

SCHLUSSBERICHT

zum Förderprojekt *SilKompAs*

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

Vorhabenbezeichnung: SilKompAs – Silizium-basierte Kompositanoden zur Anwendung in sulfidischen Feststoffbatterien	
Zuwendungsempfänger: SGL Battery Solutions GmbH (SGL) Werner-von-Siemens-Straße 18 86405 Meitingen	Förderkennzeichen 03XP0486E
Projektleiter & -mitarbeiter <i>(bei mehreren Instituten bitte Zugehörigkeit angeben)</i> Dr. Almut Schwenke (Projektleiterin)	Berichtszeitraum 01.09.2022-30.06.2024 (vorzeitiger Projektabbruch)

Bericht der



Gefördert vom



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0486E gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin.

Inhalt

Teil I – Kurzbericht.....	3
1. Aufgabenstellung und Stand der Technik	3
2. Ablauf des Vorhabens	3
3. Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit.....	4
Teil II - Eingehende Darstellung.....	5
1. Ausführliche Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten mit Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung	5
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	10
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeit	10
4. Geplante Verwertung.....	11
5. Bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet an anderen Stellen.....	12
6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	12

Teil I – Kurzbericht

1. Aufgabenstellung und Stand der Technik

Ziel des Projekts SilKompAs ist die Erforschung einer siliziumhaltigen Feststoffbatterie („solid-state battery“, SSB) als Alternative zu Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Um hohe Sicherheit und hohe Kapazitäten zu ermöglichen, sollen dabei Silizium-Komposit-Anodenmaterialien zum Einsatz kommen. Dieses System wurde bisher erst wenig untersucht, in der Literatur waren vor Projektbeginn aber bereits vielversprechende Ansätze zu finden. Jedoch gibt es auch einige Herausforderungen zu meistern. Dazu gehört, dass Silizium bei der Lithiierung eine enorme Volumenausdehnung erfährt, was in SSB zu einer instabilen Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt führen kann.

Das Ziel von SGL war es geeignete Si-C-Komposite zu entwickeln und herzustellen und auf die Anforderungen von SSB zu optimieren. Dabei konnte SGL auf ihre langjährige Erfahrung in der Si-C-Anodenmaterial Entwicklung für Flüssigelektrolyt-LIB zurückgreifen. Die Einstellung unterschiedlicher Ziel-Materialeigenschaften sollte dabei durch den Einsatz verschiedener Verfahren und Ausgangsstoffe vorgenommen werden. Drei Materialgenerationen sollten an die Projektpartner übermittelt werden, um deren Einsatz in SSB zu testen, den Einfluss von Kapazität und Morphologie zu verstehen und insbesondere Grenzflächeneffekte zu untersuchen. Das Projekt ermöglicht SGL, das Ziel der Erhöhung der Energiedichte der LIB- bzw. SSB-Zellen unter Einhaltung einer anwendungsrelevanten Lebensdauer und Stabilität anzustreben, indem die Si-C-Komposite anhand des Feedbacks und der Ergebnisse der Materialstudien der Projektpartner in der SSB weiterentwickelt werden.

2. Ablauf des Vorhabens

Das Projekt SilKompAS unterteilt sich in 7 Arbeitspakete. SGL war in Arbeitspaket 1, Definition der benötigten Komposit-Varianten, und Arbeitspaket 2, Darstellung und Bereitstellung der Si-C Komposite, aktiv, wobei die Hauptarbeiten, die Entwicklung der Kompositanodenmaterialien, in Arbeitspaket 2 stattfanden. Dieses untergliederte sich in vier Unterarbeitspakete 2.1 – 2.4:

- 2.1 Herstellung und Bereitstellung der ersten Generation
- 2.2 Zweite Generation: Einfluss der Partikelgrößenverteilung
- 2.3 Dritte Generation: Design von verbesserten Morphologien
- 2.4 Charakterisierung der Si-C Kompositmaterialien

AP2.1 und AP2.2 konnten abgeschlossen werden. AP2.3 und AP2.4 hingegen mussten aufgrund des vorzeitigen Projektabbruchs von SGL vor deren Abschluss abgebrochen werden. Materialien der Generation 1, Generation 2 und trotz des Abbruchs auch noch ein Zwischenstand der Generation 3-Entwicklung konnten an die Projektpartner übergeben werden. Dabei konnte das Feedback zur 1. Generation in die Arbeiten zu Generation 2 und Generation 3 einfließen.

3. Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit

Der Fokus bei den ersten beiden Materialgenerationen lag auf dem Einfluss der Kapazität sowie der Partikelgröße. Im Laufe der Untersuchungen bei den Projektpartnern kam außerdem noch die Frage auf, ob ein Coating, also das Aufbringen einer Schicht aus amorphem Kohlenstoff auf der Oberfläche der Partikel, in SSBs gegebenenfalls nützlich oder hinderlich sein könnte. SGL hat verschiedene Basiskomposite hergestellt, mit denen Mahlstudien durchgeführt wurden, um verschiedene Partikelgrößen einzustellen und die minimale Partikelgröße, die mit dem verfügbaren Prozess möglich ist, zu identifizieren. Diese lag bei ca. 4 μm („fine“), im Vergleich zu ca. 8 μm („coarse“), die in der ersten Materiallieferung verwendet wurden. Zudem wurden Materialien mit Kohlenstoff gecoatet und verschiedene spezifische Kapazitäten über verschiedene Siliciumgehalte eingestellt.

Die ersten Versuchsergebnisse der Projektpartner haben gezeigt, dass sich Effekte aus Flüssigelektrolytzellen nicht direkt auf SSB übertragen lassen. So gab es, basierend auf der ersten Materiallieferung, überraschende Ergebnisse der WWU zu den verschiedenen Kapazitäten, welche die Notwendigkeit von gezielten Optimierungen für SSB bestätigte.

Für das Arbeitspaket 2.3 wurde ein anderes Herstellverfahren verwendet, mit dem Ziel poröse, speziell strukturierte Komposite für die 3. Materialgeneration zu entwickeln und damit die Silicium-Volumenänderung in der SSB positiv zu beeinflussen. Dabei konnten zumindest erste interessante Zwischenziele erreicht werden und ein vorläufiges Materialmuster an die Partner übergeben werden.

Teil II - Eingehende Darstellung

1. Ausführliche Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten mit Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung

Im Folgenden ist der Balkenplan des Projekts gezeigt, gelb markiert ist der Zeitpunkt an dem SGL aus dem Projekt ausgestiegen ist.

Arbeitspakete	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	WWU	iPAT	JLU	SGL	ELC	TE	MB
1 Definition der benötigten Komposit-Varianten																			
1.1 Zusammenstellung möglicher Komposite														X	X	X	X	X	
1.2 Zusammenstellung möglicher Prozesswege														X	X	X	X	X	X
1.3 Rückkopplung														X	X	X	X	X	X
2 Darstellung und Bereitstellung der Si - C Komposite																			
2.1 Herstellung und Bereitstellung der ersten Generation																X			
2.2 Zweite Generation: Einfluss Partikelgrößenverteilung																X			
2.3 Dritte Generation: Design von verbesserten Morphologien																X			
2.4 Charakterisierung der Si - C - Kompositmaterialien																X	X		
3 Entwicklung und Etablierung des Extruders unter Inertgasatmosphäre																			
3.1 Konstruktion																		X	X
3.2 Bau																		X	X
3.3 Etablierung der Suspensionsproduktion														X				X	
4 Prozessierung der Anodenkomposite																			
4.1 Konditionierung der Materialien														X					
4.2 Nassbeschichtung zur Herstellung der Kompositanode														X					
5 Eigenschaften der Anodenkomposite																			
5.1 Messung der Teilefähigkeiten der erhaltenen Komposite														X	X				
5.2 Zyklisierung der Halbzellen														X	X		X		
6 Chemomechanik und Grenzflächen in Halbzellen																			
6.1 Grenzflächenstabilität														X	X				
6.2 Chemomechanik														X	X		X		
6.3 Ratenfähigkeit														X	X				
7 Vollzellen der Si-Anoden Feststoffbatterie und Evaluation																			
7.1 Vollzellen														X	X	X			
7.2 Evaluation														X	X	X	X	X	X

Abbildung 1: Balkenplan des Projekts.

