

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Schlussbericht gemäß Nr. 4.1 der NKBF2017

Zuwendungsempfänger:

Fraunhofer IKTS

Förderkennzeichen:

03XP0390A

Thema: Herstellungswege für Natrium-Festkörperbatterien (HeNa)

Teilvorhaben A „Kathodenentwicklung und Zellherstellung“

Laufzeit des Vorhabens:

01.08.2021-31.07.2024

Berichtszeitraum:

01.08.2021-31.12.2024

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestages. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei Autoren.

Autoren: Dr.-Ing. Mihails Kusnezoff, Dr. rer. nat Katja Wätzig, Dr. -Ing. Dörte Wagner, Rafael Anton, Ansgar Lowack, Christoph Baumgärtner

Zusammenfassung der Projektdaten

Antragsteller

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien
Systeme (IKTS) Dresden

Dr.-Ing. Mihails Kusnezoff

Laufzeit:

01.03.2021-31.08.2024

Projektleiter:

Dr.-Ing. Mihails Kusnezoff

Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien

und Systeme (IKTS) Dresden

Winterbergstr. 28

D-01277 Dresden

Tel.: +49 0351 25537-707

E-Mail: mihails.kusnezoff@ikts.fraunhofer.de



Inhalt

1	Detailbericht	3
1.1	Ausführliche Darstellung der Projektergebnisse	3
AP 1	Festelektrolytseparator	3
AP 1.2:	„Foliengegossene Substrate“	3
AP 1.3:	„Substrate über Kaltsintern“	3
AP 2	Kathodenentwicklung.....	6
AP 2.1:	„Aktivmaterialsynthese“	6
AP 2.2:	„Kompositkathode“	8
AP 3	Metallanode	12
AP 3.1	„Metallanode“	12
AP 3.2	„Anodische Interlayer“	14
AP 5	Zellassemblierung und Charakterisierung	16
1.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	19
1.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten	19
1.4	Nutzen und Verwertbarkeit der erzielten Ergebnisse, Wirtschaftliche Erfolgsaussichten der Verwertung.....	19
1.5	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen	20

Dresden

27.06.2025

Ort

Datum

Unterschrift

1 Detailbericht

1.1 Ausführliche Darstellung der Projektergebnisse

AP 1 Festelektrolytseparator

AP 1.2: „Foliengegossene Substrate“

Mittels Foliengießen konnten Grünfolien hergestellt. Nach konventioneller Sinterung auf Platinblech bei $T = 1300\text{ °C}$ (4 h) kam es zunächst zur Verwölbung der Festelektrolyten (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Durch die Sinterung der Festelektrolytfolien zwischen Nasicon-Pellets wurden planare Elektrolytscheiben mit etwa $100\text{ }\mu\text{m}$ Dicke erhalten.

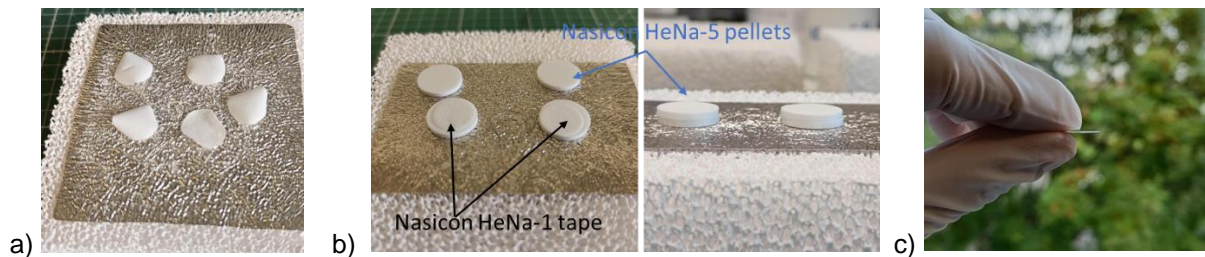


Abbildung 1: Konventionell gesinterte Nasicon-Keramik ($T = 1300\text{ °C}$, 4h) mit $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ Dicke: a) Verwölbung nach freier Sinterung; b) Sinterung unter Last von Nasicon-Pellets, c) dünner Festelektrolyt aus Nasicon.

Um noch dünnere Substrate zu erzielen, wurden ebenfalls Grünfolien mit Dicken von $100\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt, aus denen Proben mit Durchmessern von 14 mm für Sinterversuche ausgestanzt wurden. Weiterhin wurde die Sintertemperatur auf 1250 °C angepasst. Insgesamt war es dadurch möglich Festelektrolytfolien mit Dicken von 80 bis $90\text{ }\mu\text{m}$ herzustellen, die einen Durchmesser von 11 mm aufweisen (Abbildung 2).

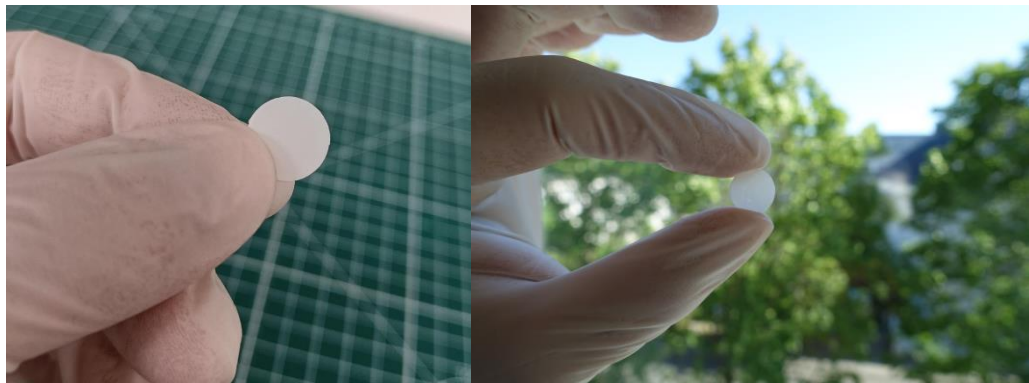


Abbildung 2: Gesinterte Nasicon-Folie mit einer Dicke von $80\text{ }\mu\text{m}$

AP 1.3: „Substrate über Kaltsintern“

Zwei Zusammensetzungen (HeNa-1 $\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$ und HeNa-2 $\text{Na}_{3,1}\text{Zr}_{1,5}\text{Si}_{2,3}\text{P}_{0,7}\text{O}_{11}$) wurden auf ihre Eignung für den Kaltsinterprozess untersucht. Für die Untersuchungen zum Kaltsintern wurden die Pulver vorab kristallisiert, um die finale Nasicon-Phase einzustellen, da die angestrebten Sintertemperaturen während des Kaltsinterns hierfür nicht ausreichend hoch sind. Die Pulver wurden

mit verschiedenen flüssigen (Wasser, wässrige Ethylenglycol Lösung; NaOH-basierte-Lösung) und festen Additiven (Natriumborat ($B_4Na_2O_7 \cdot 10H_2O$)) im Mörser bzw. in der Planetenmühle gemischt.

Mit Ausnahme der NaOH-basierten Additive wurden die Mischungen bei 140 °C und 200 °C und Drücken von 600 MPa kaltgesintert. Die erzielten relativen Dichten sind in Abbildung 3 links dargestellt. Mit festen Additiven können Tabletten mit einer relativen Dichte von bis zu 94 % bei 140 °C hergestellt werden, welche vergleichbar mit konventionell erzielten Dichten sind (Abbildung 3 links, rosa Linie). Mit wässrigen Additiven gesinterte Tabletten weisen nur geringe Dichtesteigerungen im Vergleich zu additivfrei gesinterten Tabletten auf (ca. 80 % relative Dichte). Hohe Kaltsintertemperaturen von 200 °C führten bei den untersuchten Additiven zu einer schlechten Reproduzierbarkeit und starker Rissbildung (siehe Abbildung 3 links).

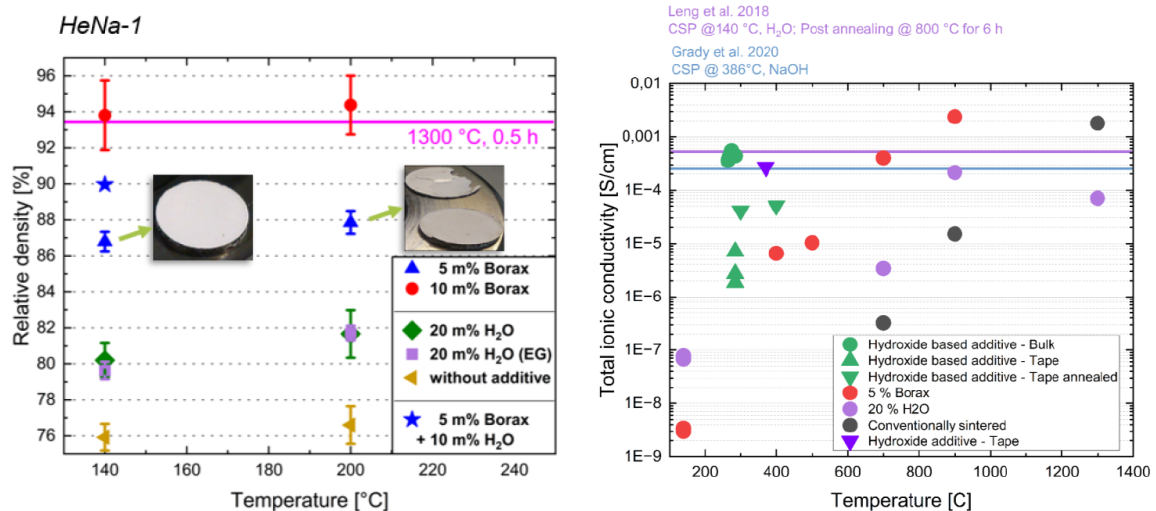


Abbildung 3: Erzielte Dichtewerte nach Kaltsintern von HeNa-1 Ausgangspulver bei Drücken von 600 MPa für 1 h (links) und Ionische Leitfähigkeit kaltgesinterner Nasion Materialien in Abhängigkeit der maximalen Sinter- bzw. Nachbehandlungstemperatur (rechts).

Unabhängig von den erreichten Dichten weisen alle kaltgesinterten Tabletten nur eine geringe ionische Leitfähigkeit unter 10^{-7} S/cm auf (siehe Abbildung 3 rechts). Durch nachgelagertes Tempern lassen sich die Leitfähigkeiten insbesondere bei Na-Borat Additiven auf Werte von 5×10^{-4} S/cm (700 °C) und $2,4 \times 10^{-3}$ S/cm (900 °C) steigern. Diese Leitfähigkeiten sind deutlich höher als bei konventionell gesinterten Tabletten bei vergleichbaren Temperaturen und vergleichbar mit Leitfähigkeiten die bei konventioneller Sinterung erst bei 1300 °C erreicht werden.

