

Öffentlicher Schlussbericht für die
Technische Informationsbibliothek (TIB)
zum Vorhaben

**Charakterisierung und Material-Pipeline für beschichtetes
Kathodenmaterial
FB2-Char
(03XP0433D)**

Kurzbezeichnung des Vorhabens	FB2-Char
Förderkennzeichen	03XP0433D
Zuwendungsempfänger	Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut, AG Prof. Janek 35392 Gießen Tel.: 0641 99 34501
Projektleiter	Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Janek juergen.janek@uni-giessen.de Prof. Dr. Anja Henß anja.henss@uni-giessen.de Dr. Joachim Sann joachim.sann@uni-giessen.de
Laufzeit des Vorhabens	01.11.2021 - 31.12.2024

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

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

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.

Zuwendungsempfänger: Justus-Liebig-Universität Gießen,
Physikalisch-Chemisches Institut; AG Prof. Dr. Jürgen Janek

Förderkennzeichen:
03XP0433D

Vorhabenbezeichnung: Charakterisierung und Material-Pipeline für beschichtetes Kathodenmaterial – FB2-Char

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2021 - 31.12.2024

I Kurzbericht

I.1 Ursprüngliche Aufgabenstellung und technischer Stand

Das Projekt konzentriert sich auf die umfassende Charakterisierung der inneren Grenzflächen von Festkörperbatterien (SSBs) und das Verständnis der damit verbundenen Grenzflächenreaktionen, was entscheidend für die Entwicklung leistungsfähiger Batterien ist. Ein zentrales Ziel ist dabei die Untersuchung der Grenzflächen in Komposit-Kathoden, die verschiedene Arten von Grenzflächen aufweisen, darunter elektronisch leitfähige Grenzflächen zwischen Stromableiter, Kathodenpartikeln und Leitadditiven, die durch Kathodenbeschichtungen beeinflusst werden können. Die Rolle und Funktion dieser Beschichtungen sind noch nicht vollständig verstanden. Zur Untersuchung dieser Fragestellungen wird ein kombinierter Ansatz aus verschiedenen Methoden wie SIMS, XPS, EIS und FIB-REM verwendet. Ein weiteres Ziel ist die Analyse der Separatorgrenzfläche in „anodenfreien“ Zellen, bei denen die Anode zunächst nur aus Stromableiter und Separator besteht und sich erst während des Ladevorgangs durch Lithiumabscheidung bildet. Die Prozesse an dieser Grenzfläche werden ebenfalls mit Methoden wie SIMS, XPS, FIB-REM und EIS untersucht, um ein stabiles Stripping-Plating mit hoher Zyklenstabilität zu gewährleisten. Die Arbeitsgruppe bringt dabei ihre Expertise in der Metallabscheidung und spezielle methodische Ansätze ein, um die Leistungsfähigkeit und Stabilität der Batterien zu verbessern. Festkörperbatterien nutzen feste statt flüssiger Elektrolyte und potenziell eine verbesserte Sicherheit und erhöhte Energiedichte. Jedoch treten Reaktions- und Degradationsschichten auf, die während der Verarbeitung und im Betrieb entstehen und die Zelleistung beeinträchtigen können. In Thiophosphat-basierten SSBs sind diese Grenzflächenreaktionen Hauptursache für Kapazitätsverluste, können jedoch durch Beschichtungen des Aktivmaterials gehindert werden. Einige Zersetzungsprozesse an der Grenzfläche zwischen Kathodenmaterial und Festelektrolyt sowie zwischen Festelektrolyt und Stromableitern konnten bereits mittels XPS, (FIB-)ToF-SIMS und FIB-REM aufgeklärt werden. Im Hinblick auf die Energiedichte sind "anodenfreie" Zellen von besonderem Interesse. Ein homogenes Filmwachstum und eine porenfreie Lithiumfilmauflösung sind dabei notwendig, allerdings zeigen aktuelle Arbeiten, dass häufig eine heterogene Lithium-Abscheidung auftritt. Der Einfluss von Temperatur, Druck sowie die Morphologie der Grenzflächen ist bisher allerdings noch nicht vollständig verstanden. Stabilitätsanalysen an der Grenzfläche zwischen Festelektrolyt und Lithiumanode konnten bereits wertvolle Erkenntnisse liefern und bilden damit eine Grundlage, um den Einfluss von Beschichtungen auf die Stabilität und Lithiumabscheidung bei anodenfreien Zellkonzepten weiter zu erforschen.

I.II Ablauf des Vorhabens

Das Teilvorhaben lief vom 1. November 2021 bis zum 31. Oktober 2024 und gliederte sich in zwei Hauptarbeitspakete: In AP 5.1 wurden in den ersten zwölf Monaten beschichtete Kathodenpartikel (LiNbO_3 , Li_3PO_4) mittels XPS, ToF-SIMS und FIB-REM analysiert (Meilenstein M1), im zweiten Jahr kamen hybride Festelektrolyt-Komposite mit SIMS-AFM hinzu und im dritten Jahr wurde der Einfluss von Additiven auf Grenzschichten untersucht (Meilenstein M3). Parallel dazu wurden in AP 5.2 bis Monat 24 Separator-Grenzflächenstabilität in situ geprüft (Meilenstein M2), ab Monat 7 Stromkollektor-Interfaces charakterisiert und ab Monat 19 Plating-/Stripping-Verhalten mittels FIB-REM und elektrochemischer Tests untersucht. Regelmäßige Feedback-Schleifen mit anderen Materialplattformen und sechs Projekttreffen sicherten den fachlichen Austausch und die Fortschrittskontrolle.

I.III Wesentliche Ergebnisse

Im Projekt konnten multimodale Analytikmethoden wie XPS, ToF-SIMS, FIB-REM und HAXPES erfolgreich kombiniert werden, um optimale Coating-Bedingungen (350 °C für LiNbO_3 -Beschichtungen) und fundamentale Grenzflächenreaktionen in Kathodenkompositen zu identifizieren. Unerwartete Materialabweichungen (NMC83/NMC523-Mischung) wurden erkannt und führten zu Neuanalysen, während gezeigt wurde, dass gezielte Additive die Grenzschichtchemie aktiv modifizieren können. Untersuchungen an Separatoroberflächen deckten irreversible Li_2S -Bildung auf, und operando HAXPES ermöglichte erstmals die Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Zersetzungsreaktionen im Festelektrolyten. Diese Arbeiten lieferten nicht nur tiefe Einblicke in chemische und strukturelle Prozesse an Grenzflächen, sondern zeigten auch die Bedeutung kryogener Probenpräparation und eines hohen personellen Aufwands ($\sim 18\text{ PM}$) für die Integration multimodaler Daten auf, was durch mehrere Publikationen untermauert wird. Nicht zuletzt aufgrund der engen Zusammenarbeit mit den Projektpartnern konnte das Projekt erfolgreich abgeschlossen werden. Die umfangreichen Analytikkompetenzen der AG Janek ermöglichten eine detaillierte Untersuchung von Materialien und Komponenten als Beitrag zu den Arbeitspaketen des Projekts. Gleichzeitig war der Materialaustausch (Referenzmaterialien von KIT, FE von WWU, Trockenfilme von IWS) sowie der Wissenstransfer durch regelmäßigen Austausch von zentraler Bedeutung für das Erreichen der Projektziele. Die enge Zusammenarbeit hat auch Kontakte ermöglicht, die eine Zusammenarbeit über das Projektende hinaus ermöglichen.

Abschlussbericht im BMBF-Projekt Festelektrolyte und Feststoffbatterien (FestBatt2)

Kurzbezeichnung des Vorhabens FB2-Char – Methodenplattform „Charakterisierung“	
Zuwendungsempfänger: Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut; AG Prof. Janek	Förderkennzeichen 03XP0433D
Projektleiter Prof. Dr. Dr. Jürgen Janek Prof. Dr. Anja Henss Dr. Joachim Sann	

Eingehende Darstellung

1. Ausführliche Darstellung

AP 5.1: Untersuchung der Grenzflächen in Kathodenkompositen

UAP 5.1.1 – Untersuchung der Referenz-CAMs

Beschichtete Kathodenaktivmaterialien wurden am Karlsruher Institut für Technologie hergestellt und an die Justus-Liebig-Universität Gießen gesendet, wo die Oberfläche mittels XPS und ToF-SIMS charakterisiert wurde. Bei den Aktivmaterialien handelt es sich um einkristallines $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622, *MSE Supplies*) sowie einkristallines $\text{LiNi}_{0,83}\text{Co}_{0,11}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ (NMC83, *MSE Supplies*), welche am KIT mit LiNbO_3 beschichtet wurden und anschließend bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen wärmebehandelt wurden.

Abbildung 1 zeigt den Anteil von Niob, der mittels XPS auf der Aktivmaterialoberfläche von NCM622 ermittelt wurde, unter Berücksichtigung des Nickelanteils im Volumen des Aktivmaterials. Ein höherer Anteil an Nickel im Vergleich zu Niob deutet auf eine schwächere Ausprägung des LiNbO_3 -Coatings hin. Niob konnte auf allen beschichteten Proben nachgewiesen werden, was die prinzipielle Wirksamkeit des Beschichtungsverfahrens bestätigt. Der höchste Niob-Anteil wurde bei einer Kalzinierungstemperatur von 350 °C beobachtet, während er bei 80 °C und 800 °C deutlich geringer war, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des KIT, die eine homogene Beschichtung mittels TEM nur bei einer Kalzinierungstemperatur von 350 °C nachweisen konnten. Eine Kalzinierungstemperatur von ca. 350 °C erscheint daher besonders vorteilhaft für das Coating. Wie bei einer Oberflächenbeschichtung zu erwarten, nimmt der Niob-Anteil mit zunehmenden Materialabtrag während des Sputterns für alle Proben ab. Bei 650 °C ist die Abnahme allerdings schwächer und bei 800 °C ist der Niob-Anteil nahezu konstant. Dies kann auf Interdiffusionsvorgänge zwischen Coating- und Volumenmaterial hindeuten, welche bei erhöhten Temperaturen verstärkt auftreten könnten.

Die Ergebnisse der Charakterisierung des NMC83 waren ähnlich, allerdings stellte sich während der Analyse heraus, dass der Hersteller statt reinem NMC83 eine Mischung aus NMC83 und NMC523 geliefert hatte. Daher werden hier keine weiteren Details berichtet. Die Messungen werden wiederholt, sobald das richtige Material in beschichteter Form zur Verfügung steht.

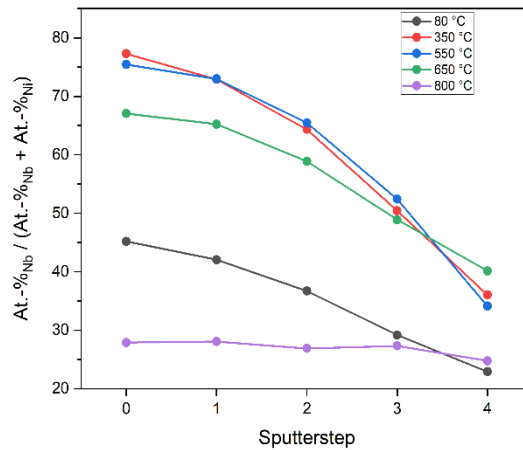


Abbildung 1: XPS-Analyse des beschichteten NCM622.

Abbildung 2 zeigt den Anteil ausgewählter Spezies in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur, die mit Verunreinigungen auf der Aktivmaterialoberfläche in Verbindung gebracht werden können. Der geringste Anteil an Li_2CO_3 kann bei einer Kalzinierungstemperatur von 350 °C nachgewiesen werden.

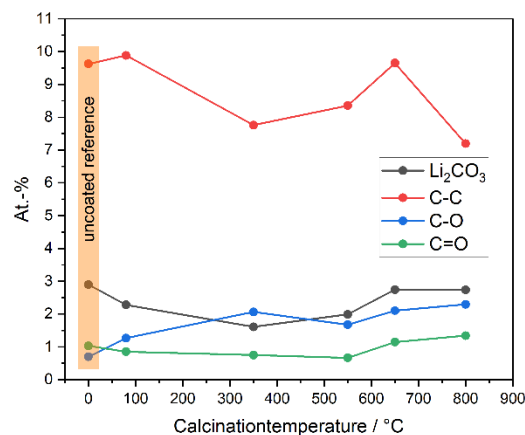


Abbildung 2: Spezies, welche mit Verunreinigungen in Verbindung gebracht werden können, in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.