SGL war für den Meilenstein M1 b) verantwortlich „Erste Si/C Partikel an die Projektpartner zur Prozessierung der Komposite ausgeliefert (AP 2).“, welcher in Monat 7 erreicht wurde.

Erste Muster der zweiten Generation wurden in Monat 16 übergeben, der erreichte Status zur dritten Generation mit dem Projektabbruch in Monat 25. Mit dem Projektabbruch wurde ebenfalls eine größere Materialmenge der ersten Generation an das iPAT übergeben, um damit die Skalierung auf dem großen Extruder zu ermöglichen.

Hintergrund

SGL hat im Projekt zwei verschiedene Prozessrouten zur Herstellung von Silizium-Kohlenstoff-Kompositmaterialien verfolgt:

In Prozessroute 1 werden Nanosiliziumpartikel mit Kohlenstoff zu einem Si/C-Kompositmaterial verarbeitet und dieses optional weiter mit Graphit gemischt. Mit dieser Methode können Anodenmaterialien mit Kapazitäten von bis zu ca. 600 mAh/g je nach Anwendung ausreichend stabil in Flüssigelektrolytzellen zyklisiert werden. Bei höheren Kapazitäten tritt typischerweise schnelleres Versagen auf, da sich die Expansion des Siliziums während der Lithierung auf die Elektrode überträgt und z.B. zu Rissen und andere für das Silicium typische Degradationseffekte führt. Aus diesem Grund muss je nach Anwendungs-Zielprofil der Zellen üblicherweise ein Kompromiss aus Lebensdauer und spezifischer Kapazität des Anodenmaterials gefunden werden.

Um auch höhere Kapazitäten bzw. stabileres Si/C-Komposit-Anodenmaterial möglich zu machen, sollten in Prozessroute 2 Siliziumpartikel in poröse Partikelstrukturen integriert werden. Dadurch soll die Expansion des Siliziums möglichst abgefangen werden, so dass die Kompositpartikel während des Ladevorgangs möglichst nicht degradieren und deren Volumenänderung minimiert wird. Dies ist besonders bei SSB bedeutend, da es bei Verformungen oder Expansion und Schrumpfen der Partikel zur Ablösung des Aktivmaterials vom Festelektrolyt und es damit zu einem Dekontaktieren oder zumindest zu einer deutlichen Verschlechterung der Leitfähigkeit an der Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial kommen würde, da der SSB-Elektrolyt nicht fließfähig ist.

Der Fokus zu Beginn des Projekts lag zunächst auf Prozessroute 1. Diese Route wurde verwendet, um die ersten beiden Materialgenerationen mit angepassten Partikel-Eigenschaften für die Projektpartner herzustellen. Parallel dazu wurden Entwicklungen basierend auf der Prozessroute 2 begonnen. Besonderer Fokus lag dabei zunächst auf der Gestaltung und dem Nachweis der angestrebten Porenstruktur.

Aufgrund des vorzeitigen Projektaussteigs der SGL konnten die Arbeiten an den porösen Materialien nicht in dem Umfang durchgeführt werden wie geplant. Den Partnern wurden aber dennoch bereits zwei Materialien des aktuellen Entwicklungs-Zwischenstands zur Verfügung gestellt, um daran grundlegende Untersuchungen im Vergleich zu den Materialien der Prozessroute 1 durchführen zu können.

Einfluss der Kapazität (AP2.1)

Abbildung 2 zeigt die Daten der ersten Materialmuster (Gen 1). Es wurden drei verschiedene Kapazitätsstufen hergestellt. Je höher die Kapazität, desto höher die spezifische Oberfläche und umso niedriger die Effizienz. Zudem zeigt sich in der Zyklisierung der Knopfzellen (klassische LIB mit Flüssigelektrolyt) ein deutlicher Trend zu stärkerem Fading mit steigender Kapazität, wobei der Unterschied zwischen 488 und 663 mAh/g noch akzeptabel ist, das Material mit etwas über 900 mAh/g hingegen zeigt deutlich schnellere Verluste.

Alle vier Materialien wurden für weitere Analysen an die Projektpartner übergeben.

