Abschlussbericht
„FestBatt II – FB2-Thio“ (03XP0430D)
– Teil 2: Eingehende Darstellung –

Zellplattform Thiophosphate Teilvorhaben: Prozesstechnologie zur Produktion thiophosphatbasierter Festkörperbatteriezellen

Teilprojektleitung

Prof. Dr.-Ing. Sabrina Zellmer, M. Sc. Michael Grube
Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST
Riedenkamp 2, 38108 Braunschweig
+49 531 2155-528
sabrina.zellmer@ist.fraunhofer.de

Projektmitarbeiter / -beteiligte:

Dr. Holger Althues, Fraunhofer IWS; holger.althues@iws.fraunhofer.de

Dr. Julian Schwenzel, Fraunhofer IFAM; julian.schwenzel@ifam.fraunhofer.de

Inhalt

1.) Beschreibung der durchgeführten Arbeiten 2

2.) Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit 33

3.) Fortschritt bei anderen Stellen 36

4.) Veröffentlichungen 37

1.) Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

Das zentrale Ziel dieses Vorhabens FB2-Thio ist die Untersuchung der skalierbaren Fertigung von leistungsfähigen Festkörperbatterien (SSB) auf Basis von sulfidischen Festelektrolyten (FE) bzw. Thiophosphaten. Hierzu bilden das Konsortium FB2-Thio und auch die beteiligten Fraunhofer Institute gemeinsam die gesamte nötige Forschungs- und Fertigungskette ab, ausgehend von skalierbar hergestellten und chemisch optimierten FE, Elektroden mit hoher spezifischer Kapazität, dünnen FE-Separatoren, hin zu leistungsfähigen Vollzellen. Diese qualitativen Ziele erfordern die material- und prozessbasierte Optimierung und Anpassung von Zellkomponenten (Elektrolyt, Elektroden, Separator) und Vollzellen, die in einem sorgfältig vernetzten Arbeitsprogramm leistungsfähiger und international ausgewiesener Arbeitsgruppen abgebildet ist. Das Konsortium baut auf den Ergebnissen von FestBatt I auf, in dessen Rahmen ein Teil der Projektpartner die Eigenschaften und skalierbaren Synthesen der Thiophosphate erfolgreich entwickelt hat. Die quantitativen Ziele des Vorhabens sind darauf ausgerichtet, den Weg zu Vollzellen zu ebnen, deren Eigenschaften eine Alternative zu Lithiumionenbatterien (LIB) mit flüssigem Elektrolyten bieten. Auf der Basis einer zuvor in der ersten Förderphase erstellten Benchmarking-Analyse werden eine spezifische Energie von 400 Wh kg^{-1}, eine Energiedichte von 1400 Wh L^{-1} und eine Zyklenlebensdauer von mind. 200 Zyklen mit einer Restkapazität von 80 % angestrebt.

AP 1: Optimierte FE für Separatoren und deren Prozessierung

In diesem Arbeitspaket wurde die Synthese und Verarbeitung sulfidischer Festelektrolyte hinsichtlich der anschließenden Prozessierung zu Separatoren über Rakel- und Schlitzdüsenverfahren untersucht.

UAP 1.1: Fertigung von Separatoren

Im Rahmen des Arbeitspakets 1 wurde am IFAM über drei Jahre hinweg die Entwicklung und Optimierung dünner Li_6PS_5Cl-Separatoren für Festkörperbatterien vorangetrieben. Ziel war es, Separatoren mit einer Dicke von unter 20 µm herzustellen und geeignete Verfahren zur Prozessierung – insbesondere Rakel- und Schlitzdüsenverfahren – zu etablieren. Die Arbeiten wurden schrittweise weiterentwickelt und die gesetzten Meilensteine erfolgreich erreicht – allerdings ausschließlich mit dem Rakelverfahren, da Separatoren aus der Schlitzdüse aufgrund eines defekten Geräts nicht gefertigt und verwendet werden konnten.

Im ersten Projektjahr (2022) lag der Fokus auf der Herstellung dünner Separatoren mittels Rakelverfahren. Da das projektinterne Sulfidmaterial zu diesem Zeitpunkt noch nicht verfügbar war, griff das Fraunhofer IFAM auf ein kommerzielles Li_6PS_5Cl-Pulver der NEI Corporation zurück. Dieses Material war phasenrein und wies eine Ionenleitfähigkeit von 0,6 mS/cm auf, zeigte jedoch eine breite Partikelgrößenverteilung (<1 bis 100 µm), was die Herstellung homogener, dünner Schichten erschwerte. Erste Versuche mit Siebung (100 µm und 25 µm) führten zu unzureichenden Ergebnissen, da die Ausbeute feiner Partikel sehr gering war. Ein alternativer Ansatz war das Kugelmahlen des Pulvers in Toluol mit ZrO_2-Kugeln, wodurch die Partikelgröße erfolgreich auf wenige Mikrometer reduziert werden konnte. Die Kristallstruktur und die ionische Leitfähigkeit blieben dabei erhalten (1,6 mS/cm bei Raumtemperatur).

Das gemahlene Pulver wurde anschließend in einen Slurry eingearbeitet, bestehend aus Toluol und einem HNBR-Binder. Diese Paste wurde mit verschiedenen Rakeln auf Mylarfolie aufgetragen, wobei Nassschichtdicken von 120, 90, 60 und 30 µm realisiert wurden. Die resultierenden Separatoren zeigten eine gleichmäßige Morphologie und eine Schichtdicke von bis zu 20 µm nach Kompression. Die Leitfähigkeit der gerakelten Schichten war durch den Binderanteil leicht reduziert und lag bei etwa 0,6 mS/cm. Mit der erfolgreichen Herstellung von Separatoren mit einer Dicke unter 50 µm wurde im Jahr 2022 der Meilenstein **M1** erreicht. Abbildung 1 zeigt das Sulfidpulver vor sowie nach dem Kugelmahlprozess. Anhand der REM-Abbildung und der Partikelgrößenmessung lässt sich die deutliche Partikelgrößenverringerung von d_{90} = ~70 µm auf d_{90} = ~7 µm erkennen.

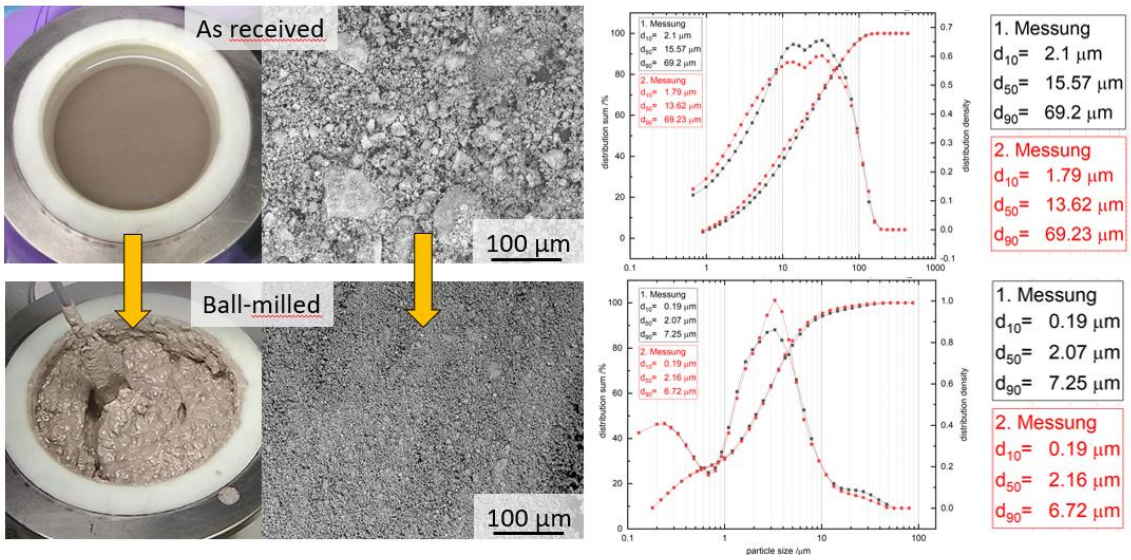


Abbildung 1: Partikelgrößenverkleinerung durch einen Kugelmahlprozess von d_{90} ~70 µm auf d_{90}= ~7 µm. Links das Pulver vor und nach dem Mahlprozess, rechts Partikelgrößenmessungen.

Im Jahr 2023 wurde die Herstellung dünner Separatoren weitergeführt, wobei das Ziel einer Schichtdicke unter 30 µm erreicht wurde (Abb. 2). Damit wurde der Meilenstein **M2** erfüllt. Parallel dazu begannen Vorbereitungen für die Umstellung auf das Schlitzdüsenverfahren. Dieses Verfahren stellt spezifische Anforderungen an die Slurry: eine Partikelgröße ≤ 5 µm, eine Viskosität < 5 Pa·s, eine stabile Dispersion sowie ein Volumen von etwa 200 mL. Die gemahlenen NEI-Pulver erfüllten mit einer Partikelgrößenverteilung von d90 ≤ 7 µm bereits nahezu die Zielvorgaben. Untersuchungen zur Viskosität, Dispersionsstabilität und Skalierung der Slurrymenge wurden vorbereitet.

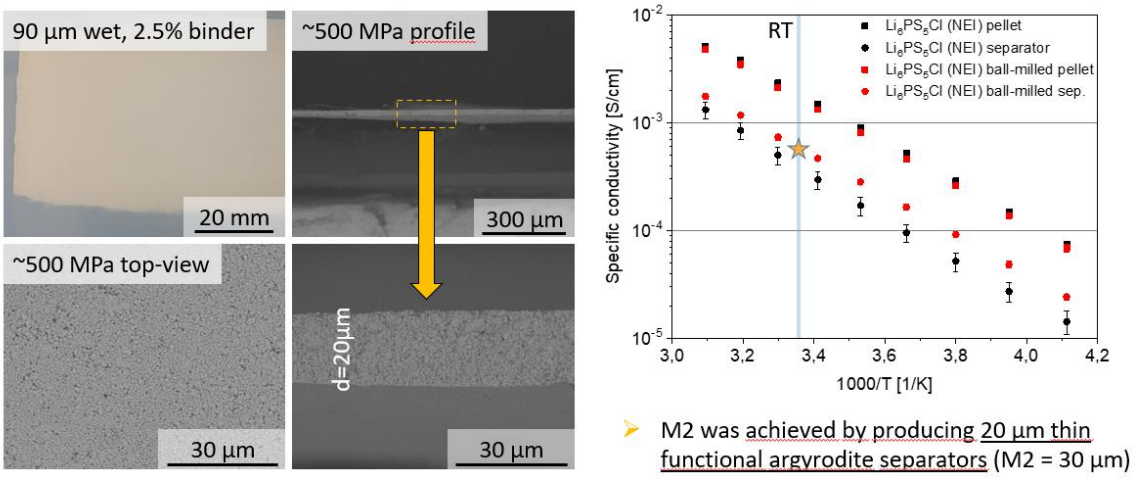


Abbildung 2: Photo eines gerakelten Separators inklusiver REM-Aufnahmen die eine homogene Schichtdicke von 20 µm zeigen. Die Leitfähigkeiten (rechts) vom gemahlenen Pulver, sowie von den daraus gefertigten Separatoren sind vergleichbar bis besser die Proben aus pristinem Pulver.

Im dritten Projektjahr (2024) gelang es dem IFAM, Slurries mit den für das Schlitzdüsenverfahren erforderlichen Eigenschaften herzustellen. Die Partikelgrößen lagen unter 10 µm, die Viskosität unter 5 Pa·s und die Stabilität der Suspension betrug mehr als drei Stunden (Abb. 3). Zudem konnten Slurrymengen von etwa 200 mL reproduzierbar hergestellt werden. Aufgrund eines Defekts am Schlitzdüsengerät konnten jedoch keine Separatoren mit diesem Verfahren gefertigt werden. Die zugehörigen Meilensteine wurden daher ausschließlich mit dem Rakelverfahren erreicht. Mit der erfolgreichen Herstellung von Separatoren mit einer Dicke unter 20 µm (14 µm) wurde im Jahr 2024 der Meilenstein **M3** erreicht.

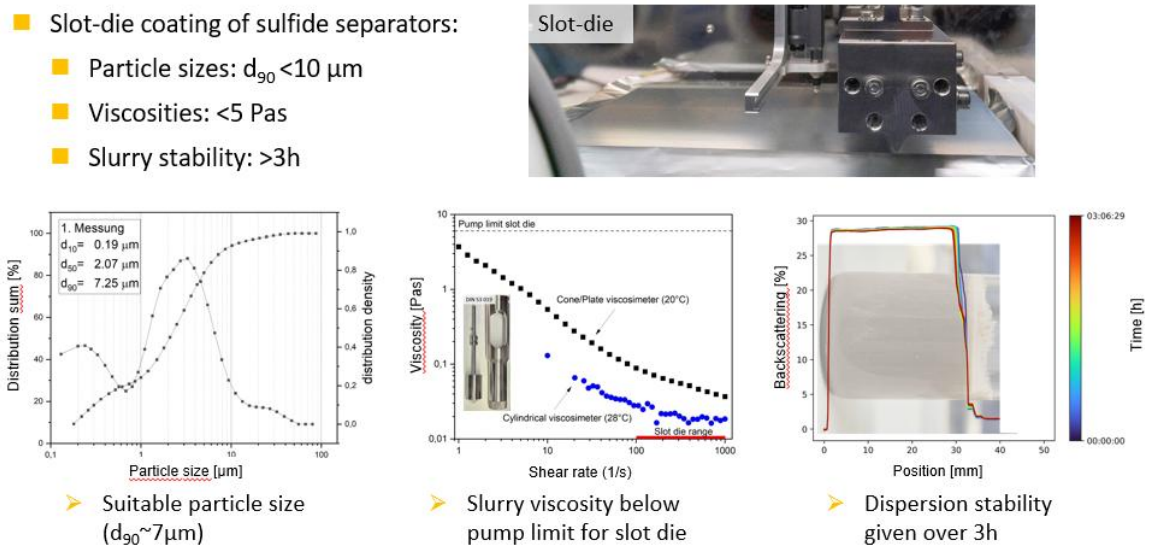


Abbildung 3: Darstellung der Schlitzdüse samt Ergebnissen zu Partikelgrößenverteilung (d_{90}=7,25 µm), Slurry Viskosität (<5 Pas) und Dispersionsstabilität (>3h).

Neben der Prozessentwicklung in AP 1 wurden auch Kooperationsprojekte umgesetzt. So stellte das IFAM auf Anfrage der TU Braunschweig (Kontakt: Do Minh Nguyen) 100 freistehende Separatoren (10 mm rund) her. Diese wurden auf Mylarfolie gerakelt, getrocknet, ausgestanzt, isostatisch komprimiert und anschließend ohne Trägerfolie versendet. Eine weitere Zusammenarbeit erfolgte mit dem MPI (Kontakt: Duc Hien Nguyen) und dem IWS. Hier wurde unter anderem ein am MPI synthetisiertes Li_7SiPS_8-Pulver zu einer Slurry verarbeitet und auf vom IWS bereitgestellte Si-Anoden aufgetragen. Die Beschichtung erfolgte mit einer Nassschichtdicke von 120 µm. Die so hergestellten Einheiten wurden dem IWS zur elektrochemischen Charakterisierung im Vollzellformat übergeben.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Rahmen von AP 1 wesentliche Fortschritte bei der Herstellung und Prozessierung von Li_6PS_5Cl-Separatoren erzielt wurden. Die angestrebten Schichtdicken konnten erreicht, die Materialeigenschaften gezielt angepasst und die Prozessierung im Rakelverfahren erfolgreich etabliert werden. Die Umsetzung des Schlitzdüsenverfahrens wurde vorbereitet, konnte jedoch aufgrund technischer

Einschränkungen nicht abgeschlossen werden. Die durchgeführten Kooperationen unterstreichen die Anwendungsrelevanz der entwickelten Materialien und Prozesse.

Weitere Tätigkeiten am IFAM:

Die TU-Braunschweig (IWF) hat beim IFAM 100 freistehende NEI-Li_6PS_5Cl Separatoren (10 mm rund) für mechanische Versuche angefragt. Die Separatoren wurden im IFAM auf Mylarfolie gerakelt, getrocknet, ausgestanzt und isostatisch komprimiert. Die Mylarfolie wurde entfernt und die freistehenden Stanzlinge gesammelt versendet.