Für die ToF-SIMS-Untersuchung wurde das Aktivmaterial zu Pellets gepresst. An 5-10 zufälligen Positionen auf der Pelletoberfläche wurden Oberflächenspektren gemessen und ausgewertet. **Abbildung 3** zeigt die normierte Intensität ausgewählter Sekundärionen sowohl der unbeschichteten als auch der beschichteten NMC622- und NMC83-Proben. Zusätzlich ist der Niob-Anteil der beschichteten Proben (vgl. **Abbildung 1**) zur besseren Vergleichbarkeit der SIMS- und XPS-Ergebnisse dargestellt (vor dem Sputtern). Wie zu erwarten kann an beiden Aktivmaterialien im unbeschichteten Zustand kein Niob nachgewiesen werden. Für die beschichteten NMC622-Proben ist für die NbO_3^- -Intensität ein ähnlicher Trend erkennbar wie für den mittels XPS ermittelten atomaren Niob-Anteil. Die Intensitäten der Sekundärionen NiO_2^- und MnO_3^- , welche dem Volumenmaterial zugeordnet werden

können, sind bei hohen Kalzinierungstemperaturen erhöht und ein weiterer Hinweis auf eine schwächere Ausprägung des Coatings. Ein ähnlicher Trend ist für LiOH_2^- und CO_3^- zu beobachten. Diese Sekundärionen können von Hydroxiden oder Carbonaten auf der Aktivmaterialoberfläche stammen. Eine Schutzwirkung der Beschichtung gegenüber der Reaktion des Aktivmaterials mit atmosphärischem CO_2 oder H_2O ist daher wahrscheinlich.

Für die NMC83/NMC523-Mischung zeigt sich ein ähnlicher Trend, wobei die Intensität bei einer Temperatur von 350 °C jedoch deutlich höher ist. Auch diese Messungen waren allerdings aufgrund des undefinierten Materials von begrenzter Aussagekraft und müssen wiederholt werden.

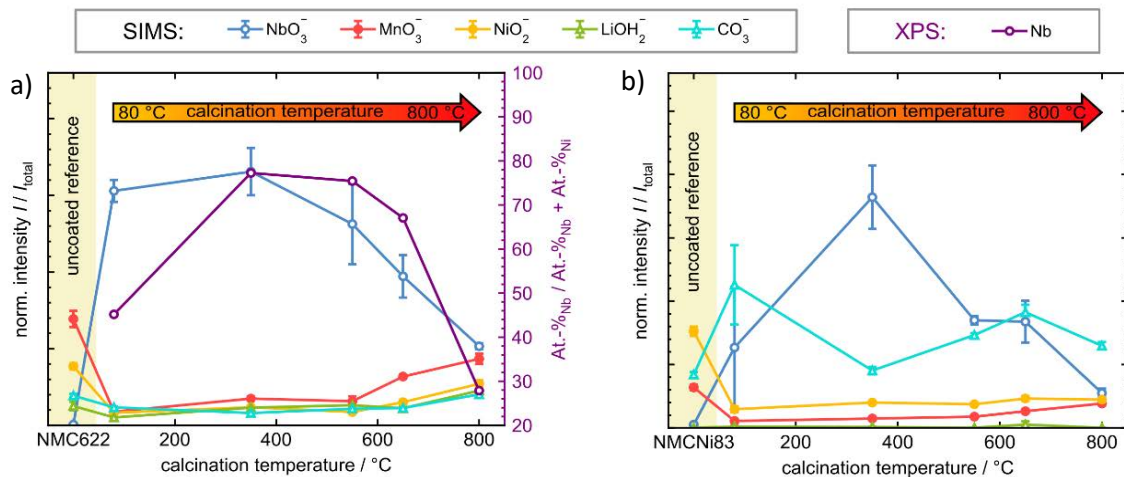


Abbildung 3: Mit Hilfe von SIMS ermittelte normierte Intensitäten ausgewählter Sekundärionen für (a) NMC622 und (b) NMC83-NMC532-Mischung. Zur besseren Vergleichbarkeit der SIMS- und XPS-Ergebnisse ist bei (a) ebenfalls der atomare Niobium-Anteil für Sputterschritt 0 angegeben.

Beschichtungen auf CAMs können die Leistung einer Batterie bekanntermaßen positiv beeinflussen. Voraussetzung hierfür ist, dass die Beschichtung kontrolliert aufgebracht wird. Da typische Schichtdicken im Nanometer-Bereich liegen, müssen insbesondere oberflächensensitive Methoden wie Flugzeit-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zur Untersuchung der Beschichtung eingesetzt werden. Nachdem die Leistungsfähigkeit dieser Methoden im vorhergehenden Projektzeitraum demonstriert wurde, konnten in dieser Projektperiode Proben auf dem vorgesehenen CAM untersucht werden. Dabei handelte es sich um vorläufige Beschichtungen mit LiNbO_3 bzw. Li_3PO_4 . Diese Proben wurden vom Projektpartner (IAM-KIT) zur Verfügung gestellt und mittels ToF-SIMS und XPS charakterisiert. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4** dargestellt.

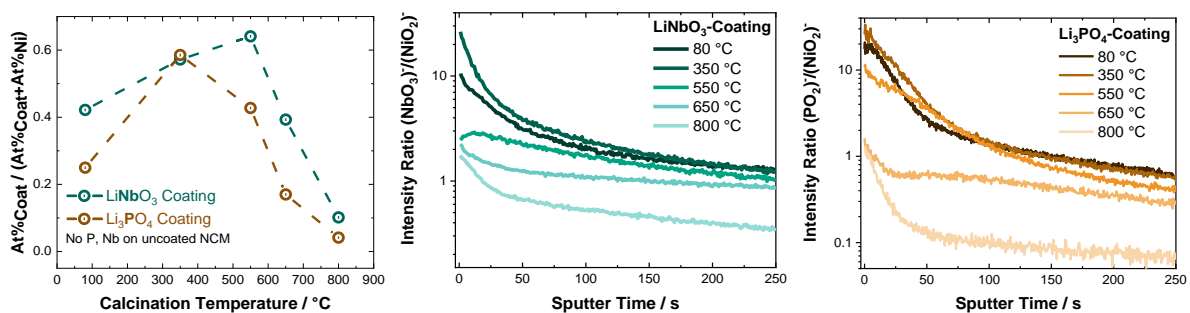


Abbildung 1. Anteilsverhältnis von Beschichtungsmaterial im Vergleich zu CAM, bestimmt mittels XPS (links). ToF-SIMS Tiefenprofile auf CAM, die mit LiNbO_3 (Mitte) bzw. Li_3PO_4 (rechts) beschichtet wurden. Es werden jeweils verschiedene Kalzinierungstemperaturen verglichen.

Der Projektpartner hat die Kalzinierungstemperatur, mit der die CAM im Beschichtungsprozess behandelt werden, variiert. Es zeigt sich ein Einfluss auf die Beschichtungseigenschaften, die mittels XPS und ToF-SIMS untersucht werden können. Konkret sorgt eine mittlere Kalzinierungstemperatur zu einer Erhöhung des Verhältnisses von Beschichtung zu CAM, was mittels XPS untersucht werden kann (vgl. **Abbildung 4 (links)**). Diese relative Abschwächung des CAM-Signals lässt darauf schließen, dass sich das Beschichtungsmaterial homogener um die Partikel des CAM verteilt und somit die vom darunter liegenden CAM emittierten Photoelektronen abschirmt. Dieses Verhalten konnte für beide untersuchten Beschichtungen festgestellt werden. Es lässt sich ebenfalls für beide Beschichtungskandidaten feststellen, dass mit einer weiteren Erhöhung der Kalzinierungstemperatur die relative Konzentration des Beschichtungsmaterials wieder abnimmt. Dies lässt sich so interpretieren, dass nun wieder mehr Photoelektronen, die vom CAM ausgesendet werden, den Detektor erreichen. Im Grunde gibt es hierfür mehrere Erklärungsansätze. Einerseits kann es sein, dass das aufgebrauchte Beschichtungsmaterial von der CAM-Oberfläche verdunstet. Andererseits kann es sein, dass sich größere Agglomerate des Beschichtungsmaterials auf der Oberfläche des CAM bilden und ebenfalls die Oberfläche des CAM freilegen. Um dieses Verhalten weiter zu untersuchen, wurden ToF-SIMS Tiefenprofile angefertigt (vgl. **Abbildung 4 (Mitte)**: LiNbO_3 ; **Abbildung 4 (rechts)**: LiP_3O_4). Wie erwartet, nimmt für alle untersuchten Proben die Intensität des Beschichtungsmaterials mit höheren Sputterzeiten ab. Dies spricht zum einen dafür, dass tatsächlich eine Beschichtung der Oberfläche stattgefunden hat. Zum anderen lässt sich klar feststellen, dass sich mit höheren Kalzinierungstemperaturen immer geringere Intensitäten des Beschichtungsmaterials an der Oberfläche (zu sehr geringen Sputterzeiten) messen lassen. Methodenübergreifend lässt sich folgern, dass mit höheren Kalzinierungstemperaturen die Beschichtung von den Proben entfernt wird. Bei mittleren Temperaturen kommt es zu einer homogenen Verteilung des Beschichtungsmaterials auf dem CAM. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei diesen Temperaturen behandelte Beschichtungen am ehesten die gewünschten Eigenschaften aufweisen.

Entgegen dieser Vermutung kamen jedoch von den Projektpartnern Hinweise, dass die Beschichtungen nicht die gewünschten Eigenschaften aufweisen. Um diesen Befunden auf den Grund zu gehen, wurde das ursprüngliche, unbehandelte CAM des Herstellers mittels XPS untersucht. Die Ergebnisse eines Tiefenprofils sind in **Abbildung 5** gezeigt. Es ist zu sehen, dass sich an der Oberfläche Vereinigungen (blau) befinden, die mit zunehmender Ätzzeit abnehmen. Im Gegensatz hierzu nimmt die Intensität der erwarteten Übergangsmetalle (grün) mit der Ätzzeit zu, was sich so interpretieren lässt, dass diese unter einer Art („Schutz“-)schicht vergraben sind. Gleichzeitig bleiben die Konzentrationen bestimmter Elemente (orange) über das Tiefenprofil hinweg konstant.

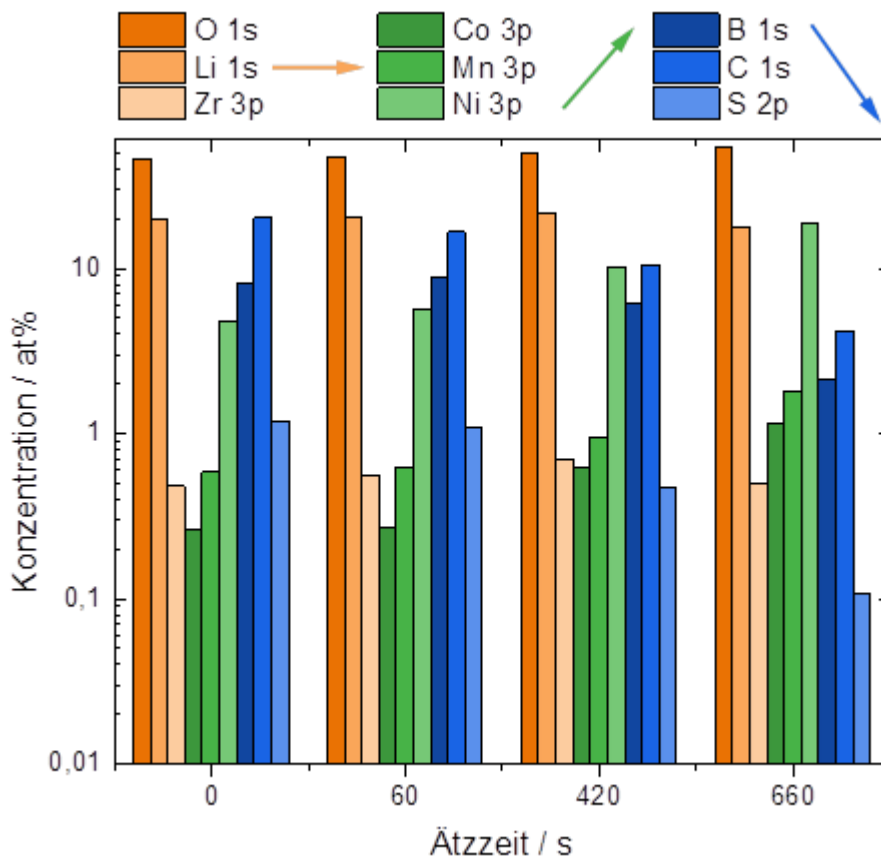


Abbildung 5. Von der Ätzeit abhängige Konzentrationen an der Oberfläche des Referenzkathodenaktivmaterials.