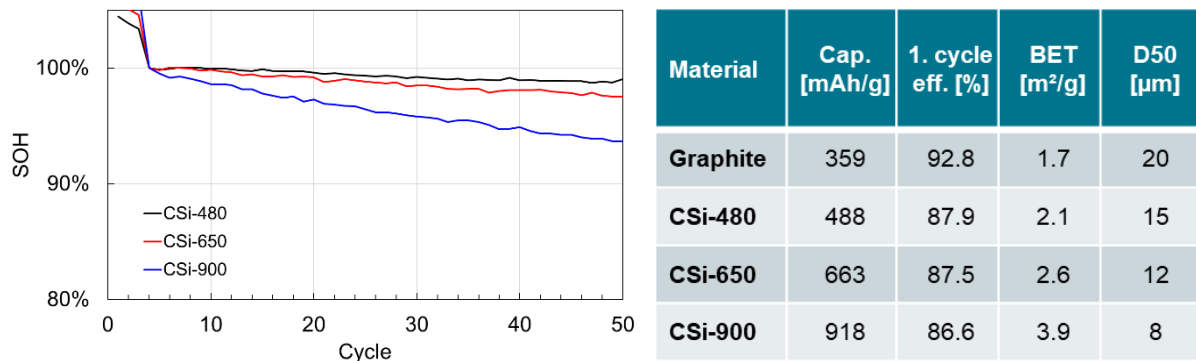


Abbildung 2: Übersicht über die Eigenschaften der Anodenmaterialien mit unterschiedlicher Kapazität.

Einfluss der Partikelgröße (AP2.2)

Für die bisher bei SGL untersuchten Anwendungen für Siliziumkompositmaterialien lag der Fokus der mittleren Partikelgröße D50 auf etwa 8-12 μm. Für die erste Materiallieferung wurde eine Variante mit ca. 8 μm („coarse“) verwendet. Da für Feststoffbatterien jedoch voraussichtlich eine kleinere Partikelgröße von Vorteil ist, wurde eine Studie durchgeführt, um den Einfluss der Parameter der Mahlung auf die Partikelgröße zu untersuchen (Abbildung 3).

Durch die Erhöhung der Sieherdrehzahl der Sieher-Mühle kann die Partikelgröße reduziert werden (linke Abbildung). Mit 21000 rpm ist die Maximaldrehzahl der verfügbaren Mühle erreicht. Der Mahlprozess ist von der Zusammensetzung der Partikel abhängig. Im rechten Bild sind Materialien mit verschiedenen Rezepturen dargestellt, die alle mit gleicher Einstellung gemahlen wurden. Nach der Mahlung weisen die erhaltenen Partikel verschiedene Größen und teils auch sehr unterschiedliche Verteilungsbreiten auf. Material 3A erreicht bei einer Sieherdrehzahl von 6000 rpm einen D50-Wert von 7,6 μm, wohingegen Rezept C bei gleicher Mahleinstellung einen D50-Wert von 13,5 μm erreicht.

Dieser Effekt des Rezepts verschwindet aber bei höherer Sieherdrehzahl und daraus resultierend längerer und intensiverer Mahlung. Mit beiden Rezepturen wurde bei maximaler Sieherdrehzahl von 21000 rpm ein D50-Wert von knapp 4 μm erreicht. Dies bedeutet, dass durch die Anpassung des Rezepts mit dem aktuellen Mahlvorgang keine weitere Reduzierung der Partikelgröße auf der verfügbaren Mühle möglich ist.

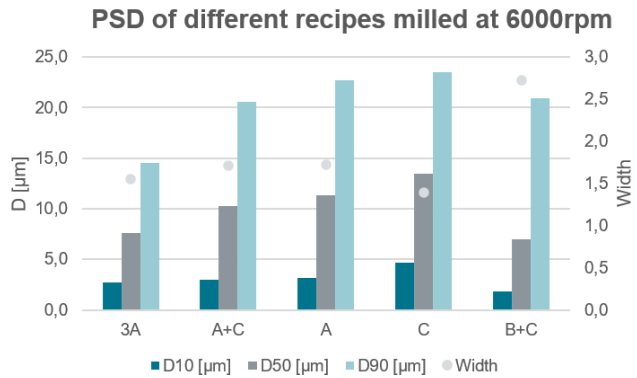
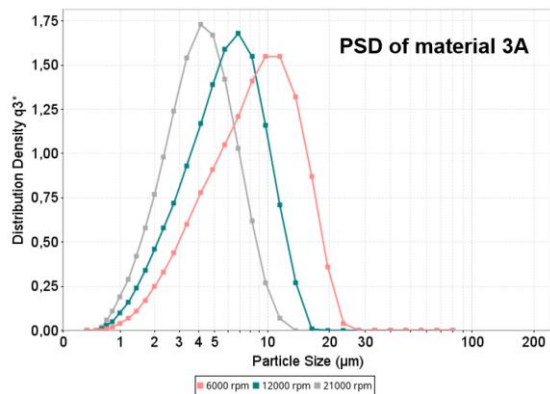