FE-SEM Querschnittsaufnahmen zeigen für die Additive Wasser und Na-Borat nach der Kaltsinterung nur geringe Kontaktflächen zwischen die einzelnen Nasion Partikeln, siehe Abbildung 4. Nach dem Tempern findet nur in der mit Na-Borat Additiv kaltgesinterten Tablette eine Versinterung und Erhöhung der Kontaktfläche zwischen einzelnen Nasion-Partikeln statt, was die starke Steigerung der ionischen Leitfähigkeit im Gegensatz zu mit Wasser kaltgesinterten Tabletten erklärt.

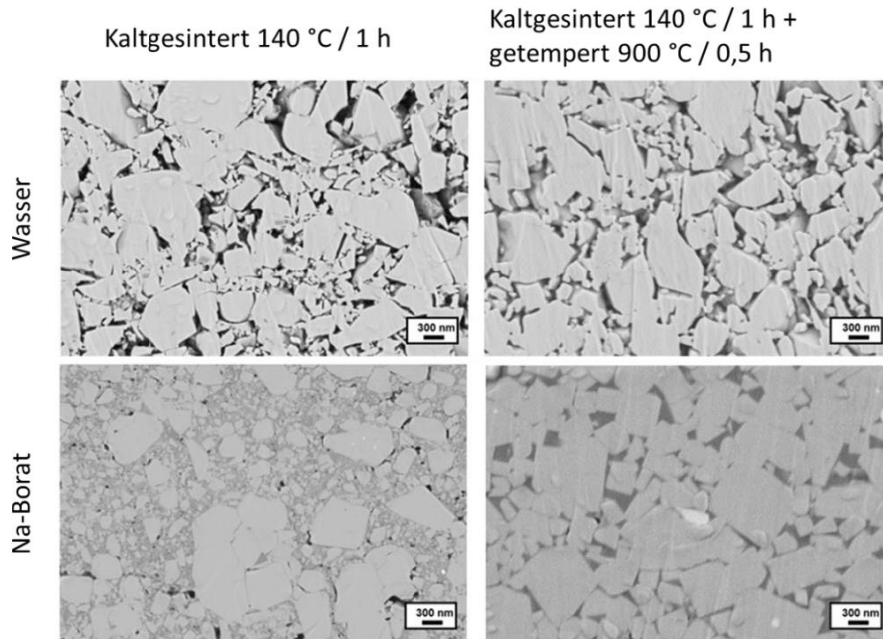


Abbildung 4: FE-SEM Querschnittsaufnahmen mit Wasser und Na-Borat Additiv kaltgesinterner und getemperter Nasicon-Tabletten.

Zur weiteren Verbesserung der Leitfähigkeit direkt nach dem Kaltsintern wurden Additivzusammensetzungen basierend auf NaOH getestet. Nasicon Pulver (HeNa-1) wurden hierzu mit den wässrigen Additivilösungen gemischt und anschließend bei Temperaturen von 250 – 290 °C kaltgesintert. Die Temperaturen während des Kaltsinterns liegen in allen Fällen über der Schmelztemperatur der eingesetzten Additivmischungen. Ziel ist es die üblich verwendeten Sintertemperaturen von 350 - 375 °C für kaltgesinterte Nasicon Materialien mit NaOH-Additiven¹ weiter zu verringern. Hierdurch lassen sich ionische Leitfähigkeiten von bis zu 4.4×10^{-4} S/cm (mit blockenden Goldelektroden) ohne weitere Temperaturnachbehandlung erzielen (Abbildung 3 rechts grüne Punkte).

Für die weiteren Untersuchungen wurden entbinderte Nasicon Folien als Ausgangskomponenten für das Kaltsintern verwendet. Durch eine Optimierung des Entbinderungs- und Infiltrationsprozesses mit anschließender Trocknung der Folien konnten die Folien ohne Risse mit den flüssigen Additivilösungen infiltriert und kaltgesintert werden. Hierdurch war es möglich transluzente, freistehende Nasicon Folien mit Dicken im Bereich von 250 µm herzustellen. Die ionischen Leitfähigkeiten der kaltgesinterten Folien liegen jedoch unterhalb der Leitfähigkeiten, die für Tabletten bei identischen Temperaturen erreicht werden. Durch die unterschiedliche Präparation und Infiltration von foliengegossenen Ausgangskomponenten sind die für das Kaltsintern notwendigen Auflösungs- und Diffusionsprozesse reduziert. Dieser Effekt ist in Querschnittsaufnahmen (Abbildung 5 a, b) erkennbar. Folienbasierte Elektrolytsubstrate zeigen hier eine deutlich reduzierte Versinterung der Partikel.

¹ Grady, Zane M.; Tsuji, Kosuke; Ndayishimiye, Arnaud; Hwan-Seo, Joo; Randall, Clive A. (2020): Densification of a Solid-State NASICON Sodium-Ion Electrolyte Below 400 °C by Cold Sintering With a Fused Hydroxide Solvent. In: *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (5), S. 4356–4366. DOI: 10.1021/acsaem.0c00047

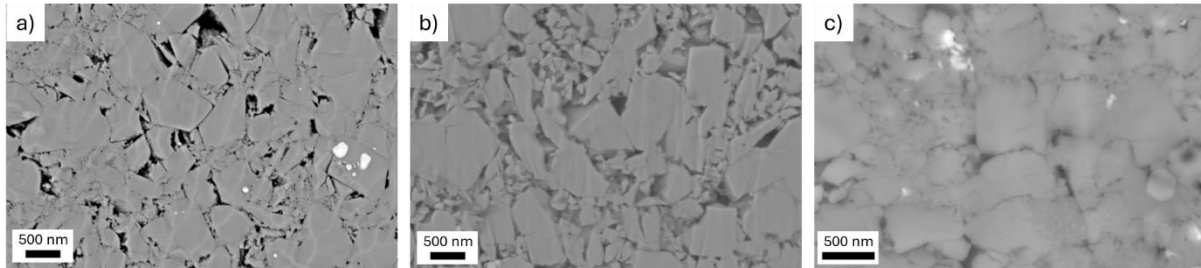


Abbildung 5: FE-SEM Querschnittsaufnahmen nach dem Kaltsintern mit unterschiedlichen Ausgangskomponenten und Sinteradditiven. HeNa-1 Pulver (a) und HeNa-1-Folie (b) nach Kaltsintern bei 275 °C mit NaOH-basiertem Sinteradditiv und HeNa-1 Folie (c) nach Kaltsintern bei 375 °C mit reinem NaOH Sinteradditiv.

Die Verwendung von trockenen Additiven ist in der Literatur bereits für das Kaltsintern von Nasion mit reinem NaOH-Additiv bei 375 °C beschrieben. Für Folien ist der in der Literatur beschriebene Prozess jedoch nicht anwendbar, da das Pulver hierfür mit festem NaOH gemörsert werden muss. Dieses Additivsystem wurde basierend auf den oben beschriebenen Ergebnissen zu NaOH-basierten Additiven auf Nasion Folien adaptiert. Eine direkte Verarbeitung des NaOH-Additivs im Foliengießprozess war ebenfalls nicht möglich, da hierbei Reaktionen zwischen Sinteradditiv und den organischen Bestandteilen des Gießschlickers auftreten. Deshalb erfolgte die Infiltration des Additivs nach dem Ausbrand organischer Bestandteile über eine NaOH-Lösung. Die infiltrierten und getrockneten Folien wurden bei 370 °C und 600 MPa Druck für 2 h kaltgesintert. Im Querschnitt Abbildung 5 c) ist eine gute Versinterung der Nasion Partikel zu erkennen. Die hierdurch hergestellten freistehenden Folien mit Dicken im Bereich von 260 µm wurden anschließend ohne weitere Temperschritte in einer Ar-Glovebox getrocknet und mit Na-Elektroden bedampft, um die Na-Leitfähigkeit zu charakterisieren. Die gemessene Na-Leitfähigkeit von 0,27 mS/cm ist vergleichbar mit Literaturwerten für kaltgesinterte Bulk-Nasion-Tabletten mit NaOH-Additiv. Diese Ergebnisse beschreiben zum ersten Mal die Herstellung dünner Nasion-Separatoren über das Kaltsintern mit foliengegossenen Ausgangskomponenten und wässrigen Additiven. Technologisch ist herauszustellen, dass die so hergestellten Elektrolytfolien ohne mechanische Nachbehandlungsschritte wie Schleifen oder Polieren für die Charakterisierung weiterverwendet werden können.

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass das Kaltsintern zur Herstellung von Festelektrolyten geeignet ist. Eine zukünftige Optimierung des Prozesses insbesondere im Hinblick auf die Skalierung (Zellfläche, Durchsatz) und der Korrosion der eingesetzten Werkzeuge durch die verwendeten Additive ist weiterhin erforderlich.

AP 2 Kathodenentwicklung

AP 2.1: „Aktivmaterialsynthese“

Anhand von Literaturangaben² wurden Na-Kathodenmaterialien mit der Stöchiometrie $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ synthetisiert (Abbildung 6). Die zu erwartende Kapazität dieser Materialien liegt bei etwa 110-120 mAh/g. Bei der Synthese wurden die Parameter Rohstoffe, Temperatur, Haltezeit und Ofenatmosphäre (Laborofen vs. Technischer Ofen) angepasst.

² Niu et al., J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 15006-15025; Lin et al., Nanoscale, 2016, 8, 8178

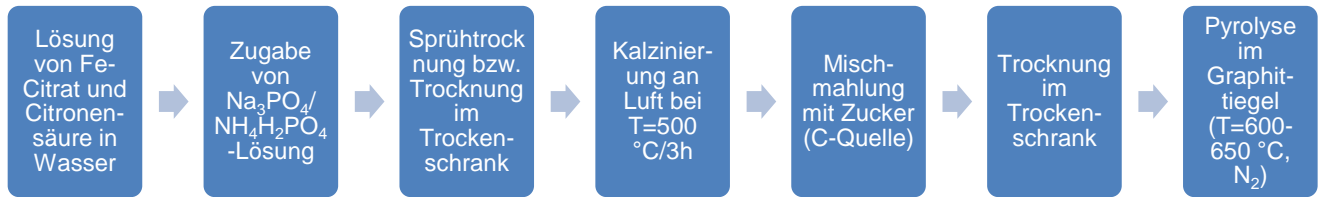


Abbildung 6 Syntheseroute für die Herstellung von Na-Kathodenmaterialien mit der Stöchiometrie $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ sowie C-Beschichtung.

