Sachbericht zum Verwendungsnachweis

<table>
<tr><td colspan="2">Vorhabenbezeichnung:
BiSSFest – Bipolare Stapelung sulfidischer Festkörperbatterien</td></tr>
<tr><td>Zuwendungsempfänger:
Universität Münster

Beteiligte Arbeitsgruppen
(Uni Münster-IAAC) Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Prof. Dr. Wolfgang Zeier</td><td>Förderkennzeichen
03XP0412G</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Projektkoordination
Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade, Dr. Peter Michalowski
TU Braunschweig
Institut für Partikeltechnik (iPAT)

Teilprojektleiter
Prof. Dr. Wolfgang Zeier
Universität Münster
Institut für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC)
Corrensstraße 30
+49 251 83 36831
wzeier@uni-muenster.de</td><td>Berichtszeitraum
01.12.2021 – 28.02.2025</td></tr>
<tr><td>Bewilligungszeitraum
01.12.2021-28.02.2025</td></tr>
</table>

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0412G gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

I. Kurzdarstellung

1.) Ausgangslage vor Projektbeginn

Zu Beginn der Projektlaufzeit gab es einen großen Bedarf an sulfidischem Feststoffelektrolyt im Labormaßstab, der bestenfalls nur bis zur Bereitstellung der skalierbar produzierten Feststoffelektrolyte verwendet wird. Dieser wurde benötigt, um in Kompositkathoden und als Separator ausreichend hohe partielle ionische Leitfähigkeiten und geringe Tortuositäten für den Lithium-Ionen Transport zu realisieren, wie sie für den Bau von Festkörperbatterien mit hohen Flächenbeladungen benötigt werden. Zudem war als ein weiteres großes Problem die Bildung einer Zersetzungsschicht an der Grenzfläche zwischen Kathodenaktivmaterialien und sulfidischen Festkörperelektrolyten beim Zyklisieren von Festkörperbatterien bekannt. Diese Probleme konnten zuvor auch durch Coating des Aktivmaterials nicht zufriedenstellend gelöst werden.

2.) Ablauf des Vorhabens

Der Zeitplan der Arbeitspakete der Universität Münster ist im folgenden Gantt-Diagramm dargestellt. Alle Arbeitspakete und Unterarbeitspakete konnten in der der Projektlaufzeit bearbeitet und abgeschlossen werden.

Tabelle 1: Zeitplan des Teilvorhabens. Farblich codiert sind die für die Universität Münster relevanten Arbeitspakete. Die Farbkodierung der für die WWU relevanten Unterarbeitspakete nach dem Ampelsystem spiegelt den aktuellen Stand wider. Grün: keine Verzögerung; Gelb: leichte Verzögerung; Rot: Starke Verzögerung; Blau: ausstehend gemäß Vorhabenbeschreibung.

		Projektjahr 1				Projektjahr 2				Projektjahr 3				Verlängerung			
	Arbeitspakete	12-21 02-22	03-22 05-22	06-22 08-22	09-22 11-22	12-22 02-23	03-23 05-23	06-23 08-23	09-23 11-23	12-23 02-24	03-24 05-24	06-24 08-24	09-24 11-24	12-24 02-25			
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1			
1	**Definition der Materialien und Prozesskette zur Fertigung bipolarer ASSB**																
1.1	Definition von Materialien, Zellformat und Zellaufbau																
1.2	Prozessschritte und Reihenfolge zur Fertigung der ASSB																
1.3	Rückkopplung basierend auf Untersuchungen in den anderen AP																
2	**Synthese sulfidischer Festelektrolyte**																
2.2.	Analyse der skalierbar produzierten Festelektrolyte und Vergleich mit Labormaßstabs-Referenz																
3	**Darstellung und Evaluierung beschichteten Kathodenmaterials**																
3.2.	Charakterisierung des beschichteten Kathodenaktivmaterials																
9	**Sicherheitsuntersuchungen sulfidbasierter Festkörperbatterien**																
9.1	Definition für dieses System relevanter Sicherheitsuntersuchungen																
10	**Bewertung der Prozesskette, Performance und Sicherheitsuntersuchung in bipolaren Batteriezellen**																
10.3	Bewertung der Prozesskette																

3.) Wesentliche Ergebnisse des Projekts

Während der Projektlaufzeit wurden im Rahmen dieses Teilprojekts „BiSSFest“ zum einen die Analyse der skalierbar produzierten Festelektrolyte hinsichtlich Qualitätssicherung und der Leitfähigkeit und deren Vergleich mit einer Labormaßstabsreferenz und zum anderen die

Charakterisierung des beschichteten Kathodenaktivmaterials hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere die Untersuchung der jeweiligen Grenzflächenimpedanz und Langzeitperformanz in sulfidischen Festkörperbatterien durchgeführt. Im Rahmen von **AP 1** erfolgte die Bewertung und Auswahl geeigneter Materialien, Zellformate und Zellaufbauten sowie der Prozessschritte und -parameter der Feststoffelektrolytsynthese von Li_6PS_5Cl. In **UAP 2.2** wurde genügend Feststoffelektrolyt Li_6PS_5Cl im Labormaßstab hergestellt und ebenso wie die vom Projektpartner in UAP 2.1 hergestellten Elektrolyte hinsichtlich Qualitätssicherung und temperaturabhängiger Leitfähigkeit untersucht. Die Eigenschaften aller Elektrolyte wurden anschließend verglichen wodurch ermittelt werden konnte, dass eine Wärmebehandlung notwendig ist, um eine vollständige Umsetzung zum gewünschten Li_6PS_5Cl zu erzielen. Die skalierbare Synthese des chlorreichen Elektrolyten erwies sich ebenfalls als erfolgreich. Im **UAP 3.2** wurden verschiedenen beschichteten Kathodenaktivmaterialien aus UAP 3.1 in Laborpresszellen als Feststoffbatterie untersucht. Hauptsächlich wurden in diesem UAP 3.2 die Teilleitfähigkeiten sowie die gesamte Zellperformanz (Impedanzcharakterisierung, Langzeitzyklsierung und Ratenfähigkeit in Halbzellen) der beschichteten Kathodenaktivmaterialien analysiert und evaluiert. Als am besten geeignete Beschichtung erwies sich dabei die ZrO_2-Beschichtung. Im Rahmen des **UAP 9.1** erfolgte die Identifikation von Schwachstellen der Feststoffbatterien sowie die Beratung zur Entwicklung von möglichen Sicherheitstests. In **UAP 10.3** wurden zusammen mit allen Projektpartnern die erarbeiteten Prozessstrategien validiert.

II Eingehende Darstellung

1.1 Detaillierte Ergebnisdarstellung des Teilvorhabens im Berichtszeitraum

AP 1: Definition der Materialien und Prozesskette zur Fertigung bipolarer ASSB

UAP 1.1: Definition von Materialien, Zellformat und Zellaufbau

Anhand der bisher gesammelten Erfahrung im Arbeitskreis Zeier wurden geeignete Materialien, Kompositverhältnisse, Zellformate und ein Zellaufbau ausgewählt.

UAP 1.2: Prozessschritte und Reihenfolge zur Fertigung der ASSB

Basierend auf der umfangreichen Erfahrung des Arbeitskreises Zeier wurden die notwendigen Prozessschritte der Prozessierung des Feststoffelektrolyten Li_6PS_5Cl (LPSCl) und die benötigten Prozessparameter identifiziert und diese mit der TU BS besprochen.

Durch die regelmäßigen virtuellen Arbeitspakettreffen wurde die Prozessierung des Feststoffelektrolyten LPSCl um den Versuch einer höherskalierten Temperaturbehandlung an der TU BS erweitert. Dieser Prozess wurde bis dahin in Kleinmengen im Labor der Universität Münster durchgeführt, weshalb die dortige Expertise ausschlaggeben für die Erarbeitung des Prozesses war.

Des Weiteren konnte in den späteren Arbeitspakettreffen aufgeklärt werden, weshalb die beiden unbeschichteten Kathodenaktivmaterialien NCM Ni83 der Universität Münster und des Projektpartners IBU-tec unterschiedliche spezifische Ladekapazitäten erreichen, obwohl sie ursprünglich aus dem gleichen Batch stammen. Der wahrscheinlichste Grund ist, dass das Material beim Partner IBU-tec bei dem Beschichtungsprozess und der Lagerung teilweise der Luft ausgesetzt war und somit mit H_2O oder CO_2 in der Luft reagierte und eine native, passivierende Schicht ausbildete.

UAP 1.3: Rückkopplung basierend auf Untersuchungen in den anderen AP

Es fanden regelmäßige, virtuelle Arbeitspakettreffen statt, um die Materialien für die Beschichtung des Kathodenaktivmaterials, den Prozess der Beschichtung an sich, die Verbesserung der Synthese des Elektrolyten sowie eine mögliche Hochskalierung der Temperaturbehandlung dieses Elektrolyten zu erörtern zu besprechen. Zudem gab es halbjährlich Arbeitspakettreffen des gesamten Projektkonsortiums, um ausführlich den Fortschritt und mögliche Probleme zu erörtern.

Meilensteine

Für das Arbeitspaket waren keine eigenen Meilensteine vorgesehen.

AP 2: Synthese sulfidischer Festelektrolyte

UAP 2.2: Analyse der skalierbar produzierten Festelektrolyte und Vergleich mit Labormaßstabs-Referenz

Dieses Unterarbeitspaket hatte zum Ziel, die am iPAT hergestellten Festelektrolyten hinsichtlich ihrer strukturellen Zusammensetzung, Kristallstruktur, Partikelgröße und ionischen Leitfähigkeit zu charakterisiert. Zudem sollten mit den Projektpartnern unterschiedliche Methoden zur einfachen und schnellen Qualitätsüberwachung für eine potentielle industrielle Festelektrolytproduktion abgeleitet werden.
Während des gesamten Projekts wurde die Synthese des Laborstandardelektrolyten LPSCl für die Verwendung in den Laborpresszellen erfolgreich durchgeführt. Dies war notwendig, um genügend Material für den Vergleich der unterschiedlichen Kathodenaktivmaterialien in Laborpresszellen zu haben, da die skalierbar produzierten Festelektrolyte LPSCl unterschiedlicher Herstellungsstufen (zunächst nur Passage 3 und 4) des Projektpartners iPAT mit deutlicher Verzögerung bereitgestellt wurden. Von diesen beiden Feststoffelektrolyten wurde zunächst jeweils eine Teilmenge der Elektrolyte mit dem Standardverfahren der Universität Münster wärmebehandelt. Dafür wurde das für den Standardelektrolyten an der Universität gängige Temperaturprogramm verwendet, bei dem die zu Pellets gepressten Rohpassagen 3 und 4 jeweils in einer Quarzampulle in einem Ofen mit einer Heizrate von 100 °C/h auf 550 °C temperiert wurden. Anschließend wurden die Proben dort für 24 h bei 550 °C behandelt und danach auf natürliche Weise auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierraufhin wurden die Quarzampullen geöffnet und die Elektrolytpellets gemörsert. Diese projektrelevanten Feststoffelektrolyte sowie der kommerziell erhältliche Feststoffelektrolyt LPSCl (NEI), der verwendete Laborstandardelektrolyt, die später erhaltenen Passagen 1 und 2, die direkt am iPAT wärmebehandelten Passagen 1 bis 4 sowie ein chlorreicher Feststoffelektrolyt $Li_{5,5}PS_{4,5}Cl_{1,5}$ (LPSCl1.5) untersucht und mit den vorangegangenen Proben verglichen. Die Feststoffelektrolyte wurden mittels Röntgenpulverdiffraktommetrie (XRD) auf Phasenreinheit überprüft und im Anschluss wurde mithilfe einer temperaturabhängigen Impedanzspektroskopie die jeweiligen ionischen Leitfähigkeiten ermittelt. Von den ersten sechs gennannten Festelektrolyten wurde ebenfalls eine Analyse mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt, welche später als direkte Kontrollmethode am iPAT durchgeführt wurde und somit für die später hergestellten Proben nicht mehr in Münster erfolgte.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der nicht wärmebehandelten Passagen 1 bis 3 weisen einen deutlichen Anteil an Reflexen an abweichenden Reflexposition mit den in der Datenbank bekannten Diffraktogrammen der Struktur von LPSCl sowie eine erhöhte Untergrundintensität auf (**Abbildung 1a**). Diese Abweichungen sind auf die Anwesenheit der nicht umgesetzten teil-amorphen Edukte Lithiumchlorid (LiCl) und Lithiumsulfid (Li_2S) zurückzuführen. Bei der nicht wärmebehandelten Passage 4 sind größere Übereinstimmungen mit dem für LPSCl aus der Datenbank bekannten Diffraktogramm erkennbar, welches auf eine Teilumsetzung durch die mechanische Behandlung zum gewünschten Produkt LPSCl hindeutet. Nach einer Wärmebehandlung (**Abbildung 1b**) an der Uni MS oder der Adaption dieser am iPAT sind die zuvor beobachteten Nebenphasen nicht vorhanden und eine vollständige Umsetzung der Edukte zum gewünschten Elektrolyt LPSCl ist erfolgt. Der Vergleich zu dem Laborstandardelektrolyten von Münster und dem kommerziellen Elektrolyten von NEI wies keine nennenswerten Unterschiede zu den wärmebehandelten Proben des iPATs auf. Eine Wärmebehandlung scheint demnach notwendig, um eine vollständige Umsetzung zum

