Schlussbericht zum Förderprojekt
im BMBF Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“
und im BMBF-Dachkonzept Batterieforschung

Vorhabenbezeichnung: KAROFEST	
Zuwendungsempfänger: Universität Münster (UoM)	**Förderkennzeichen** 03XP0498B
Projektleiter Prof. Dr. Wolfgang Zeier (Projektleiter)	**Berichtszeitraum** 01.09.2022 – 31.08.2025

I. Kurzbericht

1.) Ausgangslage vor Projektbeginn

Zu Beginn der Projektlaufzeit waren keine umfänglichen Studien zur Einsetzbarkeit von Li_2FeS_2 als Kationen-Anionen RedOx Kathodenaktivmaterial (KAR-CAM) in Festkörperbatterien bekannt. Dementsprechend gab es keine Vorabinformation über den Einfluss der Kathoden-Zusammensetzung oder der Prozessierung auf fundamentale Eigenschaften wie Langzeitstabilität oder Ratenfähigkeit von Li_2FeS_2 Festkörperbatteriehalbzellen.

2.) Ablauf des Vorhabens

Eine zeitliche Übersicht über die Arbeitspakete der UoM sind im folgenden Gantt-Diagramm dargestellt. Alle Arbeitspakete und Unterarbeitspakete konnten in der der Projektlaufzeit erfolgreich bearbeitet und abgeschlossen werden.

Tabelle 1 Zeitplan des Teilvorhabens der UoM im Projekt „KAROFEST". Farblich codiert sind die für die UoM relevanten Arbeitspakete. Die Farbkodierung der für die UoM relevanten Unterarbeitspakete nach dem Ampelsystem spiegelt den aktuellen Stand wider. Grün: keine Verzögerung; Gelb: leichte Verzögerung; Rot: Starke Verzögerung; Grau: ausstehend gemäß Vorhabenbeschreibung

Arbeits-und Resourcenplan

		Projektjahr 1				M1	Projektjahr 2				M2	Projektjahr 3				M3
	Arbeitspakete	Q1	Q2	Q3	Q4		Q1	Q2	Q3	Q4		Q1	Q2	Q3	Q4	
1	**Bereitstellung der Materialien und Vergleichbarkeit**															
1.1	Bereitstellung der möglichen KAR-CAM und deren Substitution															
1.2	Bereitstellung der Festelektrolyte															
1.3	Vergleichbarkeit der Materialien															
2	**Zellbau und Zellperformance der Feststoffbatterien**															
2.1	Feststoffbatterien auf Basis von Li_2FeS_2 und FeS_2															
2.3	Optimierung der aussichtssreichsten Kombinationen															
3	**Querschnittspaket Analytik**															
3.1	Strukturelle und chemische Analytik															
3.4	Elektrochemische Charakterisierung															
4	**Evaluation der Feststoffbatterien**															
4.1	Zwischenevaluation der aussichtsreichsten KAR-CAM Komponente															
4.2	Evaluation des Potentials der Technologie															

3.) Wesentliche Ergebnisse des Projekts

Im Rahmen des Projektes „KAROFEST" wurde ein neuartiges sulfidisches Kathodenaktivmaterial in Festkörperbatterien etabliert. Die in den Festkörperbatterien verwendeten Einzelkomponenten, das Aktivmaterial Li_2FeS_2 und der Festelektrolyt $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$, wurden dafür im Rahmen von Unterarbeitspaket 1.1 und 1.2 hergestellt. Der Festelektrolyt wurde von der UoM an alle Projektpartner kontinuierlich verteilt, sodass ein Vergleich aller im Projekt untersuchten Aktivmaterialien ohne signifikante Variationen im Festelektrolyt (Reinheit und Leitfähigkeit) möglich war (UAP 1.3). Höchste Materialqualität

wurde hierbei durch eine Kombination aus Röntgendiffraktion und Impedanzspektroskopie der hergestellten und verteilten Materialien gewährleistet (UAP 3.1).

In AP 2 wurden Kathodenkomposite aus Li_2FeS_2 und $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ gefertigt, wobei der Anteil des Aktivmaterials von 32 Vol.% systematisch bis zu einem Maximum von 74 Vol.% erhöht wurde. Die Mikrostruktur der Kathoden wurde durch elektronenmikroskopische Aufnahmen charakterisiert (UAP 3.1), wohingegen die elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten durch Polarisations- und Impedanzmessungen bestimmt wurden (UAP 3.4). Die Kathoden zeigten eine hohe Vergleichbarkeit der Kathodenausnutzung unabhängig von der Zusammensetzung bei niedrigen Flächenbeladungen, eine Beobachtung, die durch Konzepte der Theorie poröser Elektroden erklärt werden konnte. Basierend auf dieser Beobachtung konnten Kathoden mit steigender Flächenbeladung (Elektrodendicke) gefertigt werden, und eine deutliche Erhöhung der erreichbaren Flächenkapazitäten um einen Faktor von ≈4 im Rahmen der Studie realisiert werden. Nichtsdestotrotz wurde auch ein negativer Einfluss der erhöhten Flächenbeladung auf die Ratenfähigkeit der Festkörperbatteriehalbzellen nachgewiesen (UAP 3.4). Die zugehörige Arbeit konnte im Journal *EES Batteries* publiziert werden.[1]

Mit dem Ziel Kathoden mit einer aussichtsreichen Zusammensetzung weiter zu optimieren, wurde eine Parameterstudie der Komposit-Herstellung in einer Frequenzmühle durchgeführt (UAP 2.3). Es zeigte sich erneut durch Charakterisierung mittels Elektronenmikroskopie, und unter Nutzung von Partikelgrößenanalyse, dass in der vorherigen Arbeit die Partikelgröße des Festelektrolyt limitierend für die Homogenität der Mikrostruktur war (UAP 3.1). Durch Erhöhung des Energieübertrags im Mischvorgang konnten höhere Kathodenausnutzungen erzielt werden, getrieben durch höhere Homogenität aufgrund angepasster Partikelgrößen (UAP 3.4).

Eine Untersuchung des Einflusses des externen Drucks, während der Zyklisierung zeigte, dass Li_2FeS_2 basierte Festkörperbatterien auch bei Drücken von 10 MPa noch operativ sind, allerdings auf Kosten der erreichbaren Kapazitäten (UAP 3.4). Die Ursache dieser Kapazitätsabnahme liegt in einer signifikanten Zunahme des internen Zellwiderstands, nachgewiesen durch Auswertung der Zellimpedanz.

Abschließend konnte eine anwendungsorientierte Abschlussevaluation aller untersuchten Kathoden, variiert durch ihren Anteil an Aktivmaterial, ihre Dicke oder durch Prozessierung, anhand von gravimetrischen Energie- und Leistungsdichten durchgeführt werden (AP 4). Diese zeigt das große Optimierungspotential von Li_2FeS_2 besonders gemessen an dem frühen Zeitpunkt in der Erforschung des Materials.

4.) Wesentliche Ergebnisse des Projekts

Bernges, T; Ketter, L.; Helm, B.; Kraft, M.A.; See, K.A.; Zeier, W.G. Transport characterization of solid-state Li_2FeS_2 cathodes from porous electrode theory perspective, EES Batteries 2025, 1, 172-184.

II. Eingehende Darstellung

Detaillierte Ergebnisdarstellung des Teilvorhabens im Berichtszeitraum

1.1 AP 1: Bereitstellung der Materialien und Vergleichbarkeit

Arbeitspaket AP 1 behandelt die Darstellung des Aktivmaterials Li_2FeS_2, inklusive der Evaluation möglicher Substitutionen, und des Festelektrolyten $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$. Weiterhin beinhaltet das Arbeitspaket die Qualitätskontrolle der hergestellten Materialien.

UAP 1.1: Bereitstellung der möglichen KAR-CAM und deren Substitution

Im Rahmen des Unterarbeitspakets 1.1 wurde das zu untersuchende Kationen-Anionen-RedOx Kathodenaktivmaterial (KAR-CAM) Li_2FeS_2 mittels klassischer Festkörpersynthese hergestellt. Die Qualitätskontrolle wurde mittels Röntgendiffraktion durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Unterarbeitspaket 3.1 zu finden. Im Projektverlauf wurde des KAR-CAM an den Projektpartner Justus-Liebig-Universität Gießen (JLU) verteilt. Substitutionsversuche wurden im Projektverlauf entgegen der Teilvorhabensbeschreibung nicht unternommen, da der Optimierung von Festkörperbatteriehalbzellen unter Nutzung von Li_2FeS_2 höhere Priorität zugesprochen wurde. Diese Priorisierung erfolgte auch unter Beachtung erster Substitutionsversuche in der Literatur, beispielsweise $LiNaFeS_2$(1) und $Li_2FeS_{2-x}Se_x$(2), welche negative Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit von Li-Ionen Batterien mit organischem Lösungsmittel zeigen.

UAP 1.2: Bereitstellung der Festelektrolyte

Zusammen mit den Projektpartnern der Justus-Liebig-Universität Gießen (JLU) und der Humboldt-Universität zu Berlin (HUB) wurde im Rahmen der KickOff-Veranstaltung entschieden, dass der Festelektrolyt $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ (LPSCl1.5) an Stelle der im Teilvorhaben vorgeschlagenen Elektrolyte Li_6PS_5Cl (LPSCl) und Li_3InCl_6 über den Projektverlauf genutzt wird. Diese Entscheidung wurde auf Basis der höheren Leitfähigkeiten im Vergleich zu Li_6PS_5Cl und höheren Kompatibilität im Vergleich zu Li_3InCl_6 getroffen. Die Darstellung von LPSCl1.5 erfolgte mittels klassischer Festkörpersynthese und die Qualitätskontrolle wurde mit Hilfe von Röntgendiffraktion (Phasenreinheit) und Impedanzspektroskopie (ionische Leitfähigkeit) durchgeführt. Über den gesamten Projektverlauf wurden die Projektpartner auf Anfrage mit Festelektrolyt versorgt (≈10 g jährlich pro Projektpartner). Eine Übersicht über die Qualitätskontrollen findet sich im Abschnitt UAP 3.1.

UAP 1.3: Vergleichbarkeit aller Materialien

Ein Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen KAR-CAM, welche von den Projektpartnern untersucht wurden, fand im Rahmen der halbjährlichen Projektmeetings statt. Weiterhin wurde

der Austausch über monatliche digitale Meetings auf Arbeitsebene gestärkt. Eine Berechnung der gravimetrischen Energie- und Leistungsdichten (exkludierend das Gehäusegewicht, siehe UAP 4.1) ermöglicht einen abschließenden Vergleich aller KAR-CAM Systeme im Projekt.

Meilensteine

Nach 3 Monaten sollte ausreichend Festelektrolyt und KAR-CAM dargestellt sein, um ihn auf Anfrage an die Projektpartner HUB und JLU zu verteilen. Der Meilenstein wurde erreicht und alle Projektpartner kontinuierlich auf Anfrage mit Festelektrolyt versorgt.

1.2 AP 2: Zellbau und Zellperformance der Feststoffbatterien

Das Arbeitspaket 2 hatte den Fokus auf der Untersuchung von Feststoffbatteriehalbzellen mit den in AP 1 hergestellten Materialien. Diese Untersuchungen behandeln auch die Einflüsse von Faktoren wie Komposition, Prozessierung und Eigenschaften der Kathode. Weiterhin wurden externe Einflüsse wie beispielsweise der angelegte Druck untersucht.

UAP 2.1: Feststoffbatterien auf Basis von Li_2FeS_2

Im Rahmen des Unterarbeitspakets 2.1 sollteen verschiedene Einflussfaktoren auf die Leistungsfähigkeit der Festkörperbatteriehalbzellen untersucht werden. Im ersten Abschnitt des Projektes wurde der Einfluss der Kathodenzusammensetzung, d.h. der Volumenanteile KAR-CAM und Festelektrolyt, fokussiert. Eine detaillierte Übersicht des Einflusses auf die Mikrostruktur ist in UAP 3.1 diskutiert, wohingegen der Einfluss auf die partiellen Leitfähigkeiten und das elektrochemische Verhalten in UAP 3.4 diskutiert wird. Aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit von Li_2FeS_2 wurde auf die Untersuchung von Leitadditiven verzichtet, da diese nicht für den erfolgreichen Betrieb der Halbzellen notwendig sind. Aufbauend auf dieser Studie wurde im folgenden Abschnitt eine Untersuchung der Kathodenprozessierung vorgenommen. Hierbei wurde die Frequenz während des Mischvorgangs von KAR-CAM und Festelektrolyt variiert, sowie der Festelektrolyt gegen eine kommerzielle Alternative ausgetauscht. Der Einfluss der Prozessierung auf die entstehenden Mikrostrukturen (mittels Kombination aus Rasterelektronenmikroskopie und energie-dispersiver Röntgenspektroskopie), und auf die Partikelgrößenverteilung der Einzelkomponenten wird in UAP 3.1 diskutiert. Der Erfolg der jeweiligen Prozessroute wurde anhand von Ratenexperimenten quantifiziert (UAP 3.4). Parallel wurde auch der Einfluss des angelegten, externen Druckes („stack pressure“) auf das elektrochemische Verhalten der Festkörperbatteriehalbzellen untersucht (UAP 3.4).

UAP 2.3: Optimierung der aussichtsreichsten Kombinationen

Auf Basis der in UAP 3.1 und 3.4 durchgeführten Experimente wurde die optimale Zusammensetzung zum Erreichen hoher Energiedichten festgelegt (Vergleich in UAP 4.1).

Weiterhin wurde eine weitere Optimierung der Kathoden mit dieser Zusammensetzung durch eine Parameterstudie der Prozessierung (UAP 3.4) durchgeführt.

