Schlussbericht zum Förderprojekt NATTER im BMBF Rahmenprogramm „Batteriematerialien für zukünftige Elektromobile, stationäre und weitere Anwendungen (Batterie 2020 Transfer)“ und im BMBF-Dachkonzept Batterieforschung

Vorhabenbezeichnung:

NATTER – Optimierte Natrium-Feststoffbatterien mit neuen Anoden basierend auf Kohlenstoffgerüststrukturen

Zuwendungsempfänger:	**Förderkennzeichen**
Universität Münster	03XP0525B
Projektleiter	**Berichtszeitraum**
Prof. Dr. Wolfgang Zeier	01.02.2023 - 31.01.2026

I Kurzbericht

1.) Ausgangslage vor Projektbeginn

Die Universität Münster verfolgte im Rahmen des NATTER-Projekts das Ziel, den Ionentransport in natrium-ionenleitenden Festelektrolyten in Bezug auf deren Synthese und Struktur besser zu verstehen, um die Materialien für den Einsatz in Natrium-basierten Festkörperbatterien (Na-SSB) gezielt zu selektieren und zu optimieren. Vor Projektbeginn waren sowohl schnell ionenleitende sulfidische Na^+-Festelektrolyte als auch elektrochemisch stabilere halogenidische Festelektrolyte bekannt. Sulfidische Elektrolyte wie $Na_{2.9}Sb_{0.9}W_{0.1}S_4$ zeigten hohe Leitfähigkeiten von bis zu 40 $mS \cdot cm^{-1}$, während halogenidische Festelektrolyte wie $Na_3(Zr/M)Cl_6$ aufgrund ihrer stabileren Zyklisierung für Na-SSB vielversprechend erschienen. Vorangegangene Arbeiten, insbesondere aus dem Projekt NASEBER, machten zudem deutlich, dass eine klare Differenzierung von Anolyt, Separator und Katholyt bei Na-SSB mit Schichtoxiden als Kathodenaktivmaterial notwendig ist. Die neuartigen Festelektrolyte waren zu diesem Zeitpunkt noch nicht kommerziell erhältlich, weshalb sie auf Laborskala synthetisiert, charakterisiert und den Projektpartnern für die Verwendung in Kompositelektroden bereitgestellt werden mussten. Darüber hinaus bestand ein Bedarf an der Weiterentwicklung halogenidischer Festelektrolyte mit höherer Leitfähigkeit, um C-Raten von bis zu 0.1 C zu ermöglichen. Dies erforderte die Synthese neuer Materialien, die Aufklärung ihrer Struktur sowie die systematische Charakterisierung ihrer elektrischen Eigenschaften, um vielversprechende Optimierungsansätze zu identifizieren und deren Potential für die Anwendung in Na-SSB zu evaluieren.

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 NATTER. Die Farbkodierung der für die Universität Münster relevanten Unterarbeitspakete nach dem Ampelsystem spiegelt den aktuellen Stand wider. Grün: keine Verzögerung; Gelb: leichte Verzögerung; Rot: Starke Verzögerung; Blau: ausstehend gemäß TVB.

	Meilensteine		**M1**		**M2**			**M3**			**M4**			
	Arbeitspakete	**Q1**	**Q2**	**Q3**	**Q4**	**Q5**	**Q6**	**Q7**	**Q8**	**Q9**	**Q 10**	**Q 11**	**Q 12**
1	**Beritstellung der Materiallien und Vergleichbarkeit**												
1.1	Entwicklung und Bereitstellung der Kohlenstofe für die Anode												
1.2	Entwicklung und Bereitstellung der Festelektrolyte												
1.3	Entwicklung und Bereitstellung der Kathodenaktivmaterialen												
1.4	Bereitstellung neuer für die Kathode												
2	**Zellbau und Zellperformance der Feststoffbaterien**												
2.1	Na-SSB Anodenoptimierung auf Basis der Kohlenstoffe												

2.2	Na-SSB Kathodenoptimierung auf Basis der Kathodenmaterialen												
2.3	Optimierung del Na-SSB Vollzellen												
3	**Querscnittspaket Analytik**												
3.1	Chemische und strukturelle Analytik												
3.2	Tiefergreifende Analytik												
3.3	Elektrochemische Charakterisierung												
3.4	Röntgentomographie												
4	**Evaluation der Feststoffbatterien**												
4.1	Zwischenevaluation der aussichtsreichsten Anoden-und Kathodenkombinationen												
4.2	Evaluation Potentials der Na-SSB												
5	**Koordination**												

3.) Wesentliche Ergebnisse des Projekts

Im Rahmen des Projekts „NATTER – Natrium-Festkörperbatterien optimiert mit neuartigen Anoden auf Kohlenstoffstrukturbasis“ an der Universität Münster wurden in den letzten zwei Jahren verschiedene Ergebnisse erzielt, die in früheren Jahresberichten vorgestellt wurden. Nachfolgend wird eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse, gegliedert in verschiedene Arbeitspakete, präsentiert.