UAP 5.1.2 – Untersuchung der Grenzflächen in hybriden Festelektrolyten und in Kathodenkompositen

Grenzflächen in hybriden Festelektrolyten (Oxid + Polymer, Thio + Polymer)

Für die Oberflächenanalytik wurde der Fokus zunächst auf eine geeignete Probenpräparation von der Synthese bis zur Freilegung der Grenzflächen der hybriden Festelektrolyte gelegt. Zum einen wurde eine lösungsmittelfreie Präparation der hybriden Festelektrolyte angestrebt, um den Einfluss der Lösungsmittel auf die Grenzflächenbildung ausschließen zu können. In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass die Verwendung von Lösungsmitteln in Kombination mit dem thiophosphatbasierten Festelektrolyten LPSCI zur Oberflächenmodifikation führt und Einfluss auf die spätere Batterieleistung haben kann. Die hybriden Festelektrolyte wurden demnach ohne Lösungsmittel aus den Startmaterialien in Pulverform vermengt und anschließend heiß gepresst.

Für die Freilegung der Grenzflächen zwischen Materialien werden häufig fokussierte Ionenstrahlen (FIB) verwendet. Hierbei können jedoch unterschiedliche Sputterraten der beiden Materialien vorliegen, was zu ungleichmäßigem Abtrag des Probenmaterials führt. Dieses Problem tritt insbesondere bei Kompositen aus unterschiedlich harten Materialien wie im Falle von Polymeren und Keramiken auf (siehe **Abbildung 66**). Die Qualität der anschließenden Oberflächenanalytik wird durch die raue Probenoberfläche nach dem Sputtern stark beeinträchtigt.

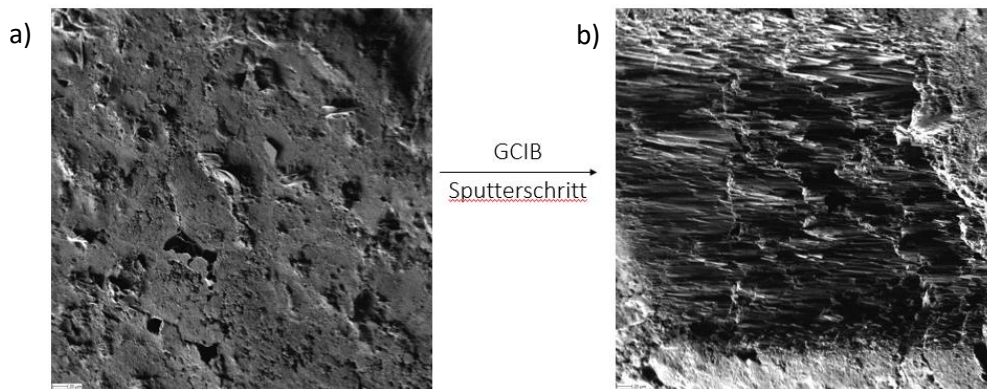


Abbildung 6: Probenoberfläche eines hybriden Festelektrolyten bestehend aus PEO:LiTFSI und 10 Gew.% LPSCI vor (a) und nach (b) Sputterprozess (Gas cluster ion beam, GCIB) mit ungleichmäßigem Materialabtrag. Sekundärelektronen-Bilder (500x500 μm) aufgenommen mittels Bi^{3+} -Primärionenbeschuss im ToF-SIMS (M6 Hybrid-SIMS, IONTOF).

Eine Lösung des Problems der differentiellen Sputterraten ist der Einsatz des Ionenpoliersystems Leica EM TIC 3X (Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland), welches drei parallel zur Probenoberfläche ausgerichtete Ionenquellen zum Sputtern verwendet. Hierbei wird überstehendes Probenmaterial durch hohe Ionenströme vollständig abgetragen, wodurch die zurückbleibende Probenoberfläche gleichmäßig poliert vorliegt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit die eingesetzte Probe auf $-130\text{ }^\circ\text{C}$ zu kühlen, wodurch das Schmelzen der polymeren Proben während des Prozesses verhindert wird. **Abbildung 7** zeigt das Ergebnis des TIC-Prozesses, welcher durch die parallel zur Oberfläche angeordneten Sputterquellen eine optimale Analysenfläche des Komposits hinterlässt.

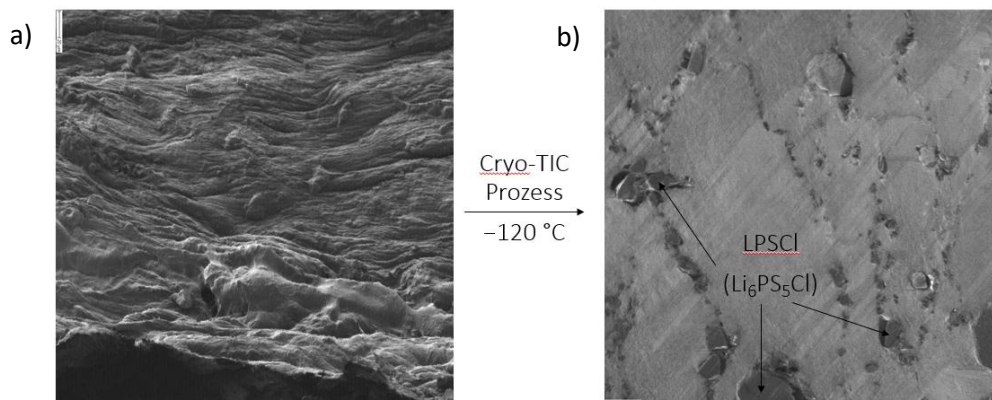


Abbildung 7: Probenoberfläche eines hybriden Festelektrolyten bestehend aus PEO:LiTFSI und 10 Gew.% LPSCI nach Schneiden mit Skalpell (a) und gleichmäßigem Materialabtrag nach Cryo-TIC Prozess (b). Sekundärelektronen-Bilder (500x500 μm) aufgenommen mittels Primärionenbeschuss im ToF-SIMS (M6 Hybrid-SIMS).

Nach dem TIC-Prozess wurde die gleichmäßig polierte Oberfläche des Komposits mittels ToF-SIMS und EDX untersucht. Bei der Untersuchung des in **Abbildung 6** gezeigten Festelektrolyten mittels ToF-SIMS konnte im Bereich der Grenzfläche zwischen PEO-Matrix und LPSCI-Partikeln eine erhöhte Zählrate des OH^- -Signals festgestellt werden. Zusätzlich zeigten EDX-Untersuchungen ein erhöhtes Sauerstoffsignal im Kontaktbereich der LPSCI-Partikel mit der PEO-Matrix (siehe **Abbildung 87**). Diese Ergebnisse deuten eine sauerstoffreiche Grenzfläche zwischen den Materialien im hybriden Festelektrolyt an. Als mögliche Sauerstoffquelle für die Bildung der Grenzschicht kommt die verwendete Polymermatrix

PEO $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$ sowie das zugehörige Leitsalz LiTFSI $\text{LiC}_2\text{NO}_4\text{F}_6\text{S}_2$ in Frage. In der Literatur wird an der Grenzfläche von PEO und LPSCI ebenfalls die Ausbildung einer sauerstoffreichen Phase zwischen den Materialien anhand des PO_2^- -Signals gezeigt.

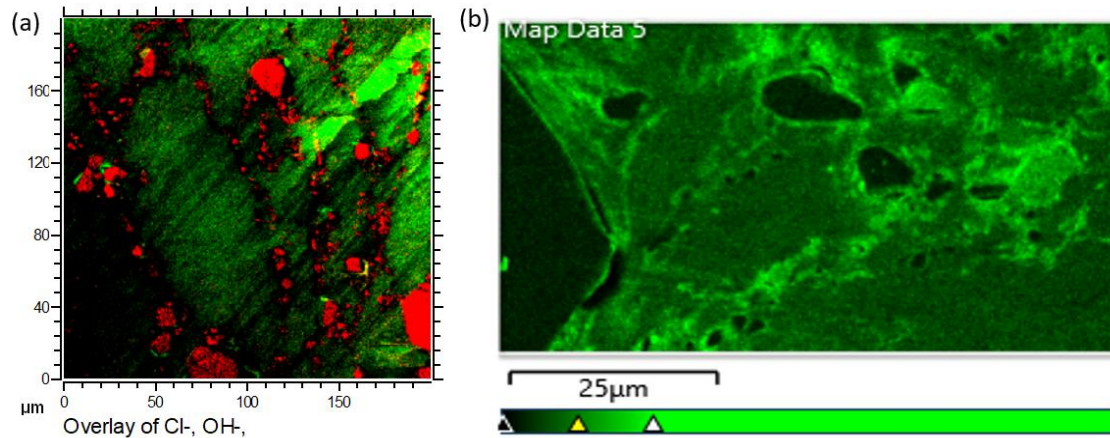


Abbildung 8: a) ToF-SIMS Ionenbild der in Abbildung 6 gezeigten Probenoberfläche nach dem TIC Prozess. LPSCI-Partikel werden durch das Cl^- -Signal in rot dargestellt. Erhöhtes OH^- -Signal um LPSCI-Partikel ist durch gelb markierten Bereich hervorgehoben. b) EDX-Bild der Probenoberfläche (anderer Bereich) nach dem TIC Prozess mit Darstellung des $\text{O K}\alpha$ -Signals (die Farbskala beschreibt die Intensität des Sauerstoffsignals).

Grenzflächen in Kathodenkompositen

Im Rahmen dieses FestBatt-Projektes wurde die Grenzfläche von polymeren Festelektrolyten und Hochvoltkathodenmaterialien vor und nach dem Zyklieren umfangreich untersucht. Insgesamt ist die Degradation von Polyethylenoxid (PEO)-basierten Elektrolyten mit Hochvoltkathodenmaterialien wie $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NCM) oder LiCoO_2 (LCO) in der Literatur bislang nicht vollständig und auch nicht konsistent verstanden. Diesbezüglich wird in der Literatur der Oxidationsbeginn von PEO-basierten System 3,2 V, 4,0 V und 4,6 V vs. Li^+/Li zugeordnet. Die chemische Charakterisierung von Polymer-System gilt als schwierig, da diese zum einen strahlensensibel sind und zum anderen ist der Zugang zu den zu untersuchenden Grenzflächen aufgrund der klebenden Eigenschaften des Polymers schwierig. Um dennoch die Degradation an Grenzflächen in PEO-basierten Batterien auf der Kathodenseite zu untersuchen, wurde im Rahmen dieses Projektes der Aluminium-Stromkollektor von der NCM-Kathode nach dem Zyklieren der Zelle zu einem definierten Potential entfernt (siehe **Abbildung 9a**). Die Zellen wurden dann mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Hierbei soll angemerkt werden, dass die Kathoden nicht kalandriert oder gepresst wurden, um die bereits erwähnte Entfernung des Stromkollektors zu ermöglichen. Als Separator wurde PEO mit einem hohen Molekulargewicht ($M_n = 8.000.000 \text{ g mol}^{-1}$) verwendet, da dieses das Dendritenwachstum reduziert, was in einer Publikation von Yusim *et al.* aus unserer AG gezeigt wurde.

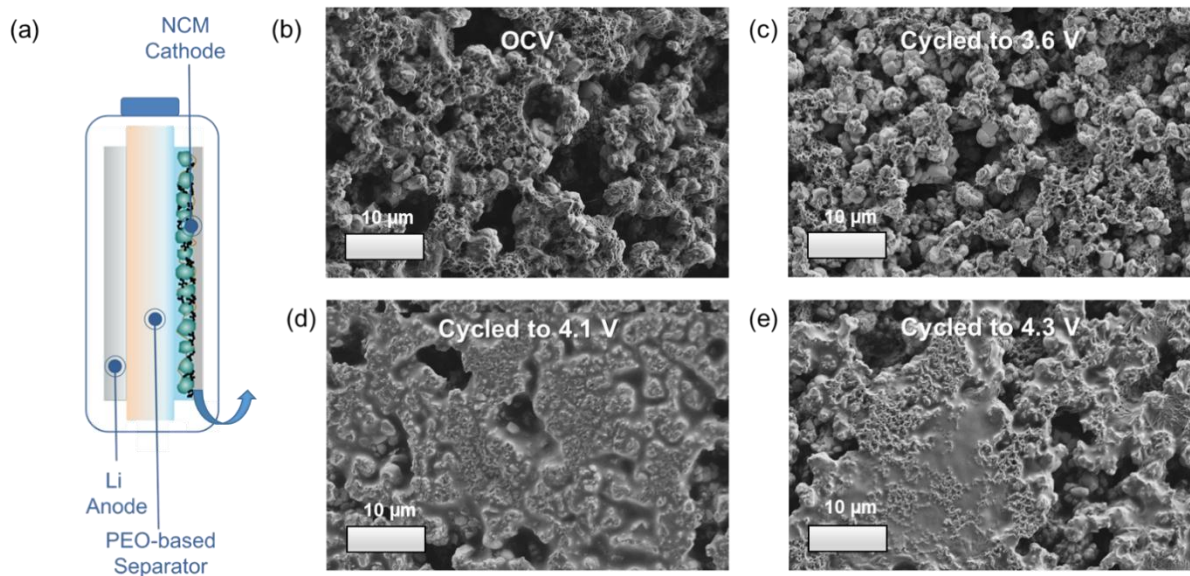


Abbildung 9: (a) Schematischer Aufbau der Li/PEO/NCM-Batteriezelle und deren Präparation für die post mortem-Analyse. REM-Aufnahmen der Morphologie von NCM-Kathoden, die (b) bei OCV-Bedingungen gelagert wurden, und bis (c) 3,6 V, (d) 4,1 V und (e) 4,3 V vs. Li^+/Li zyklisiert wurden.

