Öffentlicher Schlussbericht für die
Technische Informationsbibliothek (TIB)
zum Vorhaben

Entwicklung von Lithium-Schwefel Feststoffbatterien in mehrlagigen Pouchzellen

SoLiS

(03XP0395D)

Kurzbezeichnung des Vorhabens	SoLiS
Förderkennzeichen	03XP0395D
Zuwendungsempfänger	Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut, AG Prof. Janek 35392 Gießen Tel.: 0641 99 34501
Projektleiter	Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Janek juergen.janek@pc.jlug.de
Laufzeit des Vorhabens	01.07.2021 - 31.12.2024

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des
Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF)
aus dem Sondervermögen „Energie- und Klimafonds“
gefördert und vom Projektträger Jülich betreut.

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.

Zuwendungsempfänger: Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut; AG Prof. Dr. Jürgen Janek	Förderkennzeichen: 03XP0395D
Vorhabenbezeichnung: SoLiS - Entwicklung von Lithium-Schwefel Feststoffbatterien in mehrlagigen Pouchzellen	
Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2021 - 31.12.2024	

I Kurzbericht

I.I Ursprüngliche Aufgabenstellung und technischer Stand

MSAs wie TiS_2, FeS_2 oder CuS galten als vielversprechende Additive zur Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit und zur Reduktion von Volumenänderungen in Kathoden. Dennoch fehlen bislang systematische Untersuchungen zu deren Wirkmechanismen. Ein Ziel des Teilprojekts an der JLU im Rahmen des Gesamtvorhabens SoLiS war die systematische Untersuchung des Einflusses von Metallsulfid-Additiven (MSA) auf die Leistungsdaten von Kompositkathoden in Lithium-Schwefel-Feststoffbatterien (Li-S-SSB). Neben der Herstellung solcher Komposite sollten diese auf Halb- und Vollzellebene elektrochemisch charakterisiert werden, um die Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur, Materialverteilung und Ladungstransport zu verstehen und Handlungsansätze zur Optimierung von hohen Flächenbeladungen abzuleiten.

Zusätzlich sind die komplexen Grenzflächen in Kompositkathoden (zwischen Schwefel, Kohlenstoff, Festelektrolyt und MSA) von großer Bedeutung, da sich hier viele elektrochemische Prozesse abspielen. Zur Untersuchung dieser Grenzflächen sollten Methoden wie ToF-SIMS, XPS sowie REM und Impedanzspektroskopie eingesetzt werden, um Degradationsmechanismen sowie limitierende Prozesse zu identifizieren.

I.II Ablauf des Vorhabens

Die Nummern der Arbeitspakete entsprechen den AP in der GVB. Die Balken wurden eingefärbt, um den Arbeitsfortschritt in den jeweiligen Aps zu verdeutlichen (grün: Plan erfüllt, gelb: Verzögerung, Lila: Änderung der Planung).

		2021	2022	2023	2024
1	Kathoden / Festelektroylt – Komposite				
1.2	Synthese und Optimierung von Kohlenstoff / Schwefel / sulfidischer Festelektrolyt Kompositen				
1.3	Synthese und Untersuchung des Einflusses von Metallsulfid-Additiven				
1.4	Grundlegende Untersuchung zu Transportprozessen in den Kompositen				
1.5	Grundlegende Untersuchung der Grenzflächenkinetik prozessierter Kathodenkomposite in Halbzellen				
2	Entwicklung der Elektrode (Mikro-Nano-Struktur) für Labortestzellen				
2.3	Mikroskopisches Elektrodendesign und Charakterisierung				
2.4	Anpassung der Zyklierparameter in Li-S Labor-Testzellen				
2.5	Bewertung von Langzeitstabilität in Li-S Labor-Testzellen				
3	Entwicklung der kontinuierlichen Elektrodenherstellung				
3.4	Bewertung von S-Ausnutzung, Ratenfähigkeit, Langzeitstabilität in Li-S-Testzellen				
4	Entwicklung von Festkörper-Prototypzellen				
4.4	Bewertung von Zellkomponenten und -Konzepten hinsichtlich Energie- und Leistungsdichte				
4.5	Abschließende Evaluation der Li-S Feststoffbatterie Pouchzellen				

I.III Wesentliche Ergebnisse

Im Rahmen des Projekts wurde die Leistung und das Verhalten von Lithium-Schwefel-Feststoffbatterien (Li/S-FB) systematisch untersucht, insbesondere unter Verwendung von Übergangsmetallsulfid-Additiven (MSA) sowie unterschiedlichen Festelektrolyten (FE). Es konnte gezeigt werden, dass MSA wie CuS, TiS_2 und FeS_2 die elektronische Leitfähigkeit der Kathodenkomposite verbessern, jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit haben. Die Limitierung des Ionentransports bleibt somit erhalten. Die Auswahl und Qualität des Festelektrolyten erwies sich als entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Zelle: Ein vom Projektpartner WWU synthetisierter Li_6PS_5Cl zeigte eine wesentlich bessere Schwefelausnutzung als ein kommerzielles Pendant.

Elektrochemische Untersuchungen zeigten, dass bei niedrigen C-Raten die Referenzkathode (ohne MSA) die höchsten reversiblen Kapazitäten erreichte. Lediglich bei mittlerer Rate (C/2) konnten CuS- und FeS_2-Komposite leicht bessere Ergebnisse erzielen. Der Einsatz eines iodhaltigen Borothiophosphatidoid-Elektrolyten ermöglichte extrem hohe Laderaten (bis zu 150 C bei 60 °C), was durch einen Redox-Mediator-Effekt von Iod erklärt werden konnte.

Mikrostrukturanalysen (FIB-SEM, AFM) belegten, dass durch Kugelmahlung Partikelgröße im Komposit im Bereich von 10–50 nm erzielt wurden. Weiterhin wurde gezeigt, dass für die im Projekt entwickelten Kathoden ein Minimaldruck von ca. 25 MPa notwendig ist, um eine ausreichende Kontaktierung im Kathodenkomposit sicherzustellen.

Ein bedeutender Befund ist, dass der FE selbst zur Zellkapazität beiträgt. Dies konnte durch Ladungsbilanzanalysen belegt werden, wobei sich zeigte, dass etwa ein Viertel der Gesamtkapazität von der (teilweisen) elektrochemischen Zersetzung des FE stammt. Diese Zersetzungsprodukte können reversibel elektrochemisch reagieren und tragen auch zum Lithiuminventar der Zelle bei. Diese Erkenntnis eröffnet neue Perspektiven für die gezielte Nutzung von FE-Redoxprozessen zur Leistungssteigerung. Abschließend ergaben Degradationsstudien mittels ToF-SIMS, dass die elektrochemisch induzierte Bildung von Polysulfiden ein Hauptpfad der Alterung in den Kompositkathoden ist, unabhängig von der Anwesenheit von MSA.

Insgesamt wurden wichtige Erkenntnisse zur Optimierung der Materialkombinationen, Elektrolytauswahl und Betriebsparameter für die Weiterentwicklung von Li/S-Feststoffbatterien gewonnen.

Nicht zuletzt aufgrund der engen Zusammenarbeit mit den Projektpartnern konnte das Projekt erfolgreich abgeschlossen werden. Die umfangreichen Analytikkompetenzen der AG Janek ermöglichten eine detaillierte Untersuchung von Materialien und Komponenten als Beitrag zu den Arbeitspaketen des Projekts. Gleichzeitig war der Materialaustausch (C-S-Komposite von SKT, FE von WWU, Trockenfilme von IWS) sowie der Wissenstransfer durch regelmäßigen Austausch von zentraler Bedeutung für das Erreichen der Projektziele. Die enge Zusammenarbeit hat auch Kontakte ermöglicht, die eine Zusammenarbeit über das Projektende hinaus ermöglichen.

Zuwendungsempfänger: Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut; AG Prof. Dr. Jürgen Janek	Förderkennzeichen: 03XP0395D
Vorhabenbezeichnung: SoLiS - Entwicklung von Lithium-Schwefel Feststoffbatterien in mehrlagigen Pouchzellen	
Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2021 - 31.12.2024	

II Eingehende Darstellung

II.I Durchgeführte Arbeiten

In einem ersten Schritt wurden Kathodenkomposite bestehend aus Schwefel, Kohlenstoff sowie Festelektrolyt (Li_6PS_5Cl) hergestellt (UAP 1.2). Diese sollen als Referenz dienen, um in einem nächsten Schritt den Einfluss von Metallsulfid-Additiven quantifizieren zu können. Dabei wurden C-S-Komposite des Projektpartners SKT sowie Festelektrolyt des Projektpartners WWU und von einem kommerziellen Anbieter verwendet. Die Ausgangsmaterialien wurden in Absprache mit den Projektpartnern und wie in der Literatur beschrieben[1] durch Kugelmühlen zu Kathodenkompositen verarbeitet und für die weitere Verarbeitung an die folgenden Arbeitspakete überreicht. Dabei wurden anfangs verschiedene C-S-Komposite verwendet. Da der Zweck dieser Kathodenkomposite für das Teilprojekt an der JLU jedoch darin liegt, als Referenz zu dienen, wurde im weiteren Verlauf der Fokus auf dasjenige C-S-Komposit gelegt, das bei den Projektpartnern die besten Zyklisierungseigenschaften zeigte.