Meilensteine

Nach 12 Monaten sollten Li_2FeS_2 basierte Festkörperbatteriehalbzellen gebaut worden sein, welche nach 50 Zyklen eine Restkapazität von 70% erreichen. Nach 24 Monaten mussten Festkörperbatteriehalbzellen unter Nutzung von Li_2FeS_2 150 Zyklen erreichen Weiterhin soll die Bedingung von 70% Restkapazität nach 50 Zyklen bei einer Rate von 0.1C weiterhin gegeben sein. Nach 36 Monaten sollen Festkörperbatteriehalbzellen bei einer Rate von 0.5 C eine Restkapazität von 80% nach 100 Zyklen aufweisen, während sie insgesamt 150 Zyklen erreichen. Elektrochemische Daten, welche das Erreichen der oben genannten Meilensteine aufzeigen, sind im Analyse Querschnittsarbeitspaket 3 (UAP 3.4) zu finden.

1.3 AP 3: Querschnittsarbeitspaket Analytik

Das Querschnitts-Arbeitspaket 3 befasst sich mit der Analytik der in AP 1 und AP 2 generierten Daten. Hierbei liegt ein Fokus auf der strukturellen und chemischen Analytik, beispielsweise zur Bestimmung der Reinheit der Einzelkomponenten, sowie der elektrochemischen Charakterisierung der Festkörperbatteriehalbzellen.

UAP 3.1: Strukturelle und chemische Analytik

Qualitätsanalyse der Einzelkomponenten

Im Rahmen von „KAROFEST“ wurden sowohl das KAR-CAM Aktivmaterial Li_2FeS_2 (LFS), als auch der Festelektrolyt $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ (LPSCl1.5), welcher an alle Projektpartner verteilt wurde, hergestellt. Die Untersuchung der Phasenreinheit wurde durch Röntgendiffraktion und anschließende Rietveld-Verfeinerungen realisiert. Beide Synthesen fanden mittels klassischer Festkörpersynthesen in Quarzampullen unter Ausschluss von H_2O/O_2 statt. Li_2FeS_2 wurde bei 773 K für 5 Tage hergestellt, während LPSCl1.5 in zwei Schritten, je 723 K für 3 Tage, hergestellt wurde. Das Röntgendiffraktogramm von LFS lässt sich im Großteil mit der gewünschten Phase in Raumgruppe $P\bar{3}m1$ beschreiben (Abbildung 1a) und die Gitterparameter $a = b = 3.9135$ Å und $c = 6.3019$ Å stimmen mit Literaturergebnissen überein.(3) Dies zeigt einen Erfolg der Synthese, allerdings sind Restreflexe welche den Nebenphasen Fe und Li_2S zuzuordnen sind entdeckt worden (insgesamt ≈3 Gew.%). Diese Verunreinigungen konnten auch durch Syntheseoptimierung nicht vermieden werden. Um einem Einfluss auf die Ergebnisse entgegenzuwirken, wurde sich dafür entschieden eine große Charge Li_2FeS_2 zu Projektbeginn herzustellen, und diese über den Gesamtverlauf des Projektes zu nutzen.

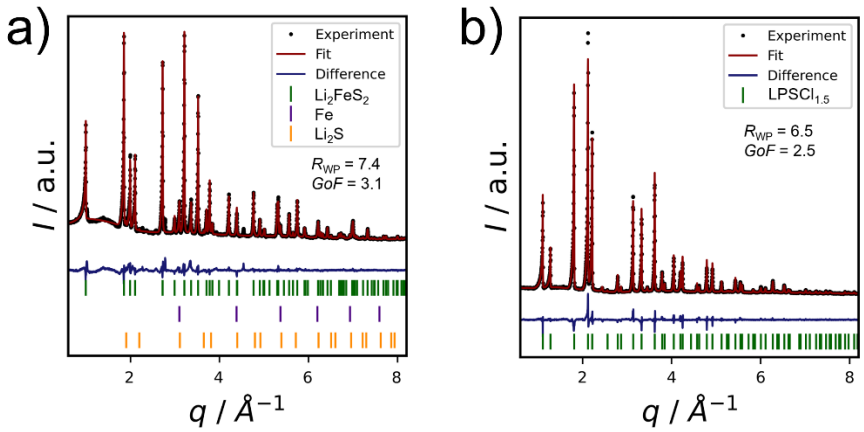

Abbildung 1. a) Röntgendiffraktogramm und Verfeinerungsergebnis von Li_2FeS_2 und b) $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ (LPSCl1.5) gemessen mit Mo $K\alpha_1$ Strahlung. Die Ergebnisse zeigen leichte Verunreinigung mit elementarem Eisen und Li_2S im Falle von Li_2FeS_2 und ein hohes Maß an Phasenreinheit des Festelektrolyten $LPSCl_{1.5}$.

Das Röntgendiffraktogramm von LPSCl1.5 lässt sich mit der gewünschten Phase in Raumgruppe $F\bar{4}3m$ beschreiben und der Gitterparameter $a = b = c = 9.8108$ Å stimmt mit Literaturwerten überein,(4) sodass ein Erfolg der Synthese und ein hohes Maß an Phasenreinheit festgestellt werden konnte. Im Falle von LPSCl1.5 wurde weiterhin Impedanzspektroskopie zur Qualitätskontrolle herangezogen.

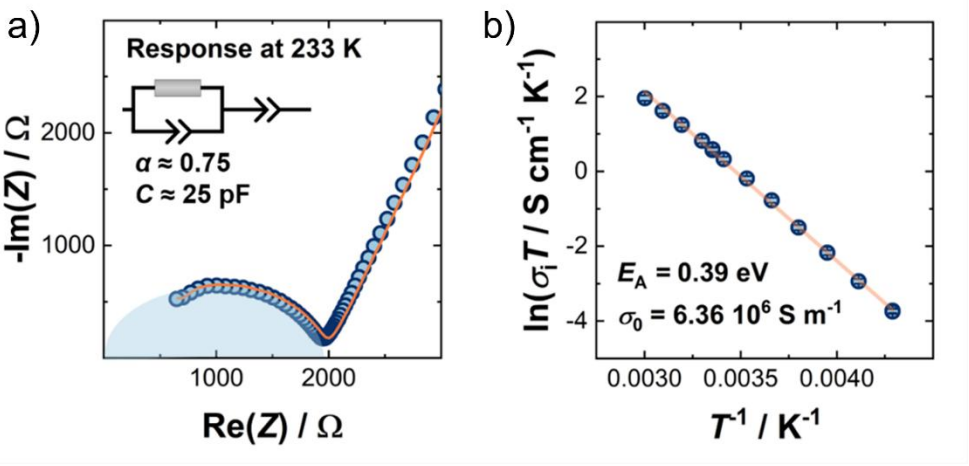

Abbildung 2. a) Impedanzantwort von $LPSCl_{1.5}$ bei 233 K. Die Antwort kann mit Hilfe des dargestellten Ersatzschaltbildes angepasst werden. b) Das Arrhenius-Verhalten von $LPSCl_{1.5}$.

Die resultierende Impedanz (Abbildung 2a) lässt sich mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes bestehend aus einem parallelen Widerstand mit konstantem Phasenelement (CPE) und eines in Reihe geschalteten CPE beschreiben. Der Widerstand lässt sich der Kornleitfähigkeit von LPSCl1.5 anhand der Kapazität des Prozesses (25 pF) zuordnen. Die aus dem Widerstand bei Raumtemperatur bestimmte ionische Leitfähigkeit beläuft sich auf 6 $mS \cdot cm^{-1}$ und genügt somit den Qualitätsanforderungen, die im Rahmen des Projekts an das Material gestellt wurden. Das Arrhenius-Verhalten, welches durch Auswertung von temperaturabhängigen Messungen bestimmt wurde, offenbart eine Aktivierungsenergie von 0.39 eV (Abbildung 2 b).

Diese ist in Übereinstimmung mit Literaturwerten(4) und bestätigt somit zusätzlich zur Untersuchung der Phasenreinheit den Erfolg der Festelektrolytsynthese. Während die dargelegten Daten exemplarisch sind, sind Untersuchungen mittels Röntgendiffraktion und Impedanzspektroskopie des Festelektrolyten nach jeder Synthese, vor Verteilung an die Projektpartner, durchgeführt worden.

Untersuchung der Kathoden-Mikrostruktur und Partikelgrößenverteilung

Um die Kathoden im Hinblick auf ihre Mikrostruktur zu untersuchen und mögliche Korrelationen mit der elektrochemischen Leistung festzustellen wurden Oberflächen von gepressten Kathoden-Kompositen mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Zunächst wurden Komposite untersucht, welche bei einer Frequenz von 15 Hz für 5 Minuten (im Folgenden: Standardprozessierung SP) in einer Frequenzmühle gemischt wurden. Dies entspricht der Mischungsroutine die bei der Studie des Einflusses der Komposit-Zusammensetzung (Variation der KAR-CAM und Festelektrolyt Anteile) verwendet wurde.

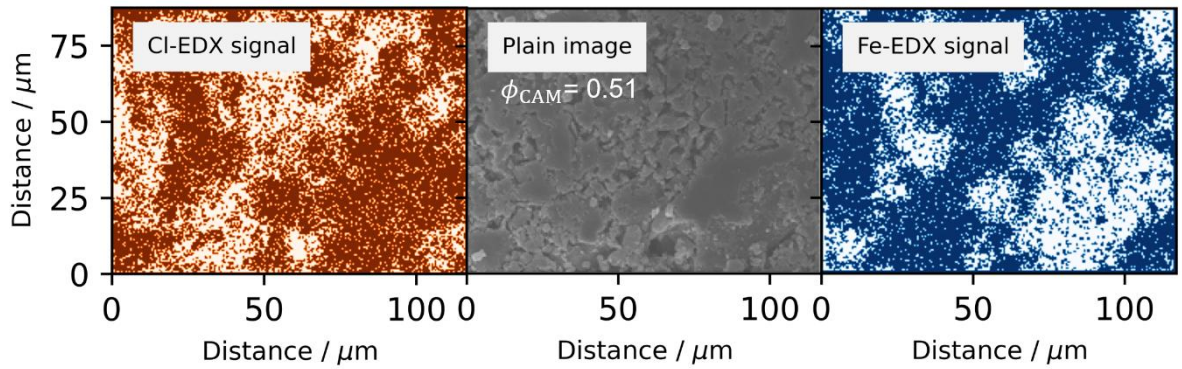

Abbildung 3. Mikrostrukturanalyse eines Komposits mit 51 Vol.% KAR-CAM nach Standardprozessierung (15 Hz für 5 Minuten in einer Frequenzmühle). links) Cl-Signal (identifiziert Festelektrolyt $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$) gemessen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), mitte) die zugehörige elektronenmikroskopische Aufnahme („plain image“) und rechts) das EDX Signal von Fe (identifiziert KAR-CAM Li_2FeS_2).

Eine exemplarische Mikrostruktur bei einem Anteil von 51 Vol.% des KAR-CAM ist in Abbildung 3 dargestellt. In der elektronenmikroskopischen Aufnahme („plain image“, mitte) sind zwei Partikelmorphologe klar zu unterscheiden: Bereiche in dem viele kleinere Partikel in der Größenordnung ≈5 µm und Bereiche in dem verhältnismäßig deutlich größere Einzelpartikel vorliegen. Energiedispersive Röntgenspektroskopie wurde genutzt, um diese Areale den Einzelkomponenten zuzuordnen. Es zeigt sich, dass die großen Einzelpartikel vom Festelektrolyten LPSCl1.5 stammen (identifiziert am Cl-Signal, links), wohingegen die Ansammlungen kleiner Partikel dem Aktivmaterial Li_2FeS_2 zuzuordnen sind (identifiziert am Fe-Signal, rechts). Auf Basis dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die erheblich größeren Festelektrolytpartikel verhindern, dass sich homogene Mikrostrukturen bilden, da

sich die kleineren Aktivmaterialpartikel um die größeren Elektrolytpartikel sammeln („clustern“). Dies sorgt für ein inhomogenes Bild der Mikrostruktur, selbst auf der betrachteten Größenskale von 100x100 µm. Unabhängig durchgeführte Untersuchungen der Partikelgrößenverteilung von LPSCl1.5 durch den Projektpartner JLU, kombiniert mit Messungen der Partikelgrößenverteilung von LFS, bestätigen diese Hypothese. Während der Projektpartner JLU eine Partikelgrößenverteilung mit einem D_{50} ≈ 17 µm für LPSCl1.5 nachweisen kann, konnte gezeigt werden, dass der entsprechende Wert von LFS deutlich niedriger ist mit D_{50} ≈ 7 µm (Abbildung 4).

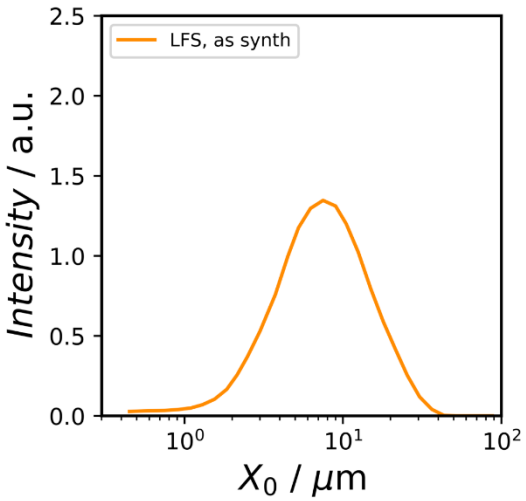

Abbildung 4. Messung der Partikelgrößenverteilung von Li_2FeS_2 nach Synthese und Handmahlen im Achatmörser.

Damit bestätigen die Partikelgrößenverteilung die Anhand von SEM/EDX erarbeitete Hypothese, dass die Größe des Festelektrolyten limitierend in der Erreichung von homogeneren Mikrostrukturen ist. Auf Basis von Literaturergebnissen ist davon auszugehen, dass eine Angleichung der Partikelgrößenverteilung zu einer Optimierung der Halbzellen-Leistungsfähigkeit führen kann.(5) Daher wurde basierend auf den vorliegenden Ergebnissen eine Untersuchung der Prozessierung, mit dem Ziel höherer Homogenität, durchgeführt.