Für die Stöchiometrie $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde die höchste Kapazität von 62 mAh/g für eine Temperatur von 650 °C gemessen (Abbildung 7). Unter Verwendung des technischen Ofens konnte nur eine Kapazität von 41 mAh/g bestimmt werden. Dies lässt sich auf unterschiedliche Reduktionsbedingungen durch die Stickstoff-Atmosphäre zurückführen.

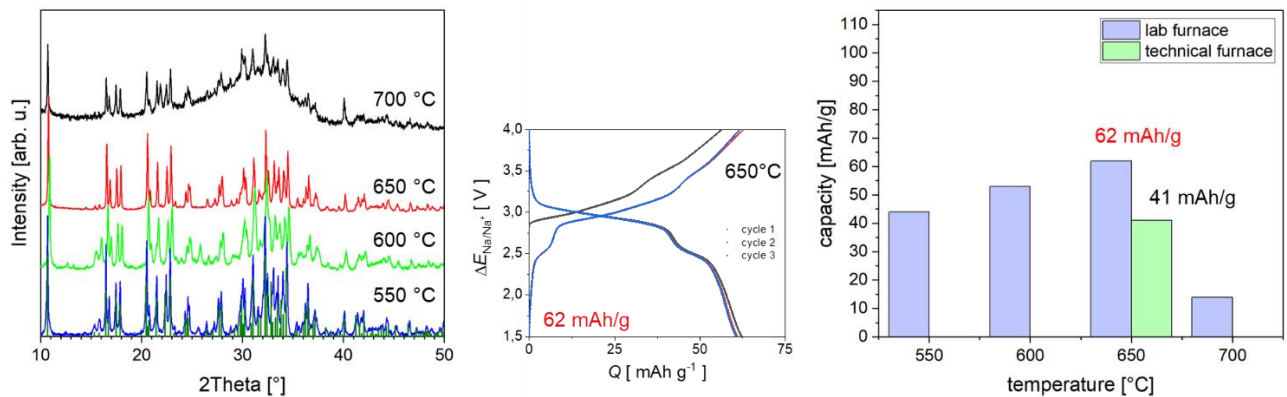


Abbildung 7 Phasenzusammensetzung (links), Kapazitätsmessung mit dem Flüssigelektrolyten (Mitte) und Kapazitäten (rechts) bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen (ohne C-Beschichtung) und in Abhängigkeit vom verwendeten Ofen für $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Die Gruppe der Na-Fe-Phosphat-Verbindungen weist keine Elektronenleitung durch eine Defektstruktur, wie einige ähnliche Materialgruppen, auf. Daher ist die elektronische Kontaktierung mit einer Kohlenstoffbeschichtung der Partikel üblich. Weiterhin werden sehr feine Partikelgrößen angestrebt, um das komplette Volumen der Teilchen nutzen zu können (kurze elektronische Pfade). Deshalb wurden verschiedene Beschichtungsstoffe (Zucker), die im Pyrolyseschritt Kohlenstoff bilden, getestet. Die Verwendung von Saccharose führte zu einem C-Gehalt von 6.5 Ma% und zur höchsten Kapazität von 70 mAh/g (Abbildung 8). Dabei wurden aber grobe Partikel erzeugt, so dass in zukünftigen Arbeiten die Verringerung des C-Gehaltes und der Partikelgröße angestrebt wird.

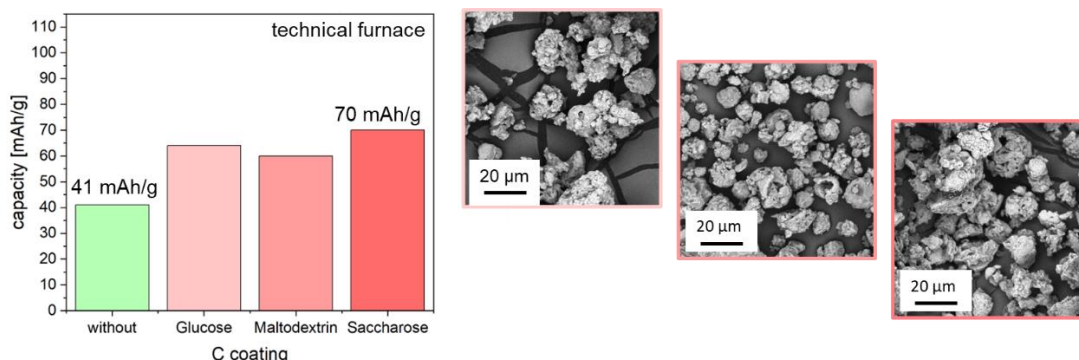


Abbildung 8 Kapazitäten (links) und Beschaffenheit der Pulver (rechts) mit Kohlenstoffbeschichtung von $\text{Na}_{3.12}\text{Fe}_{2.44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bei einer Pyrolysetemperatur von 650 °C im technischen Ofen.

Da die in der Literatur beschriebenen Kapazitäten mit den zur Verfügung stehenden skalierbaren Synthesetechniken nicht abbildbar waren, wurde auf ein kommerziell verfügbares $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ zurückgegriffen, um das geplante Zellkonzept umzusetzen und im Projekt angestrebte Energiedichte zu erreichen (Abbildung 9).

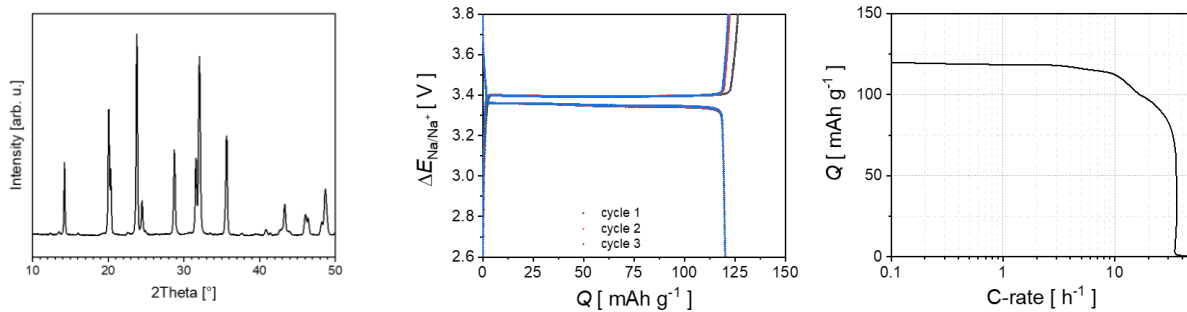


Abbildung 9 Phasezusammensetzung (links) und elektrochemische Performance (rechts) von kommerziellen $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Pulver als Kathodenschicht in einer Zelle mit Flüssigelektrolyt.

AP 2.2: „Kompositkathode“

Kompositkathode aus NFPP und HeNa-5

Es wurden HeNa-5 Pulver ($\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$) und NFPP-Pulver ($\text{Na}_{3,12}\text{Fe}_{2,44}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$) in einem Massenverhältnis von 1:1 mittels Planetenkugelmühle vermahlen (200 rpm/ Mahldauer 30 min).

In Abbildung 10 sind die Ausgangspulver sowie das Kompositpulver dargestellt. Das Kompositmaterial hat die Bezeichnung Nas-CAM (**N**asicon- **C**athode **A**ctive **M**aterial) erhalten.

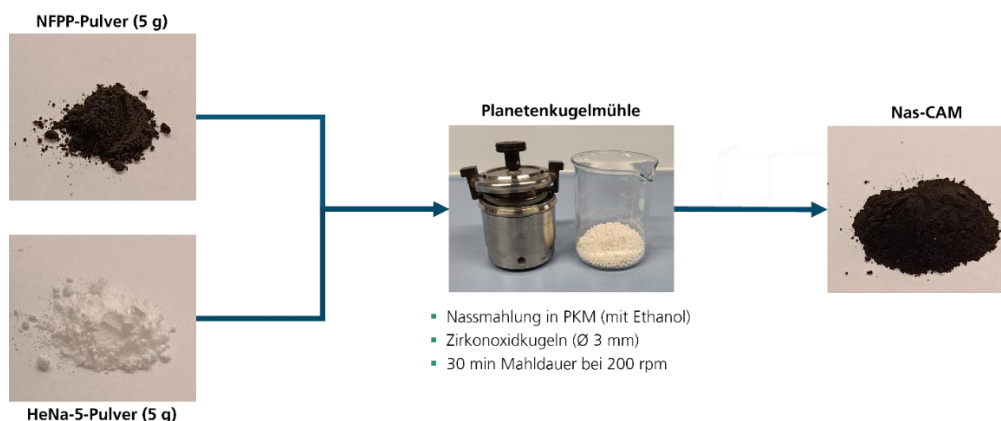


Abbildung 10: Homogenisierungsprozess des Aktivmaterials mit dem Festelektrolyt

Zur Untersuchung des Sinterverhaltens mittels Erhitzungsmikroskopie, wurden kleine zylindrische Proben unter Stickstoff bis zu Temperaturen von 1400°C erhitzt und deren Formänderung optisch erfasst. Der Schwindungsverlauf des Nas-CAM, sowie dazu vergleichend, der des Nasicon Materials HeNa-5 sind in Abbildung 11 dargestellt. Der Kurvenverlauf des Kompositmaterials (schwarz) zeigt ab einer Temperatur von etwa 660°C eine beginnende lineare Schwindung (-15%). Die Schwindung findet bei 980°C ein Ende, da es danach zur Aufblähung des Probekörpers kommt, welche auf eine Reaktion des Elektrolyt- und Kathodenmaterials zurückzuführen ist. Eine Temperaturstabilität des Kompositmaterials ist demnach bis zu einer Temperatur von max. 980°C gegeben. Wie an der Abbildung zu erkennen, beginnt die Schwindung des Nas-CAM etwa 440 K eher als die des reinen Nasicon-Materials HeNa-5 (onset ca. 1100°C).

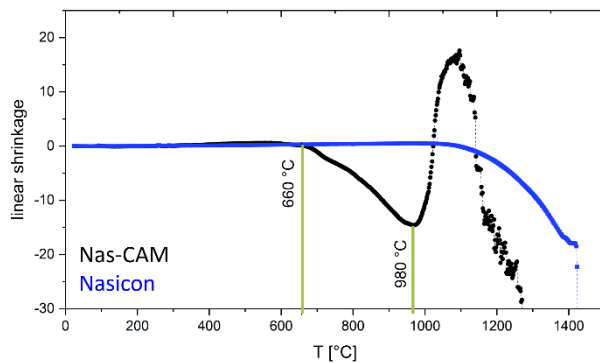


Abbildung 11: Lineare Schwindung des Nas-CAM und HeNa-5 in Abhängigkeit von der Temperatur

In einer uniaxialen Presse wurden unter einer Presskraft von 10 kN (31,83 MPa) Tabletten mit dem Durchmesser von 20 mm hergestellt. Die Sinterung fand bei einer Temperatur von 850 °C mit 30 min Haltezeit an Stickstoff statt. Die Wahl der Temperatur basiert auf den Ergebnissen der Erhitzungsmikroskopie, die zeigen, dass das Schwindungsmaximum bei einer Temperatur von ca. 850 °C liegt. Gesinterte CAM-Tabletten sind in Abbildung 12a zu sehen. Die Dichten der gesinterten Proben wurden geometrisch bestimmt und sind grafisch in Abbildung 12b dargestellt.