Basierend auf UAP 1.2 wurden Kathoden bestehend aus Schwefel, einem kommerziell erhältlichen Metallsulfid-Additiv (MSA), Kohlenstoff und Festelektrolyt hergestellt (UAP 1.3). Hierfür wurde zunächst ein C-S-Komposit des Projektpartners SKT mit angepassten Massenverhältnissen mit einem kommerziell erhältlichen MSA (FeS_2, CuS oder TiS_2) durch Mahlen in einer Kugelmühle vermischt, und diese Mischung in einem zweiten Schritt mit Festelektrolyt analog zu dem Verfahren aus UAP 1.2 zu einem Kathodenkomposit verarbeitet. In der Literatur werden ebenfalls zweischrittige Verfahren beschrieben[2,3]. Bei den in UAP 1.2 hergestellten Kathodenkompositen waren die Anteile an leitfähigen Additiven (Kohlenstoff und Festelektrolyt) gleich groß wie bei den reinen C-S-Festelektrolyt-Kompositen (UAP 1.2); es wurde also nur der Schwefelanteil um den Anteil an MSA verringert (**Abbildung 1 f**). Dies hatte zum Ziel, in den nächsten Schritten den Einfluss der MSA auf die partiellen Leitfähigkeiten quantifizieren zu können.

In einem nächsten Schritt wurden die elektronischen und ionischen Transportprozesse in den in UAP 1.2 und 1.3 hergestellten Kathodenkompositen untersucht. Hierfür wurde einerseits in Absprache mit WWU eine Gleichstrom-Polarisierungsmethode (DC-Polarisierung) verwendet (**Abbildung 1 a** und **b**). Andererseits wurde geprüft, inwiefern Impedanzmethoden verwendet werden können (**Abbildung 1 c** und **d**)[4]. Dabei wurde festgestellt, dass die ionische Teilleitfähigkeit bei Raumtemperatur in den meisten Fällen zu gering ist, um durch Impedanzspektroskopie in einem experimentell sinnvollen Frequenzbereich gemessen werden zu können. Im Gegensatz dazu konnte

die elektronische Teilleitfähigkeit der Kathodenkomposite durch Impedanzspektroskopie deutlich schneller bestimmt werden als durch DC-Polarisation.

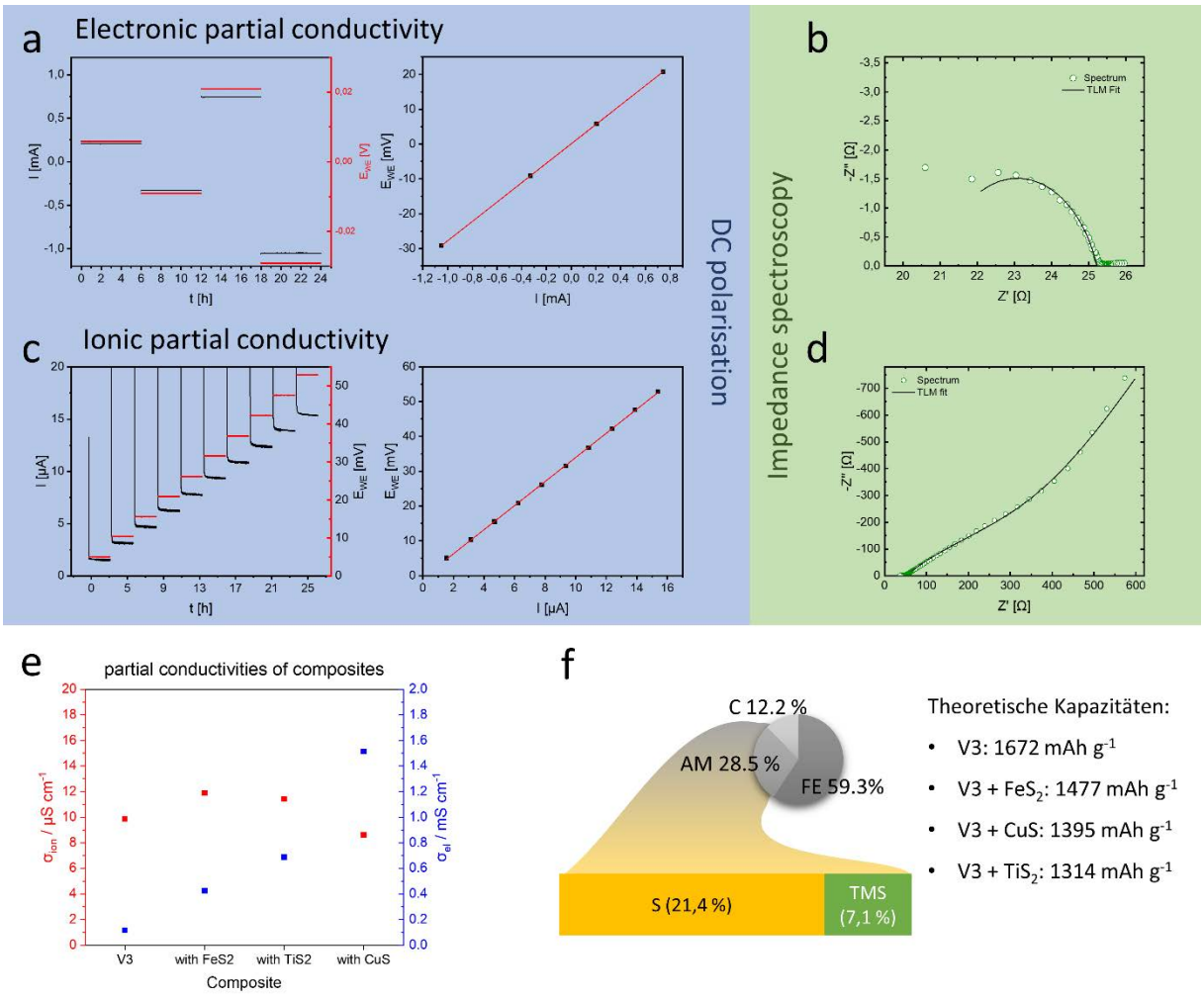

Abbildung 1: Bestimmung der Teilleitfähigkeiten. Messung der elektronischen (**a** und **b**) und ionischen Teilleitfähigkeit (**c** und **d**) durch DC-Polarisation und Impedanzspektroskopie. **e**) Teilleitfähigkeiten der Kathodenkomposite ohne und mit MSA. **f**) Zusammensetzung der Kathodenkomposite.

Wie aufgrund des unveränderten Anteils an FE zu erwarten, wurde die ionische Teilleitfähigkeit durch die TMS-Additive nicht signifikant verändert (**Abbildung 1 e**). Die elektronische Teilleitfähigkeit hingegen wurde durch die Additive erhöht, am meisten durch CuS, gefolgt von TiS_2 und FeS_2. In jedem Fall bleibt jedoch die elektronische Teilleitfähigkeit mindestens eine (Komposit ohne TMS) bis zu zwei Größenordnungen höher (Komposit mit CuS) als die ionische Teilleitfähigkeit. Dies bestätigt, dass beim Ladungstransport in Li/S-FB weiterhin der Ionentransport limitierend ist, und somit die TMS-Additive diesen Flaschenhals nicht beseitigen können.[5]

Im Projektjahr 2022 konnten jeweils maximal 80 % der von den Projektpartnern erreichten Gesamtkapazitäten in gleich präparierten Elektroden erreicht werden;

dieser Umstand wurde bereits im letzten Projektbericht beschrieben. Um die Ursache dafür zu finden, wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Dabei konnte ausgeschlossen werden, dass es sich um Artefakte einzelner Zellen (Variabilität zwischen baugleichen Zellen) handelt oder die In/InLi-Gegenelektrode bzw. die Herstellung der Kathodenkomposite (z.B. undichte Kugelmahlbehälter) ursächlich dafür ist. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern konnte zwischenzeitlich der als Katholyt verwendete FE als Ursache für die geringe Schwefelausnutzung identifiziert werden (**Abbildung 2a**). So stellte sich der zuvor an der JLU verwendete kommerzielle FE Li_6PS_5Cl (LPSCl) von NEI Corp. (NJ, USA) als ungeeignet für die Anwendung in der Kathode von Li/S-FB heraus, da mit diesem nicht die erwartbaren Kapazitäten erreicht wurden. Da vom Projektpartner IWS in einigen Experimenten auch der oben erwähnte Elektrolyt von NEI verwendet wurde und dies dort nicht zu der verringerten Schwefelausnutzung führte, ist dies ein Hinweis darauf, dass bei kommerziellen Anbietern verschiedene Produktionschargen Qualitätsschwankungen unterliegen. Hingegen ermöglichte der vom Projektpartner WWU synthetisierte und bereitgestellte FE (ebenfalls LPSCl) eine vollständige Ausnutzung des Aktivmaterials und wurde seitdem für alle projektbezogenen Elektroden als Katholyt verwendet.