Die Studie wurde mit zwei Ansätzen durchgeführt. Zum einen wurde die Frequenz beim Mischvorgang von LPSCl1.5 und LFS in der Frequenzmühle deutlich erhöht, von zuvor 15 Hz auf 45 Hz. Dies sorgt für einen erwartbar signifikant höheren Energieeintrag. Zum anderen wurde LPSCl1.5 gegen einen kommerziellen Argyrodit Li_6PS_5Cl (LPSCl, Hersteller POSCO) ausgetauscht, welcher mit einer Größe von 1 µm signifikant kleiner als der zuvor verwendete selbsthergestellte Festelektrolyt ist. Unter Verwendung dieses Elektrolyten wurden Frequenzen von 15 Hz, 30 Hz und 45 Hz untersucht. Weiterhin wurden Halbzellen untersucht, bei denen LPSCl1.5, beziehungsweise LPSCl1.5 und das KAR-CAM, bei 45 Hz vorprozessiert und danach bei 15 Hz gemischt wurden. In allen Experimenten wurde die Dauer des

Mischungsvorgangs von 5 Minuten auf 10 Minuten erhöht und Kathoden mit einem Volumenanteil von 61% KAR-CAM untersucht. Eine Übersicht über die Studie ist in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2 Übersicht der Parameter, welche in der Studie der Prozessierung verwendet wurden sind.

Elektrolyt	Frequenz / Hz	Dauer / Minuten	Elektrolyt	Frequenz / Hz	Dauer / Minuten
LPSCl1.5 ≈ 17 µm ≈ 6 $mS \cdot cm^{-1}$	15	5	LPSCl ≈ 1 µm ≈ 1 $mS \cdot cm^{-1}$	15	10
	15	10		30	10
	45	10		45	10
	45 Hz (LPSCl1.5), dann 15 Hz zusammen	10			
	je 45 Hz (LPSCl1.5, KAR-CAM), dann 15 Hz zusammen	10			

Die durch die Veränderung der Prozessierung entstanden Mikrostrukturen wurden erneut mit Hilfe von SEM und EDX analysiert. Zunächst soll der Einfluss eines höher energetischen Mischungsverfahrens mit 45 Hz auf die Ausgangsmaterialkombination LPSCl1.5 und LFS betrachtet werden (Abbildung 5).

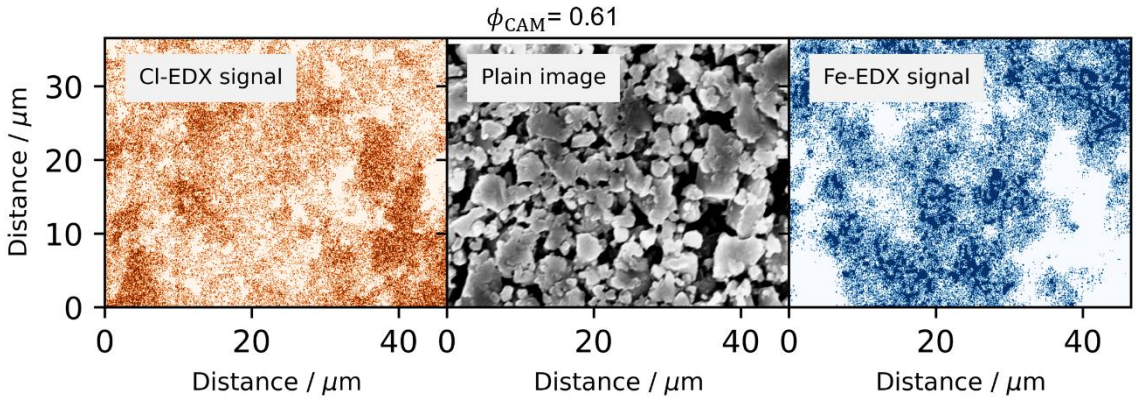

Abbildung 5. Mikrostrukturanalyse eines Komposits mit 61 Vol.% KAR-CAM nach Prozessierung bei 45 Hz für 10 Minuten. links) Cl-Signal ($Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$) gemessen mittels EDX, mitte) die zugehörige elektronenmikroskopische Aufnahme („plain image“) und rechts) das EDX Signal von Fe (Li_2FeS_2).

Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt eine deutlich homogenere Partikelgrößen-verteilung im entstandenen Komposit, welche keine Zuordnung der Einzelkomponenten anhand ihrer Größe (im vgl. zu Abbildung 3) zulässt. Dies deutet darauf hin, dass vor allem deutlich größere LPSCl1.5 Partikel (zuvor D_{50} ≈ 17 µm) verkleinert wurden. Diese Annahme wird durch die Analyse der EDX-Signale bestätigt, welche Festelektrolytpartikel im Bereich <10 µm zeigt. Die Partikelgröße von LFS scheint sich qualitativ nicht zu der vorherigen Größe von D_{50} ≈ 7 µm geändert zu haben. Während Abbildung 5 visuell weiter inhomogen wirkt, ist zu beachten, dass die betrachtete Größenskala 50x50 µm ist, was eine deutliche Erhöhung der Homogenität im Vergleich zu vorherigen Aufnahmen auf der Skala 100x100 µm darstellt. Damit kann festgehalten werden, dass höherer Energieeintrag zu einer Verbesserung der Mikrostruktur geführt hat, voraussichtlich getrieben durch eine Verkleinerung der Festelektrolytpartikel. Um diese Hypothese zu bestätigen und Veränderungen der Partikelgrößen der Einzelkomponenten zu quantifizieren, wurde die Partikelgrößenverteilung beider Komponenten nach Durchlaufen der 45 Hz Mischungsroutine untersucht.

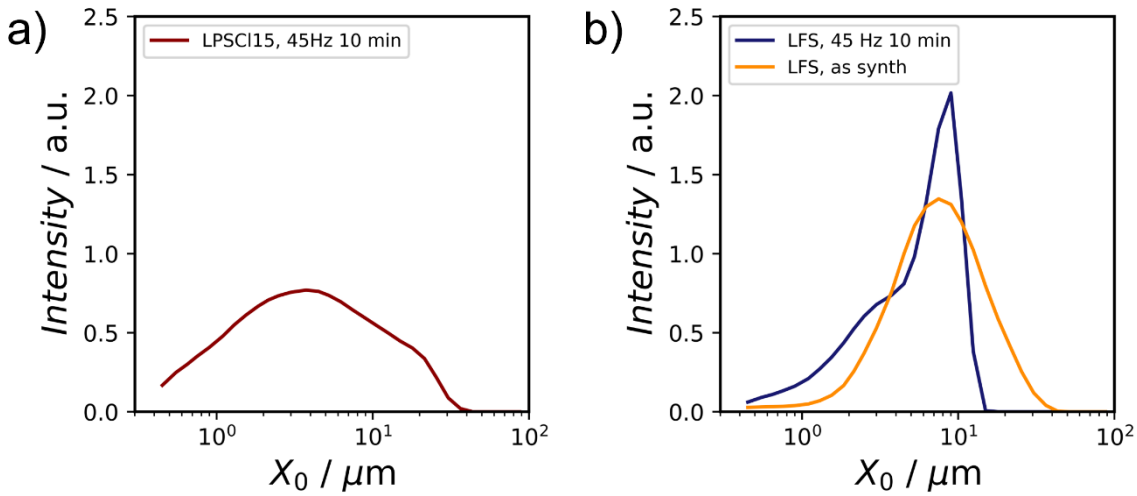

Abbildung 6. Partikelgrößenverteilung von a) $LPSCl_{1.5}$ nach Prozessierung mit 45 Hz und b) von LFS vor („as synth“) und nach der Prozessierung.

Die Partikelgrößenverteilungen bestätigen die auf Basis der SEM/EDX Aufnahmen entwickelte Hypothese und zeigen eine deutliche Verringerung der Partikelgrößen von LPSCl1.5 auf einen Wert von $D_{50} \approx 3$ µm (Abbildung 6a). Die ursprüngliche Partikelgrößenverteilung ergab einen Wert von $D_{50} \approx 17$ µm, gemessen vom Projektpartner JLU. Während dies eine deutliche Verbesserung mit dem Ziel von Kathoden mit homogenen Strukturen im <20 µm Größenbereich darstellt, ist festzustellen, dass die Verteilung sehr breit ist. Dies kann dazu führen, dass Inhomogenitäten im Gesamtbild der Kathode weiter vorliegen, z. B. in Bereichen in denen besonders große Festelektrolytpartikel vorliegen. Äquivalente Untersuchungen für LFS bestätigen erneut die Erkenntnisse aus der SEM/EDX Studie und zeigen keine signifikante Veränderung der mittleren Größe mit $D_{50} \approx 5$ µm (zuvor 7 µm, Abbildung 6b). Nichtsdestotrotz konnte die Partikelgrößenverteilung verengt werden, sodass nach Prozessierung bei 45 Hz im Mittel weniger signifikant größere Partikel vorliegen, was zu einer Verbesserung der Homogenität der Mikrostrukturen beitragen kann. Im Zwischenfazit haben diese Ergebnisse angeregt, vorprozessierte Einzelkomponenten (nach 45 Hz Routine) in Halbzellen nach Mischung bei 15 Hz zu untersuchen, um potentielle positive Effekte der Partikelgrößenänderungen besser zu sondieren (siehe UAP 3.4).

Um den Einfluss der Elektrolyt-Partikelgröße weiter zu studieren, wurden Kathoden unter Nutzung LPSCl mit einer definierten Partikelgröße von ≈1 µm nach Mischung mit LFS bei verschiedenen Frequenzen untersucht.

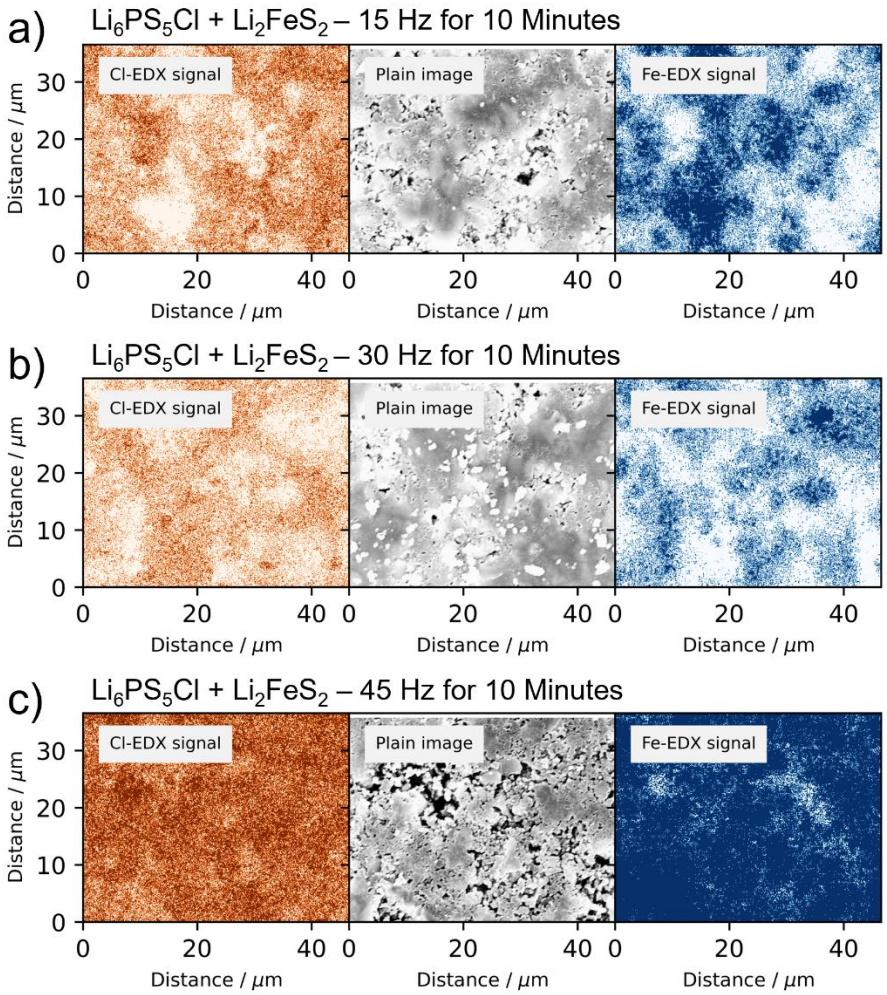

Abbildung 7. SEM („plain image“, mitte) und EDX (Cl-Signal zur Identifizierung von LPSCl, links; Fe Signal zur Identifizierung von LFS, rechts) Untersuchung der Mikrostrukturen unter Verwendung von LPSCl und Mischungsfrequenzen von a) 15 Hz, b) 30 Hz und c) 45 Hz.

Die Ergebnisse der SEM/EDX-Untersuchung zeigen eine Mikrostruktur-Homogenität vergleichbar zu der unter Nutzung von LPSCl1.5 und 45 Hz (Abbildung 5), unter Verwendung von LPSCl und Frequenzen von 15 Hz und 30 Hz (Abbildung 7a,b). Dies ist im Einklang mit der Hypothese, dass die Komponente mit größeren Partikeln limitierend für die Homogenität ist. Aufgrund der geringen Größe der LPSCl-Partikel von 1 µm, ist für diesen Fall LFS mit einem D_{50} ≈ 7 µm limitierend. Mischungen bei 45 Hz ergeben die visuell homogensten Mikrostrukturen, welche im Rahmen der Prozessierung-Studie erzielt wurden (Abbildung 7c). Diese weitere Erhöhung kann mit der Verengung der Partikelgrößenverteilung, beziehungsweise der Reduzierung des Anteils großer Partikel von LFS nach Prozessierung bei 45 Hz erklärt werden (Abbildung 6b). Basierend auf diesen Ergebnissen und den vorangegangenen Ergebnissen für LPSCl1.5 führt somit in beiden Fällen eine Erhöhung der Frequenz auf 45 Hz zu einer Verbesserung der Mikrostruktur der Komposite. Es ist im Rahmen der elektrochemischen Charakterisierung (UAP 3.4) zu evaluieren, ob diese auch zu einer

signifikanten Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Festkörperbatteriehalbzellen führt. Um mögliche Einflüsse der Prozessierung bei 45 Hz auf die Einzelkomponenten zu untersuchen, wurden Halbzellen mit vorprozessierten Festelektrolyte und Festelektrolyte-KAR-CAM Kompositen untersucht. Für diese Halbzellen liegen keine SEM/EDX Aufnahmen vor.