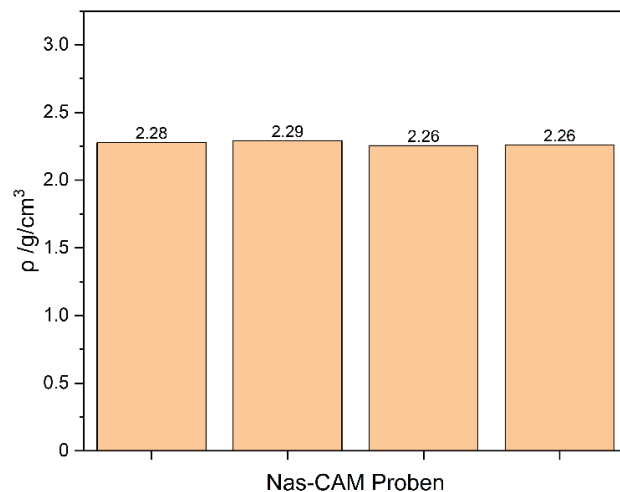


Abbildung 12a: Gesinterte Nas-CAM Tabletten - 850 °C/30 min, N₂ ; 12b: geometrische Dichte einzelner Proben (exemplarisch)

Die mittlere Sinterdichte beträgt $2,27 \pm 0,02$ g/cm³. Da die theoretische Dichte des Kompositmaterials 3,25 g/cm³ beträgt, haben die gesinterten Proben eine relative Dichte von etwa 69,9 %. Dies deutet auf eine recht hohe Porosität hin.

Mittels Feldemission-Rasterelektronenmikroskopie (FE-SEM) wurden mikroskopische Aufnahmen des Gefüges der Kompositproben im Materialkontrast aufgenommen, die in Abbildung 13 zu sehen sind. Wie bereits aus der Dichtebestimmung bekannt, liegt Porosität im Gefüge vor. Anhand der verschiedenen Kontraste im Gefügebild, ist davon auszugehen, dass sich außerdem neue Phasen gebildet haben. Die im Anschluss durchgeführte EDX-Analyse zeigt, dass die helle Phase aus den Elementen Fe und P besteht. Die dunkle Phase wiederum enthält die Elemente Na, O, P, Fe. Die graue Hauptphase zeigt im EDX-Spektrum das Vorhandensein von Na, O, Fe, Zr, Si, P.

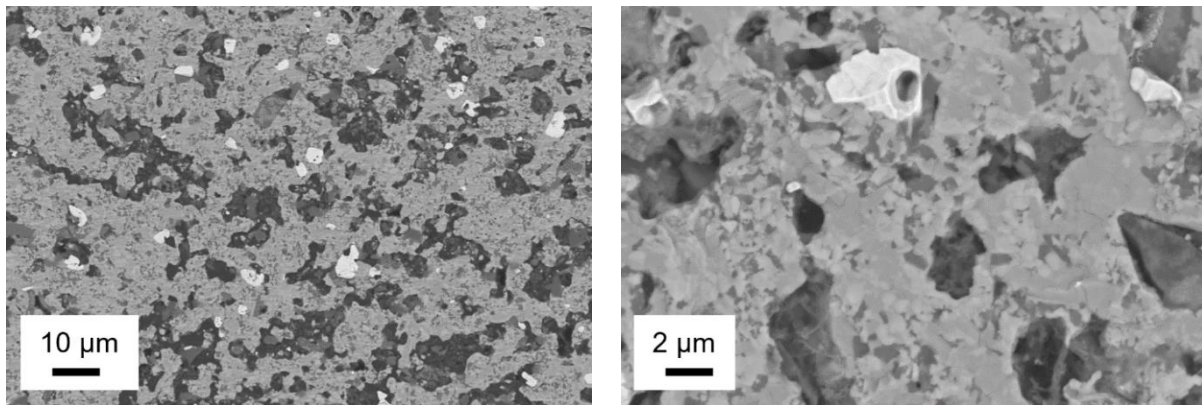


Abbildung 13: FE-SEM-Aufnahme des Nas-CAM-Gefüges im Materialkontrast

Zur Verifizierung, welche Phasen im Gefüge vorliegen, wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) genutzt (Abbildung 14). Es konnten verschiedene Phasen nachgewiesen werden, die bei der Sinterung des Komposits aus HeNa-5 und NFPP bei Temperaturen von 850 °C entstehen. Die Phasen Fe_2P (im Gefügebild helle Phase), $\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$ (im Gefügebild dunkle Phase), $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, SiO_2 und Nasicon konnten röntgenographisch identifiziert werden.

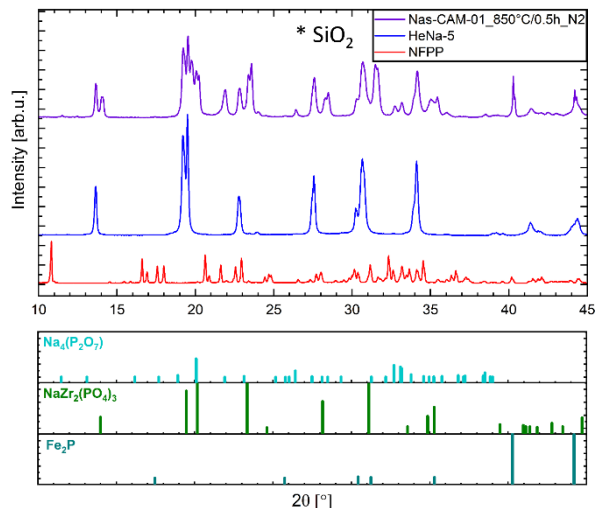


Abbildung 14: Diffraktogramm des Nas-CAM - 850 °C/30 min, N_2

Damit lässt sich das Nas-CAM-Kompositmaterial zu einem gewissen Grad bei 850 °C versintern, allerdings nur unter Bildung von mehreren neuen Nebenphasen.

Co-Sinterfähigkeit von NVP und HeNa-5

Zur weiteren Untersuchung der Co-Sinterfähigkeit des HeNa-5 ($\text{Na}_{3,4}\text{Zr}_2\text{Si}_{2,4}\text{P}_{0,6}\text{O}_{12}$) mit Natriumhaltigen Aktivmaterialien, wurde das kommerziell erhältliche NVP ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) herangezogen. Für die Versuche wurde auf bereits gesinterte HeNa-5-Tabletten (1350 °C/0,5 h) mittels Siebdrucks eine NVP-Schicht aufgetragen (Abbildung 15).

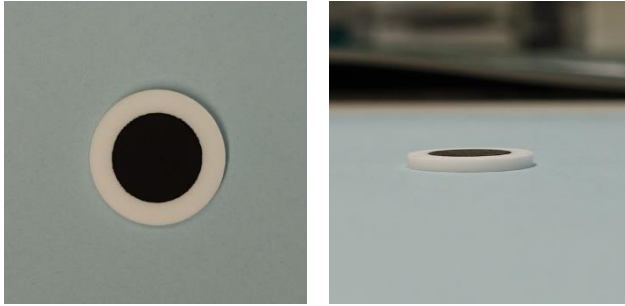


Abbildung 15: Siebgedruckte NVP-Schicht auf HeNa-5-Probe (NAS-NVP)

Die bedruckten Tabletten wurden unter Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen von 600, 650 und 700 °C für 30 Minuten wärmebehandelt. Zur Betrachtung der Haftung der NVP-Schicht auf den HeNa-5-Proben, wurden mikroskopische Aufnahmen der Grenzflächen mittels FESEM aufgenommen (Abbildung 16). Während bei 600 und 650 °C ein mäßiger Kontakt der NVP-Schicht auf der Nasicon-Tablette, aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten, vorliegt, zeigt sich nach einer Wärmebehandlung bei 700°C in einem kleinen Bereich zwischen NVP und HeNa-5 eine sehr gute Haftung (schlüssige Verbindung an der Grenzfläche). Allerdings kam es zu einem Bruch im Nasicon-Gefüge infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten, sowie in einem weiteren Bereich, zum Ablösen der NVP-Schicht.

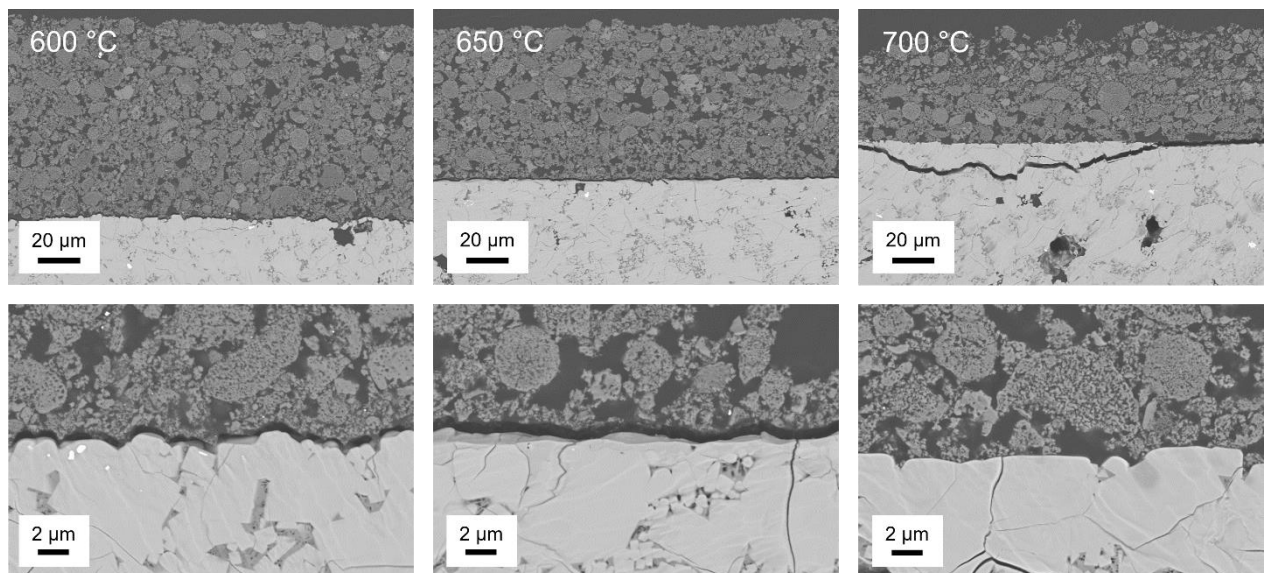


Abbildung 16: FE-SEM-Aufnahmen der Grenzflächen zwischen NVP-Schicht und HeNa-5-Tablette nach Wärmebehandlung bei 600 °C (links), 650 °C (Mitte) und 700 °C (rechts) jeweils für 30 min in N₂-Atmosphäre

Der Phasenbestand (Abbildung 17) zeigt für alle 3 Haltezeiten ein nahezu identisches Diffraktogramm. Für jede Sintertemperatur sind die beiden Hauptmaterialien Nasicon und NVP nachweisbar. Eine dritte Phase, die in der Grenzfläche gemessen und bestimmt werden konnte, ist Na₂ZrSi₂O₇, welche als Nebenphase im Nasicon-Gefüge vorliegt. Eine chemische Reaktion zwischen NVP und Nasicon ist bei Temperaturen bis zu 700 °C nicht festzustellen.