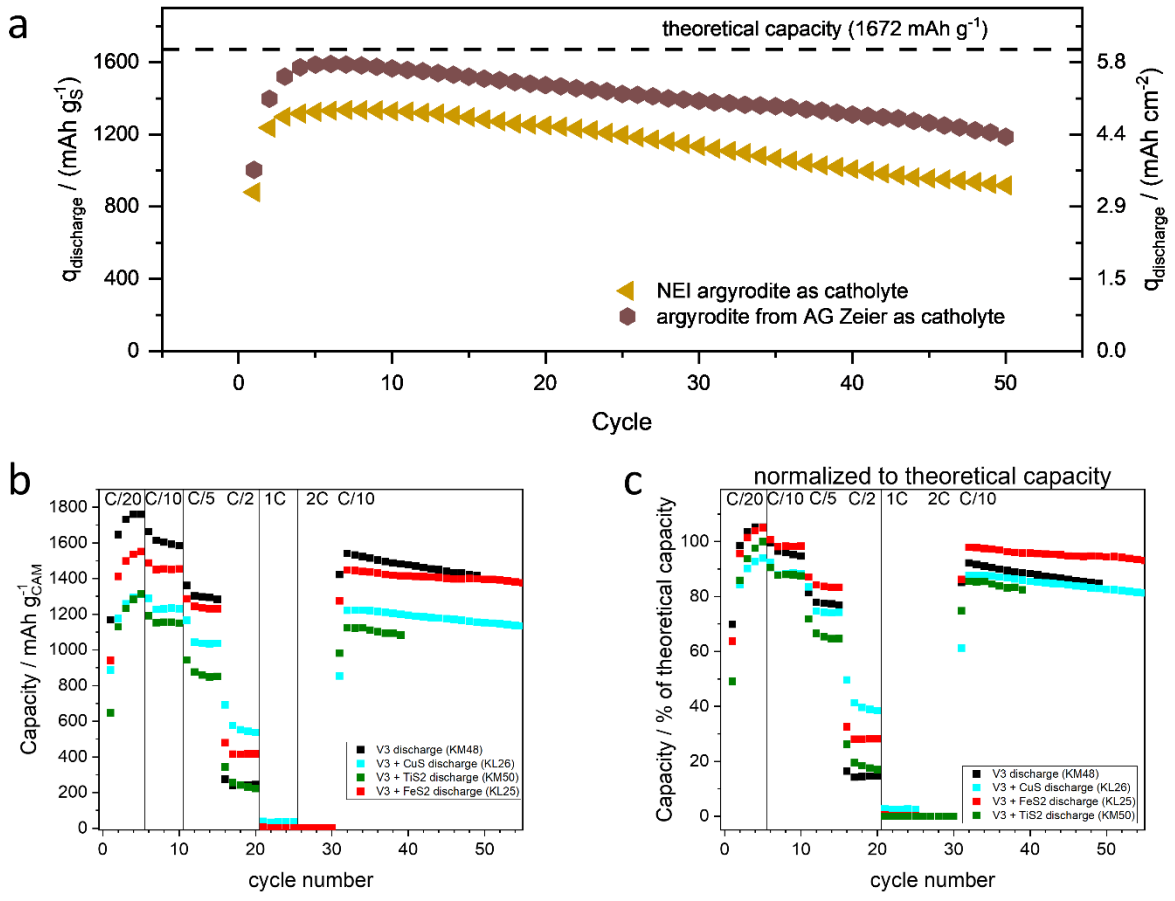

Abbildung 2: Einfluss von Übergangsmetallsulfid-Additiven auf das Zyklierverhalten. Messung der elektronischen (**a** und **b**) und ionischen Teilleitfähigkeit (**c** und **d**) durch DC-Polarisation und Impedanzspektroskopie. **e**) Teilleitfähigkeiten der Kathodenkomposite ohne und mit MSA. **f**) Zusammensetzung der Kathodenkomposite.

Um die Grenzflächenkinetik und Aktivmaterialausnutzung zu untersuchen, wurden die hergestellten Komposite in elektrochemischen Zellen untersucht (AP 1.5). Hierfür wurden Halbzellen im Knopfzellenformat hergestellt, die jeweils aus einer Indium-Lithium-Legierung als Gegenelektrode, einem Separator aus LPSCl-FE und dem jeweiligen Kathodenkomposit bestanden. Die Limitierungen der In/InLi-Legierung sind hierbei im Vergleich zur Kathode vernachlässigbar. Die Knopfzellen wurden einem Ratentest unterzogen (jeweils 5 Zyklen bei C/20, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C), und anschließend bei einer Rate von C/10 zyklisiert (**Abbildung 2 b** und **c**). Die Ströme beziehen sich jeweils auf die theoretischen Kapazitäten der Aktivmaterialien (Referenzprobe V3: 1672 mAh g^{-1}, mit FeS_2: 1477 mAh g^{-1}, mit CuS: 1395 mAh g^{-1}, mit TiS_2: 1314 mAh g^{-1}), die Aktivmaterialbeladung betrug jeweils 3.6 mg cm^{-2}. Die Kapazitätsdaten aus den Halbzellentests zeigen, dass vor allem bei niedrigen Raten (C/20 bis C/5) die Kompositkathode ohne Übergangsmetallsulfid die höchste Ladungsmenge reversibel speichern konnte. Bei hohen Raten ab 1C konnte praktisch keine Ladung mehr reversibel gespeichert werden. Die mittlere Rate von C/2 war hingegen der einzige Fall, in dem Komposite mit den TMS CuS und FeS_2 höhere Mengen an Ladung speichern konnten. Insofern konnte zumindest mit den Übergangsmetallsulfiden keine starke Verbesserung der Grenzflächenkinetik festgestellt werden.

Aufgrund neuer Erkenntnisse wurde im Verlauf des Teilprojekts an der JLU zur Verbesserung der Elektrodenkinetik auch die Verwendung eines neu entwickelten Lithiumborothiophophatiodid-FEs untersucht. Bei dessen Verwendung als Katholyt konnten Laderaten von 35 C bei Raumtemperatur und von 150 C bei 60 °C demonstriert werden. Mithilfe von ToF-SIMS-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei hohen Laderaten Iodid, das im FE enthalten ist, zu elementarem Iod und Triiodid (I_3^-) oxidiert wird. Aufgrund des höheren Reaktionspotentials der Iodidoxidation (LiI → Li + ½ I_2, 2.79 V *vs.* Li^+/Li) im Vergleich zur Oxidation von Lithiumsulfid (½ Li_2S → Li + S, 2.27 V *vs.* Li^+/Li) kann das elektrochemisch gebildete Iod Lithiumsulfid oxidieren, agiert also als Redoxmediator. Bei hohen Laderaten in der Kathode wird durch die von hohen Strömen verursachte Überspannung das im FE enthaltene Iodid oxidiert, was die hohe Ratenfähigkeit erklärt. Die Ergebnisse wurden bereits in der wissenschaftlichen Literatur veröffentlicht.[6]

Zur Aufklärung der Mikrostruktur in den Kathoden wurden mithilfe von *Focussed Ion Beam* (FIB) Querschnitte in unzyklisierte und zyklisierte Kathodenkomposite gemacht, und diese anschließend mit Rasterelektronenmikroskopie untersucht (AP 2.3 und 3.4). Dabei wurde zunächst festgestellt, dass unter den Messbedingungen der Materialkontrast nicht ausreichte, um die unterschiedlichen Komponenten (Kohlenstoff, Schwefel und Festelektrolyt) unterscheiden zu können. Dies ist ein Hinweis darauf, dass durch das Mahlen in der Kugelmühle eine feine Verteilung der Komponenten erreicht werden kann, was aufgrund der Eigenschaften von Schwefel als ionischem und elektronischem Isolator notwendig ist. Außerdem konnte festgestellt werden, dass trotz des Verpressens der Kathoden vor den elektrochemischen Experimenten keine vollständige Dichte erreicht werden kann (**Abbildung 3 a** bis **c**).

Stattdessen sind Poren erkennbar, die einerseits die Gesamtdichte verringern, und andererseits die Ladungsperkolation in der Kathode behindern. Für die weitere Entwicklung der Kathoden könnte also relevant sein, die Porosität weiter zu verringern.