Die REM-Bilder der Kathoden sind in **Abbildung 99b-e** dargestellt. Hierbei sind die Kathoden, die bei der Leerlaufspannung (OCV, open circuit voltage) gehalten und bis 3,6 V zyklisiert wurden, stark porös und die Poren sind nicht gefüllt. Im Gegensatz dazu sind die Poren von NCM-Kathoden, die bis 4,1 V und bis 4,3 V vs. Li^+/Li zyklisiert wurden, mit einer polymerähnlichen Substanz nahezu vollständig gefüllt. Dies könnte darauf hinweisen, dass der PEO-basierte Elektrolyt aus dem Separator aufgrund der hohen Spannung (4,1 V und 4,3 V vs. Li^+/Li) degradiert und in kürzere Polymer-Ketten zerfällt, wodurch die Viskosität abnimmt. Diese Abnahme der Viskosität könnte dazu führen, dass der Elektrolyt in die Poren der NCM-Kathode eindringt und diese schließt. Die Verkürzung der Polymerkette durch die oxidative Degradation an der LCO-Grenzfläche wurde bereits in der Literatur auf Grundlage von DEMS-Messungen vorgeschlagen, was die Hypothese im Rahmen dieser Projektarbeit bekräftigt.

Des Weiteren wurden ToF-SIMS-Messungen an den Kathodenoberflächen, die zuvor mit REM untersucht wurden (siehe **Abbildung 98**), durchgeführt. Wie in **Abbildung 1010** zu sehen ist, konnten an allen Kathoden charakteristische Signale für das PEO-Polymer und das LiTFSI-Leitsalz festgestellt werden. Das weist daraufhin, dass das Polymer aufgrund der erhöhten Betriebstemperatur schmilzt und in die Poren der Kathode eindringt, jedoch diese erst nach Zyklisieren zu hohen Spannungen vollständig/nahezu vollständig schließt.

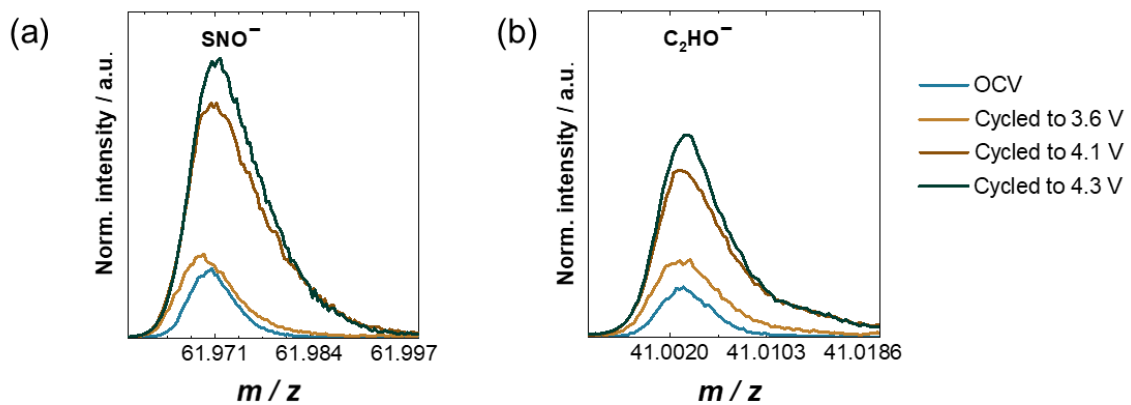


Abbildung 10: ToF-SIMS-Spektren von NCM-Kathoden, die bei OCV gelagert wurden und bis 3,6 V, 4,1 V und 4,3 V vs. Li⁺/Li zykliert wurden. (a) SNO⁻-Signal, repräsentativ für das LiTFSI-Leitsalz und (b) C₂HO⁻-Signal, repräsentativ für die PEO-Matrix.

Um diese Ergebnisse zu verifizieren, wurden Querschnittsbilder von gepressten Elektroden mit Hilfe des Focused Ion Beam-Mikroskops (FIB-REM) gemacht. Hierbei wurde eine NCM-Kathode vor dem Zyklieren und nach dem Zyklieren untersucht. Wie in **Abbildung 11** zu sehen, sind die Poren der Kathode nach dem Zyklieren bis 4,3 V vs. Li⁺/Li mit einer polymerähnlichen Substanz gefüllt, was konsistent zu den SEM-Ergebnissen ist.

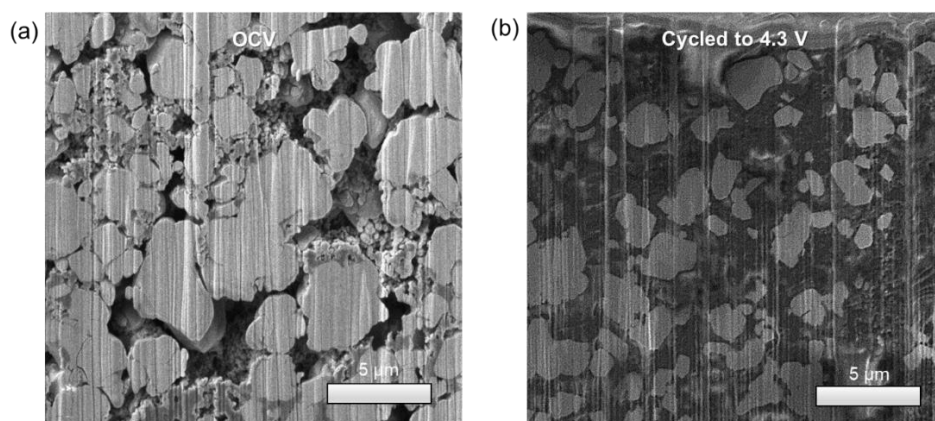


Abbildung 11: FIB-REM-Querschnittsaufnahmen von NCM-Kathoden, die (a) bei OCV-Bedingungen gehalten und (b) bis 4,3 V zykliert wurden.

Eine häufig eingesetzte Komponente in hybriden Kathodenkompositen ist ein Polymerelektrolyt, bei dem sich immer die Frage der chemischen Stabilität gegenüber den übrigen Komponenten stellt. In der Literatur wird sehr häufig mittels XPS eine Zersetzung des Leitsalzes an den Grenzflächen zu LiF beobachtet, welches dann Grenzflächen dem Polymerelektrolyt und den anderen Komponenten stabilisieren soll.

Bei Untersuchungen an Polymerelektrolyten konnten wir mittels XPS ebenfalls die eindeutigen Signale von LiF an Grenzflächen nachweisen, allerdings mussten wir oft eine Diskrepanz zwischen der LiF-Bildung und den elektrischen Daten mittels Impedanzspektroskopie beobachten, was die Ergebnisse der XPS grundsätzlich fragwürdig erscheinen ließ. Um diese Diskrepanz aufzulösen, haben wir uns intensiver mit der Charakterisierung von LiTFSI und FSI in PEO, einem üblichen Polymerelektrolytsystem, beschäftigt.

Dabei konnten wir feststellen, dass die Methode XPS das Leitsalz durch Exposition mit Röntgenstrahlung während der Messung zu LiF zersetzt, was derartige Messungen sehr unzuverlässig macht. Ein

wichtiges Zwischenziel war daher ein methodischer Ansatz, um Degradation während der Messung zu minimieren oder ganz zu unterdrücken.

Wir konnten nachweisen, dass mittels gezielter Reduktion der Röntgendosis pro Fläche (Messung vieler Punkte und anschließende Integration) ein nahezu LiF-freies Spektrum von LiTFSI und LiFSI in PEO aufgenommen werden kann. Darüber hinaus konnten wir zeigen, dass eine Kühlung der Probe während der Messung die Zersetzung durch den Röntgenstrahl nahezu vollständig verhindert. Damit steht nun ein methodischer Ansatz zur Verfügung, mit der auch die Zersetzungsprodukte polymerer Elektrolyte zuverlässig bestimmt werden können.

In einem ersten Test konnte bereits nachgewiesen werden, dass in Kathoden aus NCM und Polymer-elektrolyt mit diesem Ansatz keine Signale von LiF mehr detektiert werden können, was im Widerspruch zu verschiedenen Publikationen zu Degradation von polymeren Elektrolyten durch Oxidation am Kathodenmaterial steht.

UAP 5.1.3 – Untersuchung zum Einfluss von Additiven in Kompositkathoden

Das Zusätzen von organischen Additiven ist ein verbreiteter Ansatz, um die mechanische Stabilität von Komposit-Kathoden zu verbessern. Dies kann einerseits positiven Einfluss auf die Performance einer Zelle haben, da hierdurch sowohl die mechanische Stabilität der Zelle verbessert als auch das Handling der Kompositkathoden vereinfacht wird. Andererseits profitiert auch eine mögliche elektrochemische Zelle von diesen Stabilitätsverbesserungen, wenn diese in einem Szenario eingesetzt wird, die nicht dem typischen Anwendungsumfeld entspricht. Konkret wurden Al-LPSCI/NCM/Leitkohlenstoff/Polyisobutylene-LPSCI-Li/In-Zellen *operando* mittels ToF-SIMS untersucht. Hierfür wurde mittels eines fokussiertem Ionenstrahl unter beinahe streifendem Einfall die Komposit-Kathode unter dem Al-Stromableiter freigelegt.

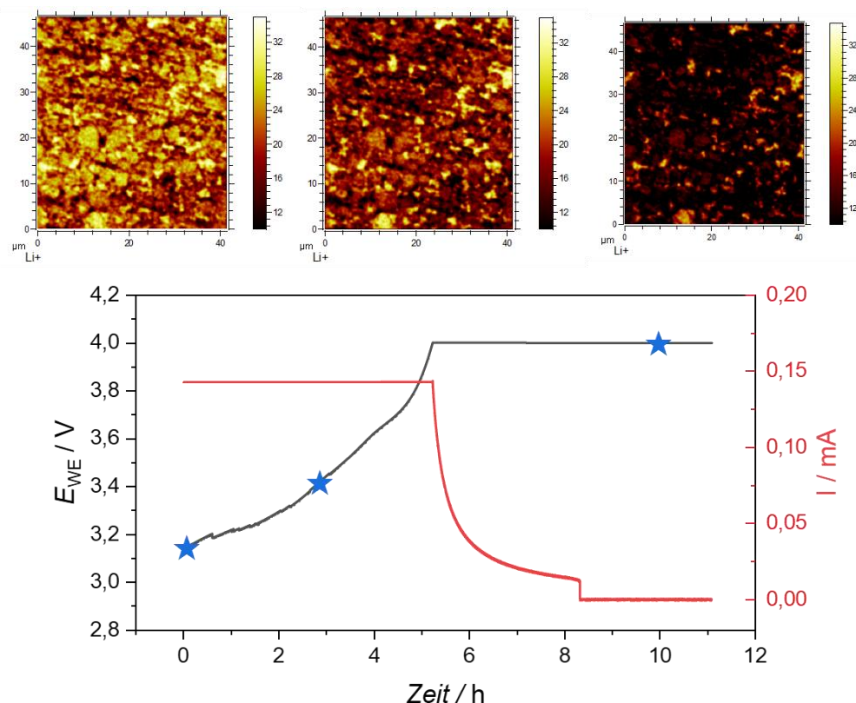


Abbildung 42: Verteilung der Intensität des Li⁺-Fragment in einer Kompositkathode bestimmt mittels ToF-SIMS (oben). Zugehörige elektrochemische Daten der *operando* Untersuchten Zelle. Die eingetragenen Sterne korrespondieren zu den darüber gezeigten Verteilungen in steigender Reihenfolge.

In **Abbildung 12** sind beispielhafte Verteilungen des Li^+ -Fragments in Abhängigkeit des Potentials der Arbeitselektrode dargestellt. Es ist klar zu sehen, dass die Intensität dieses Fragments mit steigendem Arbeitselektrodenpotential stark abnimmt. Dies lässt sich mit der De-Lithiierung und der damit einhergehenden Verringerung der Konzentration von Li innerhalb des Kathodenaktivmaterials in diesem Ladezustand erklären.

