Abschlussbericht
„Materialplattform Thiophosphate“ (03XP0430B)

– Teil 1: Kurzbericht –

Teilprojektleitung

Prof. Dr. Bettina V. Lotsch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart
+49 711 689-1610
b.lotsch@fkf.mpg.de

1.) Ausgangslage vor Projektbeginn

Die Teilvorhabensbeschreibung der Materialplattform Thiophosphate des Kompetenzclusters FestBatt hatte sich zum Ziel gesetzt, einerseits neue, hochleitende sulfidische Lithium-Festkörperelektrolyte zu identifizieren und andererseits bestehende Systeme soweit zu verbessern, dass selbst bei hohen Flächenbeladungen in der Kompositkathode Leitfähigkeiten von über 10^{-2} S/cm erzielt werden können. Hier mussten Parameter infolge von Mikrostruktureffekten ermittelt werden, die gezielt auf die Erhöhung der Leitfähigkeiten ausgerichtet sind. Des Weiteren war eine große Herausforderung, geeignete, skalierbare Dispergier- und Prozessierungsmethoden für sulfidische Festelektrolyte zu idealerweise freistehenden Separatorfilmen zu ermitteln. Eine weitere Herausforderung stellte die geringe (elektro-)chemische Stabilität sulfidischer Festelektrolyte unter Umgebungsbedingungen sowie gegenüber den Elektrodenmaterialien und die damit verbundene begrenzte Zyklenstabilität dar.

2.) Ablauf des Vorhabens

Tabelle 1: Balkendiagramm zum Status der Arbeitspakete: Orange Striche zeigen Meilensteine an, hellblaue und hellgrüne Flächen zeigen die ursprünglich in der TVB geplanten Forschungsaktivitäten an, und dunkelblaue and dunkelgrüne Flächen zeigen durchgeführte Forschungsaktivitäten an, bei den grauen Flächen handelt es sich um eine genehmigte kostenneutrale Projektverlängerungen (kPV) über zwei Quartale.

		1. Projektjahr				2. Projektjahr				3. Projektjahr				An-schluss		Summe
AP	**UAP**	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	
1	**1.1**	**Fertigung von Separatoren**														
		3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	**50**
2	**2.1**	**Höhere Flächenbeladungen**														
		3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	**32**

	2.2	**Langzeitstabilität**														
		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	**28**
	2.3	**Mikrostruktur-optimierte Kompositkathoden über skalierbare Prozesse**														
						1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	**10**
3	3.1	**Komposit-Anoden auf Basis poröser Kohlenstoffgerüst-Materialien für die reversible anodenseitige Abscheidung von Lithium**														
				2	2	2	2	2	2	2						**14**
4	4.1	**Hydrolyse-Stabilität von Thiophosphaten**														
		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	**14**

3.) Wesentliche Ergebnisse des Projekts

In **AP1** wurden freistehende Separatorfilme auf Basis von *t*-Li_7SiPS_8 über geeignete Flüssigprozessierung hergestellt. Dabei zeigte sich, dass Stapeldruck, Partikelgrößen und Bindergehalt und somit übergeordnet die Mikrostruktur einen signifikanten Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit der Filme haben. **[vertraulich]**

In **AP2** lag der Schwerpunkt auf der Synthese und eingehenden Untersuchung diverser neuer sulfidische Festelektrolyte, **[vertraulich]**, sowie auf der Untersuchung der chemischen Stabilität verschiedener sulfidischer Festelektrolyte oder Lithiummetallhalogenid-Festelektrolyte gegenüber NMC als Kathodenmaterial und *t*-Li_7SiPS_8 als Festelektrolyt. Während beispielsweise Li_4SnS_4 anfangs instabil gegenüber dem Elektrolyten war und erst nach 24 Stunden durch eine schützende Grenzschicht stabilisiert wurde, zeigten andere Kombinationen unmittelbar stabile Eigenschaften. Zusätzlich wurde die Beschichtung von NMC-Partikeln mit Li_3InCl_6 aus Lösung erprobt – wenn auch mit unvollständiger Oberflächenbedeckung.

In **AP3** wurde die Performanz von *t*-Li_7SiPS_8 als Festelektrolyt in einer Vollzelle mit NMC811-Kathode und Si-Anode getestet. Obwohl die Zelle stabil zyklisiert werden konnte, wurde ein rascher Kapazitätsabfall beobachtet, dessen Ursprung in der Anhäufung von Li_2S als Zersetzungsprodukt lag.

AP4 beschäftigte sich mit dem Phasenraum zwischen Li_4SiS_4 und der hydrolysestabilen Verbindung Li_4SnS_4. **[vertraulich]** Zudem blieb die H_2S-Freisetzung von *t*-Li_7SiPS_8 bei einer 300-mg-Probe unter Trockenraumbedingungen stets unterhalb des MAK-Grenzwerts von 5 ppm.

Abschlussbericht

„Materialplattform Thiophosphate“ (03XP0430B)

– Teil 2: Eingehende Darstellung –

Teilprojektleitung

Prof. Dr. Bettina Valeska Lotsch
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1
70569 Stuttgart
Tel. +49 711 689 1610
b.lotsch@fkf.mpg.de

1.) Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

Ausgehend von den Teilvorhaben „Performanzverbesserung von sulfidischen Lithium-Festelektrolyten“, „Prozessierung und Mikrostruktur“, sowie „Schutzkonzepte zur Verbesserung der (Zyklen-)Stabilität“, bearbeitet durch die Arbeitsgruppe Prof. Dr. Bettina V. Lotsch am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung und an der Ludwig-Maximilians Universität-München, wurden Arbeiten zur weiteren Verbesserung der Lithium-Ionenleitfähigkeit neuer und bestehender sulfidischer Festelektrolyte durchgeführt, so dass die Flächenbeladung des Kathodenaktivmaterials (KAM) gesteigert werden kann. Neben der Herstellung wurde auch die Skalierbarkeit und Prozessierbarkeit geeigneter Festelektrolyte als Separatoren für industrielle Anwendung untersucht. Mit dem Ziel, die Leitfähigkeit zu erhöhen, wurden dabei spezielle Aspekte wie Umgebungsstabilität, Hybridisierung, Mikrostruktur und Druckverhalten eingehend betrachtet. Des Weiteren wurden Schutzkonzepte und Materialansätze entwickelt, die die thermodynamische Instabilität der sulfidischen Festelektrolyte gegenüber Anoden- und Kathodenmaterialien sowie ihre feuchtigkeitsempfindliche Natur adressieren.

AP 1: Optimierte FE für Separatoren und deren Prozessierung

UAP 1.1: Fertigung von Separatoren

Zur Etablierung von skalierbaren Dispergier- und Prozessierungsprozessen für Festelektrolyte (FE) des Typs Li-*M*-P-S, wurden geeignete Kombinationen aus Lösemittel, Binder und tetragonalem Li_7SiPS_8 (*t*-Li_7SiPS_8), untersucht. Tabelle 1 fasst das Lösungsvermögen der untersuchten Lösemittel und Bindemittel zusammen. Darauf basierend wurden sechs verschiedene Formulierungen ermittelt.

Tabelle 1: Lösungsvermögen (qualitativ) der untersuchten Bindemittel in bestimmten Lösemitteln. Häkchen kennzeichnen eine gute Löslichkeit des Bindemittels im entsprechenden Lösungsmittel; Kreuze kennzeichnen schlechte Löslichkeit.