Das MPI hat beim IFAM angefragt ein im MPI synthetisiertes Li_7SiPS_8 Pulver zu Slurries zu verarbeiten und anschließend zu rakeln. Um das Material als Separator in einer Vollzelle zu testen, hat das IWS dem IFAM Si-Anoden bereitgestellt auf dem das MPI Material direkt beschichtet werden sollte. Die Paste wurde am IFAM hergestellt und konnte erfolgreich, mit 120 µm Nassschichtdicke, auf der Si-Anode beschichtet werden. Die so hergestellte Si/Li_7SiPS_8-Einheit wurde dem IWS für Vollzellbau und elektrochemische Charakterisierung bereitgestellt.

<u>Herstellung optimierter Festelektrolyte für Separatoren</u>

Auf Basis der Arbeiten im Rahmen der ersten Förderperiode von FestBatt, wurde am IST eine trockene Syntheseroute zur Herstellung von Thiophosphaten entwickelt. Im Zuge dieser Förderperiode (FB2-Thio) wurde der Aufbau erweitert, um (I) kontinuierlich synthetisierten Festelektrolyten zur Verfügung zu stellen und (II) auf Basis der Arbeiten der Gruppen Lotsch & Zeier Anpassungen an den Elektrolyten vorzunehmen, um gezielt Elektrolyte für die Separator- und Kathodenfertigung bereitzustellen. Durch die Prozessierung in der Glovebox und den angepassten Produktionsprozess konnte der Durchsatz und die Qualität der Elektrolyte gesteigert werden. Weiterhin wurde im zurückliegenden Berichtszeitraum ein geeigneter und entsprechend der synthetisierten Mengen skalierter Wärmebehandlungsprozess in einer Argonatmosphäre entwickelt und erfolgreich erprobt (Abbildung 4). Dieser Prozess ist für die Einstellung der höherleitfähigen kristallinen Phasen des Festelektrolyten (insb. Li_6PS_5Cl & $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$) nötig, da die Synthese in der Mühle amorphes Material erzeugt und dieses thermisch nachbehandelt werden muss, um die bestmöglichen Leitfähigkeiten zu erreichen (Abbildung 5). Die Materialien weisen ohne thermische Nachbehandlung bereits eine Leitfähigkeit von 0,2 $mScm^{-1}$ nach der Synthese auf, welche für Li_6PS_5Cl durch eine Wärmebehandlung bei 550 °C auf über 2-3 $mScm^{-1}$ (Messung bei Raumtemperatur) erhöht werden konnte. Bei einer Messung der Leitfähigkeit bei 60 °C konnten Leitfähigkeiten über 10 $mScm^{-1}$ gemessen werden. Im Rahmen des Förderzeitraums wurden erneut Elektrolyte an die beteiligten Projektpartner in FB2-Thio versandt, um diese im

Vergleich in unterschiedlichen Prozessrouten zu untersuchen und zu analysieren sowie Komponenten wie Separatoren für Zellen zu fertigen.

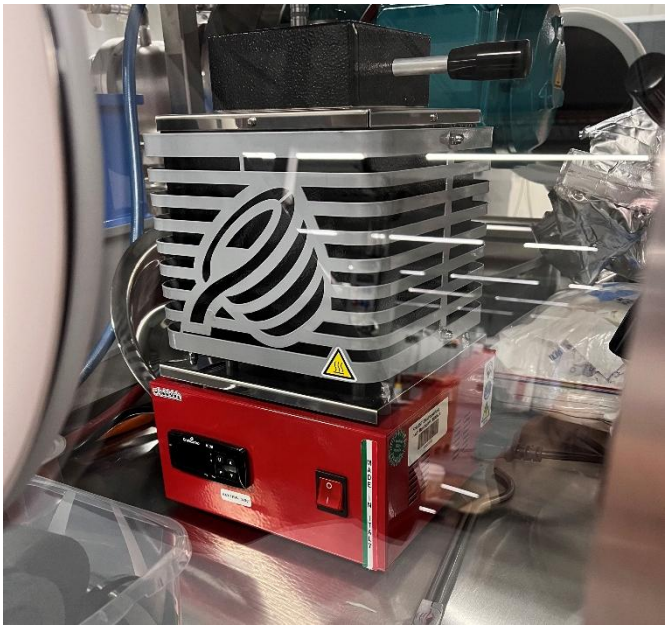


Abbildung 4: Thermischer Nachbehandlungsschritt in einem Tiegelofen mit Graphittiegeln in einer Argon-Glovebox.

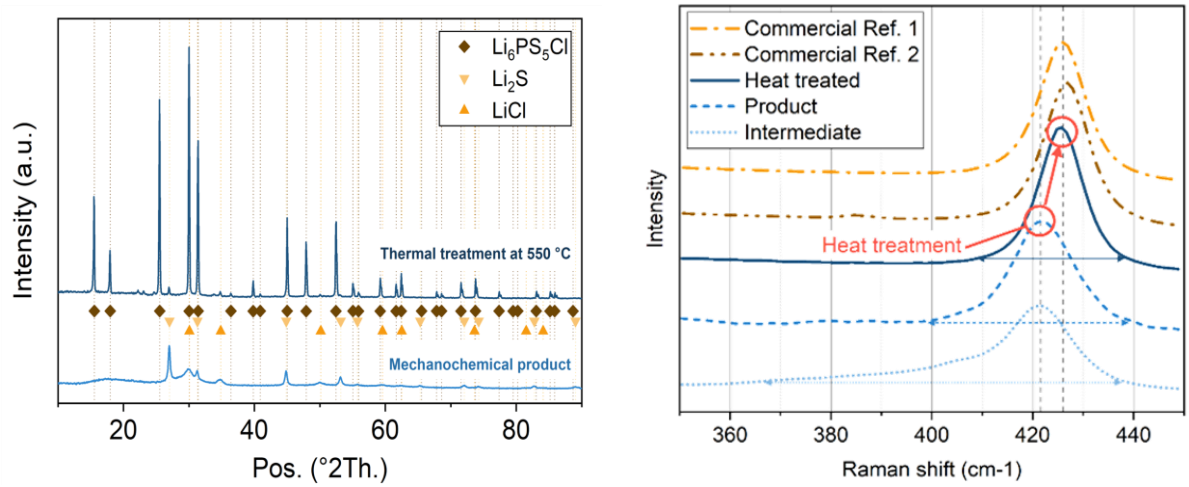
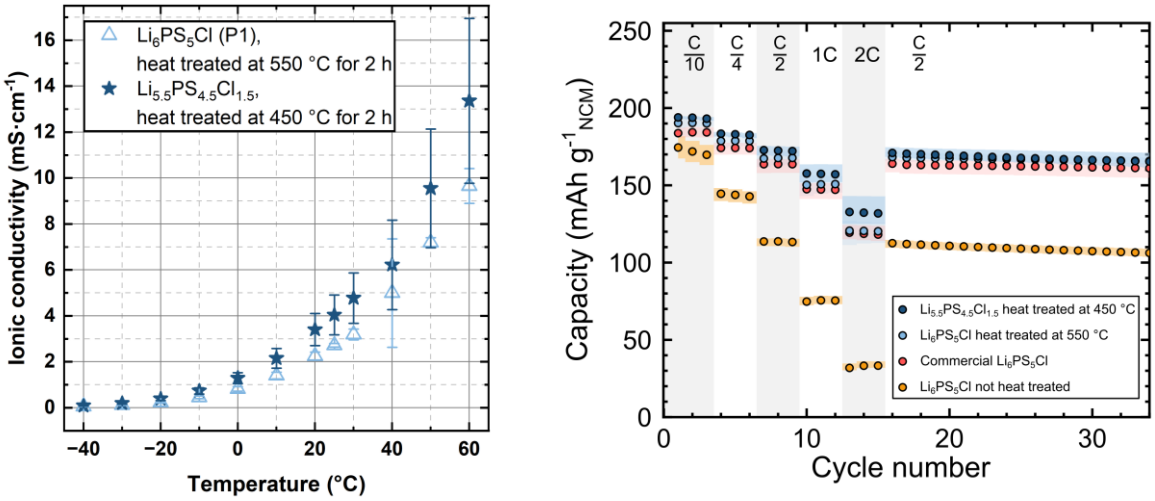


Abbildung 5: Links: XRD zeigt vollständige Kristallisation durch die entwickelte und skalierte Wärmebehandlung unter Argon Rechts: Raman Spektren des synthetisierten und wärmebehandelten Elektrolyten zeigen die gleiche Zusammensetzung, wie kommerzielle Referenzproben.

Zusätzlich zur skalierten Synthese des Argyroditen Li_6PS_5Cl wurde im zurückliegenden Berichtszeitraum der Prozess erfolgreich auf den chlorreichen Festelektrolyten $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ übertragen. Hierbei konnte die Temperatur der thermischen Nachbehandlung auf 450 °C reduziert werden, bei einer auf ca. 5 $mScm^{-1}$ gesteigerten ionischen Leitfähigkeit (Abbildung 6a) und einer Zellperformance höher als im Fall des kommerziellen Vergleichsmaterials (Abbildung 6b). Hierbei ist insbesondere die gegenüber kommerziellen Referenzfestelektrolyten erhöhte Kapazität und höhere C-Ratenperformance des chlorreichen

Argyroditen (hergestellt durch den im Projekt entwickelten Syntheseprozess) zu beobachten. Anhand dieser vielversprechenden und wettbewerbsfähigen Ergebnisse von synthetisierten Materialien aus dem in den kg-Maßstab skalierten mechanochemischen Prozess, lässt sich nach aktuellem Stand eine sehr hohe industrielle Relevanz des entwickelten Syntheseprozesses ableiten.



a) b)

Abbildung 6: a) Ionische Leitfähigkeit der beiden Argyrodite Li6PS5Cl und Li5.5PS4.5Cl1.5, b) Zyklisierdaten von Laborzellen mit synthetisierten und thermisch behandelten Festelektrolyten zeigen eine höhere Kapazität und C-Ratenperformance als kommerzielle Referenzmaterialien, thermisch nicht behandelte Elektrolyte zeigen eine reduzierte aber ebenfalls brauchbare Performance.

AP 2: Optimierte Kompositkathoden

UAP 2.3. Mikrostruktur-optimierte Kompositkathoden über skalierbare Prozesse und UAP 2.4. Verifizierung von Optimierungsansätzen für Kompositkathoden auf Basis von Zelltests und Impedanzmessungen

Im zurückliegenden Berichtszeitraum wurden weiterführende Versuche im Bereich des Siebdruckens am IST durchgeführt. In diesem Rahmen wurden in einem ersten Schritt Siebdruckvorlagen für einen Laborsiebdrucker auf Sieben mit verschiedenen Fadenzahlen erstellt (Abbildung 7). Basierend auf den Vorarbeiten zur Inbetriebnahme und der Definition von Arbeitsschritten am Laborsiebdrucker im vorherigen Berichtszeitraum, wurden nun Parametervariationen an sulfidbasierten Suspensionen für Elektroden und Separatoren durchgeführt.

a) b)

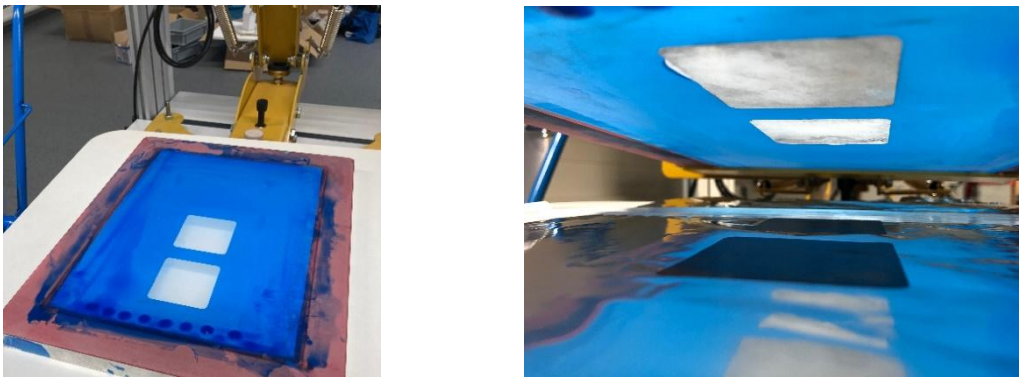


Abbildung 7: a) Herstellung von Siebformen aus Fotoemulsion für den Labordrucker zum Drucken von Elektroden im kleinen Pouchzellformat; b) Gedruckte Elektrode unterhalb der abgehobenen Sieböffnung

Darüber hinaus erfolgte ein Vergleich mit der im Labor etablierten Beschichtungsmethode des Filmziehens. In Abbildung 7 b) ist der erfolgte Druck von Versuchselektroden in definierter Geometrie bei angehobenem Sieb dargestellt. Während der Parameterstudie wurden die Binder NBR, PIB und Oppanol in Kombination mit Sieben mit verschiedener Maschenzahl strukturell und elektrochemisch untersucht.

In Bezug auf die erreichte unverdichtete Schichtdicke der Elektroden nach Variation der Maschenzahl und im Vergleich mit dem im Labor etablierten Filmziehen wurde eine grundsätzlich geringere Schichtdicke für die siebgedruckten Elektroden beobachtet (Abbildung 8). Innerhalb der Variation der Maschenzahl wurde der Zusammenhang einer abnehmenden Schichtdicke mit zunehmender Maschenzahl deutlich (T55 bis T120). Ein Einfluss der Binderzusammensetzung auf die erreichte Schichtdicke ist dagegen nicht zu beobachten.

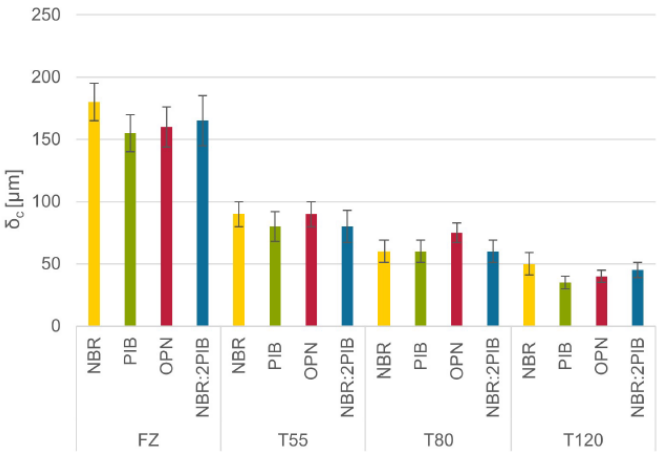


Abbildung 8: Einfluss von Beschichtungstechnologie (FZ = Filmziehen), Maschenzahl (T55 niedrig, T80 mittel, T120 hoch) und Binder auf die Schichtdicke der Elektrode

Neben der Schichtdicke der Elektroden wurde im Rahmen der Parameterstudie auch die Haftfestigkeit der Elektroden auf der Al-Substratfolie untersucht (Abbildung 9). Hierbei steigt die Haftfestigkeit mit zunehmender Maschenzahl, während die über Filmziehen beschichteten Elektroden die geringste Haftfestigkeit aufweisen.

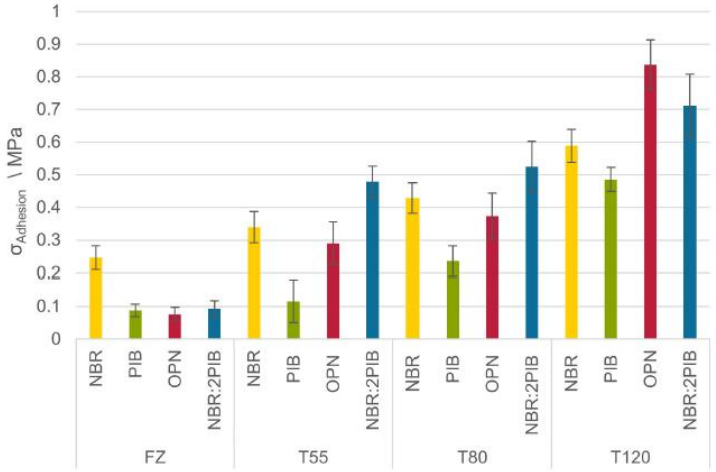


Abbildung 9: Einfluss von Beschichtungstechnologie (FZ = Filmziehen), Maschenzahl (T55 niedrig, T80 mittel, T120 hoch) und Binder auf die Haftfestigkeit der Elektrode auf dem Substrat (Al-Folie)

Die Porosität der unverdichteten Elektroden wurde über das Verfahren der Quecksilberporosimetrie untersucht. Es konnte kein signifikanter Einfluss der Binderzusammensetzung auf die Elektrodenporosität festgestellt werden (Abbildung 10), jedoch steigt die Porosität mit der Maschenzahl und ist im Fall der Filmziehbeschichtung am geringsten.