In einem nächsten Schritt kann untersucht werden, wie reversibel die Lithiumkonzentration im Kathodenaktivmaterial an- und abgeflutet werden kann. Weiterhin ist hiermit demonstriert, dass entsprechende Zellen in einer UHV-Atmosphäre in Abhängigkeit ihres Ladezustand untersucht werden können. Komplementäre Untersuchungen, die etwa mittels XPS oder EBSD durchgeführt werden, stellen ganz ähnliche Anforderungen an die Probe wie ToF-SIMS. Es ist demnach denkbar, dass sehr zeitnah auch mittels dieser Methoden korrespondierende *operando* Untersuchungen stattfinden können. Ein weiteres Nebenergebnis dieser Fallstudie ist, dass es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, Aktivmaterial quasi drucklos elektrochemisch anzusprechen. Weiterhin ist zu bemerken, dass Untersuchungen an vergleichbaren Kompositkathoden, die ohne den Zusatz von organischen Additiven hergestellt wurden, nicht erfolgreich waren.

AP 2: Charakterisierung der Separatorgrenzfläche von anodenfreien Zellen

UAP 5.2.1 – Untersuchung der Separatorgrenzfläche

Heute werden alternative Anodenmaterialien benötigt, um die konventionell verwendeten Graphitanoden zu ersetzen, um kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien mit spezifischen Energien von über 400 Wh kg^{-1} zu realisieren. Lithiummetall weist eine spezifische Ladungskapazität von 3860 mAh g^{-1} bei einer Spannung von 0 V gegenüber Li^+/Li auf und ist daher ein vielversprechendes Elektrodenmaterial – insbesondere, wenn es elektrochemisch im ersten Zyklus in einer zunächst lithiummetallfreien Vollzelle (z. B. in einer sogenannten „anodenfreien“ Zelle) gebildet wird. Allerdings sind die meisten Festkörperelektrolyte bei niedrigen Potenzialen instabil, was zu einer Reduktion des Elektrolyten und einem signifikanten Wachstum der festen Elektrolyt-Grenzschicht (SEI) führt. Zusätzlich kann dendritisches Lithiumwachstum (und damit ein Sicherheitsrisiko) während des Betriebs auftreten, was die Nebenreaktionen des Elektrolyten weiter verstärkt. Daher ist die Quantifizierung des SEI-Wachstums und ein besseres Verständnis seiner morphologischen und chemischen Eigenschaften mittels analytischer Techniken von besonderer Bedeutung.

In der Literatur stützt sich die elektrochemische Quantifizierung von Elektrolytreduktionsreaktionen auf konventionelle Methoden wie zyklische Voltammetrie (CV) und lineare Sweep-Voltammetrie (LSV), die Nebenreaktionen des Elektrolyten oft unterschätzen, beispielsweise aufgrund hoher Scanraten oder unempfindlicher Messungen. Während alternative Methoden wie Stufenvoltammetrie genauere Ergebnisse liefern können, quantifizieren all diese Verfahren Nebenreaktionen an inerten Elektroden (z. B. Edelstahl oder Kupfer-Stromkollektoren) und berücksichtigen nicht die Anwesenheit von aktivem Material wie Lithiummetall. Coulomb-Effizienz(CE)-Messungen beziehen zwar aktives Material ein, werden jedoch durch Faktoren wie Zellwiderstand und die Bildung von inaktivem Lithium verkompliziert. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) kann die SEI-Dicke abschätzen. Mit dieser Methode wird der Widerstand gemessen und die SEI-Dicke indirekt unter Annahmen abgeleitet, die zu großen Fehlern führen können. In diesem Projekt wird eine neuartige, präzise und einfache elektrochemische Methode vorgeschlagen, die Nebenreaktionen und SEI-Wachstum an der Grenzfläche zwischen Lithiummetall und Festkörperelektrolyt (z. B. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) in einer anodenfreien Zellkonfiguration quantifiziert und damit Lücken bestehender Techniken schließt.

Die Methode der **Coulometric Titration Time Analysis (CTTA)** basiert auf der Abscheidung einer kleinen Menge Lithiummetall auf einem Edelstahl-Stromkollektor, das anschließend unter statischen Bedingungen mit dem Elektrolyten reagieren kann. Durch langfristige Lithiumabscheidungs- und Reaktionszyklen wird eine quantitative und kinetische Analyse des SEI-Wachstums ermöglicht. Die Ergebnisse eines CTTA-Experiments sind in **Abbildung 13** dargestellt (Lithiumabscheidung bei $10 \mu\text{A}$ für 0,1 Stunden in einer Edelstahl | LPSCI | Li-Zelle bei 25°C). Für den LPSCI-Elektrolyten zeigen die Ergebnisse, dass die gesamte in Nebenreaktionen verbrauchte Ladung mit der Zeit zunimmt, die Reaktionsrate jedoch aufgrund des SEI-Wachstums abnimmt. Nach etwa 400 Stunden erreicht die Ladung $40 \mu\text{Ah}$, was einer geschätzten SEI-Dicke von $d \approx 540 \text{ nm}$ entspricht (angenommen als kompakte Mischung der SEI-Produkte Li_3P , Li_2S und LiCl) – in Übereinstimmung mit früheren Berichten, die auf aufwändigen analytischen Techniken wie kombinierten AFM-ToF-SIMS-Messungen basieren.

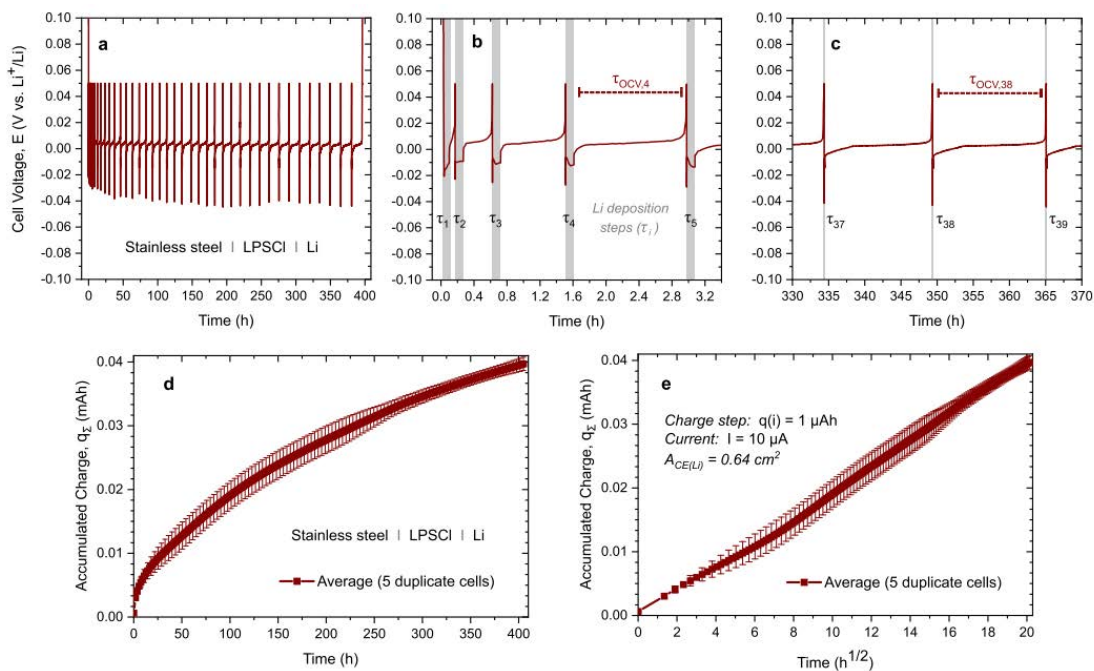


Abbildung 13: (a) Ergebnisse der Coulometric Titration Time Analysis (CTTA) einer Edelstahl | LPSCI | Li-Zelle bei 25°C . Die Potentialverläufe sind für vergrößerte Zeitabschnitte aus einer frühen (b) und einer späteren (c) Phase des Experiments dargestellt. Die kumulativen Ladungstrends werden in (d) und (e) gezeigt.

Wir haben diese Methode eingesetzt, um das SEI-Wachstum bei praktisch relevanten Batteriebetriebstemperaturen zu untersuchen. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der Elektrolytzersetzung einem Arrhenius-ähnlichen Verhalten folgt, sofern die Betriebstemperatur nicht extrem hoch ist. Basierend auf diesen CTTA-Ergebnissen lässt sich der Lithiumverlust (durch Nebenreaktionen) nach einem Jahr Kontakt mit Lithium auf $\approx 0,3 \text{ mAh cm}^{-2}$ bei 25°C und $\approx 0,5 \text{ mAh cm}^{-2}$ bei 40°C extrapolieren. Es ist wichtig zu beachten, dass diese Kapazitätsverluste in Standard-Labortests nicht leicht nachweisbar sind, aber klar ist, dass sie nach mehreren Betriebsjahren zu erheblichen Verlusten führen würden.

Mit dieser Methode haben wir zudem verschiedene Arten von SE-Materialien (siehe **Abbildung 14-b**) untersucht. Unter den getesteten SEs erwies sich LLZO bei niedrigen Potentialen im direkten Kontakt mit Lithiummetall als der stabilste Festelektrolyt. Bei LPS- und LPSCI-SEs beobachteten wir ähnliche Ausmaße von Nebenreaktionen. Im Gegensatz dazu ist bekannt, dass der Festelektrolyt LGPS Reakti-

onsproduktschichten (z.B. Ge- oder Li_xGe-Legierungen) bildet, die aufgrund ihrer elektronischen Leitfähigkeit keine ausreichenden Passivierungseigenschaften aufweisen. Wir stellen fest, dass die akkumulierte Ladung (d.h. Lithiumverlust) bereits nach einer Woche 0,45 mAh erreicht, was einem Li-Verlust von ~0,7 mAh cm⁻² entspricht. Dies würde einem Kapazitätsverlust von 20 % nach nur einer Betriebswoche in einer kommerziellen Batterie mit einer flächenbezogenen Ladungsdichte von 3,5 mAh cm⁻² entsprechen, was die ungeeigneten chemischen Eigenschaften dieses Festelektrolyten für praktische Anwendungen verdeutlicht.

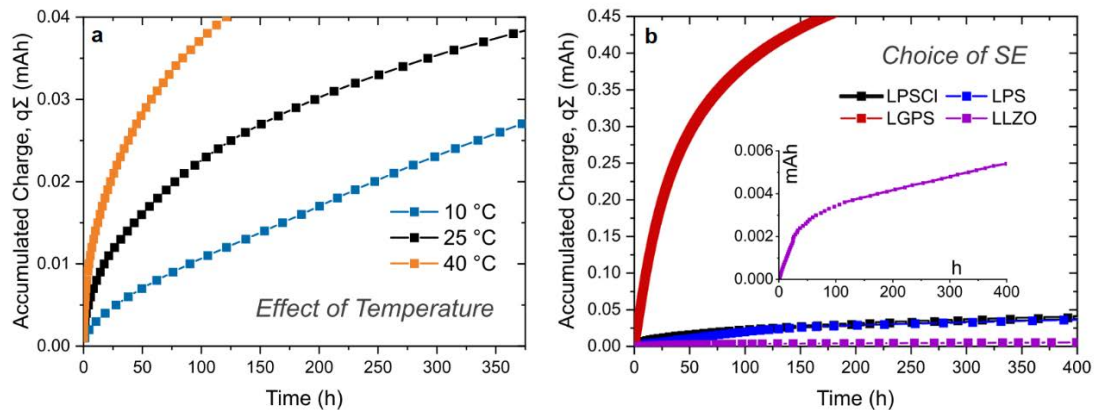


Abbildung 14. (a) CTTA-Ergebnisse für LPSCI SE bei verschiedenen Betriebstemperaturen. (b) CTTA-Ergebnisse für verschiedene SE-Materialien.

Die Zellen wurden nach den CTTA-Tests post-mortem mittels XPS und ToF-SIMS untersucht, um die Eigenschaften der SEI-Schichten zu analysieren, die durch Reaktionen zwischen Lithiummetall und Festkörperelektrolyt entstehen. Die Ergebnisse der morphologischen und elementaren Analyse sind in Abbildung 15 dargestellt. XPS und ToF-SIMS liefern weitere Einblicke in die chemische Umgebung und Zusammensetzung der Elemente mit deutlich höherer Oberflächenempfindlichkeit.