	Anisol	**p-Xylol**	**Toluol**
PIB	×	✓	✓
HNBR-17	✓	✓	✓
HNBR-34	✓	×	×

Ein entscheidendes Kriterium für die Prozessierung ist die chemische Kompatibilität von Lösemitteln, Bindemitteln und Festelektrolyten (FE). Mittels Pulverröntgenbeugung (PXRD), magic-angle spinning Kernspinresonanz (MAS-NMR) und Röntgen-photoelektronenspektroskopie (XPS) konnte bestätigt werden, dass die Kristallstruktur von *t*-Li_7SiPS_8 nach der Flüssigprozessierung erhalten bleibt. Sowohl die Kristallinität (Abbildung 1a, b) als auch die lokale chemische Struktur (Abbildung 1c) entsprechen nach der Prozessierung dem unbehandelten Elektrolyten. Zudem ist auf der Oberfläche keine Zersetzung von *t*-Li_7SiPS_8 feststellbar, wie die XPS-Spektren für Schwefel und Phosphor (S 2p und P 2p, Abbildung 1c) verdeutlichen. Lediglich geringe Mengen an polymeren P-[S_n]-P- bzw. Li_2SiS_3-Produkten wurden gefunden, die vermutlich auf die amorphe Phase des *t*-Li_7SiPS_8 nach der Lösungsmittelbehandlung zurückzuführen sind. [1,2]

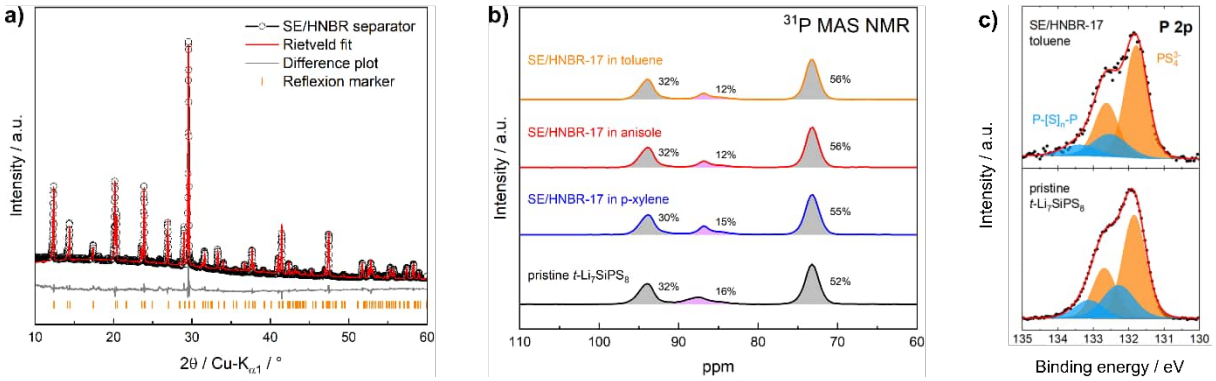

Abbildung 1: (a) Beispielhaftes PXRD-Diffraktrogramm von *t*-Li_7SiPS_8 nach der Flüssigprozessierung. (b) Vergleich der ^{31}P NMR Spektren von unbehandeltem und flüssigprozessierten *t*-Li_7SiPS_8 in verschiedenen Lösungsmitteln. (c) Vergleich der XPS-Spektren in der Schwefelbindungsregion S 2p für unbehandeltes (unten) und behandeltes *t*-Li_7SiPS_8 in Toluol (oben).

Die Viskosität der Suspension, die maßgeblich vom Feststoffanteil bestimmt wird, spielt eine zentrale Rolle für die Prozessierbarkeit. Dabei erweist sich bei einem Anteil von 35-50 wt% als optimal. Darüber hinaus hat die Partikelgröße des FE einen erheblichen Einfluss auf die Homogenität und mechanische Stabilität des Separators. In unserer Studie wurden die Siebfraktionen >100 µm, 50–100 µm und <50 µm untersucht. Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen zeigen, dass Separatoren, welche aus der Partikelgrößenfraktion <50 µm

beschichtet wurden, eine homogenere und dichtere Struktur aufweisen als jene, die aus größeren Partikeln bestehen. Diese erhöhte Homogenität und Dichte trägt zu einer verbesserten mechanischen Stabilität bei, was sich beispielsweise beim Abziehen des Separators von der Trägerfolie positiv bemerkbar macht.

[vertraulich]

AP 2: Optimierte Kompositkathoden

UAP 2.1: Höhere Flächenbeladungen

[vertraulich]

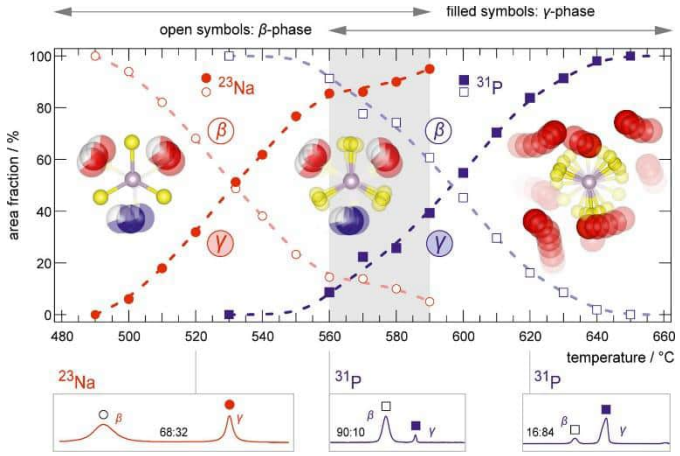

Abbildung 2: Relative Flächenanteile der ^{23}Na- und ^{31}P-MAS-NMR-Signale über den gesamten Temperaturbereich des β-γ-Phasenübergangs.

Im Rahmen einer Kooperation mit der AG Wilkening von der TU Graz wurde der von uns in der ersten Projektphase von FestBatt entdeckte Na-Ionenleiter $Na_4P_2S_6$ in seiner β-Phase bis zur Bildung der hochleitenden γ-Rotor-Phase mittels hochauflösender ^{23}Na- und ^{31}P-MAS-NMR bei Temperaturen bis 650 °C untersucht (siehe Abbildung 2). Die NMR-Linienformen zeigen bei 22 °C zwei getrennte Signale, die den Na1/$P_2S_6^{4-}$- und den Na2/3-Schichten zugeordnet werden. Mit steigender Temperatur verschmelzen diese Signale, was den inter-Schicht Na-Austausch (τ^{-1}≈10 kHz bei 180 °C, D≈10^{-11} cm² s^{-1}) belegt.

Beim Erreichen von ca. 500 °C erscheint ein neues ^{23}Na-Signal (–1,45 ppm), das der γ-Phase zugeordnet wird. Ab 560 °C erscheint ein zweites ^{31}P-Signal. Beide Signale wachsen über einen Temperaturbereich von ≈100 °C, was auf eine kontinuierliche, dynamisch induzierte Phasenübergangs-Kinetik hinweist. Die lokale Na-Umgebung wandelt sich bereits bei 500 °C, während das P_2S_6-Gerüst erst ab ≈560 °C rotierende Bewegungen (Rotor-Phase) zeigt, erkennbar an einem abrupten Anstieg der ^{31}P-Relaxationsraten (E_a≈1,6 eV).