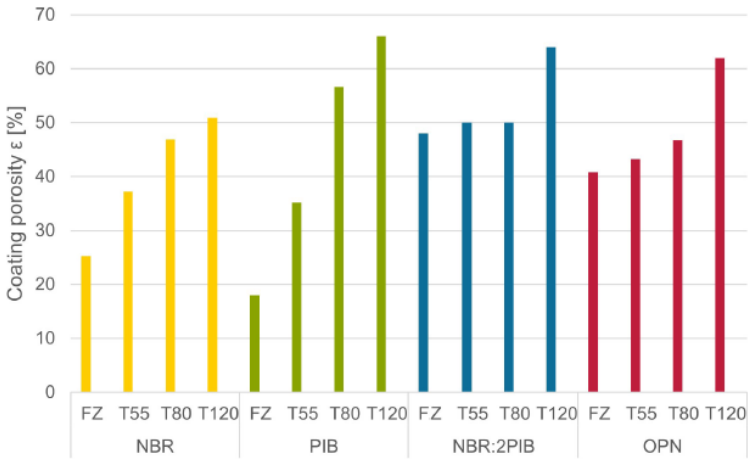


Abbildung 10: Einfluss von Beschichtungstechnologie (FZ = Filmziehen), Maschenzahl (T55 niedrig, T80 mittel, T120 hoch) und Binder auf die unverdichtete Porosität der Elektrode

In Bezug auf die ionische Leitfähigkeit beschichteter Separatoren wurde beobachtet, dass Schichten mit dem Binder NBR die geringsten ionischen Leitfähigkeiten im Vergleich zu den

anderen Bindern zeigen. Ebenfalls sinkt die ionische Leitfähigkeit mit steigender Maschenzahl. Der Binder OPN zeigt die größte Toleranz in Bezug auf die Beschichtungsparameter und somit eine relativ homogene ionische Leitfähigkeit über alle Parameter hinweg (Abbildung 11).

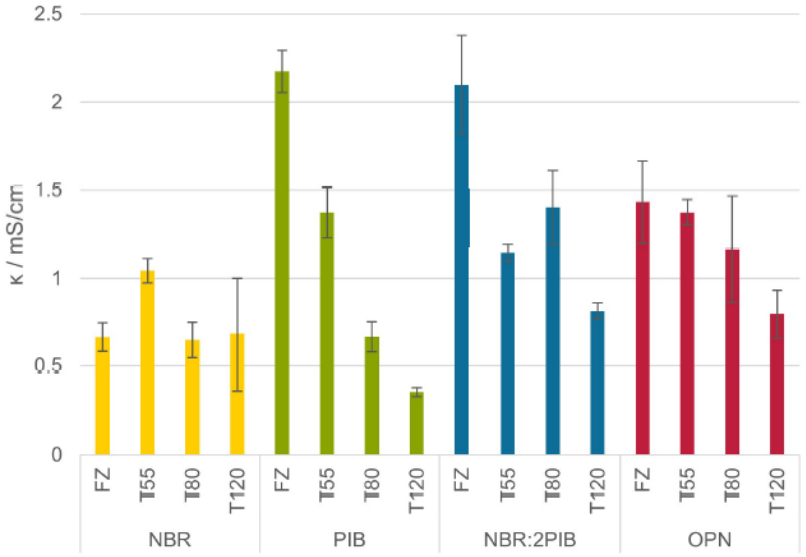


Abbildung 11: Einfluss von Beschichtungstechnologie (FZ = Filmziehen), Maschenzahl (T55 niedrig, T80 mittel, T120 hoch) und Binder auf ionische Leitfähigkeit der Separatorschicht

Eine umfassendere Darstellung der Ergebnisse kann zudem den aufgeführten Publikationen von Grube, Zellmer, et al. entnommen werden.

AP 3: Optimierte Anoden

UAP 3.1: Komposit-Anoden auf Basis poröser Kohlenstoffgerüst-Materialien für die reversible anodenseitige Abscheidung von Lithium

Im Berichtszeitraum wurde am Fraunhofer IWS zunächst die Skalierung der Kompositanodenbatches vom Mörser (Gesamtmasse 0,25 g) auf eine Ika-Mühle (Gesamtmasse 10,00 g) durchgeführt. Dafür wurde eine Standardzusammensetzung vom Aktivmaterial YP-50F zu Festelektrolyt zu CNF mit 60:35:5 wt% unter Verwendung eines Festelektrolyten mit einem D_{50}-Wert von 3 µm verwendet. Anschließend wurden die Kompositanonden in Halbzellen gegen Lithiummetall zykliert (Beladung: 2 mAh cm^{-2}). Nach zwei Präzyklen wurde die initiale Coulombeffizienz (ICE) bei einer Lithiierungskapazität von 600 mAh $g_{Kohlenstoff}^{-1}$ bestimmt.

Tabelle 1: Durchschnittswerte der Coulombeffizienzen (CE) der YP-50F-Kompositanoden hergestellt im Mörser (M) und im Blender/Ikamühle (B).

CE [%]	Mittelwert (M)	Std.abw. (M)	Mittelwert (B)	Std.abw. (B)
Präzyklus 1	32.7	3.4	34.1	2.6
Präzyklus 2	74.0	4.0	72.3	5.2
Zyklus 1	55.3	6.9	59.2	10.9
Zyklus 2	65.7	6.1	68.3	11.1
Zyklus 3	68.9	5.3	69.8	10.5
Zyklus 4	72.9	4.9	71.6	8.5
Zyklus 5	77.8	0.0	74.5	4.9

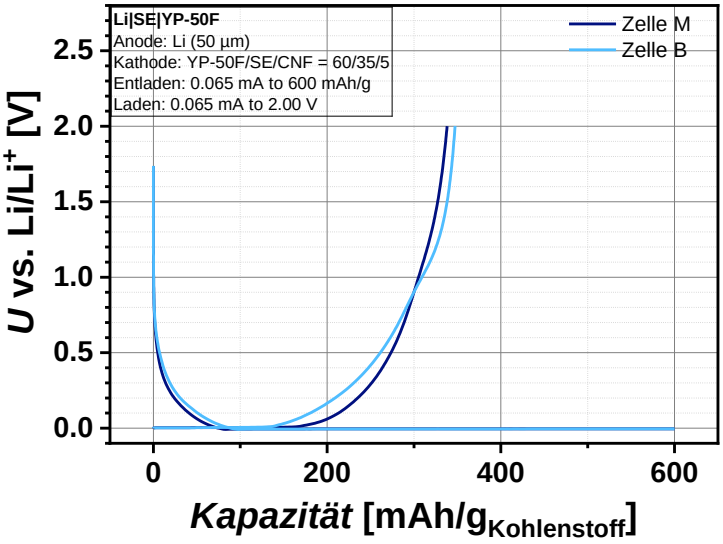


Abbildung 12: Erster Zyklus mit Kapazitätslimit von 600 mAh gKohlenstoff-1 der im Mörser (M) und im Blender (B) hergestellten Kompositanode vs. Lithium.

Die Coulombeffizienzen als auch Spannungskurven der im Mörser (M) und Blender/Ika-Mühle hergestellten Kompositanode (B) vs. Lithium sind nahezu identisch. Die Probe aus dem Blender zeigt einen etwas flacheren Verlauf der Zellspannung. Das heißt, dass etwas mehr Kapazität aus dem Sloping-Bereich gewonnen wird. Jedoch ist dieser Unterschied sehr gering. Die Skalierung vom mg- in den g-Maßstab konnte also erfolgreich realisiert werden.

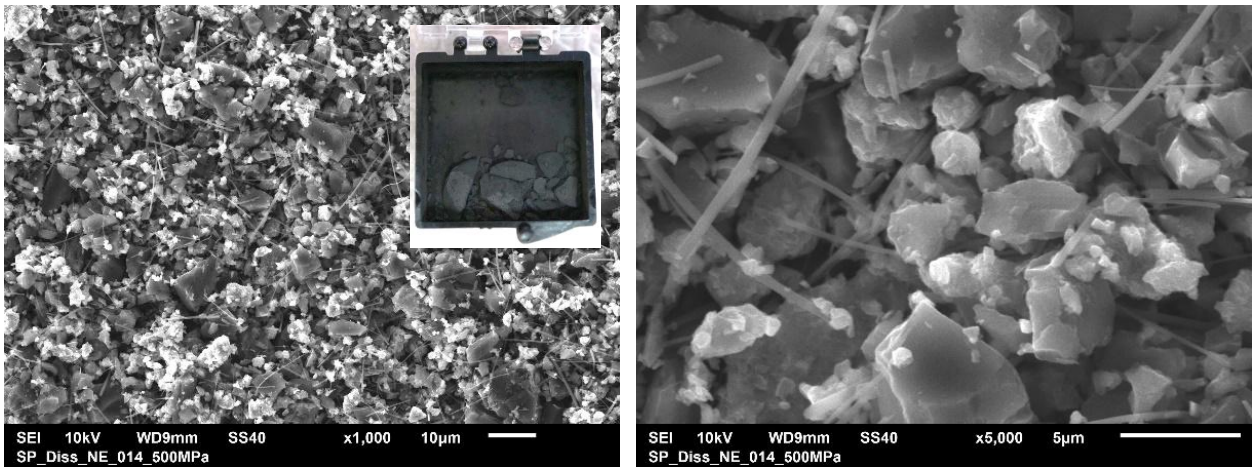


Abbildung 13: REM-Abbildungen der mittels Blender/Ika-Mühle hergestellten Kompositanode. Das Inset im linken Bild zeigt das instabile Pellet (Batch 1) nach Verpressen bei 500 MPa.

Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigen intakte Partikel nach der Vermischung im Blender. Durch Verpressen des Kompositanodenpulvers bei 500 MPa kann jedoch nur ein instabiles, brüchiges Pellet infolge ineffektiven Sinterns und hoher Porosität in der Kompositanode hergestellt werden. Es ist anzunehmen, dass sich der Elektrolyt mit 3 µm Partikelgröße nicht homogen genug zwischen den Kohlenstoffpartikeln verteilt, um nach dem Sintern eine ausreichend hohe Bindung zwischen den Partikeln zu erzeugen. Dies kann daran liegen, dass der Kohlenstoff zu viel Volumen im Komposit einnimmt und zwischen den Kohlenstoffpartikeln Hohlräume bzw. Korngrenzen entstehen, die nicht vom Elektrolyten überbrückt werden.

Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Dresden (TUD) die Zusammensetzung der Kompositanoden variiert und im 10 g - Maßstab hergestellt. Ziel ist es, die Bildung von sog. „totem“ Lithium in den interpartikulären Zwischenräumen durch eine dichteste Packung der Aktivmaterialpartikel (~74 v% Aktivmaterialanteil basierend auf einer dichtesten Kugelpackung) sowie Verwendung eines Festelektrolyten mit kleiner Partikelgröße zu minimieren.

Tabelle 3: Zusammensetzung der verschiedenen Kompositanoden hergestellt im 10 g Ansatz.

	Batch 1	**Batch 2**	**Batch 3.1**	**Batch 3.2**	**Batch 4**
YP-50F:SE:CNF (wt%)	60:35:5	60:35:5	55:44:1	55:44:1	48:51:1
Volumenprozent YP-50F	78	78	74	74	68

Präparation	Mörser	Blender	Flaschen-roller + Ikamühle	Ikamühle	Ikamühle
Festelektrolyt D_{50}	3 µm	3 µm	0,6 µm	0,6 µm	0,6 µm

Durch Verpressversuche mit dem Batch 3.1 (55 wt% bzw. 74 v% Aktivmaterial mit D_{50} des Festelektrolyten von 0,6 µm; Abbildung 14) konnte ein stabileres Pellet als mit dem Batch 1 (60 wt% bzw. 78 v% Aktivmaterial mit D_{50} des Festelektrolyten von 3,0 µm; Abbildung 13) hergestellt werden. Das zeigt, dass durch die Optimierung der Zusammensetzung kompaktere Kompositanoden erzielt werden können.

Abbildung 14: Batch 3.1 - Pellet nach Verpressen bei 500 MPa.

Das Pellet ist jedoch immer noch brüchig, so dass auf diese Weise eine direkte Untersuchung mittels FIB-SEM nicht möglich ist. Weitere Optimierungen der Batchzusammensetzung bzw. Minimierung der interpartikulären Porosität könnten zum Beispiel durch Kugelmahlen oder warm-isostatisches Verpressen erreicht werden.

Ein weiterer Bestandteil des Unterarbeitspakets ist die Konfektionierung von Anodenschichten auf Basis des Laserstrahlschneidens unter Trockenluft, um Kompositanoden für den späteren Pouchzellbau bereitzustellen (UAP 3.3). Das Laserschneiden ermöglicht ein flexibles Schneiden verschiedenster Elektrodengeometrien ohne den Verschleiß oder das Anpassen von Stanzwerkzeugen. Die Laserleistung sollte hierbei so gewählt werden, dass der Strahl gut in das Material einkoppelt und Substrat als auch Beschichtung schonend schneidet. Die Qualität der Schnittkanten ist hierbei von großer Bedeutung. Insbesondere ist zu erwähnen, dass die Proben beim Laserschneiden nicht mechanisch beansprucht werden, was bei manchen Schichten bereits zum Delaminieren der Probe führen kann. Die Durchführung des Laserschneidens in einem separaten Trockenluftraum gestattet zudem die Konfektionierung von feuchtigkeitssensitiven Materialien wie Lithium oder sulfidischen Festelektrolyten, welcher auch in den Kompositanoden enthalten ist.

Erste Versuche zur Entwicklung einer Laserstrahlschneidmethodik wurden mit per Slurryprozess hergestellten Anodenschichten unter Verwendung von p-Xylol als Lösungsmittel und Buna als Binder in Kooperation mit der TUD durchgeführt.

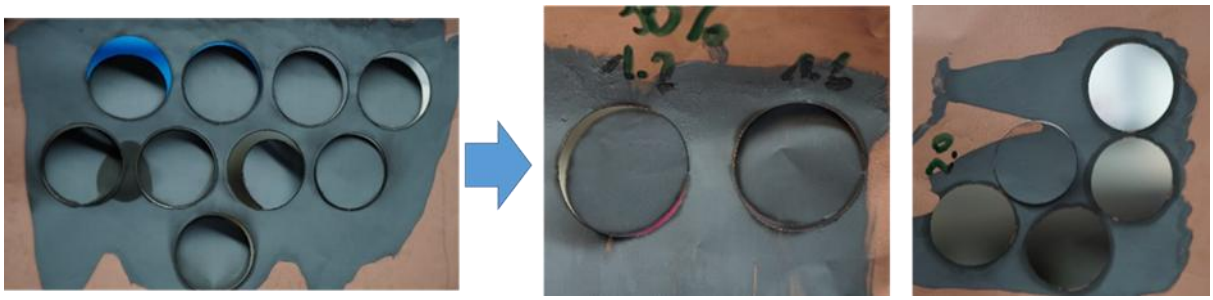


Abbildung 15: Verfärbung der Anodenschicht an den Laserschnittkanten (links). Laserschnittkanten nach Optimierung der Parameter (rechts).

Bei den ersten Laserschneidversuchen verfärbte sich die Anodenschicht an den Laserschnittkanten dunkel - vermutlich durch eine schnelle Oxidation des porösen Kohlenstoffes und des Festelektrolyten in Kontakt mit der Umgebungsluft. Durch eine Optimierung der Laserschneid-Parameter (weniger Leistung, höhere Geschwindigkeit) konnte diese Verfärbung vermieden werden.

Weitere Untersuchungen der gerakelten und per Laserstrahl zugeschnittenen Kompositanodenschichten erfolgten durch FIB-SEM (engl. focused ion beam scanning electron microscopy). Im Gegensatz zu den reinen Kompositanoden ist es möglich, die gerakelten Anodenschichten nach dem Verpressen zu untersuchen, da die Schicht nach dem Verpressen auf der Substratfolie haften bleibt, während die Tabletten aus den vorangegangen Versuchen wieder zerfallen. Der zusätzliche Zusammenhalt der Schicht nach dem Verpressen kann auf den Binder zurückgeführt werden.

