

Zuwendungsempfänger: Sondervermögen Großforschung beim Karlsruher Institut für Technologie (KIT)	Förderkennzeichen: 03ETE034C
---	---------------------------------

Vorhabenbezeichnung:

ELIC – Entwicklung von Li-Festkörper Coin-Zellen hoher Energie und Lebensdauer (Teilvorhaben: Verständnis und Verbesserung der Fest-Fest-Phasengrenzen Elektroden/Festelektrolyt)

Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2021 bis 31.12.2024

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Dr. Alberto Varzi
Karlsruhe Institut für Technologie
Helmholtz Institut Ulm
Helmholtzstrasse 11
89081 Ulm
www.HIU-batteries.de

ELIC-Schlussbericht im Teilvorhaben von KIT-HIU

Kurze Darstellung der Projektaufgabenstellung, -planung und -struktur

Zielstellungen im ELIC-Projekt

Die ambitionierten Zielsetzungen der Bundesregierung im Rahmen der Energiewende verlangen neben der effizienten Herstellung elektrischen Stroms durch regenerative Energien auch kostengünstige Energiespeichertechniken für die Elektromobilität und die stationäre Energiespeicherung. Die Energiespeichertechniken gehen vor allem auf Batterien zurück, die neben den genannten energierelevanten Anwendungen auch für die Stromversorgung von portablen Anwendungen, Sensoren und zunehmend mehr von "Wearables" im Konsumerbereich eine Rolle spielen.

Neben der Sicherheit sind die spezifische Energie für die Elektromobilität und die Energiedichte für die portablen Anwendungen wichtige Parameter. Während bei konventionellen Lithium-Ionen-Batterien (LIB) Sicherheit und Energie diametral verbunden sind, geht bei Li-Festelektrolyt-Batterien (LFEB) die Erhöhung der Energieparameter mit einer Verbesserung der Sicherheit einher.

Bei der Entwicklung von Li-Festelektrolyt-Batterien sind bis zu einer Markteinführung jedoch eine ganze Reihe von Problemen zu lösen, hauptsächlich sind das die Verbesserung der fest(Elektrode)/fest(Elektrolyt) Phasengrenzen und die Kostenreduzierung. Mit Li-Festelektrolyt-Batterien ergibt sich auch die Chance, Batterien mit bipolarer Zellverbindung zu bauen, die eine weitere Erhöhung der spezifischen Energie und Energiedichte erlauben.

Im vorliegenden Projekt sollen die beiden o.a. Problem gelöst und bipolare System entwickelt werden. Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeiten sollen Li-Festelektrolyt-Coin-Zellen mit hoher Energie und Lebensdauer für die Firma VARTA entwickelt werden.

Ziele des Projekts:

- A) Zur Verbesserung (Homogenisierung, Reduzierung des Widerstandes) der fest/fest Phasengrenzen Elektrode/Festelektrolyt wird ein hybrides (FE und Ionic Liquid) Elektrolytsystems für Anode und Kathode mit elektrochemisch gegenüber den Elektroden stabilen Festelektrolyten entwickelt.**
- B) Um die Kosten der Zelle zu reduzieren, wird auf eine extrem teure metallische Li-Anodenfolie verzichtet und die Li-Anode erst während der Formation in-situ gebildet.**

- C) Ein bipolares Design mit einer zu entwickelnden dünnen Bipolarfolie in der Kombination +Al/Cu(Ni)- soll die Energiedichte weiter erhöhen.
- D) Diese Lösungen, geeignet auch für Traktionsbatterien, werden vorerst bis zu einer CoinPower Zelle mit >500 Wh/l entwickelt, um die Marktführerschaft der VARTA abzusichern.

A - Verbesserung der fest/fest Phasengrenzen

An den fest/fest Phasengrenzen Anode/Festelektrolyt und Kathode/Festelektrolyt kommt es zu ungenügenden mechanischen Kontakten, insbesondere aufgrund des unelastischen Verhaltens der anorganischen Festelektrolyte, wie das die folgende Abbildung schematisch für die Phasengrenze Anode/FE und Kathode/FE zeigt.

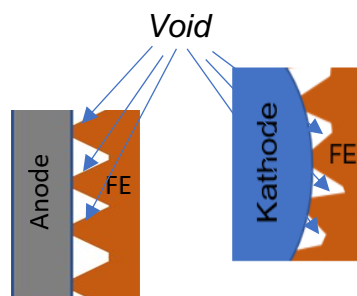


Abbildung 1 - Schematische Darstellung der Phasengrenze Anode/FE und Kathode/FE mit Voids

Diese Situation führt an beiden Elektroden aufgrund der Ausbildung nur von Punktkontakten und folglich von Hohlräumen (Voids) zu reduzierter Kontaktflächen und damit zu hohen Widerständen und zu Inhomogenitäten im Stromfluss. Letztere reduzieren Lebensdauer und initiieren an der Anode Dendriten, die Sicherheitsrisiken darstellen.

Während die Li-Anode eine 2D Elektrode ist, bei der die elektrochemischen Reaktion nur an der Oberfläche abläuft, sind die Kathoden 3D Elektroden, bei denen die Reaktion über die gesamte Elektrodendicke erfolgt, d.h. es muss über die gesamte Dicke eine ionische und elektronische Leitfähigkeit gewährleistet sein. Die ionische Leitfähigkeit erfolgt bei konventionellen LIBs über den flüssigen Elektrolyten, der sich gut in den Poren der Kathode verteilt und sich unkompliziert einbringen lässt. Bei LIFEB erfolgt die ionische Leitung in der Kathode über den Festelektrolyten, der während der Herstellung der Kathode in die Aktivmasse eingebracht wird.

Der Lösungsansatz, der dem vorliegenden Projekt zugrunde liegt, ist der Einsatz von Ionic Liquids (IL) als zusätzlicher Elektrolyt an der Anode. Diese Hybridelektrolytvariante (FE und Ionic Liquid) führt zu einer Homogenisierung der Phasengrenze - Abbildung 2 -

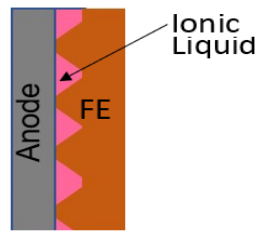


Abbildung 2 - Schematische Darstellung der Phasengrenze Anode/FE, IL

Für die 3D Kathode ist geplant, die etwa 30 % Porosität im ersten Schritt nur mit einem IL-Elektrolyten zu füllen, und in einem zweiten Schritt mit einem Hybridelektrolyten (FE – IL).

Die für die Anode und Kathode verwendeten FE können unterschiedlich gewählt werden und sich am unteren Stabilitätspotential der Anode bzw. am oberen Stabilitätspotential der Kathode zu orientieren.

Neben der Homogenisierung der Phasengrenze ist ein weiterer Schwerpunkt des Projekts die Entwicklung eines relevanten Festelektrolyten, der eine hohe elektrochemische Stabilität (Electrochemical Window) gegenüber den Elektrodenmaterialien vor allem gegenüber metallischem Li aufweist und gut herstellbar ist. Im Projekt wird sich konzentriert auf den Festelektrolyten Lithium Lanthan Zirkonat (LLZO) aus der Klasse der Garnets im Kontakt mit der Anode und dem Lithium Aluminium Titan Phosphat (LATP) aus der NASICON-Klasse im Kontakt mit der Kathode.

Projektzielstellung: Zur Verbesserung (Homogenisierung, Reduzierung des Widerstandes) der fest/fest Phasengrenzen Elektrode/Festelektrolyt wird ein gegenüber der Anode und Kathode stabiles hybrides Elektrolytsystems (FE und Ionic Liquid) entwickelt.

B - Reduzierung der Kosten

Bei konventionellen LIB liegen die spezifischen Anodenpreise für Graphit bei 15 – 20 EUR/kg. Bei LIFEB liegt der Anodenpreis für die geforderten dünnen metallischen Li-Folien mit 30-40 µm bei ca. 3.000 €/kg. Zum Vergleich: Li-Barren vor Extrusion und Walzen kosten ca. 200 €/kg und für eine Foliendicke von 100 – 150 µm ca. 400 €/kg. Unter Berücksichtigung einer ca.10-fach höheren spezifischen Kapazität (Ah/kg) des metallischen Li, ergibt sich im Vergleich zur Graphitanode ein 15-20-fach höherer Preis der Ah der Li-Anode.

Durch Verwendung von „Li-freien“ Anoden, bei denen das Li erst im Formationsprozess an der Anode gebildet wird, kann auf extrem teure metallische Li-Folien verzichtet werden.

Projektzielstellung: Entwicklung kostengünstiger „Li-freier“ Anoden

C - Entwicklung bipolarer Li-Festelektrolytbatterien

Die Verbindung von Zellen zu Batterien erfolgt in der Regel monopolar über äußere Verbinder. Sie kann aber auch über eine elektronische leitfähige und dichte Zwischenzellwand erfolgen, auf die auf der einen Zellseite die Anode und auf der anderen Zellseite die Kathode aufgebracht wird. Bisher ist die Entwicklung bipolarer Batterien weitgehend gescheitert, weil sich die flüssigen Elektrolyte von Zelle 1 und 2 im Laufe der Batterielebensdauer über Cracks in der Zwischenzellwand verbinden und zu einem Kurzschluss der Zellen führen. Diese Gefahr besteht bei Festelektrolyten nicht.

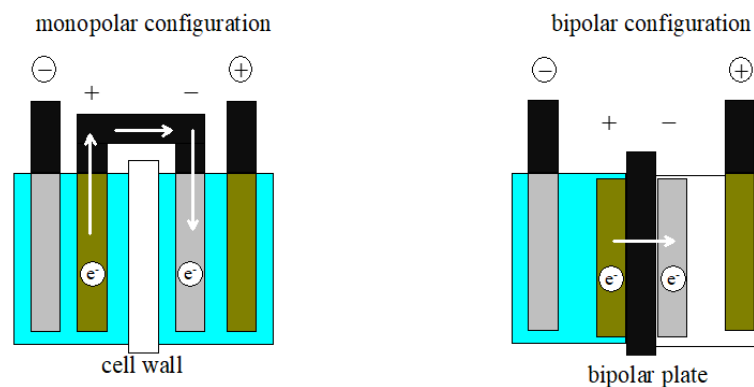


Abbildung 3 - Konzept von monopolarer und bipolarer Zellverbindung mit Elektronenweg

Der große Vorteil dieses bipolaren Konzepts liegt in der geringen Baugröße begründet, denn Gehäusebauteile und Verbindungselemente fallen weg und die direkte Verbindung der Zellen im Stapel über die gesamte Fläche führt darüber hinaus zu einem homogenen Stromfluss und einen reduzierten Widerstand. Schwerpunkt der Entwicklung einer bipolaren Folie minimaler Dicke in der Materialkombination +Al/Cu- oder +Al/Ni-.

Projektzielstellung: Entwicklung bipolarer Li-Festelektrolytbatterien mit erhöhter spezifischer Energie und Energiedichte

D - Entwicklung von Li-Festkörper Coin-Zellen hoher Energie und Lebensdauer

Die Ergebnisse der Entwicklungen A-C können für die Entwicklung von Li-EV Batterien verwendet werden. Bei der Entwicklung von Li-Festelektrolyt-Traktionsbatterien ist der Sprung vom TRL 3 (Nachweis der Funktionstüchtigkeit einer Technologie) bis zu TRL 6 (Prototyp in Einsatzumgebung) jedoch zu groß, um neben Sicherheitsfragen auch Lebensdauerziele erfüllen zu können.

Daher hat sich das Projektkonsortium entschieden, die Entwicklungsergebnisse A-C zuerst in Coinzellen einfließen zu lassen, bei denen aufgrund der geringen Zellenergie Sicherheitsfragen in den Hintergrund treten und Zyklenlebensdauern von 500 ausreichend sind.



Abbildung 4 - VARTA CoinPower Zelle CP 1254.

Später kann man in einem neuen Projekt mit den Erfahrungen dieses Projekts auch die Entwicklung größerer Festelektrolytzellen für die Elektrotraktion angegangen werden.

Vorerst sollen aber für die VARTA sowohl monopolare Zellen als auch bipolare Batterien mit $> 500 \text{ Wh/l}$ (heute 386 Wh/l) entwickelt werden. Die konventionellen CoinPower Zellen nutzen eine Wickeltechnik. Bei Zellen mit anorganischen Festelektrolyten muss aufgrund der Sprödigkeit des FE-Materials gestapelt werden.

Projektzielstellung: Die in den Entwicklungsschritten A-C in Labormodellzellen erhaltenen Ergebnisse werden in das kommerzielle Format der CoinPower übertragen und monopolare Zellen und bipolare Batterien mit $>500 \text{ Wh/l}$ entwickelt.

Das Konsortium und die Rolle von KIT-HIU

VARTA AG

VARTA Microbattery (VMB) ist ein mittelgroßes Unternehmen im Bereich der Batterieherstellung mit Sitz in Ellwangen. VMB beschäftigt ca. 750 Mitarbeiter in Deutschland und ca. 2000 weltweit. Die komplette Zellherstellung sowie Konstruktion und Forschung werden am Standort Ellwangen durchgeführt. Die Produktpalette von VMB beinhaltet Kleinbatterien für portable Anwendungen wie Hörgeräte, Computer, Autoelektronik sowie Kalorimeter. In den letzten Jahren wurde dieses Portfolio auf stationäre Batterien in der Größenordnung 5-13 kWh im Rahmen der VARTA Storage GmbH (VS) ausgedehnt.

Jedes Jahr investiert VARTA Microbatteries einen beachtlichen Teil seines Umsatzes in Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten. Daher kann VARTA regelmäßig Pionierleistungen im Bereich neuer Batterietechnologien vorweisen. Aktuelle Beispiele, die bereits Marktreife erreicht haben, sind Gasproduktionszellen und Batteriespeicher für

erneuerbare Energien. Zwei unserer aktuellen Forschungsprojekte haben Batterien für elektrische Automobile und gedruckte Batterien zum Inhalt. Solid-State-Batterien würden dieses Portfolio hervorragend ergänzen. Daher engagiert sich die VARTA seit etwa drei Jahren in R&D von Solid-State-Batterien (Projekt SOLID - Fkz. 03XP0129A und SimCaMat - Fkz. 03EB3054B).

KIT-HIU

Die Kernaufgabe des Karlsruher Institut für Technologie - Helmholtz-Instituts Ulm (KIT-HIU) ist die Entwicklung zukunftsfähiger elektrochemischer Energiespeicher der nächsten Generation für die Energieversorgung und Mobilität der Zukunft. Die Arbeitsgruppe (AG) von Prof. Dr. Passerini, die innerhalb der Projektlaufzeit nach dessen Ausscheiden von Dr. Varzi übernommen wurde, verfügt über langjährige Erfahrung hinsichtlich der Entwicklung von Materialien für die Energiespeicherung und Umwandlung. Diese Expertise fließt und floss in zahlreiche europäische, nationale und industriell geförderte Projekte ein, welche sich bislang vorrangig mit der Materialentwicklung für Zellen auf Li-Basis einschließlich konventioneller Flüssigelektrolyte befassen, z. B.: Si-DRIVE (EU, 814464), MEET Hi-EnD (BMBF, 03X4634F) und NEILLSBAT (BMBF, 03XP0120A). Von besonderer Bedeutung für ELIC ist das BMBF geförderte FELIZIA (BMBF, 03XP0026F), innerhalb dessen die AG von Prof. Passerini/Dr. Varzi die Entwicklung von (i) stabilen Zwischenlagen LLZO/Li, (ii) Hybrid-Polymer-Keramik-Elektrolyten und (iii) Herstellungsverfahren für Festkörperbatterien (all-soli-state-batteries) übernimmt.

Mit der AG von Dr. Varzi ist das HIU ein erfahrener Partner mit herausragender Expertise im Bereich von Festkörperbatterien (mehr als 20 wissenschaftliche Publikationen). Die AG hat sich in den letzten fünf Jahren intensiv mit der Entwicklung von Aktivmaterialien, Elektrolyten, kompletten Zellen und Methoden zu deren Herstellung beschäftigt. Von besonderem Interesse war dabei eine Erhöhung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit sowie eine potenziell skalierbare Herstellung.

Besondere Relevanz für ELIC hat eine kurz vor Antragstellung veröffentlichte Arbeit, in der die durch Fest-Fest-Grenzflächen auferlegten Grenzflächenbeschränkungen mit Hilfe einer sicheren ionischen Flüssigkeitszweischicht überwunden werden konnten. Dies führte zu stabilen Zyklen von bipolaren Li/LLZO/LFP-Zellen.

SCHOTT AG

SCHOTT ist ein international führender Technologiekonzern auf den Gebieten Spezialglas und Glaskeramik. Mit der Erfahrung von über 140 Jahren herausragender Entwicklungs-, Material- und Technologiekompetenz bietet das Unternehmen ein breites Portfolio hochwertiger Produkte und intelligenter Lösungen an. Damit ist SCHOTT ein innovativer Partner für viele Branchen, zum Beispiel Hausgeräteindustrie, Pharma, Elektronik, Optik, Life Sciences, Automotive und Aviation. SCHOTT hat

das Ziel, mit seinen Produkten zu einem wichtigen Bestandteil im Leben jedes Menschen zu werden. Das Unternehmen setzt auf Innovationen und nachhaltigen Erfolg. Die Muttergesellschaft SCHOTT AG hat ihren Hauptsitz in Mainz und ist zu 100 Prozent im Besitz der Carl-Zeiss-Stiftung. Als Stiftungsunternehmen nimmt SCHOTT eine besondere Verantwortung für Mitarbeiter, Gesellschaft und Umwelt wahr.

Im F&E-Bereich entwickelt SCHOTT in hochmodernen Forschungseinrichtungen neben optisch homogenen gezielt auch inhomogene strukturell gestörte Materialien. Darunter fallen insbesondere kompositähnliche entmischte und teilkristalline, glaskeramische Werkstoffe. Im Bereich nullausdehnender Glaskeramiken für Kochfeldfelder und optischen Anwendungen (CERAN®, ZERODUR®) ist SCHOTT Weltmarkt- und Technologieführer.

Bekanntermaßen sind kristalline bzw. teilkristalline gestörte Strukturen vorteilhaft für eine hohe Mobilität von Ionen. Diese Erkenntnis führte 2011 zur Beantragung des vom BMBF geförderten Verbundprojektes GLANZ, in dem die SCHOTT AG als ein wesentliches Arbeitspaket oxidische Lithium-Ionen leitende Festkörper mit Leading-Edge-Eigenschaften entwickelt und hergestellt werden konnten. Weitergeführt wurden die Aktivitäten ab 2016 im BMBF-Förderprojekt FELIZIA, in dem die Grundlagen gelegt wurden, ionenleitende Material für den Verbau in Festkörperbatterien zu adaptieren. Die gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen bilden die Basis für die Entwicklung von Ionenleitern, die spezifisch auf die Bedürfnisse vom Zellkonzepten und Zellbau abgestimmt sind, wie es im ELIC Projekt notwendig sind.

Wickeder

Die Wickeder Group vereint ein Netzwerk aus spezialisierten Unternehmen für Werkstofflösungen und metallverarbeitenden Technologien. Mit Produktionsstandorten in Europa, Asien und Amerika beschäftigt die Gruppe derzeit ca. 1.050 Mitarbeiter an zehn Standorten. Wickeder Westfalenstahl ist die Muttergesellschaft der Wickeder Group und Hersteller von Plattierten Werkstoffen.

Plattierte Metalle bestehen aus mindestens zwei unterschiedlichen Metallen, die kaltgewalzt werden, um eine dauerhafte Verbindung ohne zusätzliches Material zu erreichen. Durch das Ausnutzen der entsprechenden physikalischen, mechanischen sowie chemischen Eigenschaften der jeweiligen Werkstoffe wird eine kundenspezifische und maßgeschneiderte Werkstoffkombination gefertigt.

Die Wickeder Group verfügt über 100 Jahre Erfahrung hinsichtlich der Entwicklung von Materialien für die Automobilzulieferindustrie, der Elektro- und Energiewirtschaft, der Batterieindustrie sowie viele weiterer Branchen. Diese Expertise fließt in zahlreiche Projekte ein, z.B. bei der Materialentwicklung für bipolare Zellen, Anoden- und Kathodensubstrate mit geringer Ausdehnung und zellinterne Anschlusslaschen sowohl für zylindrische (Nickel-Kupfer) als auch für Beutelzellen (Kupfer-Aluminium). Im

Bereich der Bipolarplatten war das Unternehmen kürzlich in dem Förderprojekt "Robuste Bipolarplatten für HT-PEFC" (BMW.i.IIC6, 03ET2030E) involviert. Zu den Materialien für Batteriezellverbinder gehören Kupfer-Aluminium- oder Aluminium-Nickel-Verbunde für Prismen- und Beutelzellenverbinder und SigmaClad (Fünflageverbund aus Ni-SS-Cu-SS-Ni) für zylindrische Zellverbinder. Plattierte Metalle für Batterien sind oftmals auf hervorragende elektrische Leitfähigkeit und Wärmeableitung ausgelegt, kombiniert mit guter Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit. Die Plattierten Werkstoffkombinationen werden in verschiedenen Formaten hergestellt - nebeneinander, übereinander, ineinander, um Ihren Designs zu entsprechen. Dabei sind das Auflagenverhältnis und die Dicke auf den jeweiligen Anwendungsfall einstellbar. Vor allem dünne Auflagen im μ -Bereich stoßen auf immer größeres Interesse. Neben der Herstellung von Werkstoffen, bietet die Wickeder Group weitere metallverarbeitende Technologien an, wie Stanzen, Ätzen, Wasserstrahlschneiden, Laserschneiden, Laserschweißen, etc., so bekommt der Kunde sein gewünschtes Produkt aus einer Hand.