Nach etwa 400 Stunden Testzeit zeigt das S 2p-XPS-Spektrum (**Abbildung 15a**), dass die Hauptunterschiede auf der Stromkollektorseite der Elektrode zu beobachten sind, wo Li₂S-bezogene Peaks dominieren. Im Li 1s-Spektrum (**Abbildung 15b**) ist der primäre Unterschied auf der Stromkollektorseite erkennbar, wo nach der Titration ein zweiter Peak bei ~54.2 eV auftritt. Dieser Energiebereich entspricht möglichen SEI-Komponenten wie Li₂S und Li₂O, aber aufgrund überlappender Bindungsenergien wird auf eine weitere Peakentfaltung verzichtet.

Zusätzliche Charakterisierungen wurden mit ToF-SIMS durchgeführt, das chemische Informationen über SEI-Schichten mit hoher lateraler Auflösung, Tiefenauflösung und Empfindlichkeit liefert. Die Tiefenprofilierung im Spectrometry-Modus bestätigt, dass die SEI-Schicht hauptsächlich auf der Stromkollektorseite lokalisiert ist und eine geschichtete Struktur aufweist (**Abbildung 15c**). Der Punkt, an dem die LiS⁻-Intensität signifikant abnimmt, kann als Grenze des SEI-Bereichs betrachtet werden. Währenddessen bleibt die OH⁻-Ionenintensität zunächst nahezu konstant, bevor sie abnimmt, während die O⁻- und LiO⁻-Signale in derselben Region allmählich ansteigen. Die Maxima der O⁻- und LiO⁻-Ionenintensitäten werden ebenfalls tiefer innerhalb der SEI beobachtet, was auf eine geschichtete Mikrostruktur in Bezug auf Sauerstoffspezies hindeutet.

Weitere Charakterisierungen der SEI-Schichten auf dem Stromkollektor wurden durch Erzeugung keilförmiger Krater mittels Sputtern eines Rechtecks durchgeführt, wobei die Sputterdosisdichte von links nach rechts schrittweise erhöht wurde. Ein kleiner Abschnitt eines solchen Kraters (aus dem mittleren

Bereich) ist in **Abbildung 13d** (Überlagerung von S^- - und O^- -Ionensignalen) und **Abbildung 13e** (Überlagerung von S^- , O^- - und Cl^- -Ionensignalen) dargestellt. Diese Ergebnisse liefern zusätzliche Belege für die heterogene Schichtstruktur der SEI. Die sphärischen Partikel, die auf dem Stromkollektorsubstrat verbleiben, weisen eine Core-Shell-Struktur auf, bei der schwefelreiche Schichten einen sauerstoffreichen Kern umgeben, der wahrscheinlich aus Spezies wie Li_2O und $LiOH$ besteht.

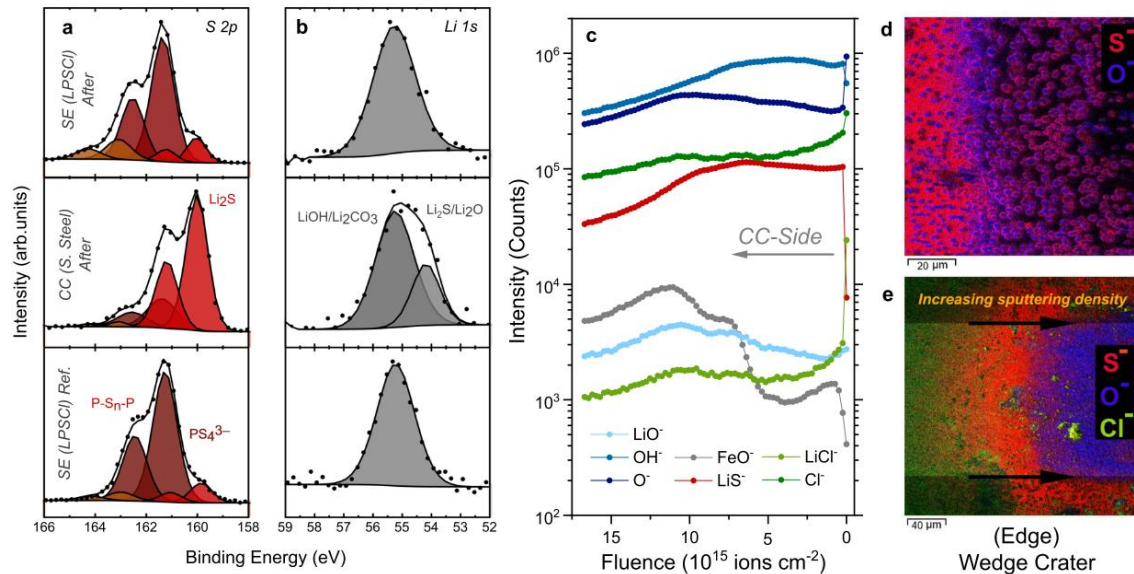


Abbildung 15. (a-b) Normierte S 2p- und Li 1s-Spektren des Edelstahl-Stromkollektors nach dem CTTA-Experiment. (c) ToF-SIMS-Tiefenprofilierungsergebnisse des Stromkollektors. (d-f) ToF-SIMS-Aufnahmen des Stromkollektors nach Präparation eines keilförmigen Kraters mit GCIB.

UAP 5.2.2 – Charakterisierung der Stromableitergrenzfläche

Typische Beispiele für Stromkollektoren (CC) für negative Elektroden umfassen dünne Metallfolien aus Kupfer (Cu), Nickel (Ni) und rostfreiem Stahl. Die in FB2 entwickelte CTTA-Methode kann auch zusätzliche Nebenreaktionen untersuchen, die durch das CC-Material verursacht werden. Daher testeten wir mehrere gebräuchliche CC-Materialien in einer CC | LPSCI | Li-Zellkonfiguration (bei 0,01 mA Strom mit 1 μ Ah Ladeschritten). Die Ergebnisse sind in **Abbildung 16-a** dargestellt.

Bei Verwendung von Aluminium (Al) ist die Ladungsakkumulation (d.h. Lithiumverlust) wie erwartet sehr hoch, was auf die Reaktion zwischen Al und Li unter Bildung intermetallischer Verbindungen zurückzuführen ist. Bei Kupfer (Cu) ist die akkumulierte Ladung signifikant höher als bei Ni- und rostfreien Stahl-CCs. Dies könnte durch Li-Diffusion in den Cu-CC verursacht werden, aber auch zusätzliche Nebenreaktionen von LPSCI in Kontakt mit Cu (z.B. Cu-Korrosion durch Bildung von Cu-S-Verbindungen) sind möglich. Unter den getesteten Materialien erweisen sich rostfreier Stahl und Ni-CCs als am besten für zukünftige Studien geeignet.

Ein weiteres kritisches Phänomen in anodenfreien Zellen ist das SEI-Wachstum auf blanken Stromkollektorbereichen. Wie in **Abbildung 16-b** dargestellt, können galvanische Pfade Elektrolyt-Nebenreaktionen auf exponierten CC-Flächen induzieren. Dieser Prozess kann in einer Zellkonfiguration wie in **Abbildung 16-b** gemessen werden. Um die Grenzflächenbildung durch galvanische Pfade zu untersuchen, wurde ein simulierter Kurzschluss durch Verbindung beider Elektroden mit einem Draht für 400 Stunden erzeugt. **Abbildung 16-c** zeigt, dass vorab gebildetes SEI durch Kurzschluss die Nebenreaktionen bei der Lithiumabscheidung reduziert, was die Bedeutung von Formierungszyklen in praktischen

Batterien sowie die Notwendigkeit zum Schutz blanker Stromkollektoroberflächen durch künstliche Beschichtungen demonstriert. Die Zelle wurde anschließend in einer Glovebox geöffnet und das auf dem rostfreien Stahl-CC gebildete SEI mittels FIB/SEM und EDS analysiert. Der Querschnitt in **Abbildung 16-d** (präpariert durch Kryo-FIB) zeigt einen dünnen SEI-Film mit feinporöser Struktur und sphärischen Partikeln aus reduktiven Nebenreaktionen. Wie in den **Abbildungen 16e-g** zu sehen ist, besteht diese Schicht aus schwefelreichen Anteilen (Li_2S) und sauerstoffreichen sphärischen Partikeln (wahrscheinlich Li_2O). Solche Grenzflächenbildungen beeinflussen voraussichtlich auch die Lithiumabscheidungs-/Ablöseleistung und erfordern besondere Beachtung für praktisch relevante anodenfreie Zellkonzepte.

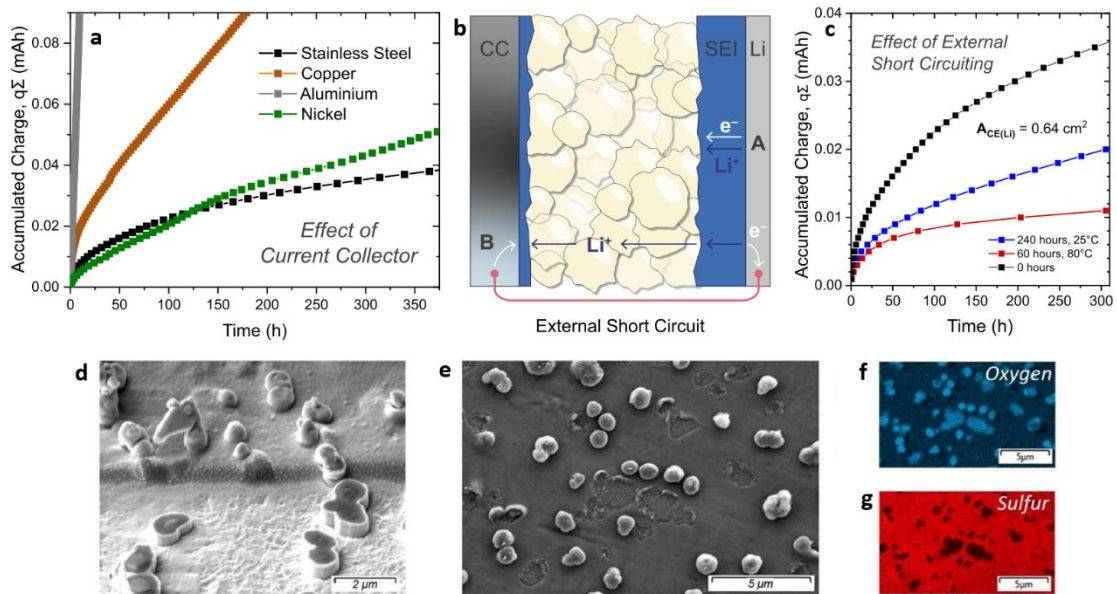


Abbildung 16. (a) Vergleich verschiedener Stromkollektormaterialien in anodenfreien Zellen mit LPSCI-Festelektrolyt, (b) Schematischer Aufbau des Kurzschlussstests, (c) CTA-Tests unter verschiedenen Kurzschlussbedingungen, (d-g) Mikrostruktur der SEI, die durch galvanische Korrosion auf der blanken Stromkollektoroberfläche entstanden ist.

Basierend auf früheren Post-mortem-Studien strebten wir auch Operando-Untersuchungen an, da In-situ- und Operando-Experimente genauere Informationen über die Kinetik von Nebenreaktionen und die Identifizierung von Abbauprodukten liefern. Bei solchen Experimenten entfällt die aufwändige Probenpräparation, die insbesondere bei hochreaktiven Materialien wie Lithiummetall, Festkörperelektrolyten und entstehenden Grenzphasen die Chemie verfälschen oder Zwischenreaktionsmechanismen verschleiern könnte.

Zu diesem Zweck führten wir Operando-XPS-Experimente in Zusammenarbeit mit dem Energy Materials In-Situ Laboratory (EMIL) am BESSY II (HZB, Berlin) durch, deren Ergebnisse kürzlich veröffentlicht wurden. In der Literatur werden In-situ-Experimente typischerweise durch Abscheidung von Lithiummetall auf der Elektrolytoberfläche mit anschließender XPS-Analyse durchgeführt, um die Reaktion von Lithium mit dem Festkörperelektrolyten zu untersuchen. Allerdings wird dabei die Elektrolytoberfläche sofort auf das Potential von Lithiummetall (0 V vs. Li^+/Li) gebracht – obwohl bekannt ist, dass die meisten Elektrolyte bereits bei höheren Spannungen instabil sind. Die Untersuchung der SEI-Bildung bei diesen höheren Potentialen ist daher entscheidend, um die SEI-Entwicklung besser zu verstehen. Diese Beobachtungen sind auch praktisch relevant, da in der Industrie nach der Zellmontage üblicherweise Formierungszyklen durchgeführt werden.

