

**Schlussbericht zum BMBF Projekt „Hybrid Polymer-Keramische Natrium-
Festkörperbatterien“ (Hyperium) — Teilprojekt FZJ
FKZ 13XP0403B**

Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2021 - 30.09.2024

I. Kurzbericht

I.1. Aufgabenstellung

Lithium-Ionen-Batterien sind sehr Jahren Stand der Technik, haben aber neben den Sicherheitsrisiken und dem aufwändigen Temperaturmanagement auch das Problem der kritischen Rohstoffe. Dies öffnet ein Fenster für alternative Batteriematerialien, z.B. auf Natriumbasis. Solche Zellen weisen zwar niedrigere Energiedichten auf, jedoch ist dies in stationären Anwendungen nur von untergeordneter Rolle. Natriumbatterien auf Basis von keramischen oder polymerischen Elektrolyten kombinieren die erhöhte Sicherheit der Festkörperchemie mit Aktivmaterialien aus unkritischen und günstigen Rohstoffen. Die notwendigen Herstellungsprozesse wurden bisher jedoch nicht ausreichend untersucht um die industrielle Anwendung dieser Technologien zu ermöglichen.

Daher wurde im Rahmen des Projekts Hyperium die Wertschöpfungskette für hybride Natrium-Festkörperbatterien von der Materialsynthese über den Zellbau bis hin zu Sicherheitstests und modellgestützter Optimierung betrachtet.

I.2. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Bekannte Batteriekonzepte, welche auf keramischen Natriumeitern basieren, werden bereits kommerziell eingesetzt, müssen jedoch bei hohen Temperaturen betrieben werden. Durch die damit verbundenen Sicherheitsrisiken ist der Anwendungsbereich stark beschränkt. Durch den Einsatz von NaSICON konnten in Teilen des Projektkonsortiums bereits Batterien gezeigt werden, welche bei Raumtemperatur funktionieren, aufgrund der geringen Beladung mit Kathodenmaterial ist die Kapazität jedoch beschränkt. Polymerbasierte Zellen müssen aufgrund der begrenzten Leitfähigkeit der eingesetzten Materialien bei erhöhten Temperaturen von 80°C betrieben werden. Erste Untersuchungen zu polymerkeramischen Zellen sind bekannt, müssen aber kohlenstoffbasierte Anoden einsetzen. Die Verwirklichung einer polymerkeramischen Zelle mit Natrium-Metall Anode, welche bei Raumtemperatur hohe Kapazitäten vorweisen, ist nicht bekannt.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Ablaufplan musste aufgrund der schwierigen Personalakquise angepasst werden, dadurch konnten allerdings Verzögerungen vermieden werden. Die Synthese des Festkörperelektrolyten sowie des Kathodenaktivmaterials erfolgte wie geplant, es wurden kontinuierlich über die gesamte Projektlaufzeit entsprechende Pulver und Pellets an die Projektpartner geliefert.

Zudem wurde im Zuge der Optimierung der Synthese des NZSP-Elektrolyten ein sinter-additiv entwickelt, welches sowohl den Energieverbrauch minimiert als auch neue Prozessfenster für die Herstellung von ko-gesinterten Mischkathoden eröffnet. Aufgrund von Verzögerungen im Bereich des Polymersynthese und des Demonstratorbaues, wurden Zellen auf Basis ko-gesinterner Mischkathoden hergestellt und getestet. Diese Tests erfolgten auch unter Zuhilfenahme konventioneller Polymerelektrolyte, welche zusammen mit dem NZSP als Hybridseparator eingesetzt wurde, um die Leistungsfähigkeit der Zellen zu optimieren. Das Projekt konnte entsprechend der angepassten Zeit- und Kostenplanung erfolgreich durchgeführt werden.

I.4. Wesentliche Ergebnisse

- NaSICON Pulver mit angepasster Partikelgröße und Oberflächenmodifikation konnte hergestellt und an die Projektpartner geliefert werden.
- NaSICON Pellets konnten erfolgreich mit Natrium-Metall Anoden kombiniert werden und zeigen reproduzierbar niedrige Grenzflächenwiderstände.
- Die Synthese von NNFM Kathoden Aktivmaterial wurde erfolgreich in den >100 g - Maßstab übertragen. Angepasstes Pulver wurde den Projektpartnern zur Verfügung gestellt.
- Durch die Entwicklung eines Sinterhilfsmittels konnte die Prozesstemperatur für die Herstellung von NaSICON Pellets um 300°C reduziert.
- Der Einsatz des Sinterhilfsmittels erlaubt erstmalig die Herstellung von NaSICON-NNFM Mischkathoden. Ein Patent ist angemeldet.
- Die Optimierung von Polymerelektrolyten wurde in die Arbeiten aufgenommen und erfolgreich umgesetzt. Sowohl polymerische Zwischenschichten für die Verbindung keramischer Zellkomponenten als auch polymer-keramische Kathoden wurden erfolgreich hergestellt und elektrochemisch getestet.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es fand eine umfangreiche Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartnern statt. Diese hatte einen hohen Stellenwert und hat sich sehr positiv auf die Erreichung der Projektziele ausgewirkt.