Partnerspezifische Arbeits- und Zeitplanung und Arbeitsteilung der Projektpartner:

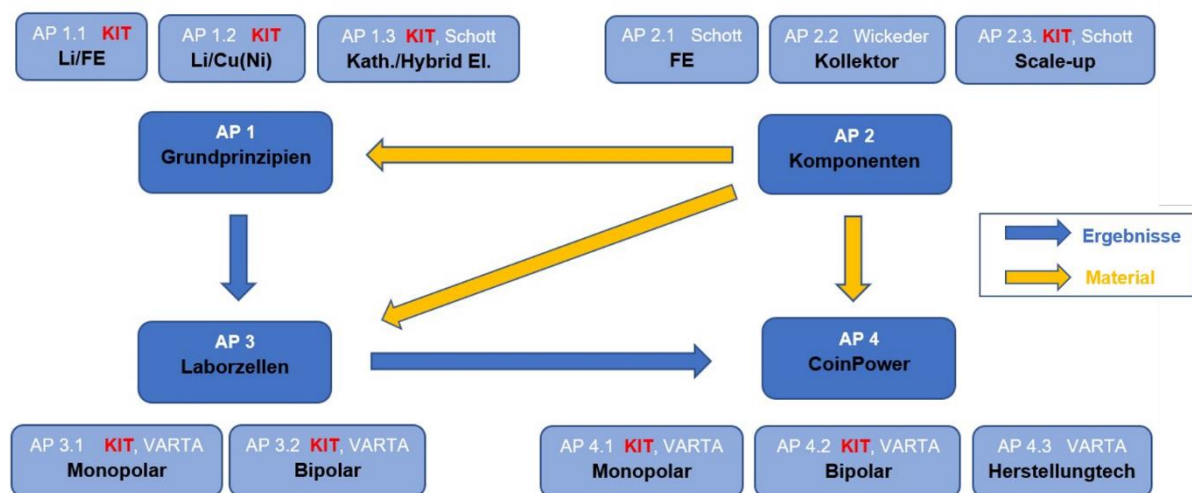


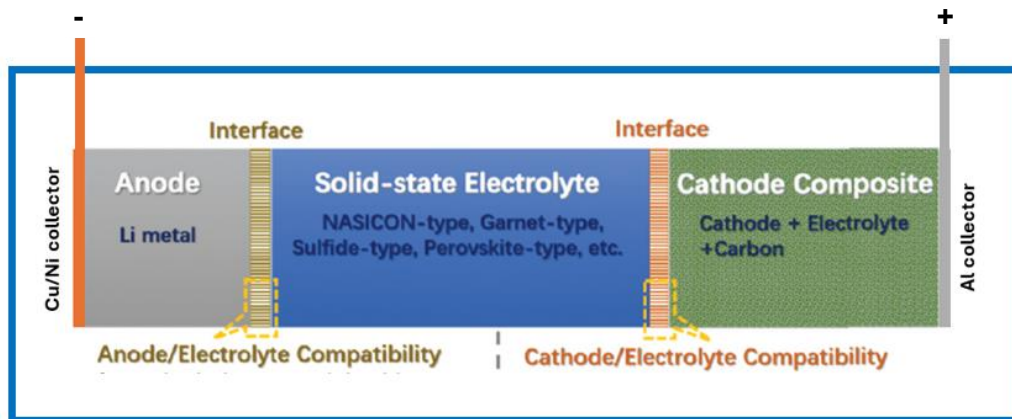
Abbildung 5 - ELIC Strukturplan

KIT-HIU wird sich auf das grundlegende Verständnis der an den Anoden- und Kathodengrenzflächen auftretenden Phänomene konzentrieren. Dies wird die Entwicklung geeigneter IL-Zwischenschichten ermöglichen und deren Implementierung in Demonstrationszellen im Labormaßstab.

Eingehende Darstellung der erzielten Entwicklungsergebnisse und von deren Verwertung

Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Die zu entwickelnde Zelle ist mit den kritischen Interphasen schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt.



Die geplanten Ziele und die erhaltenen Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete sind im Folgenden zusammengefasst und im Detail dargestellt.

➤ Arbeitspaket 1: Untersuchung der Grundprinzipien der ASSB Zelle

AP 1.1 - Entwicklung einer homogenen Li-Anode/FE-Phasengrenzfläche

Durch Einsatz eines hybriden Elektrolyten (FE und IL) wird die Phasengrenze Li-Metallfolie/FE (LLZO) homogenisiert.

Verantwortlich: HIU, Personenjahre (PJ): 1,25

Ziele Grenzflächenwiderstand $\leq 100 \Omega \text{ cm}^2$, keine Dendritenbildung (@ 300 Zyklen)

Meilensteine: Grenzflächenwiderstand $\leq 150 \Omega \text{ cm}^2$, keine Dendritenbildung (@ 100 Zyklen) für 1 mm dicke gepresste und gesinterte Pellets

Grundlegende Charakterisierung der Li/ILE/LLZO-Grenzfläche

Das Ziel dieses Arbeitspakets war es, Strategien zu entwickeln, um den notorisch hohen Kontaktwiderstand zwischen der Li-Anode und dem LLZO-Festkörperelektrolyten zu reduzieren. Zu diesem Zweck wurde eine Zwischenschicht aus einem ionischen Flüssigelektrolyten (ILE, Pyr14FSI-LiTFSI) an der Grenzfläche eingeführt und in symmetrischen Li / ILE / LLZO / ILE / LLZO Zellen untersucht. Die ersten Tests wurden in Pouch-Zellen durchgeführt, und zunächst wurde der Einfluss der unterschiedlichen Menge an ILE bewertet. Für die Konstruktion der Pouch-Zelle wurde ein LLZO-Pellet (vom Projektpartner SCHOTT zur Verfügung gestellt) mit einem Durchmesser von 1 mm zunächst mit Schleifpapier (600 und 100) und Isopropylalkohol nass poliert, um etwaige Passivierungsschichten (z.B. von Lithiumcarbonat, Li_2CO_3) zu entfernen. Nach dem Trocknen des Pellets in trockener Luft (Trockenraum) wurde die Zelle mit verschiedenen Mengen ILE von 100 μL , 2 μL und 1 μL an der Grenzfläche zu Li zusammengesetzt. Der Zellstapel wurde dann wie folgt zu einer Li-symmetrischen Zelle zusammengesetzt (**Abbildung 6**):

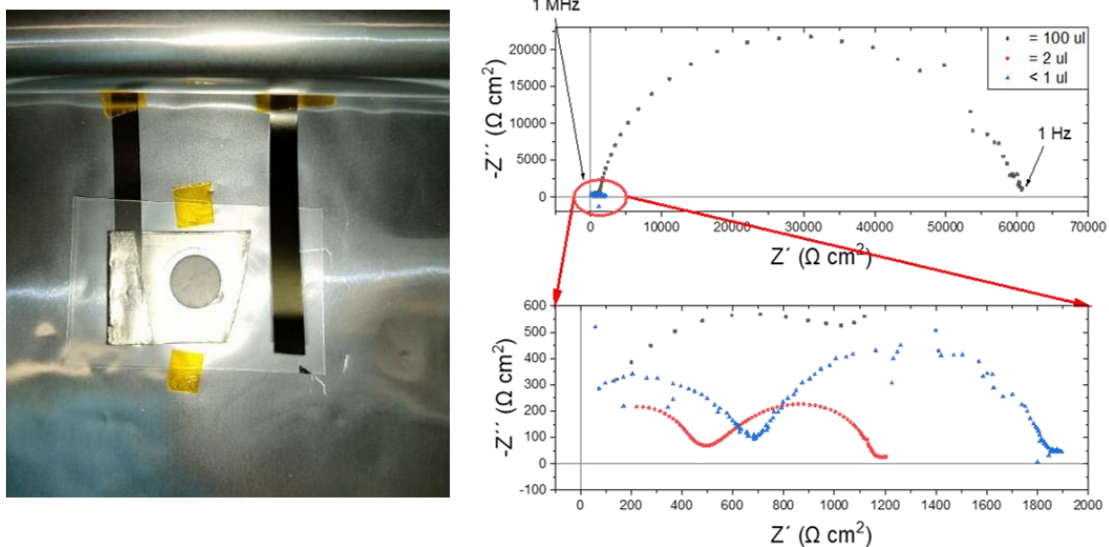


Abbildung 6 - Bild der symmetrischen Li/Li-Pouch-Zelle Einfluss der verschiedenen Mengen an ILE auf den Gesamtwiderstand.

Der Einfluss der Menge an ILE wurde durch potentiostatische Impedanzspektroskopie mit einer Spannungsamplitude von 10 mV in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz - 1 Hz untersucht. In den Spektren lassen sich zwei verschiedene Halbkreise unterscheiden, wie in **Abbildung 6** dargestellt. Der erste, bei den höchsten Frequenzen, steht im Zusammenhang mit dem intrinsischen Transport von Li-Ionen innerhalb des festen Elektrolytgerüsts. Die zweite, bei niedrigeren Frequenzen, hängt mit dem Widerstand an den Grenzflächen zusammen. Es ist zu erkennen, dass die Zelle mit dem höchsten ILE-Gehalt die höchste Gesamtimpedanz aufweist und dass die Grenzflächen den größten Beitrag dazu leisten. Wenn die Menge um 2 Größenordnungen reduziert wird, ist der Gesamtwiderstand niedriger als 2000 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ (blaue und rote Kurven). Wenn die Menge an ILE jedoch zu gering ist, entsteht ein inhomogener ionischer Kontakt zwischen dem Li-Metall und dem LLZO, was zu einem erhöhten Widerstand führt.

Der niedrigste Gesamtwiderstand wird durch die Verwendung von 2 μL ILE an jeder Schnittstelle erreicht. Daher wurde diese Menge an ILE für alle nachfolgenden Tests verwendet.

Diese symmetrische Zellkonfiguration wurde auch durch galvanostatische Zyklustests bei verschiedenen Strombelastungen charakterisiert, um die Stabilität der Plating- und Stripping-Prozesse zu bewerten (siehe **Abbildung 7a**). Bei einer Stromdichte von $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ werden 100 Zyklen erreicht, ohne dass ein Kurzschluss auftritt. Die anfängliche Überspannung der Zelle beträgt etwa 125 mV , stabilisiert sich aber nach 50 Stunden auf den niedrigsten Wert von etwa 105 mV . Die Spannungsprofile während des Zyklus sind völlig flach und es wird keine Dendritenbildung beobachtet. Dies deutet stark darauf hin, dass die ILE-Zwischenschicht an der Grenzfläche verbleibt und die Einzelionen-leitenden Eigenschaften des LLZO-Festkörperelektrolyten nicht verändert werden. Dies wird auch durch die Impedanzspektren bestätigt, die "vor" und "nach" dem Zyklus gesammelt wurden (**Abbildung 7b**). Es ist zu erkennen, dass der erste Halbkreis, der sich auf die intrinsischen Eigenschaften des SE bezieht, nach dem Zyklus unverändert bleibt. Der Widerstand des zweiten Halbkreises hingegen wird durch den Zyklustest beeinflusst. Nach 100 Zyklen hat sich der Widerstand um $500 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ verringert. Auch die Frequenz der Halbkreise ist etwas höher. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es bei niedriger Stromdichte möglich ist, eine lange Zyklusleistung ohne Kurzschlussphänomene aufgrund der Bildung von Dendriten im Festelektrolyten zu erreichen. Wenn der Strom jedoch auf $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$ erhöht wird, führt die Dendritenbildung bei etwa $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ schnell zu weichen Kurzschlüssen (siehe **Abbildung 7c**).

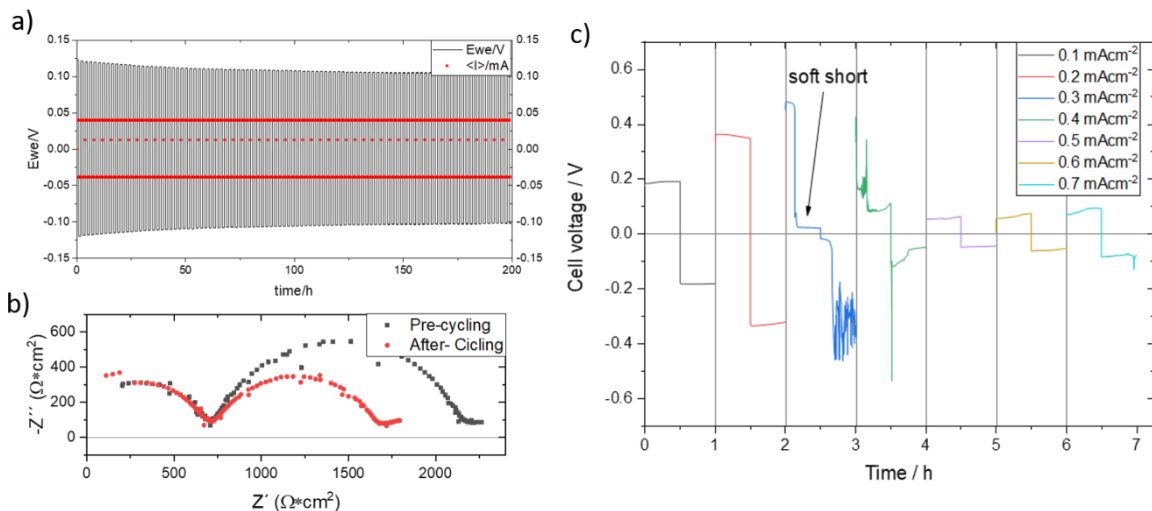


Abbildung 7 - a) Galvanischer Zyklus einer symmetrischen Li-Zelle bei $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. b) Impedanzspektren solcher Zellen vor und nach dem Zyklus. Galvanostatische Zyklustests bei steigenden Stromdichten, von $0,1$ bis $0,7 \text{ mA cm}^{-2}$.

Um die Eigenschaften der Li/ILE/SE-Grenzfläche besser zu verstehen, wurden temperaturabhängige Impedanzmessungen durchgeführt. Die T-Abhängigkeit wird getestet, indem zunächst eine Aufheizrampe und dann eine Abkühlrampe in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 90 °C mit Schritten von 10 °C angelegt wird. Mit steigender Temperatur nimmt der Gesamtwiderstand der Zelle deutlich ab (**Abbildung 8a**).

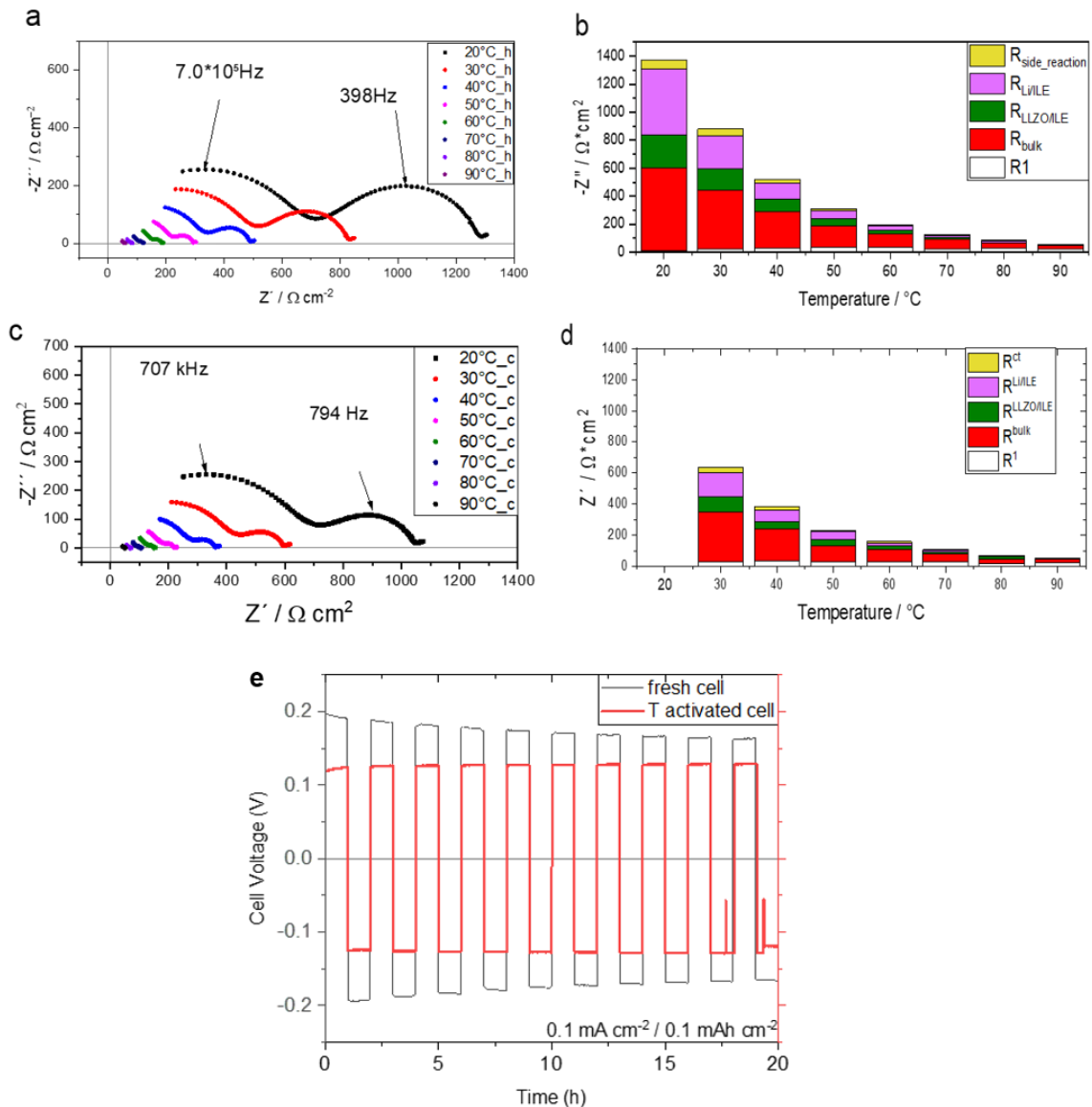


Abbildung 8 - a) EIS-Spektren im Heizrampenmodus einer symmetrischen Li-Zelle. b) Widerstandsbeiträge bei verschiedenen Temperaturen während des Heizens. c) EIS-Spektren im Kühlrampenmodus einer symmetrischen Li-Zelle. d) Widerstandsbeiträge bei verschiedenen Temperaturen während des Kühlens. e) Galvanostatische Zyklen einer symmetrischen Li-Zelle bei $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$: frische Zelle (schwarze Linie) und T-aktiviert (rote Linie).

In der Tat wird der niedrigste Wert von $<100 \text{ Ohm cm}^2$ bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Der zweite Halbkreis, der mit den Grenzflächen Li/ILE und ILE/LLZO verbunden ist, wird am stärksten von der Temperatur beeinflusst (**Abbildung 8b**). Bei Temperaturen über $50 \text{ }^\circ\text{C}$ trägt der SE-Widerstand (erster Halbkreis) am meisten zum Gesamtwiderstand bei, während der Grenzflächenwiderstand an Bedeutung verliert. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass wir in diesem Fall sehr dicke (etwa 1 mm) LLZO-Pellets verwendet haben und dass der Widerstand solcher SE-Schichten mit der Dicke skaliert und schließlich abnimmt, wenn in Zukunft dünnere Membranen hergestellt werden können. **Abbildung 8c** und **8d** zeigen das gleiche Verhalten während der Kühlrampe. Am Ende der Rampe ist der Gesamtwiderstand für jede Temperatur niedriger als der entsprechende Wert, der während der Heizrampe beobachtet wurde. Am wichtigsten ist jedoch, dass der größte Rückgang bei den Widerständen an den Grenzflächen (Li/ILE und LLZO/IL) zu beobachten ist, während der Beitrag des LLZO unverändert bleibt. Dieses Phänomen kann mehrere Gründe haben, wie z.B.: (i) die Erweichung von Li, (ii) die Rekonstruktion von SEI und (iii) das Fließen von ILE in der LLZO-Porosität aufgrund seiner geringeren Viskosität.

Am wichtigsten ist, dass der Grenzflächenwiderstand (d.h. die Summe von Li/ILE und ILE/LLZO) 255 und 120 Ohm cm^2 bei 30°C bzw. 40°C beträgt. Diese Werte, die sich auf die gesamte Zelle beziehen, müssen durch zwei geteilt werden, um den Widerstand der einzelnen Grenzfläche zu erhalten (diese sind die wichtigsten Parameter, denn in der endgültigen Batterie haben wir nur eine Anodengrenzfläche, nicht zwei). Daher beträgt der Widerstand für die einzelne Li/ILE/LLZO-Schnittstelle 127 und 60 Ohm cm^2 bei 30°C bzw. 40°C . Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass das Meilensteinkriterium erfolgreich erfüllt wird (*M1.1: Grenzfläche $R \leq 150 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$. keine Dendriten (@100 Zyklen) für 1 mm dicke gepresste und gesinterte Pellets*). Der reduzierte Grenzflächenwiderstand nach dem thermischen Aktivierungsschritt spiegelt sich auch in einer geringeren Überspannung der Zelle während der Stripping/Plating-Tests wider, wie in **Abbildung 8e** deutlich zu sehen ist.