UAP 3.4: Elektrochemische Charakterisierung

Ein Großteil der erzielten Ergebnisse im Projektzeitraum bezieht sich auf das UAP 3.4. Die Ergebnisse werden im Folgenden weiter untergliedert dargestellt, startend von der Bestimmung der ionischen und elektronischen Teilleitfähigkeiten von Kathoden mit verschiedenen KAR-CAM-Anteile gemischt bei 15 Hz für 5 Minuten, ihrer Langzeitstabilität sowie Ratenfähigkeit, gefolgt von den Ergebnissen der Studie der Prozessierung. Abschließend wird eine Evaluation des Einflusses des angelegten Druckes („stack pressure“) dargelegt.

Transportcharakterisierung von Kathoden-Kompositen

Im Rahmen der Studie der Kathoden-Komposition, mit dem Ziel die aussichtsreichste Kathoden-Zusammensetzung festzulegen, wurden Messungen der elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten durchgeführt. Die elektronische Leitfähigkeit wurde mittels DC-Polarisation zwischen Stahlelektroden (ionisch blockierend) gemessen, wohingegen ein elektronisch blockierender Aufbau (Festelektrolyt und In/LiIn beidseitig) zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit genutzt wurde. Die Ergebnisse für einen Kompositen mit 51 Vol.% KAR-CAM-Anteil sind exemplarisch in Abbildung 8a abgebildet. Der lineare Verlauf der sogenannten *U-I* Kennlinie erlaubt die Bestimmung des ionischen beziehungsweise elektronischen Widerstandes gemäß des Ohm’schen Gesetzes. Aus diesen und den geometrischen Informationen der Probe konnten im Anschluss die entsprechenden Teilleitfähigkeit bestimmt werden.

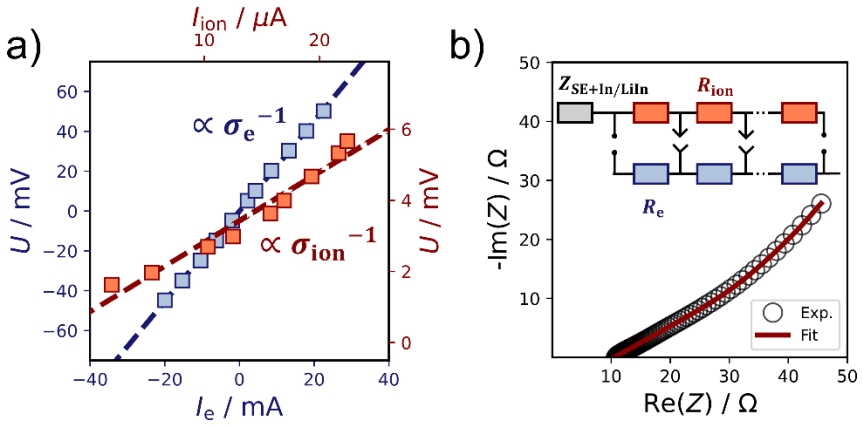

Abbildung 8. a) U-I Kennlinien als Resultat einer DC-Polarisationsmessung an einem Komposit mit 51 Vol.% KAR-CAM, die ionische Antwort ist in rot dargestellt, die elektronische in blau.

Zur Verifizierung der ionischen Teilleitfähigkeiten wurde weiterhin die Impedanz der Festkörperbatteriehalbzellen mit Hilfe eines Transmissionslinien-Modells evaluiert (exemplarisch für 51 Vol.% KAR-CAM in Abbildung 8b gezeigt). Eine zeitgleiche Bestimmung der elektronischen Teilleitfähigkeiten aus der Impedanz war aufgrund des, durch die DC-Polarisationsmessung bestätigten, sehr niedrigen Widerstände nicht möglich. Eine Übersicht der so bestimmten Leitfähigkeiten ist in Abbildung 9a gezeigt.

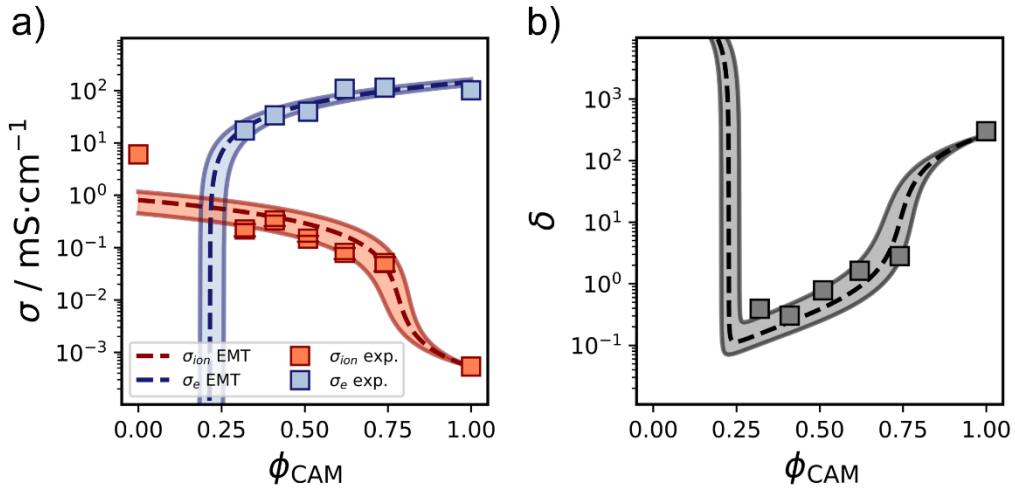

Abbildung 9. a) Ionische und elektronische Teilleitfähigkeiten als Funktion der Kathoden-Zusammensetzung. b) Der δ-Parameter entsprechender Halbzellen gemäß der Theorie poröser Elektroden. Gestrichelte Linien sind der besten Datenanpassung zuzuordnen, wohingegen durchgezogene Linien und Schattierungen den Unsicherheitsbereich beschreiben.

Es zeigt sich ein exponentieller Abfall der ionischen Leitfähigkeit von 6 mS·cm^{-1} (reiner Festelektrolyt) mit Erhöhung des Anteils an KAR-CAM. Ein gegenteiliger Verlauf zeigt sich für die elektronische Teilleitfähigkeit des Komposit, welche exponentiell mit Zunahme des KAR-CAM-Anteils bis zur Leitfähigkeit von reinem LFS (100 mS·cm^{-1}) steigt. Besonders die hohe elektronische Leitfähigkeit von LFS stellt einen Vorteil der Kathoden-Chemie dar, da ausreichend elektronische Leitfähigkeit auch ohne Zugabe von Leitadditiven (z. B. Leitkohlenstoffe) erreicht werden kann, welche etwaige Nebenreaktionen hervorrufen könnten. Der Verlauf der Teilleitfähigkeiten lässt sich gut mit einem Modell für den Transport in effektiven Medien beschreiben (EMT, gestrichelte Linien in Abbildung 9a). Im Rahmen des Projekts wurde das Modell von Wu und Kollegen(6) genutzt, welche den Zusammenhang zwischen der effektiven Leitfähigkeit des Komposit σ_{eff} mit den Leitfähigkeiten der Reinkomponenten σ_1 und σ_2 und ihrer Volumenanteile ϕ_1 und ϕ_2 in Verbindung setzt:

$$\frac{\sigma_{\mathrm{eff}}-\sigma_1}{k\cdot\sigma_{\mathrm{eff}}+\sigma_1}\phi_1+\frac{\sigma_{\mathrm{eff}}-\sigma_2}{k\cdot\sigma_{\mathrm{eff}}+\sigma_2}\phi_2=0. \qquad \text{Gl. 1}$$

Der Parameter k, welcher ein Maß für die Verbindung der Partikel der Einzelkomponenten empirisch beschreibt, wurde hierbei für die Datenanpassung frei gewählt.

Um die Erkenntnisse über den Transport als Funktion der Volumenanteile KAR-CAM mit späteren Leistungen der Festkörperbatteriehalbzellen in Verbindung zu setzen, wurde ein etabliertes Modell für Li-Ionen Batterien, die Theorie poröser Elektroden, herangezogen. Diese wurde unter anderem von Newman und Kollegen(7,8) entwickelt, welche einen Parameter δ einführen, der ein Maß für inhomogene Reaktionen durch die Kathodendicke vorhersagt. In kurzer Zusammenfassung repräsentiert ein hoher Wert für δ große ortsabhängige Unterschiede (in Richtung der Dicke der Elektrode *L*) in der Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch zu langsamen Transport eines Ladungsträgers (Ionen oder Elektronen) auftreten. In schwacher Ausprägung führen diese zu einer niedrigeren Ausnutzung der Elektrode, wohingegen eine starke Ausprägung zu Reaktionsfronten an den Grenzflächen zum Elektrolyten beziehungsweise zum Stromleiter führen können. Ein niedriger Wert von δ beschreibt ein System, was nur durch die Kinetik der Reaktion an sich limitiert ist, aber nicht durch die Geschwindigkeit des Ladungsträgertransports. Der δ -Parameter inkludiert ebenfalls Effekte, welche durch eine Veränderung der Stromdichte i zu erwarten sind. Der Parameter berechnet sich gemäß:(7)

$$\delta = L \cdot |i| \cdot \frac{0.5 \cdot n_{\mathrm{e}} \cdot \mathrm{F}}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{\sigma_{\mathrm{e}}} + \frac{1}{\sigma_{\mathrm{ion}}}\right), \qquad \text{Gl. 2}$$

wobei n_{e} der Anzahl an Elektronen, welche in der Elektrodenreaktion ausgetauscht werden, entspricht, während σ_{e} und σ_{ion} die elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten repräsentieren. Newman gibt als Richtwert für eine homogene Elektrodenreaktion einen Wert von $\delta \leq 1$. Die δ-Parameter der im Folgenden diskutierten Halbzellen, basierend auf den Leitfähigkeiten in Abbildung 9a, sowie der Dicke (basierend auf 12 mg Massenbeladung) und angelegten Stromdichte (korrespondierend zu 0.1 C) der später untersuchten Halbzellen, ist in Abbildung 9b gezeigt. Es ist ein Anstieg des Parameters zwischen Volumenanteilen von 32 Vol.% und 74 Vol.% KAR-CAM zu erkennen. Nichtsdestotrotz befindet sich der Wert für alle Zusammensetzung im Bereich zwischen 0.3 und 2.3, sodass im Falle dieser Beladung und Rate keine starken Transportlimitierungen zu erwarten sind. Entsprechend ist eine ähnliche Leistungsfähigkeit der Festkörperbatteriehalbzellen zu erwarten, welche im Folgenden diskutiert werden.

Einfluss der Zusammensetzung auf die Leistungsfähigkeit der Festkörperbatteriehalbzellen

Um den Einfluss der Kathoden-Zusammensetzung auf die Leistungsfähigkeit zu prüfen, wurden zunächst Festkörperbatteriehalbzellen mit den verschiedenen Kompositen, LPSCl1.5 als Separator und In/LiIn als Anode, realisiert und für 50 Lade- und Entladezyklen untersucht. Die Kathoden verschiedener KAR-CAM-Anteile zeigen allgemein ein sehr ähnliches Lade-

Entladeverhalten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Li-Ionen Batterien (erster Zyklus bei 0.1C gezeigt in Abbildung 10a, exemplarisch für 32, 51 und 74 Vol.% KAR-CAM). Der Spannungsverlauf lässt sich in zwei Bereiche unterteilen, im Bereich <1.9 V wird beim Laden der Ausbau von Li^+ durch die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} kompensiert, wohingegen im Bereich >1.9 V eine formale Oxidation von S^{2-} zu $(S_2)^{2-}$ durch Dimerisierung stattfindet. Dieser Mechanismus wurde bereits in analogen Flüssigelektrolyt-Zellen(1) im Detail aufgeklärt, sodass die Übereinstimmung der Verläufe in den untersuchten Festkörperbatterien ausschlaggebend dafür war, eine Optimierung der Zellen einer weiteren Aufklärung der Prozesse vorzuziehen.

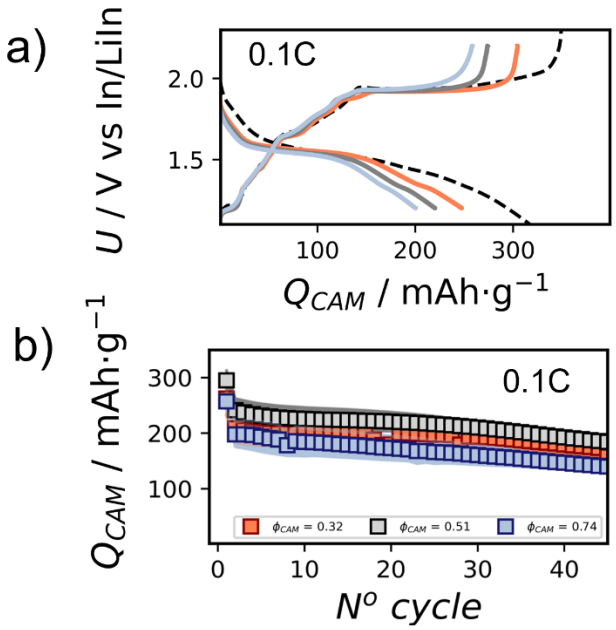

Abbildung 10. a) Lade- Entladeverhalten bei 0.1C von Halbzellen unter Nutzung von Kathoden mit 32 Vol.% (orange), 51 Vol.% (grau) und 74 Vol.% (blau) KAR-CAM im ersten Zyklus. Zum Vergleich sind Daten unter Nutzung von LFS in Li-Ionen Batterien mit flüssigem Elektrolyten (gestrichelte Linie) gezeigt. b) Die zu a) zugehörigen Kapazitätsrückgewinnungen über die ersten 50 Zyklen.