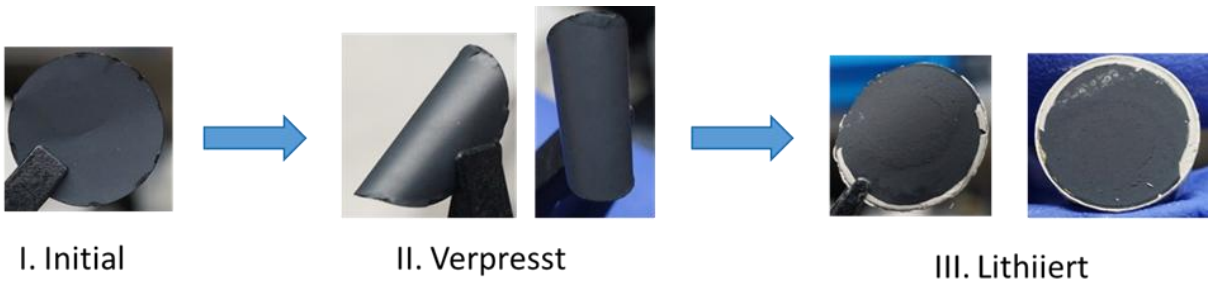


Abbildung 16: Initiale gerakelte und per Laserstrahl zugeschnittene Kompositanoden-Elektrode (links). Nach Verpressen bei 360 MPa (Mitte). Nach Lithiierung bis 600 mAh gKohlenstoff-1 (rechts).

Es wurden FIB-SEM-Messungen der initialen, verpressten sowie bis 600 mAh $g_{Kohlenstoff}^{-1}$ lithiierten gerakelten Kompositanode durchgeführt. Dabei wurde die Kompositanode mit 55 wt% bzw. 74 v% YP-50F als Aktivmaterial (Batch 3.1) für den Slurry verwendet.

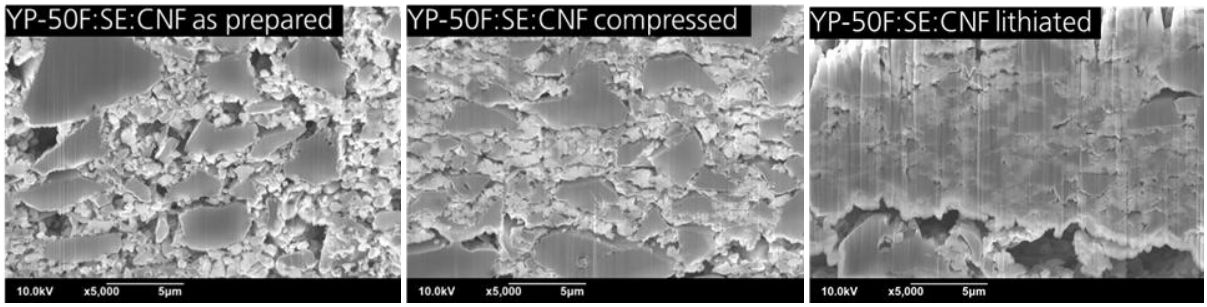


Abbildung 17: FIB-REM-Aufnahmen der initialen gerakelten Kompositanode (links), der bei 360 MPa verpressten gerakelten Kompositanode(Mitte), der bis 600 mAh gKohlenstoff-1 lithiierten gerakelten Kompositanode (auf Substratfolie, rechts). Bei allen Proben wurde Batch 3.1 mit 3 wt% Slurry-Binder verwendet.

In den FIB-REM-Aufnahmen der initialen gerakelten Kompositanode sind die YP-50F-Partikel mit Partikelgrößen um 5 µm deutlich von den Festelektrolytpartikeln (< 1 µm) zu unterscheiden. Beide Bestandteile der Kompositanode sind homogen verteilt.
Die FIB-REM-Bilder der gerakelten Kompositanode nach Verpressen bei 360 MPa zeigen eine geringere Porosität, dennoch sind noch Poren zu erkennen. Es ist zu erkennen, dass die Elektrolytpartikel noch nicht miteinander versintert sind. Weiterhin scheint sich der Kohlenstoff nach dem Entspannen der Tablette in horizontaler Richtung vom SE gelöst zu haben. Dies deutet auf eine elastische Verformung der YP-50F Partikel während der Druckbeaufschlagung hin.
Bei der lithiierten gerakelten Kompositanode bleibt ein Teil der Anodenschicht auf der Substratfolie und der andere Teil auf dem Festelektrolytpellet haften (Abbildung 16 rechts), so dass ein direkter Vergleich der Dicke von nicht-lithiierter und lithiierter Kompositanode nicht möglich ist. Dennoch ist in den FIB-REM-Aufnahmen der lithiierten Kompositanode (auf Substratfolie) eine weitere Abnahme der Porosität im Vergleich zur nicht-lithiierten verpressten Anodenschicht zu erkennen, was auf eine interne Dickenkompensation während der Lithiierung innerhalb der Kompositanode hindeutet. Zu diesem Zeitpunkt ist nicht eindeutig zu klären, ob die Abnahme der Porosität auf ein Wachstum der Kohlenstoffpartikel zurückzuführen ist oder auf die Abscheidung von Lithium oder SEI-Komponenten in den Zwischenräumen.

Weiterführende Untersuchungen zur Dickenänderung der Kompositanode über den Ladezustand und in Abhängigkeit vom externen Druck und der Temperatur wurden in UAP 3.3 durchgeführt.

Anschließend wurden mit den hergestellten YP-50F-Kompositelektroden verschiedener Zusammensetzung (Tabelle 3) Trockenfilme mit 3 wt% PTFE als Binder hergestellt. Mit diesen wurden die verschiedenen YP-50F-Kompositelektroden strukturell mittels FIB-REM nach Verpressen bei 500 MPa untersucht. Eine Untersuchung der reinen verpressten

Pulverelektroden ist aufgrund von mechanischer Instabilität nicht möglich (Abbildung 13, Abbildung 14). Auch eine Analyse von verpressten Slurryelektroden ist schwierig, da sich die Substratfolie infolge der Druckapplizierung wölbt (Abbildung 16).

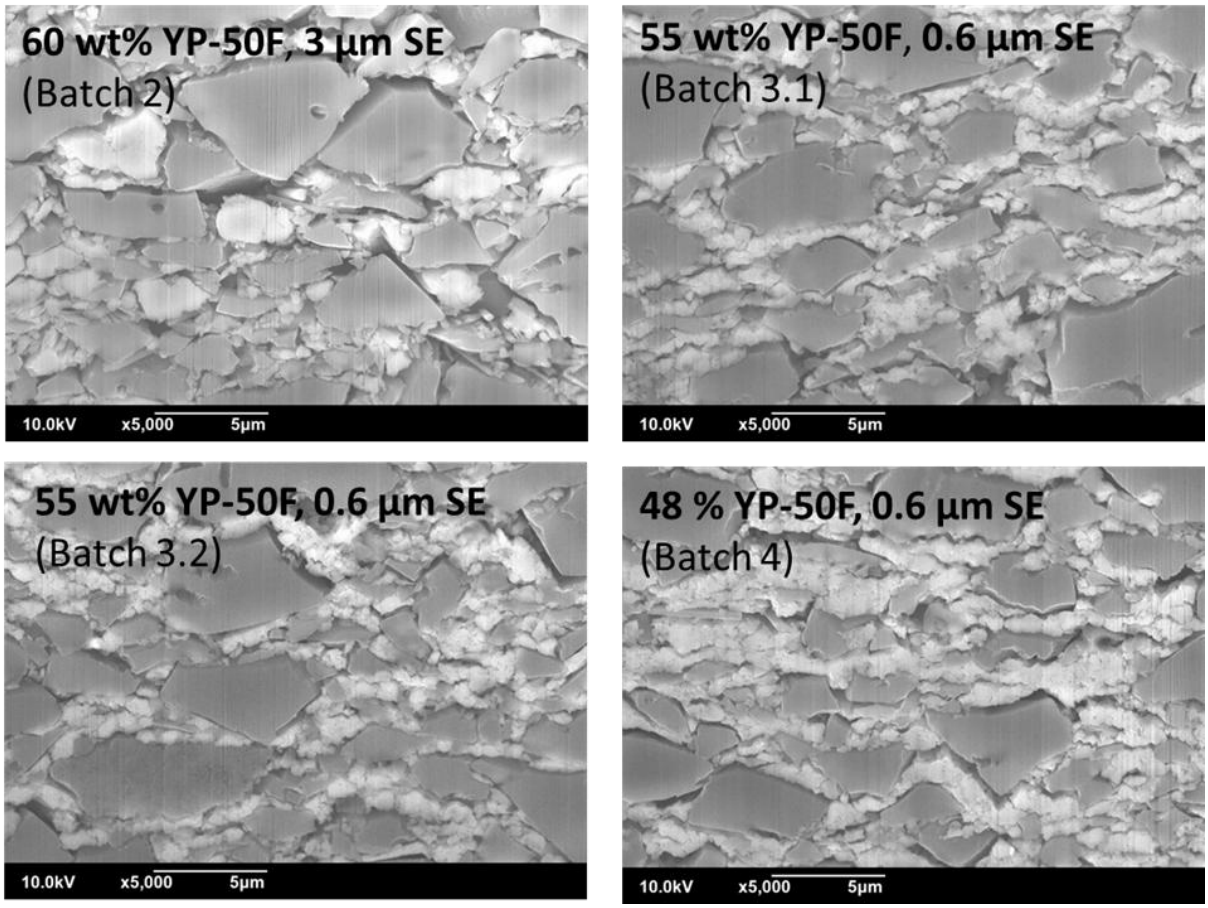


Abbildung 18: FIB-REM-Querschnitte der Trockenfilme von den verschiedenen YP-50F-Kompositelektroden nach Verpressen bei 500 MPa.

In den FIB-REM-Aufnahmen (Abbildung 18) sind die dunkleren YP-50F-Partikel mit Partikelgrößen um 5 µm deutlich von den helleren Festelektrolytpartikeln zu unterscheiden. Durch Verwendung des kleineren Festelektrolyten (D_{50} 0,6 µm) sind weniger Poren zwischen den Partikeln vorhanden. Die Abnahme der interpartikulären Porosität wird durch die ermittelten Dichten vor und nach dem Verpressen bestätigt (Tabelle 4). Auch die homogene Verteilung des Aktivmaterials YP-50F wird durch die Verwendung des kleineren Festelektrolyten verbessert.

Tabelle 4: Dichten der YP-50F/SE/CNF-Trockenfilme vor und nach Verpressen bei 500 MPa

	Batch 2	**Batch 3.1**	**Batch 3.2**	**Batch 4**
TF-Dichte vor Verpressen	0,64	0,70	0,72	0,72
TF-Dichte @ 500 MPa	0,79	0,82	0,82	0,80

In Kooperation mit der TU Dresden wurde festgestellt, dass die bei Batch 3.1 verwendete Herstellungsweise und Zusammensetzung der YP-50F-Kompositelektroden optimal für die elektrochemische Performance ist. Daher wurde ein Batch im 10 g Ansatz mit dem mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) modifizierten YP-50F-Kohlenstoff auf gleiche Weise hergestellt (Batch 5). Für den Vergleich der YP-50F- und CVD-YP-Kompositelektroden gleicher Zusammensetzung (55 wt% Aktivmaterial, Tabelle 5) wurden Trockenfilme auf analoge Weise hergestellt und mittels FIB-REM (Abbildung 19) strukturell untersucht.

Tabelle 5: Zusammensetzungen der YP-50F- und CVD-YP-Kompositelektroden sowie die Dichten der entsprechenden Trockenfilme vor und nach Verpressen bei 500 MPa.

	Batch 3.1	**Batch 5**
(CVD-)YP:SE:CNF (wt%)	55:44:1	
Präparation	Flaschenoller + Ikamühle	
Festelektrolyt D_{50}	0,6 µm	0,7 µm
Dichte vor Verpressen	0,70	0,97
Dichte @ 500 MPa	0,82	1,15

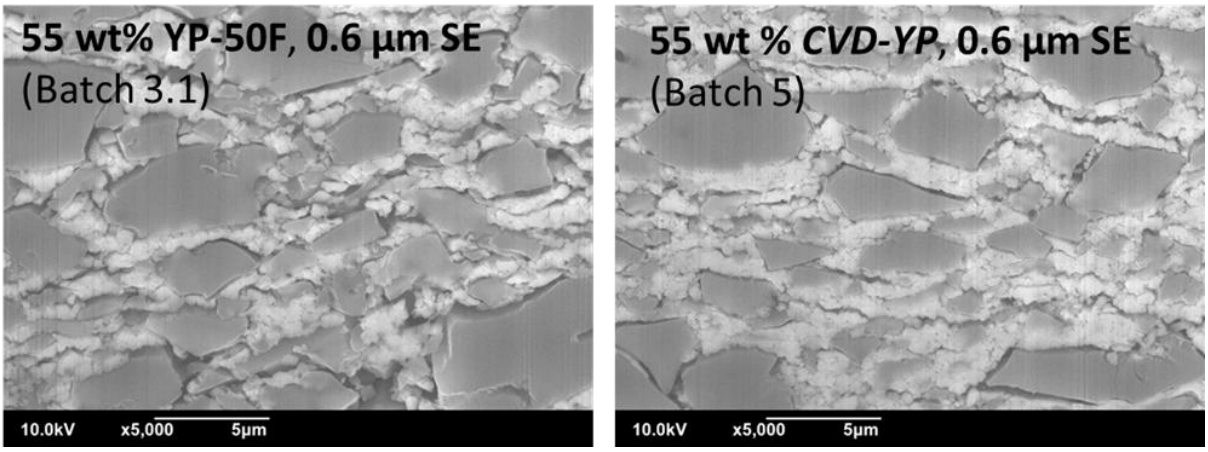


Abbildung 19: FIB-REM-Querschnitte der Trockenfilme der YP-50F- und CVD-YP-Kompositelektroden nach Verpressen bei 500 MPa

Die Dichten des CVD-YP-Trockenfilms sind sowohl vor als auch nach dem Verpressen bei 500 MPa höher als die des YP-50F-Trockenfilms. Das wird durch die FIB-REM-Aufnahmen bestätigt, bei denen eine Abnahme der interpartikulären Porosität von YP-50F zu CVD-YP als Aktivmaterial zu beobachten ist. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse von CVD-YP-Kompositelektroden in Halbzellen, (TU Dresden) wurden Vollzellen mit NCM-Trockenfilmen als Kathode in Kooperation mit der TU Dresden untersucht. Die YP-50F-Kompositelektroden

(Batch 3.1) wurden zunächst mit den CVD-YP-Kompositelektroden (Batch 1) verglichen (siehe Tabelle 1). Zur Balancierung der Vollzellen wurde für die Anode ein Kapazitätslimit von 800 mAh $g_{Kohlenstoff}^{-1}$ bzw. bis 805 mAh $g_{Kohlenstoff}^{-1}$ verwendet (Abbildung 20). Die initiale Coulombeffizienz (ICE) der Vollzelle mit CVD-YP-Anode ist mit 81,1 % deutlich größer als die der mit YP-50F-Anode (ICE: 61,3 %). Durch Erhöhung der Lade- und Entladeraten ist eine Zunahme des Überpotentials zu erkennen. Bei Verwendung der CVD-YP-Kompositanode nimmt das Überpotential insbesondere während des Entladens deutlich weniger zu als bei der YP-50F-Kompositanode. Das führt zu wesentlich höheren absoluten Entladekapazitäten bei der CVD-YP-Vollzelle. Die geringeren kinetischen Limitierungen führen zusammen mit den geringeren initialen Kapazitätsverlusten zu einer besseren Ratenfähigkeit als auch höheren Kapazitätsretention der CVD-YP-Vollzelle (Tabelle 6). Damit wird die bessere elektrochemische Performance von CVD-YP gegenüber dem unbeschichteten YP-50F in Vollzellen vs. NCM bestätigt, wie auch in den Folgezyklen anhand der höheren absoluten Entladekapazitäten und größeren Kapazitätsretention (Abbildung 21) zu erkennen ist.

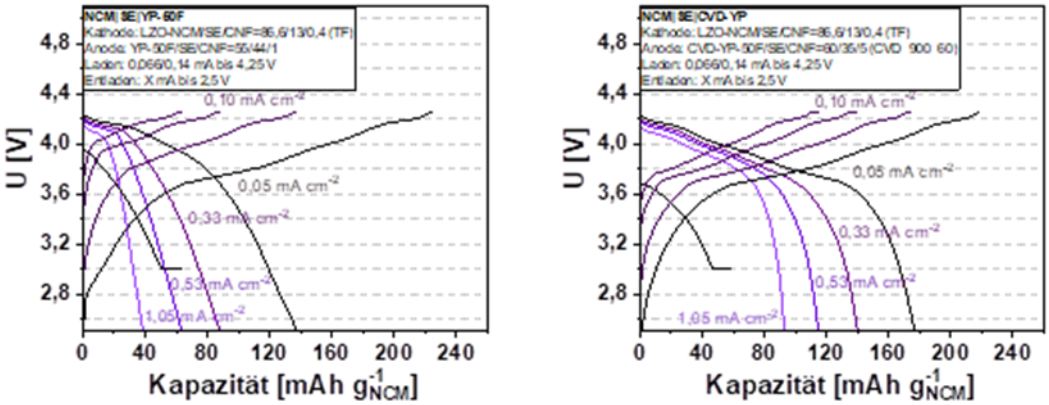


Abbildung 20: Ratentests von Vollzellen mit NCM-TF-Kathode und YP-50F- (links) bzw. CVD-YP- (rechts) Kompositanode.