Die Rolle der Zusatzstoffe

Mit dem Ziel, die Eigenschaften der Li/LLZO-Grenzfläche weiter zu verbessern, wurde auch ein Additiv mit der ILE-Zwischenschicht verwendet, um die SEI-Stabilität zu verbessern und die Zyklenleistung des Systems zu erhöhen. Es wurde Fluorethylencarbonat (FEC) verwendet und die Leistung der Zelle wurde bei verschiedenen Temperaturen bewertet (**Abbildung 9**). Aus der Literatur geht hervor, dass die Zersetzung von FEC eine große Menge an Fluor-Ionen liefert, die eine stabile F-basierte SEI auf Li bilden können. Leider haben die Stripping/Plating-Tests gezeigt, dass die Zelle mit FEC-angereicherter ILE eine höhere Überspannung aufweist als die additivfreie ILE. Dies deutet darauf hin, dass der Grenzflächenwiderstand wahrscheinlich aufgrund der SEI-Schicht oder der Inkompatibilität des Additivs mit dem LLZO-Festelektrolyten höher ist. **Abbildung 2** zeigt die langfristige Zyklenleistung bei 20 und $40 \text{ }^\circ\text{C}$ für die Zellen ohne und mit FEC. Das Spannungsprofil des Systems mit FEC-Zusatz (**Abbildung 9a**) zeigt mehrere weiche Kurzschlüsse, aber die Zellen laufen

trotzdem weiter. Dieses Verhalten wird bei höheren Temperaturen nicht beobachtet (**Abbildung 9b**). Allerdings leidet die Zelle mit FEC unter einem schnelleren Kurzschluss, während die Zelle ohne FEC 2000 Stunden lang betrieben werden kann. Es scheint, dass die Zugabe von FEC auch zu einem kontinuierlich steigenden Grenzflächenwiderstand führt, der die Überspannung wachsen lässt. Dies könnte nicht nur auf die dickere und widerstandsfähigere SEI-Schicht zurückzuführen sein, sondern auch auf Reaktivitätsprobleme zwischen FEC und LLZO.

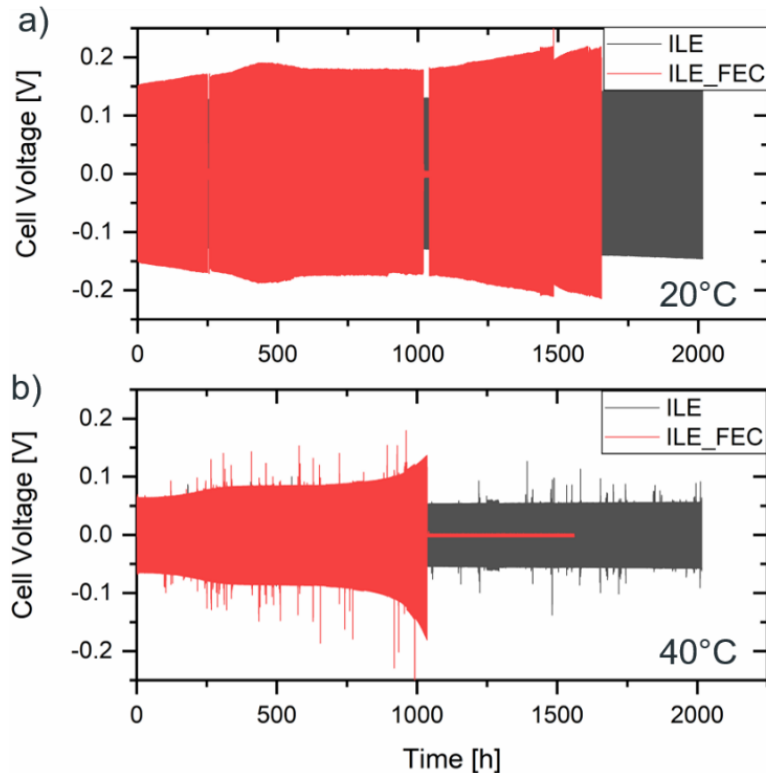


Abbildung 9: *Spannungsprofil beim Plating/Stripping von Li/ILE/LLZO/ILE/Li und Li/ILE-FEC/LLZO/ILE-FEC/Li Zellen bei verschiedenen Temperaturen (a) 20°C und (b) 40°C bei 0,05 mA cm⁻².*

AP 1.2 - Elektrochemische Abscheidung von Lithium auf Kupfer, Nickel

Eine homogene elektrochemische 2D Li-Abscheidung auf Cu oder Ni als Voraussetzung für die „Li-freie“ Anode erfolgt durch Modifikation der Stromdichten und Verwendung von homogenisierenden Zwischenschichten (anorganisch, polymer oder carbon)

Verantwortlich: HIU, PJ: 1,3

Kollektormaterialzulieferung: Wickeder

Ziele Homogene Li-Abscheidung mit einer Effizienz von $\geq 99,8\%$

Meilensteine: Effizienz $\geq 95\%$

Li-Abscheidung auf verschiedenen Metallen

Der Prozess des Li Plating auf dem Anodenstromkollektor wurde mit einem Batch von Folien untersucht, die vom Projektpartner Wickeder Westfalenstahl zur Verfügung gestellt wurden. Die gelieferten Materialien waren Kupfer, Nickel und eine bipolare Aluminium-Kupfer-Folie. Die Tests an den Stromkollektoren wurden in einer Knopfzellenkonfiguration mit einem üblicherweise verwendeten Glasfaserseparator (GF/A) durchgeführt, der mit ILE (d.h. 0,8 Pyr₁₄FSI - 0,2 LiTFSI) als Elektrolyt benetzt war. In der ersten Phase wurde kein fester LLZO-Elektrolyt verwendet. Die Zellen wurden in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration mit einer Lithiumscheibe (14 mm Durchmesser) als Gegenelektrode und einer Stromabnehmerscheibe (12 mm Durchmesser) als Arbeitselektrode aufgebaut (siehe Abbildung 8). Bei diesen Tests wurde eine Stromdichte von 0,1 mA cm⁻² angelegt, um das Plating und Stripping von Li zu induzieren. Während des Plating-Schrittes (1h) war die Kapazität auf 0,1 mAh cm⁻² begrenzt. Während des Strippens wurde die Abschaltspannung auf 0,5 gesetzt. Auf diese Weise konnte der coulombsche Wirkungsgrad des Prozesses bestimmt werden. Beim ersten Plating-Prozess (Abbildung 10) unterscheiden sich die Spannungsprofile nicht sehr stark, obwohl für den Cu-Stromabnehmer eine geringere Keimbildungsüberspannung zu beobachten ist (8 mV).

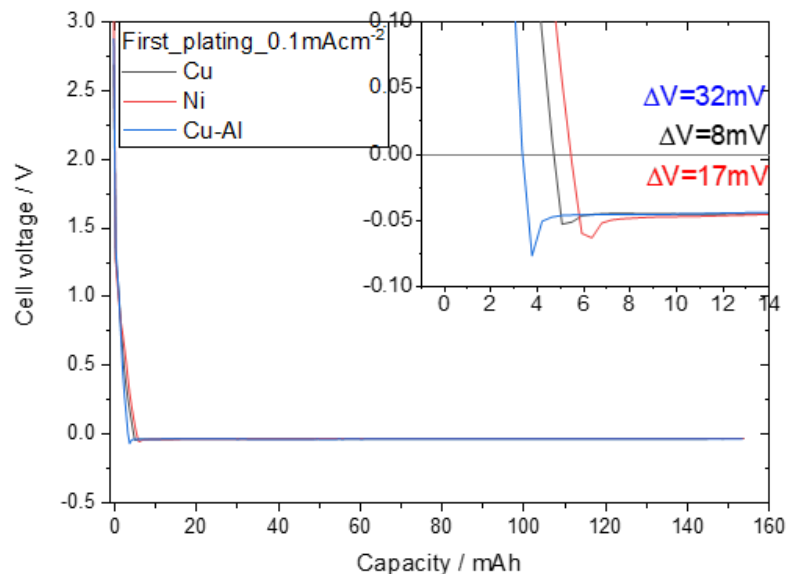


Abbildung 10 - Spannungsprofile für die erste Li Plating auf verschiedenen Stromsammlern: Cu (schwarze Linie), Ni (rote Linie) und bipolar Al/Cu (blaue Linie).

Die drei Zellen wurden 100 Zyklen lang getestet, um die Entwicklung der Spannungsprofile, der Polarisation und vor allem des coulombschen Effizienzgrads zu untersuchen. Wie in **Abbildung 11** zu sehen ist, erreichte der coulombsche Wirkungsgrad des Kupferstromabnehmers in beiden Fällen während der ersten 30 Zyklen Werte über 95% und erfüllte damit das Meilensteinkriterium (M1.2: Li-Abscheidung mit ei-

nem Effizienzgrad $\geq 95\%$). Im Gegensatz dazu erscheint der coulombsche Wirkungsgrad des Li Plating/Stripping auf Ni und insbesondere auf der bipolaren Al/Cu-Schicht relativ gering (ca. 80%). Es ist jedoch zu beachten, dass bei einer solchen Zellkonfiguration ein großer Überschuss an ILE auf die Al-Seite des Stromkollektors eindringen kann, was zu einer Legierungsbildung führt. Dies kann die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften des Stromkollektors verschlechtern und für den geringen coulombschen Wirkungsgrad verantwortlich sein. Obwohl die Meilensteinkriterien erfüllt sind, reicht der coulombsche Wirkungsgrad von 95% nicht aus, um eine lange Lebensdauer einer vollen Zelle ohne Li-Überschuss zu gewährleisten. Strategien zur Steigerung des Effizienzgrades auf über 99,5% sind sicherlich erforderlich.

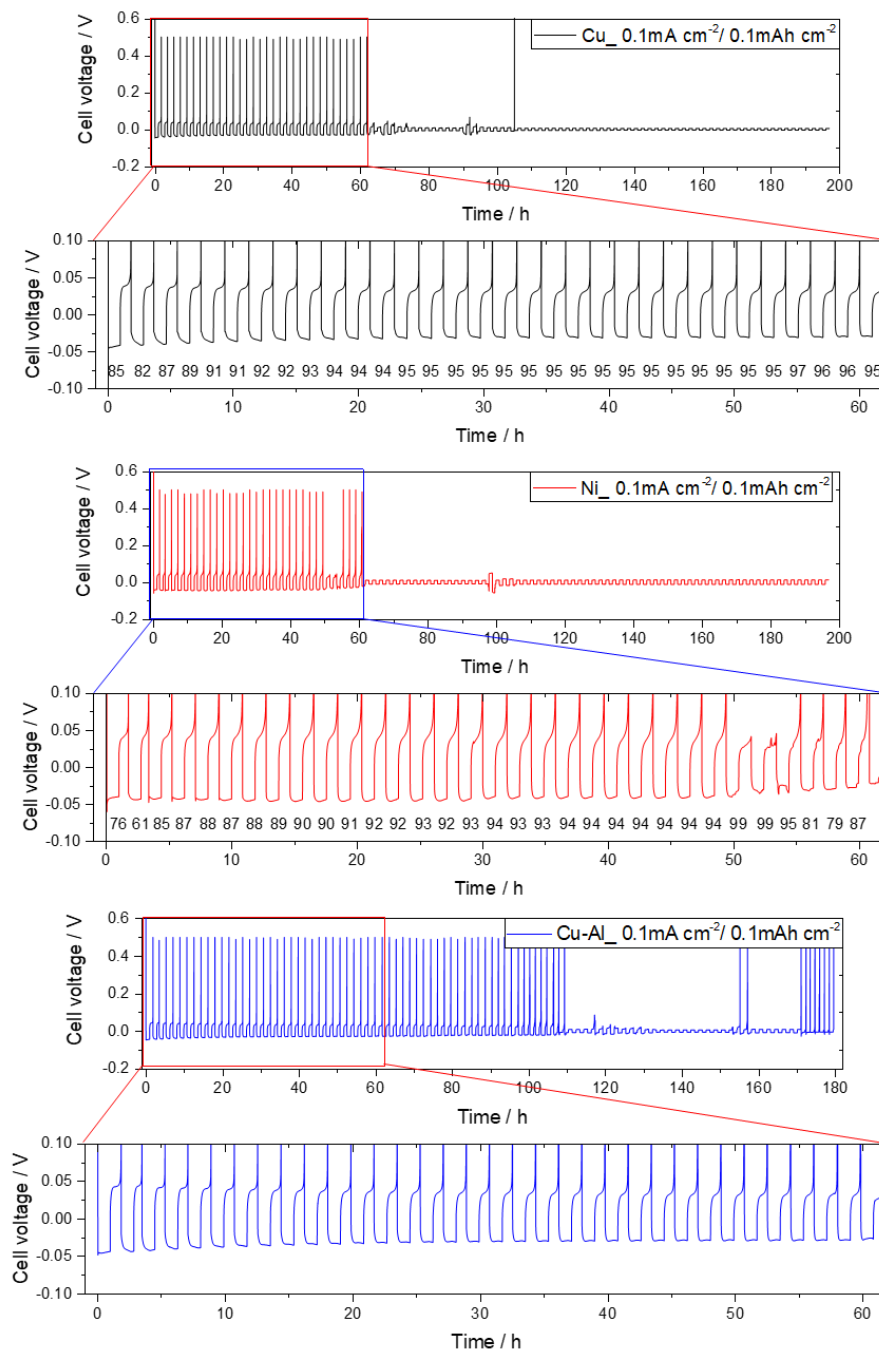


Abbildung 11 - Spannungsprofile von asymmetrischen CC/Li-Zellen während Lithium Plating/Stripping-Tests auf verschiedenen Stromabnehmern (CC) bei 20 °C: Cu (schwarze Linie); Ni (rote Linie); bipolar Al/Cu (blaue Linie).

Li-Reservoir und Keimbildungsschicht auf Kohlenstoffbasis

Um den Effizienzgrad des Plating/Abziehens auf Cu zu erhöhen, haben wir versucht, während des ersten Zyklus einen Überschuss an Lithium zu plattieren, um ein Lithiumreservoir zu schaffen, das genutzt werden kann, um eine stabilere Festelektrolyt-Grenzfläche (SEI) ohne weitere Zersetzung des Elektrolyten zu erhalten. Während des ersten Zyklus wird eine Flächenkapazität von 1 mAh cm^{-2} plattiert/abgezogen, während im folgenden Zyklus nur noch $0,1 \text{ mAh cm}^{-2}$ zirkulieren. Die vorläufige Bildung einiger Lithiumablagerungen scheint die Anzahl der erreichbaren Zyklen zu verdoppeln. Es wurde jedoch der gleiche kolumbische Effizienzgrad (etwas mehr als 95%) beobachtet. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass der Ansatz die Reversibilität der Prozesse nicht erhöht, sondern lediglich ein Li-Reservoir schafft, das die Zyklusdauer verlängern kann (siehe **Abbildung 12**).

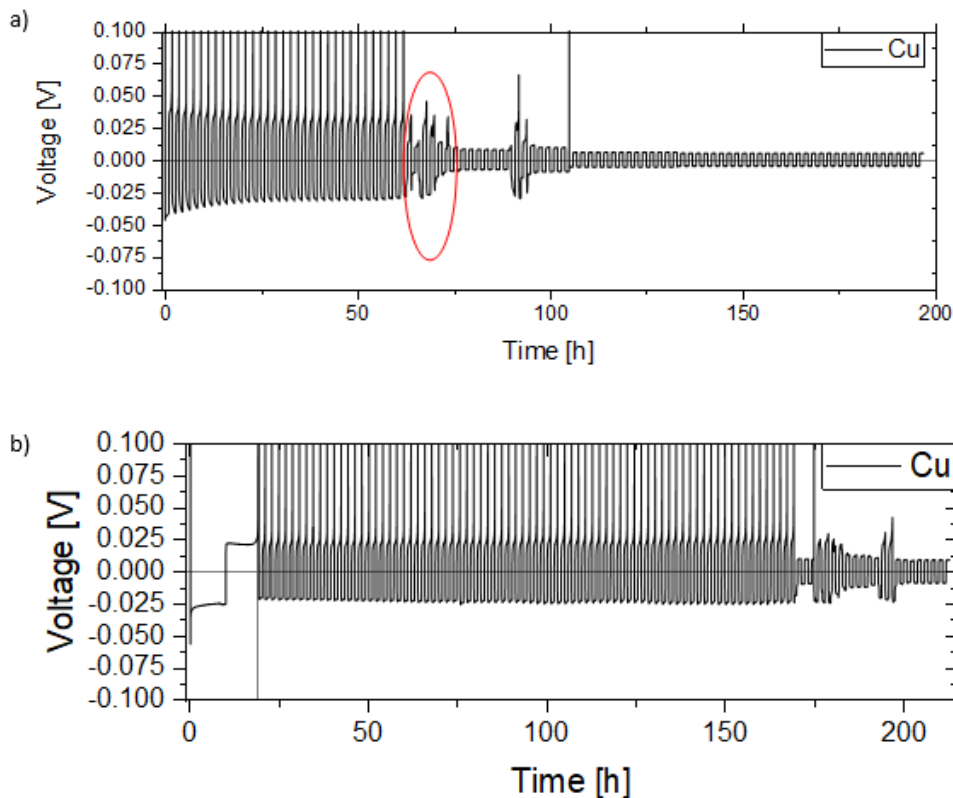


Abbildung 12 - Plating und Stripping auf Cu unter Verwendung von zwei verschiedenen Protokollen mit ionischem Flüssigelektrolyt (ILE): a) ohne Li-Reservoir: $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ und $0,1 \text{ mAh cm}^{-2}$; b) mit Li-Reservoir: 1. Zyklus bei $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ und 1 mAh cm^{-2} , weitere Zyklen mit $0,1 \text{ mAh cm}^{-2}$. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eine weitere Strategie, die verfolgt wurde, um den Effizienzgrad der Lithiumabscheidung/-abstreifung zu verbessern, war die Anwendung einer dreidimensionalen Kohlenstoffmatrix auf dem Stromkollektor. Auf diese Weise konnte eine effektiv niedrigere Stromdichte und damit eine homogenere und kompaktere Lithiumabscheidung

erwartet werden. Eine Schicht aus Kohlenstoffnanopartikeln wurde auf den Cu-Stromabnehmer gegossen, nachdem die Oberflächenoxidschicht mit Ethanol gereinigt worden war. Ein Verhältnis von 8:2 von Kohlenstoff (SuperC45):Bindemittel (CMC) wurde verwendet, um einen wässrigen Slurry zu erhalten. Das wässrige Bindemittel, Carboxymethylcellulose, wird über Nacht in Wasser aufgelöst. Dann wird die Kohle zu der wässrigen Bindemittellösung gegeben und 20 Minuten lang in einem Thinky-Mixer gemischt. Schließlich wird die Slurry auf die Kupferfolie gegossen und über Nacht im Ofen bei 80°C getrocknet (siehe **Abbildung 13a**).

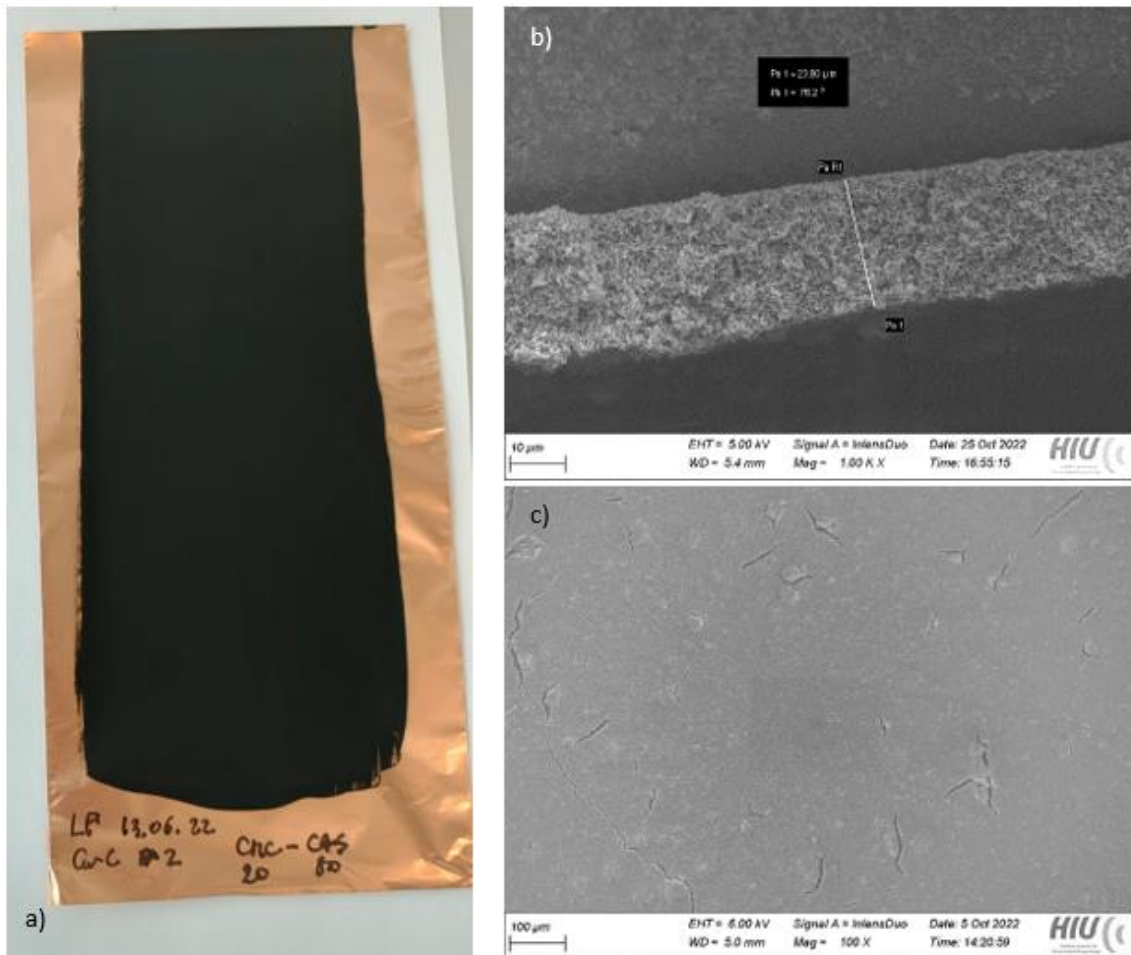


Abbildung 13 - a) Links ein Bild der mit C45 und CMC beschichteten Kupferfolie (Cu@C). B) Querschnitt der Kohlenstoffschicht auf Cu. c) Oberfläche der Kohlenstoffschicht auf dem Kupferstromabnehmer.