Im Einklang mit den Lade- und Entladekurven zeigt sich auch kein signifikanter Einfluss der Komposition auf die Kathodenausnutzung (Q_{CAM}) als Funktion der Zyklenzahl (Abbildung 10b). Insbesondere unter Anbetracht des frühen Zeitpunkts der Untersuchungen am Li_2FeS_2 System zeigen alle Festkörperbatteriezellen eine gute Kapazitätsrückgewinnung. Diese beläuft sich für Zellen mit 32 Vol.% KAR-CAM-Anteil auf 85% (gemittelte Coulomb Effizienz 99.5%), wohingegen Zellen mit höherem Aktivmaterialanteil niedrigere Rückgewinnungen von 73% aufweisen (74 Vol.% KAR-CAM, gemittelte Coulomb Effizienz 98.3%). In beiden Fällen bezieht sich die Kapazitätsrückgewinnung auf die spezifische Ladekapazität des zweiten Zyklus. Die dargestellten Ergebnisse zeigen damit, dass verschiedene Kompositionen von LPSCl1.5/LFS das Meilensteinkriterium von 70% Restkapazität nach 50 Zyklen erreicht haben (Meilenstein

nach 12 Monaten). Es wurden weitere Langzeitstudien über den Projektzeitraum hinweg durchgeführt, um ein Erreichen der weiteren Meilensteine zu prüfen.

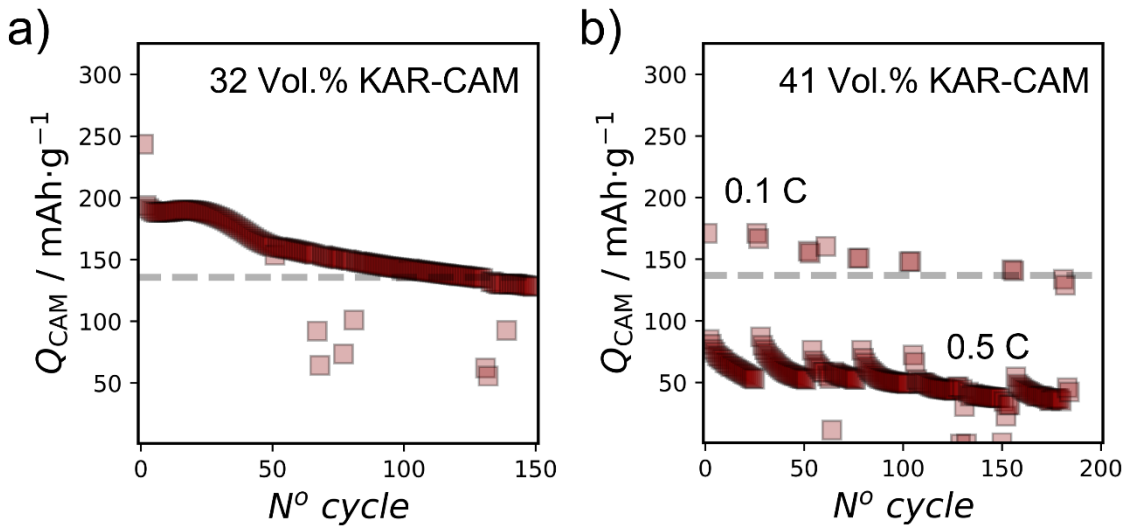

Abbildung 11. a) Langzeitstabilität einer Festkörperbatteriehalbzelle mit 32 Vol.% KAR-CAM und einer Lade-Entladerate von 0.1C. b) Langzeitstudie einer Halbzelle mit 41 Vol.%. Die Kapazitätsrückgewinnung wurde bei 0.1 C für je zwei Prüfzyklen überprüft, gefolgt von 25 Zyklen bei 0.5 C. Gebrochene Linien markieren jeweils eine Kapazitätsrückgewinnung von a) 70% und b) 80% (Meilensteinkriterien) bezogen auf den zweiten Ladezyklus.

Zunächst wurde die Langzeitstabilität mit Halbzellen getestet, welche Kathoden mit einen niedrigen KAR-CAM-Anteil von 32 Vol.% nutzen (Abbildung 11a). Diese Auswahl wurde aufgrund der zuvor festgestellten besseren Kapazitätsrückgewinnung bei niedrigen KAR-CAM-Anteilen getroffen. Es zeigt sich eine sehr vielversprechende Langzeitstabilität der Festkörperbatteriehalbzelle, welche nicht nur eine Zyklisierung über 150 Zyklen bei einer Rate von 0.1 C erlaubt, sondern auch bis zum 100. Zyklus eine Restkapazität von >70% aufweist. Dies übertrifft deutlich die Meilensteinkriterien, welche eine Gesamtzahl von 150 Zyklen mit einer Restkapazität von 70% nach 50 Zyklen (Meilenstein nach 24 Monaten) fordert. In der Festkörperbatteriehalbzelle, welche in Abbildung 11a gezeigt ist, beläuft sich die Restkapazität nach 50 Zyklen auf 85%.

Zur Überprüfung der Langzeitstabilität bei einer höheren Rate von 0.5 C wurden Festkörperbatteriehalbzellen mit einem KAR-CAM-Anteil von 41 Vol.% in der Kathode untersucht. Diese Auswahl wurde getroffen, da niedrige KAR-CAM-Anteile höhere Stabilitäten aufweisen, aber auch da die zuvor untersuchte Komposition von 32 Vol.% nah an der Perkolationsgrenze des elektronischen Transports liegt (siehe Abbildung 9a). Somit repräsentiert die Komposition von 41 Vol.% eine Kombination aus Vorteilen der Langzeitstabilität und eine „Absicherung“ gegen das potenzielle Erreichen des Perkolationsabbruchs durch leichte Variationen der lokalen Komposition. Die Festkörperbatteriehalbzelle zeigt eine hohe allgemeine Stabilität und erreicht 200 Zyklen (Abbildung 11b). Aufgrund des Aufbaus starker Überpotentiale in der Halbzelle bei

Zyklisierung mit 0.5 C wurden nach je 25 Zyklen zwei Prüfzyklen mit 0.1 C durchgeführt, um der Halbzelle ausreichend Zeit für eine (elektrochemische) Relaxation zu geben. Eine Alternative zu dieser Routine wäre eine dynamische Anpassung des Spannungsfensters gewesen, d.h. mit steigenden Überpotentialen auch den Spannungsbereich der Zyklisierung hochsetzen. Die Prüfzyklen zeigen eine hohe Langzeitstabilität der Festkörperbatteriehalbzelle bei Betrieb bei 0.5 C mit Restkapazitäten von 90%, 86% und 78% nach 50, 100 und 175 Zyklen. Damit ist eine klare Erfüllung der Meilensteinkriterien (Meilenstein nach 36 Monaten), welche eine Gesamtzahl von 150 Zyklen mit 80% Restkapazität nach 100 Zyklen fordern (Abbildung 11b zeigt 200 Zyklen mit 86% nach 100 Zyklen), gegeben. Im Anschluss soll der Einfluss der Zusammensetzung auf die erreichbaren Kapazitäten näher beleuchtet werden.

Um zu verstehen, warum sich die verschiedenen Zusammensetzungen des Komposit so ähnlich in Bezug auf ihre spezifische Kapazität verhalten (Abbildung 10), wird die initiale Kapazität (Mittelung Zyklus zwei bis fünf) als Funktion der Komposition und des in Abbildung 9b berechneten δ-Parameters betrachtet (Abbildung 12a).

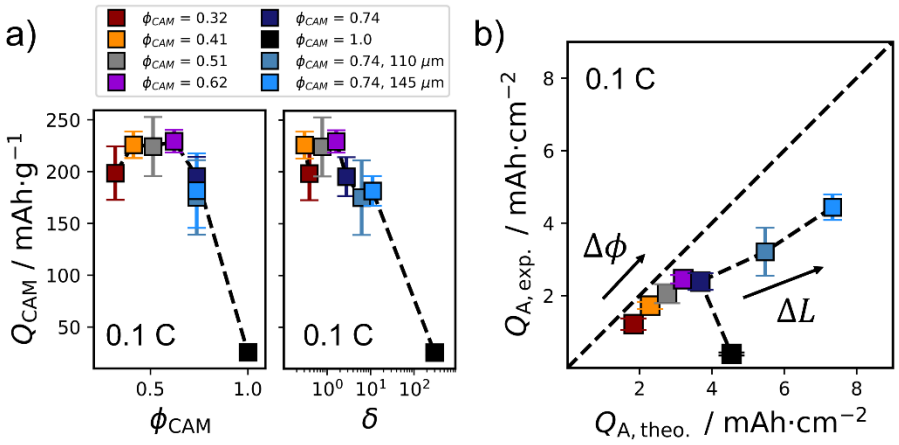

Abbildung 12. a, links) Initiale spezifische Kapazität als Funktion der Komposition und rechts) als Funktion des δ-Parameters. b) Erreichte initiale Flächenkapazität als Funktion der theoretischen Flächenkapazität.

Die Auftragung bestätigt die erste Beobachtung, dass keine starke Variation der spezifischen Kapazität als Funktion der Komposition im Bereich 32 Vol.% bis 74 Vol.% auftritt (Abbildung 12a links). Diese Beobachtung ist mit dem δ-Parameter zu erklären, welcher für alle Kompositionen im Bereich δ ≈ 1 liegt bei dem keine Transportlimitierungen in der Kathode auftreten sollten (Abbildung 12a rechts). Um diesen Zusammenhang zusätzlich zu testen, wurden Halbzellen mit 74 Vol.% KAR-CAM und gesteigerter Kathodendicke (durch Erhöhung der Kathodenbeladung von 12 mg auf 18 mg und 24 mg) hergestellt. Die Erhöhung der Kathodendicke führt zu einer Erhöhung des δ-Parameter der nun den Richtwert von δ ≈ 1 übersteigt. In Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Modells sind in diesen Halbzellen erste Erniedrigungen der spezifischen Kapazität zu beobachten (Abbildung 12a).

Nichtsdestotrotz können diese Ergebnisse über den Nutzen einer Erhöhung des Aktivmaterials täuschen, da nur die Kapazitätsausnutzung und nicht die Gesamtkapazität der Halbzellen betrachtet wird. Zieht man beispielsweise die Flächenkapazität (Kapazität pro Elektrodenfläche) heran, zeigt sich ein deutlicher Anstieg der erreichbaren Flächenkapazitäten, sowohl mit Erhöhung des KAR-CAM-Anteils, als auch im Falle von 74 Vol.% KAR-CAM, der Elektrodendicke (Abbildung 12b). Dies hat seinen Ursprung in der Erhöhung der Flächenbeladung um einen Faktor von ≈4 der durch eine gleichzeitige Erhöhung des KAR-CAM-Anteil und der KAR-CAM-Dicke erreicht wird, wohingegen die Kapazitätsausnutzung nur um circa 25% sinkt. Diese Studie zeigt damit, dass Festkörperbatteriehalbzellen unter Nutzung von LFS nicht nur bei niedrigen Flächenbeladungen operativ sind, sondern auch erste Potentiale vorhanden sind, um die Gesamtkapazitäten in realistische Größenbereiche für eine Anwendung zu bringen.

Während eine Erhöhung des KAR-CAM-Anteils und der Elektrodendicke sich damit positiv auf erreichbare Flächenkapazitäten auswirken können, bleibt die Ratenfähigkeit der verschiedenen Zusammensetzungen (und Dicken) bisher ungeklärt. Zur Untersuchung dieser wurden im Folgenden an ausgewählten Kompositionen inkrementell steigende Stromdichten für das Laden und Entladen verwendet, startend bei einer Stromdichte, welche 0.1 C entspricht, gefolgt von 0.6, 1.3, 2.5 und 5.1 mA·cm^{-2} (je fünf Zyklen pro Stromdichte).

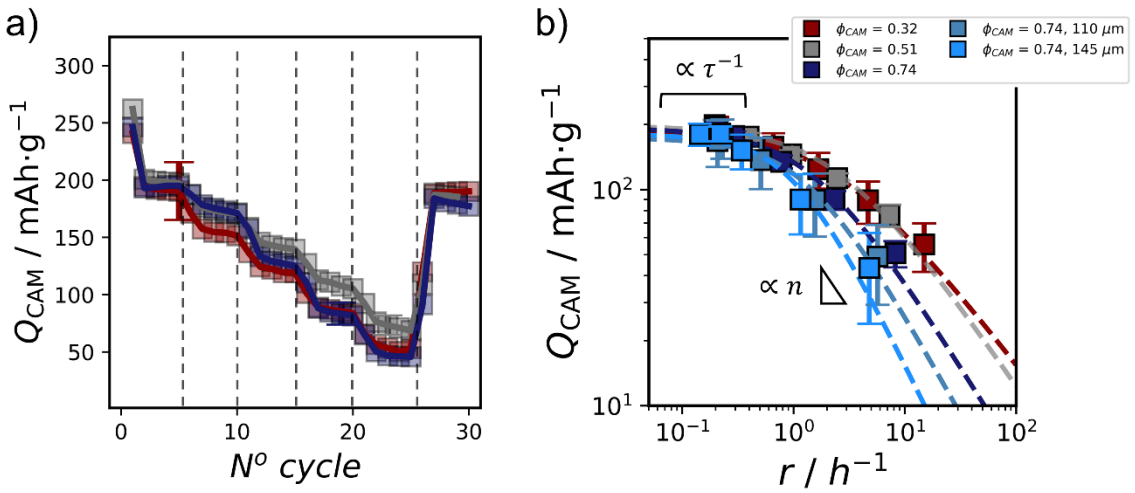

Abbildung 13. a) Ratenexperimente exemplarisch gezeigt für Kathoden mit 32 (rot), 51 (grau) und 74 Vol.% (blau) KAR-CAM-Anteil. b) Analyse der erreichten Kapazitäten in Bezug auf die reale Lade- beziehungsweise Entladerate.