gewünschten Produkt LPSCl zu erzielen. Dabei scheint die unterschiedliche Vorbehandlungszeit in der Trockenmühle keinen Einfluss auf die Phasenreinheit zu haben. Durch vergleichen des Röntgenpulverdiffraktogramms in **Abbildung 1c** mit den Reflexpositionen für LPSCl und LPSCl1.5, welche in der Datenbank hinterlegt sind, lässt sich ableiten, dass die Herstellung des chlorreichen Festelektrolyts LPSCl1.5 gelungen ist. Dies bedeutet, die Trockenmalbehandlung und die anschließende Wärmebehandlung (in Anlehnung an Uni MS) am iPAT bzw. eine anschließende Wärmebehandlung an der Uni MS (2 Wochen bei 550°C) ließen sich erfolgreich auf die Herstellung des chlorreichen Elektrolyten übertragen.

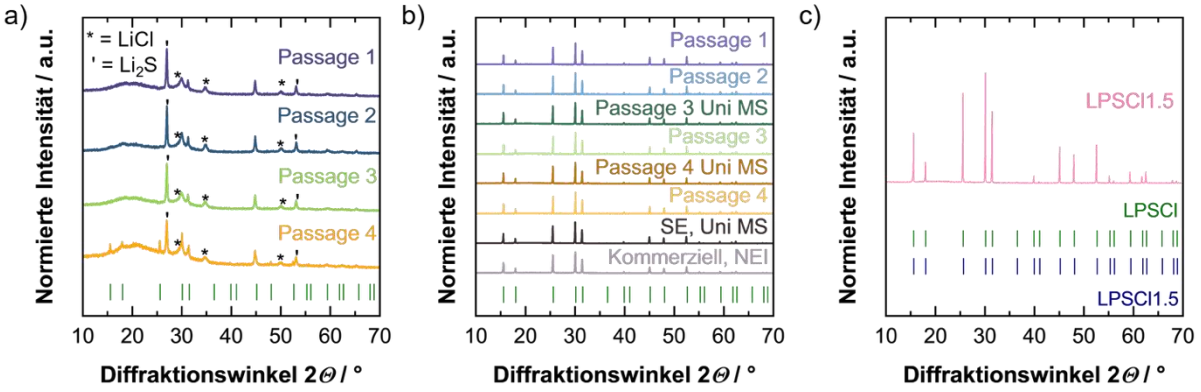

Abbildung 1: *a) Röntgenpulverdiffraktogramme der vier unterschiedlichen Passagen des Feststoffelektrolyts LPSCl ohne Wärmebehandlung. Der Vergleich mit Reflexpositionen anhand der Referenzstrukturen lässt auf die partielle Umsetzung der Passage 4 zum gewünschten Elektrolyten schließen. b) Röntgenpulverdiffraktogramme der vier unterschiedlichen Passagen des Feststoffelektrolyts LiPSCl mit Wärmebehandlung am iPAT und den beiden Passagen 3 und 4 mit Wärmebehandlung an der Uni MS, sowie des vollständig in Münster hergestellten Feststoffelektrolyts und dem kommerziellen Elektrolyten von NEI. Der Vergleich mit Reflexpositionen anhand der Referenzstrukturen deutet auf die Phasenreinheit aller Proben hin. c) Röntgenpulverdiffraktogramme des chlorreichen Feststoffelektrolyts mit Wärmebehandlung am iPAT. Der Vergleich mit Reflexpositionen anhand der Referenzstrukturen lässt auf die Phasenreinheit von LPSCl1.5 schließen.*

In **Abbildung 2a** sind die temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeiten aller Elektrolyte gezeigt. Hierfür wurden je ca. 200 mg Elektrolyt für 3 min mit einem Druck von 3 t in einer Laborpresszelle zu Pellets (Ø = 1 cm) gepresst. Die Zellen wurden daraufhin verschlossen und in einem Rahmen fixiert, durch den während der Messung ein Druck von 50 MPa aufgebracht wird. Daraus geht hervor, dass die Elektrolyte ohne Wärmebehandlung ähnliche Leitfähigkeiten haben, jedoch durch den hohen Anteil der amorphen Edukte eine signifikant geringere Leitfähigkeit als die Elektrolyte nach der Wärmebehandlung besitzen. Die ionische Leitfähigkeit bei 25 °C der Passagen 1 bis 4 ohne Wärmebehandlung beträgt jeweils $0{,}3 \pm 0{,}1\ \mathrm{mS \cdot cm^{-1}}$, während deutlich höhere Leitfähigkeiten von den wärmebehandelten Elektrolyten erzielt wird. Von den wärmebehandelten Proben besitzt die Passage 4 die geringste Leitfähigkeit ($1{,}7 \pm 0{,}1\ \mathrm{mS \cdot cm^{-1}}$), gefolgt von dem kommerziellen Elektrolyten ($1{,}8 \pm 0{,}1\ \mathrm{mS \cdot cm^{-1}}$) und der in Münster wärmebehandelten Passage 3 ($1{,}8 \pm 0{,}3\ \mathrm{mS \cdot cm^{-1}}$),

der in Münster wärmebehandelten Passage 4 (2,0 ± 0,8 mS · cm^{-1}) und dem in Münster synthetisierten Elektrolyten (2,2 ± 0,1 mS · cm^{-1}). Höhere Leitfähigkeiten werden von den wärmebehandelten Passage 2 (2,6 ± 0,6 mS · cm^{-1}), Passage 1 (2,7 ± 0,1 mS · cm^{-1}) und Passage 3 (2,9 ± 0,3 mS · cm^{-1}) erreicht. Diese acht Leitfähigkeiten sind nicht signifikant unterscheidbar, da sie im Fehlerbereich 2,0 ± 1,0 mS · cm^{-1} liegen. Der chlorreiche Elektrolyt erzielt eine Leitfähigkeit von 4,0 ± 0,9 mS · cm^{-1}, wobei durch eine Änderung der Zeit oder der Temperatur ggf. eine höhere Leitfähigkeit erreicht werden könnte. Der anhand der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten angefertigte Arrheniusauftragung ist in **Abbildung 2b** dargestellt. Aus der Steigung einer linearen Regressionsgeraden ergibt sich die Aktivierungsenergie, welche auch hier für die vier unbehandelten Passage 1 (0,378 ± 0,001 eV), Passage 2 (0,369 ± 0,001 eV), Passagen 3 (0,371 ± 0,001 eV) und Passage 4 (0,362 ± 0,007 eV) annähernd identisch sind. Die Aktivierungsenergien der wärmebehandelten Proben sind teilweise etwas höher, untereinander jedoch auch annähernd identisch. Lediglich die Aktivierungsenergie der wärmebehandelten Passage 4 fällt aus dem Raster, welches möglicherweise an der Anwesenheit von Abriebprodukten liegen könnte.

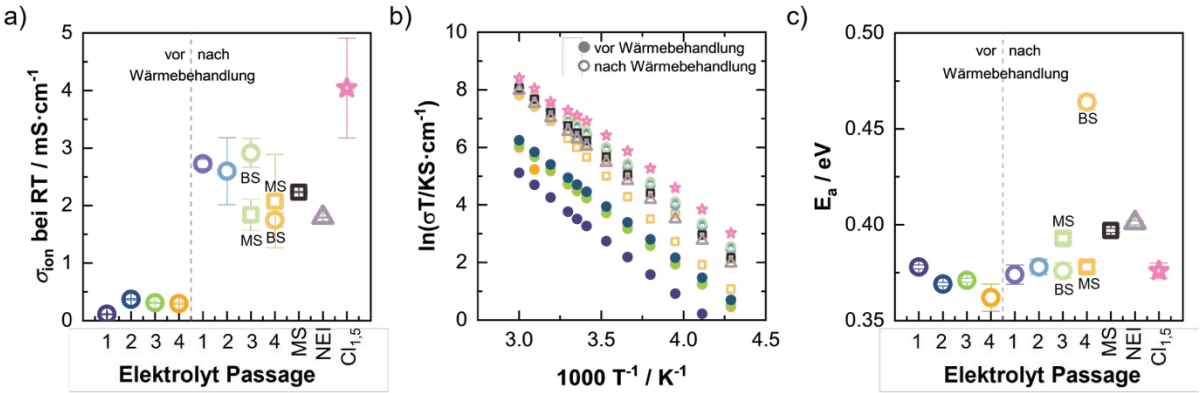

Abbildung 2: *Dargestellt sind für alle Elektrolyte a) die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeit bei RT aus der Impedanzspektroskopie, b) die Arrheniusdarstellung der temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeiten und c) die aus der Steigung des Arrheniusauftragung berechneten Aktivierungsenergie. MS steht für wärmebehandelt in Münster und BS für wärmebenhandelt in Braunschweig. Alle Datenpunkte ohne eine Anmerkung wurden ebenfalls in Braunschweig wärmebehandelt.*

Die Raman-Spektren der zuerst zur Verfügung stehenden Feststoffelektrolyte Passage 3 und 4, deren in Münster wärmebehandelten Äquivalente, der kommerzielle und der in Münster synthetisierte Feststoffelektrolyt (**Abbildung 3**) zeigen, dass die vier wärmebehandelten Proben kaum in den relativen Signalintensitäten und -positionen zu unterscheiden sind. Während die beiden unbehandelten Proben nahezu identische Ramanspektren zeigen, weisen diese jedoch höhere Hintergrundsignale auf, welches zum Teil auf die Anwesenheit amorpher Edukte zurückzuführen ist. Interessant ist auch, dass die für PS_4^{3-} charakteristische Bande (symmetrische Streckung) um 417 cm^{-1} auch in den unbehandelten Passagen enthalten ist, in welcher mittels XRD kein kristallines LPSCl identifiziert werden konnte.