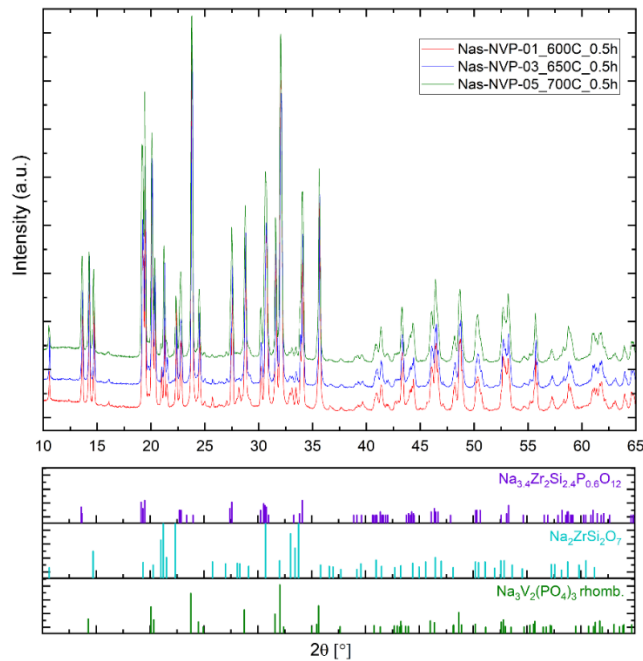


Abbildung 17: Diffraktogramme der Nas-NVP Proben nach der Wärmebehandlung bei 600, 650 und 700 °C für 30 min in N₂-Atmosphäre

Co-Kaltsintern von Kompositkathoden

Basierend auf den Erkenntnissen zum Kaltsintern reiner Nasicon Festelektrolyte wurden zusätzlich Zellen aus Festelektrolyt und Kompositkathode (NVP(Na₃V₂(PO₄)₃)/Nasicon/C) über das Kaltsintern hergestellt. Hierzu wurden bedruckte und ungesinterte Nasicon Folien co-gesintert. Hierbei war es aufgrund von Brüchen innerhalb der Probe und Delaminationen nicht möglich freistehende Komposite herzustellen. Alternativ zum Folienbasierten Prozess wurden Zellen mit dicken Kathoden und Elektrolyten über den pulverbasierten Prozess hergestellt. Hier konnten erfolgreich Halbzellen aus Kompositkathode und Festelektrolyt hergestellt werden. Die Ergebnisse zur Mikrostruktur innerhalb der Kompositkathode und des elektrochemischen Verhaltens der so hergestellten Zellen sind in AP 5.1 beschrieben. Die Demonstration einer funktionierenden Halbzelle bei Temperaturen von < 400 °C verdeutlicht die Vorteile des Kaltsinterns für die Herstellung von Materialkompositen mit unterschiedlichen Sintertemperaturen der eingesetzten Komponenten.

AP 3 Metallanode

AP 3.1 „Metallanode“

Es wurden Natriummetallanoden mit und ohne Natriumreservoir entwickelt. Die zur elektrochemischen Untersuchung der Grenzflächenmodifikationen eingesetzten Modellzellen sind schematisch in Abbildung 10 dargestellt.

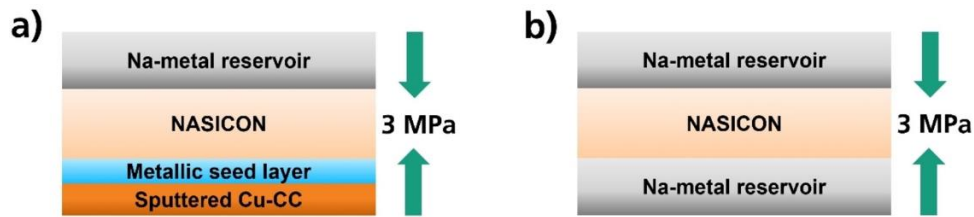


Abbildung 10 Schematische Darstellung von Modellzellen zur Untersuchung von Natriummetallanoden ohne (a) und mit (b) Natriumüberschuss. Abbildung entnommen aus Veröffentlichung Nr. 1

Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse findet man in der Veröffentlichung Nr. 1. Anoden mit Überschuss (Abbildung 10b) wurden als Natriummetallfolie auf Nasicon Substrate (Modelltabletten mit Dicken von über 1 mm) appliziert. Es zeigt sich, dass der Widerstandsbeitrag der Natrium-Nasicon-Grenzfläche auf etwa $1 \Omega\text{cm}^2$ reduziert werden kann. Hierbei stellt sich eine Oberflächenrauigkeit des Nasicon Substrates als Vorteil heraus, da ein hinreichender Kontakt zwischen Natriummetall und poliertem Nasicon externe Drücke von über 20 MPa erfordert. Durch Kontaktierung von Natriummetallfolie auf Nasicon mit einer Ultraschallsonotrode wurden vergleichbar geringe Grenzflächenwiderstände in Zellen mit dünnen per Folienguss hergestellten Nasicon Substraten (Dicke $110 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$) realisiert, ohne die mechanische fragilen Keramikfolien zu zerbrechen. Dies ist in Veröffentlichung Nr. 2 eingereicht und ausführlicher diskutiert. Folglich zeigt sich, dass die Grenzfläche zwischen der Natriummetallelektrode und dem Nasicon Festelektrolyten den Widerstand der Vollzelle nicht limitiert.

Natriummetallanoden ohne anodischen Natriumüberschuss wurden realisiert, indem Stromableiter direkt auf Nasicon Substrate per Kathodenzerstäubung aufgebracht wurden (siehe Abbildung 10a und Veröffentlichung Nr. 1). Die Grenzfläche wurde mit einer optionalen Zwischenschicht zwischen Kupferstromableiter und Nasicon modifiziert (siehe AP3.2). Die Natriummetallschicht wird dann in-situ im ersten Laden der Zelle zwischen Nasicon und Stromableiter per Reduktion aufgebracht. Die hierbei oxidierende Gegenelektrode muss daher im sodiierten Zustand verbaut werden, um das erforderliche Natrium zur Verfügung stellen zu können. Zur modelhaften Untersuchung der in-situ geformten Elektrode wird hierzu ein Natriummetallreservoir verwendet. Der Ansatz ist technologisch vielversprechend für Na-SSBs, da sowohl Nasicon als auch die meisten Kathodenaktivmaterialien (etwa NVP) an Luft stabil sind, sodass lediglich die Verwendung von Natriummetall ein Arbeiten unter Schutzgas notwendig macht. Durch das Konzept der Natriummetallanode ohne Natriumüberschuss würde diese kritische Komponente beim Zellbau wegfallen, was die Herstellung der Batterien maßgeblich vereinfacht. Um die Limitierungen und Grenzflächenwiderstände der überschussfreien Natriummetallanoden zu untersuchen, wurden Modellzellen mit nicht-limitierenden Natriummetallreservoirs als Gegenelektroden gebaut. Es konnten Grenzflächenwiderstände von etwa $10 \Omega\text{cm}^2$ und die Zyklierung der Elektroden demonstriert werden. Die Limitierungen des Elektrodenkonzepts wurden identifiziert. Natriummetall scheidet sich in Rissen im Stromableiter ab, was zu initialen Verlusten an elektrochemisch aktivem Natrium führt. Mögliche Lösungen diesbezüglich werden in Veröffentlichung Nr. 1 diskutiert und umfassen eine Modifikation des Stromableiters.

Die Zyklenstabilität beider Natriummetallanodenkonzepts wird durch das dendritische Abscheiden von Natrium beim Laden der Elektrode limitiert. Getestet wurde diese durch „stripping/plating“ von Natrium in anodensymmetrischen Zellen bei steigender Stromdichte, bis der dendritische Kurzschluss durch Einbruch des Spannungsabfalls bei einer kritischen Stromdichte (CCD) detektiert wurde (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Im Laufe des Projekts konnte das Dendritenwachstum durch die Minimierung des Grenzflächenwiderstands und durch Einbringen anodischer Zwischenschichten (siehe unten) signifikant reduziert werden. Wie für andere Werkstoffeigenschaften keramischer Bauteile charakteristisch,

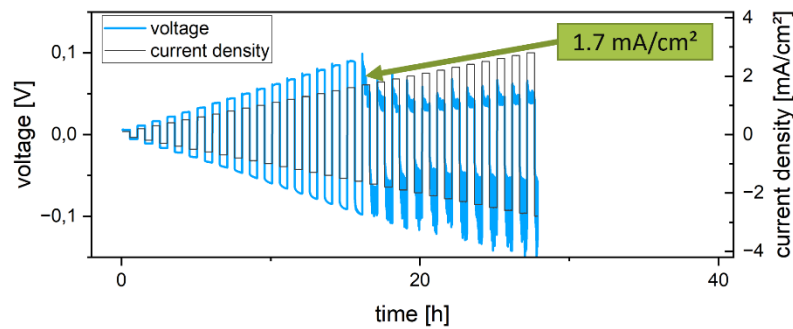


Abbildung 11 Zyklisierung bei steigender Stromdichte einer Testzelle mit Nasicon-Nasicon-Tablette (HeNa-5 krist. 1350°C/0,5h) und symmetrischen Na-Elektroden bei 5 MPa Zelldruck und 30°C.

schwankt die Resilienz bezüglich des Dendritenwachstums zwischen Nasicon-Substraten gleichartiger Präparation erheblich.

Das Dendritenwachstum ist und bleibt eine zentrale Herausforderung der keramischen Feststoffbatterie mit Alkalimetallelektrode und wird im Rahmen einer Dissertation am Fraunhofer IKTS aktuell weiter bezüglich Ursachen und Vermeidungsstrategien untersucht.