Die Ergebnisse zeigen, dass in $Na_4P_2S_6$ die schnelle Na-Translation zuerst das Na-Sublattice „schmilzt“ und damit den Weg für die spätere Anionen-Rotation freigibt; die beiden Dynamiken sind jedoch im Übergangsbereich entkoppelt. Damit wird ein neues Bild von Phasenübergängen in schnellen Ionenkondensatoren geliefert, das die Rolle der Kationen-Mobilität als Auslöser für die Bildung von Rotor-Phasen betont und die Annahme eines bidirektionalen Paddle-Wheel-Effekts für dieses System widerlegt. Diese Erkenntnisse können die gezielte Entwicklung von Na-Ion-Festelektrolyten mit optimierter Leitfähigkeit unterstützen.

UAP 2.2: Langzeitstabilität

Die Untersuchung der Grenzflächenstabilität zwischen sulfidischen Festelektrolyten (SSEs) und KAMs in Festkörper-Batterien (ASSBs) ist für die Verbesserung der Leistung und Lebensdauer dieser Batterien von entscheidender Bedeutung. Die Synthese, Charakterisierung und elektrochemischen Eigenschaften verschiedener SSEs, einschließlich Li_7SiPS_8, Li_4SnS_4, Li_3InCl_6, $Li_{2.4}In_{0.4}Zr_{0.6}Cl_6$ und Li_3YbCl_6, wurden in dieser Studie untersucht.

Verschiedene Techniken wurden verwendet – einschließlich XPS, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und elektrische Impedanzspektroskopie (EIS) – um die Grenzflächenstabilität und elektrochemischen Eigenschaften der SSEs und ihrer Mischungen mit NMC ($LiNi_{0.83}Mn_{0.06}Co_{0.11}O_2$), einem häufigen KAM in Lithium-Ionen-Batterien, zu untersuchen. Das NMC-Material wurde zentral für alle FestBatt-Projektpartner beschafft und verteilt, um eine bessere Vergleichbarkeit innerhalb des Vorhabens zu gewährleisten. Die Ergebnisse zeigten, dass die SEs mit höherer Ionenleitfähigkeit tendenziell eine bessere Grenzflächenstabilität aufweisen und dass die Oberflächenzusammensetzung der SEs sich bei Kontakt mit NMC ändert.

Das Verständnis der Grenzflächenstabilität zwischen SSEs und KAMs in ASSBs ist für die Verbesserung der Leistung und Lebensdauer der Batterie von entscheidender Bedeutung. Es zeigte sich, dass die SSEs mit höherer Ionenleitfähigkeit tendenziell eine bessere Grenzflächenstabilität aufweisen und dass die Oberflächenchemie der SSEs sich bei Kontakt mit NMC ändert. Dies deutet darauf hin, dass die SSEs als Beschichtungsmaterialien verwendet werden können, um die Grenzflächenstabilität und elektrochemischen Eigenschaften von ASSBs zu verbessern.

Auch das Potenzial verschiedener FEs als Beschichtungsmaterialien für ASSBs wurde untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die SEs eine gleichmäßige Schicht auf der Oberfläche der NMC-Partikel bilden, was die Grenzflächenstabilität und elektrochemischen Eigenschaften der Batterie verbessern kann. Noch braucht es allerdings weiterer Forschung, um die Leistung der SEs als Beschichtungsmaterialien zu optimieren.

UAP 2.3: Mikrostruktur-optimierte Kompositkathoden über skalierbare Prozesse

Zur Charakterisierung der Separatoren aus **AP1** wurde die elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt, um deren Gesamtleitfähigkeit bei Raumtemperatur (RT) zu ermitteln (vgl. Abbildung 3a).

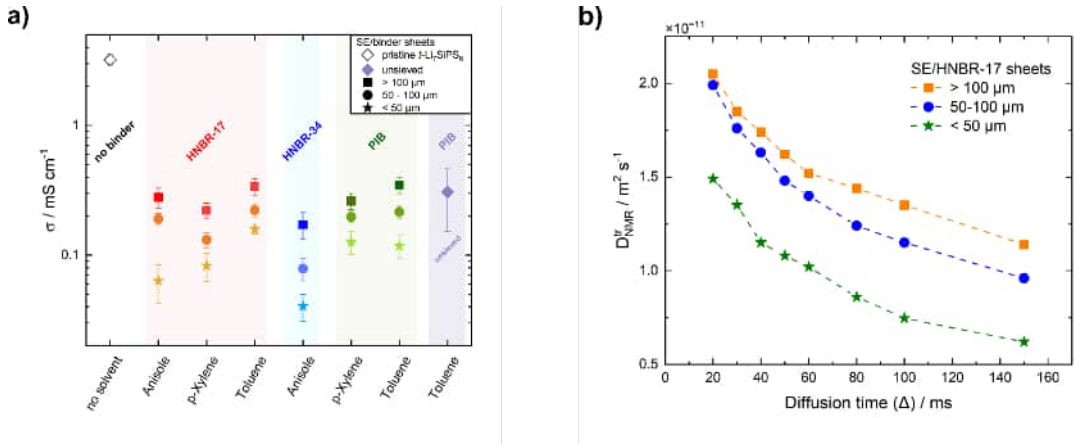

Abbildung 3: (a) Vergleich von Raumtemperatur-Gesamtleitfähigkeiten der *t*-Li_7SiPS_8 Separatoren bestehend aus unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen. Die Impedanzmessungen wurden bei Drücken von etwa 4 MPa durchgeführt. (b) Tracer-Diffusionskoeffizienten von *t*-Li_7SiPS_8 Separatoren bestehend aus unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen als Funktion der Diffusionszeit. Der Plot wurde mittels ^{7}Li PFG NMR Spektroskopie erhalten.

Dabei fällt auf, dass Separatoren, die aus ungesiebten *t*-Li_7SiPS_8-Partikelfraktionen hergestellt wurden (lila), einen deutlich größeren Messfehler aufweisen als diejenigen aus gesiebten Partikelgrößen. Das Sieben verbessert demnach die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmessungen. Der Einsatz der Kombination HNBR-34/Anisol (blau) führte stets zu niedrigen Leitfähigkeiten; weswegen diese Materialzusammensetzung zukünftig nicht weiterverfolgt werden sollte. Höhere Leitfähigkeiten wurden hingegen bei Separatoren erzielt, die auf unpolare Lösungsmittel und entsprechende Bindemittel setzen. Zudem ist auffällig, dass Separatoren aus kleineren Partikelgrößen durchgängig niedrigere Gesamtleitfähigkeiten aufweisen als jene, die aus größeren Partikelgrößen bestehen. Dieses Phänomen wurde durch gepulste Feldgradienten-Kernspinresonanzspektroskopie (PFG NMR) bestätigt (Abbildung 3b), da bei kleineren Partikelgrößen die effektiven Diffusionswege der Li-Kationen aufgrund des größeren Beitrags an Korngrenzwiderständen zwischen Partikeln (inter-particle grain boundaries) geringer sind. Dies führt letztlich zu einer geringeren Leitfähigkeit. Bei größeren Partikelgrößen fallen die zwischenpartikulären Korngrenzwiderstände im Vergleich weniger stark ins Gewicht, weshalb für diese höhere Diffusionskoeffizienten bzw. Leitfähigkeiten beobachtet werden.