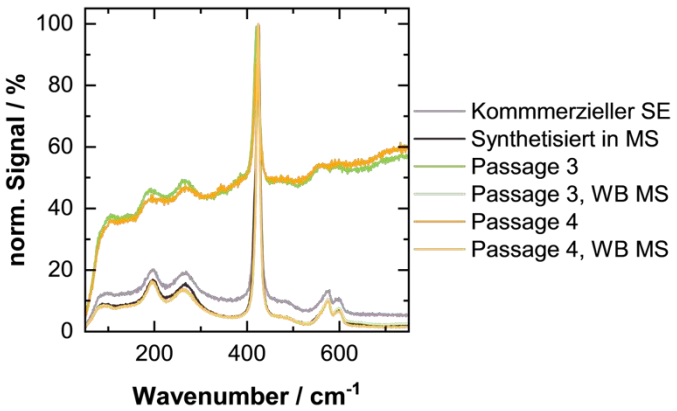

Abbildung 3: *Darstellung der normierten Raman-Spektren der sechs Feststoffelektrolyte* Passage 3 und 4, deren in Münster wärmebehandelten Äquivalente, der kommerzielle und der in Münster synthetisierte Feststoffelektrolyt.

Die im Projektverlauf vorgesehene Analyse der Partikelgröße konnte nicht wie geplant abgeschlossen werden. Ursache hierfür war zunächst eine verzögerte Anlieferung des Analysegeräts, wodurch sich die Inbetriebnahme und die notwendige Evaluierung einer geeigneten Analysemethode verschoben. Zusätzlich führte ein längerfristiger personeller Ausfall dazu, dass die Analyse innerhalb des Projektzeitraums nicht mehr realisiert werden konnte.

Abschließend lässt sich sagen, dass nur durch eine Wärmebehandlung der Proben eine vollständige Reaktion der Edukte zu kristallinem LPSCl und damit zu hohen Leitfähigkeiten führt. Dabei hat eine erneute Prozessierung von Passage 1 zu Passage 2, von dort zu Passage 3 und schließlich zu Passage 4 keinen Einfluss auf die vollständige Umsetzung durch die Wärmebehandlung. Zudem war die Übertragung dieses Synthesewegs auf die Synthese des chlorreichen Argyroditen LPSCl1.5 erfolgreich.

Meilensteine

Nach 3 Monaten wurde ausreichend Festelektrolyte (mindestens 20 g) synthetisiert um Zelltests bis zur Bereitstellung der skalierbar produzierten Elektrolyte zu gewährleisten. Durch Verzögerung in der Bereitstellung der skalierbar Produzierten Elektrolyte wurde dieser Laborstandardelektrolyt jedoch für sämtliche Zelltests verwendet und daher kontinuierlich synthetisiert.

Nach 24 Monaten wurden Röntgenpulverdiffraktommetrie (XRD), temperaturabhängige Impedanzspektroskopie sowie Raman-Spektroskopie als geeignete Methoden für die Qualitätskontrolle der Feststoffelektrolyte in der industriellen Produktion identifiziert und angewendet.

AP 3: Darstellung und Evaluierung des beschichteten Kathodenmaterials

UAP 3.2: Charakterisierung des beschichteten Kathodenaktivmaterials

Ziel dieses Arbeitspaketes war die Charakterisierung des beschichteten Kathodenaktivmaterials für den Einsatz zusammen mit sulfidischem Feststoffelektrolyten. Hierfür wurde zunächst eine Analysematrix aufgestellt (**Abbildung 4**), um das unbeschichtete

Kathodenaktivmaterial $LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O_2$ zu einem späteren Zeitpunkt mit den beschichteten Kathodenaktivmaterialien optimal vergleichen zu können. Die Analysematrix beinhaltet Langzeitzyklisierung, Impedanzanalysen und die Untersuchung der Ratenfähigkeit der unterschiedlichen Kathodenaktivmaterialien wobei jeweils unterschiedliche obere Ladepotentiale (Abschaltspannung; $U_{cut\text{-}off}$) von 3,4 – 3,9 V vs. In/LiIn (4,0 V – 4,5 V vs. Li^+/Li) in 0.1 V Schritten verwendet werden, um die Stabilität des Kathodenaktivmaterials als Funktion der Beschichtung betrachten zu können.

In einer ersten Studie wurde untersucht welche Art der Kathodenkompositherstellung sich am besten für die Verwendung in Laborpresszellen eignet (UAP 3.2a), wobei bereits die unterschiedlichen oberen $U_{cut\text{-}off}$ der Analysematrix berücksichtigt wurden. Da sich die Lieferung der beschichteten Materialien erheblich verzögerte, wurde die Analysematrix für die Benchmarkanalysen auf das unbeschichtete Kathodenaktivmaterial in Kombination mit dem Laborstandardelektrolyten in einer Laborpresszelle angewendet. Im Anschluss wurde selbst eine Beschichtung des Kathodenaktivmaterials durchgeführt (UAP 3.2b). Nach Erhalt der unterschiedlichen beschichteten Kathodenaktivmaterialien wurde eine Beschichtungsstudie durchgeführt (UAP 3.2.c) und so die zwei Beschichtungen erörtert, an welchen dann im Anschluss die Analysematrix angewendet wurde. Die Ergebnisse der Benchmarkanalyse sowie der Anwendung der Analysematrix auf die beiden beschichteten Materialien werden in UAP 3.2.d beschrieben und verglichen.

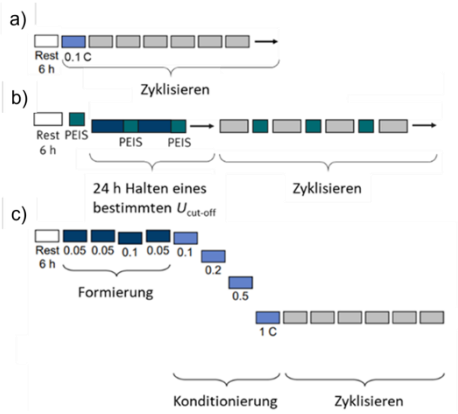

Abbildung 4: *Die aufgestellte Analysematrix mit schematischer Darstellung der drei Methoden. a) Die Halbzelle wird bei der Langzeitzyklisierung für 50 Zyklen bei 0.1 C zyklisiert. b) Bei der Impedanzanalyse wird die Halbzelle zunächst auf ein bestimmtes $U_{cut\text{-}off}$ geladen und dieses dann für 24 Stunden gehalten. Während dieser Zeit wird alle 30 Minuten eine Impedanzmessung vorgenommen. Im Anschluss wird die Halbzelle auch hier für 50 Zyklen bei 0.1 C Zyklisiert, wobei nach jedem Lade- bzw. Entladezyklus eine Impedanzmessung aufgenommen wird. Bei der Ratenfähigkeit (c) wird die Halbzelle zunächst bei geringen C-Raten formiert und anschließend bei schrittweise höher werdenden C-Raten konditioniert, bis sie schließlich bei 1 C für 14 Zyklen zyklisiert wird.*

a) <u>Evaluation des Herstellungsprozesses der Kathodenkomposite</u>

Die Studie zur Art der Kathodenkompositherstellung vergleicht zwei Kathodenkomposite, welche auf identische Art zusammengesetzt sind (70 wt% Kathodenaktivmaterial

$LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O_2$ (NCM-Ni83); 30 wt% Festelektrolyt LPSCl), jedoch unterschiedlich hergestellt wurden. Es wurden die Methoden des Mörserns per Hand (Achat Mörser) und die des Schüttelmahlens mit Hilfe einer Pulverisette 23 (Fritsch GmbH) in Zirkoniumdioxid Mahlbechern verglichen.

Der Vergleich der beiden Kathodenkompositherstellungen zeigt, dass die Herstellung mittels Schüttelmühle (**Abbildung 5a** und **b**) für alle $U_{cut\text{-}off}$ deutlich höhere Ladekapazitäten bezogen auf die NCM-Beladung erzielt. Außerdem lässt sich bei dem Schüttelmühlenkomposit bereits ein erster Trend erkennen, dass mit steigender Abschaltspannung die erreichte Kapazität ebenfalls steigt. Jedoch scheint die maximale Ladekapazität bei einem $U_{cut\text{-}off}$ von 3,8 V vs. In/LiIn (4,4 V vs. Li^+/Li) zu liegen. Ein genauerer Vergleich der Kathodenkompositherstellung (**Abbildung 5c**) verdeutlicht die vorher bereits qualitativ höheren erreichten Kapazitäten des Schüttelmühlenkomposits. Zudem liefert die Darstellung der über je drei Halbzellen gemittelten Kapazitäten der beiden Kathodenkomposite als Funktion des $U_{cut\text{-}off}$ (**Abbildung 5d**) ebenfalls die Information, dass auch die Reproduzierbarkeit des Schüttelmühlenkomposits deutlich besser ist, da die jeweiligen Standardabweichungen der Mittelwerte geringer sind. Aufgrund dieser Ergebnisse der Studie zu der Kathodenkompositherstellung wurde entschieden, dass für die anschließende Analyse der unterschiedlichen Kathodenaktivmaterialien die Herstellung des Komposits ausschließlich mittels der Schüttelmühle erfolgt.

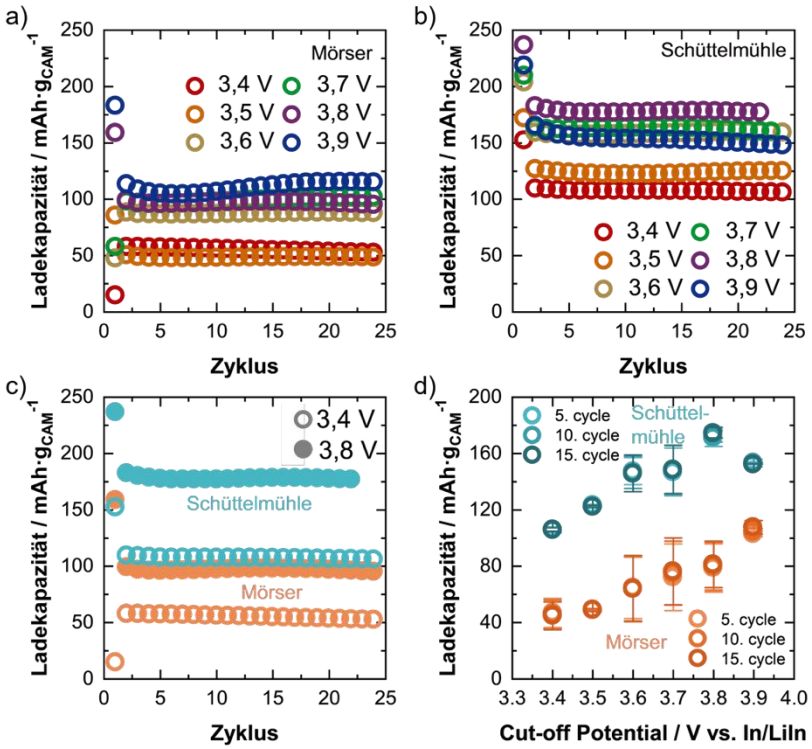

Abbildung 5: Vergleich der Zyklenstabilität von Halbzellen (In/LiIn|LPSCl|NCM Ni83:LPSCl) mit unterschiedlich hergestellten Kathodenkompositen für a) den per Hand gemörserten Komposit und b) den mittels der Schüttelmühle präparierten Komposit. c) Die Zyklisierung in Halbzellen für das $U_{cut\text{-}off}$ mit der höchsten und der niedrigsten erreichten Kapazität des Schüttelmühlenkompositen und den jeweiligen Vergleichsdaten des gemörserten Komposits.

d) Die über je drei Halbzellen gemittelte Ladekapazität der beiden Komposite als Funktion des $U_{cut\text{-}off}$.

b) <u>Erste Untersuchungen eines beschichteten Kathodenaktivmaterials</u>

Eine eigene Beschichtung des Kathodenaktivmaterials NCM-Ni83 mit Hilfe des Sol-Gel/Co-Fällungsprozesses wurde durchgeführt, da zu dem Zeitpunkt noch kein beschichtetes Kathodenaktivmaterial von dem Projektpartner vorlag und die Anwendbarkeit der Analysematrix (**Abbildung 4**) auf beschichtetes Material getestet werden sollte. Dabei wurde die von Reissig *et al.* entwickelte Methode verwendet, bei der Isopropanol als Lösungsmittel und $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$ als Precursor eingesetzt werden, um eine WO_3-Beschichtung zu erreichen (IPA+WO_3).[1] Als Vergleichsprobe (IPA) wurde ebenfalls eine gleiche Menge Kathodenaktivmaterial dem gleichen Prozess unterzogen, jedoch ohne den Precursor $(NH_4)_{10}H_2(W_2O_7)_6$. Zunächst wurde nur die Langzeitzyklisierung mit Hilfe von Triplikaten für das $U_{cut\text{-}off}$ 3,8 V vs. In/LiIn (4,4 V vs. Li^+/Li) durchgeführt, da dieses $U_{cut\text{-}off}$ sich zu dem bisherigen Wissensstand beim Zyklisieren als bestes $U_{cut\text{-}off}$ bei dem unbeschichteten Kathodenaktivmaterial herausgestellt hatte.