Die Morphologie und die Dicke der Beschichtung werden mit dem SEM-Mikroskop beurteilt, wie in **Abbildung 13b & 13c** gezeigt. Auf den Bildern ist die Morphologie makroskopisch flach, aber mikroskopisch rau, was auf die Nanogröße des Kohlenstoffs zurückzuführen ist. Entlang der Oberfläche gibt es mehrere Risse, die auf die Verdunstung des Lösungsmittels zurückzuführen sind. Die Dicke der Beschichtung ist über die gesamte Oberfläche homogen und beträgt ca. 20 µm, obwohl sie sicherlich optimiert/verringert werden könnte.

Zunächst wurde das neue C-beschichtete Cu (Cu@C) in flüssiger Konfiguration in einer Knopfzelle mit ionischem Flüssigelektrolyt, 80 Gew.-% Pyr14FSI und 20 Gew.-% LiTFSI (ILE) und Glasfaser GFA als Separator untersucht. In **Abbildung 14a &**

14b wird die Leistung von reinem und beschichtetem Kupfer verglichen. Es ist klar, dass der Beginn des Li Plating Prozesses bei Cu@C anders ist als bei reinem Cu. Tatsächlich kann in diesem Fall eine Kohlenstoffschicht die SEI-Bildung fördern und über den Einlagerungsmechanismus zur Li-Speicherung beitragen. Nach der anfänglichen Einlagerung von Lithium in die Kohlenstoffdomänen kommt es zu einem Spannungsabfall aufgrund des Keimbildungsüberpotentials. Dieses Überpotential ist jedoch eindeutig nicht so hoch wie bei reinem Cu. Die Form des Potenzialprofils kann sowohl auf die Keimbildung von metallischem Li als auch auf die Interkalation von Lithionen in die Kohlenstoffdomänen zurückgeführt werden. Was die Reversibilität des Plating-Prozesses betrifft, so ist die Lebensdauer von Cu@C mit mehr als 100 Zyklen und einem höheren Effizienzgrad im Vergleich zu reinem Cu verbessert, wie in Abbildung 9c zu sehen ist. Zuvor wurde mit reinem Kupfer ein durchschnittlicher coulombscher Wirkungsgrad von 95% erreicht, während mit Cu@C eine Verbesserung von 3% erzielt wurde, was einem coulombschen Wirkungsgrad von 98% entspricht. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kohlenstoffschicht zu einer erhöhten Reversibilität führen könnte.

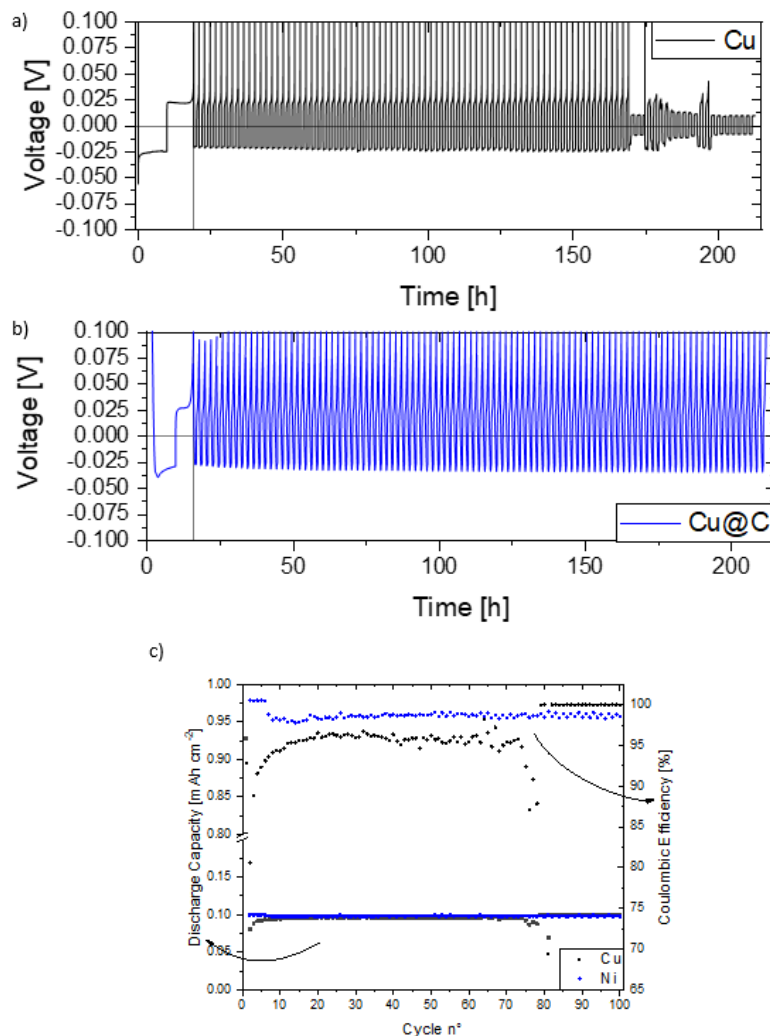


Abbildung 14 - a) Plating/Stripping auf Kupfer bei $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. b) Plating/Stripping auf kohlenstoffbeschichtetem Kupfer bei $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. c) Entladekapazität und coulombscher Wirkungsgrad bei 20°C mit flüssigem Elektrolyt.

Einfluss der Testbedingungen: Stromdichte, Druck und Zellkonfiguration

Der Prozess des Li Plating auf dem Stromkollektor wird auch durch die Art des verwendeten Elektrolyten stark beeinflusst. Der nächste Schritt war die Untersuchung des Li Plating-Prozesses in asymmetrischen Quasi-Festkörperzellen aus Cu/ILE/LLZO/ILE/Li. Zunächst einmal musste aufgrund der langsameren Li-Diffusion im LLZO-Pellet im Vergleich zum flüssigen Elektrolyten die angelegte Stromdichte reduziert werden, um einen Zyklus zu ermöglichen. +Trotz der Verwendung einer ILE-Zwischenschicht zur Verbesserung des physikalischen Kontakts zwischen den beiden festen Grenzflächen der Pellets und zur Homogenisierung des Li-Ionenflusses entlang der Oberfläche war eine Stromdichte von $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ definitiv zu hoch. Wie in **Abbildung 15** zu sehen ist, wird nach dem Plating einer bestimmten Kapazität ein Kurzschluss beobachtet, was darauf hindeutet, dass eine inhomogene dendritische Abscheidung stattfindet. Aufgrund dieser Ergebnisse haben wir beschlossen, die Stromdichte auf $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ zu reduzieren.

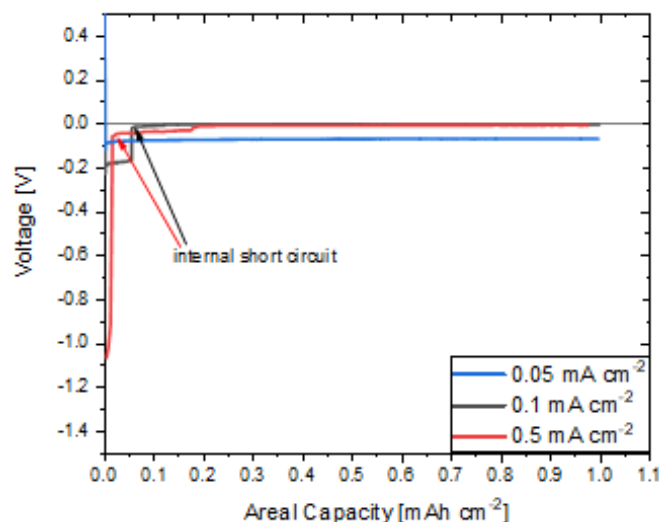


Abbildung 15 - Begrenzte Stromdichten für das erste Plating.

Um sich auf die Cu/ILE/LLZO-Zwischenphasen zu konzentrieren, wird eine Zelle mit $2 \mu\text{l}$ ILE-Schicht auf beiden Seiten des LLZO-Pellets aufgetragen, nachdem der Festelektrolyt mit verschiedenen Sandpapierqualitäten (300 zur Reduzierung der Dicke und 2400 zur Glättung der Oberfläche) poliert wurde. Wie in **Abbildung 16** zu sehen ist, wird die OCV der Cu/ILE/LLZO/ILE/Li-Zelle 20 Stunden lang überwacht, bis sie einen stabilen Wert von etwa 2,4 V erreicht, bevor die Zyklen durchgeführt werden. Die ersten 15 Zyklen werden mit einer Stromdichte von $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ durchgeführt. Während des ersten Zyklus wird eine Flächenkapazität von 1 mAh cm^{-2} plattiert und dann abgestreift, um einen hohen Effizienzgrad der SEI-Bildung zu erreichen. Die weiteren Zyklen werden durchgeführt, um eine Flächenkapazität von $0,1 \text{ mAh cm}^{-2}$ zu erreichen. Nach diesen Zyklen wird die Stromdichte wieder auf $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ erhöht, aber es sind nur 9 Zyklen möglich, bevor ein interner Kurzschluss beobachtet wird.

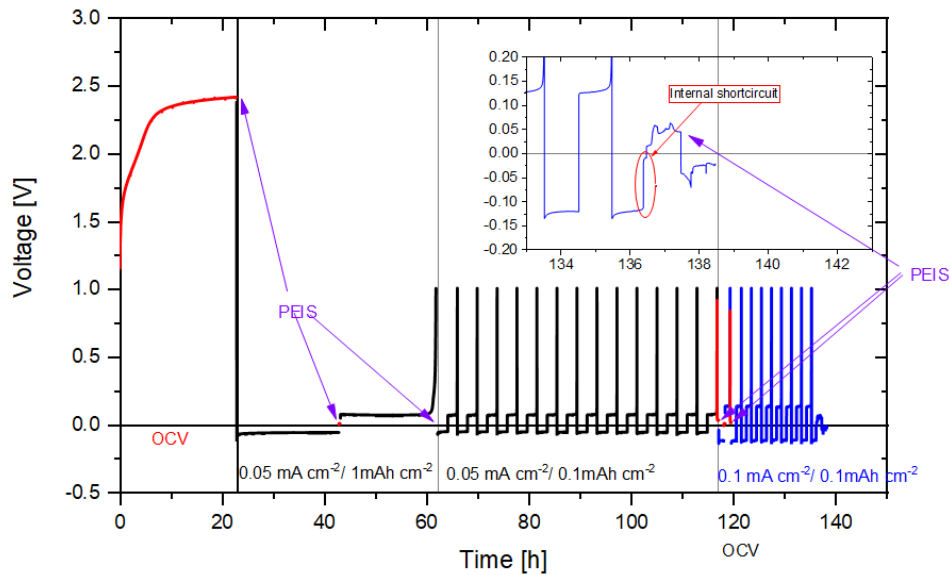


Abbildung 16 - Li Plating/Stripping in einer asymmetrischen Cu/ILE/LLZO/ILE/Li Zelle bei 20°C.

Was die Reversibilität des Prozesses betrifft, so zeigt **Abbildung 17a** einen hohen coulombschen Wirkungsgrad bei den Lade-Entlade-Zyklen. Tatsächlich liegt der coulombsche Wirkungsgrad nach den ersten 3 Zyklen durchgängig über 95% und erreicht damit auch in dieser Konfiguration mit LLZO Festelektrolyt wieder den Zielwert von AP.1.2. Interessant sind auch die Impedanzspektren, die vor (OCV) und nach dem ersten Plating aufgenommen wurden (**Abbildung 17b**). Anhand der Spektren lässt sich leicht erkennen, wie das blockierende Verhalten der Cu-Elektrode verschwindet und sich ein sehr niedriger Grenzflächenwiderstand einstellt. Dies stimmt mit dem abgeschiedenen Li-Metall-Reservoir überein. Nach dem ersten Strippen steigt dieser Widerstand an, aber die Zelle zyklert weiter und das quasi blockierende Verhalten von Cu wird wieder beobachtet, was beweist, dass das meiste Li aus dem Cu-Stromabnehmer entfernt wurde. Nach dem 25^{ten} Zyklus kommt es leider zu einem internen Kurzschluss.

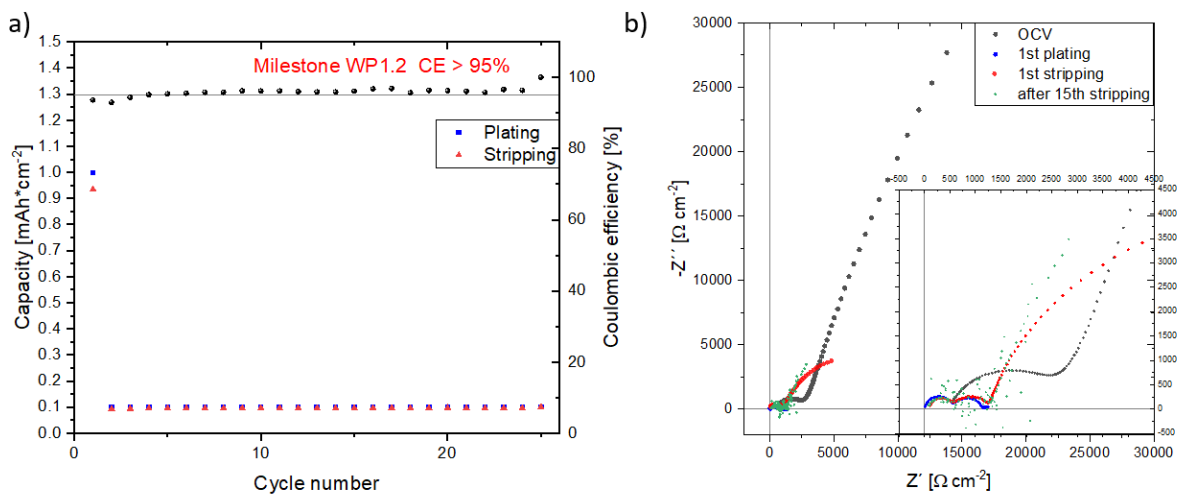


Abbildung 17 - a) Kapazität und coulombscher Wirkungsgrad einer Cu/ILE/LLZO/ILE/Li-Zelle während des Plating/Strippings. b) Impedanzspektren der gleichen Zelle nach 15 Minuten Ruhezeit bei 20°C in verschiedenen Zyklusphasen.

Da der Li-Plating/Stripping-Prozess in festen/quasi-festen Zellen in hohem Maße von der Höhe des auf die Zelle ausgeübten Drucks beeinflusst werden kann, wurde die Cu/ILE/LLZO/ILE/Li-Konfiguration auch in zwei verschiedenen Zellentypen getestet: einer Pouch-Zelle und einer Swagelok-Zelle (**Abbildung 18**). Die Messungen zeigen, dass die Pouch-Zelle, bei der der einzige Druck durch das Vakuum ausgeübt wird, im Vergleich zur Swagelok-Zelle ein geringeres Überpotential aufweist. In diesem Fall beträgt die Anzahl der erreichbaren Zyklen etwa 15, mit einer Überspannung von 60 mV bei einer Stromdichte von $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$. Bei der Swagelok-Zelle wurde unter den gleichen Bedingungen eine Überspannung von etwa 150 mV gemessen. In diesem Fall wird die Anzahl der Zyklen auf fünf reduziert, bevor ein Kurzschluss auftritt (**Abbildung 18a**).

Die Impedanzspektren für die beiden verschiedenen Zellen wurden ebenfalls aufgezeichnet, um den Widerstand vor und nach dem ersten Plating zu bewerten (**Abbildung 18b**). In beiden Fällen zeigen die frischen Zellen einen Halbkreis bei hoher Frequenz, der mit dem LLZO-Pellet zusammenhängt, und einen weiteren Halbkreis, der mit dem Grenzflächenwiderstand zusammenhängt. Im Fall der asymmetrischen Zelle ist das blockierende Verhalten der Kupferelektrode bei niedriger Frequenz zu erkennen. Nach dem ersten Plating wurde das Blockierverhalten der Elektrode bei niedrigen Frequenzen durch das auf Cu abgeschiedene Lithium vernachlässigbar. Es ist auch zu erkennen, dass der Grenzflächenwiderstand im Fall der Swagelok-Zelle etwas höher ist. Dies erklärt die beobachtete höhere Überspannung und deutet darauf hin, dass ein übermäßiger Druck die Verteilung von ILE an der Grenzfläche negativ beeinflussen kann.

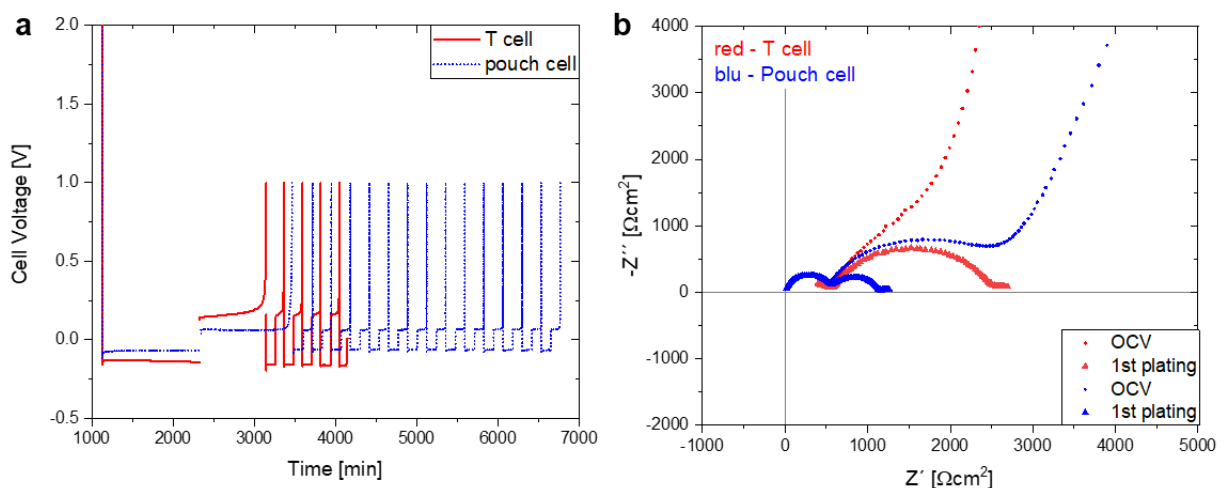


Abbildung 18 - a) Li-Plating/Stripping auf Kupferfolie und b) Nyquist-Diagramme in Pouch- und Swagelok-Zelle bei Raumtemperatur in einer Cu/ILE/LLZO/ILE/Li-Konfiguration.

Post-mortem-Analyse der Schnittstellen und Versagensmechanismen

Eine Post-Mortem-Analyse der Zellen wurde ebenfalls nach dem Kurzschluss durchgeführt. In beiden Fällen wurden die Eigenschaften des auf dem Kupfer abgeschiedenen Lithiums und die Morphologie des LLZO-Pellets untersucht (**Abbildung 19**). Zunächst einmal lässt sich je nach Zellkonfiguration eine unterschiedliche Lithium-Morphologie beobachten. Die Li-Ablagerungen in der Pouch-Zelle sehen sehr homogen aus, aber im Falle der Swagelok-Zelle ist das Lithium sehr dendritisch und es wird keine flache Ablagerung beobachtet. Die Morphologie des auf dem LLZO-Pellet verbleibenden Lithiums wird auch durch die Zellstruktur beeinflusst. Im Fall der Pouch-Zelle sind zwei verschiedene Formen von Lithium zu sehen: Inseln und Whisker. Im Falle der Swagelok-Zelle sind nur Inseln zu sehen. Am interessantesten ist, dass diese Ablagerungen eine konzentrische Ausrichtung von der Mitte der Probe zum Randbereich aufweisen. Diese Ausrichtung kann auf den Druck zurückgeführt werden, der während des Schließens der Zelle ausgeübt wird und zu einer ungleichmäßigen Verteilung der ILE an der Grenzfläche führt.