Die Ergebnisse des Experiments sind exemplarisch für Komposite mit 32, 51 und 74 Vol.% und konstanter Massenbeladung in Abbildung 13a als Funktion der Zyklenzahl gezeigt. Änderungen der Stromdichten (nach je 5 Zyklen) sind mit gestrichelten Linien markiert. Die Komposite verschiedener Zusammensetzungen zeigen in dieser Darstellung der Ergebnisse nur marginale Unterschiede in ihrer Leistungsfähigkeit. Um einen detaillierteren Einblick in die Leistungsfähigkeit zu bekommen, wurden im nächsten Schritt die Kapazitäten als Funktion der

realen Raten evaluiert. Diese sind vergleichbar zu üblichen C-Raten definiert, beziehen allerdings die Stromdichte auf experimentell erreichte Kapazitäten an Stelle der theoretischen Kapazität:

$$r = I/Q_{\mathrm{exp}}(I), \qquad \text{Gl. 3}$$

wobei *I* der angelegte Strom in mA (oder Stromdichte in mA·cm^{-2}) und $Q_{\mathrm{exp}}(I)$ die tatsächlich erreichte Kapazität in mAh (oder Flächenkapazität in mAh·cm^{-2}) beim entsprechenden Strom (Stromdichte) ist. Damit gibt diese Form der Ratenbetrachtung einen deutlich anwendungsorientierteren und vergleichbareren Überblick über die Leistungsfähigkeit der Halbzellen, da sie mit der tatsächlichen Lade- beziehungsweise Entladezeit korreliert. Wird die Ratenfähigkeiten der Halbzellen im Kontext dieser realen Rate verglichen, offenbaren sich deutliche Unterschiede zwischen den Kathoden Kompositionen, sowie klare Effekte der Erhöhung der Massenbeladung (Kathodendicke, Abbildung 13b). Beim Vergleich von Halbzellen verschiedenen KAR-CAM-Anteilen und -Dicken, zeigt sich ein Trend, dass Halbzellen mit geringeren KAR-CAM-Anteilen oder -Dicken höhere Kapazitäten bei höheren Raten erreichen (Trend von „oben rechts nach unten links“ in Abbildung 13b). Dieser Trend lässt sich mit Hilfe eines Modells von Tian und Kollegen(9) quantifizieren, welches die erreichbaren Kapazitäten über Gleichung Gl. 4 mit der realen Rate in direkte Verbindung setzt.

$$Q_{\mathrm{exp}}(r) = Q_{\mathrm{CAM},0}\left[1 - (r\tau)^n\left(1 - \mathrm{e}^{-(r\tau)^{-n}}\right)\right]. \qquad \text{Gl. 4}$$

Der Parameter $Q_{\mathrm{CAM},0}$ beschreibt hierbei die extrapolierte Kapazität, welche bei unendlich langsamer Rate erreicht werden kann, wohingegen τ und *n* die Stärke des Abfalls der Kapazität mit Erhöhung der Rate beschreiben. Hierbei ist festzuhalten, dass eine gute Ratenfähigkeit durch niedrige Werte, sowohl für τ und *n,* beschrieben wird. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Ergebnisse der Ratenexperimente gut mit diesem Modell beschreiben lassen (Datenanpassungen in Abbildung 13b) und die Anpassungsparameter τ und *n* bestätigen die Beobachtung der Ratenfähigkeitsabnahme (steigen mit KAR-CAM-Anteil und -Dicke). Ein Gesamtüberblick der quantifizierten Ratenfähigkeit wird im nachfolgenden Kapitel, unter Berücksichtigung weiterer Ratenexperimente, gegeben.

Einfluss der Prozessierung auf die Leistungsfähigkeit der Festkörperbatteriehalbzellen

Um den Einfluss der Kathoden-Prozessierung (siehe UAP 3.1) auf die Leistungsfähigkeit der Halbzellen zu untersuchen, wurden Ratenexperimente bei konstanten Stromdichten, analog zu den zuvor diskutierten Experimenten an Zellen verschiedener Komposit-Zusammensetzung, durchgeführt. Hierbei wurde sich aufgrund des lokalen Maximums in der erreichten Flächenkapazität bei gleicher Massenbeladung für eine Zusammensetzung von 62

Vol.% KAR-CAM entschieden. Zur Erinnerung, im Rahmen der Prozessstudie wurde die Mahlfrequenz von 15 Hz auf 45 Hz für LPSCl1.5 erhöht, LPSCl1.5 durch LPSCl mit kleinen Partikeln ersetzt, und LPSCl1.5 bzw. LPSCl1.5 und das KAR-CAM bei 45 Hz vorbearbeitet, bevor sie bei niedrigeren Frequenzen von 15 Hz gemischt wurden (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Es wurden inkrementell steigende Stromdichten für das Laden und Entladen zur Untersuchung der Ratenfähigkeit verwendet, startend bei 0.43 $mA \cdot cm^{-2}$ (0.1 C), gefolgt von 0.6, 1.3, 2.5 und 5.1 $mA \cdot cm^{-2}$ (je fünf Zyklen pro Stromdichte).

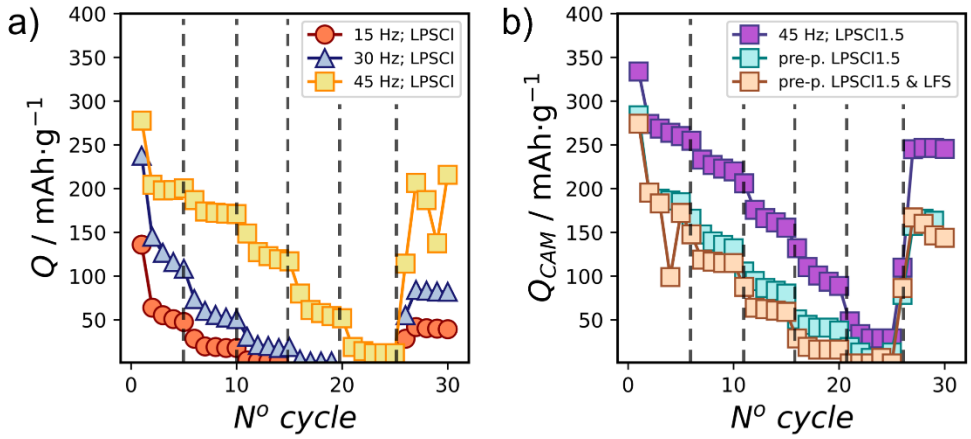

Abbildung 14. Ergebnisse der Ratenexperimente für Halbzellen unter Verwendung von a) kommerziellem LPSCl gemischt bei 15, 30 und 45 Hz mit KAR-CAM und b) LPSCl1.5 gemischt bei 45 Hz mit KAR-CAM, sowie vorprozessiertes LPSCl1.5 (45 Hz, „pre-p. LPSCl1.5“) und vorprozessiertes LPSCl1.5 und KAR-CAM (45 Hz, „pre-p. LPSCl1.5 & LFS“) nach Mischung bei 15 Hz. Gestrichelte Linien markieren Zyklen bei denen die Stromdichte verändert wurde.

Zunächst sollen die Ergebnisse unter Verwendung von LPSCl (kommerziell mit $D_{50} \approx 1$ µm) diskutiert werden. Die Kapazitäten als Funktion der Zyklenzahl sind in Abbildung 14a dargestellt. Es zeigt sich, dass Halbzellen unter Verwendung dieses Elektrolyten und nach Durchmischung der Kathoden bei 15 Hz und 30 Hz nur marginal zyklisieren, obwohl die Kathoden eine hohe Homogenität aufgewiesen haben (siehe UAP 3.1). Dem gegenüberstehend zeigen Halbzellen nach Mischung der Kathoden bei 45 Hz eine akzeptable Zyklisierbarkeit, welche vergleichbar zur vorrangegangenen Studie der Kathoden-Zusammensetzung unter Verwendung von LPSCl1.5 und Mischung bei 15 Hz ist. Dies zeigt, dass der kommerzielle Festelektrolyt prinzipiell verwendet werden kann, die Prozessierung der Kathoden allerdings angepasst werden muss, um funktionale Halbzellen zu erhalten. Ein Grund hierfür kann in etwaigen Oberflächenverunreinigungen des kommerziellen Festelektrolyten liegen, aber auch in der im Vergleich zu LPSCl1.5 deutlich niedrigeren ionischen Leitfähigkeit (Faktor 6 niedriger), welche deutlich homogenere Kathoden zur Erreichung vergleichbarer Leistungsfähigkeiten benötigt (Arbeitshypothese auf Basis aktueller Datenlage).

Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung der Frequenz zu 45 Hz unter Verwendung von LPSCl1.5 zu einer deutlichen Verbesserung, besonders der erreichbaren initialen Kapazitäten, im Vergleich zu der vorangegangenen Studie (vgl. Abbildung 13a, Abbildung 14b). Diese deutliche Verbesserung hat ihren Ursprung mit großer Wahrscheinlichkeit in der erhöhten Homogenität der so entstehenden Kathoden (siehe UAP 3.1). Um zu evaluieren, ob diese Verbesserung ausschließlich durch Verkleinerung der Partikel der Einzelkomponenten (Abbildung 6) oder durch den höheren Energieeintrag beim Mischen beider Komponenten zustande kommt, wurden Halbzellen mit vorprozessiertem LPSCl1.5 (45 Hz) beziehungsweise vorprozessierten LPSCl1.5 und KAR-CAM (45 Hz) und nachfolgender Mischung bei 15 Hz getestet. Die Ergebnisse zeigen in beiden Fällen niedrigere Leistungsfähigkeit im Vergleich zur gemeinsamen Prozessierung beider Komponenten (Mischung bei 45 Hz). Um diese ersten Beobachtungen zu quantifizieren wurde erneut das Modell von Tian und Kollegen(9) herangezogen (Gl. 4). Die Ergebnisse der Datenanpassung sind in Abbildung 15a gezeigt (grau hinterlegter Bereich markiert Datenbereich von 32 Vol.% und 51 Vol.% Ratenexperimente aus Abbildung 13b).

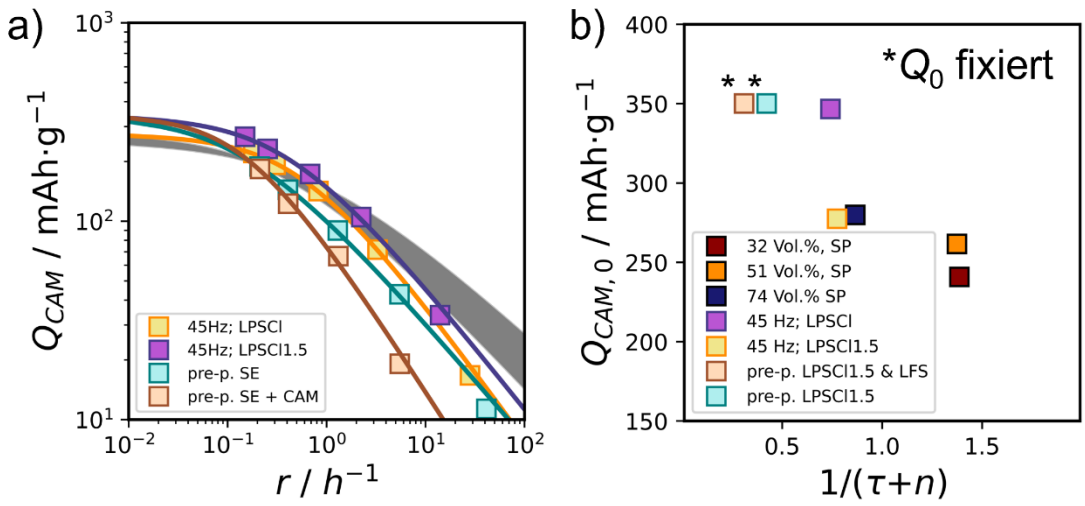

Abbildung 15. a) Ratenfähigkeit der Halbzellen (61 Vol.% KAR-CAM) nach Anwendung unterschiedlicher Prozessierungen inklusive des Ergebnisses der Datenanpassung. Der grau hinterlegte Bereich markiert die Ergebnisse von Ratenfähigkeitsexperimenten unter Nutzung von 32 Vol.% und 51 Vol.% KAR-CAM unter Nutzung von LPSCl1.5 und Standardprozessierung (15 Hz).

Das Modell zeigt erneut eine gute Anpassung der Datensätze, allerdings musste im Fall der Halbzellen mit vorprozessierten Komponenten $Q_{CAM,0}$ fixiert werden, um die Anpassung zu stabilisieren. Die Auftragung der Kapazitäten gegen die realen Raten offenbart eine deutliche Verschlechterung der Ratenfähigkeit aller Halbzellen, welche im Rahmen der Prozessstudie gefertigt wurden, im Vergleich zur Studie des Kompositionseinflusses (gemischt mit 15 Hz).

Diese qualitative Beobachtung können anhand der Anpassungsparameter des Modells quantifiziert werden. Hierbei quantifiziert $Q_{CAM,0}$ die erwarteten maximalen Kapazitäten

beziehungsweise die Komposite, in denen am meisten Aktivmaterial für die elektrochemischen Reaktionen verfügbar ist, wohingegen τ und n den Abfall der Kapazitäten mit Ratenerhöhung beschreiben. Da gute Ratenfähigkeit durch niedrige Werte von sowohl τ als auch n beschrieben wird, wird die Betrachtung im Nachfolgenden vereinfacht, indem der Kehrwert ihrer Summe $(\tau + n)^{-1}$ betrachten wird. Dies hat den Vorteil, dass in Betrachtung von $Q_{CAM,0}$ und $(\tau + n)^{-1}$, beide Deskriptoren maximiert werden müssen, um die Leistungsfähigkeit der Halbzellen zu erhöhen. Eine Übersicht beider Deskriptoren für alle Halbzellergebnisse mit gleicher Kathoden-Massenbeladung ist in Abbildung 15b gegeben. Diese Übersicht zeigt, dass die Prozessierung bei 45 Hz zu einer deutlichen Verbesserung der Kathodenausnutzung bei niedrigen Raten („45 Hz LPSCl1.5“, hoher Wert für $Q_{CAM,0}$) geführt hat. Zeitgleich ist die Ratenfähigkeit nur marginal verschlechtert im Vergleich zu Halbzellen hoher KAR-CAM-Anteile unter Verwendung der vorherigen Standardprozessierung (vergleichbarer Wert für $(\tau + n)^{-1}$ von „45 Hz LPSCl1.5“ und „74 Vol.% SP“). Auf Basis dieses Vergleichs ist festzuhalten, dass die Erhöhung der Mischungsfrequenz auf 45 Hz einen in der Bilanz positiven Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Halbzellen hatte. Während diese Art der Mischung damit als Empfehlung für weitere Arbeiten am System festgehalten wird, bietet der Parameterraum zwischen ursprünglich 15 Hz (5 Minuten) und nun 45 Hz (10 Minuten) weitere Freiheitsgrade, um die Mischung beider Komponenten weiter zu optimieren. Hierbei ist insbesondere eine Frequenz von 30 Hz unter Nutzung von LPSCl1.5 zu erwähnen, welche unter schonenderen Bedingungen eventuell vergleichbare Homogenität der Mikrostrukturen erreichen kann.