Die Langzeitzyklisierung der Halbzellen (In/LiIn|LPSCl|CAM:LPSCl) mit dem unbeschichteten Kathodenaktivmaterial, dem WO_3-beschichteten Kathodenaktivmaterial und der Vergleichsprobe bei 3,8 V vs. In/LiIn (4,4 V vs. Li^+/Li) zeigten, dass die WO_3-Beschichtung kaum einen Einfluss auf die Zyklisierungsperformance hat. Lediglich die Reproduzierbarkeit des mit WO_3 beschichteten Materials war deutlich schlechter als die der anderen Beiden, dies deutete auf eine inhomogene Beschichtung hin. Die beste Reproduzierbarkeit lag hier bei der Vergleichsprobe (IPA). Als nächstes wurde die Langzeitzyklisierung zunächst bei 3,9 V vs. In/LiIn (4,5 V vs. Li^+/Li) und später auch bei den anderen $U_{cut\text{-}off}$ durchgeführt um zu testen, ob bei einem anderen $U_{cut\text{-}off}$ ein größerer Einfluss der Beschichtung zu erkennen ist.

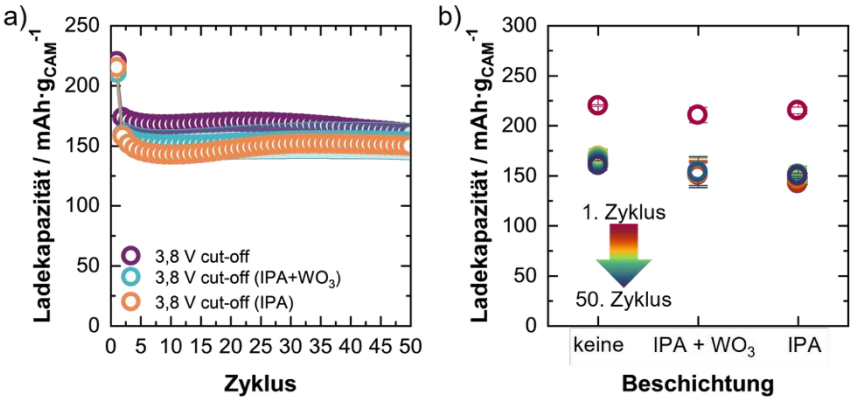

Abbildung 6: *Vergleich der gemittelten Langzeitzyklisierung der Halbzellen (In/LiIn|LPSCl|CAM:LPSCl; mit CAM = unbeschichtete Kathodenaktivmaterial (NCM-Ni83); WO_3-beschichtete Kathodenaktivmaterial (NCM-Ni83@(IPA+WO_3)) bzw. Vergleichsprobe (NCM-Ni83@(IPA))) bei einem $U_{cut\text{-}off}$ von 3,8 V vs. In/LiIn (4,4 V vs. Li^+/Li). In a) die gemittelten Ladekapazitäten und b) eine detailliertere Darstellung der gemittelten Kapazität jedes fünften Zyklus aufgetragen gegen die Beschichtung.*

c) <u>Evaluation der Beschichtungsstudie zu den Projektrelevanten Beschichtungen</u>

Die Studie zu den zehn unterschiedlichen beschichteten Kathodenaktivmaterialien, die vom Projektpartner IBU-tec hergestellt wurden, vergleicht die jeweilige Zyklenstabilität über 50 Zyklen bei 0,1 C. Dafür wurden zunächst die jeweiligen Kathodenkomposite in einem Verhältnis von 70 wt% beschichtetem Kathodenaktivmaterial NCM-Ni83 und 30 wt% Laborstandardelektrolyt LPSCl hergestellt. Anschließend wurden zwei Halbzellen pro Kathodenkomposit gebaut und daraus die erreichte spezifische Ladekapazität gemittelt.

Der Vergleich der Langzeitzyklisierung (**Abbildung 7a**) der unterschiedlichen Duplikate zeigt, dass sämtliches mit Al-Acetat oder Al-Nitrat beschichtete Kathodenaktivmaterial nur geringe Ladekapazitäten erreicht (≤75 mAh · g^{-1} nach dem initialen Zyklus) und sich daher nicht als Oberflächenbeschichtung für unsere Zwecke eignen würden. Von den anderen beschichteten Kathodenaktivmaterialien mit höheren erreichten Ladekapazitäten (≥100 mAh · g^{-1} nach dem initialen Zyklus) wurden die Coulomb Effizienz und der State-of-health (SOH) in **Abbildung 7b** dargestellt. Bei der Berechnung des SOH wurde jeweils folgende Formel angewendet:

$$SOH = \frac{Q_{50.\text{Zyklus}}}{Q_{1.\text{Zyklus}}} \cdot 100\% \qquad (1)$$

Die drei vielversprechendsten Beschichtungen waren demnach ZrO_2-70 und CeO_2-70 (im Folgenden ZrO_2 und CeO_2 genannt) und das im Pulsationsreaktor (PR) behandelte Al_2O_3-150, da diese höhere bzw. im Falle der Al_2O_3-150-Beschichtung ähnliche spezifische Ladekapazitäten erreichten als das zur Beschichtung verwendete unbeschichtete Kathodenaktivmaterial von IBU-tec. Zudem besaßen diese drei beschichteten Materialien sowohl ähnliche Coulomb Effizienzen als auch einen besseren oder ähnlichen SOH als das zur Beschichtung verwendete unbeschichtete Kathodenaktivmaterial von IBU-tec. Ein Vergleich dieser drei beschichteten Materialien untereinander zeigte, dass das PR behandelte Al_2O_3-150 durch einen höheren SOH und einen geringeren Fehlerbereich der Coulomb Effizienz wohl am besten für die weitere Verwendung in diesem Projekt geeignet wäre, jedoch wurde anhand der im Vergleich zu der CeO2- und der ZrO2-Beschichtung niedrigeren erreichten Kapazitäten und unter Berücksichtigung der Limitierung der Anzahl der zur Verfügung stehenden Laborpresszellen und der nötigen Zeit beschlossen, nur die beiden anderen beschichteten Kathodenaktivmaterialien CeO2 und der ZrO2 eingehender zu untersuchen. Des Weiteren stellte sich auch die Frage, warum dieses unbeschichtete Material eine um etwa 30 mAh · g^{-1} geringere spezifische Ladekapazität, sowie eine geringere Coulomb Effizienz und einen geringeren SOH aufweist als das unbeschichtete Material an der Universität Münster, wobei beide unbeschichteten Materialien von der TU BS aus dem gleichen Batch zur Verfügung gestellt wurden. Nach mehreren Gesprächen schien die wahrscheinlichste Erklärung, dass beim Partner IBU-tec das NCM-Ni83 bei dem Beschichtungsprozess und der Lagerung teilweise der Luft ausgesetzt war und somit mit H_2O oder CO_2 in der Luft reagiert hat und eine native, passivierende Schicht ausbildete.

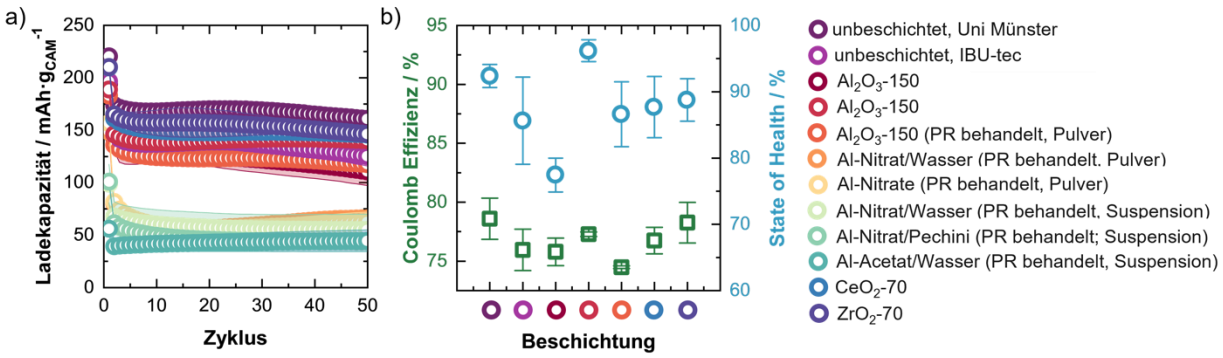

Abbildung 7: *a) Vergleich der Zyklenstabilität von Halbzellen (In/LiIn|LPSCl|beschichtetes NCM-Ni83:LPSCl) mit unterschiedlich beschichtetem Kathodenaktivmaterial bei 0,1 C und einem $U_{cut\text{-}off}$ von 3,8 V vs. In/LiIn. b) Vergleich der Coulomb Effizienz des ersten Zyklus und der State-of-Health nach 50 Zyklen der vielversprechenderen beschichteten Kathodenaktivmaterialien.*

d) Evaluation und Vergleich des Referenzsystems und der ZrO_2- und CeO_2-Beschichtungen

Die Analysematrix (**Abbildung 4**) wurde zunächst beginnend mit der Langzeitzyklisierung auf das kommerziell erhältliche unbeschichtete Kathodenaktivmaterial NCM-Ni83 angewendet. Dazu wurde das bereits erwähnte Verhältnis von Kathodenaktivmaterial zu Festelektrolyt (70:30 wt%) für das Kathodenkomposit in Halbzellen angewendet. Diese Halbzellen wurden anschließend an eine sechsstündige Ruhephase, welche benötigt wird um die Bildung der InLi-Legierung an der Gegenelektrode sicherzustellen, für 50 Zyklen bei einer C-Rate von 0,1 C zyklisiert. Beim Zyklisieren wurden unterschiedliche $U_{cut\text{-}off}$ von 3,4 – 3,9 V vs. In/LiIn (4,0 V – 4,5 V vs. Li^+/Li) in 0.1 V Schritten verwendet, um die Stabilität des Kathodenaktivmaterials als Funktion der Beschichtung betrachten zu können. Für die Analyse der beiden beschichteten Kathodenaktivmaterialien wurden anschließend dieselben Parameter angewendet.