Tabelle 6: Werte der ICE, Ratenfähigkeit und Kapazitätsretention der Ratentests

[%]	**YP-50F**	**CVD-YP**
ICE	61,3	81,1
Ratenfähigkeit (1,05 mA cm^{-2} vs. 0,05 mA cm^{-2})	28,2	52,6
Kapazitätsretention (1,05 + 0,05 mA cm^{-2} vs. 0,05 mA cm^{-2})	74,2	85,8

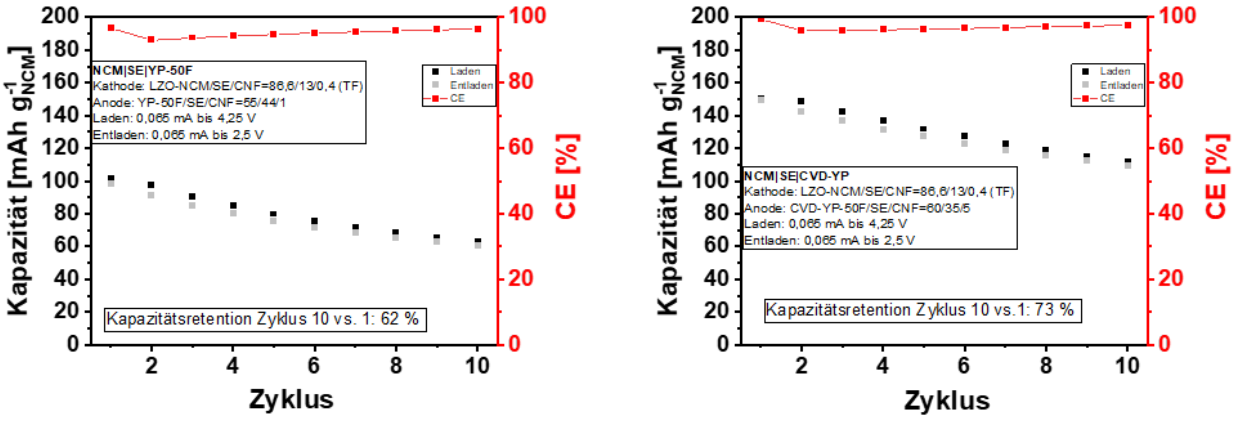


Abbildung 21: Zyklentest der NCM|FE|YP-50F (links) und NCM|FE|CVD-YP (rechts) Zellen (nach dem Ratentest, Abbildung 9).

Durch Verwendung der CVD-YP-Kompositanoden ist es möglich, Lithium innerhalb der der 3D Anodenstruktur zu speichern. Für den Vergleich zu planaren 2D-Anoden wurden die CVD-YP-Kompositelektroden vs. NCM in symmetrischen Ratentests zykliert (Abbildung 21). Als 2D Referenzanoden wurden Nickelfolie und kohlenstoffbeschichtete Kupferfolie (C@Cu) verwendet.

Während mit der CVD-YP-Kompositanode Mikrokurzschlüsse während des Ladens erst bei 1,5 mA cm^{-2} auftreten, sind diese bei der Nickelanode schon bei 1,0 mA cm^{-2} und bei der kohlenstoffbeschichteten Kupferfolie schon bei 0,3 mA cm^{-2} vorhanden. Die Mikrokurzschlüsse sind an abgeflachten/verrauschten Ladekurven oder einer größeren Ladekapazität im Vergleich zur vorangegangenen Entladekapazität zu erkennen. Das Ergebnis weist darauf hin, dass mit der 3D-CVD-YP-Kompositanode im Gegensatz zu den planaren 2D Anoden eine homogenere Lithiumabscheidung und -auflösung möglich wird. Zudem können auftretende Volumenänderungen besser ausgeglichen werden.

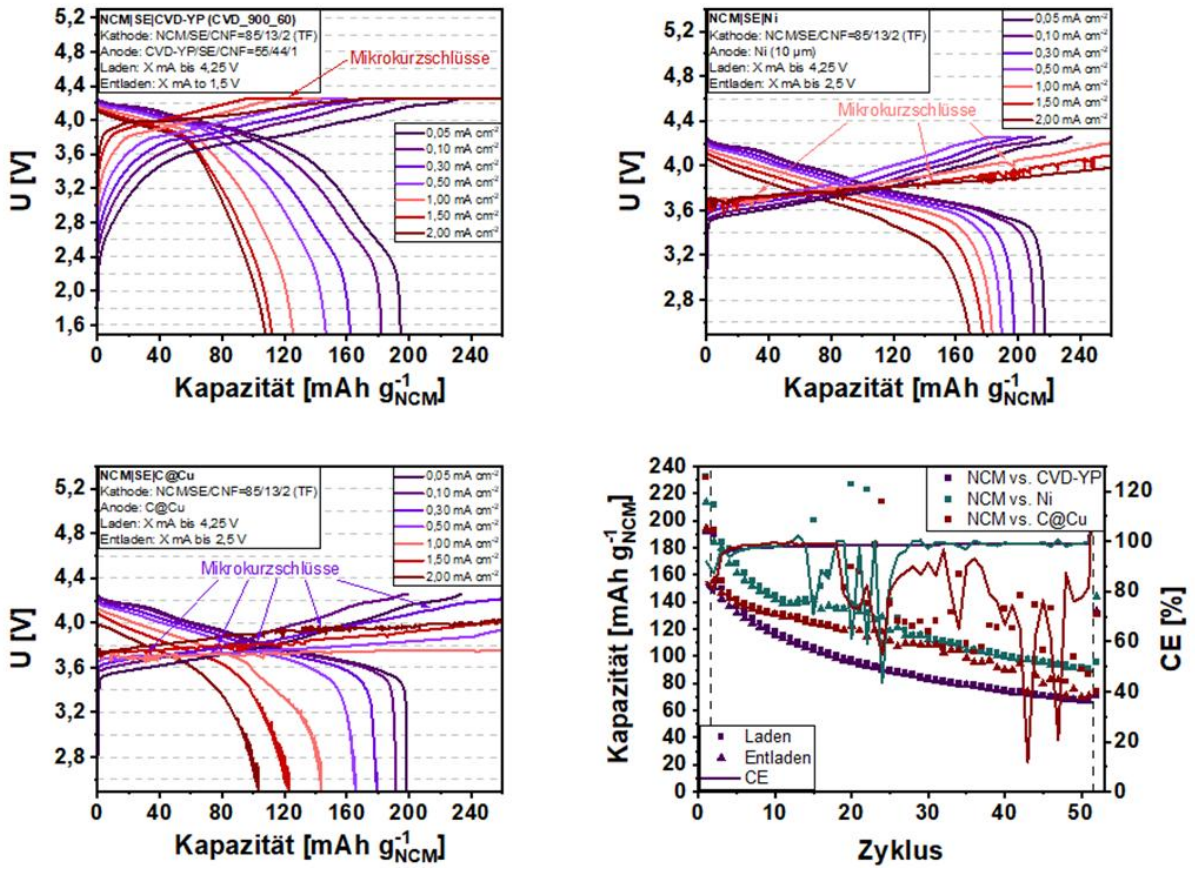


Abbildung 21: Symmetrische Ratentest der Vollzellen mit NCM-TF-Kathode und CVD-YP-Kompositanode (oben links), Nickelanode (oben rechts) und kohlenstoffbeschichteter Kupferfolie als Anode (unten links) sowie Zyklentests der NCM|SE|CVD-YP, NCM|FE|Ni und NCM|FE|C@Cu Zellen (unten rechts).

Weiterführend wurden Zyklentests mit der CVD-YP-Kompositanode im Vergleich zu den 2D Referenzanoden durchgeführt (Abbildung 21 unten rechts). Mit der Nickel- und kohlenstoffbeschichteten Kupferfolie als Anode können in Vollzellen wie beim symmetrischen Ratentest zwar höhere absolute Entladekapazitäten erreicht werden, aber das Auftreten von Mikrokurzschlüssen führt zu einer deutlich instabileren Zyklenperformance infolge des inhomogenen Lithiumplating und -strippings. Mit der CVD-YP-Kompositanode wird dagegen eine stabile Zyklenperformance der Vollzellen erreicht, was sich auch im stabilen Verlauf der Coulombeffizienz widerspiegelt.

Zur Untersuchung der CVD-YP-Kompositelektroden in Pouchzellen werden anstelle der pulverförmigen Pellets schichtartige Elektroden benötigt. Um Anoden mit ausreichender Größe herzustellen, wurden die von der TU Dresden entwickelte Slurryherstellung adaptiert und skaliert. Aus den gerakelten Anodenschichten wurden Elektroden mittels Laserstrahlschneidens unter Trockenluft gewonnen. Dabei wurden die Parameter auch

mithilfe vorheriger Versuche (Abbildung 15) so angepasst, dass möglichst weder ein Anlaufen noch ein Abblättern der Slurryschicht an den Laserschnittkanten auftritt (Abbildung 22).

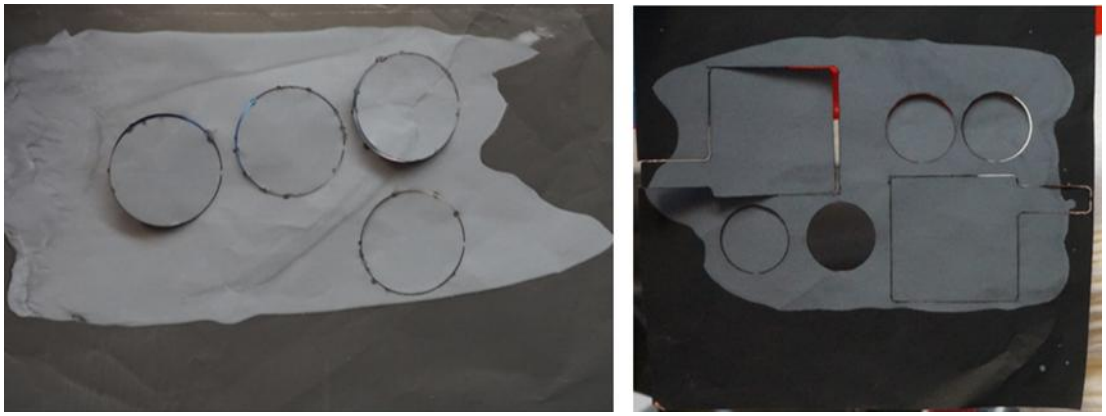


Abbildung 22: Mittels Laserstrahlschneidens zugeschnittene YP-50F- (links) und CVD-YP- (rechts) Komposit-Slurryelektroden.

Außerdem wurden im Berichtszeitraum am Fraunhofer IWS das von der TU Dresden entwickelte Nassbeschichtungsverfahren zur Herstellung schichtartiger Silizium-Kohlenstoff-Kompositelektrodenschichten (Si-C) adaptiert und skaliert, um Elektroden für den Pouchzellbau zu erhalten. Mittels Laserstrahlschneiden unter Trockenluft wurden aus den gerakelten Si-C-Anodenschichten Elektroden gewonnen. Dabei wurden die Erkenntnisse aus der Anpassung der Laserschneid-Parameter für CVD-YP-Slurrykompositelektroden verwendet und adaptiert, um das Anlaufen oder Abblättern der Slurryschicht an den Laserschnittkanten möglichst gering zu halten (Abbildung 23).

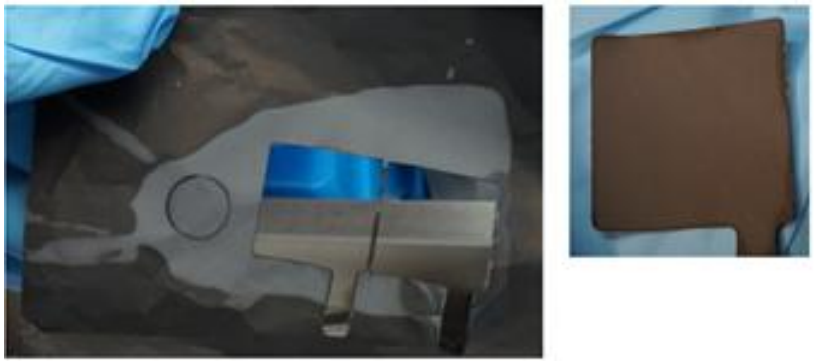


Abbildung 23: Mittels Laserstrahlschneidens modifizierte Si-C-Slurry-Kompositelektrodenschicht und daraus zugeschnittene Si-C-Komposit-Slurryelektrode für den Pouchzellbau.

<u>UAP 3.3: Bewertung von Anoden in Halb- und Vollzellen</u>

Das Si-C-Komposit sollte durch seine Hohlraumstruktur die Volumenänderungen intrinsisch abfedern. Um jedoch das geringere Atmungsverhalten zu belegen, sind Labor-Presszellen weniger geeignet. Mit aus Elektroden- und Elektrolytschichten aufgebauten Pouchzellen können jedoch die Dickenänderungen der Zellen in Abhängigkeit des Ladezustands und auch

abhängig vom externen Druck gemessen werden. Als Referenz-/Vergleichssystem zu den Si-C-Kompositen wurden kolumnare Siliziumanoden (col-Si) analysiert. Diese 2D Anoden dehnen sich eindimensional in vertikaler Richtung aus (ähnlich zu Lithiummetall), so dass die Dickenänderungen größer sein sollten als mit Si-C-Anoden. Der schematische Aufbau der einlagigen Pouchzellen unter Verwendung von NCM-Komposit-Trockenfilm-Kathoden (Prozess entwickelt in FB-Prod) ist in Abbildung 24 dargestellt. Die entsprechenden Testparameter sind in Tabelle 7 aufgelistet.

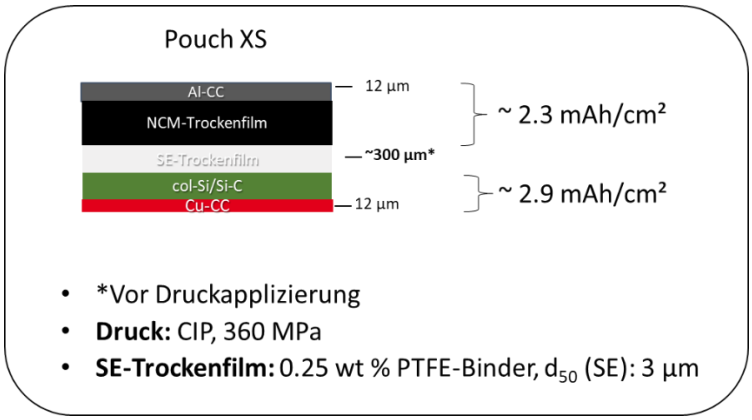


Abbildung 24: Schematische Darstellung des Aufbaus der NCM|SE|Si-C und NCM|SE|col-Si Pouchzellen.

Tabelle 7: Zyklierparameter der NCM|SE|Si-C und NCM|SE|col-Si Pouchzellen.

T / °C	60
p / MPa	25/15/5
Φ_{CAM} / wt %	63/85
q_A / mAh cm^{-2}	~ 2,3
j_{chg}/j_{dschg} / mA cm^{-2}	symmetrisch / Ratentest symmetrisch / Zyklentest
E / V	1.5-2.0 / 4.10-4.25

Zunächst wurden NCM|SE|Si-C und NCM|SE|col-Si Pouchzellen bei externen Drücken von 25 MPa und 15 MPa untersucht (Abbildung 25). Die Dickenänderungen während des ersten Ladens bei einem externen Druck von 25 MPa ist bei Verwendung der col-Si-Anode mit 7,0 µm größer als bei Nutzung der Si-C-Anode, deren Dickenänderung 3,8 µm beträgt. Bei Reduzierung des externen Zyklierdrucks auf 15 MPa werden jedoch ähnliche Dickenänderungen mit den verwendeten siliziumbasierten Anoden erhalten.