Unser Ansatz unterscheidet sich: Wir untersuchten Reduktionsreaktionen und SEI-Wachstum oberhalb des Lithiummetallpotentials mittels einer ultradünnen Metallschicht als Elektrode (und Stromkollektor), die für Photoelektronen teilweise durchlässig ist. Dazu deponierten wir eine 6 nm dicke Nickelschicht auf LPSCI-Festelektrolyt. Da diese Dicke für konventionelle Labor-XPS-Geräte bereits undurchlässig ist, nutzten wir hoch energetische Photonen einer Synchrotronquelle (HAXPES), um höhere Photoelektronenkinetiken zu erreichen. Dies macht die Elektrode semi-transparent und ermöglicht die Untersuchung von Nebenreaktionen an der vergrabenen Grenzfläche zwischen Nickel und Festkörperelektrolyt bei verschiedenen Potentialen – einschließlich während Lithiumabscheidung/-ablösung. Die schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus ist in **Abbildung 17-a** dargestellt.

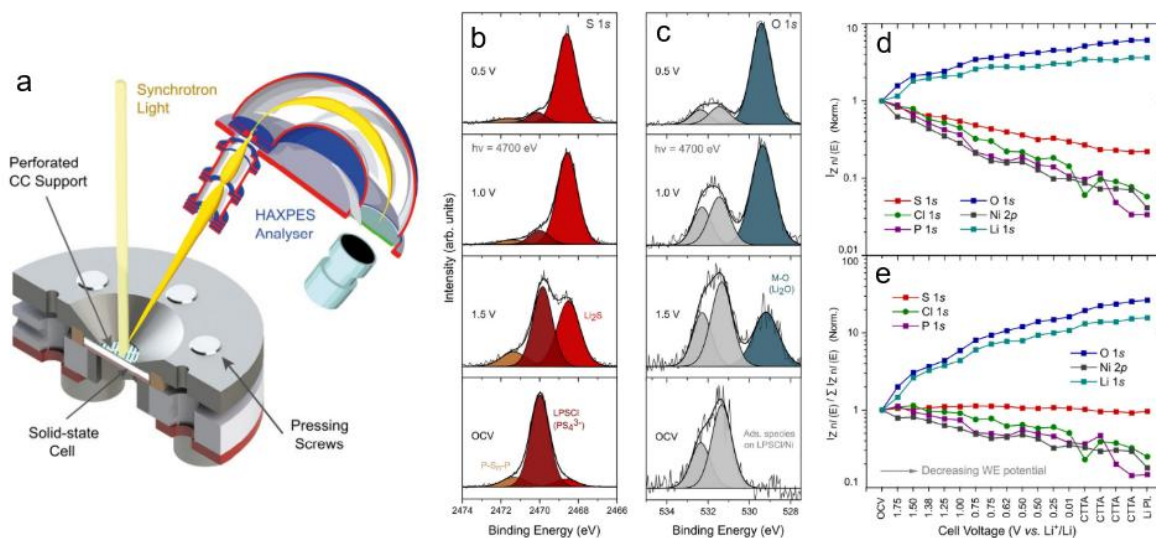


Abbildung 17. (a) Schematische Darstellung des Operando-HAXPES-Zellenhalters, (b) S 1s- und (c) O 1s-Rumpfniveauspektren während der SEI-Bildung im Bereich OCV (ca. 2 V) bis 0,5 V, (d) Gesamtintensitätsverläufe, normiert auf die jeweilige Signalintensität im OCV-Zustand, (e) Gesamtintensitätsverläufe, normiert auf die Summe der Intensitäten aller Rumpfniveaus.

Unsere Experimente bestätigten das enge Stabilitätsfenster sulfidbasierter Festelektrolyte (SE), da wir beobachteten, dass die Elektrolytreduktion bereits bei Potentialen bis zu 1,75 V gegenüber Li^+/Li beginnt – in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen. Im Potenzialbereich von 1,5–1,0 V setzen Nebenreaktionen ein, die zu signifikanter Li_2S -Bildung führen (siehe **Abbildung 17-b**). Mit abnehmendem Potenzial zeigen verschiedene Elemente unterschiedliche Intensitätsverläufe (**Abbildungen 17c-e**).

Die Intensität von Lithium nimmt zu, teilweise aufgrund von Li_2S -Bildung, aber vorrangig durch Li_2O -Bildung an der Oberfläche. Wir interpretieren dies als Hinweis auf eine heterogene/geschichtete SEI-Mikrostruktur, bei der Li_2O und Li_2S bevorzugt in der Nähe des Stromkollektors lokalisiert sind. Die Operando-HAXPES-Experimente erwiesen sich zudem als wertvoll für die Untersuchung der Reversibilität der Zersetzungsreaktionen (Referenz).

Wir sind überzeugt, dass dieser experimentelle Ansatz künftig nützlich sein wird, um reversible und irreversible Zersetzungsreaktionen von Festelektrolyten unter dynamischen und praxisrelevanten Bedingungen zu überwachen und zu quantifizieren – insbesondere bei Kombination mit anderen Stromkollektormaterialien und Elektrolytsystemen.

UAP 5.2.3 – Elektrochemische Charakterisierung von Stripping und Plating von Lithium

Ein Kooperationspartner (TU Dresden) arbeitet an einem Zwischenschritt auf dem Weg zu einer anodenfreien Zelle. In porösen, beschichteten Graphitpartikeln soll Li metallisch reversibel abgeschieden werden. So sollen Probleme mit der morphologischen Instabilität vermieden werden. Im konkreten Fall hat der Kooperationspartner unterschiedlich oft zyklisierte Zellen bereitgestellt. Im Separator-Anoden-Komposit wurden die Grenzflächen mittels XPS untersucht. Um mögliche Dekompositionsprodukte des Elektrolyten zu ermitteln, wurde das S 2p Detailspektrum untersucht (vgl. **Abbildung 18**).

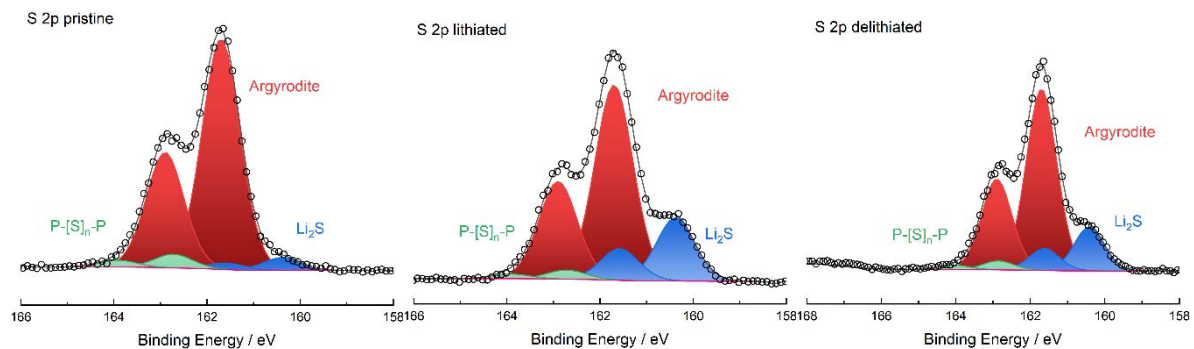


Abbildung 18. Das S 2p Detailspektrum von Separator-Anoden-Kompositen nach unterschiedlicher elektrochemischer Beanspruchung: hergestellt (links), lithiiert (Mitte), delithiiert (rechts).

Zu Beginn (**Abbildung 18** links) zeigen sich überwiegend Signale, die sich dem Festelektrolyten (LPSCI/Argyrodite) zuordnen lassen. Zudem sind schwache Signale zu sehen, die vermutlich Nebenprodukten der LPSCI-Synthese zuzuordnen sind. Nach der ersten Lithiierung nimmt das Signal, das sich Li₂S zuordnen lässt stark zu (**Abbildung 18** (Mitte)). Die entsprechenden Signale verschwinden nicht nach der Delithierung (**Abbildung 18** (rechts)). Es kann darauf geschlossen werden, dass es sich um eine irreversible Formierung von Li₂S handelt. Das Material, das in dieser Phase gebunden ist, steht den Prozessen in der Zelle nicht mehr zu Verfügung. Es kommt zu einem Kapazitätsverlust und möglicherweise zu einer Verschlechterung der Performance des Separators. Die gezeigten Ergebnisse wurden publiziert.

Eine weitere Möglichkeit, die anodische Kapazität in Richtung der Lithiummetallanode zu erhöhen, ist der Einsatz von Siliziumanoden. In Zusammenarbeit mit zwei Kooperationspartnern (Fraunhofer IWS & MPI für Festkörperforschung) wurden Zellen in der Geometrie NCM83-LiSIPS-Komposit/LiSIPS-Separator/Kolumnares Si untersucht. Hierfür wurde der LiSiPS-Festelektrolyt durch das MPI für Festkörperforschung bereitgestellt; das kolumnare Si wurde am Fraunhofer IWS synthetisiert. An diesem wurden die Zellen zyklisiert und von dort an die JLU Gießen übergeben, wo die Zellen geöffnet und mittels XPS untersucht wurden.

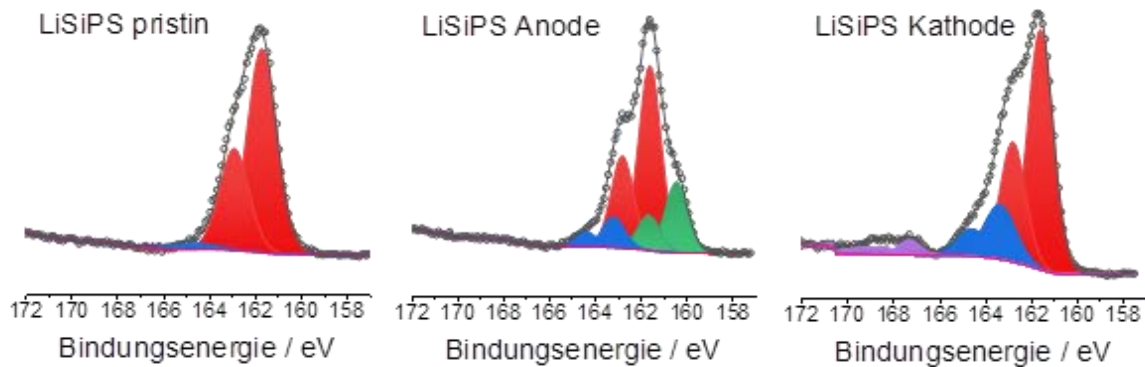


Abbildung 19. Das S 2p Detailspektrum gemessen am LiSiPS-Festelektrolyt: pristin (links), anodenseitig nach dem Zyklieren (mitte) und kathodenseitig nach dem Zyklieren (rechts).

In **Abbildung 19** sind Detailspektren des S 2p-Signals dargestellt. Im Vergleich fällt auf, dass zu der Hauptkomponente des Festelektrolyten nach dem Zyklieren weitere Signale auftreten. Zudem unterscheiden sich Anode und Kathode deutlich. Während es an der Anode sowohl zu einer teilweisen Reduktion (grüne Signale) als auch einer teilweisen Oxidation (blaue Signale) kommt, kann an der Kathode eine Oxidation festgestellt werden (blaue und violette Signale). Die violetten Signale treten hierbei für energetische Lagen auf, bei denen Sulfate erwartet werden. Die blauen Signale hingegen liegen bei Energien, die für Sulfite erwartet werden. Letztlich handelt es sich bei den grünen Signalen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit um Li_2S .

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der überwiegende Teil der Projektmittel in Höhe von 360.434 € wurde für wissenschaftliches Personal eingesetzt. Für unterstützende Tätigkeiten durch studentische Hilfskräfte wurden 6.651 € aufgewendet. Der Betrieb der eingesetzten analytischen Großgeräte verursachte Verbrauchsmittelkosten in Höhe von 35.568 €. Für Dienstreisen im Rahmen von Konferenzteilnahmen und Projekttreffen wurden 12.169 € veranschlagt.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeit

Aufwendige Oberflächencharakterisierung ist ein zum Verständnis von Grenzflächenphänomenen in Feststoffbatterien essentieller Prozess. Die Untersuchungen innerhalb dieses Teilprojektes haben wesentlich zum tieferen Verständnis solcher Grenzflächen beigetragen.

4. Voraussichtlicher Nutzen der Arbeit/Verwertbarkeit

Die gewonnenen Erkenntnisse sind wichtige Informationen für die Bewertung zukunftsfähiger Feststoffbatteriekonzepte. Die erworbene analytische Kompetenz wird in Zukunft dabei helfen, diese Konzepte und Systeme weiter zu verstehen, optimieren und in Richtung einer Marktfähigkeit weiterzuentwickeln.