Die spezifische Ladekapazitäten von Triplikaten der Langzeitzyklisierung (**Abbildung 8**) zeigt, dass die erreichte Kapazität mit ansteigendem $U_{cut\text{-}off}$ zunimmt. Das Limit für die maximal erreichbare Kapazität für das unbeschichtete Aktivmaterial scheint bei 3,8 V vs. In/LiIn (4,4 V vs. Li^+/Li) zu liegen, bei dem ZrO_2-beschichteten Aktivmaterial steigt sie jedoch bis zum höchsten getesteten $U_{cut\text{-}off}$ von 3,9 V vs. In/LiIn an. Das CeO_2-beschichtete Kathodenaktivmaterial deutet bereits bei einem oberen $U_{cut\text{-}off}$ von 3,6 V vs. In/LiIn auf ein Limit an erreichbarer Ladekapazität hin. Die erreichten Ladekapazitäten der beiden beschichteten Kathodenaktivmaterialien liegen jedoch für die niedrigen $U_{cut\text{-}off}$ (≤ 3,5 V vs. In/LiIn) in einem ähnlichen Bereich. Bei einem $U_{cut\text{-}off}$ von 3,9 V vs. In/LiIn liegen das unbeschichtete und das ZrO_2-beschichteten Material in einem ähnlichen Bereich, wobei das unbeschichtete Material eine bessere Reproduzierbarkeit aufweist. Die unterschiedlichen Ladekapazitäten der Materialien bei gleichem $U_{cut\text{-}off}$ weisen darauf hin, dass die Degradation des Elektrolyten und damit Wachstumsrate der Grenzfläche negativ von den Beschichtungsmaterialien beeinflusst wird. Die erreichten Ladekapazitäten waren reproduzierbar über sämtliche $U_{cut\text{-}off}$ bei dem unbeschichteten Aktivmaterial höher als bei

den beiden beschichteten Aktivmaterialien. Dies könnte auf eine inhomogene Beschichtung hindeuten, was wiederum Auswirkungen auf den Grenzflächenwachstum und den Transport hätte. Die inhomogene Beschaffenheit der Beschichtung wurde im Nachhinein ebenfalls durch den Projektpartner IBU-tec verifiziert. Zudem darf man nicht außer Acht lassen, dass das Rohmaterial welches beschichtet wurde sowohl vor, als auch während des Beschichtungsprozesses Kontakt mit der Luft hatte und somit höchst wahrscheinlich eine Art Doppelbeschichtung vorlag.

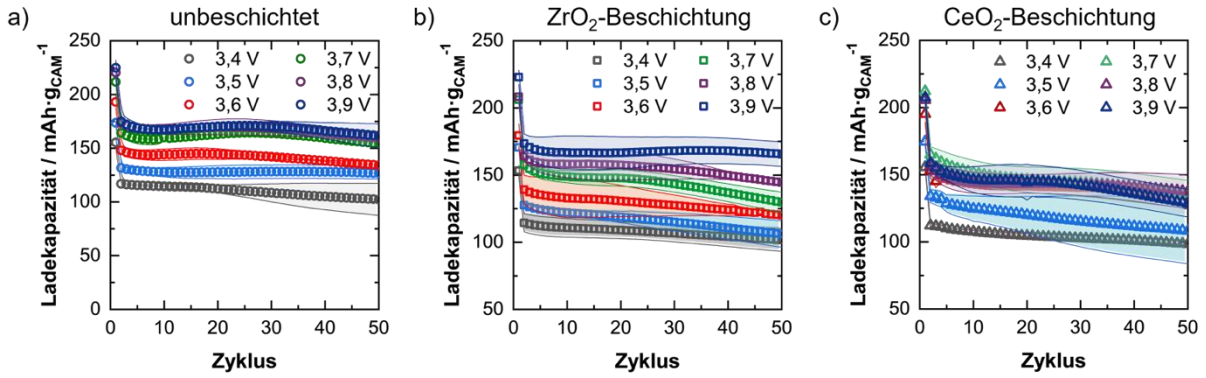

Abbildung 8: *Vergleich der gemittelten Langzeitzyklisierung der Halbzellen (In/LiIn|LPSCl|NCM-Ni83:LPSCl) bei unterschiedlichen $U_{cut\text{-}off}$ vs. In/LiIn für a) das unbeschichtete, b) das ZrO_2-beschichtete und c) das CeO_2-beschichtete Kathodenaktivmaterial. Alle Ergebnisse sind dabei in Form der jeweiligen gemittelten Werten der Triplikate dargestellt.*

Um die Langzeitstabilität der Aktivmaterialien in Form des SOH zu bestimmen wurde die bereits in UAP 3.2.c verwendete **Gleichung 1** angewendet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen (**Abbildung 9**) zeigten, dass die Langzeitstabilität bei 3,9 V vs. In/LiIn für das ZrO_2-beschichteten Material leicht höher war, als die des unbeschichteten Materials. Bei den übrigen $U_{cut\text{-}off}$ besaß das unbeschichtete Material die höchste Langzeitstabilität.

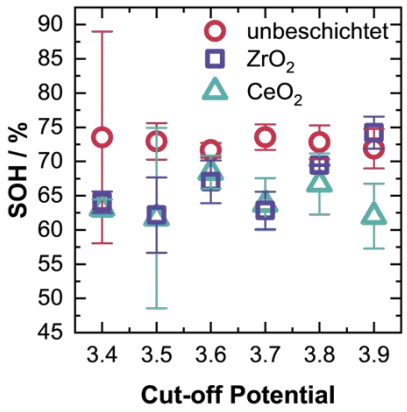

Abbildung 9: *Vergleich der gemittelten SOH der Halbzellen (In/LiIn|LPSCl|NCM-Ni83:LPSCl) bei unterschiedlichen Abschaltspannungen vs. In/LiIn für alle drei Kathodenaktivmaterialien.*

Bei der zweiten Analysemethode der Matrix wurden Impedanzanalysen der Kathodenaktivmaterial-Komposite in Halbzellen durchgeführt. Dazu wurde eine Halbzelle nach einer sechs stündigen Ruhephase auf eines der jeweiligen oberen $U_{cut\text{-}off}$

3,4 V – 3,9 V vs In/LiIn (4,0 V – 4,5 V vs. Li^+/Li) geladen und dort für 24 Stunden gehalten. Während dieser 24 Stunden wurde in einem Abstand von 30 Minuten je eine Impedanzmessung durchgeführt, um zu untersuchen, welchen Einfluss das Halten des Potentials auf das System hat. Das im ersten Zwischenbericht verwendete Schaltbild zur Auswertung der verschiedenen Teilwiederstände wurde auch weiterhin für alle gezeigten Impedanzspektren verwendet.

In **Abbildung 10** werden exemplarisch die Impedanzspektren über die Zeit in ca. 2,5 Stunden Schritten (jede fünfte Messung) für die drei untersuchten Kathodenaktivmaterialien bei jeweils 3,4 V und 3,9 V vs In/LiIn $U_{cut\text{-}off}$ dargestellt. Durch einen Vergleich wird deutlich, dass die bereits beim unbeschichteten Material beobachtete Zunahme des Gesamtwiderstands während dem Halten des jeweiligen $U_{cut\text{-}off}$ vs. In/LiIn auch für beide beschichteten Kathodenaktivmaterialien gilt. Zudem ist zu erkennen, dass der Gesamtwiderstand der beschichteten Materialien deutlich höher ist als der des unbeschichteten NCM-Ni83. Bei einem $U_{cut\text{-}off}$ von 3,4 V vs. In/LiIn ist der Gesamtwiederstand über die gesamten 24 h größer für das CeO_2-beschichtete Material. Bis zu einem $U_{cut\text{-}off}$ von 3,6 V vs. In/LiIn sind die Gesamtwiderstände beider Beschichtungen in einem ähnlichen Bereich. Darüber hinaus weist das ZrO_2-beschichtete NCM-Ni83 deutlich höhere Gesamtwiderstände auf.

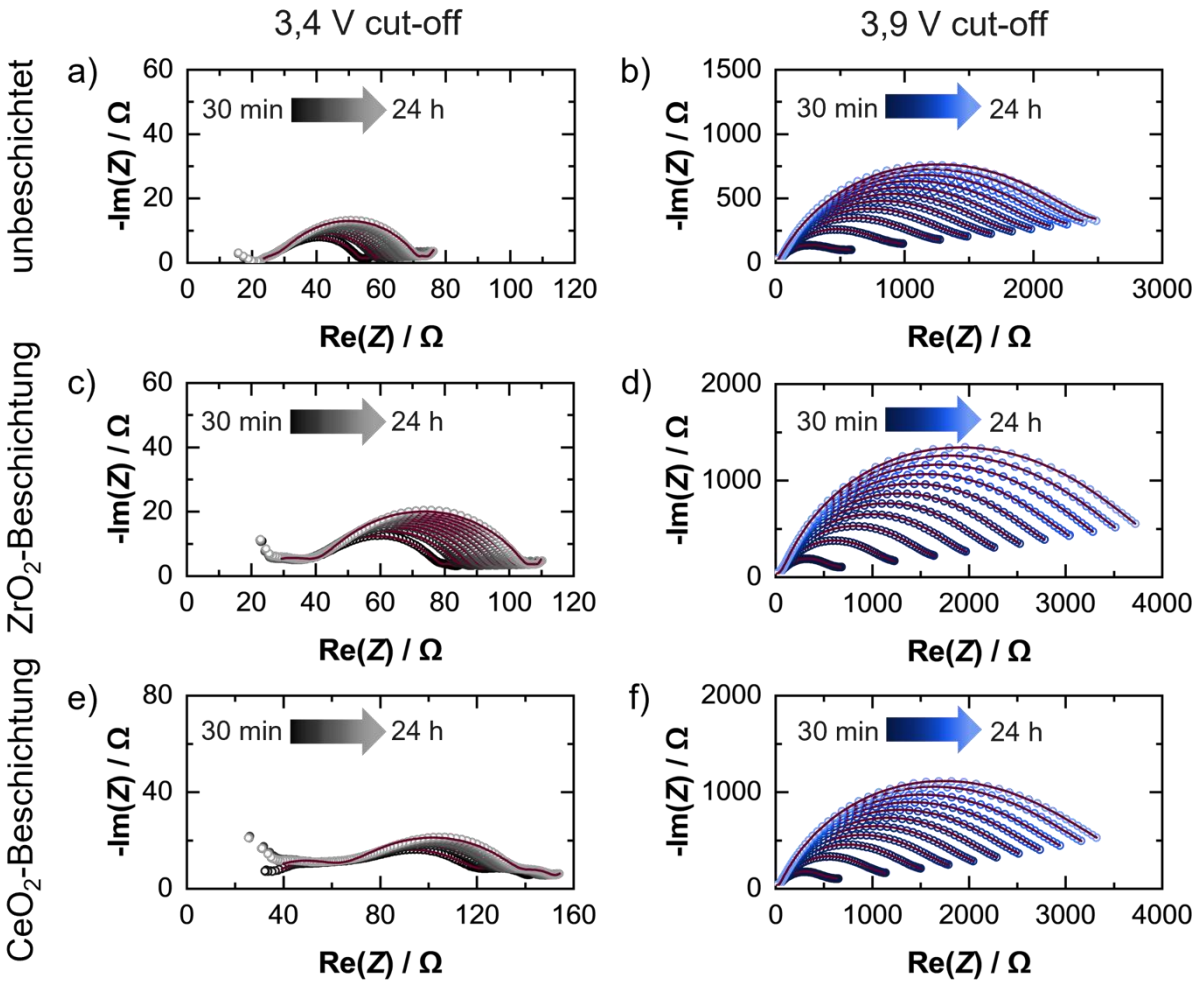

***Abbildung 10**: Vergleich der Impedanz während der 24 Stunden in denen ein bestimmtes $U_{cut\text{-}off}$ vs. In/LiIn gehalten wird. Der Verlauf der Impedanzen wird beispielhaft dargestellt für das*

unbeschichtete Kathodenaktivmaterial a) 3,4 V $U_{cut\text{-}off}$ und b) 3,9 V $U_{cut\text{-}off}$, für das ZrO_2-beschichtete Kathodenaktivmaterial c) 3,4 V $U_{cut\text{-}off}$ und d) 3,9 V $U_{cut\text{-}off}$ und für das CeO_2-beschichtete Kathodenaktivmaterial e) 3,4 V $U_{cut\text{-}off}$ und f) 3,9 V $U_{cut\text{-}off}$. Hier wird jeweils jede fünfte Messung gezeigt.