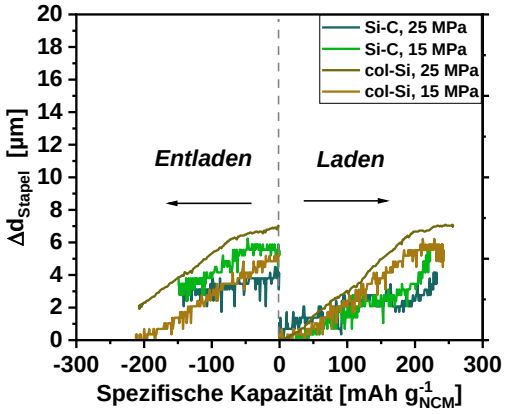


Abbildung 25: Dickenänderungen der NCM|SE|Si-C und NCM|SE|col-Si Pouchzellen während des ersten Zyklus (25 und 15 MPa externer Druck).

Die geringeren Dickenänderungen der Si-C Pouchzellen während des Entladens gehen mit der geringeren initialen Coulombeffizienz (ICE) dieser Zellen einher (Abbildung 26). Während diese bei den Si-C Pouchzellen zwischen 56,5 % (25 MPa) und 66,9 % (15 MPa) liegt, beträgt die ICE bei den col-Si-Pouchzellen 84,2 % (25 MPa) bzw. 89,4 % (15 MPa). Die Unterschiede sind auf die verschiedenen Elektrodenstrukturen zurückzuführen. Während die dreidimensionale Kompositstruktur der Si-C-Anode zu einer großen Grenzfläche zwischen Aktivmaterial- und Festelektrolytpartikeln führt, bildet die zu 100 % aus col-Si bestehende Anode nur mit dem Festelektrolytseparator eine zweidimensionale Grenzfläche aus. Die dadurch verringerten Nebenreaktionen (v. a. SEI-Bildung) führen zu geringeren irreversiblen Lithiumverlusten. Folglich weisen die col-Si Pouchzellen auch in den Folgezyklen höhere Kapazitäten auf als die Si-C Pouchzellen (Abbildung 15). Zudem ist die Ratenperformance der Si-C Pouchzellen geringer als die der col-Si Pouchzellen. Die Reduzierung des externen Zyklierdrucks hat jedoch bei beiden Anodensystemen nur geringen Einfluss auf die Ratenperformance der jeweiligen Pouchzellen.

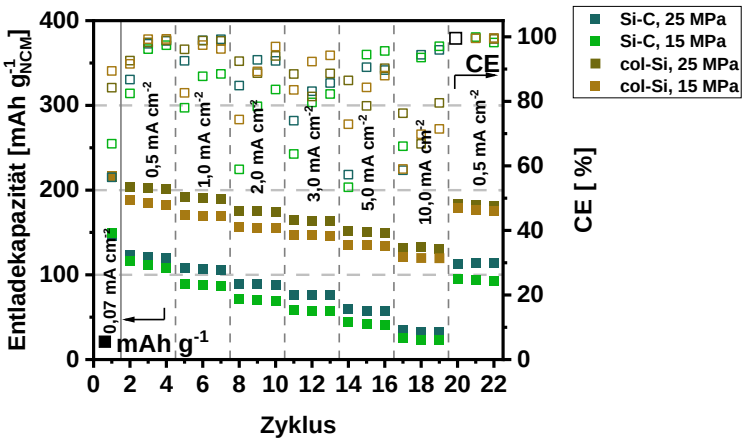


Abbildung 26: Ratenperformance der NCM|SE|Si-C und NCM|SE|col-Si Pouchzellen bei externen Drücken von 25 und 15 MPa.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität der NCM|SE|Si-C und NCM|SE|col-Si Pouchzellen spiegelt einen ähnlichen Trend wider (Abbildung 27). Während mit den Si-C Pouchzellen infolge der geringeren ICE zwar niedrigere Kapazitäten erreicht werden, ist die Kapazitätsretention höher (Zyklus 122 vs. Zyklus 23: circa 86,7%) als die der col-Si Pouchzellen (Zyklus 122 vs. Zyklus 24: circa 76,2%). Beide Anodensysteme zeigen in den Pouchzellen eine ähnliche Reversibilität (Entladekapazität erster vs. letzter Zyklus) von circa 75 %. Die reduzierte Ratenfähigkeit der Si-C Pouchzellen bei gleichzeitig ähnlich hoher Reversibilität wie mit col-Si-Anoden weist auf höhere Überspannungen in den Si-C-Kompositanoden insbesondere bei hohen Stromraten hin. Diese werden zum einen durch den strukturellen Aufbau dieser Elektroden (3D Kompositstruktur) und zum anderen durch den nur in den Si-C-Slurryanoden vorhandenen Binder verursacht.

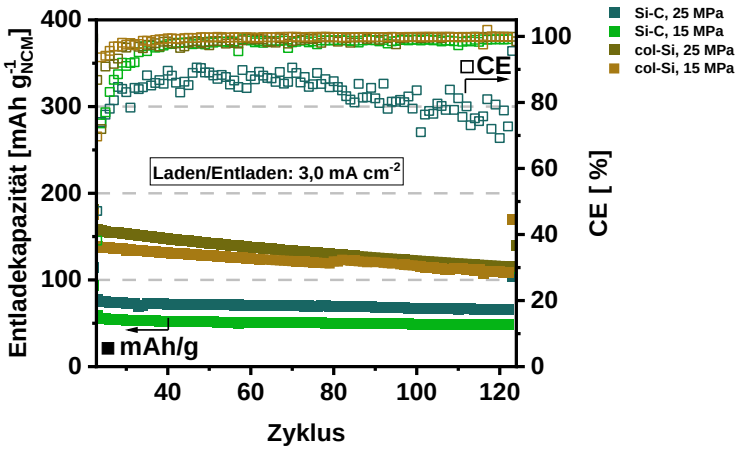


Abbildung 27: Zyklenperformance der NCM|SE|Si-C und NCM|SE|col-Si Pouchzellen bei externen Drücken von 25 und 15 MPa.

Die Dickenänderungen während des Zyklentests sind für die Si-C Pouchzellen vor allem bei einem Zyklierdruck von 15 MPa geringer als mit col-Si-Anoden (Abbildung 28). Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Dickenänderungen auch durch die niedrigeren Entladekapazitäten der Si-C-Pouchzellen beeinflusst werden.

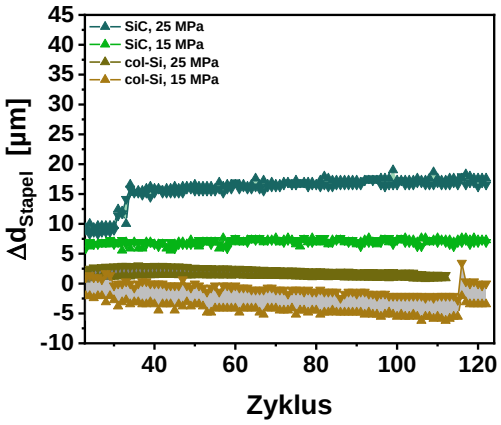


Abbildung 28: Dickenänderungen der NCM|SE|Si-C und NCM|SE|col-Si Pouchzellen während des Zyklentests bei externen Drücken von 25 und 15 MPa.

AP 4: Bewertung von Anoden in Halb- und Vollzellen

Im Rahmen des Arbeitspakets 4 wurde die Bewertung von Anodenmaterialien in Halb- und Vollzellen durchgeführt. Ziel war es, durch den Aufbau funktionsfähiger Pouchzellen mit verschiedenen Anoden- und Separatorvarianten die elektrochemische Leistungsfähigkeit zu untersuchen und die Zellimpedanz zu minimieren. Die Arbeiten konzentrierten sich auf das Fügen der Einzelkomponenten zu Pouchzellen (AP 4.2) sowie auf den sequenziellen Aufbau von Halbzellen (UAP 4.3).

UAP 4.2.: Aufbau von Pouchzellen durch Fügen der Einzelkomponenten

Im Projektjahr 2022 lag der Fokus am IFAM auf dem Aufbau erster Vollzellen im Pouchbag-Format. Hierzu wurden dünne Separatoren aus dem Rakelverfahren mit Kathoden aus AP2 kombiniert. Die Anoden aus AP3 standen zu diesem Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung, weshalb zunächst Indium als Anodenmaterial verwendet wurde. Die Separatoren (60 µm Nassschichtdicke) wurden ausgestanzt und mit den Kathoden durch uniaxiale Druckbeaufschlagung konsolidiert. Dabei löste sich die Mylarfolie vom Separator, sodass die Indiumanode direkt aufgebracht werden konnte. Die so hergestellte Zellstapelung wurde in einen Pouchbag eingeschweißt und unter einem Druck von etwa 3 MPa zyklisiert. Die erste Entladekurve zeigte, dass die dünnen Separatoren einen kurzschlussfreien Zellbetrieb ermöglichen. Damit wurde die Grundlage für den weiteren Zellaufbau gelegt.

Im Jahr 2023 wurden die Arbeiten mit optimierten Separatoren fortgeführt. Die IFAM-Separatoren (20 µm) wurden mit NMC-Kathoden der JLU und Indiumanoden zu Vollzellen kombiniert. Diese Zellen wurden bei 25 °C und 4 MPa Druck getestet und zeigten Entladekapazitäten von etwa 70 mAh/g. Der gemessene Zellwiderstand lag bei 370 Ω·cm² und damit noch deutlich über dem angestrebten Meilenstein M6 (40 Ω·cm²). Mitte 2023 stellte das Fraunhofer IWS dem Fraunhofer IFAM Si-Anoden zur Verfügung, mit denen weitere Pouchzellen aufgebaut wurden. Durch Variation von Temperatur und Druck konnte der

Zellwiderstand deutlich reduziert werden: Bei 60 °C und 21 MPa wurde ein Widerstand von 30 Ω·cm² erreicht, womit die Meilensteine **M6 und M7** (<35 Ω·cm²) erfüllt wurden.

UAP 4.3: Aufbau von Pouchzellen durch Fügen der Einzelkomponenten

Im Jahr 2024 wurden die Arbeiten im Unterarbeitspaket 4.3 weitergeführt. Hier wurden Separatorbeschichtungen direkt auf vom IWS bereitgestellten Si-Anoden durchgeführt. Verwendet wurden Slurries aus (1) gemahlenem NEI-Li_6PS_5Cl sowie (2) IST-Li_6PS_5Cl. Beide Materialien wurden mittels Rakelverfahren aufgetragen. Die Grindometerversuche zeigten Agglomeratgrößen von ≥50 µm, die sich bei einer geringen Nassschichtdicke von 120 µm jedoch nicht negativ auf die Beschichtung auswirkten (Abb. 29, Beispiel: NEI-Li_6PS_5Cl). Besonders hervorzuheben ist, dass das IST-Material ohne vorherige Zerkleinerung riefenfrei verarbeitet werden konnte. Die elektrochemische Charakterisierung der so hergestellten Si/ Li_6PS_5Cl-Einheiten erfolgte erneut am Fraunhofer IWS. Die Arbeiten trugen zur Validierung der Separatorschichten im direkten Kontakt mit Anodenmaterialien bei.

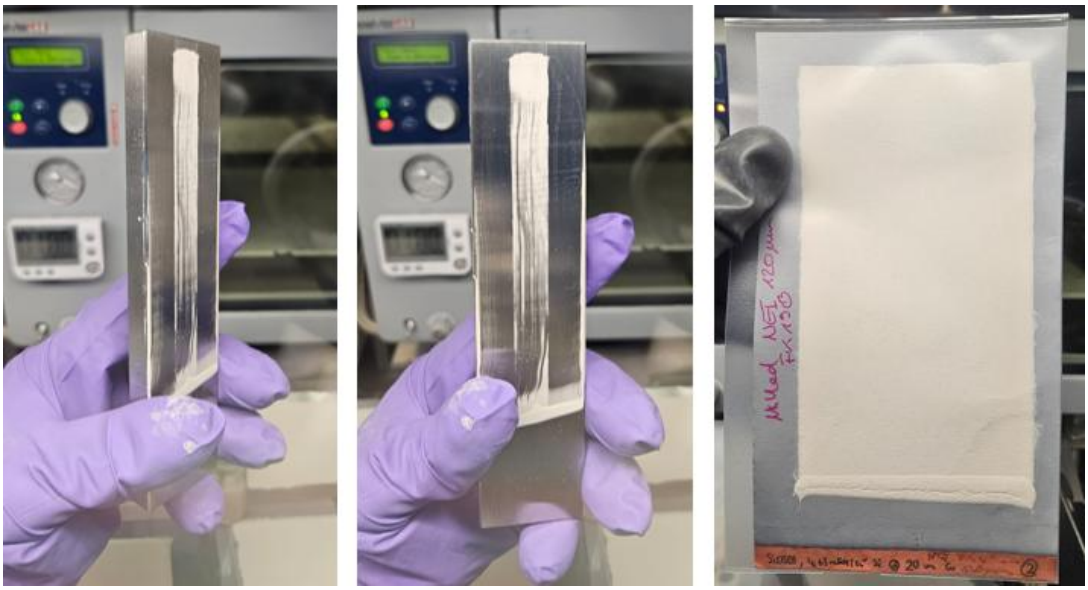


Abbildung 29: Direktbeschichtung von NEI-Li_6PS_5Cl Separatoren auf IWS-Siliziumanoden (rechts). Die Grindometerergebnisse in den linken beiden Bildern zeigen Agglomerate ≥50 µm

Der Meilenstein M8 (Vollzellwiderstand < 30 Ω·cm²) wurde im Jahr 2024 mit direkt beschichteten Anoden aus dem Rakelverfahren erreicht – mit ~24 Ω·cm² (Abb. 30). Separatoren aus der Schlitzdüse konnten wie in AP1 bereits genannt, aufgrund eines defekten Geräts nicht gefertigt und im Hinblick auf Vollzellwiderstandsanalytik verwendet werden.

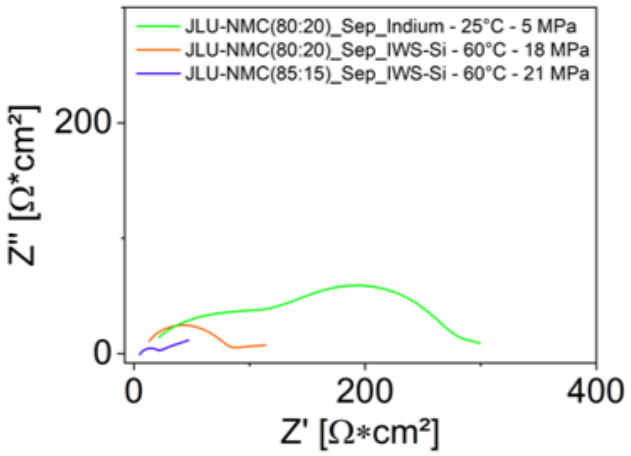
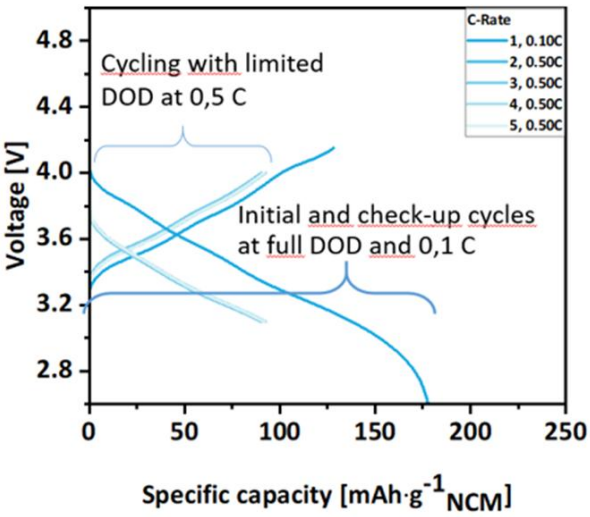


Abbildung 30: Nyquist Plots von NMC/In und NMC/Si Zellen (siehe Legende), jeweils mit dünnen IFAM-Separatoren. Impedanzen sinken mit zunehmendem Druck und Temperatur. Die blaue Kurve zeigt eine JLU-Kathode mit IFAM-Separator, der direkt auf Si vom Fh-IWS gerakelt wurde.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Rahmen von AP 4 wesentliche Fortschritte beim Aufbau und der elektrochemischen Bewertung von Halb- und Vollzellen erzielt wurden. Die Kombination aus dünnen Separatoren, optimierten Prozessparametern und der Integration von Si-Anoden führte zur erfolgreichen Erreichung der Meilensteine M6 - M8. Die Arbeiten zeigen, dass die entwickelten Materialien und Prozesse für den Einsatz in Festkörperbatterien geeignet sind und eine solide Basis für weiterführende Zellkonzepte bieten.