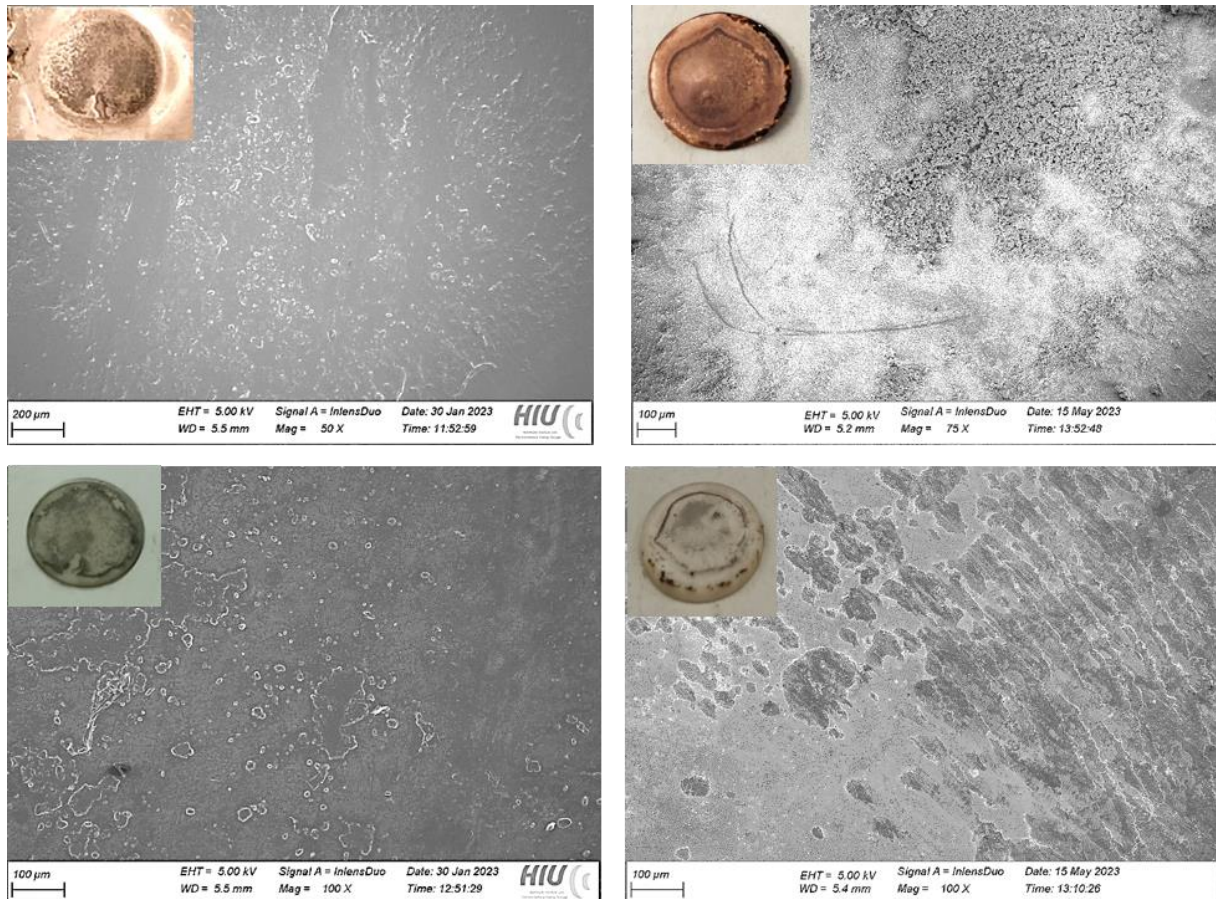


Abbildung 19 - REM-Bilder von (oben) Li-Ablagerungen auf dem Cu-Stromkollektor und (unten) dem LLZO-Pellet, das dem Cu gegenüberliegt. Vergleich zwischen den in der Pouch-Zelle (links) und der Swagelok-Zelle (rechts) getesteten Proben. Alle Tests wurden bei 20°C in der Konfiguration Cu/ILE/LLZO/ILE/Li durchgeführt.

Um eine mögliche Inkompatibilität zwischen ILE und LLZO zu identifizieren, wurden Oberflächen-XPS-Analysen an Komponenten des asymmetrischen Cu/ILE/LLZO/ILE/Li-Systems durchgeführt, um zu verstehen, welche Produkte sich nach dem Zyklus auf der LLZO-Oberfläche bilden. Die XPS-Spektren wurden aufgezeichnet, um die Natur der chemischen Verbindungen auf den beiden Seiten des LLZO (Li oder Cu zugewandt) zu verstehen. **Abbildung 20** zeigt die Spektren von N1s (a), C1s (b), F1s (c) und Li1s (d).

Die Spektren zeigen, dass LiF auf beiden Seiten des LLZO weit verteilt ist, sowohl auf der Seite in Kontakt mit Li als auch auf der Seite in Kontakt mit Cu (F1s-Region). Es ist klar, dass sich durch die Zersetzung der ILE eine dicke LiF-haltige SEI-Schicht gebildet hat. In der N1s-Region ist eine geringere Intensität des Peaks für das Pyrrolidinium-Ion zu erkennen. Im Gegensatz zur Li-Oberfläche zeigt die Cu-Oberfläche keine signifikante Zersetzung der ionischen Flüssigkeit. Dies ist deutlich in der C1s-Region zu sehen, wo -CH und -CF₃ Komponenten in den Spektren zu finden sind. Das Cu-LLZO zeigt das Vorhandensein einer LiF-Schicht, aber auch das Vorhandensein einer Li₂O-Schicht, die mit der Lithiierung der nativen CuO/Cu₂O-Schicht des Cu in Verbindung gebracht werden kann. Obwohl die Pellets vor dem Zusammenbau der Zellen poliert wurden, ist Li₂CO₃ auf beiden Seiten des LLZO zu erkennen, was auf die hohe Reaktivität von LLZO mit CO₂ in der trockenen Raumluft zurückzuführen ist.

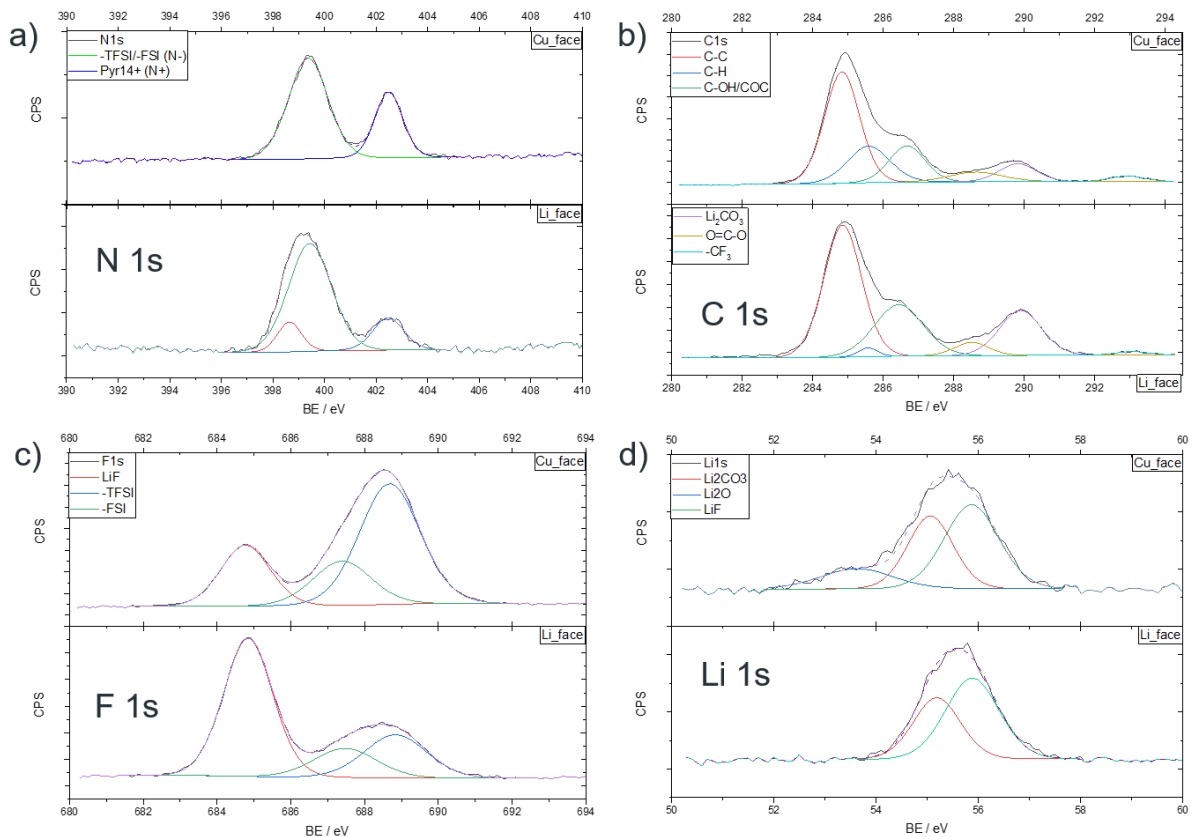


Abbildung 20: XPS-Spektren von LLZO-Oberflächen für (a) N1s, (b) C1s, (c) F1s und (d) Li1s.

AP 1.3 - Entwicklung von Kathoden mit ionischen Flüssigkeiten und hybriden (flüssigen - festen) Elektrolyten

Kathoden mit Hochvolt-Aktivmaterialien (NCM 622; später NCM 111) und A - Ionic Liquids (z.B. 0.2LiTFSI – 0.8Pyr14FSI)

B - Ionic Liquids und FE (LATP, LLZO) mit Materialmodifikation (IL-Kompat.)

Verantwortlich: HIU, PJ 1,25, SCHOTT für FE, PJ 1

Kollektormaterialzulieferung: Wickeder

Ziele Kapazitätsdichte $\geq 500 \text{ mAh/cm}^3$ bei Ladespannung $\leq 4.2 \text{ V}$,
Mittlere Entladespannung $\geq 3.8 \text{ V}$

Meilensteine: Kapazitätsdichte $\geq 450 \text{ mAh/cm}^3$ bei Ladespannung $\leq 4.2 \text{ V}$
Mittlere Entladespannung $\geq 3.7 \text{ V}$

Elektrochemische Bewertung der Leistung von Li/LLZO/NMC-Zellen mit ILE als Zwischenschicht

Der erste Schritt zur Implementierung des Elektrolyten in die Kathode war die Untersuchung der Kontaktwiderstände zwischen Li und $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) Festkörperelektrolyt (SSE) sowie NMC622 und LLZO SSE mit ionischem Flüssigelektrolyt (ILE) als Zwischenschicht. Dies wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie in symmetrischen Zellen durchgeführt (siehe **Abbildung 21**). **Abbildung 21a** zeigt das EIS-Spektrum einer Li/ILE/LLZO/ILE/Li-Zelle. Die Zelle hatte eine Gesamtimpedanz von über 2800Ω . Der hohe Impedanzwert weist auf einen schlechten Ionen-transport zwischen Li und SSE (Festkörperelektrolyt) hin. Bei der NMC622/ILE/LLZO/ILE/NMC622-Zelle (**Abbildung 21b**) ist die Grenzflächenimpedanz zwischen NMC622 und SSE aus dem Spektrum schwer zu erkennen. Die Impedanz von SSE konnte jedoch gut identifiziert werden und beträgt 650Ω , was mit dem zuvor beobachteten Wert übereinstimmt. **Abbildung 21c** zeigt das EIS-Spektrum der Li/ILE/LLZO/ILE/NMC622-Zelle. Die Gesamtimpedanz der Zelle beträgt etwa 2500Ω , einschließlich des SSE-Widerstands von $\sim 650 \Omega$ und des Li/SSE-Grenzflächenwiderstands von 1100Ω . Wenn wir davon ausgehen, dass der verbleibende Widerstand auf die NMC622/SSE-Grenzfläche zurückzuführen ist, würde dies $\sim 750 \Omega$ ausmachen. Die galvanostatische Lade-/Entladeleistung der Li/ILE/LLZO/ILE/NMC-Zellen wurde dann bewertet. Detaillierte Informationen über die Zelle sind in **Tabelle 1** aufgeführt.

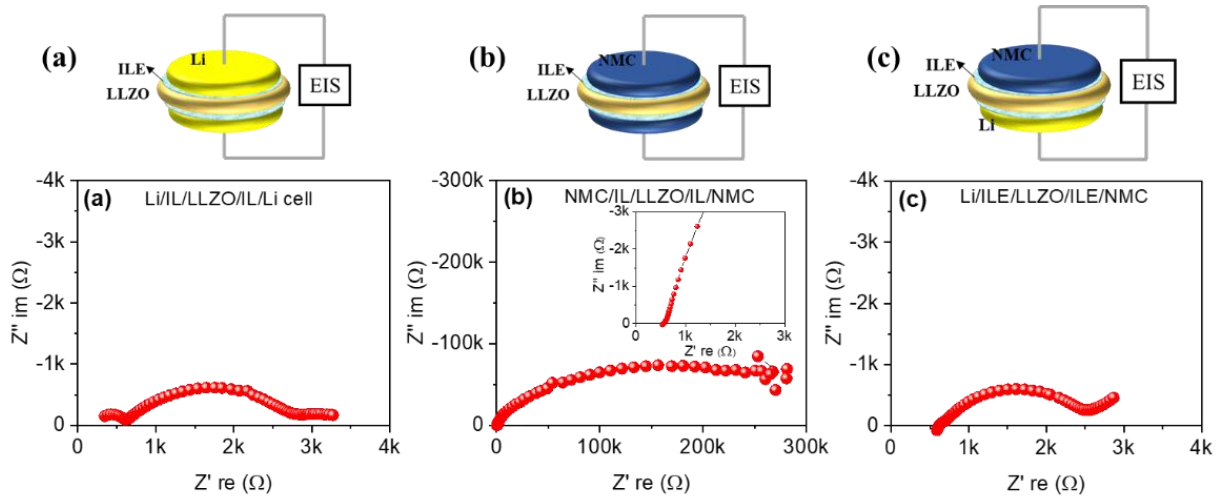


Abbildung 21 - Untersuchung der Grenzflächenimpedanz zwischen Li-Anode, NMC622-Kathode, ILE und LLZO.

Tabelle 1 Die wichtigsten Parameter der Li/LLZO/NMC-Zelle

Anode	SSE	Randphase	Kathode	Testverfahren
Li	LLZO	ILE	NMC622	
10 mm Durchmesser 500 µm Dicke	10 mm Durchmesser 1,2 mm Dicke	2 µl für Li/LLZO, 5 µl für NMC622/LLZO	7 mm Durchmesser, 31 µm Dicke, 8,57 mg cm ⁻²	3 ~ 4,2 V, 0,05 C (1,87 mA cm ⁻²) für 2 Zyklen und 0,2 C für die restlichen Zyklen, 20 C

Die Lade-/Entladekurven der Li/ILE/LLZO/ILE/NMC-Zellen sind in **Abbildung 22a** dargestellt. Im ersten Zyklus konnte die Zelle eine Ladekapazität von 157 mAh g⁻¹ und eine Entladekapazität von 103 mAh g⁻¹ mit einem coulombschen Wirkungsgrad von ca. 65 % erreichen. Im zweiten Zyklus betrug die Entladekapazität nur 99 mAh g⁻¹. Bei der dritten Ladung wurde die Stromdichte auf 0,2 C (von 0,05 C) erhöht und es wurde ein plötzlicher Spannungsabfall beobachtet, was auf die Bildung von Li-Dendriten und einen Kurzschluss hinweist. Dies wird durch das Foto der Oberfläche des LLZO SSE-Pellets bestätigt, auf dem dunkle Bereiche auf beiden Oberflächen zu sehen sind (**Abbildung 22b**).

Als die Zelle mit einer höheren Stromdichte (0,2 C) geladen wurde, die über der kritischen Stromdichte (CCD) von LLZO SSE lag (normalerweise unter 1 mA cm⁻²), kam es bei LLZO zu einer schnellen Bildung von Li-Dendriten, was zu einem Kurzschluss der Zelle führte.

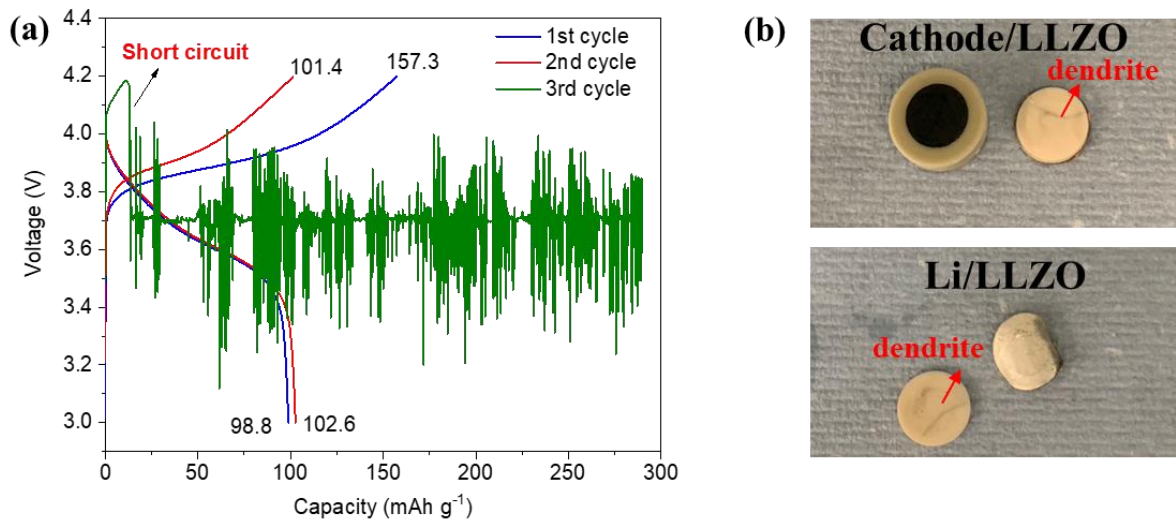


Abbildung 22 - (a) Lade-/Entladekurven der Li/ILE/LLZO/ILE/NMC-Zelle. (b) Fotografien von LLZO-Pellets und Elektroden.

In-situ-polymerisierte Zwischenschicht auf der Basis von DOL

Während der ILE-Elektrolyt einen effizienten Effizienzgrad der Kathodenporosität gewährleistet, birgt seine flüssige Beschaffenheit das Risiko, dass der Elektrolyt an verschiedenen Stellen der Zelle aus der Kathode fließt. Aus diesem Grund wäre es sinnvoller, einen quasi-festen oder festen Katholyten zu finden. 1,3-Dioxolan (DOL) wurde verwendet, um einen in-situ polymerisierbaren Polymerelektrolyten, genannt pDOL, für die Verwendung in der Kathodenporosität und an der SSE/Kathodengrenzfläche herzustellen. Lithiumdifluoroxalatoborat (LiODFB) und LiPF_6 wurden als Initiatoren für die Polymerisationsreaktion von DOL verwendet, so dass keine Verunreinigungen eingebracht werden konnten. Nach zwei Tagen wurde das flüssige DOL zu einem festen Poly-DOL (pDOL) (**Abbildung 23a**). Die Ionenleitfähigkeit des resultierenden pDOL-Polymerelektrolyten wurde mit $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur bestimmt (**Abbildung 23b**).

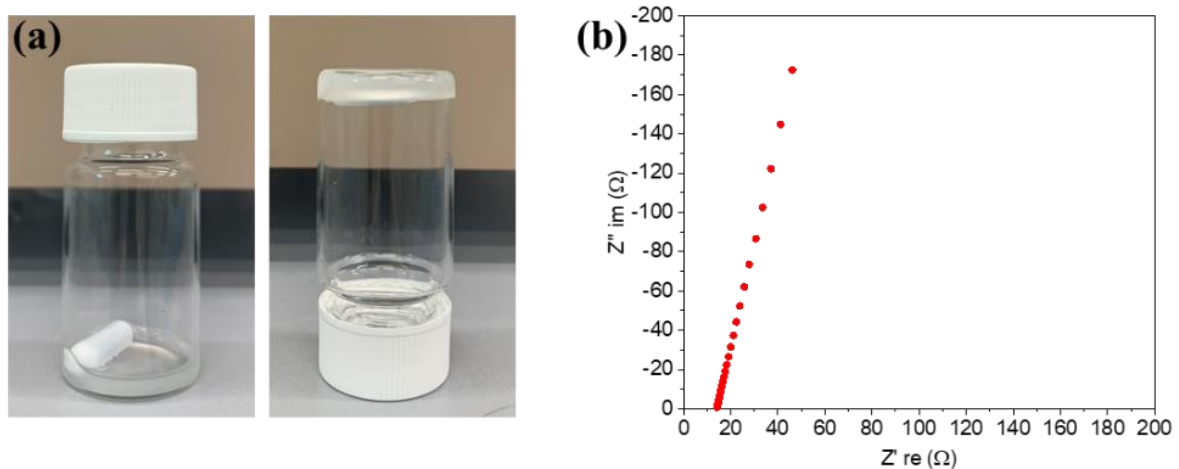


Abbildung 23 - (a) Bild einer DOL-Lösung nach 2 Tagen Polymerisationsreaktion. (b) EIS-Spektrum des resultierenden pDOL-Polymerelektrolyten. Als Blockierungselektrode wurde rostfreier Stahl verwendet.

Anschließend wurde die Stabilität des pDOL-Polymerelektrolyten in Zellen mit NMC-basierten Kathoden untersucht. Li/pDOL/NMC-Zellen (ohne LLZO) wurden zunächst mit einem herkömmlichen Celgard-Separator in CR2032-Knopfzellen montiert. Tabelle 2 veranschaulicht die Parameter dieser Zelle. Die Impedanz der Zelle wurde mithilfe von EIS (**Abbildung 24a**) bewertet. Der Gesamtwiderstand der Zelle beträgt etwa 380 Ω . Die Li/LLZO/NMC-Zelle konnte im ersten Zyklus eine spezifische Ladekapazität von 154,9 mAh g⁻¹ und eine Entladekapazität von 129,1 mAh g⁻¹ liefern (**Abbildung 24b**), was einem coulombschen Wirkungsgrad von 83,3 % entspricht. Ein Rückgang der spezifischen Kapazität wurde beobachtet, als der Strom im dritten Zyklus auf 0,2 C erhöht wurde. Eine Abnahme der spezifischen Kapazität wurde auch bei längeren Zykluszeiten beobachtet, was möglicherweise auf die Zersetzung des pDOL-Polymerelektrolyten während des Hochspannungsladeprozesses oder an der Grenzfläche zum Li-Metall zurückzuführen ist.