Anschließend wurde nun für alle Kathodenaktivmaterialien über sämtliche $U_{\text{cut-off}}$ der Teilwiderstand $R_{\text{SE/CAM}}$, der den Prozess an der Grenzfläche zwischen Feststoffelektrolyt und Kathodenaktivmaterial beschreibt, genauer betrachtet. **Abbildung 11a** bis **c** zeigt die annähernd lineare Abhängigkeit des Teilwiderstands $R_{\text{SE/CAM}}$ zur Wurzel der Zeit ($t^{0,5}$) für das unbeschichtete bzw. mit ZrO_2- oder CeO_2-beschichtete NCM-Ni83. Zu erkennen ist, dass nicht nur, wie in **Abbildung 10** beobachtet, der Gesamtwiderstand, sondern auch der Teilwiderstand $R_{\text{SE/CAM}}$ mit zunehmender Zeit, zunehmendem $U_{\text{cut-off}}$ bzw. mit Hinzufügen der Beschichtung ansteigt. Die Linearität dieses Zusammenhangs ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass das Wachstum der Grenzfläche zwischen Feststoffelektrolyt und Kathodenaktivmaterial diffusionslimitiert ist. Damit kann die Steigung dieses annähernd linearen Zusammenhangs mit der Wachstumsrate der Dicke und Resistivität der Grenzfläche gleichgesetzt werden. Die auf diese Weise bestimmte Wachstumsrate ist in **Abbildung 11d** bis **f** für das unbeschichtete bzw. die beschichteten Kathodenaktivmaterialien dargestellt. Hieraus geht hervor, dass die Wachstumsrate der Grenzfläche für das unbeschichtete und das CeO_2-beschichteten Kathodenaktivmaterial mit steigendem $U_{\text{cut-off}}$ exponentiell ansteigt. Das ZrO_2-beschichtete Kathodenaktivmaterial weist ähnliches Anstiegsverhalten der Wachstumsrate der Grenzfläche auf, jedoch mit einem deutlichen Sprung der Wachstumsrate nach 3,7 V vs In/LiIn. Der Wechsel im Anstiegsverhalten der Grenzflächenwachstumsrate deutet darauf hin, dass die Degradation der Grenzfläche zunächst langsam und mit zunehmender Potentialänderung schneller abläuft. Diese Veränderung könnte über den Abfall des chemischen Potentials von Lithium heraus, aufgrund veränderter Transporteigenschaften der Degradationsschicht wesentlich beeinflusst sein. Durch eine Beschichtung scheint die Degradation ebenfalls schneller abzulaufen, da die jeweiligen Wachstumsraten höher als die des unbeschichteten Aktivmaterials sind. Des Weiteren kann vermutet werden, dass die Degradationsprodukte der Beschichtungen ebenfalls leicht unterschiedlich sind, da eine Beschichtung durch ZrO_2 bei einem gleichen $U_{\text{cut-off}}$ zu anderen Wachstumsraten führt als eine Beschichtung durch CeO_2.

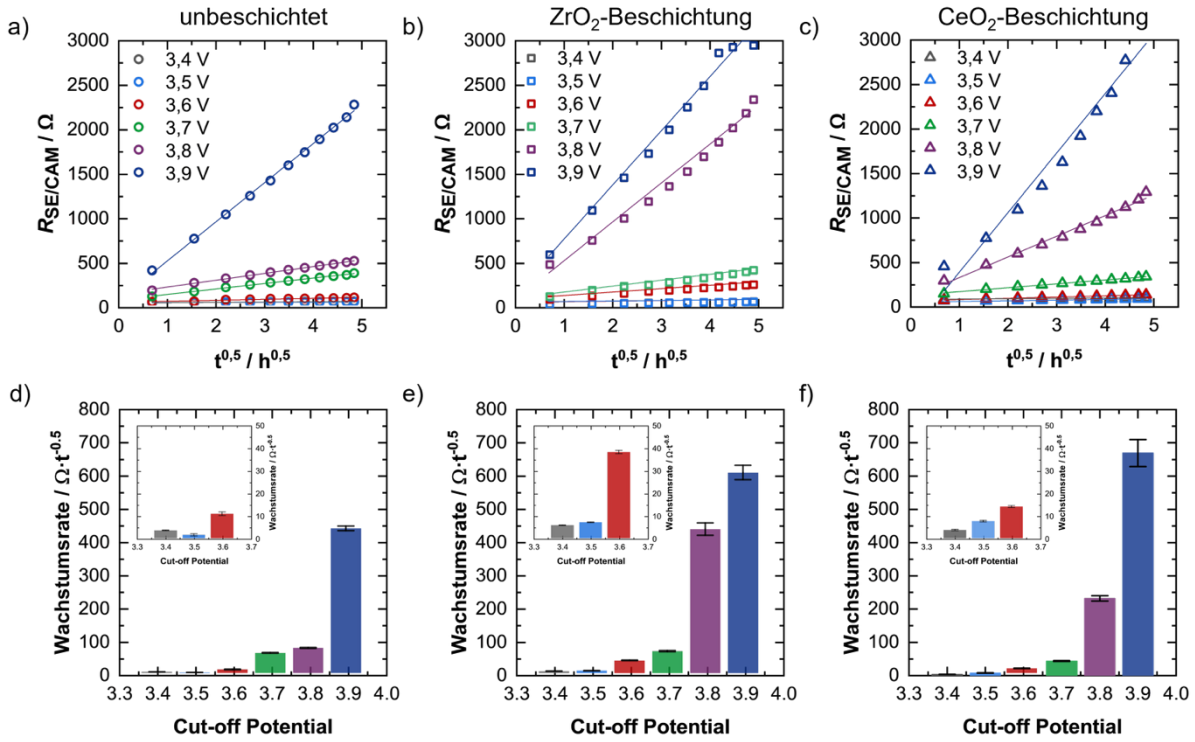

Abbildung 11: *Darstellung des Grenzflächenwiderstands RSE/CAM als Funktion der Wurzel der Zeit über die das Potential gehalten wurde für a) das unbeschichtete und b) das ZrO_2-beschichtete c) das CeO_2-beschichtete Kathodenaktivmaterial und der daraus berechneten Wachstumsrate der Grenzfläche SE/CAM für d) das unbeschichtete e) das ZrO_2-beschichtete und f) das CeO_2-beschichtete Kathodenaktivmaterial.*

Im Anschluss an das Halten des Potentials für 24 Stunden wurden die Zellen wie bei der Langzeitzyklisierung zyklisiert, jedoch nur für 15 Zyklen und es wurde nach jedem Lade- bzw. Entladezyklus eine Impedanzmessung aufgenommen, um zu untersuchen welche Veränderungen während des Zyklisierens auftreten. **Abbildung 12** vergleicht exemplarisch für das unbeschichtete und die beschichteten Materialien die Gesamtwiderstände während des Zyklisierens, nachdem das $U_{cut\text{-}off}$ von 3,4 V bzw. 3,9 V vs In/LiIn für 24 h gehalten wurden. Der Gesamtwiderstand nimmt in allen Fällen mit steigendem $U_{cut\text{-}off}$ zu. Außerdem ist zu erkennen, dass dieser mit zunehmender Zyklenanzahl für die niedrigeren $U_{cut\text{-}off}$ 3,4 V und 3,5 V vs. In/LiIn (4,0 V und 4,1 V vs. Li^+/Li) für die Kathodenaktivmaterialien annähernd gleichbleibt bzw. leicht ansteigt. Für die höheren $U_{cut\text{-}off}$ 3,6 V – 3,9 V vs. In/LiIn (4,2 V – 4,5 V vs. Li+/Li) bzw. 3,7 V – 3,9 V vs. In/LiIn (4,3 V – 4,5 V vs. Li+/Li) sinkt jedoch der Gesamtwiderstand mit zunehmender Zyklenanzahl. Zudem ist für alle Aktivmaterialien über sämtliche $U_{cut\text{-}off}$ ein Abfall des Gesamtwiderstandes zwischen der letzten Messung des Potenialhaltens (nach 24 h) und dem Gesamtwiederstand der Impedanzmessung nach dem ersten Ladezyklus im Anschluss an das Potentialhalten zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass der Einfluss des Potentialhaltens, d.h. die Degradation des Elektrolyten durch das Kathodenaktivmaterial, durch eine zwischenzeitlich durchgeführte Entladung teilweise reversibel ist. Durch partielle Reversibilität der Degradation wird möglicherweise die Mobilität der Ionen verbessert und dadurch der Gesamtwiderstand der Zellen nach dem ersten

Ladezyklus des Zyklisierens, im Vergleich zu der letzten Messung des 24 h Potentialhaltens, verringert.

