auch über Hybride Konzepte überwunden werden.

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 Projektarbeiten

Die Projektarbeiten waren zwingend nötig, um die gesteckten Ziele (Untersuchung verschiedenster Einflüsse der Startmaterialien auf Schwefelkathoden) zu erreichen. Die synthetischen und analytischen Arbeiten in der AG Zeier waren in der gezeigten Breite und Tiefe notwendig, um überhaupt Festelektrolyte zu erhalten. Keiner der Projektteile war überflüssig, und die Projektleiter haben das Projekt stets in der bestmöglichen Weise weiterentwickelt, um unerwartete Ergebnisse zu berücksichtigen. Angesichts der Vielzahl der Aufgaben und der Komplexität der Fragestellungen sind der Personal- und Mitteleinsatz insgesamt angemessen.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Der voraussichtliche Nutzen ist außerordentlich hoch, da schwefelbasierte Feststoffbatterien ein aktuell sehr vielversprechendes Konzept mit großem Forschungsinteresse darstellen. Die Projektergebnisse werden direkt im Anschluss (bis 3 Jahre) in Erstellung von Projektanträgen, unter anderem für ein Folgeprojekt SoLiS², verwendet. Die Verwertung in Publikationen und in akademischen Abschlussarbeiten (Promotionen, Master-Arbeiten) hat bereits begonnen und wird kurzfristig (1 Jahr) abgeschlossen. Die Verwertung in Projekten unter Industriebeteiligung wird sicher innerhalb der nächsten wenigen Jahre erfolgen (bis 3 Jahre nach Projektende).

Besondere Bedeutung messen die Antragsteller den Ergebnissen zur Vorprozessierung und der Mischung von Leitadditiven zu. Die Entwicklung von stabilen Schwefelkathoden mit hoher Ratenstabilität sowie die Skalierung der zugrundeliegenden Prozesse stellen momentan kritische Punkte der Technologie dar, weswegen wir hier ein erhebliches Verwertungspotential in Projekte mit Industriebeteiligung innerhalb von ca. 3 Jahren sehen. Ebenso eröffnen die Erkenntnisse zur Infiltration und entwickelte alternative Kathodenprozessierungsmethoden neue potentielle Lösungsansätze, die in weiteren Projektanträgen umgesetzt werden können. Insgesamt werden die aus diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse nicht zur Erstellung eines Folgeantrages genutzt (SoLiS²), sondern tragen auch synergetisch zum Fortschritt anderer Projekte bei (AreLiS₂, FoFeBatt4).

5. Fortschritt bei anderen Stellen

Pei, F., Wu, L., Zhang, Y. *et al.* Interfacial self-healing polymer electrolytes for long-cycle solid-state lithium-sulfur batteries. *Nat Commun* **15**, 351 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43467-w>:

Synthese und Test eines Polymer-basierten Festelektrolyten als Schutzschicht auf Anodenseite um Lithiummetall-basierte Batterien stabil zyklisieren zu können. Tests wurden im System einer Li₂S-basierten Kathode durchgeführt. Die stellt einen möglichen Lösungsansatz der Probleme auf Anodenseite dar, indem eine weitere Schicht eines gegenüber Lithiummetall stabileren Materials auf Anodenseite eingebracht wird.

Shijie Lu, Xinyu Zhang, Zhuolin Yang, Yuxiang Zhang, Tianwen Yang, Zhikun Zhao, Daobin Mu, and Feng Wu. *Nano Letters* **2023** 23 (23), 10856-10863. DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c03047:

Untersuchung von prälithierter Indiumfolie, die mit einem Lithiumfluorid oberflächenbehandelt wurde. Dies sorgt für eine stabilere Lithiierung und Delithiierung des LiIn und erlaubt zyklenstabiles Verhalten ohne Kontaktverlust zum Festelektrolyten. Dies bestätigt die Idee schützender zusätzlicher Grenzflächen auf Anodenseite für bessere Zyklisierungsergebnisse.