Abbildung 3: Übersicht über den Einfluss der Mahlparameter und der Rezeptur des Kompositmaterials auf die Partikelgrößenverteilung des hergestellten Pulvers.

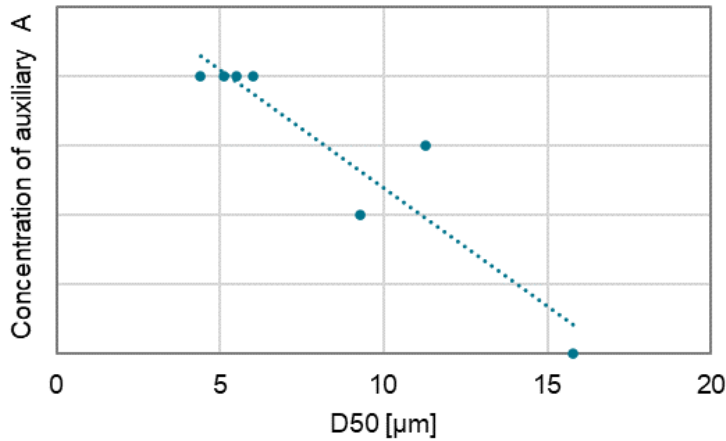
Das Material 3C wurde in der Variante mit knapp 4 µm als Variante „fine“ für die 2. Generation ausgewählt und den Projektpartnern WWU und JLU pur bzw. in einer Abmischung mit feinem Graphit zur Verfügung gestellt. Die WWU hat zusätzlich auch eine Probe der Variante C bekommen (CSi2), um mögliche Einflüsse der Rezeptur auf die Zellperformance zu untersuchen. Dieses Material hatte zudem auch eine deutlich höhere Kapazität als das Material CSi1. Die Daten der Materialien sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

	D50 [µm]	Capacity [mAh/g]	1st cycle eff. [%]
CSi 1 – coarse	8.0	~ 900	86.6
CSi 1 – fine	3.8	~ 900	84.8
CSi 2 – fine	3.6	~ 1350	87.6

Tabelle 1: Daten der verschiedenen Proben mit unterschiedlicher Partikelgröße, die an die Projektpartner übergeben wurden.

Poröse Materialien (AP2.3)

Die porösen Kohlenstoff-Silizium-Kompositmaterialien dritter Generation werden über einen proprietären thermochemischen Prozess hergestellt. In diesem Prozess werden Silizium, Kohlenstoffvorläufer-Verbindungen und porenhaltige oder -bildende Substanzen eingesetzt, um das Kompositmaterial herzustellen. Abbildung 4 gibt einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften. Die Partikelgröße konnte beispielsweise durch die Konzentration eines Hilfsstoffes variiert werden. Dies ist interessant für die Anwendung in Feststoffbatterien, wo eine kleinere Partikelgröße vermutlich von Vorteil ist.



Typical properties	
D50 [µm]	8
BET [m ² /g]	40
Tap density [g/cm ³]	0.45
Specific cap [mAh/g]	1050
First cycle effic. [%]	84%

Abbildung 4: Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften der Materialien dritter Generation. Die Partikelgröße konnte beispielsweise über die Konzentration eines Hilfsstoffes variiert werden.

Zum Projektabbruch wurden zwei Materialien an die WWU übersendet, basierend auf dem bisher erreichten Entwicklungsstand, CSi3 – porous und CSi4 – porous.