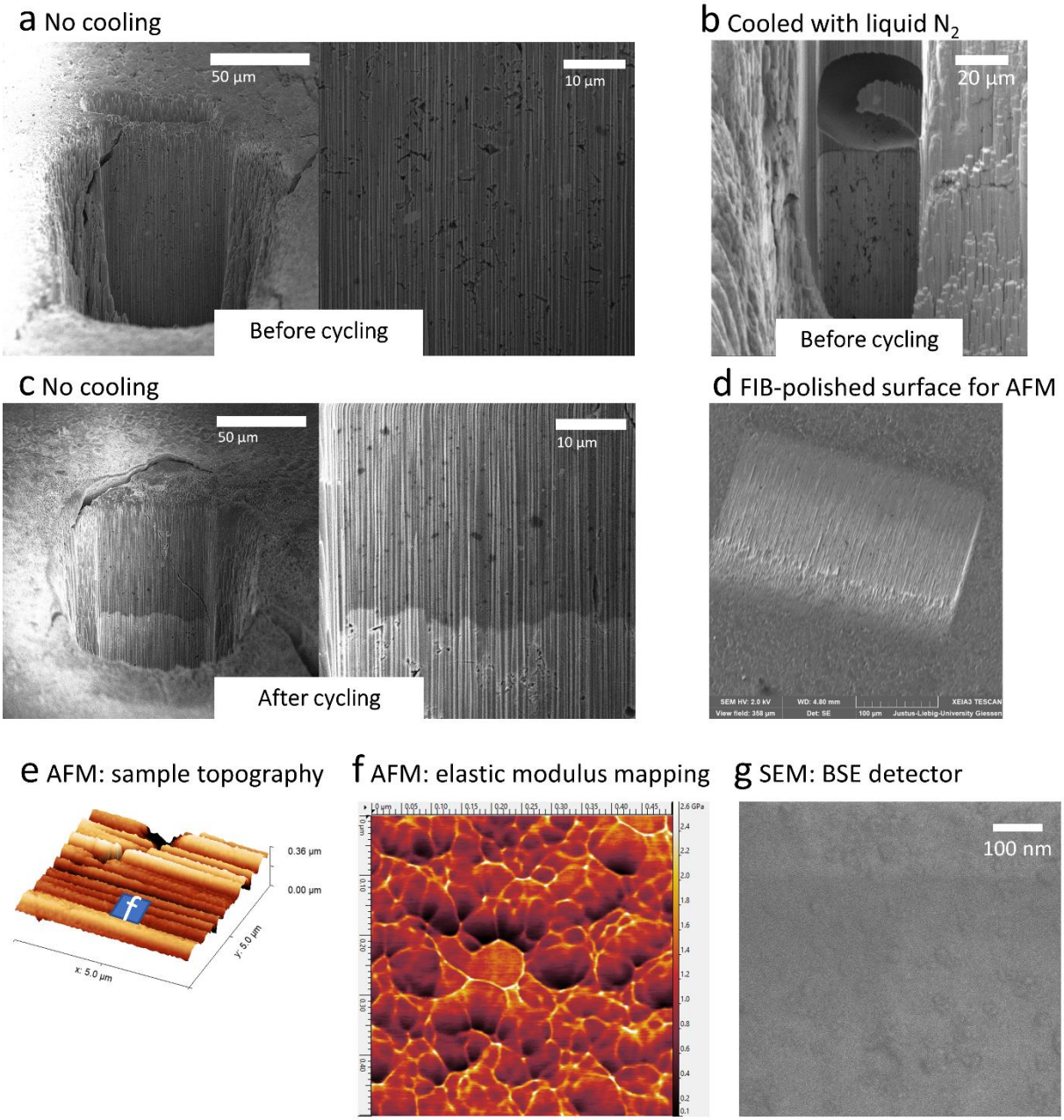

Abbildung 3: Untersuchung der Mikrostruktur. FIB-SEM – Aufnahmen von Querschnitten in C-S-SE-Kathoden **a**) vor und **c**) nach dem Zyklisieren. Aufnahmen ohne Kühlung während der Messung. **b**) Aufnahme einer unzyklisierten C-S-SE-Kathode unter Kryo-Bedingungen. **d**) SEM-Aufnahme der durch FIB polierten Oberfläche des Kathodenpellets. **e**) Durch AFM bestimmte Topographie der polierten Fläche. Das blaue Quadrat zeigt die Position der Aufnahme in **f**. **f**) Verteilung des Elastizitätsmoduls. **g**) SEM-Aufnahme mit BSE-Detektor.

Bei der Charakterisierung von Proben durch Elektronenmikroskopie besteht die Gefahr, dass sich diese durch die Vakuumbedingungen oder durch den Elektronenstrahl verändern.[7] Um zu verifizieren, dass die Probe nicht durch die FIB-

Schnitte oder durch den Elektronenstrahl selbst verändert wird, indem z. B. Schwefel sublimiert, wurde außerdem eine Messung unter Kryo-Bedingungen durchgeführt (Kühlung mit flüssigem Stickstoff, **Abbildung 3 b**). Es konnte unter den hier verwendeten Bedingungen kein qualitativer Unterschied zu den Aufnahmen ohne Kühlung festgestellt werden (**Abbildung 3 a**). Unter den gegebenen Bedingungen scheint für SEM also eine Kühlung nicht zwingend erforderlich zu sein.

Um eine bessere Auflösung der Mikrostruktur zu erzielen, wurden Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) durchgeführt, da mit dieser Methode höhere Auflösungen im Nanometer-Bereich erzielt werden können. Zur Vorbereitung wurde hierfür von der Oberfläche eines gepressten Kathodenpellets eine dünne Schicht mittels fokussiertem Ionenstrahl (focussed ion beam, FIB) abgetragen (**Abbildung 3 d**), und diese Fläche anschließend durch AFM untersucht (**Abbildung 3 e**). Dabei wurde versucht, mittels einer speziellen AFM-Technik das Elastizitätsmodul auf der Oberfläche zu messen, um hiermit einen Materialkontrast zu erzielen. Dabei konnten zwar nicht eindeutig die drei verschiedenen Phasen (FE, S, C) unterschieden werden (**Abbildung 3 f**). Allerdings lässt sich feststellen, dass die Partikel in einem fertigen Kathodenkomposit ca. 10 – 50 nm groß sind. Es lässt sich also schlussfolgern, dass durch Hochenergie-Kugelmühlen wie gewünscht sehr kleine Partikelgrößen in den Kompositen realisierbar sind. Durch weitere Messungen mittels *backscattered electron detector* (BSE-Detektor) konnte schließlich auch mittels SEM festgestellt werden, dass die Mikrostruktur aus Partikeln in der Größenordnung von 10-50 nm besteht. Nichtsdestotrotz bleibt die Auflösung aufgrund des geringen Kontrasts zwischen den verschiedenen Phasen und aufgrund der kleinen Partikelgröße herausfordernd, weshalb im Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung keine FIB-Tomographie, sondern zunächst nur zweidimensionale Aufnahmen der Mikrostruktur möglich waren (AP 2.3).

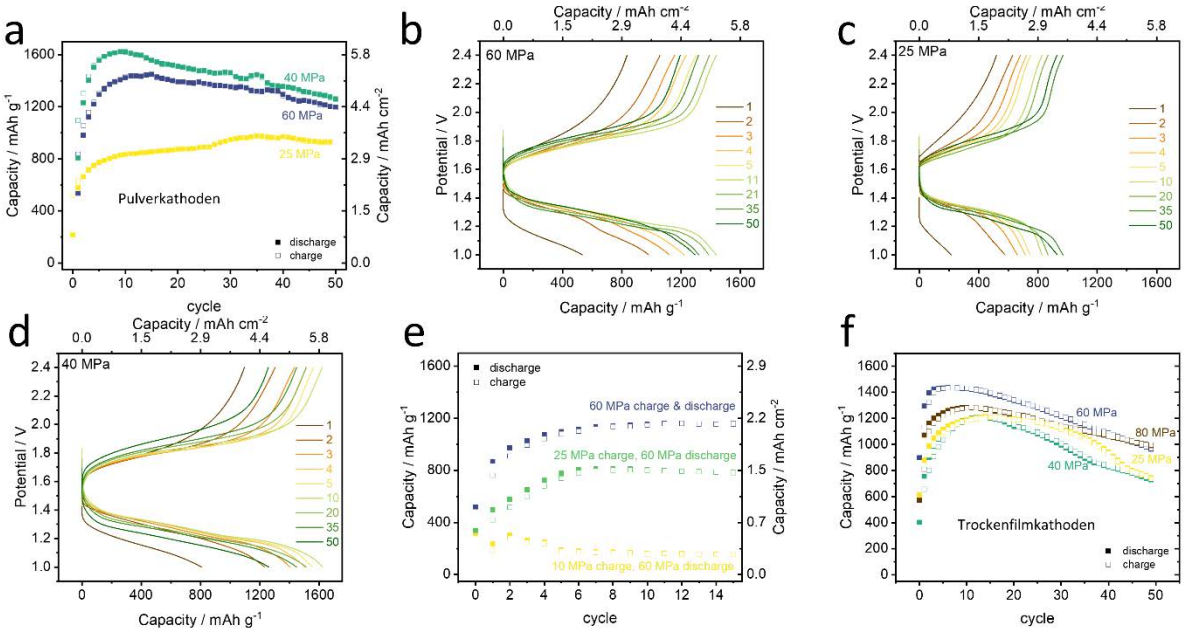

Abbildung 4: Untersuchung des Einflusses von Druck auf das Zyklisieren von Halbzellen mit Trockenfilmkathoden. a) Lade- und Entladekapazitäten von Halbzellen bei verschiednenen, während des Tests konstant gehaltenen Drücken. **b) – d**) Spannungsprofile beim Laden und Entladen.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss von Zyklisierparametern auf die Kapazität der Kathodenkomposite untersucht (AP 1.4, 2.4, 3.4). In realen Anwendungen, insbesondere im Mobilitätsbereich ist die Druckbeaufschlagung relevant. In einer Serie an Experimenten wurden deshalb unterschiedliche Drücke von 25, 40 und 60 MPa während des Zyklisierens von Pulverkathoden verwendet (**Abbildung 4 a**). Dabei wurde festgestellt, dass der Druck von 60 auf 40 MPa reduziert werden kann, während trotzdem die vollständige theoretische Kapazität des Komposits ausgenutzt wird. Ein Druck von 25 MPa scheint jedoch bei den hier verwendeten Zellen nicht ausreichend zu sein. Die Spannungskurven beim Laden und Entladen (**Abbildung 5 b, c, d**) zeigen vergleichbare Überpotenziale bei allen Drücken, jedoch wird die obere Cutoff-Spannung bei zu geringem Druck schneller erreicht. Dies weist darauf hin, dass der geringe Druck zu Kontaktverlust in Teilen des Kathodenkomposits führt.

Weiterhin wurde die Druckabhängigkeit des Ladevorgangs untersucht (**Abbildung 5 e**) mithilfe einer Messvorrichtung, die eine aktive Druckkontrolle während des Zyklisierens erlaubt (Compredrive, rhd Instruments). Dabei konnte festgestellt werden, dass bei 60 MPa die höchsten Kapazitäten erreicht wurden, diese jedoch auch bei 25 MPa nicht stark abnahm. Eine weitere Verringerung des Drucks auf 10 MPa führte jedoch zu einer sehr geringen Ausnutzung. Im hier verwendeten Knopfzellformat scheint also ein Druck von 25 MPa nötig zu sein für signifikante Ausnutzung der Kathodenkapazität.