AP 3.2 „Anodische Interlayer“

Die Natrium-Nasicon-Grenzfläche wurde mit metallischen Schichten modifiziert. Konkret wurde der Einfluss von Zn, Ag, In und Sn als Zwischenschicht (zwischen Natriummetall und Nasicon) im Aufbau mit anodischem Natriumüberschuss und als Wirtsschicht (zwischen Stromableiter und Nasicon) im überschussfreien Natriumelektrodenaufbau untersucht.

Im Aufbau mit Natriummetallüberschuss wurde in den oben beschriebenen Tests zur Quantifizierung des Dendritenwachstums eine leichte Steigerung der kritischen Stromdichte für Zn, Ag und Sn festgestellt. Die höchste kritische Stromdichte von 2,9 mA/cm² wurde mit einer 20 Atomlagen dicken Zn Schicht erreicht und ist in Abbildung 17 dargestellt.

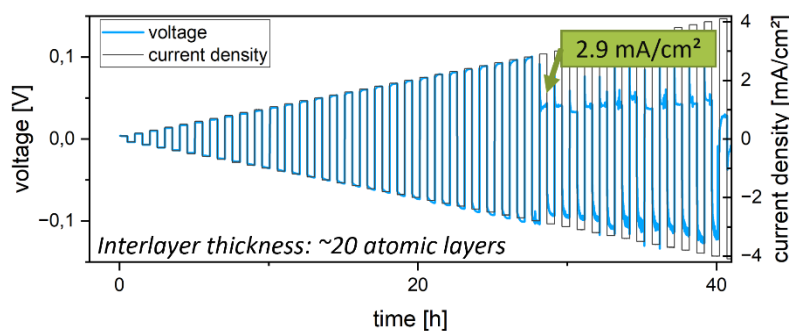


Abbildung 12 Zyklisierung einer Testzelle mit Nasicon-Tablette (HeNa-5 krist. 1350°C/0,5h), symmetrischen Na-Elektroden und symmetrischer Zn-Zwischenschicht bei 5 MPa Zelldruck und 30°C bei steigender Stromdichte

Die Erhöhung der kritischen Stromdichte ist ausdrücklich nicht auf eine weitere Reduktion des anodischen Grenzflächenwiderstandes, etwa durch vorteilhafte Benetzungseigenschaften zurückführbar. Für keine der Zwischenschichten wurde der in Veröffentlichung Nr. 1 diskutierte Grenzflächenwiderstand von unter 2 Ωcm² erreicht, der sich für die Natrium-Nasicon Grenzfläche ohne Zwischenschicht ergibt. Eine wahrscheinliche Erklärung für den beobachteten Effekt auf das Dendritenwachstum ist die Legierungsbildung von Natriumionen und Zwischenschichtmetall bei der Reduktion. Diese ist ohne kinetische Limitation für alle betrachteten Metalle thermodynamisch günstiger als die Reduktion der Ionen zu elementarem Natrium, wie in Veröffentlichung Nr. 1 elektrochemisch demonstriert wurde. Sollte legierendes Metall an der Grenzfläche zur Verfügung stehen und die

Stromdichte klein genug sein, wäre die Nukleation eines Dendriten aus reinem Natriummetall daher energetisch nicht möglich. Post-mortem Analysen der Zellen mit Zwischenschichten ergaben allerdings, dass die Zwischenschicht im Laufe der Zyklisierung nicht an der Grenzfläche verweilt, sondern sich vielmehr im Natriummetall auflöst. Ein positiver Effekt der Zwischenschicht auf die Dendritenresilienz in einer Vollzelle, die über viele Zyklen hinweg bei hoher Stromdichte zyklisiert wird, ist daher nicht wahrscheinlich und konnte auch bislang nicht gemessen werden. Die benetzungsfördernden Eigenschaften der Zwischenschichten wurden bei den Untersuchungen durch Kontaktwinkelmessungen mit flüssigem Natriummetall unter Schutzgasatmosphäre untersucht und sind in Veröffentlichung 1 publiziert. Hier zeigte sich eine deutlich verbesserte Benetzbarkeit des Natriums auf Nasicon für Sn und Ag Zwischenschichten. Obgleich sich zeigte, dass die vorteilhafte Benetzung keinen positiven Einfluss auf die bei Raumtemperatur betriebenen Zellen hat, könnten die gewonnenen Erkenntnisse zur Optimierung von Hochtemperaturbatterien beitragen.

Die Auswirkung der Metalle Zn, Ag, In und Sn als Wirtsschicht für die in-situ Abscheidung der Anode ist im Detail in Veröffentlichung Nr. 1 diskutiert. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Verwendung der Metalle als Wirtsschicht die Zyklenstabilität der in-situ gebildeten Elektrode bei Stromdichten von 0,1 mA/cm² erheblich verbessert. In Zellen mit diesen Wirtsschichten wurden im Kontrast zu Referenzzellen ohne Wirtsschicht keine Natriumdendriten beobachtet. Die wahrscheinliche Begründung für dieses Phänomen ist analog zu oben. Der stabilisierende Effekt der Wirtsschicht gegenüber Zellen ohne Wirtsschicht beschränkt sich allerdings nicht auf eine Unterdrückung des Dendritenwachstums. Es wurde eine generelle Reversibilitätsverbesserung der in-situ Elektrode mit Wirtsschicht. Dies ist exemplarisch in Abbildung 13 dargestellt, für den Vergleich zweier Zellen ohne Wirtsschicht, mit einer Zelle mit einer 20nm dicken Sn Wirtsschicht.

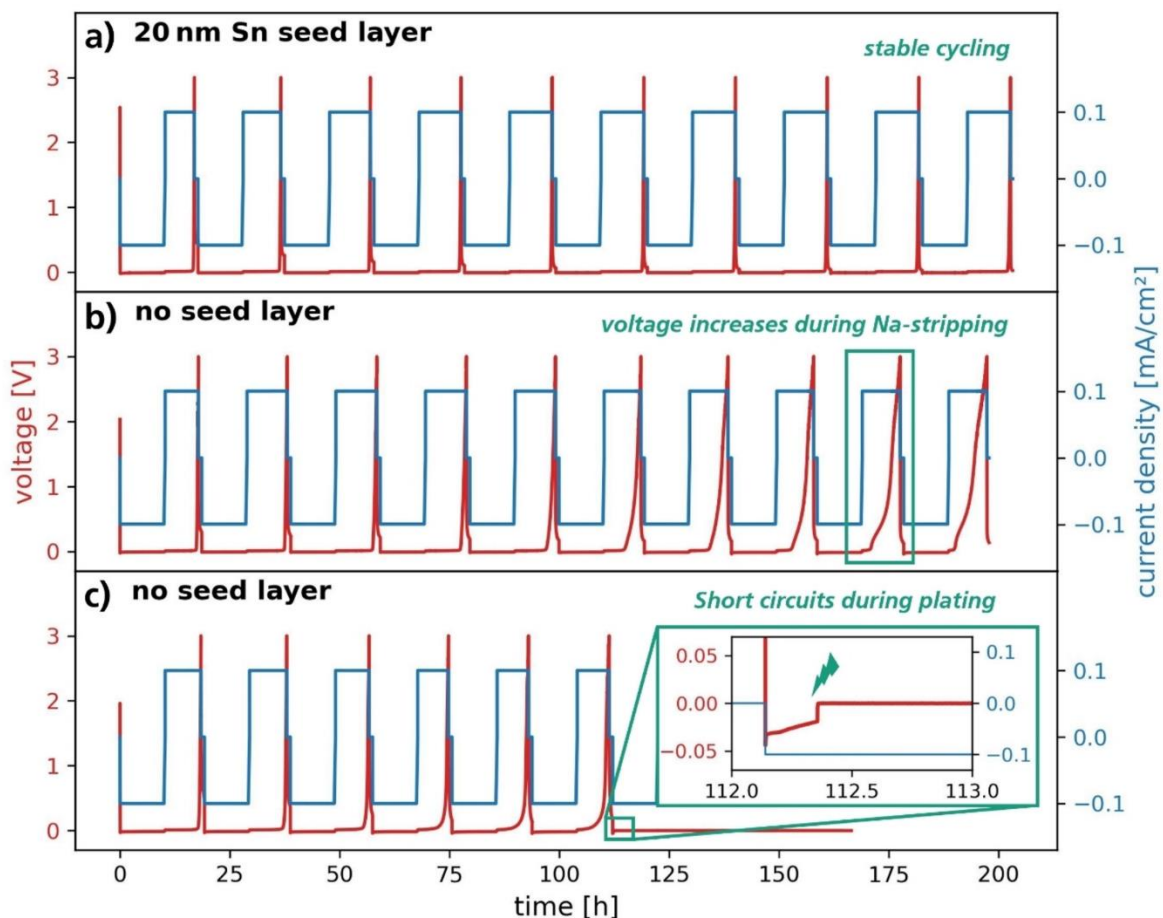


Abbildung 13 Zyklisierung von Modellzellen nach Schema Abbildung 10a. die Natriumreduktion an der überschussfreien Elektrode findet bei -0,1 mA/cm², die Natriumoxidation bei +0,1 mA/cm² statt. Die Zelle mit Sn Wirtsschicht in (a) zeigt eine überlegene Zyklenstabilität im Vergleich zu exemplarischen Referenzzellen in (b) und (c). Die Abbildung ist aus Veröffentlichung 1 übernommen.

AP 5 Zellausbaue und Charakterisierung

AP 5.1 „Zellausbaue“

Ein Ergebnis der APs 1.3 und 2.2 waren, wie oben beschrieben, monolithische Tabletten, bestehend aus einem kaltgesinterten Nasicon-Separator und einer kaltgesinterten Nasicon/NVP-Kompositkathode. Die in AP 3.1 gewonnenen Erkenntnisse wurden angewendet, um die Nasicon-Seite der Tabletten mit einer Natriummetailfolie zu kontaktieren. Die so assemblierten Vollzellen sind in Abbildung 14a schematisch dargestellt.

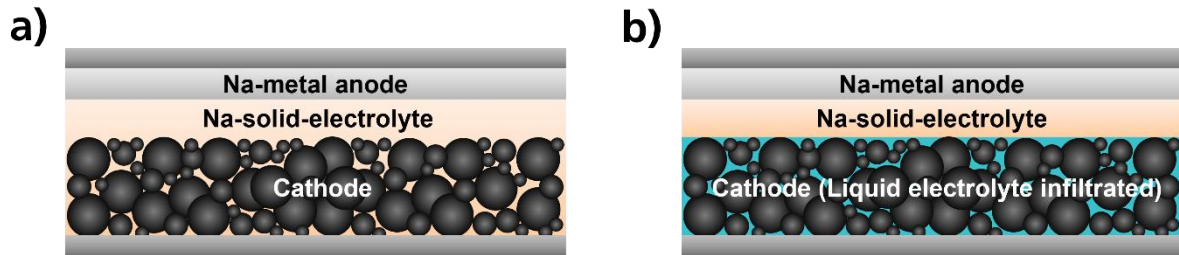


Abbildung 14 Schematischer Aufbau einer Feststoffbatterie (a) und einer „almost-Solid-State-Battery“ mit einem Festelektrolyten als Separator, aber einer Flüssigelektrolyt-infiltrierten Kathode (b).