Die Pouchzelle erreicht in einem ersten Zyklus bei 0,1 C eine initiale Entladekapazität von 180 mAh/g (Abbildung 31). Auf Basis von Post-Mortem Querschliffen konnten Schichtdicken für die Berechnung der Energiedichte bestimmt werden. Auf Basis dieser Annahmen wurde eine spezifische Energie von 367 Wh/kg und eine Energiedichte von 1019 Wh/L im entladenen Zustand ermittelt.



T / °C	60
p / MPa	25
Φ_{CAM} / wt %	85
q_A / mAh cm^{-2}	3.5
j_{cha}/j_{dscha} / mA cm^{-2}	0.35-1.75
E / V vs Li^+/Li	2.7 – 4.25 V

Abbildung 31: Spannungsplateaus der Meilensteinzelle im ersten Zyklus und in den Folgezyklen.

Damit liegen diese Werte oberhalb der im Meilenstein geforderten Grenzwerte von 337 Wh/kg und 974 Wh/L, was ein herausragendes Ergebnis darstellt, da Demonstratorzellen dieser Art bisher nur von wenigen Firmen weltweit gefertigt werden können. Die Zelle konnte nach dem ersten Zyklus und Ratentest sogar für weitere 100 Zyklen erfolgreich zykliert werden (Abbildung 32), wobei die mittlere CE bei 99,93 % lag. Die Kapazitätsretention nach insgesamt 123 Zyklen betrug 94,4 %.

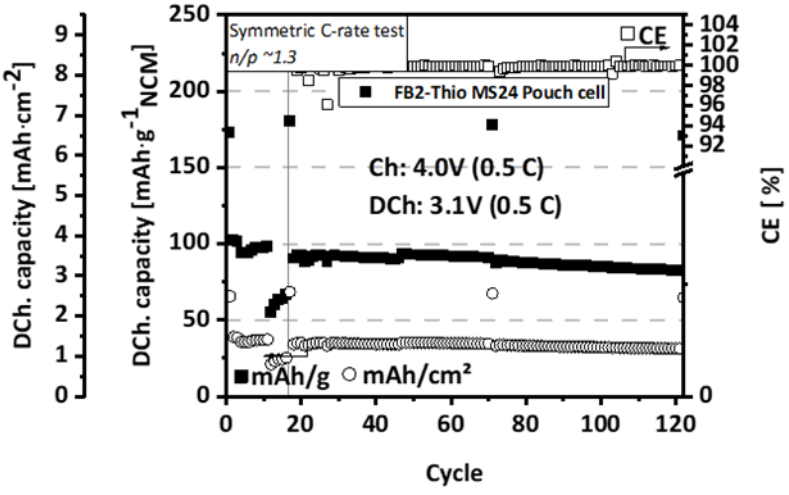


Abbildung 32: Kapazitätsretention der Meilensteinzelle.

Für dieses UAP wurden vom Fh IFAM Separatorschichten aus sulfidischem FE über eine Nassbeschichtung direkt auf den col-Si Anoden abgeschieden und vom IWS zu einlagigen Pouchzellen verbaut. Wie mit Hilfe von drucksensitiver Folie festgestellt wurde, kann mit dem bei Zyklierdrücken von 25 und 15 MPa verwendeten Teststand jedoch keine gleichmäßige Druckverteilung erreicht werden (Abbildung 32). Insbesondere bei Verwendung dünner Festelektrolytseparatoren (~ 35 µm) führt dies zu lokalen Inhomogenitäten, aus denen (Mikro-) Kurzschlüsse, hohe Überpotentiale, limitierte Kapazitätsausnutzung und Lithium-Plating

resultieren. Eine homogene Druckverteilung ist auch bei weiterer Reduzierung des Zyklierdrucks unter 10 MPa besonders entscheidend. Mithilfe einer Druckmatte konnte schließlich eine gleichmäßige Druckverteilung erreicht werden (Abbildung 32). Damit ist ein Zyklieren von Pouchzellen mit dünnen Festelektrolytseparatorschichten ohne Kurzschlüsse und unter voller Kapazitätsausnutzung möglich. Mit diesem optimierten Testsetup konnten schließlich Pouchzell-Untersuchungen bei einem externen Druck von 5 MPa durchgeführt und der nötige Meilenstein erreicht werden (Abbildung 33).

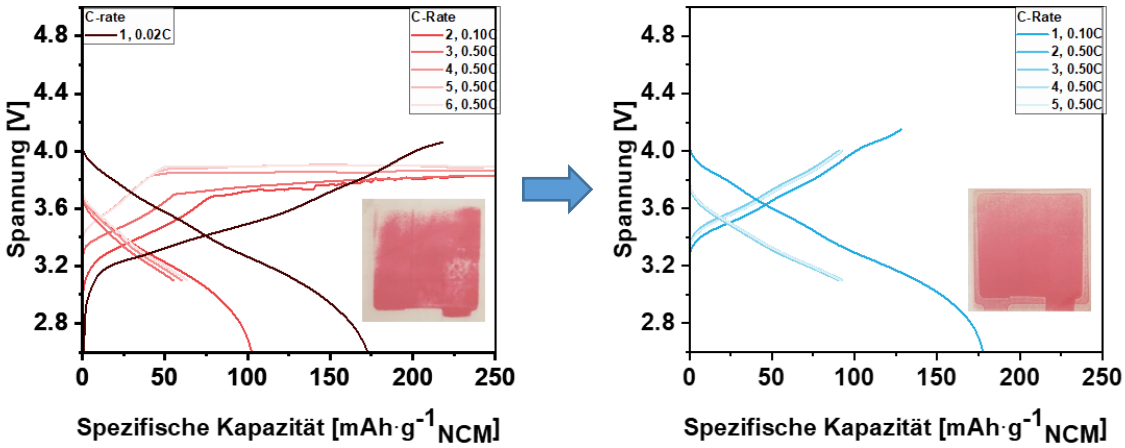


Abbildung 33: Druckverteilung und elektrochemische Performance von NCM|SE|col-Si Pouchzellen unter Verwendung eines 35 µm Festelektrolytseparators (zur Verfügung gestellt vom Fh IFAM) vor und nach Optimierung des Teststandes (externer Druck: 25 MPa).

Im Folgenden wurden in Kooperation mit der Plattform „Produktion“ vom IWS hergestellte Trockenfilme als Separator für weitere Pouchzellen eingesetzt. In Untersuchungen mit der JLU Gießen zeigte sich, dass diese bei der richtigen Prozessierung durchaus stabil gegenüber Si-Anoden betrieben werden können. Die Zyklierung der Si-C und col-Si Pouchzellen unter einem externen Druck von 5 MPa zeigt den gleichen Trend wie bei den höheren Zyklierdrücken (UAP 3.3). Die Pouchzellen mit Si-C-Anode weisen eine geringere ICE auf (Si-C: 62,5 % vs. col-Si: 92,3 %), in deren Folge die Entladekapazitäten teilweise deutlich geringer sind als die der col-Si Pouchzellen. Die Si-C Zellen weisen dagegen geringere Dickenänderungen auf. Diese werden jedoch auch durch die geringeren Entladekapazitäten beeinflusst. Zudem ist die Messung der Dickenänderungen mit dem optimierten Teststand noch nicht vollständig verifiziert. Ein Teil der Si-Dilation wird vermutlich durch die Druckmatte absorbiert. Mit beiden Anodensystemen wird auch bei einem reduzierten Zyklierdruck von 5 MPa eine ähnliche Reversibilität (~ 83 %) erreicht. Das bestätigt, dass die Kapazitätsverluste bei den Si-C-Anoden nach initialen Verlusten überwiegend kinetisch bedingt sind.

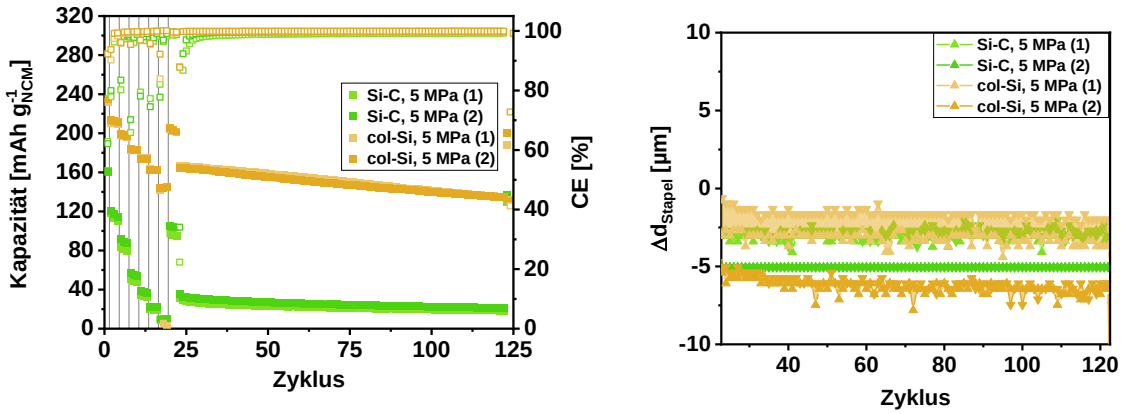


Abbildung 34: Raten- und Zyklentest (links) sowie Dickenänderungen (rechts) der NCM|SE|Si-C und NCM|SE|col-Si Pouchzellen bei einem externen Druck von 5MPa.

Auch wenn die Si-C-Anoden eine geringere Atmung in Pouchzellen zeigen, weisen die Festelektrolyt-enthaltenden Si-C-Kompositelektroden hohe initiale Verluste und Überspannungen auf. Dagegen erweist sich col-Si als praktikables 2D Anodensystem auch bei einem deutlich reduzierten Zyklierdruck von nur 5 MPa unter Nutzung des optimierten Teststands. Während die vorangegangenen Pouchzelluntersuchungen bei 60 °C stattgefunden haben (Tabelle 1), wurden col-Si Pouchzellen im Folgenden bei reduzierter Zykliertemperatur von 30 °C unter einem niedrigen Zyklierdruck von 5 MPa untersucht (Abbildung 34).

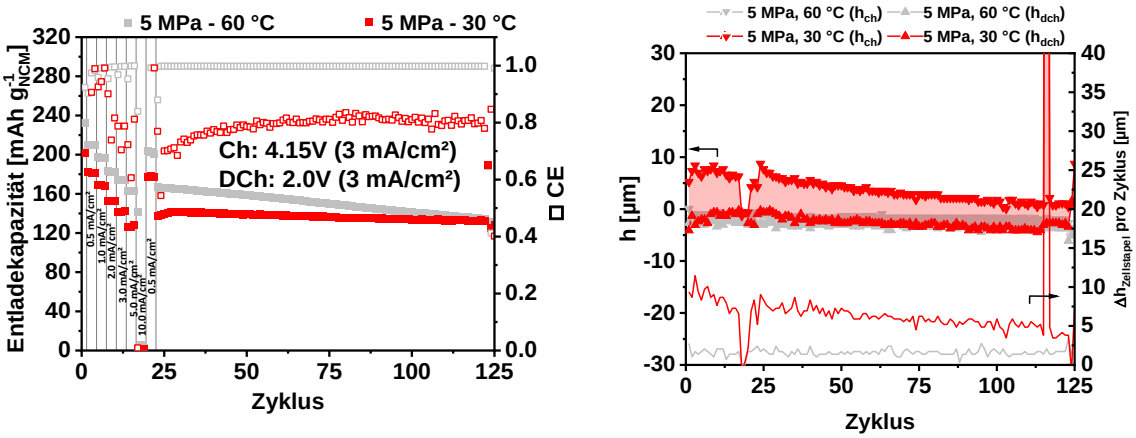


Abbildung 34: Raten- und Zyklentest (links) sowie Dickenänderungen (rechts) der NCM|SE|col-Si Pouchzellen bei einer Zykliertemperatur von 30 °C und 60 °C (externer Druck: 5 MPa).

Die Verringerung der Zykliertemperatur von 60 °C auf 30 °C führt nur zu einer geringen Reduzierung der Ratenfähigkeit und Kapazitätsausnutzung. Diese kommt durch die geringere ionische Leitfähigkeit in der Kompositkathode und im Festelektrolytseparator bei reduzierter Temperatur zustande. Gleichzeitig erhöht sich jedoch die Kapazitätsretention von 79,3 % (60 °C) auf 94,1 % (30 °C). Dies kann auf geringere Zersetzung des sowohl in Kathode als auch Festelektrolytseparator verwendeten PTFE-Binders zurückgeführt werden, welcher zur

Herstellung der entsprechenden Trockenfilme verwendet wird. Bei einer Zykliertemperatur von 30 °C treten jedoch vermehrt Mikrokurzschlüsse auf, wie am Verlauf der Coulombeffizienz zu erkennen ist. Auch die Dickenänderungen der Pouchzelle sind bei 30 °C größer als bei 60 °C.

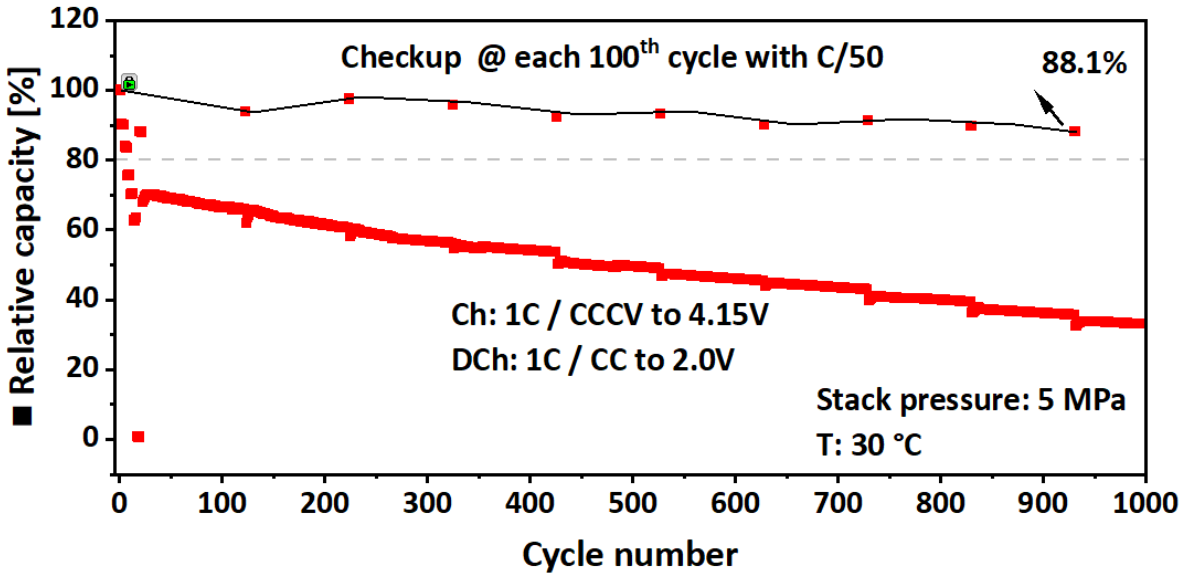


Abbildung 35: Elektrochemische Performance der NCM|SE|col-Si Pouchzelle über 1000 Zyklen bei einer Zykliertemperatur von 30 °C und externem Zyklierdruck von 5 MPa.

Dennoch kann die NCM|SE|col-Si Pouchzelle (Kooperation mit Plattform „Produktion“) unter 5 MPa Zyklierdruck und bei 30 °C Zykliertemperatur über 1000 Zyklen mit 1C zykliert werden (Abbildung 35). Die Check-Up-Zyklen bei 0,02 C zeigen eine hohe Kapazitätsretention von über 88 % nach 923 Zyklen. Damit konnte der Meilenstein M3.3 „Nachweis des stabilen Betriebs (200 Zyklen) mit reduziertem externem Druck“ nicht nur erreicht, sondern bei weiten überschritten werden.

2.) Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Der wirtschaftliche Erfolg des Projekts FB2-Thio ist nach Ende der Projektlaufzeit nicht direkt monetär, jedoch ermöglicht die Patentierung des Syntheseprozesses am Fraunhofer IST die entsprechende Verwertung der Ergebnisse. Nach Abschluss direkt verwertbarer Kerngewinn ist vor allem Wissen, wie sulfidische Festelektrolyte in sehr hoher Qualität skalierbar produziert werden und wie diese in Festkörperbatterien eingesetzt werden können. Dieses Wissen kann in eine mögliche dritte Förderperiode des FestBatt Cluster einfließen, sodass über den entwickelten Produktionsprozess neue sulfidische und weitere artverwandte Festelektrolyte im kg-Maßstab zur Verfügung gestellt werden können. Im Hinblick auf die Kathodenstrukturen konnte gezeigt werden, dass der Festelektrolyt über Rakelverfahren, Siebdruckverfahren, Trockenbeschichtungsverfahren und Schlitzdüsenverfahren zu Elektroden und Zellkomponenten verarbeitet werden kann. Diese Ergebnisse untergliedern sich in produkt- und prozessspezifische Wissensgewinne, die wiederum durch daran anknüpfende industrielle Eigenleistung erreichbare monetäre Aussichten bereitstellen können.