Im Vergleich dazu wurde der Einfluss von Druck auch bei Trockenfilmkathoden des Projektpartners Fraunhofer IWS getestet (**Abbildung 5 f**). Hierbei wurde die höchste Kapazität bei 60 MPa festgestellt, allerdings führten sowohl niedrigere Drücke nicht zu einer signifikant niedrigeren Kapazität, als auch ein höherer Druck (80 MPa) zu keiner Verbesserung. Das zeigt, dass niedrige Drücke von 25 MPa ausreichend sind, um diese Kathoden zu zyklisieren.

Im Rahmen des Projekts wurde außerdem der Einfluss von Druck auf ein Li_2S-basiertes Aktivmaterial untersucht. Die Ergebnisse wurden bereits in der wissenschaftlichen Literatur publiziert.[8] Dabei wurde einerseits festgestellt, dass die erreichbare Ladekapazität im betrachteten Druckbereich (5 – 50 MPa) unabhängig vom angelegten Druck ist, jedoch die Entladekapazität stark vom beaufschlagten Druck abhängt. Andererseits wurde festgestellt, dass die Volumenänderung der Gegenelektrode ebenfalls einen großen Einfluss auf die Zyklenstabilität der Zellen hat. Letztlich konnte auch der Kontaktverlust durch Porenbildung bei niedrigen Drücken durch SEM-Messungen nachvollzogen werden.

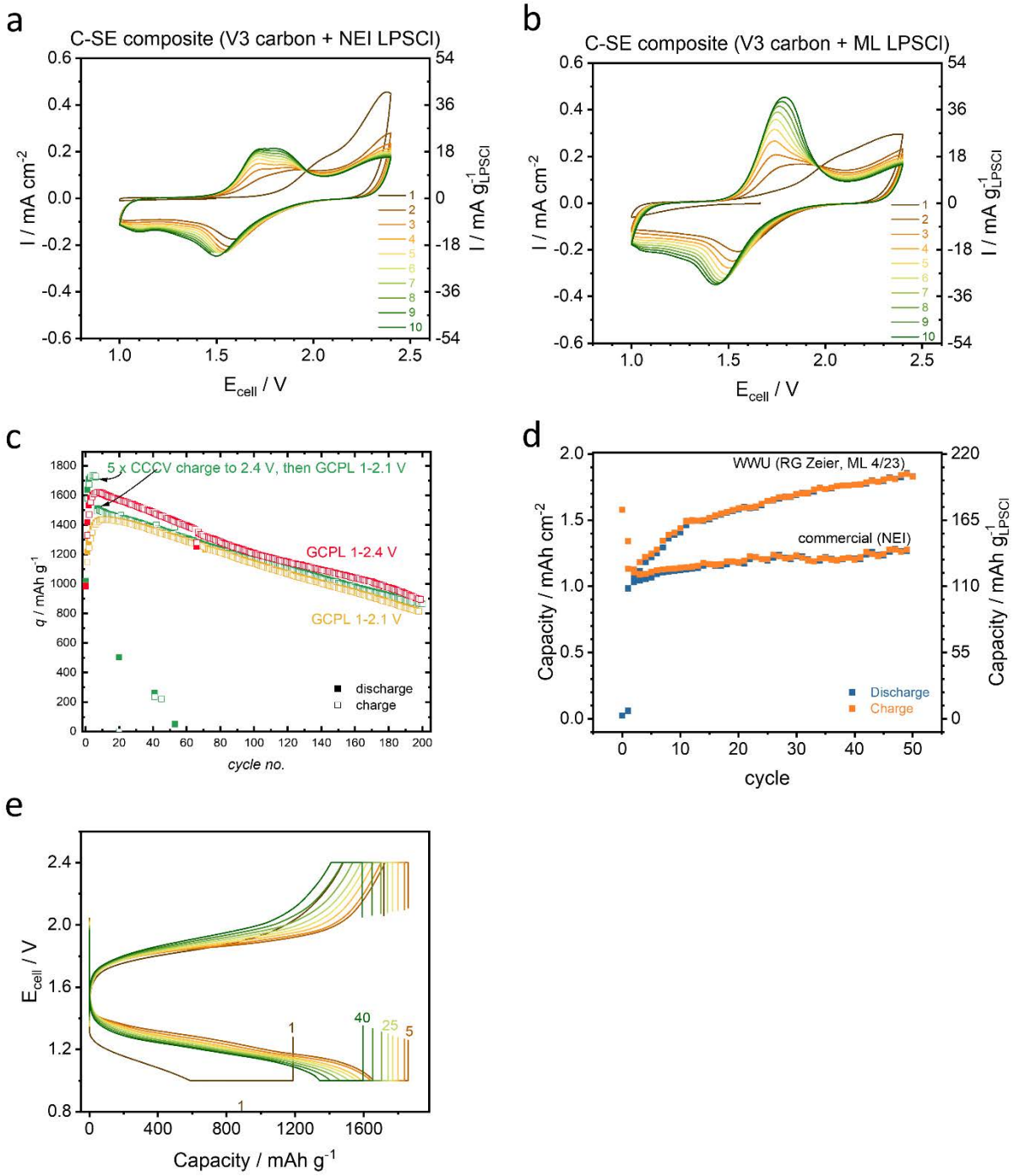

Abbildung 5: Untersuchung des Einflusses des FE-Redox sowie des Spannungsfensters. Zyklovoltammetrie mit C-FE-Kompositen im Spannungsfenster von 1 – 2.4 V mit kommerziell erhältlichem LPSCl-FE (**a**) und LPSCl-FE vom Projektpartner WWU (**b**). **c)** Variation der Zyklisierparameter (1 – 2.1 V, 1 – 2.4 V, CCCV-Aktivierungszyklen 1 – 2.4 V mit anschließendem galvanostatischem Zyklisieren zwischen 1 – 2.1 V). d) Galvanostatisches Zyklisieren von C-FE-Kompositen (ohne Schwefel oder TMS als Aktivmaterial). **e**) Zyklisieren eines FE-S-C-Kompositen unter CCCV-Bedingungen.

In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss des Spannungsfensters sowie der Redoxaktivität des FEs untersucht (AP 2.4 und 2.5). Zyklovoltammetriemessungen (cyclic voltammetry, CV) an Kompositen ohne Aktivmaterial (nur FE und Kohlenstoff)

haben darauf hingewiesen, dass im verwendeten Spannungsfenster schon ab etwa 2 V FE-Zersetzung einsetzt (**Abbildung 5 a** und **b**). Das untere Cutoff (1 V) scheint hingegen nicht zu Zersetzung zu führen. Die bei der oxidativen Zersetzung generierten Spezies sind in den folgenden Zyklen elektrochemisch aktiv.[9] Aus diesem Grund wurde versucht, das Spannungsfenster auf 1 – 2.1 V zu reduzieren. Jedoch führte dies, im Gegensatz zu ähnlichen Experimenten der Projektpartner IWS / TUD zu einer Verringerung der erreichbaren Kapazität und einem vergleichbaren Kapazitätsverlust während des Zyklisierens (**Abbildung 5 c**). Auf der anderen Seite zeigten die CV-Experimente auch, dass der kommerzielle NEI-FE zu geringeren Strömen führte im Vergleich zu dem Elektrolyt, der vom Projektpartner WWU zur Verfügung gestellt wurde. Galvanostatisches Zyklisieren der C-FE-Komposite (**Abbildung 5 d**) zeigte ebenfalls, dass der Elektrolyt des Projektpartner WWU höhere Kapazitäten erzielte. Einerseits ist eine Zersetzung des Elektrolyten üblicherweise mit einer Verringerung der Leistung von FB assoziiert. Die Zersetzungsprodukte der verwendeten Thiophosphat-FEs sind zu einem großen Anteil schwefelhaltige Spezies und können reversibel lithiiert und delithiiert werden.[10] Da diese sich an der Phasengrenze zwischen Kohlenstoff und FE bilden, ist im speziellen Fall der Li/S-FB eine teilweise Zersetzung des FE deshalb vermutlich sogar vorteilhaft für die Leistungsdaten der Zelle und könnte letztlich auch erklären, warum die Kompositkathoden mit dem kommerziellen Elektrolyten zu keiner vollständigen Kapazitätsausnutzung führten. Zyklisieren mit einem Constant-Current-Constant-Voltage-Protokoll (CCCV), bei dem nach Erreichen des jeweiligen Spannungs-Cutoffs die Batteriezelle bis zum Unterschreiten eines definierten Stromes auf der jeweiligen Spannung gehalten wird, zeigen, dass sogar höhere Kapazitäten als die durch den Schwefel erwarteten Kapazitäten gespeichert werden können (**Abbildung 5 e**). Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass ein Teil der Kapazität durch den als Katholyt verwendeten FE beigetragen wird. In einem weiteren Versuch wurde getestet, ob durch „Aktivierungszyklen“ ein Teil des FEs zersetzt werden kann, um zur Gesamtkapazität beizutragen, und anschließend die Degradation zu verhindern durch ein geringeres Spannungsfenster (Abbildung 5 c). Allerdings war die erreichbare Kapazität nach den Aktivierungszyklen vergleichbar mit denen des Kompositen, der von Anfang an in einem kleineren Spannungsfenster zyklisiert wurde. Um dies zu plausibilisieren, wurde ein schwefelfreier Komposit (C/FE-Komposit) unter Verfolgung einer Spannungskurve einer schwefelhaltigen Zelle zykliert. Dabei wurde festgestellt, dass der Großteil des Ladungsaustauschs beim Laden beim oberen Spannungslimit erfolgt, ein größeres Spannungsfenster also notwendig ist, um die FE-Kapazität auszunutzen.