Um den negativen Einfluss kleinerer Partikelgrößen und höherer Bindemittelanteile auf die Leitfähigkeit zu kompensieren, wurde der Anteil des Bindemittels schrittweise von ursprünglich 10 wt% auf 5 wt% und schließlich auf 2 wt% reduziert. Obwohl diese Reduktion die mechanische Stabilität des Separators mindert, erreichen diejenigen Separatoren mit 2 wt%

Bindemittelgehalt Höchstleitfähigkeiten von bis zu $4 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1} zwischen 0,2 und 0,4 GPa Anpressdruck (Abbildung 4a-c). Bemerkenswert ist dabei, dass nach vollständigem Druckablass die Endleitfähigkeit erhalten bleibt und jede mechanische Kompression der Separatoren zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit beiträgt. Beispielsweise werden für Separatoren aus 2 wt% Binderanteil bei einem Messdruck von 0,01 GPa Endleitfähigkeiten von ca. 2 mS cm^{-1} erzielt, wobei der Einfluss der Partikelgrößenfraktionen eine kleinere Rolle spielt.

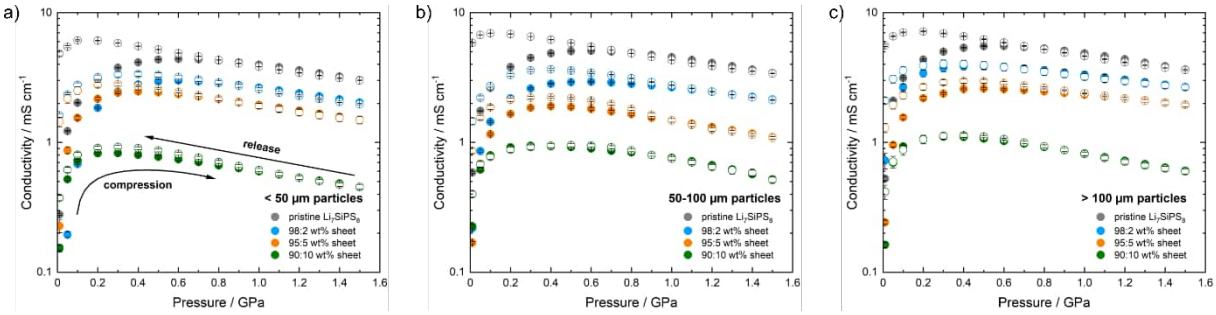

Abbildung 4: Verlauf der Leitfähigkeiten als Folge des Drucks für Separatoren bestehend aus verschiedenen Partikelgrößenfraktionen und FE:Binder Verhältnissen: (a) 90:10 wt%, (b) 95:5 wt% und (c) 98:2 wt%.

Der Einfluss des Bindemittelgehalts macht sich nicht nur in der Leitfähigkeit bemerkbar, sondern v.a. auch in der Mikrostruktur. Demnach tendieren Separatoren mit einem höheren Binderanteil (Abbildung 5a, b) dazu mehr Risse auf der Oberfläche zu bilden, als solche mit weniger Binderanteil (Abbildung 5c, d). Die Querschnittaufnahmen (untere Reihe) zeigen zusätzlich, dass Separatoren mit geringem Bindemittelgehalt weniger, einzelne Körner aufweisen und stattdessen, ähnlich zu einem Pulverpressling, viel dichter vorliegen. Demnach hat die Mikrostruktur, die wesentlich vom Bindemittelanteil bestimmt wird, einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit.

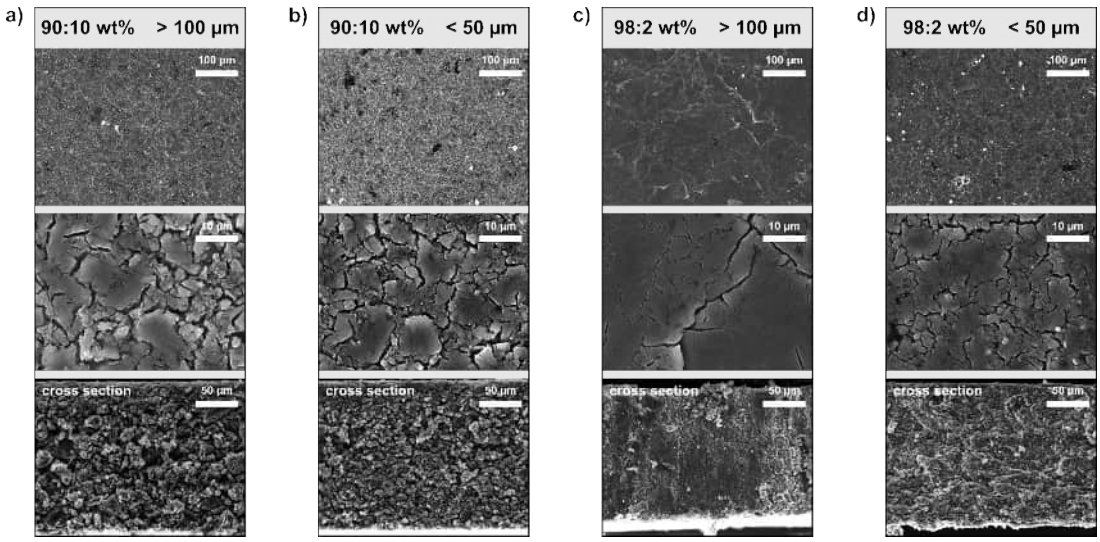

Abbildung 5: REM-Aufnahmen von beispielhaften Separatoren mit (a) 90:10 wt% und > 100 µm, (b) 90:10 wt% und < 50 µm, (c) 98:2 wt% > 100 µm, (d) 98:2 wt% und < 50 µm Partikelgrößen bei geringer Vergrößerung (obere Reihe) und hoher Vergrößerung (mittlere Reihe). Die untere Reihe zeigt jeweils die Querschnitte der Proben.

Des Weiteren ist erkennbar, dass Drücke oberhalb von 0,4 GPa nicht zu einer weiteren Erhöhung, sondern zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führen, was dem positiven Aktivierungsvolumen des verwendeten SSE zuzuschreiben ist. Das Aktivierungsvolumen beschreibt das Volumen, welches ein Kation für die Diffusion benötigt und vom Anionengitter bereitgestellt wird. Ähnlich wie zur Berechnung der Aktivierungsenergie, kann das Aktivierungsvolumen mit Hilfe der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Leitfähigkeit gegen den Druck und der daraus resultierenden Steigung berechnet werden. Für den reinen FE werden ähnliche Aktivierungsvolumina unabhängig von seiner Partikelgröße erhalten. Daraus lässt sich ableiten, dass es keine Korrelation zwischen dem Aktivierungsvolumen und der Partikelgrößenfraktion gibt. Die hergestellten Separatoren zeigen hingegen eine Zunahme des Aktivierungsvolumens mit zunehmendem Binderanteil. Diese Zunahme ist jedoch nur eine scheinbare Korrelation, da das Aktivierungsvolumen als intrinsische Materialeigenschaft nicht ändert und damit auch keine Veränderung mit dem Binderanteil zeigen sollte. Zur Berechnung des Aktivierungsvolumens wird die Leitfähigkeit benötigt, welche wiederum von der Mikrostruktur und dem Bindemittelgehalt – wie in den vorherigen REM-Aufnahmen gezeigt wurde – beeinflusst wird. Daher müssen Daten, die aus Komposit-Systemen gewonnen werden, kritisch interpretiert werden. Es liegt aber nahe, dass die tatsächlichen Aktivierungsvolumina der Separatoren ähnliche Werte wie die des reinen FE-Pulvers (ca. 1,42 $cm^3\ mol^{-1}$) besitzen, was schließlich durch den Bindereinfluss verzerrt wird.