Die Zellen wurden bei 80°C und Stromdichten von 65 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ zyklisiert, wie exemplarisch in Abbildung 15 dargestellt. Es werden hohe Coulomb-Effizienzen von über 90% erreicht, allerdings wird nur ein geringer Teil des in der Kompositkathode verbauten NVPs aktiviert (etwa 3 mAh/cm² von theoretisch vorhandenen ~15 mAh/cm²).

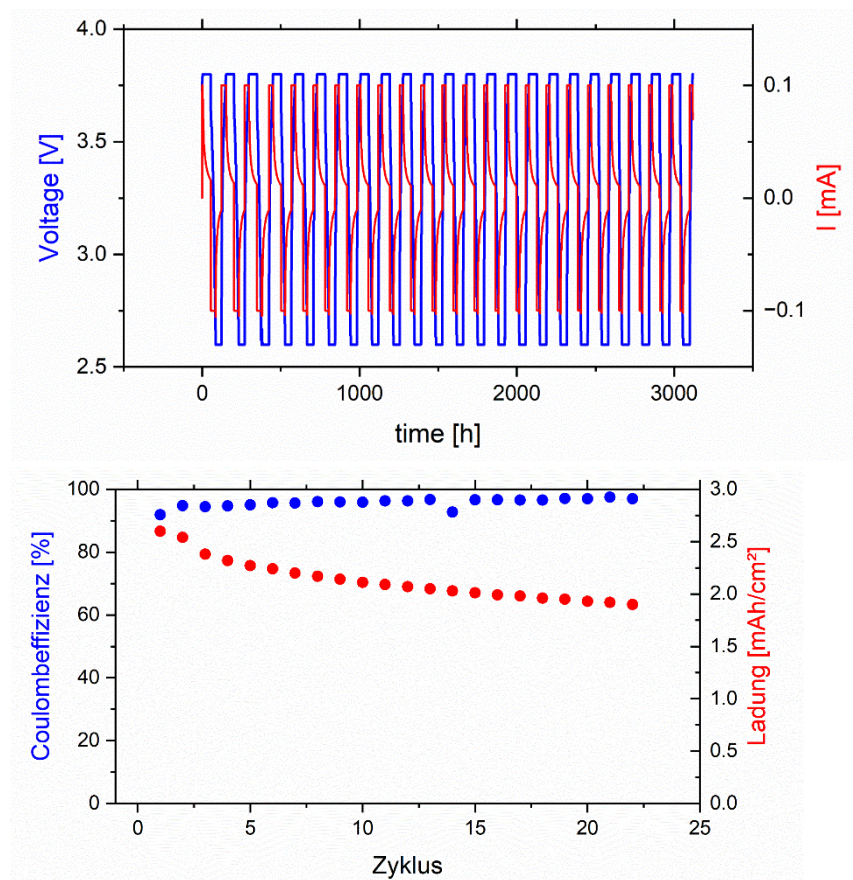


Abbildung 15 Zyklisierung einer Feststoffbatterie bei 80°C mit monolithisch kaltgesintertem Keramikseparator und Kompositkathode, kontaktiert mit einer Natriummetailanode.

Weiterhin zeigt die Zelle einen Kapazitätsverlust über die Zyklierung. In Abbildung 16 ist der Querschnitt der Kompositkathode nach der Zyklierung dargestellt. An der Grenzfläche zwischen Nasicon und NVP sind Risse, die wahrscheinlich durch die Volumenänderung des NVPs während des Ladens bzw. Entladens auftreten, erkennbar. Durch den Kontaktverlust geht mit zunehmender Zyklenzahl die Menge an aktivem NVP verloren, was zum beobachteten Kapazitätsverlust führt. Die Grenzfläche zwischen Kompositkathode und Festelektrolyt zeigt hingegen keine Rissbildung über die Zyklierung. Dies demonstriert die grundsätzliche Funktionalität der Feststoffbatterie, zeigt aber ebenfalls, dass eine weitere Optimierung der kathodischen Mikrostruktur erforderlich ist.

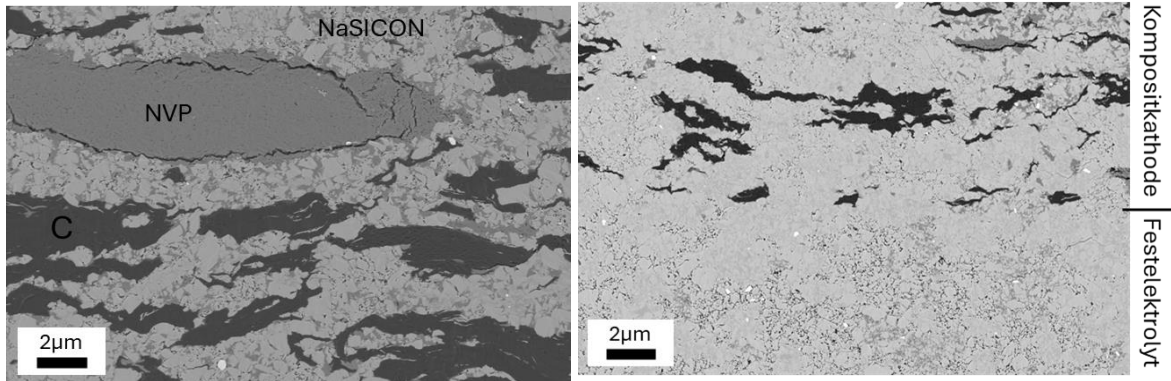


Abbildung 16: Querschnitt der kaltgesinterten Kompositkathode (links) und der Grenzfläche Kompositkathode/Festelektrolyt (rechts) nach der Zyklierung.

Parallel zur Feststoffbatterie wurde der Ansatz der „almost-Solid-State-Batterie“ (aSSB) verfolgt, einer Batterie mit keramischem Elektrolyten als Separator, aber flüssigem Elektrolyten in den Kathodenporen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 14b dargestellt. Als Separator wurden die in AP 1.2 hergestellten dünnen, per Folienguss geformten Nasicon Substrate und NVP-Aktivmaterial vom Projektpartner FZJ verwendet. Die detaillierte Diskussion der Ergebnisse und der erreichten Energiedichten findet sich in Veröffentlichung 2. Zusammengefasst erzielen die Separatoren mit einer Dicke von 50 µm bis 110 µm und einer Natriumionenleitfähigkeit von $(1,6 \pm 0,3)$ mS/cm bei 30°C. Das Kathodenmaterial NVP zeigt eine anfängliche theoretische Kapazität von 85% bezüglich dem theoretischen Maximalwert und erhielt 98% seiner anfänglichen Kapazität über 500 Zyklen. Die aSSBs erreichten während der Formationsphase ebenfalls 85% der theoretischen Kathodenkapazität. Eine beste Energiedichte von (238 ± 10) Wh/l wurde mit einer NASICON-Separatordicke von 50µm erreicht. Die Formierungszyklen der Zelle sind in Abbildung 17 dargestellt.

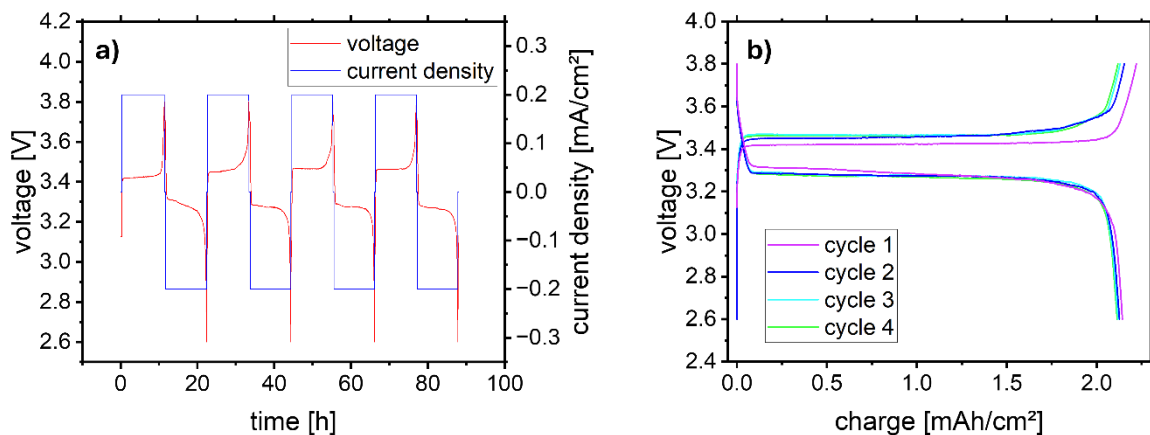


Abbildung 17 (a) Spannung und Stromdichte bei der Formierung einer Na-aSSB bei $0,2 \text{ mA/cm}^2$ (C/10) und 30°C, (b) Spannung gegen Ladung bei derselben Messung. Entnommen aus Veröffentlichung 2.

Bei der Zyklierung der aSSBs zeigten sich steigende Widerstände als limitierend. Diese konnten durch Kompression des Zellstapels bei Drücken von etwa 1 MPa weitestgehend unterbunden werden.

Allerdings konnte der externe uniaxiale Druck auf den Zellstapel nur durch eine Reduktion der Zellquerschnittsfläche und eine Verdickung des Nasion Separators auf 110 μm erreicht werden, ohne die dünne Keramik zu zerbrechen. Mit diesem modifizierten Zellaufbau konnten 70 Lade/Entladezyklen mit über 99% Coulomb-Effizienz bei einer Rate von 0,5 mA/cm^2 , entsprechend C/2, erreicht werden (siehe Abbildung 18). Nach 70 Zyklen wurde die Zelle durch das Dendritenwachstum beim Laden kurzgeschlossen. Die notwendigen Schritte zur Lösung dieser Limitierung umfassen höchst wahrscheinlich eine weitere Steigerung des externen Druckes, um die Bildung von Poren an der Na/Nasion-Grenzfläche bei der Zyklierung zu unterbinden, sowie eine weitere Reduktion der Porosität des Nasicons. Wie in AP 3.1 erwähnt, wird dies aktuell im Rahmen einer Dissertation am IKTS untersucht.