Die Daten von CSi3 sind in Abbildung 5 zusammengestellt. Von CSi4 konnten leider vor Projektabbruch keine Daten mehr bestimmt werden, hier war u. a. das Ziel, die spezifische Oberfläche des Materials gegenüber CSi3 zu verringern.

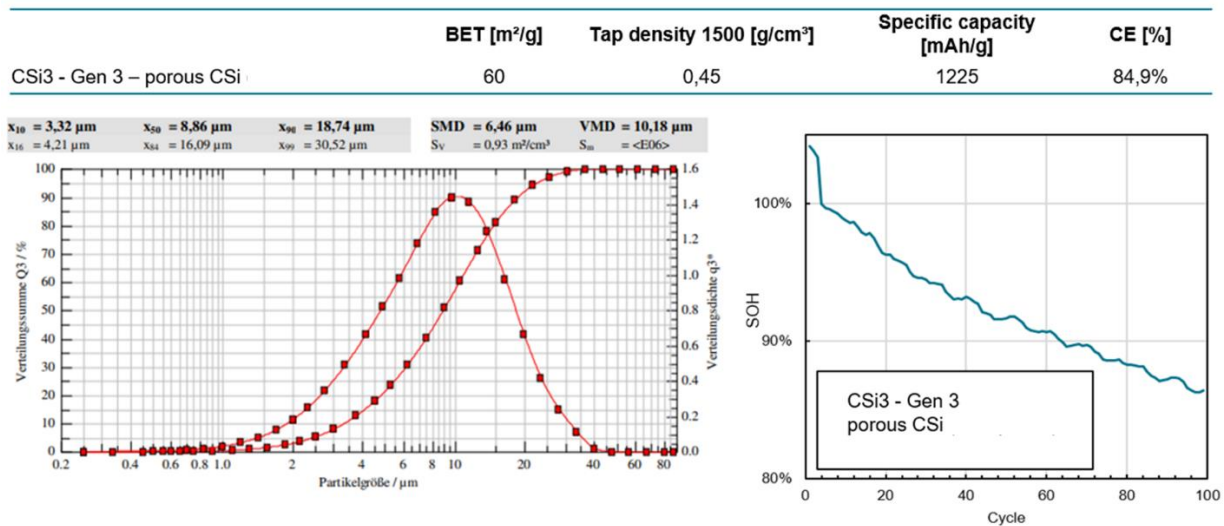
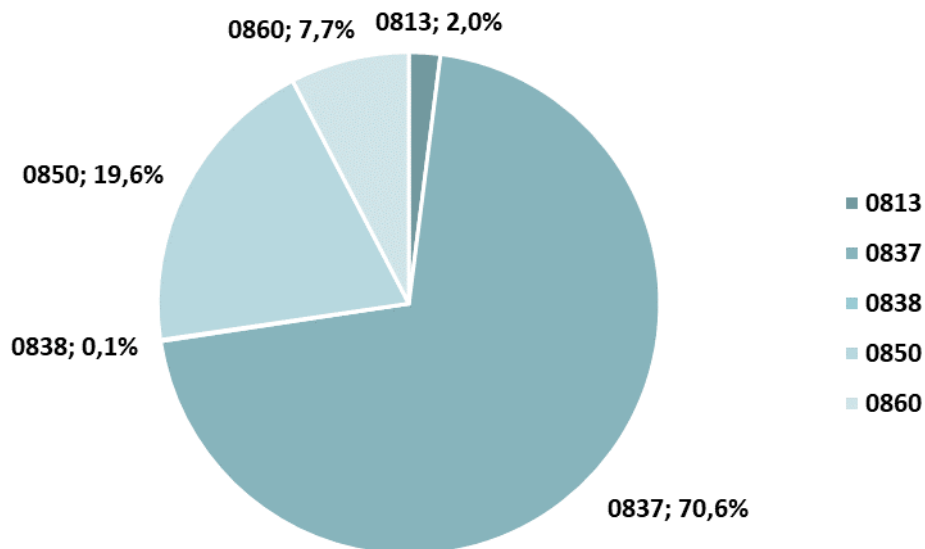


Abbildung 5. Eigenschaften des Materials CSi3 - Gen 3 - porous CSi

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Aufgrund des vorzeitigen Projekt-Abbruchs wurde das bewilligte Budget naturgemäß nicht vollständig ausgeschöpft. Es wurden insgesamt ca. 66% des Gesamtbudgets genutzt, wovon über 70% auf Personalkosten (Kostenkategorie 0837), knapp 20% auf Sonstige Kosten (Kostenkategorie 0850) und knapp 8% auf Verwaltungskosten (Kostenkategorie 0860) entfielen. Die übrigen Kostenkategorien Materialkosten und Reisekosten waren praktisch vernachlässigbar.