Zusätzlich wurde festgestellt, dass mehrfaches Komprimieren und Dekomprimieren zu einer signifikanten Verschlechterung der Leitfähigkeiten von bis zu 50 % führt, was auf die Mikrostruktur zurückzuführen ist. Demnach bilden sich mit wiederholter Druckausübung mehr Hohlräume aufgrund des Herauspressens des Binders aus. Dadurch verschlechtert sich der Kontakt zwischen FE-Partikeln, was sich letztlich negativ auf die Leitfähigkeit auswirkt. Für die Optimierung und den Erhalt der Leitfähigkeiten der Separatoren genügt eine einmalige Druckausübung.

Zusätzlich wurde untersucht, wie sich Temperatur und variierende Anpressdrücke gemeinsam auf die Leitfähigkeiten und damit auf die zugehörigen Aktivierungsenergien auswirken. Dabei wird deutlich, dass reines FE-Pulver niedrigere Aktivierungsenergien als Separatoren besitzen und dass hohe Leitfähigkeiten mit niedrigen Aktivierungsenergien einhergehen und umgekehrt. Diese Beziehung gilt allerdings nicht für Separatoren mit einem höheren Bindemittelanteil (10 wt%). Die Beobachtung, dass hohe Leitfähigkeiten meist mit niedrigen Aktivierungsenergien verbunden sind, wird häufig mit der empirischen Meyer-Neyer-Regel in Zusammenhang gebracht, nach der eine geringe Aktivierungsenergie mit einem kleinen präexponentiellen Faktor einhergeht. Tatsächlich führt die Darstellung der Aktivierungsenergie gegen den präexponentiellen Faktor zu einer positiven Korrelation, was der Meyer-Neldel-Regel entspricht. Unsere Studie legt nahe, dass diese Korrelation nicht nur durch Kation- oder Anionsubstitution, sondern auch durch Druckvariation erzielt werden kann.

AP 3: Optimierte Anoden

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

[vertraulich]

AP 4: Prozessierung der Komponenten und Vollzellen

UAP 4.1: Hydrolyse-Stabilität von Thiophosphaten

Um einen Orientierungswert für die Hydrolysestabilität von Thiophosphaten zu gewinnen wurde in Zusammenarbeit mit dem IPAT Li_7SiPS_8 der Trockenraumatmosphäre (Taupunkt ~ -20 °C) ausgesetzt. Dafür wurden die Proben in ein Gefäß gegeben an dem eine Pumpe angeschlossen war, welche konstant „frische“ Trockenraumluft einzog. Die Abluft wurde über einen Sensor geleitet um die die H_2S und SO_2 Gaskonzentration in der Abluft zu messen. Abbildung 6 zeigt die gemessenen H_2S Konzentrationen von drei Proben Li_7SiPS_8.

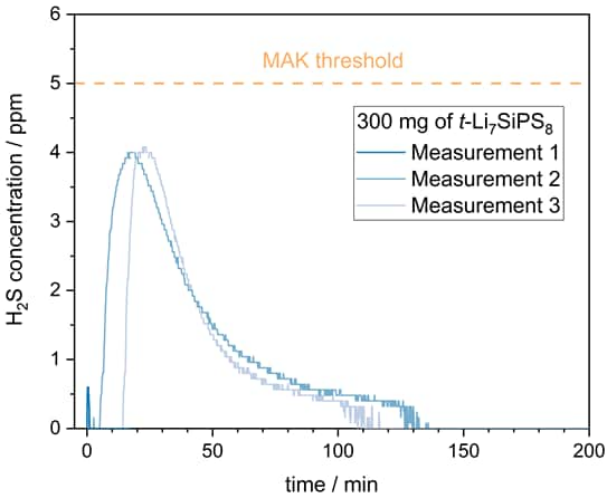

Abbildung 6: Zeitabhängige H_2S Entwicklung unter Trockenraumatmosphäre von drei Proben Li_7SiPS_8.

Kurz nach Beginn der Messung konnte ein rascher Anstieg der H_2S Konzentration auf 4 ppm beobachtet werden, welche aber rasch wieder abfiel. Dieses Verhalten konnte in mehreren Messungen bestätigt werden. Die maximale H_2S Konzentration lag dabei immer unter dem Wert der maximalen Arbeitsplatz-Konzentration (MAK, 5 ppm für H_2S). SO_2 konnte in keiner Messung detektiert werden.

Die der Trockenraumatmosphäre ausgesetzten Proben wurden mittels NMR- und Ramanspektroskopie einer post-mortem Analysen unterzogen. Dabei konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben vor und nach Exposition festgestellt werden. Allerdings wurde eine verringerte ionische Leitfähigkeit von ~10^{-4} S cm^{-1} bei RT mittels EIS festgestellt. Es wird vermutet, dass die erniedrigte Leitfähigkeit durch Oberflächenmodifikation der PS_4 und SiS_4 Einheiten im Li_7SiPS_8 zu erklären ist, allerdings muss dies durch oberflächensensitive Methoden bestätigt werden.

Mit der Etablierung von Li_7SiPS_8 als Referenz wurden zur Verbesserung der Luftstabilität verschiedene top-down und bottom-up Methoden verfolgt. Als top-down Methode wurde die Oberflächenpassivierung von Li_7SiPS_8 mittels Reaktivgasen (z.B. NH_3, H_2S) untersucht. Hierzu wurden Gas-Festkörper-Reaktionen angewendet, wobei eine erfolgreiche Oberflächenmodifikation mittels NH_3 erreicht wurde. Die Leitfähigkeit von Li_7SiPS_8 betrug bei 25 °C etwa $2{\cdot}10^{-4}$ S cm^{-1}.

Als bottom-up Methode wurde versucht luftstabilere Festelektrolyte mittels Substitutionen zu synthetisieren. Dabei wurde das pseudobinäre System Li_4SiS_4-Li_4SnS_4 eingehend untersucht. Es konnte erstmals mittels Einkristalldiffraktometrie die Kristallstruktur von orthorhombischen Li_4SiS_4 (*o*-Li_4SiS_4) vollständig aufgeklärt werden (Abbildung 7). *o*-Li_4SiS_4 kristallisiert in der Raumgruppe *Pmn*2_1 (Nr. 31) und besteht aus hexagonal-dichtest gepackten Schwefelatomen, wobei Silizium und Lithium die Hälfte der Tetraederlücken und zusätzliches Lithium ein Viertel der Oktaederlücken besetzt. Die Struktur wurde durch Festkörper-NMR und Ramanspektren, sowie durch Dichtefunktionaltheorierechnungen besichert.

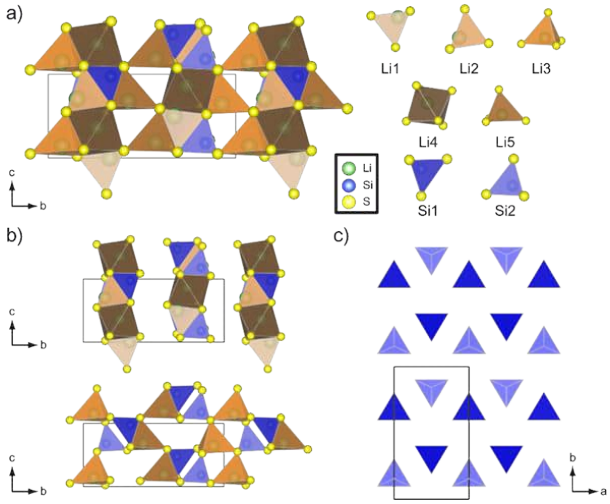

Abbildung 7: a) Kristallstruktur von *o*-Li_4SiS_4 zusammen mit den Koordinationspolyedern von Silizium und Lithium. b) Partielle Kristallstruktur von *o*-Li_4SiS_4 zur Darstellung der Stapelung der Lithiumpolyeder. c) Anordnung der SiS_4 Tetraeder in *o*-Li_4SiS_4. Die Einheitszelle ist in allen Abbildungen jeweils ebenfalls dargestellt.