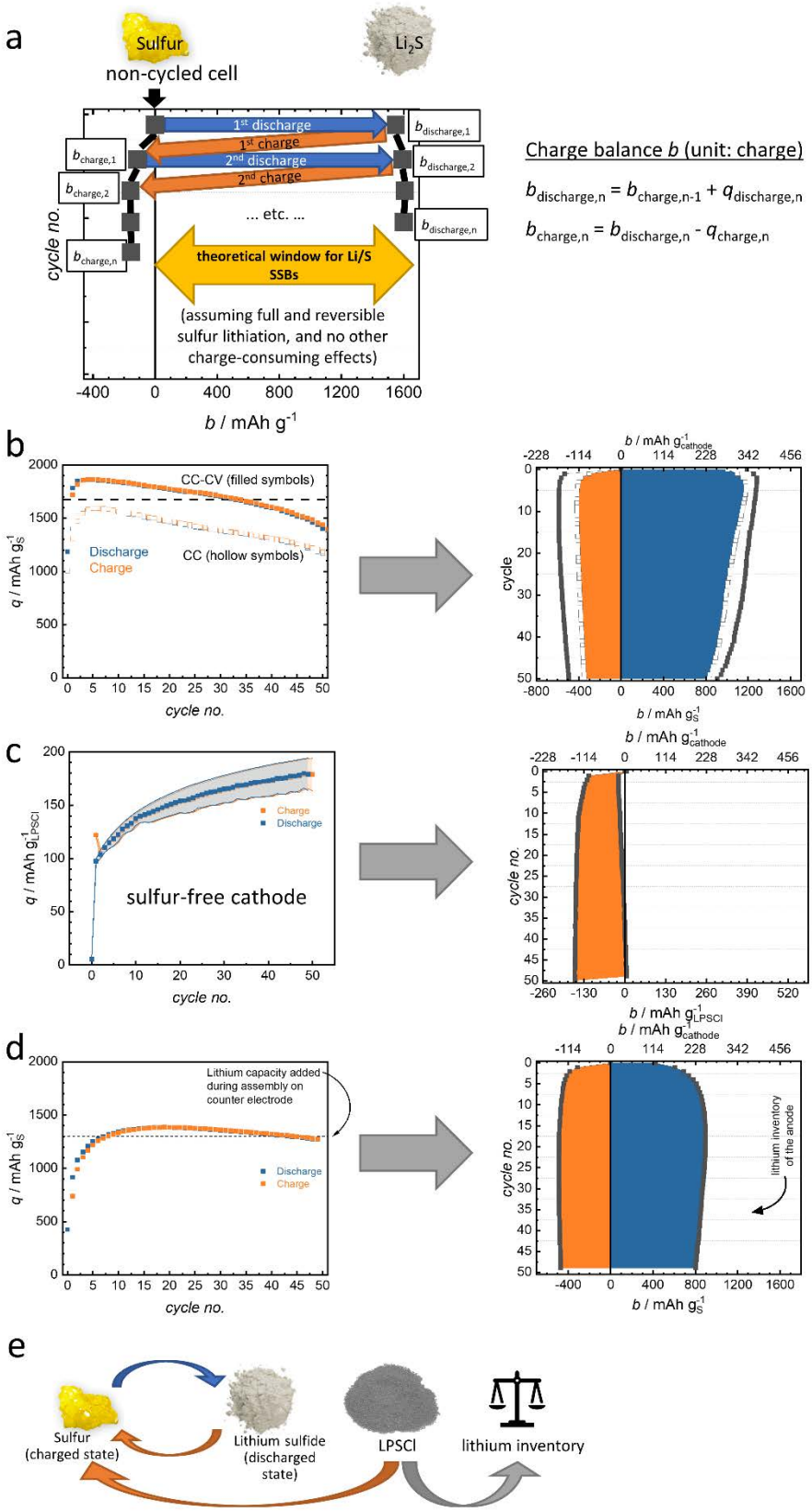

Abbildung 6: Ladungsbilanz als Hilfsmittel zur Untersuchung von FE-Redox und Lithiuminventar. a) Schematische Darstellung einer Ladungsbilanzgrafik. **b**) Vergleich von Zyklisieren unter CC und CCCV-Bedingungen. **c**) Untersuchung einer Kathode, die frei von Schwefel ist (C-FE Komposit). **d**) Untersuchung einer Vollzelle mit limitiertem Lithiuminventar in der Anode. **e**) Schematische Darstellung der Rolle der FE-Oxidation als Beitrag zur Zellkapazität und zum Lithiuminventar.

Zur Quantifizierung des Beitrages zur Gesamtkapazität wurde die Ladungsbilanz der Zelle betrachtet und hierfür eine neue Art der Darstellung der Zyklendaten entwickelt. Die Berechnung und Darstellung ist in **Abbildung 6 a** beschrieben. Bei der Darstellung der „charge balance“ *b* wird der Unterschied zwischen Lade- und Entladekapazität deutlich, da sich diese aus der Differenz der beiden berechnet. Ebenso kann *b* als Maß für die Lithiierung der Kathode betrachtet werden.

Beim Zyklisieren einer Schwefelkathode (**Abbildung 6 b**) unter constant current-Bedingungen (CC) wird deutlich, dass beim ersten Entladen nicht die vollständige Kapazität erreicht wird. Beim anschließenden Laden wird jedoch eine höhere Kapazität erreicht als beim vorherigen Entladen, was bedeutet, dass die Kathode mehr delithiiert wurde, als sie zuvor lithiiert worden war (orange in der Darstellung). Diese Differenz weist auf Delithiierung des FE hin. Unter CCCV-Bedingungen wird wie erwartet auch eine höhere Kapazität erreicht, jedoch sowohl beim Laden als auch beim Entladen, und auch in diesem Fall trägt der FE signifikant zur Gesamtkapazität bei.

Beim Zyklisieren einer schwefelfreien Kathode (**Abbildung 6 c**) wurde festgestellt, dass beim ersten Entladen keine Kapazität erreicht wurde – die Kathode also nicht lithiiert wurde, was aufgrund des fehlenden Aktivmaterials erwartet wurde. Im Gegensatz dazu wurde beim ersten Laden die Kathode delithiiert, also der FE oxidiert, und konnte beim darauffolgenden Zyklisieren reversibel zyklisiert werden. Das Ladungsbilanzfenster stimmt mit dem Bereich überein, der bei der schwefelhaltigen Zelle dem FE zugeschrieben wurde. Anhand der Ladungsbilanzdarstellung lässt sich auch ablesen, dass etwa ein Viertel der Gesamtkathodenkapazität durch die FE-Degradationsprodukte beigetragen wird. Im Umkehrschluss lässt sich daraus jedoch auch ablesen, dass ein Viertel der theoretischen Kapazität des Schwefels unter den gegebenen Bedingungen nicht ausgenutzt wird.

Neben dem Beitrag zur Kathodenkapazität trägt die elektrochemische Oxidation des FE im gleichen Maße zum Lithiuminventar der Zelle bei. Es wurde daher in einer Vollzelle mit limitierter Anodenkapazität getestet, ob eine höhere Kapazität erreicht werden kann, als durch die Lithiierung der Anode erwartbar ist (**Abbildung 6 d**). In der Tat wurde die Anodenkapazität überschritten, was durch den Beitrag des FE zum Lithiuminventar der Zelle erklärt werden kann. In der Ladungsbilanzdarstellung zeigt sich, dass auch bei limitierter Anode der Beitrag des FE zur Zellkapazität gleichbleibend ist. Jedoch wird mit dieser Darstellung auch deutlich, dass nicht die vollständige Anodenkapazität ausgenutzt wurde, was auf Limitierungen der In/InLi-Elektrode oder Degradation an der Grenzfläche zum Elektrolyten hinweisen kann.

Insgesamt weisen zum einen auf die wichtige Rolle des als Katholyt verwendeten FE hin. Zum anderen könnte die teilweise Degradation des FE zukünftig auch als Konstruktionsprinzip für Li/S-FB-Zellkonzepte verwendet werden, um möglichst hohe Kapazitäten pro Kathodenkompositmasse zu erreichen, und um das Lithiuminventar von Vollzellen zu optimieren.