Tabelle 2 Die wichtigsten Parameter der Li/pDOL/NMC-Zelle

Anode	Separator	Elektrolyt	Kathode	Testverfahren
Li	Celgard		NMC622	
10 mm Durchmesser, 500 μ m Dicke	14 mm Durchmesser, 40 μ m Dicke	10 μ l DOL	10 mm Durchmesser, 71 μ m Dicke, 18,5 mg cm ⁻²	3 ~ 4,2 V, 0,05 C (3,10 mA cm ⁻²) für 2 Zyklen und 0,2 C für die restlichen Zyklen, 20 °C

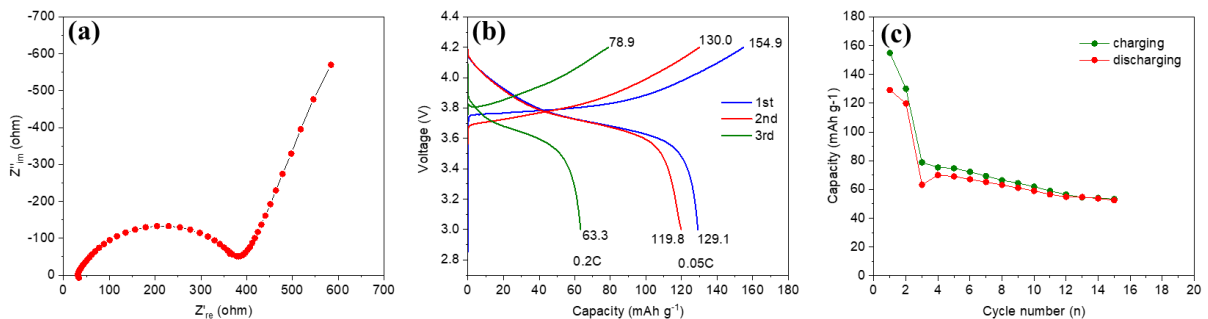


Abbildung 24 - (a) EIS-Spektrum der Li/pDOL/NMC-Zelle. (b) Spannungsprofile der Li/pDOL/NMC-Zelle. (c) Zyklusstabilität der Li/pDOL/NMC-Zelle bei 20 °C.

Angeichts der relativ schlechten Leistung konzentrierten wir uns auf die Optimierung der PDOL-Zusammensetzung. Der PDOL-Elektrolyt wurde durch Änderung der Zusammensetzung der Vorläuferlösungen optimiert, einschließlich der Menge an 1,3-Dioxolan (DOL)-Monomer, Lithiumsalz-Initiatoren wie Lithiumdifluor(oxalato)borat (LiDFOB) und Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI), Lithiumhexafluorphosphat (LiPF₆) und des Weichmachers (LP30; LiPF₆ in einer 1:1 (w/w) Mischung aus EC:DMC). Es wurden verschiedene Elektrolytzusammensetzungen untersucht (der Einfachheit halber hier nicht aufgeführt), die als PDOL1, PDOL2, PDOL3 und nicht optimiertes PDOL bezeichnet werden. Die Ionenleitfähigkeit der verschiedenen

PDOL-basierten Elektrolyte wurde zunächst mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt, wie in **Abbildung 25** dargestellt.

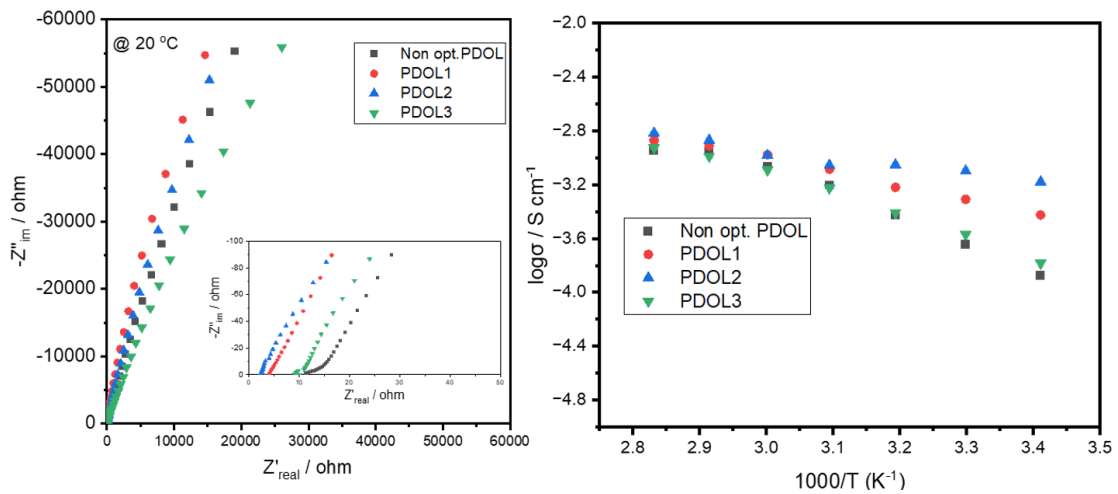


Abbildung 25 - Ionenleitfähigkeit der PDOL-Elektrolyte (rechts), bestimmt durch elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS, links).

Das Diagramm der ionischen Leitfähigkeit (rechtes Bild) zeigt deutlich, dass der PDOL2-Elektrolyt die höchste ionische Leitfähigkeit aller getesteten Proben aufweist. Das nicht-optimierte PDOL (non-opt. PDOL) hingegen hat die niedrigste ionische Leitfähigkeit. Die elektrochemische Leistung der verschiedenen Elektrolyte wurde auch in Li-Metall-Halbzellen bewertet. Wie in **Abbildung 26** zu sehen ist, hat die Zelle mit PDOL2 die niedrigste Impedanz, während die Zelle mit dem nicht-optimierten PDOL die höchste Impedanz aufweist. Die Spannungsprofile während des ersten Zyklus zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben, die alle sehr vergleichbare Kapazitätswerte liefern. Bei zyklischen Langzeittests ist jedoch ein deutlicher Kapazitätsabfall zu beobachten, insbesondere bei den Zellen mit nicht optimiertem PDOL-basiertem Elektrolyt und PDOL3 (grün). Auch hier bietet PDOL2 eine bessere Leistung mit höherer Stabilität und Kapazitätserhaltung unter den optimierten Elektrolyten. Es ist anzumerken, dass diese Optimierungsstudie mit Kathoden mittlerer Belastung (ca. 5 mg cm^{-2}) durchgeführt wurde.

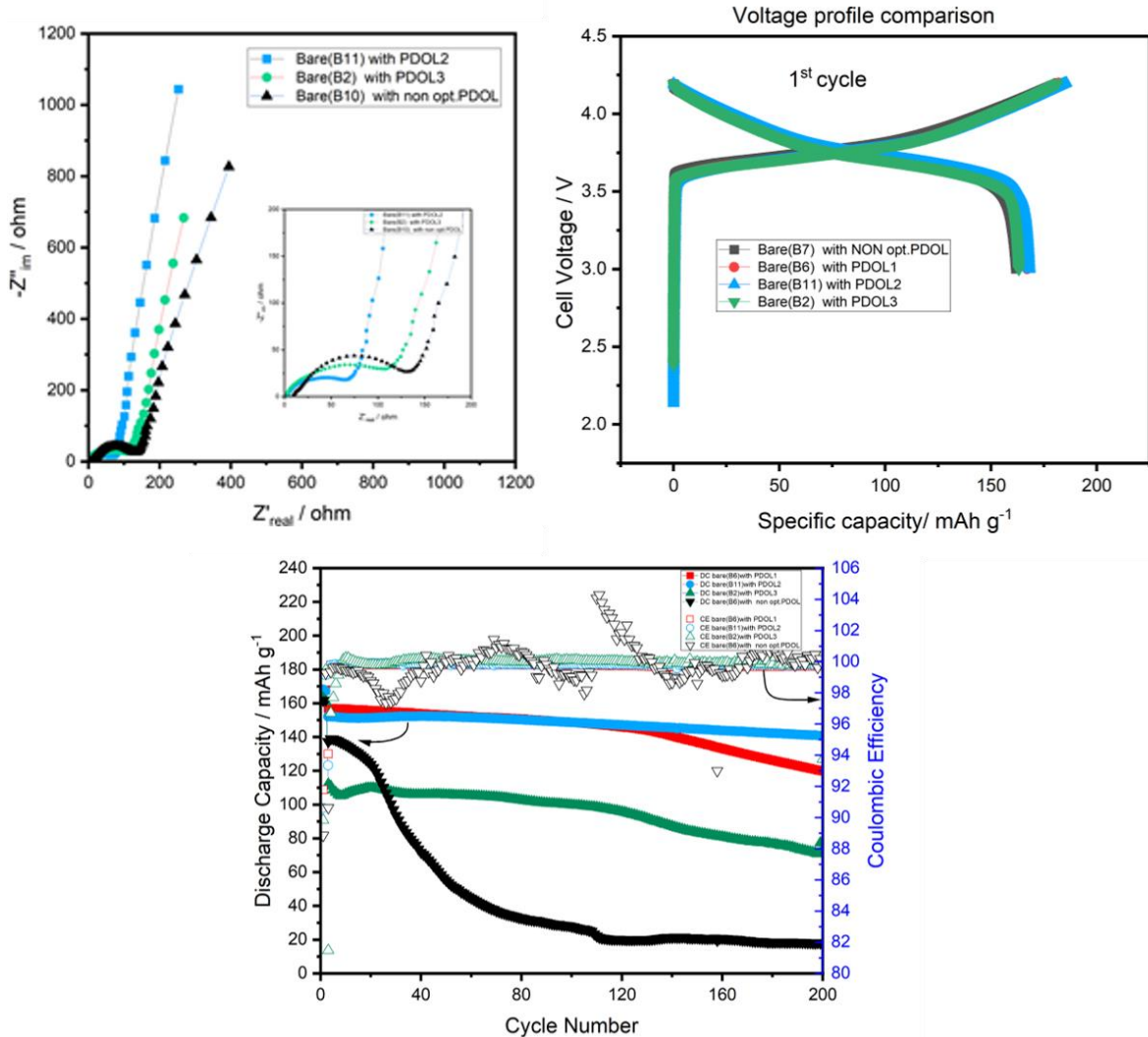


Abbildung 26 - Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), Spannungsprofil (1. Zyklus) und langfristige Zyklenstabilität von Zellen mit verschiedenen PDOL-basierten Elektrolyten: $^+[\text{Li}/\text{Celgard}/\text{PDOL}/\text{NMC622}: \text{PVDF}:\text{C65} (92:4:4) (4 -5,5 \text{ mg cm}^{-2})$, die ersten 2 Zyklen bei C/20 und die restlichen Zyklen bei C/5; @ 20°C; (C-Rate, $1\text{C} = 178 \text{mAh g}^{-1}$; 3,0 V-4,2 V vs Li/Li $^+$).

Integration des LAMP Festelektrolyten in die NMC622 Komposit-Kathode

In Festkörperbatterien ist der Ionentransport innerhalb der dicken Kathode langsam und stellt eine kritische Herausforderung dar. Es wird erwartet, dass die Zugabe von SSE zu dem Komposit der Kathode die Ionenleitfähigkeit der Kathode verbessert und somit die elektrochemische Leistung von Festkörperbatterien erhöht, insbesondere bei sehr dicken Elektroden. Zu diesem Zweck wurde LAMP-Pulver (von SCHOTT) verwendet und mechanisch mit NMC622-Pulver gemischt. **Abbildung 27 (oben)** zeigt die Bilder der gemischten Pulver mit 2%, 5% und 10% (in Gewicht) LAMP-Pulver in der NMC622 Komposit-Kathode. Nach dem Mischen wurden die Pulver der Komposit-Kathoden für die Herstellung von relativ dicken ($15\text{-}18 \text{ mg}_{\text{NMC}} \text{ cm}^{-2}$) Elektroden unter Verwendung eines standardmäßigen Slurry-basierten Gießverfahrens (NMP/PVDF) verwendet. Die Verteilung von LAMP in der Komposit-Kathode wurde

mittels SEM-EDX untersucht (siehe **Abbildung 27, unten**). Dabei zeigte sich eine recht homogene Dispersion des Festelektrolyten in der Komposit-Kathode.

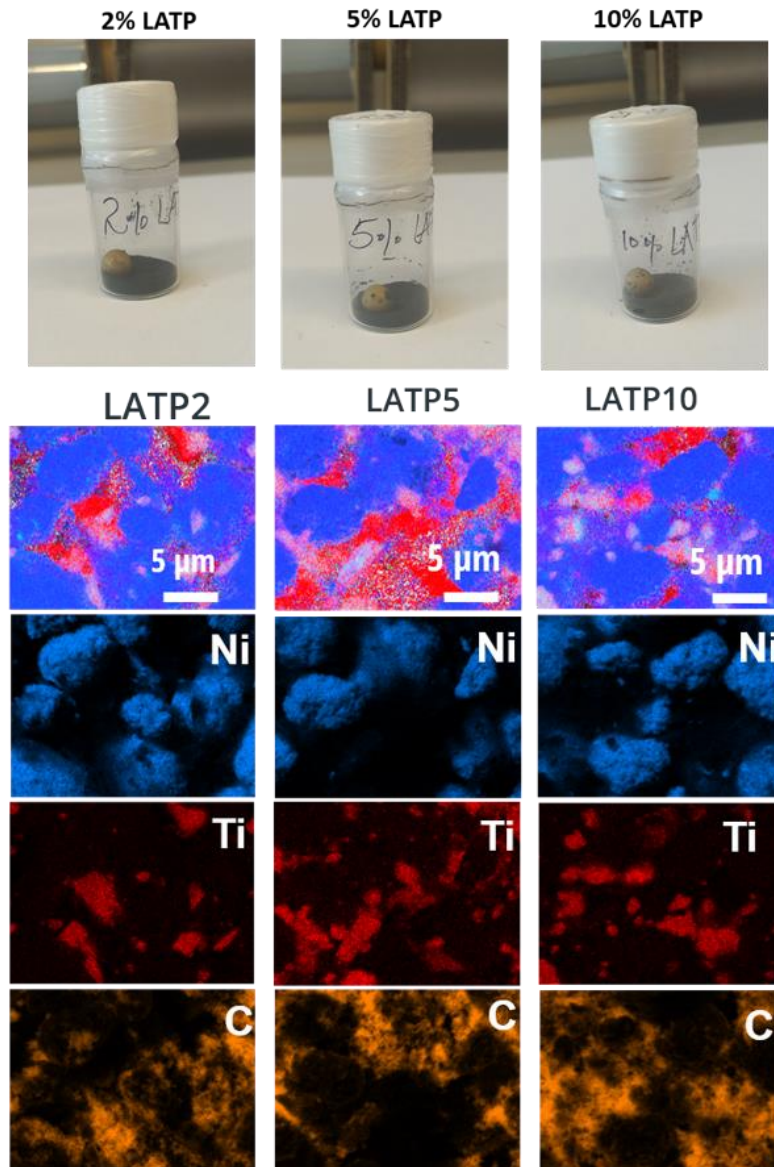


Abbildung 27 - Fotos von NMC622 Komposit-Kathodenpulvern mit 2%, 5% und 10% LATP (oben) und SEM-EDX der entsprechenden Komposit-Elektroden (unten).

Li-NMC622 Festkörperbatterien mit PDOL2-Polymerelektrolyt wurden mit Kathoden zusammengesetzt, die unterschiedliche Mengen an LATP enthielten. Die EIS-Spektren dieser Zellen sind in **Abbildung 28** dargestellt. Für die Zelle mit reinem NMC622 beträgt die Gesamtzellimpedanz 1229 Ω . Mit 2% LATP-Pulver in der Kathode sinkt die Zellimpedanz auf 723 Ω . Mit mehr LATP-Pulver in der Kathode sinkt die Impedanz noch weiter. Bei einer Zugabe von 10% LATP sinkt die Impedanz auf 174 Ω . Dieses Ergebnis zeigt, dass die Zugabe von LATP in das Kathoden-Komposit die Ionenleitfähigkeit verbessern kann.

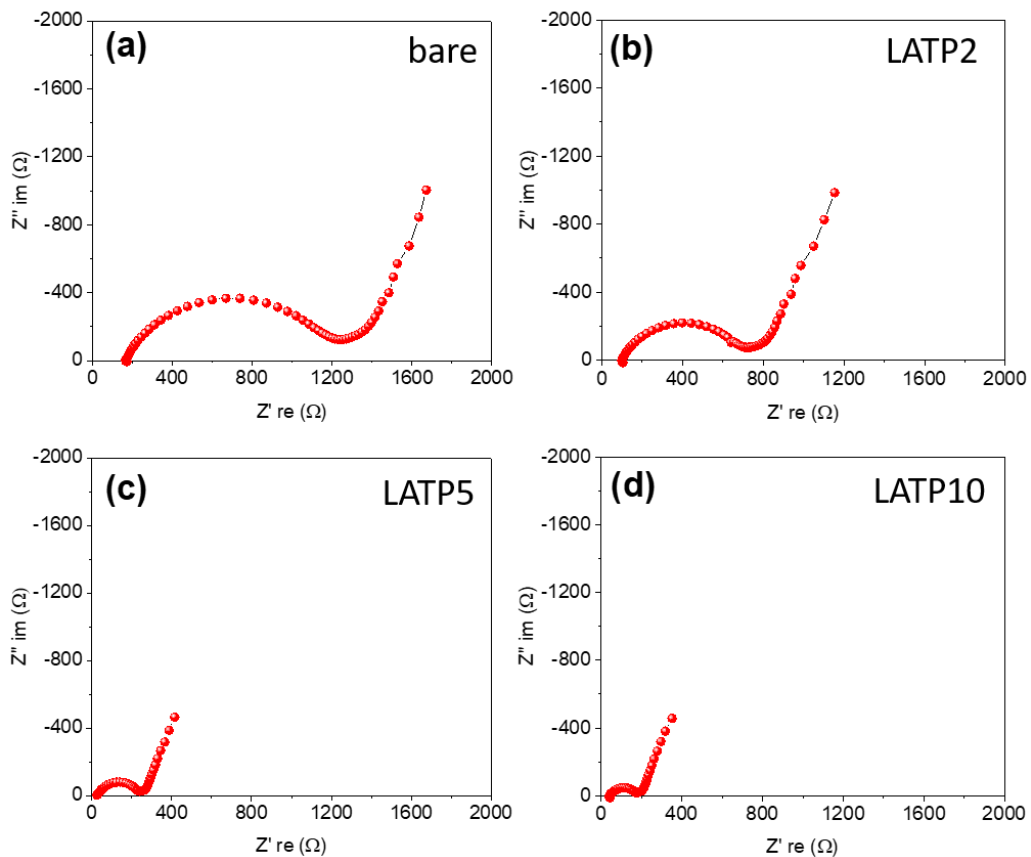


Abbildung 28 - EIS-Spektren von Li/PDOL2/NMC622-Zellen mit (a) reinem NCM und NCM mit (b) 2% LAMP-Zusatz, (c) 5% LAMP-Zusatz und (d) 10% LAMP-Zusatz.

Li-NMC622 Festkörperbatterien mit PDOL2-Polymerelektrolyt (siehe Optimierung im vorherigen Abschnitt) wurden galvanostatisch geladen und entladen. Die Spannungsprofile ausgewählter Zellen mit der Basis NMC622 und LAMP10 sind in **Abbildung 29** dargestellt. Die Li/pDOL/reine NMC622-Zelle zeigte eine Ladekapazität von $56,1 \text{ mAh g}^{-1}$ und eine Entladekapazität von $33,2 \text{ mAh g}^{-1}$ (**Abbildung 29a**). Die geringe Kapazität ist das Ergebnis eines hohen Zellwiderstands und eines schlechten Ionentransports entlang der dicken Elektrode. Es ist zu beachten, dass die Beladung der Kathode mit aktiven Materialien $15\text{--}18 \text{ mg cm}^{-2}$ beträgt, was einer Kathodendicke von $\sim 70 \mu\text{m}$ (und etwa $2,5 \text{ mAh cm}^{-2}$) entspricht. Durch die Zugabe von 10 Gew.-% LAMP verbesserte sich die Entladekapazität erheblich auf $138,1 \text{ mAh g}^{-1}$ (**Abbildung 29b**). Dieses Ergebnis unterstreicht, dass die LAMP-Komposit-Kathode einen positiven Einfluss auf die elektrochemische Leistung von Festkörperbatterien hat.

Um die Leistung der Komposit-Kathoden weiter zu verbessern, wurde direkt nach dem Mischen der NMC622- und LAMP-Pulver ein Kalzinierungsschritt (600°C , an Luft) durchgeführt, um den Kontakt zwischen den Partikeln zu verbessern. Um die endgültige Energiedichte der Batterie zu erhöhen, wurde die Beladung der Elektroden mit aktivem Material weiter auf 20 mg cm^{-2} erhöht, was ca. $3,4 \text{ mAh cm}^{-2}$ entspricht. Die elektrochemische Leistung von Li/PDOL2/NMC622-Zellen mit solchen Elektroden ist in **Abbildung 30** dargestellt. Die insgesamt beste Leistung zeigt die

Zelle mit der kalzinierten Komposit-Kathode, die 10%LATP enthält, mit einer vielversprechenden Kapazitätserhaltung über ca. 50 Zyklen und eine recht hohe spezifische Kapazität für solch dicke Elektroden. Mit dieser Konfiguration wird bei der niedrigsten Stromdichte (C/20) eine maximale Energiedichte von 603 Wh L^{-1} erreicht (bezogen auf das gesamte Zellstapelvolumen).