Mit der nun gelösten Struktur von *o*-Li_4SiS_4 konnte nun die feste Lösungsreihe $Li_4Si_{1-x}Sn_xS_4$ (x = 0.0, 0.1,…,1.0) untersucht werden. Um belastbare Ergebnisse zu erzielen wurden Triplikate der Mischkristalle hergestellt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Reihe $Li_4Si_{1-x}Sn_xS_4$ ein fast lineares Vegard-Verhalten zeigt, wie anhand des Einheitszellenvolumens und der Gitterparameter der einzelnen Proben in Abbildung 8 gezeigt. Nur Li_4SnS_4 weicht von diesem Verhalten ab, da es in einer anderen Struktur kristallisiert. [6,7] Die ^{29}Si und ^{119}Sn NMR-Analyse, sowie Ramanspektroskopie bestätigten die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und zeigten zu erwartende Trends in Abhängigkeit des Si:Sn Verhältnisses.

Die ionischen Leitfähigkeiten bei RT der $Li_4Si_{1-x}Sn_xS_4$ Reihe bewegten sich im Bereich von 10^{-6} S cm^{-1}, wobei die höchste durchschnittliche Leitfähigkeit mit $8{,}4{\times}10^{-6}$ S cm^{-1} bei der

Komposition $Li_4Si_{0.5}Sn_{0.5}S_4$ zu finden war. Generell konnte kein Trend der ionischen Leitfähigkeiten, bzw. der Aktivierungsenergien in Abhängigkeit des nominalen Zinngehalts *x* festgestellt werden, was vermutlich auf das Zusammenwirken verschiedener einzelner Effekte zurückzuführen ist (siehe Abbildung 8).

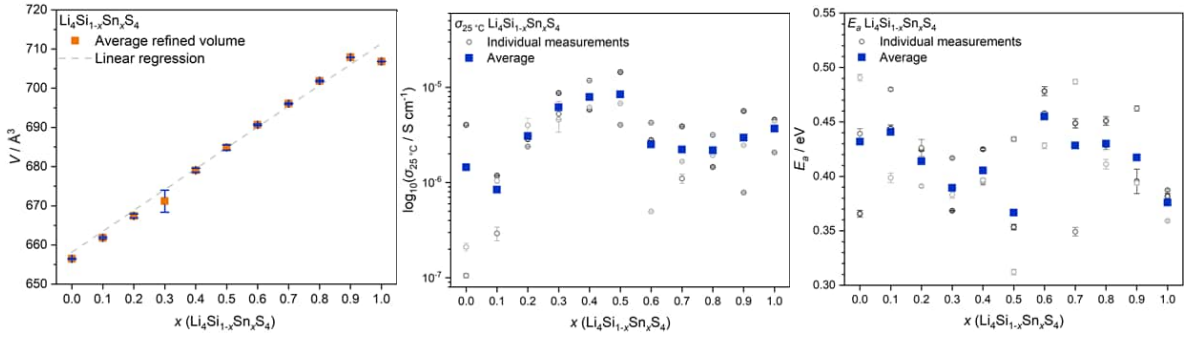

Abbildung 8: Links: Einheitszellenvolumen in Abhängigkeit des nominalen Zinngehalts x der $Li_4Si_{1-x}Sn_xS_4$ Reihe. Einzelne sowie durchschnittliche Werte der ionischen Leitfähigkeit σ (Mitte) und der Aktivierungsenergie E_a (rechts) der $Li_4Si_{1-x}Sn_xS_4$ Reihe in Abhängigkeit des nominalen Zinngehalts *x*.

Da aufgrund des HSAB Prinzips für Festelektrolyte der festen Lösung $Li_4Si_{1-x}Sn_xS_4$ höhere Luftstabilitäten zu erwarten sind wurden dem Projektpartner IPAT eine ausreichende Menge an des schnellsten Ionenleiters der Reihe, $Li_4Si_{0.5}Sn_{0.5}S_4$, für Luftstabilitätsmessungen im Trockenraum zu Verfügung gestellt.

[vertraulich]

Ähnlich zum System Na_3SbS_4 in dem durch Substitution mit Wolfram Steigerungen mit der ionischen Leitfähigkeit erzielt werden konnten, wurden Substitutionsversuche mit Wolfram an Li_7SiPS_8 und Li_3SbS_4 durchgeführt. [9] Hier konnte trotz versuchter Syntheseoptimierungen und unterschiedlichen Wolframquellen (W, WS_2, $(NH_4)_2WS_4$) keine erfolgreiche Substitution beobachtet werden. Mittels PXRD konnte in den Produkten lediglich die Edukte und WS_2 identifiziert werden.

Außerdem wurde in Anlehnung an den Designprozess der Argyrodit-basierten Festelektrolyten versucht, ausgehend vom Silbermineral Stephanit (Ag_5SbS_4) neue Festionenleiter herzustellen. [10] Ähnlich zum Argyroditen (Ag_8GeS_6) besitzt die Kristallstruktur des Stephanits freie Sulfid-Anionen und es existieren theoretische Arbeiten zur Diffusion von Ag^+ in Stephaniten. Deswegen wurden Versuche angestellt, ein Lithiumanalog des Stephanits (Li_5SbS_4) herzustellen und die freien Sulfid-Anionen mit Halogeniden zu substituieren. Die bisher durchgeführten Versuche ergaben allerdings in den meisten Fällen nur Li_3SbS_3 sowie Li_2S und Lithiumhalogenid.

Literatur:

[1] Hatz, Anna-Katharina, et al. "Chemical stability and ionic conductivity of LGPS-type solid electrolyte tetra-Li_7SiPS_8 after solvent treatment." ACS Applied Energy Materials 4, 9 (2021): 9932-9943.

[2] Nguyen, Duc Hien, et al. "Effect of particle size on the slurry-based processability and conductivity of t-Li_7SiPS_8." EES Batteries 1 (2025), 824-832.

[3] Yubuchi, So, et al. “An argyrodite sulfide-based superionic conductor synthesized by a liquid-phase technique with tetrahydrofuran and ethanol” Journal of Materials Chemistry A 7 (2019): 558-566.

[4] Harm, Sasha, et al. “Lesson Learned from NMR: Characterization and Ionic Conductivity of LGPS-like Li_7SiPS_8.” Chemistry of Materials 31, 4 (2019): 1280-1288.

[5] Riegger, Luise M., et al. "Instability of the Li_7SiPS_8 solid electrolyte at the lithium metal anode and interphase formation." Chemistry of Materials 34, 8 (2022): 3659-3669.

[6] MacNeil, Joseph H., et al. ”Synthesis, structure, physicochemical characterization and electronic structure of thio-lithium super ionic conductors, Li_4GeS_4 and Li_4SnS_4” Journal of Alloys and Compounds 568 (2014): 736-744.

[7] Kaib, Thomas, et al. “New Lithium Chalcogenidotetrelates, LiChT: Synthesis and Characterization of the Li^+-Conducting Tetralithium ortho-Sulfidostannate Li_4SnS_4” Chemistry of Materials 24, 11 (2012) 2211-2219.