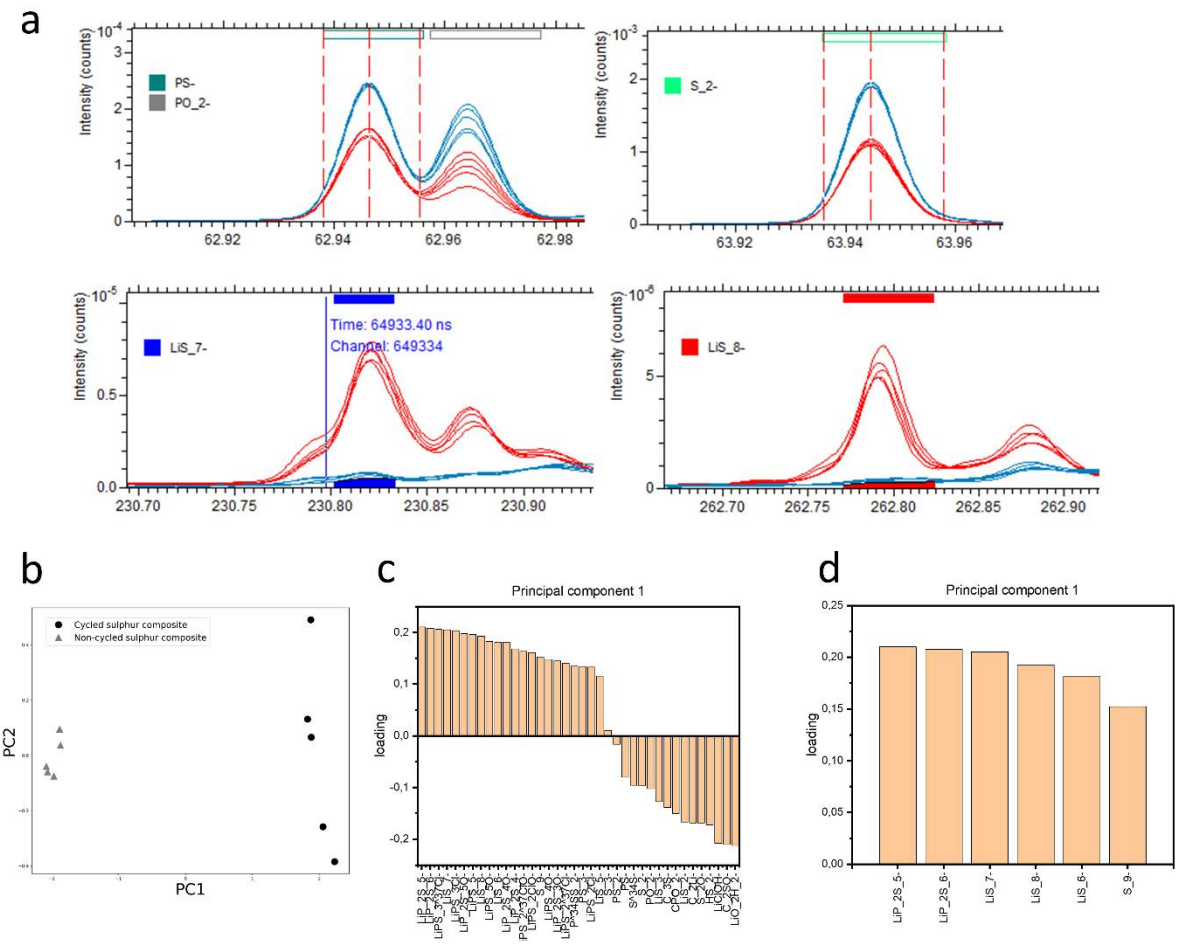

Abbildung 7: Untersuchung der elektrochemischen Degradation. a) Schematische Darstellung einer Ladungsbilanzgrafik. **b**) Vergleich von Zyklisieren unter CC und CCCV-Bedingungen. **c**) Untersuchung einer Vollzelle mit limitiertem Lithiuminventar in der Anode. **d**) Schematische Darstellung der Rolle der FE-Oxidation als Beitrag zur Zellkapazität und zum Lithiuminventar.

Zur Untersuchung der Degradation wurde Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie angewendet (AP 1.5). Hierfür wurden von einer unzyklisierten und einer 20-mal ent- und geladenen Kathode (V3 mit FE) jeweils mehrere Massenspektren aufgenommen. Hierbei fiel auf, dass in der unzyklisierten Kathode mehr leichte Massenfragmente detektiert werden konnten (siehe **Abbildung 7 a**). Hingegen konnten polysulfidische Spezies in den zyklisierten Kathoden detektiert werden, die einen Hinweis auf einen elektrochemischen Degradationspfad geben.[11] Zusätzlich wurden die Massenspektren statistische mittels Hauptkomponentenanalyse (principal component analysis, PCA) untersucht. Hauptkomponente (principal component, PC) 1 kann dabei die unzyklisierte und die zyklisierte Probe gut unterscheiden (siehe **Abbildung 7 b**). PC 1 zeigt dabei wieder eine hohe Beladung mit polysulfidischen Spezies, was ebenfalls ein Indiz für elektrochemisch induzierte Degradation des Elektrolyten in der Kathode ist (**Abbildung 7 c** und **d**).

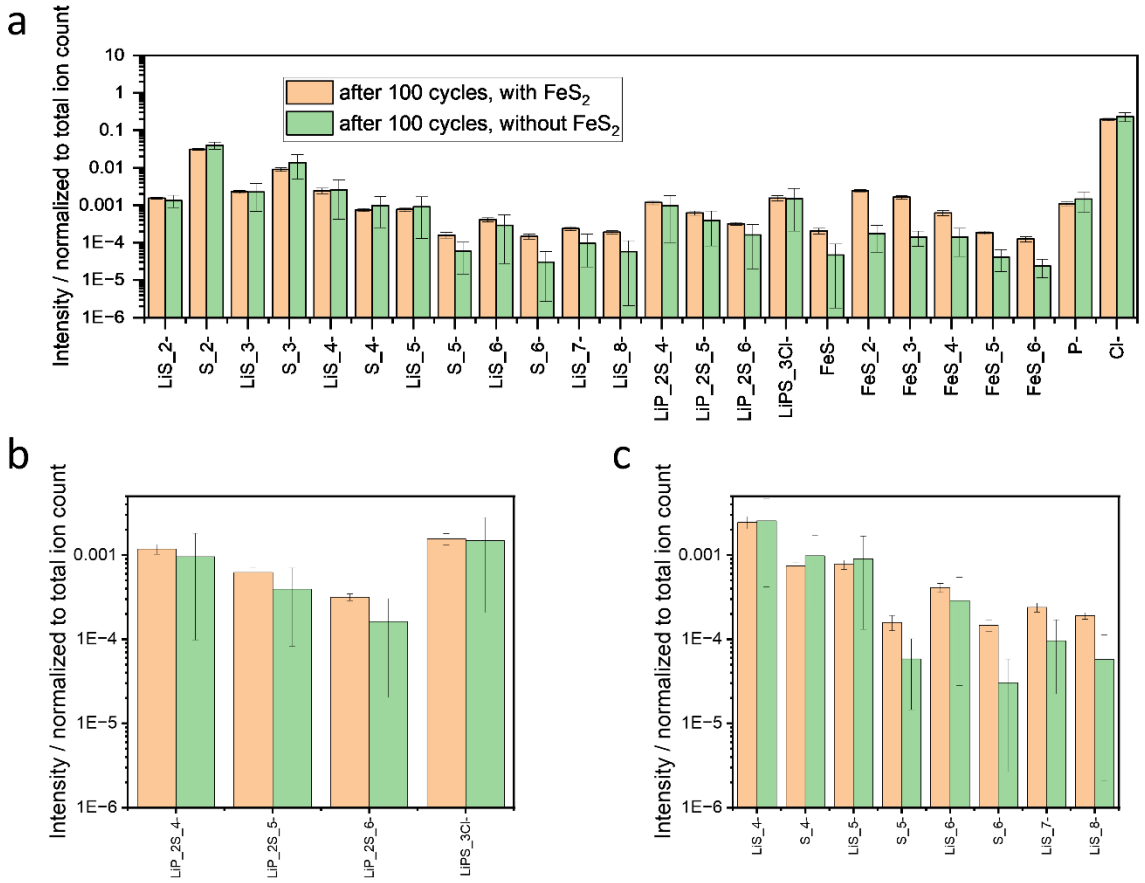

Abbildung 8: Untersuchung des Einflusses von FeS_2 auf die Kathodendegradation. a) Übersicht über relevante Signale nach 100 Zyklen. **b**) Elektrolytbezogene Signale. **c**) FeS_2-bezogene Signale (werden nur in der FeS_2-haltigen Kathode erwartet). **d**) Polysulfid-Signale.

Um weiterhin den Einfluss von Übergangsmetallsulfiden auf die Kathodendegradation zu untersuchen, wurden Zellen ohne und mit FeS_2 nach 100 Zyklen *post mortem* mittels ToF-SIMS untersucht. Basierend auf den Erkenntnissen aus der statistischen Analyse mittels PCA (**Abbildung 7 b**) wurden die Intensitätsunterschiede beider Zellen verglichen (**Abbildung 8 a**). Dabei wird deutlich, dass die Elektrolytdegradation innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbar ist (**Abbildung 8 b**). Ebenso ist die Bildung von Polysulfiden vergleichbar bei Kathoden mit und ohne FeS_2, und Abweichungen bei den längerkettigen Polysulfiden sind durch allgemein niedrige Signalintensitäten plausibilisierbar (**Abbildung 8 c**).

II.II Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die im Rahmen des Projekts gesammelten Erkenntnisse tragen maßgeblich zum Verständnis von Lithium-Schwefel-Feststoffbatterien bei und legen somit den Grundstein für die weitere Entwicklung dieser Technologie. Der Fokus des Teilprojekts der JLU war in diesem Projekt einerseits die Untersuchung des Einflusses von Übergangsmetallsulfid-Additiven. Andererseits sollte ein mechanistisches Verständnis für Li-S-Feststoffbatterien erlangt werden durch Grenzflächen-, Mikrostruktur- und chemische Untersuchungen. So konnte systematisch der Einfluss des Festelektrolyten untersucht werden, der sich als maßgeblich für Kapazität und Leistung der Zelle herausstellte. Auch wurden verschiedene Materialkombinationen getestet, und erfolgversprechende Zellkonzepte entwickelt, die das Verständnis dafür liefern, wie die Kinetik von Li/S SSBs stark verbessert werden kann.

Eine erfolgreiche Bearbeitung ohne Verbund wäre nicht möglich gewesen. Eine Förderung aus Mitteln der DFG war wegen des technologischen Charakters nicht möglich. Mittel des Landes Hessen standen für die Bearbeitung des Projektes nicht zu Verfügung, und das PCI/JLU verfügt nicht über hinreichende Eigenmittel, um ein solches Projekt durchzuführen.