Einfluss des externen Drucks

Neben der Auswirkung der Kathoden Zusammensetzung und Prozessierung wurde auch der Einfluss des extern angelegten Drucks während der Zyklisierung untersucht. Die Untersuchung erfolgte, indem der angelegte Druck inkrementell abgesenkt wurde (alle 5 Zyklen), startend bei 50 MPa (entspricht üblichem Druck der vorherigen Studien) hin zu einem Minimum von 10 MPa (in 10 MPa Schritten). Die dabei gemessene Kapazitätsrückgewinnung ist in Abbildung 16a gezeigt. Es zeigt sich eine Abnahme der Kapazität mit Abnahme des angelegten Drucks. Während diese bei Reduktion zu 40 MPa und 30 MPa noch augenscheinlich kontinuierlich verläuft, ist bei einer Reduktion zu 20 MPa ein deutlicher Sprung in den Kapazitäten zu beobachten.

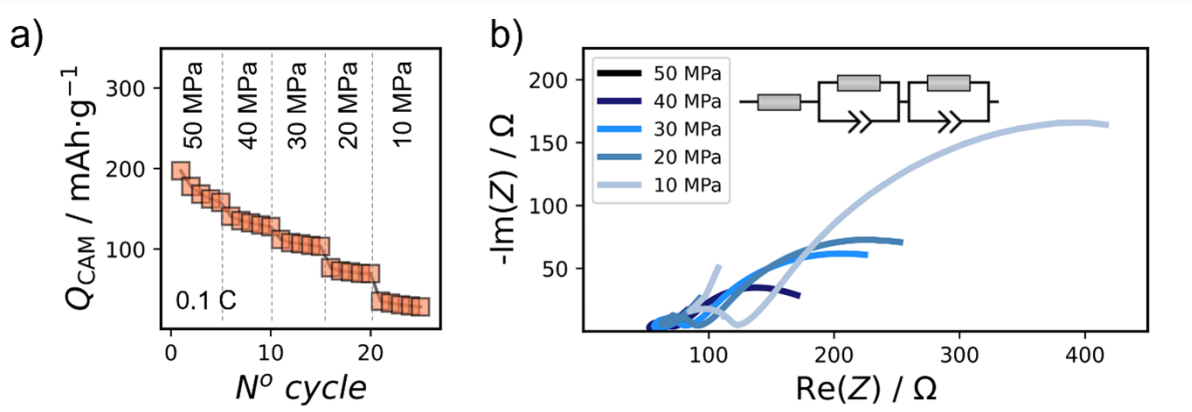

Abbildung 16. a) Kapazitätsrückgewinnung bei Abnahme des externen Drucks (markiert). b) Impedanzantwort der Halbzelle vor Zyklisierung bei dem entsprechenden, angelegten Druck. Ersatzschaltbild zur Auswertung der Daten ist in der Abbildung gezeigt.

Um eine Korrelation zwischen externen Druck, internen Widerstandes und spezifischer Kapazität zu evaluieren wurden die Impedanzen der Halbzellen als Funktion des Drucks (jeweils vor Zyklisierung) aufgenommen (Abbildung 16b). Es ist ein klarer Anstieg des Widerstandes mit Abnahme des externen Drucks zu beobachten. Um diese Beobachtung zu quantifizieren, wurden die Impedanzen mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes (siehe Abbildung 16b) beschrieben und so die Gesamtwiderstände ermittelt.

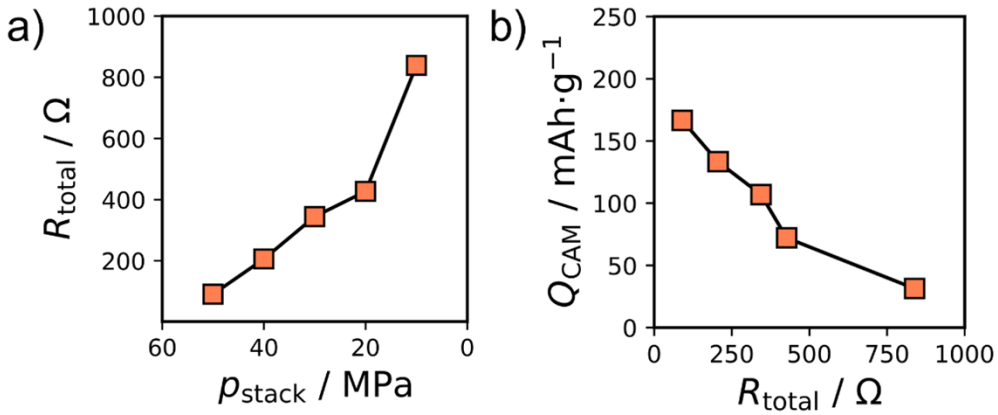

Abbildung 17. a) Gesamtwiderstand als Funktion des angelegten Drucks und b) die spezifische Kapazität als Funktion des Gesamtwiderstands.

Die Gegenüberstellung von Gesamtwiderstand und Druck zeigt einen linearen Zusammenhang (Abbildung 17a). Besonders der Anstieg von niederfrequenten Widerstandsbeiträgen (rechter Datenabschnitt in Abbildung 16b) ist für den Anstieg des Gesamtwiderstands mit Abnahme des externen Drucks verantwortlich zu machen. Dieser ist charakterisiert durch eine sehr hohe Kapazität im Bereich 1 mF, was eine Grenzflächenbeteiligung andeutet. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die Erniedrigung des Anpressdrucks zu einer Verschlechterung der Kontaktierung zwischen den

Schichten (Ableiter – Anode – Elektrolyt – Kathode – Ableiter), sowie einer Verschlechterung der kathodeninternen Grenzfläche KAR-CAM – Elektrolyt, und somit einer Erhöhung der Grenzflächenwiderstände führt. Abschließend kann gezeigt werden, dass die spezifische Kapazität (gemittelt über 5 Zyklen bei konstantem Druck) linear mit Anstieg des internen Widerstandes abnimmt. Dies zeigt, dass der deutlich erhöhte Grenzflächenwiderstand höchstwahrscheinlich in der Kathode (Elektrolyt & KAR-CAM Kontaktierung) zu verordnen ist. Daher zeigt dieses Experiment zwar die generelle Möglichkeit, Li_2FeS_2 basierte Festkörperbatterien auch bei verringertem Druck zu betreiben, allerdings unter Verlust von Leistungsfähigkeit.

Meilensteine

Nach 12 Monaten sollten Li_2FeS_2 basierte Festkörperbatteriehalbzellen gebaut worden sein, welche nach 50 Zyklen eine Restkapazität von 70% erreichen. Nach 24 Monaten mussten Festkörperbatteriehalbzellen unter Nutzung von Li_2FeS_2 150 Zyklen erreichen Weiterhin soll die Bedingung von 70% Restkapazität nach 50 Zyklen bei einer Rate von 0.1C weiterhin gegeben sein. Nach 36 Monaten sollen Festkörperbatteriehalbzellen bei einer Rate von 0.5 C eine Restkapazität von 80% nach 100 Zyklen aufweisen während sie insgesamt 150 Zyklen erreichen.

Die Festkörperbatteriehalbzellen unter Nutzung von Li_2FeS_2 haben alle oben definierten Meilensteine erreicht. Die entsprechenden Datensätze sind in Abbildung 10b (Meilenstein 12 Monate), Abbildung 11a (Meilenstein 24 Monate) und Abbildung 11b (Meilenstein 36 Monate) dargestellt.

1.4 AP 4: Evaluation der Feststoffbatterien

Das Arbeitspaket AP 4 stellt ein Evaluationspaket dar. Entsprechend umfasst es die Evaluation aller im Projekt erzielten Ergebnisse im Hinblick auf Leistungskenndaten der Festkörperbatteriehalbzellen und eine Prognose des Potentials der Technologie.

UAP 4.1: Zwischenevaluation der aussichtsreichen KAR-CAM

Zur Zwischenevaluation der Festkörperbatteriehalbzellen auf Basis von Li_2FeS_2 als KAR-CAM wurden verschiedene Kenndaten herangezogen: Die erreichbaren Flächenkapazitäten (Abbildung 12), die Ratenfähigkeit (Abbildung 13) und die Langzeitstabilität (Abbildung 11). Hierbei lassen sich die erreichbaren Flächenkapazitäten und die Ratenfähigkeiten in Form der erreichbaren (gravimetrischen) Energiedichte bei verschiedenen Stromdichten zusammenfassen. Eine Übersicht, aller im Projekt untersuchten und eindeutigen (chemisch oder durch Prozessierung unterschiedlich) Konfigurationen ist in Abbildung 18 gegeben. Die berechneten Energiedichten beziehen sich auf die Masse der Halbzelle unter Nutzung konstanter Massen an Festelektrolyt und Anode, exklusive der Masse des Zellgehäuses. Es

werden weiterhin nur Ergebnisse unter Nutzung von LPSCl1.5 als Elektrolyt und Katholyt betrachtet.

Es zeigt sich in diesem Vergleich, dass bei konstanter Massenbeladung der Kathode (Abbildung 18a) höhere Energiedichten erzielt werden, wenn höhere KAR-CAM-Anteile in den Kathoden verwendet werden. Bei „Standardprozessierung“ erhöht sich so die Energiedichte deutlich und näherungsweise linear bei Erhöhung des KAR-CAM-Anteils von 32 Vol.% auf 74 Vol.%. Die höchsten Energiedichten wurden durch Optimierung der Prozessierung von Standardprozessierung hin zu Mischungsfrequenzen von 45 Hz (ohne Vorprozessierung) bei leicht niedrigeren KAR-CAM-Anteilen von 61 Vol.% erzielt. Auf Basis dieser Ergebnisse sollten sich zukünftige Studien, die auf eine Erhöhung der Energiedichte abzielen, auf ein System im Bereich von 61 bis 74 Vol.% mit einer Mischungsfrequenz von 45 Hz konzentrieren.

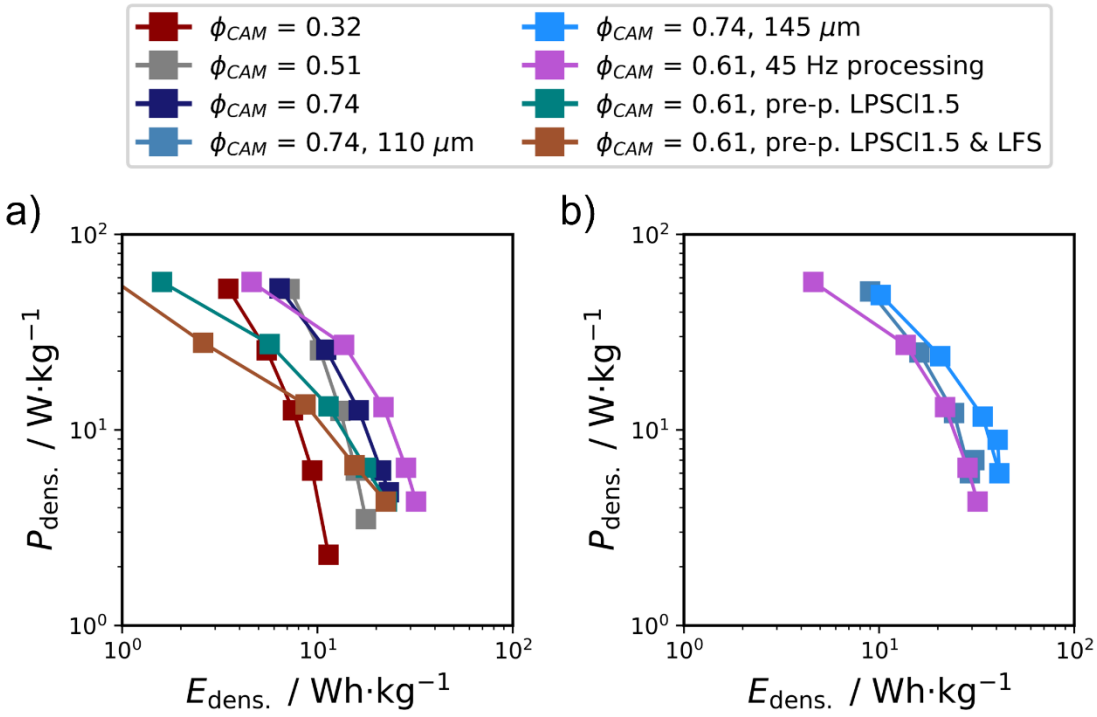

Abbildung 18. Ragone Diagramm für alle Ratenexperimente die a) an Halbzellen mit vergleichbarer Massenbeladung (Elektrodendicke) und b) an Halbzellen mit steigender Massenbeladung (Elektrodendicke) durchgeführt wurden.

Aufgrund der schlechteren Ratenfähigkeit (Abbildung 15) der prozessierten Komposite, übertrifft die Energiedichte der Halbzellen mit 74 Vol.% nach Standardprozessierung allerdings bei höchsten Stromdichten (höchsten Leistungsdichten) die, der prozessierten Kathode mit 61 Vol.%. Auf Basis dieser Ergebnisse sollten weiterhin hohe KAR-CAM-Anteile fokussiert werden, die Ursache für die schlechtere Ratenfähigkeit durch Prozessierung bei 45 Hz sollte allerdings näher beleuchtet werden.