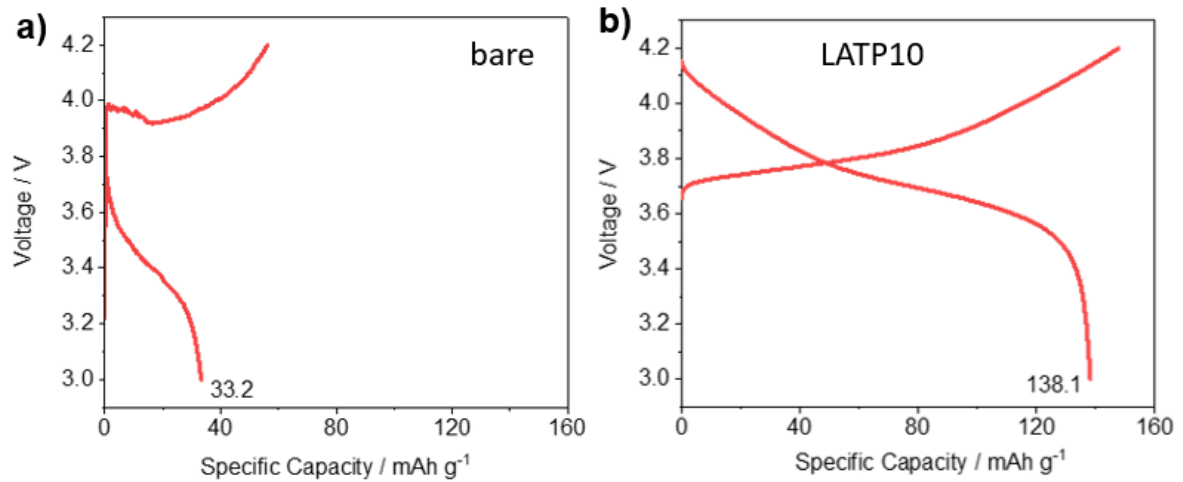


Abbildung 29 - Spannungsprofile von Li/PDOL2/NMC622-Zellen mit (a) reinem NMC622 und (b) 10% LATP-Zusatz.

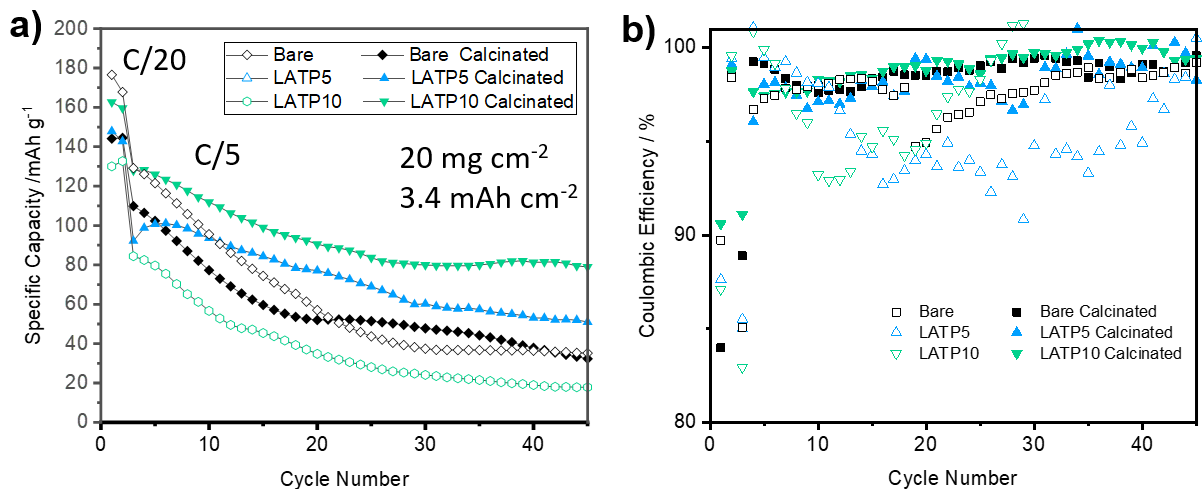


Abbildung 30 - (a) Kapazitätserhaltung und (b) Coulombscher Wirkungsgrad von Li/PDOL2/NMC622-Zellen mit hochbelasteten dicken Kathoden (20 mg cm^{-2}) und verschiedenen Kompositen (rein, LATP-haltig, kalziniert).

➤ **AP 3 - Zelle im Labormaßstab (monopolare 3.1 und bipolare 3.2)**

AP 3.1 Entwicklung einer „Li-freien“ monopolaren Laborzelle

Aufbauend auf den Ergebnissen des AP1 und Ap2 ist eine gestackte Laborzelle (Durchmesser: 25 mm, Höhe: 6,5 mm, Kathoden Durchmesser: ca. 18 mm) zu entwickeln und zu charakterisieren – auch post-mortem.

Verantwortlich: HIU, *Personenjahre:* 1,2 , VARTA, *Personenjahre:* 0,8
Zulieferer: Kollektormaterial – Wickeder, FE - Schott

Ziele: Energiedichte 400 Wh/l, Lebensdauer 300 Zyklen

Meilensteine: Energiedichte 300 Wh/l, Lebensdauer 150 Zyklen

AP 3.2 Entwicklung eines „Li-freien“ 3-zelligen bipolar Laborstacks

Aufbauend auf den Ergebnissen des AP 2 und AP 3.1 ist ein Laborstack mit Durchmesserdimensionen wie unter 3.1 angegeben zu entwickeln und zu charakterisieren – auch post- mortem.

Verantwortlich: HIU, *PJ:* 0,75 , VARTA, *PJ* 1,6
Zulieferer: Kollektormaterial – Wickeder, FE - Schott , Kathode -
VARTA

Ziele: Energiedichte 450 Wh/l, Lebensdauer 200 Zyklen

Meilensteine: Energiedichte 400 Wh/l, Lebensdauer 100 Zyklen

Die in AP1 erzielten Fortschritte in Bezug auf Zwischenschichten und Komposit-Kathoden wurden schließlich in vollständige Zellen im Labormaßstab mit LLZO-basierten Festelektrolyt-Separatoren umgesetzt. Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, erwies es sich als sehr schwierig, eine hohe Kapazität der Kathode zu erreichen und die Zelle reversibel zu betreiben. Wie bereits in **Abbildung 22** gezeigt, ermöglicht die Verwendung einer Zwischenschicht aus ionischer Flüssigkeit (IL) auf beiden Elektroden eine reversible Kapazität von ca. 100 mAh g⁻¹, allerdings versagt die Zelle schnell beim dritten Zyklus, entweder aufgrund der Bildung von Li-Dendriten oder des Kontaktverlusts an den Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen. Es konnte keine Verbesserung durch den Wechsel des Zwischenschichtmaterials von ILE zu p-DOL beobachtet werden. Vielmehr war der Grenzflächenwiderstand sogar noch höher und die Zelle konnte nicht geladen werden (siehe **Abbildung 31**). Die Kathodenbeladung betrug in beiden Fällen etwa 8 mg cm⁻², was als mittelhoch angesehen werden kann.

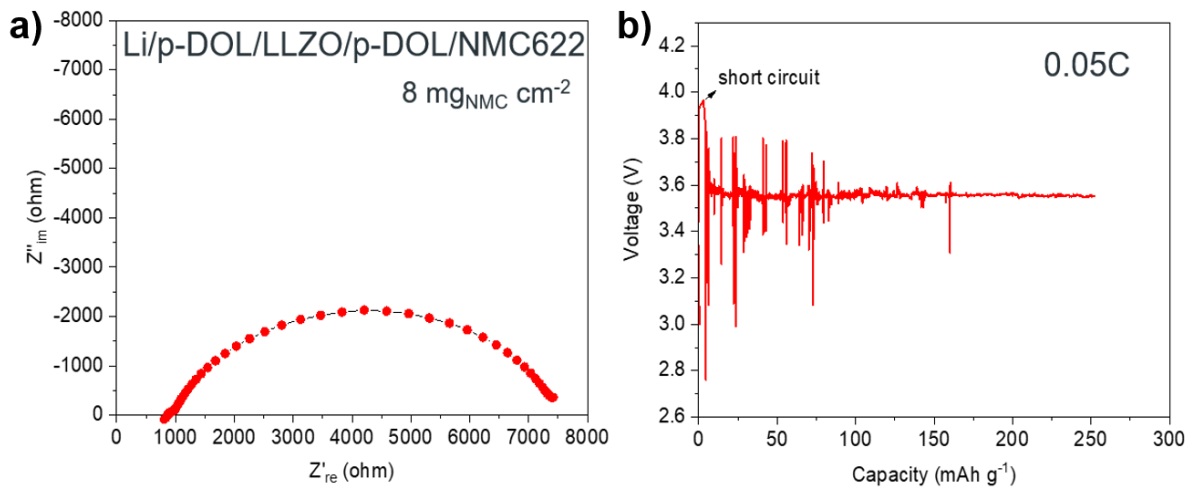


Abbildung 31 - (a) EIS-Spektren und (b) Spannungsprofile der Li/p-DOL/LLZO/p-DOL/NCM622-Zelle. $T=20^\circ\text{C}$. Kathodenbeladung ca. 8 mg cm^{-2} .

Interessanterweise zeigte die gleiche Art von Zellkonfiguration (einschließlich einer IL-Zwischenschicht) mit einer geringeren Kathodenbeladung von etwa 3 mg cm^{-2} eine stabile und reversible Kapazität von etwa 160 mAh g^{-1} für mehr als 50 Zyklen (siehe **Abbildung 32**). Diese Ergebnisse lassen sich auf der Grundlage zweier Tatsachen erklären. Erstens ermöglicht die geringe Beladung eine bessere Benetzung der dünneren Kathode durch den IL-Elektrolyten. Zweitens wird bei jedem Zyklus eine geringere Menge an metallischem Li auf die negative Elektrode plattiert/abgelöst, was zu einer geringeren Volumenänderung und morphologischen Veränderung an der Li/LLZO-Grenzfläche führt. Leider ist es bei einer so geringen Beladung mit aktivem Material und dicken (ca. 1 mm) LLZO-Separatoren nicht möglich, die für das Projekt angestrebte Energiedichte zu erreichen.

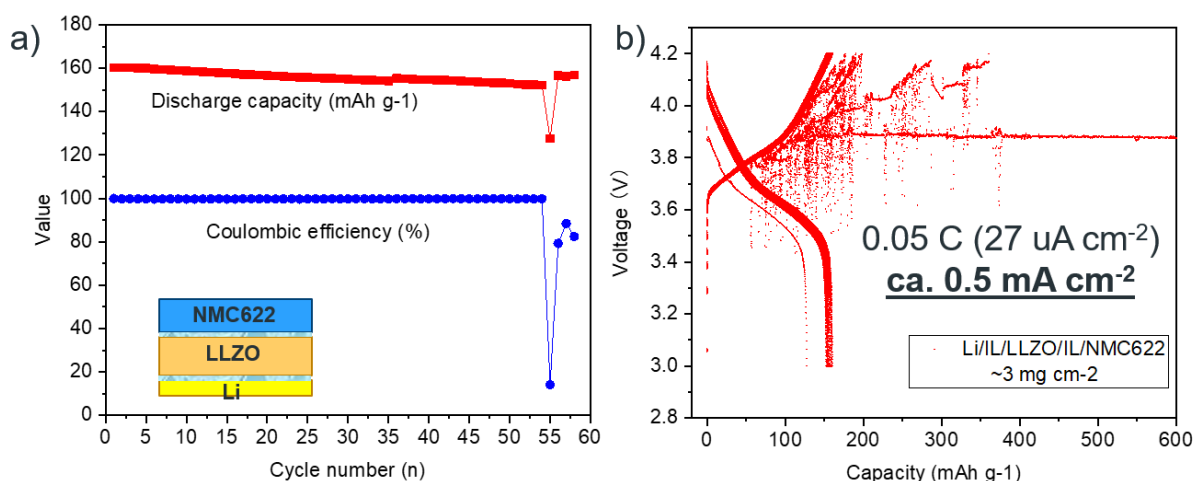


Abbildung 32 - (a) Kapazitätserhalt und (b) Spannungsprofile einer Li/IL/LLZO/IL/NCM622-Zelle mit einer geringen Kathodenbeladung von 3 mg cm^{-2} . $T=20^\circ\text{C}$.

Wir haben die volumetrische Energiedichte der vielversprechendsten, bisher getesteten Zellkonfigurationen bewertet und mit einigen vorhergesagten Ergebnissen verglichen. Die Werte sind in der Tabelle unten aufgeführt.

Anode / Dicke	Kathode / Laden	Zwischenschicht	SSE Separator / Dicke	Volumetrische Energie	Zyklen #
Li / 30 μm	NCM / 8,6 mg cm^{-2}	IL / 2 μL	LLZO / 1 mm	11.8 Wh L^{-1}	3
Li / 30 μm	NCM / 3,3 mg cm^{-2}	IL / 2 μL	LLZO / 1 mm	9.4 Wh L^{-1}	53
Voraussichtliche Ergebnisse mit Li-Metall-Anode					
Li / 30 μm	NCM / 3,3 mg cm^{-2}		LLZO / 100 μm	29,8 Wh L^{-1}	
Li / 30 μm	NCM / 18 mg cm^{-2}		LLZO / 100 μm	216 Wh L^{-1}	
Li / 30 μm	NCM / 18 mg cm^{-2}		LLZO / 10 μm	280 Wh L^{-1}	
Li@Cu / 6 μm + 8 μm	NCM / 18 mg cm^{-2}		LLZO / 100 μm	303 Wh L^{-1}	
Hochgerechnete Ergebnisse mit anodenfreier Konfiguration					
Cu / 10 μm	NCM / 18 mg cm^{-2}		LLZO / 100 μm	498 Wh L^{-1}	
Cu / 10 μm	NCM / 10 mg cm^{-2}		LLZO / 100 μm	321 Wh L^{-1}	

Wie deutlich zu sehen ist, haben die beiden Li/IL/LLZO/IL/NCM622-Zellen aufgrund der Verwendung eines sehr dicken LLZO Festelektrolyt-Separators eine sehr geringe volumetrische Energie. Es ist klar, dass zur Erreichung des Projektziels von > 300 Wh L^{-1} die Dicke der Kathode unbedingt auf 10 oder 18 mg cm^{-2} erhöht werden muss, je nach verwendeter Anode (Li@Cu oder Cu). Allerdings wäre es auch notwendig, die Dicke des LLZO-Separators auf 100 μm oder weniger zu reduzieren. Nach Angaben des Projektpartners SCHOTT ist die Herstellung von LLZO-Pellets mit einer solchen Dicke derzeit technisch nicht machbar. Daher wurde in Absprache mit SCHOTT und VARTA beschlossen, einen Kompromiss zwischen der Energiedichte und der erreichbaren Anzahl von Zyklen zu finden. Um sich diesem Kompromiss aus verschiedenen Blickwinkeln zu nähern, ist geplant, sich auf zwei monopolare Zellstapel zu konzentrieren, deren Zelleistung auf unterschiedliche Metriken zugeschnitten ist. VARTA konzentriert sich auf eine Zelle, deren Leistung auf eine lange Zykluslebensdauer ("hohe Zyklenzahl") ausgelegt ist, mit der in **Abbildung 32** gezeigten Konfiguration (Li/IL/LLZO/IL/NCM622, niedrig belastete Kathode ca. 3 mg cm^{-2}). HIU/KIT hingegen konzentriert sich auf eine Zelle, deren Leistung auf eine hohe Energiedichte ausgelegt ist und die die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen hochbelasteten NCM-LATP-Komposite sowie einen ultradünnen LLZO-Festelektrolyten enthält.

Entwicklung eines ultradünnen LLZO-basierten Festelektrolyt-Separators

Um die volumetrische Energiedichte der Zelle zu maximieren, war es notwendig, die Dicke des Festelektrolyten erheblich zu reduzieren. Zu diesem Zweck haben wir eine

Trockenbearbeitungstechnik zur Herstellung eines LLZO-Dünnschicht-Feststoffelektrolyt-Separators eingeführt. **Abbildung 32a** veranschaulicht den Herstellungsprozess des Al-dotierten LLZO (LLZAO) Dünnschicht. Ein teigartiges Material wird hergestellt, indem LLZAO-Pulver (von SCHOTT) und PTFE-Pulver in einem Mörser gemischt werden. Der Teig wurde dann mit einem Walzenverdichter zu einem dünnen Film gepresst. Der resultierende LLZAO-Film konnte sogar länger als 10 cm sein (**Abbildung 32b**). XRD-Studien zeigen auch, dass nach der Kombination von LLZAO mit PTFE keine Verunreinigungen vorhanden sind (**Abbildung 32c**).

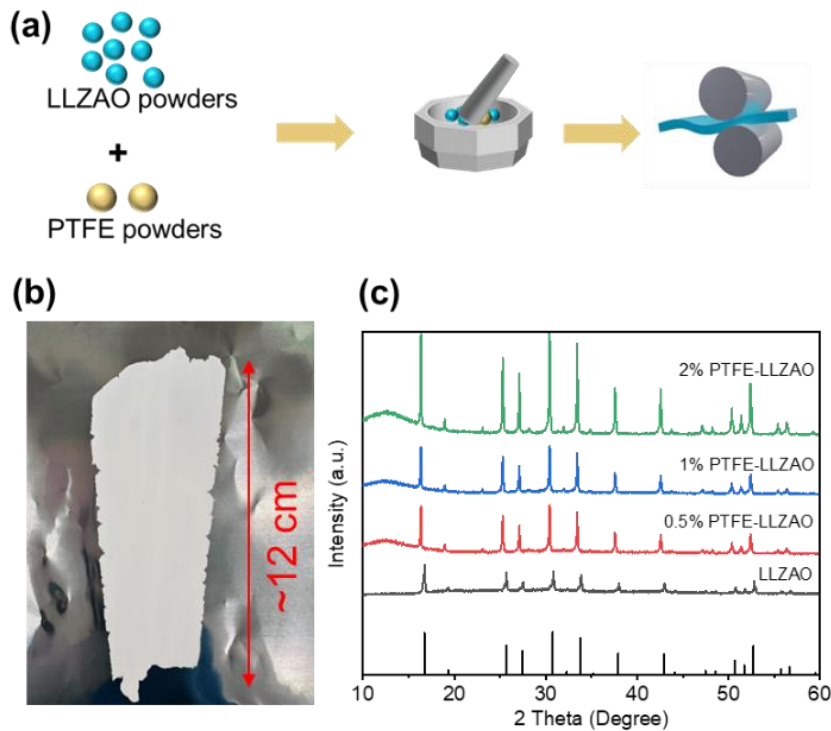


Abbildung 32 - (a) Schematische Darstellung der Trockenpräparation von Al-dotierten LLZAO-Dünnschichten (LLZAO). (b) Bild des präparierten LLZAO-Dünnschichts. (c) XRD-Spektrum der LLZAO-Dünnschichten mit unterschiedlichen Mengen an PTFE-Bindemittel.

Die Dicke der LLZAO-Dünnschichten konnte leicht kontrolliert werden, indem der Abstand zwischen den beiden Walzen der Kalandermaschine eingestellt wurde. Auf diese Weise konnte die Dicke auf weniger als 8 μm reduziert werden. Darüber hinaus wiesen die erhaltenen LLZAO-Filme eine ausgezeichnete Gleichmäßigkeit auf (siehe **Abbildung 33**).

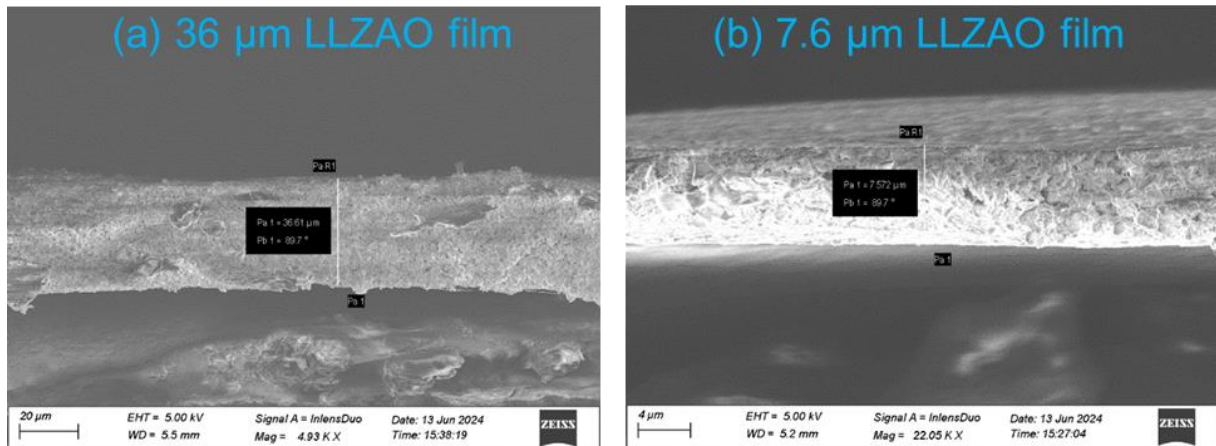


Abbildung 33 - REM-Querschnittsbilder des LLZAO-Dünnsfilms. (a) 36 µm und (b) 7,6 µm.

Trotz der erfolgreichen Herstellung des Dünnsfilmseparators sind die LLZAO Festelektrolytpartikel recht starr, was bedeutet, dass ein guter Grenzflächenkontakt zwischen den Partikeln (und mit den Elektroden) nicht einfach durch Anwendung von mechanischem Druck erreicht werden kann, was zu einem hohen Grenzflächenwiderstand führt. Um den hohen Grenzflächenwiderstand zu verringern und einen hochgradig ionisch leitfähigen LLZAO SSE-Dünnsfilm zu erhalten, wurde den LLZAO-Filmen eine bestimmte Menge PDOL2-Polymerelektrolyt (siehe Optimierung in den vorherigen Abschnitten) zugesetzt, um die Porosität zu füllen. **Abbildung 34** zeigt die EIS-Spektren der verschiedenen LLZAO-Membranen mit 35 Gew.-% PDOL2-Zusatz. Die Ergebnisse zeigen, dass die LLZAO+1wt% PTFE-Membran die beste Ionenleitfähigkeit aufweist, nachdem sie mit PDOL2 gefüllt wurde. Bei 20 °C könnte ihre Ionenleitfähigkeit bis zu 0,48 mS cm⁻¹ betragen

Anschließend wurde die Menge an PDOL2 in den LLZAO-Membranen optimiert. Wie im Folgenden dargestellt, haben wir 5, 10, 15 und 35 Gew.-% PDOL2 getestet. Es wurde festgestellt, dass die Ionenleitfähigkeit der LLZAO-Membran mit 15 Gew.-% PDOL2 etwa 0,512 mS cm⁻¹ beträgt, was für Batterieanwendungen ausreichend ist.