[8] Murayama, Masahiro, et al. “Structure of the thio-LISICON, Li_4GeS_4” Solid State Ionics 154-155, 2 (2002) 789-794.

[9] Hayashi, Akitoshi, et al. “A sodium-ion sulfide solid electrolyte with unprecedented conductivity at room temperature” Nature Communications 10 (2019), 5266.

[10] Deiseroth, Hans-Jörg, et al. „Li_6PS_5X: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li^+ Mobility“ Angewandte Chemie Internationale Edition 47, 4 (2008), 755-758.

2.) Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die zur Verfügung gestellten Mittel wurden größtenteils für Personalkosten (wissenschaftliche Mitarbeiter) aufgewandt. Weitere Posten waren Verbrauchsmaterialen, einschließlich Chemikalien und allgemeiner Laborbedarf, sowie Dienstreisen zu nationalen und internationalen Konferenzen, wie auch zu Cluster-Meetings und Treffen der Arbeitsgruppen untereinander.

3.) Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die Arbeiten, die an den Standorten MPI Stuttgart und LMU München durchgeführt wurden, umfassten die sorgfältige Synthese und Charakterisierung zahlreicher neuer (flüssigprozessierter) Festkörperelektrolyte auf Sulfid- und Thiophosphatbasis. Für das Teilvorhaben wurden insgesamt 130 Personenmonate veranschlagt (~11 Personenmonate pro Mitarbeiter und Jahr bei einer Projektlaufzeit von 3 Jahren bei 4 Mitarbeitern). Die in den

Arbeitspaketen definierten Aufgaben wurden von drei bis vier wissenschaftlichen Mitarbeitern (Doktoranden) und mit Hilfe studentischer Unterstützung (Bachelorarbeiten, Forschungsarbeiten während des Masterstudiums) durchgeführt. Die Synthese, Flüssigprozessierung und anschließende strukturelle sowie elektrochemische Charakterisierung luftempfindlicher Festelektrolyte erfordert präzise Vorbereitung, eine adäquate Infrastruktur und umfassende wissenschaftliche Expertise – Qualitäten, die durch die hervorragende Ausbildung unserer Doktoranden und Projektleiter sichergestellt werden. Zusätzlich wurde erheblicher personeller Aufwand in die Erstellung zahlreicher wissenschaftlicher Publikationen und die Präsentation auf nationalen und internationalen Konferenzen und Seminaren investiert. Da zusätzlich für viele der Arbeiten große Mengen an Elektrolyten hergestellt werden mussten, rechtfertigt sich der Einsatz von 130 Personenmonaten sowohl hinsichtlich der wissenschaftlichen Genauigkeit als auch des praktischen Bedarfs.

4.) Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

4.1 Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen

Es wurden im Projektzeitraum keine Erfindungen oder Schutzrechte angemeldet.

4.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die Fortschritte bei der Herstellung freistehender Separatorfilme aus *t*-Li_7SiPS_8 und Binder, insbesondere die Optimierung der Leitfähigkeit über Partikelgrößenanpassung und Druckbehandlung, eröffnen vielversprechende industrielle Perspektiven. Da die Flüssigprozessierung auch ohne hohe Temperaturen auskommt, ist eine Überführung in einen halbtechnischen Maßstab in naher Zukunft realistisch, wobei sich dieser Ansatz auch auf vergleichbare Festelektrolyte, wie bei Li_3PS_4 gezeigt, übertragen lässt. Dabei bestätigten sich insbesondere die Parameter Stapeldruck und Herstellungsdruck als entscheidende Größen, während die Temperatur eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Resultate sind mittelfristig von großer Bedeutung für die industrielle Weiterverarbeitung von Festelektrolyten in Laminierungsprozessen.

[vertraulich]

Darüber hinaus zeigten Untersuchungen zur chemischen Stabilität und Kompatibilität von Festelektrolyten mit kathodenaktiven Materialien, insbesondere nach zusätzlicher Beschichtung mit einem Festelektrolyten, vielversprechende Ergebnisse. Diese können kurzfristig zur Optimierung von Coating-Prozessen genutzt werden – vorausgesetzt, es erfolgt eine technische Überführung und Verbesserung in Kooperation mit einem spezialisierten Partner. Langfristig erscheint auch die Weiterentwicklung von Schutzkonzepten für sowohl

Kathoden als auch (teilweise) Anoden, etwa im Kontext kolumnarer Siliziumanoden, sehr vielversprechend.

Neben diesen wissenschaftlich-technischen Fortschritten, die auch wirtschaftlich von Interesse sein können, wurde während des Förderzeitraums großer Wert auf die Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses gelegt. Zahlreiche Doktoranden, Forschungspraktikanten sowie Bachelor- und Masterarbeiten haben die batteriebezogenen Themen ergänzt, und auch die Lehre an der LMU München wurde entsprechend erweitert. Diese exzellente Ausbildung wird von der Industrie sehr geschätzt und stärkt den Wissens- und Technologiestandort Deutschland, indem qualifizierte Fach- und Führungskräfte im Bereich der Batterieforschung herangezogen werden.

4.3 Wissenschaftliche Erfolgsaussichten

Die wissenschaftlichen Ergebnisse der ersten Förderphase – insbesondere die Entdeckung des schnellen Ionenleiters, *t*-Li_7SiPS_8, bilden die Basis für die Weiterentwicklung neuartiger Festkörperleiter. Die deutlich gesteigerten Leitfähigkeiten, die zu den höchsten bislang veröffentlichten Werten für lithium-basierte Festkörperionenleiter zählen, als auch neu gewonnenen Erkenntnissen über die Lösungsmittelbeständigkeit, eröffnen zum einen technisch relevante Perspektiven für die Prozessierung und alternative Syntheserouten von Thiophosphaten. Zum anderen, liefern sie auch wichtige Ansatzpunkte für die Gestaltung zukünftiger Hybrid-Festektrolyte, z.B. mit Zusatz an Lösungsmitteln. Hervorzuheben sind dabei auch die ersten Studien zum Einfluss von Mikrostruktur und Druck, die neue Wege zur gezielten Optimierung dieser Systeme aufzeigen.

[vertraulich]

Diese Arbeiten stärken einerseits das wissenschaftliche Gesamtverständnis und bieten gleichzeitig exzellente Möglichkeiten zur Qualifizierung der Doktoranden. Andererseits fördern sie eine enge Zusammenarbeit mit anderen Universitäten, Forschungseinrichtungen und der Industrie, wodurch wertvolle Netzwerke entstehen, die den wissenschaftlichen Austausch und zukünftige wirtschaftliche Kooperationen sichern. Auf diese Weise werden nicht nur neue Horizonte in der Batterieforschung erschlossen, sondern auch der Wirtschaftsstandort Deutschland durch die Ausbildung hochqualifizierter Fach- und Führungskräfte nachhaltig gestärkt.

Gleichzeitig leisteten die Projekte einen nachhaltigen Beitrag zur Aus- und Weiterbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses: Neben drei angefangenen Doktorarbeiten wurden mehrere Master- und Bachelorarbeiten sowie Forschungspraktika erfolgreich durchgeführt. Das fundierte Fachwissen und die praxisnahen Erfahrungen der kommenden Generation von (Elektro-)Chemikern fanden nicht nur auf zahlreichen wissenschaftlichen Tagungen

Beachtung, sondern wurden auch im Zusammenhang mit dem FestBatt-Cluster intensiv miteinander vernetzt.