Eine weitere Verbesserung der Energiedichten, ohne zeitgleichen signifikanten Verlust der Ratenfähigkeit (gemessen an Energiedichte bei höchsten Leistungsdichten), wurde durch Erhöhung der Elektrodendicke bei 74 Vol.% KAR-CAM-Anteil erzielt (Abbildung 18b). Dies zeigt, dass ein starkes Potential der Optimierung weiterhin vorhanden ist, und dickere Kathoden mit optimierter Prozessroute sollten in nachfolgenden Arbeiten untersucht werden.

Damit ist festzuhalten, dass Prozessierungen (Mischungen) der Kathode mit 45 Hz ohne Vorprozessierung der Einzelkomponenten, und dicke Kathoden mit hohem KAR-CAM-Anteil am aussichtsreichsten im Kontext der erreichbaren Energiedichten sind (Meilenstein nach 24 Monaten beziehungsweise nach 36 Monaten). Wie im Bericht über Langzeitstudien vermerkt, führen niedrigere KAR-CAM-Anteile (41 Vol.%) zu den besten Kapazitätsrückgewinnungen und sollten daher in zukünftigen Arbeiten nicht außer Betracht gelassen werden.

UAP 4.2: Evaluation des Potentials der Technologie

Zur abschließenden Evaluation aller im Projekt untersuchten KAR-CAM Systeme, wurden die in Abbildung 18 dargestellten Ergebnisse an die Projektkoordination (HUB) weitergegeben (Meilenstein nach 24 Monaten).

Meilensteine

Am Ende von Monat 24 soll eine Zwischenevaluation anhand der Kenndaten aus AP2 und AP3 stattgefunden haben, um sich ein mindestens ein Zellsystem zu fokussieren. Am Ende des 36ten Monats soll eine abschließende Evaluation hinsichtlich der Energie- und Leistungsdaten stattgefunden haben, um eine generelle Einsetzbarkeit zu prüfen.

Eine Zwischen- sowie Abschlussevaluation von Li_2FeS_2 basierten Festkörper-batteriehalbzellen wurde erfolgreich anhand von Energie- und Leistungsdichten durchgeführt und so die Erfüllung der oben genannten Meilensteine erreicht.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der vollständige zahlenmäßige Nachweis über das Projekt KAROFEST wurde dem Projektträger bereits gesondert zugesandt. Ein Großteil der Kosten entfiel auf Personalkosten.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeit

Die im Rahmen des Projekts KAROFEST geleisteten Projektarbeiten entsprachen dem bewilligten Antrag und waren daher sowohl notwendig als auch angemessen.

Die UoM unterstützte die Auswahl und Versorgung mit sulfidischen Festelektrolyten ($Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$). Experimentell untersuchte die UoM das neuartige KAR-CAM Li_2FeS_2.

Insbesondere wurde die allgemeine Einsetzbarkeit in Festkörperbatteriehalbzellen erwiesen, die Kathodenzusammensetzung sowie die Prozessierung der Kathoden optimiert. Jeder Schwerpunkt war angemessen und folgte klar den Vorhaben, die in der Teilvorhabenbeschreibung definiert wurden. Angesichts des Umfangs des Projekts und der Komplexität der gestellten Aufgabe ist der Einsatz von Personal und Ressourcen gerechtfertigt.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Der erwartete Nutzen für die skizzierte Arbeit ist sinnvoll. Die hier gezeigten Ergebnisse bedeuten eine fundamentale Vertiefung des Verständnisses der Transportqualität und des Einflusses von Prozessierung auf Partikelgrößen und Homogenität, und können in weiteren Projekten zur Optimierung von Feststoffbatterien, nicht nur unter Nutzung von Li_2FeS_2 als KAR-CAM, weiterverwendet werden. Dieses Wissen, insbesondere zweckorientierte frühzeitige Analyse von Energiedichten und realistischen Beladungen können der deutschen Industrie nützen, da sie ein Fundament für potentielle industrielle Entwicklungen von Li_2FeS_2 Feststoffbatterien bieten.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die Erforschung von verschiedenen elektrochemisch aktiven Materialklassen, beispielsweise von Li_2FeS_2 durch die UoM oder anderen KAR-CAM durch die „KAROFEST“-Projektpartner, tragen zur Erweiterung des Wissensstandes in der Forschung von Feststoffbatterien und der Diversifizierung von Aktivmaterialien bei. Die in diesem Projekt gezeigten quantitativen Analysen der Transportqualität sind wichtige wissenschaftliche Erkenntnisse, da sie auf andere Elektrodensysteme ausweitbar sind, und etwaige elektrodenchemie-übergreifende Analysen erlauben. Sie betreffen damit einen essentiellen Bereich der Erforschung von Elektrodenkompositen, der in der aktuellen Forschungslandschaft oft nur qualitativ oder mit empirischen „Qualitätsfaktoren“ betrachtet wird. Aufgrund des Erfolgs dieser Aktivmaterialien in Festkörperbatterien wurde eine neue Skizze zur technologischen Umsetzung in Pouchzellen mit den Projektpartnern eingereicht.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die in KAROFEST gezeigten Ergebnisse motivieren die Suche nach neuen Aktivmaterialien, welche gerade im Hinblick auf Ressourcenverfügbarkeit und Kosten unabdingbar ist. Der positive Effekt von einer gemeinsamen Prozessierung des Festelektrolyt und des KAR-CAM ohne vorherige Konditionierung ist besonders interessant und vielversprechend. Sie ermöglicht eine Optimierung der Mikrostruktur in einem Schritt, welcher in aktuellen Systemen wie NCM basierten Festkörperbatterien nicht möglich ist, da die oxidischen CAM-Partikel den

hohen Energieeintrag nicht schadlos überstehen. Eine weitere Erforschung solcher „ein-Schritt-Optimierungen“ kann bei alternativen Aktivmaterialien zu erheblichen Kosten- und Energieersparnissen führen, da Vorprozesse wie Mahlen und Trocknen von Festelektrolyt und Aktivmaterial entfallen können.

5. Fortschritt bei anderen Stellen

Die Erforschung von Li_2FeS_2 als KAR-CAM stellt zum Zeitpunkt der Berichterstattung nur ein Randgebiet der Festkörperbatterieforschung dar. Dies ist im Einklang mit dem Projektvorhaben von „KAROFEST“, dass eine frühzeitige und breitgefächerte Erstevaluation verschiedener alternativer CAM vorsah. Die nachfolgenden Arbeiten sind im Kontext der hier aufgeführten Arbeit an Li_2FeS_2 als wegweisend anzusehen und zu nennen:

- Hansen, C.J.; Zak J.J.; Martinolich, A.J.; Ko, J.S; Bashian, N. H.; Kaboudvand, F.; Van der Ven, A.; Melot, B.C.; Weker, J.N.; See, K.A. Multielectron, Cation and Anion Redox in Lithium-Rich Iron Sulfide Cathodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 6737-6749.
  Diese Arbeit behandelt ausführlich die Aufklärung der elektrochemischen Prozesse in Li_2FeS_2 unter Nutzung von organischen Flüssigelektrolyten. Die Ergebnisse wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. K.A. See aufgegriffen und trugen maßgeblich zur Publikation der Projektdaten bei.
- Wie, C.-d.; Xue, H.-t.; Zhao, X.-d.; Tang, F.-l. Insights into the electrochemical properties of Li_2FeS_2 after FeS_2 discharging. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2023**, 25, 8515.
  Die Arbeit diskutiert die Phasenstabilitäten im elektrochemischen Bereich zwischen Li_2FeS_2 und FeS_2. Sie bildet eine Grundlage für weitere Experimente an Li_2FeS_2 Festkörperbatterien, welche durch eine deutliche Erhöhung des Spannungsfensters auf eine volle Konversion zu FeS_2 abzielen.
- Martinolich, A.J.; Zak, J.J.; Agyeman-Budu, D.N.; Kim, S.S.; Bashian, N.H.; Irshad, A.; Narayan, S.R.; Melot, B.C.; Weker, J.N.; See, K.A. Controlling Covalency and Anion Redox Potentials through Anion Substitution in Li-Rich Chalcogenides. *Chem. Mater.* **2021**, 33, 378-391.
  In dieser Veröffentlichung wird die Möglichkeit einer Substitution von Li_2FeS_2 auf der Anionen-Gitterposition im Detail diskutiert. Sie zeigt negative Auswirkung der Anionen-Diskussion und motiviert bei möglichen Substitutionsversuchen in der Zukunft eine Fokussierung auf die elektrochemisch aktive Eisen-Gitterposition.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Im Verlauf des Projekts wurden die Ergebnisse von KAROFEST auf Fachkonferenzen in Form von Vorträgen vorgestellt:

- Bernges, T.; Zeier, W.G., Transport characterization of solid-state Li_2FeS_2 cathodes from porous electrode theory perspective, Präsentation, MRS Spring 2024, Seattle, USA.

Darüber hinaus wurden die Ergebnisse des Projekts als Zeitschriftenartikel im Journal EES Batteries veröffentlicht.

- Bernges T.; Zeier W.G., Transport characterization of solid-state Li_2FeS_2 cathodes from porous electrode theory perspective, EES Batteries, 2025, 1, 172-184.

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Ausgabe, Seiten	Jahr	Sonstiges
1	Bernges, T; Ketter, L.; Helm, B.; Kraft, M.A.; See, K.A.; Zeier, W.G.	Transport characterization of solid-state Li_2FeS_2 cathodes from porous electrode theory perspective	EES Batteries, 1, 172-184.	2025	Bereits in 2024 angenommen

7. Literatur

(1) Hansen, C. J.; Zak, J. J.; Martinolich, A. J.; Ko, J. S.; Bashian, N. H.; Kaboudvand, F.; Van Der Ven, A.; Melot, B. C.; Nelson Weker, J.; See, K. A. Multielectron, Cation and Anion Redox in Lithium-Rich Iron Sulfide Cathodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (14), 6737–6749.

(2) Martinolich, A. J.; Zak, J. J.; Agyeman-Budu, D. N.; Kim, S. S.; Bashian, N. H.; Irshad, A.; Narayan, S. R.; Melot, B. C.; Nelson Weker, J.; See, K. A. Controlling Covalency and Anion Redox Potentials through Anion Substitution in Li-Rich Chalcogenides. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (1), 378–391.

(3) Batchelor, R. J.; Einstein, F. W. B.; Jones, C. H. W.; Fong, R.; Dahn, J. R. Crystal Structure of Li2FeS2. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (7), 3699–3702.

(4) Gautam, A.; Ghidiu, M.; Suard, E.; Kraft, M. A.; Zeier, W. G. On the Lithium Distribution in Halide Superionic Argyrodites by Halide Incorporation in Li7-XPS6-XClx. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (7), 7309–7315.

(5) Schlautmann, E.; Weiß, A.; Maus, O.; Ketter, L.; Rana, M.; Puls, S.; Nickel, V.; Gabbey, C.; Hartnig, C.; Bielefeld, A.; et al. Impact of the Solid Electrolyte Particle Size Distribution in Sulfide-Based Solid-State Battery Composites. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13* (41), 1–9.

(6) Wu, Z.; Liu, M. Modelling of Ambipolar Transport Properties of Composite Mixed Ionic-Electronic Conductors. *Solid State Ionics* **1996**, *93* (1–2), 65–84.

(7) Newman, J. S.; Tobias, C. W. Theoretical Analysis of Current Distribution in Porous Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1962**, *109* (12), 1183.

(8) Newman, J.; Tiedemann, W. Porous-Electrode Theory with Battery Applications. *AiChe J.* **1975**, *21* (1), 25–41.

(9) Tian, R.; Park, S. H.; King, P. J.; Cunningham, G.; Coelho, J.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. Quantifying the Factors Limiting Rate Performance in Battery Electrodes. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1).

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN --	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Schlussbericht im BMBF-Projekt für Kationen-Anionen RedOx Aktivmaterialien für Feststoffbatterien „KAROFEST“	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Zeier, Wolfgang	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.08.2025
	6. Veröffentlichungsdatum 15.02.2026
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Universität Münster Institut für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC) Corrensstr. 28/30 48149 Münster	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 3120063500
	10. Förderkennzeichen 03XP0498B
	11. Seitenzahl 34
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 9
	14. Tabellen 2
	15. Abbildungen 18
16. Zusätzliche Angaben --	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, 15.12.2025	

18. Kurzfassung

Im Projekt „KAROFEST“ wurde das sulfidische Kathodenmaterial Li_2FeS_2 für Festkörperbatterien etabliert. Gemeinsam mit dem Festelektrolyten $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ wurden beide Materialien in AP 1.1 und 1.2 synthetisiert, wobei der Elektrolyt zentral verteilt wurde, um Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Aktivmaterialien zu gewährleisten (AP 1.3). Die Qualitätssicherung erfolgte durch Röntgendiffraktion und Impedanzspektroskopie (AP 3.1).

In AP 2 wurden Kompositkathoden mit bis zu 74 Vol.-% Li_2FeS_2 hergestellt. Elektronenmikroskopie und Leitfähigkeitsmessungen zeigten, dass die Kathodenausnutzung bei niedriger Flächenbeladung unabhängig von der Zusammensetzung konstant blieb – erklärbar durch die Theorie poröser Elektroden. Dies ermöglichte eine Steigerung der Flächenbeladung mit vierfacher Flächenkapazität, jedoch auf Kosten der Ratenfähigkeit (AP 3.4).

Eine Parameterstudie zur Kompositverarbeitung in der Frequenzmühle offenbarte, dass die Partikelgröße des Festelektrolyten die Mikrostruktur limitiert hatte. Durch optimierten Energieeintrag wurden homogenere Kathoden mit höherer Ausnutzung erzielt (AP 2.3, 3.1, 3.4). Zudem wurde der Einfluss des externen Drucks untersucht: Auch bei 10 MPa arbeiteten die Zellen noch, jedoch mit reduzierter Kapazität infolge erhöhten Zellwiderstands (AP 3.4).

Die abschließende Evaluation (AP 4) anhand gravimetrischer Energie- und Leistungsdichten zeigte das hohe Optimierungspotenzial von Li_2FeS_2 in diesem frühen Entwicklungsstadium.

19. Schlagwörter Festkörperbatterie, Feststoffelektrolyte, Kathoden, Aktivmaterial	
20. Verlag --	21. Preis --