PDOL2 (wt.%)	5	10	15	35
Ionische Leitfähigkeit bei 20 °C (mS cm ⁻¹)	0.00089	0.0042	0.512	0.476

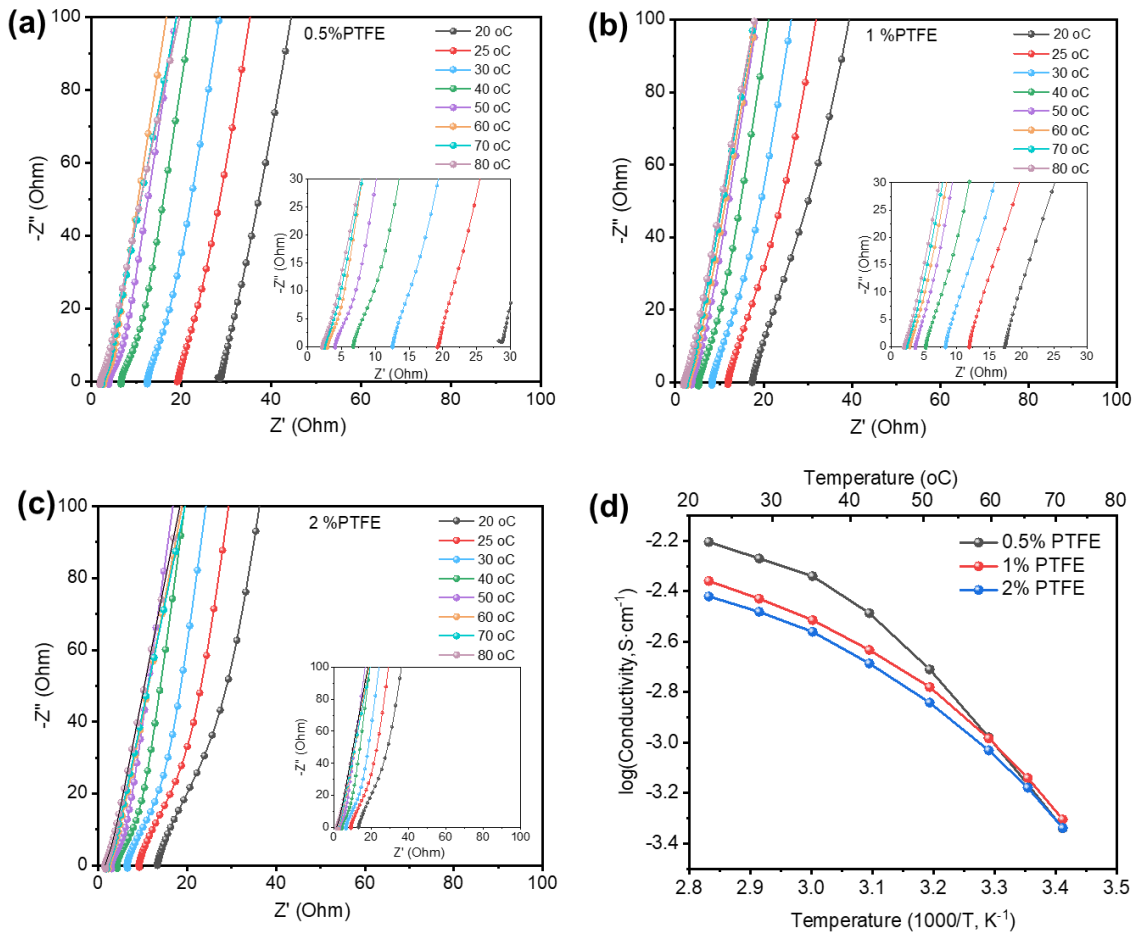


Abbildung 34 - Untersuchung der ionischen Leitfähigkeit von LLZAO-Dünnschichten mit 35 Gew.-% PDOL2-Zusatz. Temperaturabhängige EIS-Spektren von (a) LLZAO-Dünnschichten mit 0,5 Gew.-% PTFE, (b) LLZAO-Dünnschichten mit 1,0 Gew.-% PTFE, (c) LLZAO-Dünnschichten mit 2,0 Gew.-% PTFE, (d) Vergleich der Untersuchungen der Ionenleitfähigkeit von LLZAO-Dünnschichten.

Im Hinblick auf die Anwendung dieser LLZAO-Membran in anodenfreien Festkörperbatterien haben wir zunächst das Li-Plating/Stripping-Verhalten in symmetrischen Li-Zellen untersucht (**Abbildung 35**). Die symmetrische Zelle hatte eine Impedanz von 630 Ω . Bei einer Li-Plating- und Stripping-Stromdichte von 0,2 mA cm⁻² und einer Kapazität von 0,2 mAh cm⁻² konnte die Zelle etwa 30 Stunden lang zyklisiert werden, bevor ein Kurzschluss auftrat. Das bedeutet, dass die Bildung von Li-Dendriten immer noch das Hauptproblem der LLZAO-Membran ist. Dies wurde durch weitere Messungen an vollständigen Zellen mit Graphit- und Li-Anode (Daten hier nicht veröffentlicht) bestätigt, die eine sehr schlechte Zyklusleistung zeigten.

Trotz der beobachteten schlechten Wiederaufladbarkeit bergen die ultradünnen LLZAO-Festelektrolytmembranen ein großes Potenzial, eine hohe volumetrische Energiedichte sowohl in monopolaren als auch in bipolaren Zellkonfigurationen zu ermöglichen. **Abbildung 36** zeigt zwei Beispiele für solche anodenlosen Zellen mit NMC622+LATP Komposit-Kathoden, LLZAO+PDOL2 Quasi-Festkörper-Elektrolyt-

Separator und PDOL2 als Zwischenschicht, um sowohl die Anoden- als auch die Kathoden-Grenzflächen zu benetzen. Trotz der schlechten Wiederaufladbarkeit sowohl der monopolen (links) als auch der bipolen (rechts) Kathoden wird gezeigt, dass eine volumetrische Kapazität von über 600 Wh L^{-1} erreicht werden kann. Weitere Optimierungen sind erforderlich, um einen effizienten Betrieb bei mehreren Zyklen zu ermöglichen.

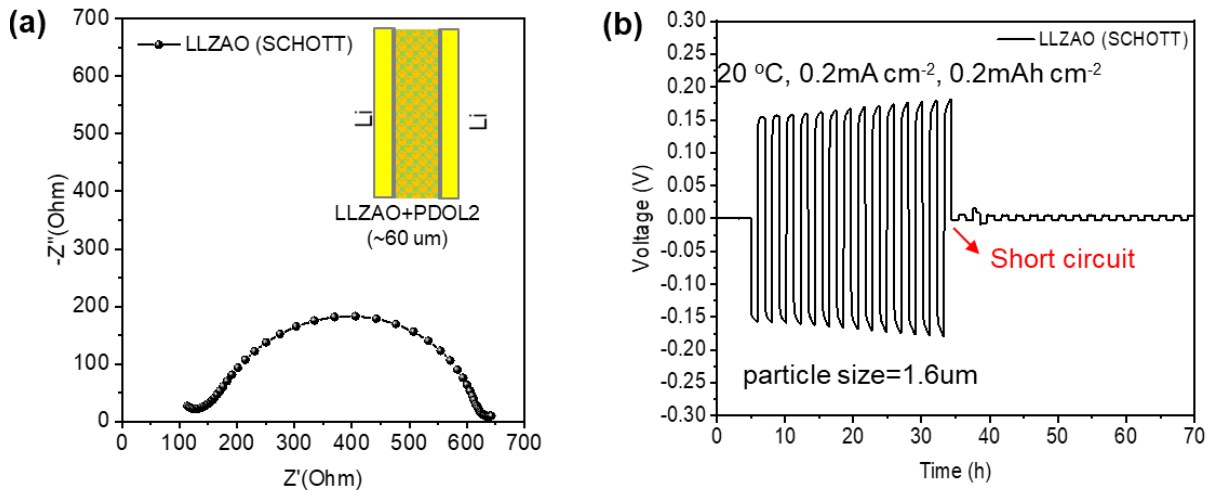
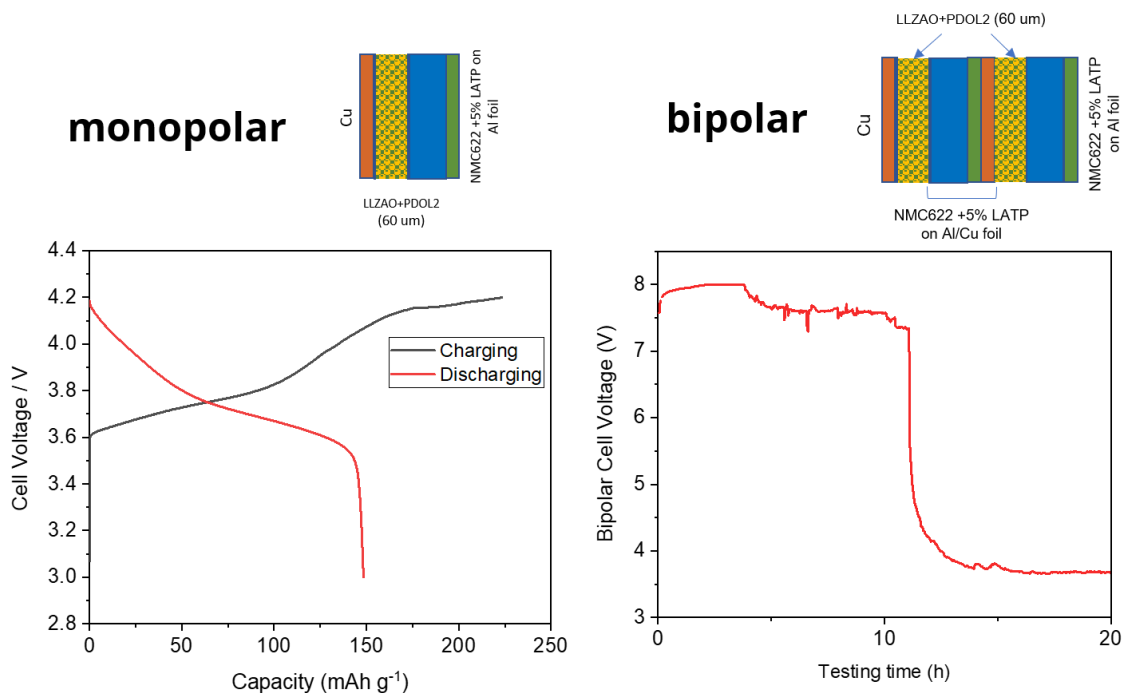


Abbildung 35 - (a) EIS-Spektrum der symmetrischen Li|LLZAO+15wt.%PDOL2|Li-Zelle und (b) ihr Plating/Stripping-Profil.



8 μm Cu, 89 μm Al foil+cathode (pressed)
 60 μm LLZO, 10 mm diameter.
 15 mg NMC622, 10 mm diameter
 148 mAh g^{-1} discharge capacity
 Voltage: 3.7 V
 Volumetric energy density: **670.2 Wh L⁻¹**

8 μm Cu, 117 μm Al foil+cathode (not pressed)
 155 μm Al/Cu foil (Wickeder) +cathode
 60 μm LLZO, 10 mm diameter
 30 mg NMC622, 10 mm diameter
 148 mAh g^{-1} discharge capacity (assumed)
 Voltage: 3.7 V (for each one)
 Volumetric energy density: **617 Wh L⁻¹**

Abbildung 36 - (links) monopolare und (rechts) bipolare anodenlose Zellen mit Komposit-Kathode (NMC622+LTP), Elektrolyt (LLZAO+PDOL2) und Zwischenschichten (PDOL2), die im Rahmen des ELIC-Projekts entwickelt wurden.

3 - Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

AP1 Untersuchung der Grundprinzipien

AP 1.1 - Entwicklung einer homogenen Phasengrenze Li-Anode/FE

- **Ziele:** Grenzflächenwiderstand $\leq 100 \Omega \text{ cm}^2$, keine Dendritenbildung (@300 Zyklen)
- **Meilensteine:** Grenzflächenwiderstand $\leq 150 \Omega \text{ cm}^2$, keine Dendritenbildung (@100 Zyklen) für 1 mm dicke gepresste und gesinterte Pellets

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Bei 40 °C und ILE an der Li-Anode-LLZO-Grenzfläche wurde ein Grenzflächenwiderstand von ca. 60 Ohm cm^2 erreicht. Reversible Plating-/Stripping-Tests konnten mehrere hundert Zyklen lang durchgeführt werden, ohne dass es zu Kurzschlüssen durch Dendritenwachstum kam. Das war allerdings nur bei ziemlich niedrigen Stromdichten von 0,05 mA cm^{-2} möglich.

AP 1.2 - Elektrochemische Abscheidung von Lithium auf Kupfer, Nickel

- **Ziele:** Homogene Li-Abscheidung mit einer Effizienz von $\geq 99,8 \%$
- **Meilensteine:** Li-Abscheidung mit einer Effizienz $\geq 95 \%$

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Das angestrebte Effizienzgradziel von 99,8 % für das Plating von Li-Metall auf dem Stromkollektor konnte nicht erreicht werden. Der höchste coulombsche Wirkungsgrad auf reinen Metallfolien wurde auf Cu erreicht, während Ni und Cu/Al eine schlechtere Reversibilität zeigten. Durch eine Keimschicht auf Kohlenstoffbasis konnte die Effizienz auf ca. 98 % gesteigert werden. Der Aufbau eines Li-Speichers und der auf die Zelle ausgeübte Druck haben einen großen Einfluss auf die Polarisation, die Zyklenzahl und den Ausfallmechanismus.

AP 1.3 - Entwicklung von Kathoden mit Ionic Liquids und Hybrid (Ionic Liquids – FE) Elektrolyten

- **Ziele:** Kapazitätsdichte $\geq 500 \text{ mAh/cm}^3$ bei Ladespannung $\leq 4.2 \text{ V}$ (vs. Li/Li⁺), Mittlere Entladespannung $\geq 3.8 \text{ V}$ (vs. Li/Li⁺).
- **Meilensteine:** Kapazitätsdichte $\geq 450 \text{ mAh/cm}^3$ bei Ladespannung $\leq 4.2 \text{ V}$ (vs. Li/Li⁺), Mittlere Entladespannung $\geq 3.7 \text{ V}$ (vs. Li/Li⁺)

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die anfänglich gesetzten volumetrischen Kapazitätsziele konnten nicht erreicht werden. Die leistungsstärksten NCM-Kathoden mit LATP/p-DOL-Verbundkatholyt lieferten einen Wert für die volumetrische Kapazität von 274 mAh cm^{-3} (bezogen auf das Volumen der Kathode). Die Einbeziehung von sowohl keramischem (LATP) als auch polymerem (pDOL) Katholyt zeigt jedoch eine verbesserte Stabilität im Vergleich zu blankem NCM in Prototypen von Typ-II-Vollzellen (ca. 600 Wh L^{-1} mit Celgard/pDOL-Quasi-Festelektrolyt).

AP 2 - Herstellung und Charakterisierung von Komponenten

AP 2.2.2.2 - Kathodenbeschichtung der Al Seite der Cu(Ni)/Al Bipolarfolie

- **Ziele:** Flächenkapazität $> 4 \text{ mAh cm}^{-2}$
- **Meilensteine:** Flächenkapazität $> 3 \text{ mAh cm}^{-2}$

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die angestrebten Flächenkapazitäten konnten teilweise erreicht werden, wobei hochbeladene Komposit-Kathoden mit einer reversiblen Kapazität von ca. $3,5 \text{ mAh cm}^{-2}$.

AP 2.3.1 - Scale-up optimierter ILs

- **Ziele:** IL hochskaliert auf 500 g

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Dieses Arbeitspaket wurde gestrichen, weil es während des Projekts überflüssig wurde. Es wurde nämlich eine Firma gefunden, die große Mengen (in Tonnen) von hochreinem (batterietauglichem) IL liefern kann.

AP 3 - Entwicklung und Charakterisierung von Laborzellen/stacks

AP 3.1 - Entwicklung einer „Li-freien“ monopolaren Laborzelle

- **Ziele:** Energiedichte 400 Wh/l , Lebensdauer 300 Zyklen
- **Meilensteine:** Energiedichte 300 Wh/l , Lebensdauer 150 Zyklen

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Das Energiedichteziel wurde dank der Entwicklung von relativ dünnen LLZO-PDOL2-Membranen ($60 \mu\text{m}$) und hochbeladenen Kathoden mit Hybridkatholyten auf Basis von LATP und PDOL2 erfolgreich erreicht und sogar übertroffen. Die anodenfreie monopolare Zelle zeigte eine volumetrische Energiedichte von ca. 670 Wh L^{-1} . Leider war die Wiederaufladbarkeit sehr schlecht und das Ziel für die Zykluslebensdauer konnte nicht erreicht werden.

AP 3.2 – Entwicklung eines „Li-freien“ 3-zelligen bipolar Laborstacks

- **Ziele:** Energiedichte 450 Wh/l , Lebensdauer 200 Zyklen

- **Meilensteine:** Energiedichte 400 Wh/l, Lebensdauer 100 Zyklen

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Wie im Fall von AP 3.1 konnte auch hier das Ziel für die volumetrische Energiedichte mit derselben Konfiguration erreicht werden, was 617 Wh L⁻¹ ermöglichte. Allerdings wurde nur ein 2-Zellen-Stack zusammengebaut, um den ohnehin schon komplizierten Herstellungsprozess zu vereinfachen. Leider konnte die Wiederaufladbarkeit nicht nachgewiesen werden. Während die Zelle anfangs das typische Ladespannungsprofil für zwei in Reihe geschaltete Zellen zeigte, fiel die Spannung nach einigen Stunden auf Werte ab, die für eine einzelne Zelle zu erwarten waren (ca. 3,6 V), was auf eine Leckage des quasi-festen Gel-Polymer-Elektrolyten hindeutet.

Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses

Während des ELIC-Projekts führte die Arbeit des KIT zu mehreren Beiträgen auf Konferenzen und hochrelevanten Forschungsergebnissen. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für vier Publikationen, die derzeit in Vorbereitung sind und demnächst bei Fachzeitschriften mit hohem Impact-Faktor eingereicht werden sollen. Durch die im Rahmen des Projekts erzielten Ergebnisse konnte das bereits fundierte Fachwissen über Festkörperelektrolyte, Interphasen und die Herstellung von Zellen weiter ausgebaut und konsolidiert werden. Dies dient als interessante Ideenquelle und Wissensbasis für weitere Projekte. In der Tat bereiten die Partner des Konsortiums auf der Grundlage der aus ELIC gezogenen „lessons learned“ bereits einen neuen Projektvorschlag vor, der im Idealfall bald eingereicht wird.

Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Dem Zuwendungsempfänger sind keine Fortschritte in diesem Bereich bei anderen Stellen bekannt.

Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Publikationen

- Jianneng Liang, Matthias Bohnen, Ralf Müller, Robert Leiter, Shuya Gong, Mervyn Rohit Soans, Stefano Passerini, Alberto Varzi, “Pressure-dependent Mechano-Electrochemical Failure Mechanisms of Anode-free Solid-State Batteries” (kurz vor der Einreichung)

- Amogne Workie Yibeltal, Luigi Faggiano, Jianneng Liang, Alberto Varzi, “Design of in-situ polymerized quasi solid poly(1,3-dioxolane) (PDOL) polymer electrolyte for quasi solid state lithium metal batteries” (in Vorbereitung)
- Amogne Workie Yibeltal, Luigi Faggiano, Jianneng Liang, Alberto Varzi, “Development of High Mass Loading Composite Cathodes with LATP-PDOL Catholyte for Solid State Lithium Metal Batteries” (in Vorbereitung)
- Luigi Faggiano, Stefano Passerini, Alberto Varzi, “Homogenising Li ions flow along SE – electrode interface via a polymeric interlayer in solid state batteries” (in Vorbereitung)

Konferenzen

- Talk: “Pressure-Dependent Mechano- Electrochemical Failure Mechanisms of Anode-Free Solid-State Batteries”, Jianneng Liang and Alberto Varzi. Bunsen Colloquium on Solid State Batteries, Nov. 13-15, 2024, Frankfurt am Main (Germany).
- Poster: “Development of NMC622 / LATP Composite Cathodes for Hybrid Solid State Lithium Batteries”, Amogne Workie Yibeltal, Luigi Faggiano, Jianneng Liang, Alberto Varzi. Advanced Battery Power Conference 2024, April, 10-11, 2024, Munster, Germany.
- Poster: “High Mass Loading Composite Cathodes Lithium Metal Batteries Enabled by Composite LATP-PDOL Catholyte”, Amogne Workie Yibeltal, Luigi Faggiano, Jianneng Liang, Alberto Varzi. 76th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 7-12, 2025, Mainz, Germany.
- Poster: “In-situ plating of lithium metal on current collector in hybrid solid state battery” Advance Battery Power, 26-29.04.2023, Aachen, Germany.
- Talk: “Ionic Liquid-Based Interface Layers in Quasi Solid-State Batteries”, Luigi Faggiano, Stefano Passerini, Alberto Varzi, ECS meeting 12-16 October 2025, Chicago, USA.