Auf Grundlage der erzielten Ergebnisse wird der Maschinen- und Anlagenbau kurzfristig in der Lage sein (mindestens 1-3 Jahre) Maschinen zu entwickeln bzw. bestehende Systeme zu optimieren und zu erweitern, die in der Lage sind sulfidische Festelektrolyte in der Form herzustellen, dass diese maßgeschneidert für leistungsfähige Festkörperelektrolytelektroden vorliegen. Auch die prozesstechnologischen Unternehmen werden im industriellen Maßstab mittelfristig (mindestens 5 Jahre) Anlagen entwickeln können, die es ermöglichen Festelektrolyte über Rakelverfahren, Rolle-zu-Rolle-Verfahren, Siebdruckverfahren, Trockenbeschichtungsverfahren und Schlitzdüsenverfahren zu Elektroden und Zellkomponenten, um leistungsfähige All-Solid-State Batterieelektroden zu produzieren.

Produktspezifisch können die erarbeiteten Verfahren langfristig (3-5 Jahre) die etablierten konventionellen Batteriezellen mit flüssigem Elektrolyt für entsprechende Anwendungen substituieren. Sollte letzteres möglich sein, ist dadurch ein signifikanter Sicherheits- und eine Performancesteigerung von Lithium-Ionen Batteriezellen möglich, welches den Wettbewerbsstandort Deutschland durch Investitions-, Zeit- und finanziellen Gewinn bei der Herstellung noch attraktiver gestalten kann. Mittel- bis langfristig (3-5 Jahre) ist ebenfalls eine größerskalige Substitution in der Batterietechnik durch den Einsatz von Feststoffelektrolyten denkbar. In diesem Fall lassen sich die Verfahren anforderungs- und nachfragegerecht skalieren und sich somit ein Wettbewerbsvorteil in der Fertigung von Festkörperbatteriezellen erzielen.

IFAM: Die im Projekt erzielten Ergebnisse leisten einen wichtigen Beitrag zur Weiterentwicklung von Festkörperbatterien und sind sowohl für die wissenschaftliche als auch

für die industrielle Nutzung von hoher Relevanz. Insbesondere die prozesssichere Herstellung dünner Separatoren sowie deren Integration in funktionsfähige Zellformate, z.B. durch in-situ-Beschichtung, bilden eine zentrale Grundlage für zukünftige Zellkonzepte mit hoher Energiedichte und verbesserter Sicherheit.

Die entwickelten Materialien und Prozesse sollen in nachfolgenden Projekten weiter skaliert und in anwendungsnahe Demonstratorzellen überführt werden. Eine Übertragung auf industrielle Fertigungsprozesse (z. B. Rolle-zu-Rolle-Beschichtung) ist mittelfristig vorgesehen. Die Zusammenarbeit mit Partnern aus Forschung und Industrie wird fortgeführt, um die Ergebnisse in anwendungsnahe Entwicklungen zu überführen.

Darüber hinaus ist geplant, die gewonnenen Erkenntnisse in wissenschaftlichen Publikationen und auf Fachkonferenzen zu verbreiten. Die Projektergebnisse fließen zudem in die strategische Weiterentwicklung der beteiligten Institute und deren Technologiefelder ein.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die Ergebnisse aus FB2-Thio liefern bereits direkt mit Abschluss des Projektes, für das Fraunhofer IST Erkenntnisse über die skalierbaren Produktionsmöglichkeiten von neuen besonders leistungsfähigen sulfidischen Festelektrolyten im kg-Maßstab sowie über die Möglichkeiten daraus dünne Separatoren für Batterien mit verbesserten Energiedichten herzustellen. Diese Erkenntnisse können kurzfristig u.a. im Rahmen einer möglichen dritten Phase von FestBatt (maximal 1-3 Jahre) in der Auslegung von Batteriezellen, -modulen, -systemen und Bauräumen in E-Fahrzeugen in den frühen Phasen der Fahrzeugentwicklung genutzt werden. Diese Innovation könnte die Elektromobilitätsentwicklung und auch -produktion stark verändern und sowohl Investitionskosten durch substituierte oder entfallende Produktionsschritte und laufende Produktionskosten durch verringerte Prozesszeiten hervorbringen und dadurch ein erhebliches Potenzial zur Kostenreduktion für eine Zellproduktion in Deutschland ausschöpfen. Auf Grundlage der Projektergebnisse sind mehrere Publikationen entstanden und die gewonnenen Erkenntnisse wurden bereits auf zahlreichen nationalen und internationalen Fachkonferenzen diskutiert. Darüber hinaus sind weitere Veröffentlichungen auf Basis der Ergebnisse zum Ende des Projekts (maximal 1 Jahr) in Planung. Zudem wird die etablierte skalierte Synthese im Rahmen von Folgeprojekten gezielt zur Herstellung geeigneter Festelektrolyte auf Seiten der Kathode sowie im Separator eingesetzt. Auf dieser Grundlage sind weitere Konferenzen, Publikationen sowie die Einbindung der wissenschaftlichen Erkenntnisse in die Lehre geplant (1-3 Jahre).

IWS: Die Arbeiten zur Anodenprozessierung für Festkörper-Batterien fließen bereits in verschiedene Vorhaben/Verhandlungen mit Europäischen Industrieunternehmen als potentielle Nutzer ein. Ein Beispiel zur Nutzung der Ergebnisse in anderen

Forschungsverbünden ist der Transfer des Know-Hows in andere BMFTR geförderte Projekte wie SiSufest und Massif. Die Ergebnisse aus Festbatt-2 sind somit wichtige Fortschritte für die Erhöhung des Reifegrades und für die Ausweitung dieser Technologie, mit dem Ziel eine Festkörperbatterie „made in Germany“ zu entwickeln.

IFAM: Im Rahmen des Vorhabens konnten wesentliche wissenschaftlich-technische Fortschritte erzielt werden. Dazu zählen insbesondere die Entwicklung und Optimierung von Materialien, Prozessen und Zellkomponenten, die für den Einsatz in Festkörperbatterien relevant sind. Die Hauptresultate umfassen (1) die erfolgreiche Herstellung von dünnen Separatoren auf Argyroditbasis mit einer Dicke von unter 20 µm, die erfolgreich in Halb- und Vollzellen integriert und getestet wurden, sowie (2) die Messung von Vollzellwiderständen, die mit diesen dünnen Separatoren hergestellt wurden, und einen Wert von bis zu etwa 24 Ω·cm² erreichten. Darüber hinaus wurden wertvolle Nebenergebnisse erzielt, etwa zur Prozessstabilität, zur Materialkompatibilität sowie zur Skalierbarkeit der Verfahren. Im Projektverlauf konnten zudem wichtige Erfahrungen im Umgang mit empfindlichen Materialien, in der Slurryherstellung und in der Zellassemblierung gesammelt werden. Diese Erkenntnisse fließen in zukünftige Entwicklungsarbeiten und Folgeprojekte ein und stärken die technologische Basis der beteiligten Partner.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die Wertschöpfungskette zur Produktion von sulfidischen Festelektrolyten unterscheidet sich von der für konventionelle Batterien vor allem in der Wahl der Materialkomponenten bzw. der Prozessparameter. Die in FB2-Thio entwickelten und patentierten Prozesse des Fraunhofer IST mit hoher Übertragbarkeit auf unterschiedliche Arten von Thiophosphaten lassen sich kurzfristig (nach Projektende) zur Produktion weiterer Festelektrolyte im kg-Maßstab anpassen (z.B. FestBatt 3). Materialspezifisch sind in der Regel die zu nutzenden Werkzeuge, Formulierungen und Parametrierungen der Anlagen. Die Ergebnisse aus FB2-Thio werden sich demnach auf weitere artverwandte Produktionsverfahren von Festelektrolyten ausweiten lassen. Kurzfristig (nach Projektende) ist in erster Näherung die Evaluierung von zusätzlichen im kg-Maßstab zur produzierenden Materialsystemen möglich. Kurzfristig (nach Projektende) lassen sich die in FB2-Thio entwickelten Produktionsprozesse von Kathoden und Separatoren auf Sulfidbasis auch auf größerskalige kontinuierliche Prozesse und weitere zu dispergierende bzw. trockenverarbeitete Festelektrolyte übertragen.

Langfristig sollte das Systemverständnis für Festkörperbatterien verfolgt werden, um klassische Lithium-Ionen-Batterien zukünftig (5 Jahre) zu substituieren bzw. anwendungsspezifisch zu ergänzen. FB2-Thio hat diesbezüglich relevante Grundlagen für die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen den material- und prozessseitigen Wechselwirkungen und Einflüssen verschiedener Elektrolyte auf die Performance der Batterie,

geliefert. Auf dieser Grundlage bedarf es der Anpassung und Übertragung sowie der weiteren Skalierung der Produktionstechnologien auf größere Maßstäbe (10 bis 100 kg) (1-3 Jahre).

Auf Basis der Erkenntnisse und der daraus resultierenden, neuen wissenschaftlichen Fragestellungen sowie der im Gesamtkonsortium ausgebauten wissenschaftlichen Kontakte besteht für die beteiligten Forschungsinstitute im Rahmen möglicher Förderprogramme eine hohe Aussicht auf die Akquise neuer Forschungsvorhaben. Die Ergebnisse können als Basis für Projekte genutzt werden, in denen die Produktion von Festelektrolyten, die Herstellung von Separatoren, die Beschichtung von Elektroden sowie die Fertigung gesamter Zellen betrachtet werden. Neben der technischen Machbarkeit sollten zukünftig zudem die sicherheitstechnische Umsetzung im kg-Maßstab > 10 kg sowie ökonomische und ökologische Bewertungskriterien berücksichtigt werden (1-3 Jahre).

IFAM: Die im Projekt erzielten Ergebnisse bilden eine belastbare Grundlage für weiterführende wissenschaftliche und technologische Entwicklungen. Insbesondere die prozesssichere Herstellung dünner Separatoren und deren Integration in funktionsfähige Zellformate eröffnet Potenzial für eine Skalierung in Richtung Pilot- oder Demonstratorfertigung.

Wissenschaftlich besteht Anschlussfähigkeit durch die geplante Weiterentwicklung der Materialsysteme, die Untersuchung alternativer Elektrolyte sowie die Optimierung der Zellarchitektur. Wirtschaftlich wird eine Überführung in anwendungsnahe Entwicklungsprojekte mit Industriepartnern angestrebt, z. B. im Rahmen von Folgeprojekten oder öffentlich-privaten Partnerschaften.

3.) Fortschritt bei anderen Stellen

Die Arbeiten im Teilprojekt FB2-Thio lassen sich grundsätzlich in zwei eigenständige Themengebiete gliedern. Auf der einen Seite steht die Prozessentwicklung einer skalierbaren (mechanochemischen) Synthese sulfidischer Festelektrolyte, auf der anderen Seite die Entwicklung von skalierbaren Beschichtungsprozessen für Kathoden und Separatoren in Festkörperbatterien.

Hinsichtlich der Arbeiten zur Skalierung der mechanochemischen Synthese sulfidischer Festelektrolyte sind keine relevanten Arbeiten Dritter bekannt geworden und der entwickelte Prozess wurde am Fraunhofer IST zum Patent angemeldet. In diesem Kontext werden die erzielten Ergebnisse als höchst relevant erachtet, da dieser Prozess erst mit den in diesem Projekt erfolgreich demonstrierten und publizierten Arbeiten als skalierbar und kontinuierlich durchführbar beschrieben wurde.

Bezüglich der skalierbaren Beschichtungsprozesse für Kathoden und Separatoren sind über die grundlagenorientierten Veröffentlichungen vor Beginn des Projekts FB2-Thio keine relevanten Fortschritte Dritter bekannt geworden.

Fortschritte auf dem Gebiet der Festkörperbatterien wurden in den letzten Jahren vor allem mit sulfidischen Elektrolyten erzielt. Die in diesem Projekt untersuchten Zero-Excess-Anoden gelten als extrem vielversprechend, um Fertigungsprozesse zu vereinfachen und hohe Energiedichten zu erzielen.

Neben Samsung SDI, haben sich die Start-up Firmen SolidPower, QuantumScape, Factorial Energy weiter etabliert. Zurzeit arbeiten alle namhaften Automobilhersteller an Konzepten einer sulfidischen Festkörperbatterie. Alle der genannten Firmen haben bereits Zellen an Automobilhersteller geliefert, welche dort bereits in Prototypen integriert und auf der Straße getestet wurden.

4.) Veröffentlichungen

Im Verlauf des Projekts wurden die Ergebnisse von FB2-Thio regelmäßig auf Fachkonferenzen in Form von Vorträgen und Postern vorgestellt sowie in Fachzeitschriften veröffentlicht:

- *Hofer, M.; **Grube, M**.; Burmeister, C.F.; Michalowski, P.; **Zellmer, S**.; Kwade, A.; Effective mechanochemical synthesis of sulfide solid electrolyte Li_3PS_4 in a high energy ball mill by process investigation (2023), DOI: 10.1016/j.apt.2023.104004 – Paper*

- ***Grube, M.**, Hofer, M., Witt, M., Schubert, J., Janek, J., Zeier, W.G., Kwade, A., **Zellmer, S.**; Solvent-free and scalable mechanochemical synthesis of high-performance sulfide solid electrolytes (2025), DOI: 10.1016/j.est.2025.116593 – Paper*

- ***Grube, Michael; Zellmer, Sabrina**; Kwade, Arno: Mechanochemical synthesis of sulfide-based solid electrolytes for solid-state batteries – Process investigation, characterization methods and upscaling. European Symposium on Comminution & Classification, 24.-26.06.2024 – Vortrag*

- ***Grube, Michael**; Ahuis, Marco; Kononova, Nelli; Drude, Emanuel; Kiyek, Vivien; Schneider, Kirstin; Yagmurlu, Bengi; Finsterbusch, Martin; Guillon, Oliver; Friedrich, Bernd; Herrmann, Christoph; Michalowski, Peter, Kwade, Arno; **Melzig, Sebastian**; **Zellmer, Sabrina**: Recycling von Festkörperbatterien - Ergebnisse der Kooperation von FestBatt und greenBatt. FestBatt Industrietag Festkörperbatterien, 01.10.2024 – Vortrag*

- ***Grube, Michael**; Witt, Melina; Schubert, Johannes; **Zellmer, Sabrina;** Kwade, Arno: Scalable Mechanochemical Synthesis of Sulfide-Based Solid Electrolytes. International Bunsen Discussion Meeting (IBDM) on Solid-State Batteries VI, 13.-15.11.2024 – Vortrag*

- *Sedykh, Alexander; **Grube, Michael**; Zeier, Wolfgang G.; Janek, Jürgen; Lepple, Maren: Thermal Stability of Li6PS5Cl Argyrodite. International Bunsen Discussion Meeting (IBDM) on Solid-State Batteries VI, 13.-15.11.2024 – Poster*

- *Stephanie Mörseburg, né Poetke: S. Mörseburg, T. Boenke, K. Henze, K. Schutjajew, J. Kunigkeit, S. L. Benz, S. Cangaz, J. Sann, F. Hippauf, S. Dörfler, T. Abendroth, **H. Althues**, M. Oschatz, E. Brunner, J. Janek, S. Kaskel, „A metallic lithium anode for solid-state batteries with low volume change by utilizing a modified porous carbon host“, Carbon 2025, 232, 119821. (DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119821)*

- *Maria Rosner: "Benchmarking the reproducibility of all-solid-state battery cell performance", Nature Energy 2024, Vol. 9, 1310. (DOI: 10.1038/s41560-024-01634-3)*

- *Felix Hippauf: "Dry Battery Electrode Technology: From Early Concepts to Industrial Applications", Advanced Energy Materials 2025, 15, 202406011 (DOI: 10.1002/aenm.202406011)*

- *Vortrag **Althues** "Columnar Si anodes for sulfide-based all-solid-state-batteries" – SSB VI 2024*

- *Vortrag **Althues** "Electrode and Cell Design for Sulfide Electrolyte-Based Solid-State Batteries" - AABC Europe 2024*

- *Vortrag **Althues** "Evaluation of columnar silicon anodes in high energy Lithium-ion- and solid-state-battery cells" TechBlick Seminar 2024*