Nohjoon Lee, Jieun Lee, Taegeun Lee, Jihoon Oh, Insu Hwang, Gyuwon Seo, Hyuntae Kim, and Jang Wook Choi. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2023** 15 (29), 34931-34940. DOI: 10.1021/acsami.3c05713:

Vapor grown carbon nanofibers (VGCF) wurden als Kohlenstoff-Leitadditiv untersucht. Hierfür wurde mit Zinkoxid eine Beschichtung der Fasern vorgenommen, bevor eine Verarbeitung zu einem Kathodenkompositmaterial stattfand. Auf diese Weise konnten die Zyklisierungseigenschaften untersuchter schwefelbasierter Zellen signifikant verbessert werden. Dies hebt den Vorteil hervor, nicht nur spezielle Kohlenstoffe auszuwählen, sondern ebenfalls das Potential für Verbesserung, die mit Oberflächenbehandlung der Kohlenstoffe einher geht.

Soochan Kim, Yvonne A. Chart, Sudarshan Narayanan, and Mauro Pasta, *Nano Letters* **2022** 22, 10176-10183. DOI: 10.1021/acs.nanolett.2c04216:

Erfolgreiche Kalandrieren von Verbundwerkstoffen aus $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ und carboxyliertem Nitrilbutadienkautschuk, um dünne Filme zu erhalten, die dann in Lithium-Schwefel Batterie-Halbzellen verwendet werden können. Die Dicken der erhaltenen trocken verarbeiteten Dünnschichten lagen in einem Bereich von max. 50 μm . Zyklisierung unter geringer Schwefelausnutzung wurde erfolgreich unter Verwendung einer 100 μm dicken Lithiumfolie sowie handelsüblichen Schwefelkathodenmaterial (BE-70E, NEI Corp.), in Form eines Kompositmaterials mit einem polymeren LIFSI-PDOL-Katholyten, über 50 Zyklen erreicht.

Gerade im Hinblick auf den Grad der Ausnutzung des Aktivmaterials besteht in Bezug auf SoLiS keine Überschneidung, jedoch zeigt diese Arbeit das Potential und die Erreichbarkeit unserer Meilensteine gerade im Hinblick auf die verwendete Methodik.

Hirota Gamo, Kazuhiro Hikima, and Atsunori Matsuda *Chemistry of Materials* **2022** 34 (24), 10952-10963. DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c02926

Studie zur Zersetzung von Li_2S in Li-S Batteriematerialien anhand von differentieller Kapazitätskurven. Insbesondere wurde der Einfluss von Kugelmahlen auf die Zersetzungs-Kinetik untersucht und eine Möglichkeit der gezielten Beeinflussung identifiziert. Intensiveres Mahlen führt zu initial höheren Kapazitäten jedoch auch schnellerer Zersetzung da insbesondere die Zersetzung des Festelektrolyten zu unter anderem Li_2S erleichtert wird.

In Bezug zu SoLiS helfen diese Ergebnisse und gezeigten Methoden eine noch bessere Bewertung der untersuchten Komposite zu erreichen.

Xin Liang, Lulu Wang, Xiaolong Wu, Xuyong Feng, Qiujie Wu, Yi Sun, Hongfa Xiang, Jiazhao Wang, *J. Energy Chem.* **2022** 73, 370-386. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.06.035.

Überprüfung verschiedener SE-Materialien für Li-S-Festkörperbatterien, wobei hervorgehoben wird, dass jede Art von SE eindeutige Vor- und Nachteile hat, aber keine von ihnen eine perfekte Lösung für industrielle Anwendungen darstellt.

Verbundelektrolyte könnten eine Lösung sein, aber es ist noch mehr Grundlagenforschung zu diesem Thema erforderlich.

In Bezug zu SoLiS zeigen die präsentierten Ergebnisse, dass das gewählte Modellsystem einen guten, vielversprechenden Startpunkt für die gewünschten Analysen und das Erreichen einer Demonstratorzelle darstellen.