5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen

- keine

6. Veröffentlichungen

Aktekin, Burak, Elmar Kataev, Luise M. Riegger, Raul Garcia-Diez, Zora Chalkley, Juri Becker, Regan G. Wilks, Anja Henss, Marcus Bär, und Jürgen Janek. „*Operando Photoelectron Spectroscopy Analysis of Li6PS5Cl Electrochemical Decomposition Reactions in Solid-State Batteries*“. ACS Energy Letters 9, Nr. 7 (2024): 3492–3500. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c01072>.

Aktekin, Burak, Luise M. Riegger, Svenja-K. Otto, Till Fuchs, Anja Henss, und Jürgen Janek. „*SEI Growth on Lithium Metal Anodes in Solid-State Batteries Quantified with Coulometric Titration Time Analysis*“. Nature Communications 14, Nr. 1 (2023): 6946. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-42512-y>.

Aktekin, Burak, Alexander E. Sedykh, Klaus Müller-Buschbaum, Anja Henss, und Jürgen Janek. „*The Formation of Residual Lithium Compounds on Ni-Rich NCM Oxides: Their Impact on the Electrochemical Performance of Sulfide-Based ASSBs*“. Advanced Functional Materials 34, Nr. 21 (2024): 2313252. <https://doi.org/10.1002/adfm.202313252>.

Alt, Christoph D., Nadia U. C. B. Müller, Luise M. Riegger, Burak Aktekin, Philip Minnmann, Klaus Peppler, und Jürgen Janek. „*Quantifying Multiphase SEI Growth in Sulfide Solid Electrolytes*“. Joule 8, Nr. 10 (2024): 2755–76. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.07.006>.

Demuth, Thomas, Shamil Ahmed, Philipp Kurzhals, Johannes Haust, Jürgen Belz, Andreas Beyer, Jürgen Janek, und Kerstin Volz. „*In Situ 4D STEM of LiNiO₂ Particles Heated in an Oxygen Atmosphere: Toward Investigation of Solid-State Batteries Under Realistic Processing Conditions*“. Small Methods n/a, Nr. n/a (2025): 2500357. <https://doi.org/10.1002/smt.202500357>.

Demuth, Thomas, Till Fuchs, Andreas Beyer, Jürgen Janek, und Kerstin Volz. „*“Depo-all-around”*: A novel FIB-based TEM specimen preparation technique for solid state battery composites and other loosely bound samples“. Ultramicroscopy 257 (2024): 113904. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2023.113904>.

Demuth, Thomas, Philipp Kurzhals, Shamil Ahmed, Felix Riewald, Michael Malaki, Johannes Haust, Andreas Beyer, Jürgen Janek, und Kerstin Volz. „*Effect of a Two-Step Temperature-Swing Synthesis on Coarse-Grained LiNiO₂ Secondary Particles Characterized by Scanning Transmission Electron Microscopy*“. Chemistry of Materials 37, Nr. 11 (2025): 3993–4004. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5c00108>.

Eckhardt, Janis K., Till Fuchs, Simon Burkhardt, Peter J. Klar, Jürgen Janek, und Christian Heiliger. „*3D Impedance Modeling of Metal Anodes in Solid-State Batteries—Incompatibility of Pore Formation and Constriction Effect in Physical-Based 1D Circuit Models*“. ACS Applied Materials & Interfaces 14, Nr. 37 (2022): 42757–69. <https://doi.org/10.1021/acsaami.2c12991>.

Fuchs, Till, Till Ortmann, Juri Becker, Catherine G. Haslam, Maya Ziegler, Vipin Kumar Singh, Marcus Rohnke, u. a. „*Imaging the Microstructure of Lithium and Sodium Metal in Anode-Free Solid-State Batteries Using Electron Backscatter Diffraction*“. Nature Materials 23, Nr. 12 (2024): 1678–85. <https://doi.org/10.1038/s41563-024-02006-8>.

Haslam, Catherine G., Janis K. Eckhardt, Abhinand Ayyaswamy, Bairav S. Vishnugopi, Till Fuchs, Daniel W. Liao, Neil P. Dasgupta, Partha P. Mukherjee, Jürgen Janek, und Jeff

Sakamoto. „*Evaluating Pressure-Dependent Discharge Behavior of Foil Versus In Situ Plated Lithium Metal Anodes in Solid-State Batteries*“. *Advanced Energy Materials* 15, Nr. 12 (2025): 2403614. <https://doi.org/10.1002/aenm.202403614>.

Hertle, Jonas, Felix Walther, Teo Lombardo, Christine Kern, Boris Pavlovic, Boris Mogwitz, Xiaohan Wu, Holger Schneider, Marcus Rohnke, und Jürgen Janek. „*Benchmarking of Coatings for Cathode Active Materials in Solid-State Batteries Using Surface Analysis and Reference Electrodes*“. *ACS Applied Materials & Interfaces* 16, Nr. 7 (2024): 9400–9413. <https://doi.org/10.1021/acscami.3c15723>.

Huo, Hanyu, Yang Bai, Sebastian Leonard Benz, Timo Weintraut, Shuo Wang, Anja Henss, Dierk Raabe, und Jürgen Janek. „*Decoupling the Effects of Interface Chemical Degradation and Mechanical Cracking in Solid-State Batteries with Silicon Electrode*“. *Advanced Materials* 37, Nr. 7 (2025): 2415006. <https://doi.org/10.1002/adma.202415006>.

Huo, Hanyu, Ming Jiang, Yang Bai, Shamail Ahmed, Kerstin Volz, Hannah Hartmann, Anja Henss, Chandra Veer Singh, Dierk Raabe, und Jürgen Janek. „*Chemo-Mechanical Failure Mechanisms of the Silicon Anode in Solid-State Batteries*“. *Nature Materials* 23, Nr. 4 (2024): 543–51. <https://doi.org/10.1038/s41563-023-01792-x>.

Karger, Leonhard, Barbara Nascimento Nunes, Yuriy Yusim, Andrey Mazilkin, Ruizhuo Zhang, Wengao Zhao, Anja Henss, Aleksandr Kondrakov, Jürgen Janek, und Torsten Brezesinski. „*Protective Nanosheet Coatings for Thiophosphate-Based All-Solid-State Batteries*“. *Advanced Materials Interfaces* 11, Nr. 14 (2024): 2301067. <https://doi.org/10.1002/admi.202301067>.

Kremer, Sascha, René Rekers, Ujjawal Sigar, Juri Becker, Johannes Schubert, Janis K. Eckhardt, Anja Bielefeld, Felix H. Richter, und Jürgen Janek. „*A Simple Method for the Study of Heteroionic Interface Impedances in Solid Electrolyte Multilayer Cells Containing LLZO*“. *ACS Applied Materials & Interfaces* 16, Nr. 33 (2024): 44236–48. <https://doi.org/10.1021/acscami.4c07845>.

Lombardo, Teo, Christine Kern, Joachim Sann, Marcus Rohnke, und Jürgen Janek. „*Bridging the Gap: Electrode Microstructure and Interphase Characterization by Combining ToF-SIMS and Machine Learning*“. *Advanced Materials Interfaces* 10, Nr. 36 (2023): 2300640. <https://doi.org/10.1002/admi.202300640>.

Mörseburg, Stephanie, Tom Boenke, Kelly Henze, Konstantin Schütjajew, Jonas Kunigkeit, Sebastian Leonard Benz, Sahin Cangaz, u. a. „*A metallic lithium anode for solid-state batteries with low volume change by utilizing a modified porous carbon host*“. *Carbon* 232 (2025): 119821. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119821>.

Shi, Bing-Xuan, Franjo Weber, Yuriy Yusim, Thomas Demuth, Kilian Vettori, Andreas Münchinger, Giorgi Titvinidze, u. a. „*Lithiated Polymer Coating for Interface Stabilization in Li₆PS₅Cl-Based Solid-State Batteries with High-Nickel NCM*“. *Journal of Materials Chemistry A* 13, Nr. 4 (2025): 2600–2614. <https://doi.org/10.1039/D4TA07265K>.

Shi, Bing-Xuan, Yuriy Yusim, Sudeshna Sen, Thomas Demuth, Raffael Ruess, Kerstin Volz, Anja Henss, und Felix H. Richter. „*Mitigating Contact Loss in Li₆PS₅Cl-Based Solid-State Batteries Using a Thin Cationic Polymer Coating on NCM*“. *Advanced Energy Materials* 13, Nr. 24 (2023): 2300310. <https://doi.org/10.1002/aenm.202300310>.

Waidha, Aamir Iqbal, Amila Salihovic, Martine Jacob, Vanita Vanita, Burak Aktekin, Kristina Brix, Kerstin Wissel, u. a. „*Recycling of All-Solid-State Li-Ion Batteries: A Case Study of the Separation of Individual Components Within a System Composed of LTO, LLZTO and NMC*“. *ChemSusChem* 16, Nr. 13 (2023): e202202361. <https://doi.org/10.1002/cssc.202202361>.

Wei, Zhixuan, Dheeraj Kumar Singh, Katharina Helmbrecht, Joachim Sann, Yuriy Yusim, Joy A. Kieser, Clarissa Glaser, Marcus Rohnke, Axel Groß, und Jürgen Janek. „*In Situ Observation of Room-Temperature Magnesium Metal Deposition on a NASICON/IL Hybrid Solid Electrolyte*“. *Advanced Energy Materials* 13, Nr. 44 (2023): 2302525. <https://doi.org/10.1002/aenm.202302525>.

Wiche, Miguel, Yuriy Yusim, Kilian Vettori, Raffael Ruess, Anja Henss, und Matthias T. Elm. „*State of Charge-Dependent Impedance Spectroscopy as a Helpful Tool to Identify Reasons for Fast Capacity Fading in All-Solid-State Batteries*“. *ACS Applied Materials & Interfaces* 16, Nr. 3 (2024): 3253–59. <https://doi.org/10.1021/acsmi.3c13160>.

Wissel, Kerstin, Luise M. Riegger, Christian Schneider, Aamir I. Waidha, Theodosios Famprikis, Yuji Ikeda, Blazej Grabowski, u. a. „*Dissolution and Recrystallization Behavior of Li3PS4 in Different Organic Solvents with a Focus on N-Methylformamide*“. *ACS Applied Energy Materials* 6, Nr. 15 (2023): 7790–7802. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03278>.

Yusim, Yuriy, Dirk F. Hunstock, Alexander Mayer, Dominic Bresser, Stefano Passerini, Jürgen Janek, und Anja Henss. „*Investigation of the Stability of the Poly(Ethylene Oxide)|LiNi_{1-x-y}CoxMnyO₂ Interface in Solid-State Batteries*“. *Advanced Materials Interfaces* 11, Nr. 3 (2024): 2300532. <https://doi.org/10.1002/admi.202300532>.

Yusim, Yuriy, Yannik Moryson, Kevin Seipp, Joachim Sann, und Anja Henss. „*Challenges in XPS Analysis of PEO-LiTFSI-Based Solid Electrolytes: How to Overcome X-Ray-Induced Photodecomposition*“. *Batteries & Supercaps* 7, Nr. 10 (2024): e202400161. <https://doi.org/10.1002/batt.202400161>.

Yusim, Yuriy, Enrico Trevisanello, Raffael Ruess, Felix H. Richter, Alexander Mayer, Dominic Bresser, Stefano Passerini, Jürgen Janek, und Anja Henss. „*Evaluation and Improvement of the Stability of Poly(Ethylene Oxide)-Based Solid-State Batteries with High-Voltage Cathodes*“. *Angewandte Chemie International Edition* 62, Nr. 12 (2023): e202218316. <https://doi.org/10.1002/anie.202218316>.

Zhao, Yinghan, Svenja-K. Otto, Teo Lombardo, Anja Henss, Arnd Koeppel, Michael Selzer, Jürgen Janek, und Britta Nestler. „*Identification of Lithium Compounds on Surfaces of Lithium Metal Anode with Machine-Learning-Assisted Analysis of ToF-SIMS Spectra*“. *ACS Applied Materials & Interfaces* 15, Nr. 43 (2023): 50469–78. <https://doi.org/10.1021/acsmi.3c09643>.

Zhu, Chao, Till Fuchs, Stefan A. L. Weber, Felix H. Richter, Gunnar Glasser, Franjo Weber, Hans-Jürgen Butt, Jürgen Janek, und Rüdiger Berger. „*Understanding the Evolution of Lithium Dendrites at Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ Grain Boundaries via Operando Microscopy Techniques*“. *Nature Communications* 14, Nr. 1 (2023): 1300. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36792-7>.

Zimmermann, Benjamin, Till Fuchs, Johannes Westphal, Jürgen Janek, und Maren Lepple. „*Structural Analysis of Tin-Substituted High-Entropy Li-Garnet Electrolytes for*

Solid-State Batteries". ACS Organic & Inorganic Au 5, Nr. 3 (2025): 211–20.
<https://doi.org/10.1021/acsorginorgau.5c00021>.

7. Literaturverzeichnis