Besonders folgende Schwerpunkte wurden mit den Partnern bearbeitet:

- Helmholtz Institut Ulm - Lieferung optimierter NaSICON Pulver und Pellets für Hybridisierungstests
- Fraunhofer ICT – Lieferung optimierter NaSICON Pulver und Pellets für Hybridisierungstests
- KIT – Lieferung von Materialparametern für Modellierung

**Schlussbericht zum BMBF Projekt HyPerium – Teilprojekt FZJ
FKZ 13XP0403B**

II. Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Nachfolgend sind die im Vorhaben durchgeführten Arbeiten und erzielte Ergebnisse im Detail beschrieben.

AP 1.1 Keramischer NaSICON Festelektrolyt

Im Rahmen des Projekts HyPerium wurde NaSICON mit verschiedenen Zusammensetzungen synthetisiert und den Projektpartner zur Verfügung gestellt. Dabei wurden sowohl gesinterte Pellets für die nachgeschalteten Untersuchungen zur Anodenkompatibilität und Sicherheitstests, als auch gesintertes Pulver bereitgestellt. Das bereitgestellte Pulver wurde dabei basierend auf den Erkenntnissen aus anderen APs auf unterschiedliche Partikelgrößen gemahlen. Zusätzlich wurden durch die Nachbereitung mittels thermischer Behandlung unterschiedliche Oberflächenterminierungen realisiert, besonders um die Verwendung in Hybridseparatoren zu optimieren.

Weiterhin wurde während der Untersuchungen um Optimierungen ein Sinteradditiv gefunden, welches die Herstellung dichter NaSICON Pellets mit herausragender Leitfähigkeit bereits bei deutlich reduzierten Sintertemperaturen unter 1000°C ermöglicht. Dies ermöglicht eine vereinfachte Synthese der Materialien mittel solid-state Verfahren bei nahezu identischer Leitfähigkeit.

Tabelle 1 Eigenschaften der NaSICON Pellets bei Einsatz des neuartigen Sinteradditivs

Sinter temp. / °C	T / °C	σ_{total} / mS/cm	Rel. Dichte
<u>Na_{3.4}Zr₂Si_{2.4}P_{0.6}O₁₂ (SA-SSR)</u>			
<u>Ohne Additiv</u>			
1260	23	4.46	98%
<u>Mit Additiv</u>			
1050	23	3.66	93%
950	23	3.48	98%
900	20	2.33	96%
850	23	1.65	93%
<u>Na_{3.4}Zr₂Si_{2.4}P_{0.6}O₁₂ (SSR)</u>			
<u>Ohne Additiv</u>			
1260	23	3.5	97%
<u>Mit Additiv</u>			
1050	23	2.2	93%

AP 1.3 Anode

Für die Applikation von Natrium-Metall als Anode auf gesinterte NaSICON Pellets wurden zwei Verfahren untersucht. Während die Aufbringung von dünnen Natriumschichten mittels Physikalischer Gasabscheidung (PVD) ein sehr geringer Kontaktwiderstand von 1-2 Ohm erreicht werden kann, ist dieser Prozess komplex und zeitaufwändig. Daher wurde parallel die mechanische Aufbringung dickerer Schichten untersucht. Hierbei konnten wichtige Einflussparameter für die Qualität der Anode und der Kontaktfläche ermittelt werden. Durch Prozessoptimierung, welche eine Oberflächenreinigung des Natriummetalls durch mechanisches Mischen und termingerechtes Kalandrieren auf die gewünschte Dicke erreicht werden können, konnten auch hier verlässlich Kontaktwiderstände von wenigen Ohm erreicht werden.

Um gleichbleibende Qualität bei allen Projektpartner zu gewährleisten, wurden den Projektpartnern ebenfalls bereits mit Natrium beschichtete Pellets zur Verfügung gestellt.

AP 1.4 Kathode

$\text{Na}_{0.67}[\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ (NNFM) wurde erfolgreich mittels nasschemischer Synthese hergestellt. Durch die Anpassung der Synthese und die Implementierung in einem Taylor-Flow Reaktor konnte die Synthese erfolgreich in den Kilogramm Maßstab skaliert werden. Dadurch ergibt sich eine höhere Reproduzierbarkeit und Konsistenz im Projektverlauf.