Jiang-Kui Hu, Hong Yuan, Shi-Jie Yang, Yang Lu, Shuo Sun, Jia Liu, Yu-Long Liao, Shuai Li, Chen-Zi Zhao, Jia-Qi Huang, *J. Energy Chem.* **2022**, *71*, 612-618. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.04.048.

Konzeptioneller Nachweis, dass trocken verarbeitete dünne Schichten durch Zugabe geringer Mengen von Polymerbindemitteln eine geeignete Alternative für die industrielle Anwendung sind und Potenzial für einfach Übertragung in großtechnische Verfahren aufweisen.

In Bezug auf SoLiS zeigt dies, dass der gewählte Weg über Trockenfilm-Schichten einen wertvollen und sinnvollen Forschungsansatz nicht nur in Bezug auf Grundlagen, sondern auch für potenzielle industrielle Umsetzung der Untersuchten Technologie bietet.

[Wenhao Wu](#), [Xiying Li](#), [Liangliang Liu](#), [Xuebing Zhu](#), [Zhijie Guo](#), [Wei Guo](#), [Qing Han](#), [Jinling He](#), and [Yong Zhao](#) *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 1433-1441. DOI: 10.1039/d1ta09408d

Erfolgreiche Integration von Schwefel in ein Netzwerk aus Kohlenstoff-Fasern und Verwendung als Kathodenmaterial. Die Stabilität im Hinblick auf Zyklisierungsexperimente verdeutlicht die Wichtigkeit der richtigen Kohlenstoff-Wahl im Hinblick auf die Stabilität der resultierenden Kathode.

In Bezug auf SoLiS zeigt dies, dass der Ansatz nicht nur unterschiedliche Mischmethoden zur Herstellung von Kohlenstoff/Schwefel-Kompositen zu untersuchen, sondern auch unterschiedliche Kohlenstoffe insbesondere mit unterschiedlicher Mikrostruktur zu vergleichen ein richtiger Ansatz zur Optimierung von Kathoden in Lithium-Schwefel Feststoffbatterien darstellt.

Chun Yuen Kwok, Shiqi Xu, Ivan Kochetkov, Laidong Zhou, and Linda F. Nazar, *Energy Environ. Sci.*, **2023**, *16*, 610-618. DOI: 10.1039/d2ee03297j

Erfolgreiche Anwendung eines Kern-Schale zur Verbesserung des Redox-Verhaltens von $\text{Li}_2\text{S}/\text{LiVS}_2$ basierten Kathoden. Die auf Partikel aufgebraute Vanadiumsulfid-Schale agiert hierbei als Redox-Mediator und erhöht die Zyklenstabilität sowie die Höhe möglicher Kathodenbeladungen der untersuchten Kathoden deutlich.

In Bezug auf SoLiS zeigt dieser Ansatz, dass dies einen alternativen, chemischen Lösungsansatz darstellt, wie das System Li-S weiter verbessert werden kann, wobei die Komplexität des gezeigten Ansatzes deutlich größer ist als die präsentierten Lösungsansätze.

Yue Yu, Baltej Singh, Zhuo Yu, Chun Yuen Kwok, Ivan Kochetkov, Linda F. Nazar, *Advanced Energy Materials*, **2024**, *14*, 2400845. DOI: 10.1002/aenm.202400845

Erfolgreiche Anwendung eines CuS-Nanopartikel Host für Li₂S, welcher als Redox-Mediator fungiert, und die Aktivierungsbarriere der Li₂S-Konversionsreaktion herabsetzt. Dies resultiert in hoher Langzeitstabilität von so präparierten Aktivmaterialien durch Verbesserung der Reaktionskinetik.

In Bezug auf SoLiS zeigt diese Arbeit, dass im System S/Li₂S kinetische Limitierungen weiterhin eine der großen Herausforderungen darstellen und insbesondere für Li₂S basierte Kathoden komplexe Lösungsstrategien erfordern. Dies stellt den Ansatz von SoLiS von Schwefel als Aktivmaterial auszugehen und mit vergleichsweise geringem chemischem Aufwand gute Ergebnisse zu erhalten als validen alternativen Ansatz auf dem Weg zur Li-S Feststoffbatterie dar.