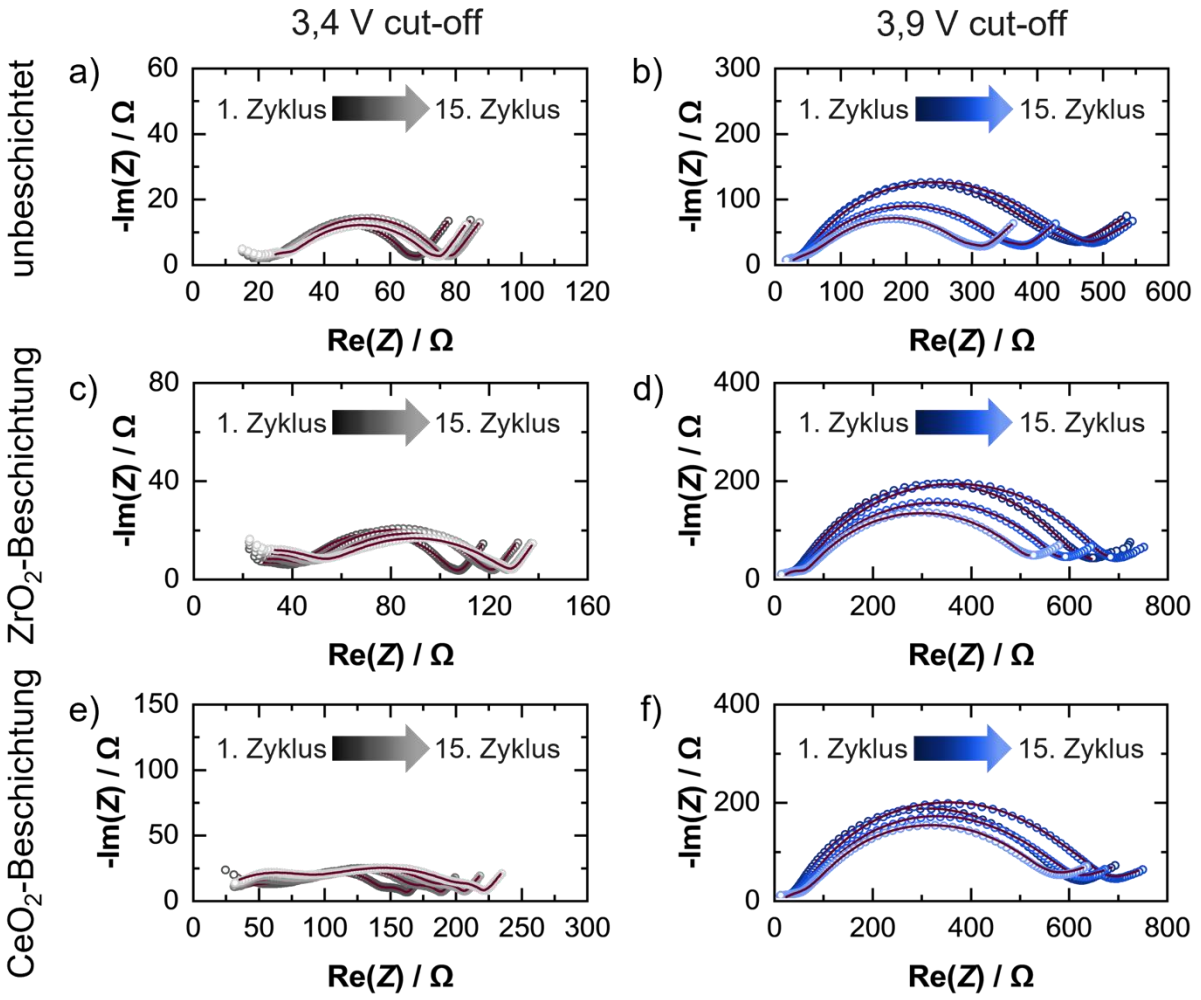

Abbildung 12: *Vergleich der Impedanzen während des Zyklisierens nachdem das jeweilige $U_{cut\text{-}off}$ vs. In/LiIn für 24 Stunden gehalten wurde. Der Verlauf der Impedanzen wird beispielhaft dargestellt für das unbeschichtete Kathodenaktivmaterial a) 3,4 V $U_{cut\text{-}off}$ und b) 3,9 V $U_{cut\text{-}off}$ bzw. für das ZrO_2 beschichtete Kathodenaktivmaterial c) 3,4 V $U_{cut\text{-}off}$ und d) 3,9 V $U_{cut\text{-}off}$.*

Die dritte Analysemethode der Matrix ist die Analyse der Ratenfähigkeit der Kathodenaktivmaterialien in Halbzellen unter der Verwendung der oberen $U_{cut\text{-}off}$ 3,4 – 3,9 V vs. In/LiIn in Form von Triplikaten (**Abbildung 13**). Ähnlich wie für das unbeschichtete Material, scheint auch für die beiden beschichteten Kathodenaktivmaterialien das Limit an maximal erreichbarer Kapazität bei 3,8 V vs. In/LiIn (4,4 V vs. Li^+/Li) zu liegen. Zudem nimmt die Reproduzierbarkeit bei höheren C-Raten bei allen Materialien ab, was darauf hindeuten kann, dass die Homogenität der verwendeten Komposite, der Kontaktverlust des Elektrolyten zu den Elektroden und die mit beidem einhergehende Transportlimitierung bei höheren C-Raten einen größeren Einfluss haben bzw. die höheren C-Raten diese Transportlimitierungen möglicherweise erst begünstigen. Interessant ist auch, dass die Reproduzierbarkeit der Zellen mit beschichtetem Kathodenaktivmaterial bei den C-Ratentest höher zu sein scheint, obwohl bei der Langzeitzyklisierung der umgekehrte Fall

aufgetreten ist. Bei der höchsten getesteten C-Rate von 1C erreichen die beiden durch die höhere Reproduzierbarkeit im Durchschnitt eine höhere Kapazität als das unbeschichtete Material bei einem $U_{cut\text{-}off}$ von ≥ 3,7 V vs. In/LiIn. Die erreichten Ladekapazitäten aller $U_{cut\text{-}off}$ des CeO_2-beschichteten Materials liegen bei einer C-Rate von 1C in einem relativ ähnlichen Bereich. Dadurch entsteht der Eindruck, dass diese Beschichtung zumindest bei hohen C-Raten vorteilhaft ist.

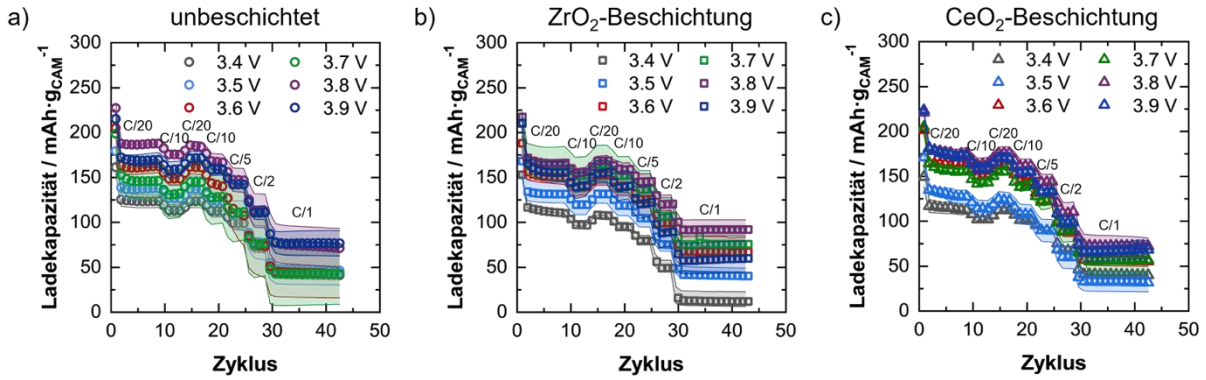

Abbildung 13: *Vergleich der Ratenfähigkeit der Halbzellen (In/LiIn|LPSCl|NCM-Ni83: LPSCl) bei unterschiedlichen $U_{cut\text{-}off}$ vs. In/LiIn für a) das unbeschichtete, b) das ZrO_2-beschichtete und c) das CeO_2-beschichtete Kathodenaktivmaterial. Es wurde für alle Zellen eine theoretische Kapazität von 200 mAh $\cdot g^{-1}$ angenommen, wodurch die Stromdichte J bei 1C für die Halbzellen 213 ± 2 µA $\cdot cm^{-2}$ beträgt.*

Zusammenfassend weisen die Ergebnisse auf eine bessere Performanz des unbeschichteten Kathodenaktivmaterials hin. Dies liegt vermutlich darin begründet, dass bei den beschichteten Materialien eine Art Doppelbeschichtung vorliegt, da sie vor der angestrebten Beschichtung bereits durch Lagerung an der Luft eine native, passivierende Schicht ausbildeten.

Meilensteine

Der Meilenstein nach 12 Monaten wurde mit einer deutlichen Verzögerung, aufgrund der verspäteten Aushändigung des beschichteten Kathodenaktivmaterials, erreicht. Sowohl das unbeschichtete Kathodenaktivmaterial, als auch die beiden beschichteten Materialien, die im Vorfeld als vielversprechend eingestuft wurden, konnten vollständig charakterisiert werden.

Nach 24 Monaten lag der Vergleich der skalierbaren Elektrolyte mit dem aus Labormaßstab vor. Der zweite Teil des Meilensteins der besagt, dass ein beschichtetes Aktivmaterial eine 20 % bessere Langzeitstabilität nach 50 Zyklen erreicht als das unbeschichtete Material, wurde nicht erreicht, da die sich bei der Analyse der Materialien ergab, dass die Langzeitstabilität des unbeschichteten Materials größtenteils höher ist. Dieses wurde auf die vorherige Lagerung des beschichten Materials an Luft zurückgeführt.

Nach 33 Monaten wurde ZrO_2 als beste Kathodenbeschichtung für den Einsatz in Feststoffbatterien ausgewählt.

AP 9: Sicherheitsuntersuchungen sulfidbasierter Festkörperbatterien

UAP 9.1: Definition für dieses System relevanter Sicherheitsuntersuchungen

Mit Hilfe von Literaturuntersuchungen und der umfangreichen Erfahrung wurden in Zusammenarbeit mit anderen Projektpartnern die potenziell sicherheitsgefährdenden Parameter der Zelleinzelkomponenten, als auch der Zelle selbst identifiziert und mögliche Sicherheitsuntersuchungen definiert.

Ein wichtiger potentiell sicherheitsgefährdender Parameter ist dabei die spontane Selbstentzündung des geladenen Kathodenkomposits bei Temperaturen >150 °C bei höheren $U_{\text{cut-off}}$ 4,2 V - 4,5 V vs. Li^+/Li (3,6 V – 3,9 V vs. In/LiIn), welche auf die schlechte thermische Stabilität des Feststoffelektrolyten Li_6PS_5Cl, welches in Kontakt mit delithiiertem Kathodenaktivmaterial NCM 811 ($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$) zurückzuführen ist.[2]

Meilensteine

Für das Arbeitspaket waren keine Meilensteine vorgesehen.

AP 10: Bewertung der Prozesskette, Performance und Sicherheitsuntersuchung in bipolaren Batteriezellen

UAP 10.3: Bewertung der Prozesskette

Dieses Unterarbeitspaket wurde zusammen mit den anderen Projektpartnern im Rahmen der unter **UAP 1** erwähnten Arbeitspakettreffen bearbeitet. Hier wurde die Prozessierungsstrategie der Feststoffelektrolyte am iPAT diskutiert. Anhand der in **UAP 2** erlangten Erkenntnisse wurde die Empfehlungen ausgesprochen, die Prozessierung nur bis Passage 1 durchzuführen und anschließend mit der Wärmebehandlung vor Ort zu beginnen. Da kein signifikanter Unterschied in Bezug auf die Charakterisierung der unterschiedlichen Passagen zu erkennen ist, kann dies Zeit und Ressourcen einsparen. Da erhebliche Verzögerungen im Projekt aufgetreten sind, wurden die anderen Punkte dieses Unterarbeitspaketes nur angesprochen. Da viele von Ihnen aber erst im Beginn der Umsetzung stecken, konnten sie noch nicht evaluiert oder optimiert werden. Da das Projekt ohne uns noch weitergeführt wird, würden wir weiterhin unsere Daten und Infos aus diesem Projekt sowie unseren Input zur Evaluierung zur Verfügung stellen.

Meilensteine

Für das Arbeitspaket waren keine eigenen Meilensteine vorgesehen.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der vollständige zahlenmäßige Nachweis wurde den Projektträger Jülich bereits gesondert zugesandt:

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeit

Die im Rahmen des Projekts BiSSFest geleisteten Arbeiten entsprachen mit Ausnahme des verspäteten Starts des wissenschaftlichen Personals im Februar, aufgrund vorangegangener Masterarbeit und Verzögerung der Vertragsausstellung durch die Universität Münster, dem bewilligten Antrag und waren daher sowohl notwendig als auch angemessen.

Experimentell wurden dabei die skalierbar produzierten Feststoffelektrolyte der Materialklasse der Argyrodite sowie unbeschichtetes und beschichtetes Kathodenaktivmaterial (NCM) untersucht. Da sich die Bereitstellung der beschichteten Kathodenaktivmaterialien verzögerte, wurde eine kleinere eigene Beschichtungsstudie durchgeführt, um die Machbarkeit der Anwendung der erarbeiteten Analysematrix auf ein Beschichtetes Material zu testen.