Das NNFM Pulver aus der konventionellen Synthese durch einen nachgeschalteten Nassmahlvorgang in die gewünschten Partikelgrößenbereiche gebracht werden. Dabei konnte die Bildung unerwünschter Karbonatphasen beobachtet werden. Das NNFM Pulver aus der Taylorflow Synthese dagegen zeigt bereits nach dem Kalzinieren plättchenförmige Primärpartikel mit einem Durchmesser von ca. $1\mu\text{m}$, welche in kugelförmigen Sekundärpartikeln mit Durchmesser $<5\mu\text{m}$ vorliegen.

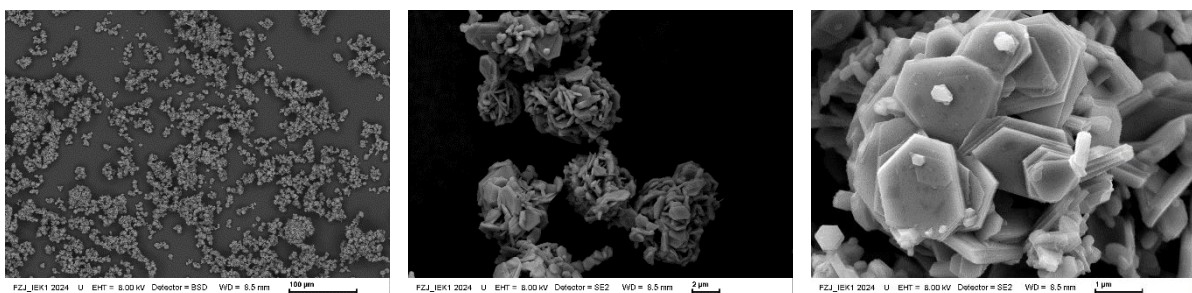


Abbildung 1 REM Aufnahmen des NNFM Pulvers aus der Taylor-Flow Synthese

NNFM aus der Taylorflow Synthese wurde den Projektpartner für die weiteren Arbeitspakete zur Verfügung gestellt.

AP 2.1 Hybrid-keramischer Elektrolyt und Separator

Keramischer Elektrolyt, welcher für die Herstellung von hybriden Separatoren optimiert wurde, wurde wie in AP 1.1 detailliert an die Projektpartner geliefert. Aufgrund von Verzögerungen bei der skalierten Polymersynthese des Projektpartners, wurde das AP um eigene Arbeiten zur Entwicklung von polymeren Zwischenschichten ergänzt. Dabei wurden Polymerelektrolyte auf Basis von PEO und NaPF₆ hergestellt und für die weitere Verwendung in AP 2.2 und AP 4.2 optimiert. Um die notwendige Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zu erreichen, wurden verschiedene Kohlenstoffe als Zuschlagstoff getestet. Zusätzlich wurden weitere Polymere wie GDC-PCL und PVDF auf ihre Kompatibilität mit NaSICON und ihre elektrochemische Performance getestet. Polymerelektrolyte mit optimierter Zusammensetzung konnten direkt auf keramische Mischkathoden aufgebracht, oder per Folienguss als freistehende Separatoren erfolgreich in den nachfolgenden APs verwendet werden.

AP 2.3 Mischkathode

Durch die Erfindung des in AP1.1 besprochenen Sinteradditives, konnte die Sintertemperatur von NaSICON zum ersten Mal unter die Zersetzungstemperatur von NNFM herabgesetzt werden. Daher wurde dieses Arbeitspaket um die Herstellung und Optimierung von keramischen Mischkathoden, bestehend aus NaSICON und NNFM erweitert.

Versuche zum Co-Sintern der beiden Materialien zeigten hervorragende Phasenreinheit. Die Untersuchungen zeigten außerdem, dass sowohl kalziniertes NaSICON aus der nasschemischen Synthese, als auch nicht thermisch behandelte Eduktgemische aus der solid-state Syntheseroute durch den Einsatz der Sinterhilfsmittels erfolgreich mit NNFM ko-gesintert werden können. Dadurch ist erstmals die Herstellung freistehender NaSICON-NNFM Mischkathoden möglich.

Durch Zugabe von Porenformern konnten zudem poröse Strukturen für die anschließende Infiltration mit Polymeren hergestellt werden. Sie wurden an die Projektpartner versandt.

Zur weiteren Optimierung wurden Mischkathoden mittels FAST-SPS Verfahren druckunterstützt gesintert. Die freistehenden Kathoden wurden durch Aufbringen einer Zwischenschicht aus den in AP 2.1 entwickelten Polymerelektrolyten basierend auf PEO mit den keramischen Anodenhalbzellen bestehend aus NaSICON und Na-Metall verbunden und als Vollzellen getestet. Dabei konnte bei einer Rate von 0,012C eine Entladekapazität von >3mAh/cm² erreicht werden.