5.) Fortschritt bei anderen Stellen

Die begleitende Literaturrecherche ergab keine bekannt gewordenen Fortschritte bei anderen Stellen auf den Aufgabengebieten, die in der TVB beschriebenen wurden.

6.) Veröffentlichungen

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	Jahr	Sonstiges
1	R. Calaminus, S. Harm, D. H Fabini, L. G Balzat, A.-K. Hatz, V. Duppel, I. Moudrakovski, B. V Lotsch	Enhancing Ionic Conductivity by in Situ Formation of Li_7SiPS_8/Argyrodite Hybrid Solid Electrolytes	Chem. Mater., 34, 7666–7677	2022	
2	L. M. Riegger, S.-K. Otto, M. Sadowski, S. Jovanovic, O. Kötz, S. Harm, L. G. Balzat, S. Merz, S. Burkhardt, F. H. Richter, J. Sann, R.-A. Eichel, B. V. Lotsch, J. Granwehr, K. Albe, J. Janek	Instability of the Li_7SiPS_8 Solid Electrolyte at the Lithium Metal Anode and Interphase Formation	Chem. Mater., 34, 3659–3669	2022	
3	S. Schneider, L. G. Balzat. B. V. Lotsch, W. Schnick	Structure Determination of Crystalline LiPON Model Structure $Li_{5+x}P_2O_{6-x}N_{1+x}$ (x ~ 0.9)	Chem. Eur. J., 29, 9, e202202984	2022	
4	S. Schneider, S. T. Kreiner, L. G. Balzat. B. V. Lotsch, W. Schnick	Finding Order in Disorder: The Highly Disordered Lithium Oxonitridophosphate Double Salt $Li_{8+x}P_3O_{10-x}N_{1+x}$ (x=1.4(5))	Chem. Eur. J., 29, 9, e202301986	2023	
5	S. L Wandelt, A. Mutschke, D. Khalyavin, R. Calaminus, J. Steinadler, B. V Lotsch, W. Schnick	Combining Nitridoborates, Nitrides and Hydrides—Synthesis and Characterization of the Multianionic $Sr_6N[BN_2]_2H_3$	Angew. Chem. Int. Ed., 62, e202313564	2023	
6	T. Wandke	Investigation of Antimony-Containing Lithium		2023	Forschungsbericht, LMU

		Thiophosphates as Hydrolysis-Stable Solid Electrolytes			
7	E. Christine	Enhancing Air Stability in Sulfide Solid electrolytes Through Tungsten Substitution		2023	Forschungsbericht, LMU
8	M. L Weidemann, R. Calaminus, N. Menzel, D. Johrendt	The Phosphidosilicates $AE_2Li_4SiP_4$ (AE=Ca, Sr, Eu) and $Ba_4Li_{16}Si_3P_{12}$	Chem. Eur. J., 30, e202303696	2024	
9	M. Schöneich. L.G. Balzat, B. V. Lotsch, D. Johrendt	Sodium Filling in Superadamantoide $Na_{1.36}(Si_{0.86}Ga_{0.14})_2As_{2.98}$ and the Mixed Valent Arsenidosilicate-Silicide $Li_{1.5}Ga_{0.9}Si_{3.1}As_4$	Inorganics, 12, 6, 166	2024	
10	M. A. Wilhelm	Structure and Lithium-Ion Conductivity of the Solid Solution Series $Li_4Si_{1-x}Ge_xS_4$		2024	Bachelorarbeit, LMU
11	P. Heimerl	Halide substitution in the Li_7SiPS_8 - system		2024	Forschungsbericht, LMU
12	S. Krainer	Stability and Degradation of Solid-State Composite Thiophosphate Electrolytes with Oxide Cathode Active Materials		2024	Masterarbeit, LMU
13	S. Reetz	Enhancing the Interphase Stability between Sulfidic Solid Electrolytes and Oxide Cathodes		2025	Masterarbeit, FH Münster
14	T. J. Koller, L. G. Balzat, J. Blahusch, A. Pichler, B. V. Lotsch, W. Schnick	Rediscovery of the Forgotten Middle Child: A Comprehensive Study on the Coordination Chemistry of Melam	Eur. J. Inorg. Chem., 28, e202500240	2025	
15	L. G. Balzat, Y. Li, S. Dums, I. Moudrakovski, K. Gjorgjevikj, A. Schulz, Y. Li, S. Krause, P. Canepa, B. V. Lotsch	Structure and Transport Properties in the Pseudobinary Phase System Li_4SiS_4–Li_4SnS_4	Chem. Mater., 37, 6127–6139	2025	
16	M. O. W. Whitfield	Design and Characterization of Sulfide-Based Lithium-Ion Conductors Inspired by Silver Minerals		2025	Forschungsbericht, LMU

17	G. Krach, J. Steinadler, R. Calaminus, B. V Lotsch, W. Schnick	Long Used but Hardly Known: Synthesis and Crystal Structure of Tritium Breeding $Li_2Be_2O_3$	Chem. Eur. J., 31, e202502209	2025	
18	D.H. Nguyen, L. Grunenberg, I. Moudrakovski, K. Küster, B.V. Lotsch	Effect of particle size on the slurry-based processability and conductivity of t-Li_7SiPS_8	EES Batteries, 2025, 1, 824-832	2025	
19	K. Hogrefe, B. Gadermaier, C. Schneider, S. Bette, B. V. Lotsch, H. M. R. Wilkening	A Dynamically Induced Phase Transition in $Na_4P_2S_6$—Ultrafast Na^+ Mobility Triggering Rotor Phase Formation	J. Am. Chem. Soc. 2025, 147, 32, 28799–28809	2025	
20	C. Heck, D.H. Nguyen, L. Bröcker, M. A. Lange, V. Faka, A. Diener, J. B. W. Wijaya, L. Blume, W. G. Zeier, B. V. Lotsch, A. Kwade, P. Michlowski	Evaluating Densification Effects on Sulfide-Based Electrolytes for an Application in Scalable Solid-State Battery Manufacturing	Energy Storage Materials	2025	eingereicht
21	D. H. Nguyen, M. Osenberg, C. Schneider, J. Moosmann, F. Beckmann, I. Manke, B. V. Lotsch	Effect of pressure on the microstructure and ionic conductivitiy of slurry-processed tetragonal Li_7SiPS_8 sheets	Advanced Materials Interfaces	2025	Eingereicht
22	D. H. Nguyen, M. Rosner, S. Benz, H. Althues, J. Janek, B. V. Lotsch	Insights on the cycling performance of fast-conducting t-Li_7SiPS_8 with columnar Si anodes for all-solid-state batteries		2025	In Vorbereitung
23	L. G. Balzat, R. Calaminus, Y. Zhao, K. Gjorgjevikj, I. Moudrakovski, V. Duppel, S. Krause, and B. V. Lotsch	Optimize before you Synthesize - Elevating the ionic conductivity of Li_7SiPS_8 using Bayesian Optimization		2025	In Vorbereitung
24	L. G. Balzat, S. Bette, C. Schneider, I. Moudrakovski, K. Gjorgjevikj, S. Krause, B. V. Lotsch	Lithium Makes the Difference – Phase Transitions of the Ion Conductor Li_4SnS_4		2025	In Vorbereitung

25	D. H. Nguyen	Slurry-processing, microstructural optimization, and full-cell cycling of thiophosphate solidelectrolytes: From fundamentals to applications		2025	Dissertation