II.III Voraussichtlicher Nutzen der Arbeit / Verwertbarkeit

Die Durchführung der Projektarbeit hat erheblich zum Verständnis der Funktionsweise von Lithium-Schwefel (Li-S) Feststoffbatterien beigetragen. Durch die Erzielung grundlegender Erkenntnisse über die technologischen Prinzipien und Materialien, die diesen Batterietypen zugrunde liegen, konnten bedeutende Fortschritte erzielt werden. Verschiedene Materialkombinationen wurden systematisch getestet, wobei einige als besonders vielversprechend identifiziert und zur weiteren Erforschung ausgewählt wurden. Diese Untersuchungen haben es ermöglicht, gezielte Optimierungsansätze zu entwickeln, insbesondere durch die gezielte Auswahl des Festelektrolyten, was wesentliche Verbesserungen hinsichtlich der Leistung und Stabilität der Batterien verspricht. Die Forschung hat zudem neue mechanistische Fragestellungen aufgeworfen, die zusätzliches Potenzial für zukünftige wissenschaftliche Untersuchungen bieten. Das Projekt ermöglichte auch den Ausbau und die Pflege eines nationalen und internationalen Netzwerks mit anderen Forschungsgruppen und einschlägigen Firmen, was die Basis für zukünftige Kooperationen und Projekte stärkt. Darüber hinaus bieten die erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse wertvolle Perspektiven für die Initiierung von Folgeprojekten, die die Weiterentwicklung der Technologie vorantreiben könnten. Schließlich wurden die gewonnenen Ergebnisse in die Lehre integriert, wodurch Studierende von aktuellen Forschungsergebnissen profitieren und in ihrer Ausbildung gefördert werden.

II.IV Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Da das Gebiet der Li-S-Feststoffbatterien derzeit ein großes Interesse erfährt, wurde auch im Laufe des Projekts eine Vielzahl an Arbeiten zu dem Thema veröffentlicht, und es werden hier nur diejenigen aufgeführt, die als besonders relevant bewertet werden.

Einerseits wurden mehrere Arbeiten zu TMS in FB veröffentlicht. Dabei ist insbesondere eine Arbeit von H.-N. Choi *et al.* Interessant, in der synthetisiertes MoS_2 mit Schwefel imprägniert wurde und mit LPSCl als Kathode verwendet wurde.[12] Dabei wurde kein weiteres elektronenleitendes Additiv hinzugefügt. Zwar erreichen die Autoren bessere Ratenstabilität und längere Zyklen, jedoch erreichen die Autoren eine geringere Schwefelausnutzung als in diesem Teilprojekt und nutzen niedrigere Kathodenbeladungen.

Ebenfalls interessant ist eine Arbeit von B. Hennequart *et al.*, in der ein kommerzielles Titansulfid modifiziert wurde und so bei äußerst niedrigen Drücken von bis zu 0.1 MPa und ohne leitende Additive zyklisiert werden konnte.[13] Dies zeigt, dass TiS_2 in modifizierter Form ausreichenden Ionen- und Elektronentransport gewährleisten kann, während kaum Druck veranschlagt werden muss. Während die niedrigen Druckanforderungen beeindruckend sind, ist jedoch die Kapazität des Kathodenmaterials niedriger als die im SoLiS-Projekt hergestellten Kathodenkomposite, die zusätzlich FE und Kohlenstoff als leitende Additive enthalten. Weiterhin sprechen die Autoren von „elektrochemisch totem“ FE. Dies ist eine Darstellung, der gemäß den Ergebnissen dieses Teilprojekts widersprochen werden muss, da die Ergebnisse zeigen, dass der FE einen beträchtlichen Anteil zu den elektrochemisch aktiven Schwefelspezies beiträgt.

Es wurden außerdem einige Arbeiten veröffentlicht, in denen iodhaltige Komponenten in den Kathoden zu verbesserten Leistungsdaten führten. Hervorzuheben ist dabei vor allem eine Arbeit von Kim *et al.*, in der Kinetik und Thermodynamik von Li-S-FBs sowie die Charakterisierung dieser Zellen diskutiert werden.[14] Außerdem zeigten Zhou *et al.*, dass durch den Einbau von Iod in Schwefel einerseits die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials stark erhöht wird, was eine einfachere Kontaktierung ermöglicht. Außerdem wird der Schmelzpunkt gesenkt, was wiederum ermöglicht, durch Erwärmen der Zelle Poren, die sich beim Zyklisieren bilden, wieder zu schließen. Auch konnte durch erhöhte Temperaturen die Überspannung stark reduziert werden, was die Energieeffizienz der Zelle erhöht.

II.V Veröffentlichungen

Fujita, Y.; Münch, K.; Asakura, T.; Motohashi, K.; Sakuda, A.; Janek, J.; Hayashi, A. (2024). *Dynamic Volume Change of Li_2S-Based Active Material and the Influence of Stacking Pressure on Capacity in All-Solid-State Batteries.* **Chemistry of Materials, 36, 7533-7540**.

Song, H.; Münch, K.; Liu, X.; Shen, K.; Zhang, R.; Weintraut, T.; Yusim, Y.; Jiang, D.; Hong, X.; Meng, J.; Liu, Y.; He, M.; Li, Y.; Henkel, P.; Brezesinski, T.; Janek, J.; Pang, Q. (2025). *All-solid-state Li-S batteries with fast solid-solid sulfur reaction.* **Nature, 637, 846-853**.

Pavan, M.; Münch, K.; Benz, S. L.; Bernges, T.; Henss, A.; Zeier, W. G.; Janek, J. (2025). *Role and Evolution of FeS_2 Cathode Microstructure in Argyrodite-Based All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries.* **Chemistry of Materials, 37, 9, 3185-3196**.

Eine weitere Publikation über den Reaktionsmechanismus in Li-S-FBs ist in Vorbereitung.

II.VI Referenzen

1. Dewald, G. F., Ohno, S., Hering, J. G. C., Janek, J. & Zeier, W. G. Analysis of Charge Carrier Transport Toward Optimized Cathode Composites for All-Solid-State Li−S Batteries. *Batteries & Supercaps* **4,** 183–194; 10.1002/batt.202000194 (2021).
2. Hosseini, S. M., Varzi, A., Ito, S., Aihara, Y. & Passerini, S. High loading CuS-based cathodes for all-solid-state lithium sulfur batteries with enhanced volumetric capacity. *Energy Storage Materials* **27,** 61–68; 10.1016/j.ensm.2020.01.022 (2020).
3. Ulissi, U. *et al.* High Capacity All-Solid-State Lithium Batteries Enabled by Pyrite-Sulfur Composites. *Adv. Energy Mater.* **8,** 1801462; 10.1002/aenm.201801462 (2018).
4. Ohno, S., Rosenbach, C., Dewald, G. F., Janek, J. & Zeier, W. G. Linking Solid Electrolyte Degradation to Charge Carrier Transport in the Thiophosphate-Based Composite Cathode toward Solid-State Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **31,** 2010620; 10.1002/adfm.202010620 (2021).
5. Ohno, S. & Zeier, W. G. Toward Practical Solid-State Lithium–Sulfur Batteries: Challenges and Perspectives. *Acc. Mater. Res.* **2,** 869–880; 10.1021/accountsmr.1c00116 (2021).
6. Song, H. *et al.* All-solid-state Li-S batteries with fast solid-solid sulfur reaction. *Nature*; 10.1038/s41586-024-08298-9 (2025).
7. Levin, B. D. A. *et al.* Characterization of Sulfur and Nanostructured Sulfur Battery Cathodes in Electron Microscopy Without Sublimation Artifacts. *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* **23,** 155–162; 10.1017/S1431927617000058 (2017).

8. Fujita, Y. *et al.* Dynamic Volume Change of Li 2 S-Based Active Material and the Influence of Stacking Pressure on Capacity in All-Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **36,** 7533–7540; 10.1021/acs.chemmater.4c01514 (2024).
9. Dewald, G. F. *et al.* Experimental Assessment of the Practical Oxidative Stability of Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes. *Chem. Mater.* **31,** 8328–8337; 10.1021/acs.chemmater.9b01550 (2019).
10. Wang, S. *et al.* Lithium Argyrodite as Solid Electrolyte and Cathode Precursor for Solid-State Batteries with Long Cycle Life. *Adv. Energy Mater.* **11,** 2101370; 10.1002/aenm.202101370 (2021).
11. Hertle, J. *et al.* Benchmarking of Coatings for Cathode Active Materials in Solid-State Batteries Using Surface Analysis and Reference Electrodes. *ACS applied materials & interfaces* **16,** 9400–9413; 10.1021/acsami.3c15723 (2024).
12. Choi, H.-N., Kim, H., Kim, M.-J. & Sun, Y.-K. Constructing the Interconnected Charge Transfer Pathways in Sulfur Composite Cathode for All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries. *ACS applied materials & interfaces* **16,** 11076–11083; 10.1021/acsami.3c18675 (2024).
13. Hennequart, B. *et al.* Solid-Electrolyte-Free O3-Li x TiS 2 Cathode for High-Energy-Density All-Solid-State Lithium-Metal Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*; 10.1021/acsaem.3c01383 (2023).
14. Kim, J. T. *et al.* All-solid-state lithium–sulfur batteries through a reaction engineering lens. *Nat Chem Eng* **1,** 400–410; 10.1038/s44286-024-00079-5 (2024).