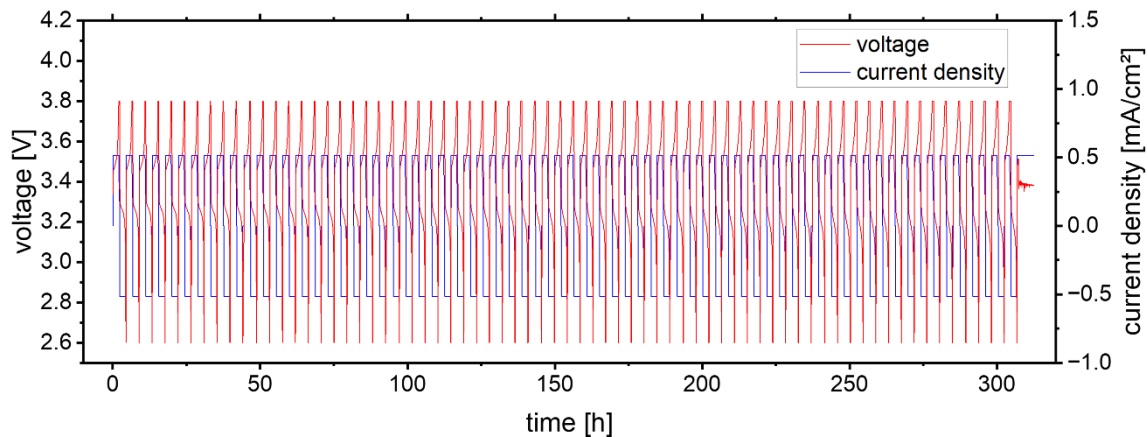


Abbildung 18 Spannung und Strom bei der Zyklierung einer aSSB bei 0,5 mA/cm^2 (C/2) über 70 Zyklen. Die Zyklierung endet durch einen dendritischen Kurzschluss beim 71. Laden der Batterie. Gemessen bei 30°C. Entnommen aus Veröffentlichung 2.

AP 5.2 „Zellgehäuse“

Es zeigt sich, dass die Ratenfähigkeit der Feststoffbatterie durch die Kinetik der Kompositkathode limitiert wird. Die Na/NASICON-Grenzfläche zeigte bei den realisierbaren Stromdichten keine Limitierung, auch ohne externen Druck. Entsprechend ist das Format einer konventionellen Pouch-Zelle auf ein- oder mehrlagige planare Feststoffbatterien (Abbildung 14a) sinnvoll, da das Zellgehäuse lediglich die Funktion erfüllen muss, die Zelle vor Luft und Feuchtigkeit zu schützen.

Für die aSSB (Abbildung 14b) erwies sich moderater externer Druck als zielführend. Zudem muss das Zellgehäuse die Ausbreitung des Flüssigelektrolyten auf die Kathodenporosität beschränken. Hier ist das Konzept einer mehrschichtigen, uniaxial komprimierten Pouchzelle vielversprechend, allerdings sind hierfür weitere Fortschritte in der Planarität der gesinterten Nasion-Folien erforderlich.

AP 5.3 „Herstellungskonzept für Großzellen“

Das in AP 3 zusammenfassend und in Veröffentlichung 1 ausführlich diskutierte natriumüberschussfreie Anodenkonzept, wurde als innovatives Elektrodenkonzept untersucht, welches die Notwendigkeit von Schutzgas bei der Batterieherstellung obsolet macht. Mit weiterer Optimierung hinsichtlich der besprochenen Limitierungen könnte die Herstellung von Na-Feststoffbatterien demnach an Luft erfolgen.

Ein weiteres Bestreben hinsichtlich des keramischen Festelektrolyten ist eine Maximierung der Fläche sowie eine Minimierung der Dicke. Solche Festelektrolyten würden zu höheren Energiedichten der Feststoffbatterie führen. Es stellt jedoch eine große Herausforderung dar, Festelektrolyten in solch einem Format herzustellen. Gründe hierfür sind mögliche Verwölbungen der Folien nach dem

Sinterprozess. Ebenfalls kann es zu (Mikro-)Rissbildung in der Mikrostruktur kommen, die nachteilig für die Nutzung in Batteriezellen ist (da verschlechterte Ionenleitfähigkeit, Dendritenbildung). Es wäre notwendig homogene Grünfolien ohne Defekte zu vergießen. Weiterhin muss ein entsprechendes Temperaturprofil ermittelt werden, mit welchem die Substrate möglichst langsam und gleichmäßig gesintert werden. Auch die Technik des Laminierens zweier Grünfolien zur Verbesserung der Stabilität sollte betrachtet werden. Im Rahmen des Projekts konnte an kleinen Foliensubstraten mit Dicken von rund 100 µm und Durchmesser von 14 mm gezeigt werden, dass eine Sinterung der Grünfolien zwischen Tabletten (bestehend aus dem gleichen Material) mit dem Temperaturprofil RT–1 K/min→ 600 °C/2 h–3 K/min→ 1250 °C/4 h –5 K/min→RT zu weitestgehend ebenen, defektarmen Proben führen kann. Dies auf großflächige Substrate zu übertragen, erfordert arteigene Sinterhilfsmittel, ebenfalls im Großformat.

1.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Das Projekt dient der Material- und Technologieentwicklung. Die wichtigste Position im zahlenmäßigen Nachweis stellen die Personalmittel dar. Details können dem Zahlenmäßigen Nachweis versendet durch die Fraunhofer Zentralverwaltung, entnommen werden.

1.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die Fraunhofer Gesellschaft verfügt selbst nur über sehr eingeschränkte Mittel zur Eigenfinanzierung von Vorlauftforschung. Überwiegend arbeitet die FhG entweder im Auftrag oder in geförderten Projekten an anwendungsorientierten Fragestellungen. Die Vollfinanzierung war notwendig, da die in diesem Projekt untersuchten Fragestellungen stark grundlagenorientiert waren und deutliche technische Risiken bargen. Die geleisteten Projektarbeiten orientieren sich am beantragten Projektvolumen. Es gab nur geringfügige Anpassungen, wie einen Verzug bei der Beschaffung des skalierten Reaktors und eine kostenneutrale Verlängerung. Die Projektarbeiten wurden angemessen im Sinne der ursprünglichen Kalkulation umgesetzt.

1.4 Nutzen und Verwertbarkeit der erzielten Ergebnisse, Wirtschaftliche Erfolgsaussichten der Verwertung

Das Fraunhofer IKTS wird die im Projekt HeNa generierten Ergebnisse im Rahmen zukünftiger und bereits laufender Industrie- und Förderprojekte verwerten. Die Zusammenarbeit der führenden deutschen Forschungseinrichtungen sollen den hiesigen Wirtschaftsstandort stärken. Dabei spielt der Wissenstransfer vor allem für Materialhersteller, Zellfertiger und Endanwender, schwerpunktmäßig in der Elektromobilität, eine Rolle (Zeithorizont: kurz- bis mittelfristig). Darüber hinaus wurden mit MatBase und Na-FEB im BMBF-Call Batterie 2020 Transfer zwei aussichtsreiche Skizzen platziert, die die Fertigung von Festkörperbatterien durch Investitionsmaßnahmen und weitere Technologieentwicklung vorantreiben sollen. (Zeithorizont: kurzfristig). Des Weiteren konnten die Ergebnisse und die aufgebauten Kompetenzen in bilateralen Industrieprojekten verwertet werden. (Zeithorizont: kurz- sowie mittelfristig). Durch den erfolgreichen Abschluss des Projekts kann das Fraunhofer IKTS seine Position als F&E-Dienstleister für die elektrochemische Charakterisierung von Festelektrolyten und die Entwicklung von Festkörperbatteriekomponenten weiter verstetigen und sichert so die Arbeitsplätze des wissenschaftlich-technischem Personals (Zeithorizont: mittel- bis langfristig).

Wissenschaftlich und/oder technische Erfolgsaussichten der Verwertung

Das Fraunhofer IKTS hat seine Kompetenzen im Bereich der Festkörperbatterien signifikant ausbauen können und damit einen wertvollen Beitrag zum Verständnis für Festkörperbatterien in der wissenschaftlichen Community geleistet. Die kontinuierliche Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Festkörperbatterien wurde und wird auch weiterhin durch Publikationen begleitet (kurz und mittelfristig). Durch die Organisation als Forschungscluster mit drei Materialplattformen und zwei Querschnittsplattformen sowie die Begleitung durch eine Industriebeirat (Managementkreis) konnte das IKTS sein Forschungsnetzwerk erweitern. Die wissenschaftlichen Kooperationen zwischen den Plattformen im Cluster werden auch in gemeinsamen Publikationen belegt und sollen in weiteren

gemeinsamen Projektanträgen weiter vertieft werden (kurz- bis mittelfristig). Im Rahmen des Projekts wurde die Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses gefördert. Im Projekt wurden Themen als studentische Arbeiten (Praktikumsarbeit, Masterarbeit) vergeben. Außerdem wurde durch das Projekt eine Promotionsarbeit gefördert (kurzfristig).

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit im Hinblick auf eine Verwertung

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse zeigen den Weg auf, um die Entwicklung und Kommerzialisierung von keramischen Festkörperbatterien weiter voranzutreiben. So hat sich gezeigt, dass der Co-Sinterschritt zu Herstellung einer keramischen Kompositkathode die größten Herausforderungen auf dem Weg zur Zelle birgt. Abgeleitet aus den Ergebnissen von HeNa werden im Folgeprojekt u.a. der Ansatz des Kaltsinterns und ein Hybrider Ansatz mit sinterfreier Kathode weiterverfolgt.

Bekanntgewordene Fortschritte Dritter

Im Projektzeitraum sind keine Schutzrechte Dritter bekannt geworden.

1.5 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Vol, Issue, Seite	Jahr	Sonstiges
1	Lowack, Grun, Anton et al.	Sputtered Zero-Excess Electrodes with Metallic Seed Layers for Solid-State Sodium Batteries	<i>Batteries & Supercaps</i> , 2024, S. e202400364.	2024	
2	Lowack, Anton, Wagner et al.	Towards High-Energy-Density Almost-Solid-State Sodium Batteries with Thin Ceramic NASICON Separator	<i>Available at SSRN 5206766</i>	2025	Eingereicht bei Elsevier Journal of Power Sources
3	Dashjav, Enkhsetseg; Bhardwaj, Monika; Gerhards, Marie-Theres; Ma, Qianli; Wätzig, Katja; Baumgärtner, Christoph; Wagner, Dörte; Lowack, Ansgar; Kusnezoff, Mihails; Tietz, Frank	Phase evolution of Nasicon materials during temperature-dependent conventional and cold sintering	submitted	2025	Eingereicht bei Chemistry of Materials