Jeder Schwerpunkt war somit angemessen, und die Projektleitung sorgte dafür, dass das Teilprojekt effizient vorankam, selbst wenn unerwartete Ergebnisse berücksichtigt werden mussten. Angesichts des Umfangs des Projekts und der Komplexität der gestellten Aufgabe ist der Einsatz von Personal und Ressourcen gerechtfertigt.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

a) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Optimierung und Entwicklung leistungsstarker Feststoffbatterien soll eine Alleinstellung des Standorts Deutschlands in dieser Technologie möglich machen. Potentielle Vorteile wie hochskalierte Synthese von Feststoffelektrolyten oder Optimierung der Zellperformance durch erhöhte Kapazität und Lebensdauer könnten eine schnellere Markterschließung erleichtern. Die im Projekt Entwickelte Hochskalierung und Analyse der Feststoffelektrolyte sowie die Entwickelte Matrix für die eingehende Analyse der Kathodenaktivmaterialien, sowie der Erkenntnisgewinn in Bezug auf Prozessierung und Beschichtung markieren weitere wichtige Schritte in Richtung leistungsfähiger Festkörperbatterien.

Konkrete Verwertung	Erfolgsaussichten	Zeithorizont
Entwicklung hochskalierter Argyroditsynthese	hoch	kurz- bis mittelfristig (2 Jahre ≤ t ≤ 5 Jahre)
Entwicklung einer Matrix zur eingehenden Analyse der Kathodenaktivmaterialien	mittel	kurz- bis mittelfristig (2 Jahre ≤ t ≤ 5 Jahre)

b) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Aufgrund der fundierten Expertise und langjährigen Erfahrung der im Teilvorhaben beteiligten Projektpartner sind die Erfolgsaussichten sehr gut. Ein Teil der im Projekt erzielten Ergebnisse sind in Vorbereitung zur Publikation. Die Ergebnisse lassen sich daher hochrangig wissenschaftlich verwerten (kurz- bis mittelfristig). Der Arbeitskreis Zeier gehört bereits jetzt zu den international führenden Gruppen, was durch Publikationen und zahlreiche Einladungen zu hochrangigen Konferenzen belegt ist. Eine erste Publikation zu diesem Vorhaben wurde akzeptiert.

c) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die erzielten Ergebnisse stellen eine wichtige Voraussetzung für eine mögliche technisch- wissenschaftliche Weiterentwicklung von Festkörperbatterien dar. Die beteiligten Projektpartner sind intensiv an der Entwicklung von Konzepten zum Aufbau einer bipolaren Stapelung von Feststoffbatterien beteiligt. Die gemeinsame Expertise aller Projektpartner gewährleistete eine kritische Bewertung der favorisierten Materialien, des Zelldesigns sowie der Optimierung der skalierbaren Argyroditsynthese. Die Umsetzung möglicher Fertigungsprozesse für die bipolare Stapelung in Feststoffbatterien im größeren Maßstab sowie der damit einhergehenden möglichen Produktionsprozesskette und den Produktentstehungskosten kann auf dieser Expertise aufgebaut werden.

5. Fortschritt bei anderen Stellen

Folgende Publikationen sind relevant für ein mögliches Folgeprojekt:

- J. Hertle, F. Walther, T. Lombardo, C. Kern, B. Pavlovic, B. Mogwitz, X. Wu, H. Schneider, M. Rohnke, J. Janek *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 9400-9413.

Diese Veröffentlichung zeigt die Degradierung von beschichtetem NCM im Vergleich zum unbeschichteten NCM in Feststoffbatterien. Als Beschichtungen wurden ZrO_2, $LiNbO_3$ und X verwendet, wobei vor allem $LiNbO_3$ heraussticht, da es trotz vermehrter Degradation zu einer verbesserten elektrochemischen Performanz führt. Somit könnte $LiNbO_3$ für ein Folgeprojekt von Interesse sein.

- F. Jin, L. Fadillah, H. Q. Nguyen, T. M. Sandvik, Y. Liu, A. García-Martín, E. Salagre, E. G. Michel, D. Stoian, K. Marshall, W. Van Beek, G. Redhammer, M. M. Ud Din, D. Rettenwander *Chem. Mater.* **2024**, *36*, 6017-6026.

In dieser Studie wird LIC als Beschichtung für das Kathodenaktivmaterial NCA analysiert und es konnte eine Unterdrückung der Grenzflächendegradation zwischen NCA und dem Elektrolyten LPSCl sowie eine Unterdrückung der Partikelrissbildung im Vergleich zum unbeschichteten NCA festgestellt werden. Dies führt zu einer verbesserten Performanz in Feststoffbatterien. LIC könnte somit ebenfalls als Beschichtung in einem Folgeprojekt interessant sein.

- H. Cha, J. Jun, S. Kim, J. Kang, M. Cho, W. Cho, J.-W. Lee *Journal of Power Sources* **2024**, *617*, 235157.

Im Rahmen dieser Veröffentlichung wurden drei unterschiedliche Halide (LIC, LYC. und LZC) getestet, welche eingesetzt wurden um die NCM|LPSCl Grenzfläche zu modifizieren und die Grenzflächendegradation zu unterdrücken. LZC stellte sich durch die duale Kompatibilität mit NCM und LPSCl und die vergleichsweise geringeren Grenzflächenwiderstände, welche zu besserer Ratenfähigkeit und Zyklisierungsstabilität führten, als beste Modifizierung heraus. Diese Art der Modifizierung könnte möglicherweise auch für ein Folgeprojekt in Frage kommen.

- Y. Shen, Z. Tang, D. Yin, A. Chen, L. Wang, H. Liu, X. Zhang, Y. Cheng *Chemical Engineering Journal* **2025**, *512*, 162830.

Im Zuge dieser Arbeit wird eine kombinierte Methode aus Titan-Dotierung und Li_xLuO_y-Oberflächenbeschichtung dargestellt, um die Leistung von einkristallinen, nickelreichen Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien zu verbessern. Diese Modifikation erhöht die Stabilität, verringert Nebenreaktionen und führt zu besserer Zyklenfestigkeit und Schnellladefähigkeit. Diese kombinierte Methode unter Zuhilfenahme von anderen Beschichtungen könnte ebenfalls interessant für ein Nachfolgeprojekt sein.

- H. Rostami, P. Mehdipour, T. Hu, P. Molaiyan, P. Tynjälä, U. Lassin *Sustainable Energy Fuels* **2025**, DOI: 10.1039/d5se00052a

Dieser Artikel präsentiert eine kostengünstige Trockencoating-Methode, bei der eine dünne Schicht aus Graphenoxid (GO) auf Ni-reiches NCM-88-Kathodenmaterial aufgebracht wird. Diese Beschichtung verbessert die strukturelle Stabilität, reduziert schädliche Nebenreaktionen und erhöht die Lithium-Ionen-Diffusionsgeschwindigkeit. Am effektivsten erwies sich eine GO-Beschichtung von 0,2 Gew.-%, die zu einer deutlich verbesserten Kapazitätsretention (90,3 % nach 1000 Zyklen bei 1C) und Ladeleistung führte. Auch diese Trockenbeschichtungsmethode könnte für ein Folgeprojekt von Interesse sein, da im Projekt „BiSSFest“ überwiegend auf die Methode der Feuchtbeschichtung zurückgegriffen wurde.

- J. Xu, J. You, Y. Wu, R. Zheng, H. Sun, Y. Liu, S. Liu, Z. Wang *Journal of Energy Chemistry* **2025**, *106*, 699-709.

Im Rahmen dieser Studie wurde eine Ni-reiche Kathode ($LiNi_{0.96}Co_{0.03}Mn_{0.01}O_2$) durch Wolfram-Dotierung und eine intergranulare LiF-Beschichtung modifiziert. Diese kombinierte Methode verbessert die mechanische Stabilität, unterdrückt schädliche Nebenreaktionen und ermöglicht eine Kapazitätserhaltung von über 96 % nach 100 Ladezyklen. Daher könnte diese Art der Modifizierung ebenfalls für die Verwendung in einem Folgeprojekt von nutzen sein.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	Jahr
1	M. Grube, M. Hofer, M. Witt, J. Schubert, J. Janek, W.G. Zeier, A. Kwade, S. Zellmer	Solvent-free and scalable mechanochemical synthesis of high-performance sulfide solid electrolytes	*Journal of Energy Storage*, *121*, 116593.	2025
2	M. Witt, M.A. Lange, W.G. Zeier	Influence of State-of-Charge Dependent Decomposition Kinetics at the	*Akzeptiert ChemElectroChem*	2025

		Li_6PS_5Cl|$LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O_2$ Interface on Solid-State Battery Performance		

Literatur:

[1] F. Reissig, M.A. Lange, L. Haneke, T. Placke, W.G. Zeier, M. Winter, R. Schmuch, A. Gomez-Martin *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202102220.

[2] T. Kim, K. Kim, S. Lee, G. Song, M.S. Jung, K.T. Lee *Chemistry of Materials* **2022**, *34*, 9159-9171.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel BiSSFest – Bipolare Stapelung sulfidischer Festkörperbatterien	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Zeier, Wolfgang	5. Abschlussdatum des Vorhabens 28.02.2025
	6. Veröffentlichungsdatum 02.10.2025
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Universität Münster Institut für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC) Corrensstr. 30 48149 Münster	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 3120060800
	10. Förderkennzeichen 03XP0412G
	11. Seitenzahl 26
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 2
	14. Tabellen 4
	15. Abbildungen 13
16. Zusätzliche Angaben --	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Die Evaluierung und gezielte Weiterentwicklung von Materialien für den Einsatz in Festkörperbatterien stellen einen zentralen Schritt auf dem Weg zur industriellen Umsetzung dieser Technologie dar. Die Bewertung der Materialsysteme umfasst dabei verschiedene Teilaspekte, darunter die Prozessierbarkeit, die notwendige Optimierung sowie die grundsätzliche Eignung für die Integration in Festkörperbatteriezellen. Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurden etablierte sulfidbasierte Festkörperelektrolyte in skalierbaren Syntheseverfahren hergestellt und umfassend charakterisiert. Darüber hinaus erfolgte eine systematische Untersuchung unterschiedlicher Beschichtungen von Kathodenaktivmaterialien im Hinblick auf deren potenzielle Anwendbarkeit in Festkörperbatterien. Dabei wurden Erfolge im Bereich der skalierbaren Synthese erzielt, da der auf diese Weise hergestellte Feststoffelektrolyt Li6PS5Cl eine vergleichbare Reinheit und ionische Leitfähigkeit wie der Laborstandardelektrolyt bzw. der kommerzielle Feststoffelektrolyt. Der chlorreiche Feststoffelektrolyt Li5.5PS4.5Cl1.5 konnte ebenfalls erfolgreich skalierbar synthetisiert werden, jedoch muss der Syntheseprozess weiterhin optimiert werden um eine höhere ionische Leitfähigkeit zu erzielen. Weitere Erfolge konnten mit der detaillierten Untersuchung der verschiedenen beschichteten Kathodenaktivmaterialien verbucht werden. Hier erwies sich die ZrO2-Beschichtung als besonders vielversprechend im Vergleich zu den anderen Beschichtungen, da sie die beste Zellperformanz zeigte. Dies spiegelt sich in den erzielten höheren Kapazitäten, einem gesteigerten State-of-Health sowie einer geringeren Streuung der Messergebnisse in den durchgeführten Triplikatversuchen wider. Des Weiteren wurde eine vielversprechende Analyse des Grenzflächenwachstums durchgeführt, welche eine deutliche Beschleunigung des Wachstums für beschichtetes Material zeigt. Diese Erfolge liefern hierbei einen Beitrag für die Etablierung von Festkörperbatterien.	
19. Schlagwörter Festkörperbatterie, Festelektrolyte, NCM-Beschichtung	
20. Verlag -	21. Preis -