3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeit

SGL hatte vor dem Projekt bereits langjährige Erfahrung im Bereich der siliziumbasierten Anodenmaterialien für konventionelle Flüssigelektrolyt - Lithium-Ionen-Batterien aufgebaut. Durch den Wechsel auf einen Festelektrolyt ergeben sich neue Chancen, aber auch zusätzlicher Anpassungsbedarf, insbesondere hinsichtlich einer Reduzierung der Materialausdehnung und der Optimierung von Grenzflächen. Diese Entwicklungen hätte SGL ohne Förderung und ohne den fachlich-inhaltlichen Austausch mit den Projektpartnern mit Expertise im Bereich Feststoffbatterien nicht initiiert oder entsprechend durchgeführt. SGL verfügte über keine interne Möglichkeit oder Erfahrung im Bereich Testen von Feststoffbatterien mit Festelektrolyten, insofern war die Teilnahme an einem Verbundprojekt mit Partnern mit entsprechender Erfahrung und Möglichkeiten eine Voraussetzung für die angestrebte Materialentwicklung.

Dank des Projekts hat SGL Materialstudien durchgeführt um Anodenpulver mit optimierten Eigenschaften herzustellen, und hat diese an die Projektpartner zur eingehenden Analyse übergeben.

Als Resultat wurden drei Materialgenerationen mit unterschiedlichen Eigenschaftsvariationen bereitgestellt, mit denen die Projektpartner Untersuchungen durchführen konnten, die wiederum ohne diese Materialien nicht möglich gewesen wären. Bereits erste Zelltests bei den Partnern haben gezeigt, dass sich die Anodenmaterialien in Festelektrolytzellen durchaus anders verhalten als aus den Flüssigelektrolytzellen bekannt, was die Notwendigkeit des Projekts und der darin geplanten Entwicklungsaktivitäten bestärkt.

4. Geplante Verwertung

Durch die SGL Battery Solutions GmbH sollten graphit- und siliziumhaltige Aktivmaterialien entwickelt werden, welche zukünftigen Batterieherstellern in Europa als Elektrodenmaterialien u.a. im Bereich der Elektromobilität dienen sollten. Bei Antragstellung nicht absehbare und für uns nicht beeinflussbare Entwicklungen haben jedoch dazu geführt, dass die Projektziele, insbesondere hinsichtlich deren Verwertung, für SGL nunmehr nicht weiter erreichbar sind.

Höhere Energie- und Herstellkosten im Vergleich zu internationalen Wettbewerbern sowie ein Abwandern von Batterieprojekten aus Europa erschweren die Kommerzialisierung von europäischem Graphitanodenmaterial und entziehen der SGL Battery Solutions GmbH damit die mögliche Basis auch für die weitere Entwicklung und Verwertung der Ergebnisse im Bereich Silicium-haltiger Anodenmaterialien. Insbesondere die finanziellen Anreize durch den Inflation Reduction Act in den USA haben viele Unternehmen dazu veranlasst, in die Entwicklung und den Ausbau der benötigten Lithium-Ionen-Batterien in den USA zu investieren.

SGL hat aufgrund der schwierigen Aussichten bezüglich einer wirtschaftlichen und wettbewerbsfähigen Herstellung und erfolgreichen Kommerzialisierung von LIB-Anodenmaterialien in Deutschland bzw. Europa daher die Entscheidung getroffen, die gesamten Entwicklungsaktivitäten im Bereich Anodenmaterialien für LIB und damit auch die Projektarbeit an diesem Projekt einzustellen und somit dieses Teilprojekt vorzeitig abzubrechen. Daher kann leider auch keine Verwertung der Projektergebnisse seitens SGL mehr erfolgen.

5. Bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet an anderen Stellen

keine

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

keine