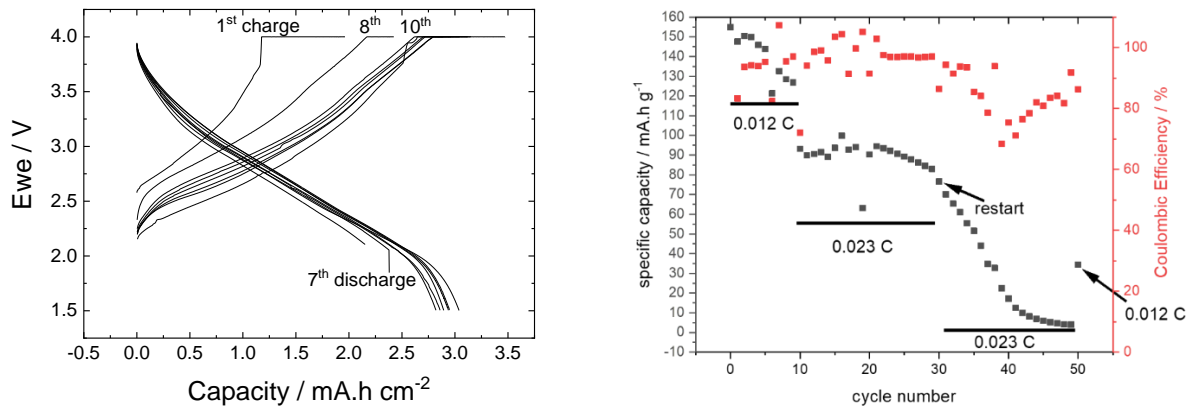


Abbildung 2 links: Lade-/Entladekurve einer hybriden Vollzelle; rechts: Entladekapazitäten und Coulomb'sche Effizienz der Hybridzelle

Zusätzlich wurden die in vorangegangenen APs entwickelten Materialien zu polymer-keramischen Hybridkathoden entwickelt. Hierfür wurden PEO mit NaSICON und NNFM unter inerter Atmosphäre per Foliengussverfahren auf einen Stromableiter beschichtet. Um den Einfluss der Zusammensetzung zu evaluieren, wurden die hybriden Kathoden mit dicken NaSICON Separatoren und Natrium-Metall-Anoden kombiniert. Dabei konnte kein positiver Einfluss durch die eingebrachten NaSICON Partikel nachgewiesen werden.

AP 4.2 Herstellung und Evaluierung der Demonstrator-Batterie

Aufgrund von Verzögerungen bei der skalierten Polymersynthese beim Projektpartner konnten die Arbeiten zum Demonstratorbau nicht wie geplant erfolgen (für Details sei auf die Projektberichte der Partner verwiesen). Um die Arbeiten dennoch im Sinne des ursprünglichen Arbeitsplanes weiterzuführen, wurden die eigenen Arbeiten um die Einbringung von Polymerelektrolyten erweitert. Für die Herstellung von kleinskaligen Demonstrator-Zellen wurde ein temperaturunterstützte Pressverfahren evaluiert, um die optimierten polymer-keramischen Hybridkathoden aus AP 2.3 mit den Zwischenschichten aus AP 2.1 zu kombinieren. Dabei konnten 67% der theoretischen Entladekapazitäten für NNFM auf Zellebene erreicht werden. Weitere Optimierungen waren nicht möglich, da die nötige Skalierung seitens des Projektpartners nicht erfolgen konnte.

AP 4.3 Sicherheitstests

Aufgrund der o.g. Verzögerungen, konnten lediglich kleinskalige Demonstratoren der polymer-keramischen Hybridzellen auf Basis von vollkeramischen NaSICON-NNFM Kathoden mit Standard-Polymerelektrolyten, sowie vollkeramische NaSICON-NNFM Zellen realisiert werden. Diese kleinformigen Zellen konnten nicht erfolgreich in die geplanten Sicherheitstests implementiert werden (Details siehe Berichte der Partner).

II.5. Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Eine Veröffentlichung zur erfolgreichen Herstellung einer polymerkeramische Hybrid-Festkörperzelle auf Natriumbasis ist uns nicht bekannt geworden.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die wesentlichen Ergebnisse konnten erfolgreich in Fachzeitschriften veröffentlicht werden (die Artikel mit Erstautorenschaft des FZJ sind im Anhang „Liste Veröffentlichungen“ aufgeführt). Zudem konnte ein Patent eingereicht werden (siehe Erfolgskontrollbericht).

Konferenzbeiträge:

Zudem konnten die Ergebnisse entsprechend des Verwertungsplanes auch auf folgenden Internationalen Tagungen präsentiert werden

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	Dina Fattakhova-Rohlfing, Martin Finsterbusch, Gerald Dück	Exploring the possibilities of NaSICON solid electrolytes for new generation of low-temperature batteries	Präsentation	5th International Sodium Battery Symposium, SBS-5	Sept. 2024