6. Veröffentlichungen

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal	Jahr	Komm.
1	M. Fiedler, M. A. Lange, F. Hippauf, S. Dörfler, H. Althues, W. G. Zeier, S. Kaskel	The role of nanoporous carbon materials for thiophosphate-based all solid state lithium sulfur battery performance	<i>Carbon</i>	2024	
2	Henry M. Woolley, Martin Alexander Lange, Elina Nazmutdinova, Nella M. Vargas-Barbosa	Toward High-Capacity Li-S Solid-State Batteries: The Role of Partial Ionic Transport in the Catholyte	<i>ACS Energy Letters</i>	2024	Co-Autor Publikation eines Projektmitglieds
3	M. A. Lange, V. Faka, M. A. Kraft, W. G. Zeier	Influence of carbon blends on battery performance in Li-S Solid State Batteries		2025	In Vorbereitung

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel SoLiS – Entwicklung von Lithium-Schwefel Feststoffbatterien in mehrlagigen Pouchzellen	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Zeier, Wolfgang	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.06.2024 (31.12.2024)
	6. Veröffentlichungsdatum 17.11.2025
	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 3120058100
	10. Förderkennzeichen 03XP0395C
	11. Seitenzahl 21
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 0
	14. Tabellen 2
	15. Abbildungen 12
16. Zusätzliche Angaben --	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, 07.05.2025	
18. Kurzfassung <p>Die Untersuchung und Optimierung von Lithium-Schwefel-Kathoden für Feststoffbatterien ist ein essenzieller Schritt auf dem Weg zur Kommerzialisierung. Insbesondere die Prozessierung der Einzelkomponenten und die Untersuchung von Einflüssen auf die Mikrostruktur der Kathode stellen wichtige Punkte auf dem Weg zu ersten Demonstratorzellen dar. Im Rahmen dieses Projekts konnte der Einfluss verschiedener Vorprozessierungsmethoden von Kohlenstoff-Schwefel-Kompositen sowie der Einfluss der Wahl des Kohlenstoffs bzw. seiner Vorbehandlung eingehend untersucht werden. Auf Basis dieser Ergebnisse konnten geeignete Kohlenstoffe sowie eine optimierte Vorprozessierung durch Heißkneten identifiziert werden, die die Zyklen- und Ratenstabilität der resultierenden untersucht wurden, konnten im Rahmen der Arbeiten keine eindeutigen Systematiken identifiziert werden, die eine gezieltere Auswahl erlauben. Ebenso konnte eine Strategie entwickelt werden, um den verbreiteten, teuren Ansatz der Nutzung von komplex strukturierten Kohlenstoffen zu umgehen, indem Mischungen morphologisch unterschiedlicher Kohlenstoffe angewendet werden. Dies führt zu deutlich geringeren Kapazitätsverlusten mit steigender Zyklenzahl. Die Prozessierung von Kathoden über Lösungsmittelinfiltration während unterschiedlicher Prozessschritte wurde als ungeeignet bewertet, da auf jedem getesteten Weg Einzelkomponenten des Komposits gelöst und rekristallisiert werden, was zu Kontaktverlusten, reduzierter Leitfähigkeit und weniger nutzbarem Aktivmaterial führt. Jedoch konnte ein alternatives, mehrschrittiges Konzept entwickelt werden, das vielversprechende Ergebnisse zeigte, um den Weg zu optimierten Mischverhältnissen bzw. höherem Aktivmaterialanteil im Kathodenkomposit zu ebnet. Alle erhaltenen Ergebnisse kumulierten in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern im erfolgreichen Bau einer Pouch-Demonstratorzelle.</p>	
19. Schlagwörter Festkörperbatterien, Lithium-Schwefel Kathode, Pouchzelle	
20. Verlag -	21. Preis -