UAP 1.2: Erste Synthesen von bereits bekannten Na_3SbS_4-,W-dotierten Na_3SbS_4-Sulfiden und Na_3PS_4 für Anodenkomposite und die Separatorschichten sowie $Na_{2.4}Er_{0.4}Zr_{0.6}Cl_6$-Halogenid für Katholytkomposite wurden erfolgreich durchgeführt. Diese Materialien wurden an die Projektpartner JLU, HUB und FSU übergeben, womit der Projektmeilenstein für Monat 5 (M1) erreicht wurde.

Darüber hinaus wurde ein neuartiges Halogenidsystem, $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ ($0 < x < 1$), mit dem Ziel hergestellt, die ionische Leitfähigkeit in Halogenidsystemen durch Erweiterung des Na-Substitutionsbereichs zu erhöhen. Die aliovalente Substitution durch ein fünfwertiges Kation (z.B. Ta^{5+}) anstelle eines vierwertigen (z.B. Zr^{4+}) könnte den Substitutionsbereich von der Extraktion von einem auf zwei Na^+-Kationen erweitern. Vorbereitung, strukturelle Charakterisierung (siehe UAP 3.1 im Teil II) und erste Transportmessungen (siehe UAP 3.3 im Teil II) wurden durchgeführt. Die Leitfähigkeit von $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ ($0 < x < 1$) beträgt 0.2 mS cm^{-1} und liegt damit um das Zweifache über dem Referenzwert zu Beginn des Projekts, womit die Projektmeilensteine für Monat 12 erreicht sind (M2).

Darüber hinaus wurde der Einbau von Sauerstoff in Ta und die analogen Nb-Systeme untersucht, was zu einem neuartigen Oxychlorid mit der Nennzusammensetzung $NaMOCl_4$ (M = Ta^{5+}, Nb^{5+}) führte. Herstellung, strukturelle Charakterisierung und Transportmessungen der verschiedenen SE erfolgten in UAP 3.1 und UAP 3.3. Diese neuen Materialien weisen Ionenleitfähigkeiten von über 1 mS cm^{-1} auf, was dem mehr als Fünffachen der Leitfähigkeit

entspricht über dem Referenzwert zu Beginn des Projekts, womit die Projektmeilensteine für Monat 24 erreicht sind (M3). Die Stabilität und Kompatibilität dieser Materialien mit der Anode und Kathode sowie ihre Leistung als Katholyt-Materialien wurden ebenfalls getestet, wie in UAP 4.1 dargestellt.

Parallel dazu wurde nach der Erforschung der Substitution von $NaTaCl_6$ durch In^{3+} und O^{2-} das Materialportfolio auf Basis dieser Zusammensetzung systematisch erweitert. Es wurden drei neue Materialklassen eingeführt, darunter die isovalente Halogenidsubstitution in der $NaTaCl_{6-x}Br_x$-Reihe, die Kationsubstitution durch die Synthese von $NaSbCl_6$ und $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$-Mischkristallen sowie die teilweise Anionsubstitution durch Einbau von Sulfid in $NaTaCl_{5-x}S_x$. Die Herstellung dieser Materialien wurde erfolgreich etabliert, und die synthetisierten Proben wurden für die weitere Charakterisierung im Rahmen des Projekts zur Verfügung gestellt. Die strukturelle Charakterisierung und die Transportmessung sind in UAP 3.1 und UAP 3.3 dargestellt. Während die Leitfähigkeit durch die Einlagerung von Br^- in $NaTaCl_6$ abnimmt, übersteigt die Ionenleitfähigkeit einiger der Zwischenprodukte in $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$ 0.1 mS cm^{-1}. Darüber hinaus erhöht die Einlagerung von Sulfid die Ionenleitfähigkeit auf über 3 mS cm^{-1}, was einen höheren Wert darstellt als der im letzten Bericht angegebene Wert für die mit Sauerstoff dotierte Zusammensetzung und einen zehnmal höheren Wert als der Referenzwert, wodurch die Projektmeilensteine für Monat 36 erreicht und mehr als ein SE (M4).

UAP 3.1: Die Röntgenbeugung aller bereitgestellten Materialien wurde erfolgreich durchgeführt, um ihre einphasige Zusammensetzung zu bestätigen. Zusätzlich wird derzeit eine Röntgenbeugungsanalyse verschiedener Mitglieder von $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ ($0 < x < 1$) durchgeführt. Strukturelle Analysen zeigen eine unterschiedliche Na^+-Verteilung innerhalb der Perowskit-Kristallstruktur durch die feste Lösung. Die mikrostrukturelle Analyse der verschiedenen Mitglieder zeigt unterschiedliche Kristallitgrößen im System, was große Auswirkungen auf ihre Transporteigenschaften hat. Darüber hinaus zeigt die Strukturanalyse von $NaMOCl_4$ ($M = Ta^{5+}$, Nb^{5+}) eine sehr geringe Kristallinität für beide Materialien gemäß der Röntgenbeugung und der Analyse der Paarverteilungsfunktion. Die $NaTaCl_{6-x}Br_x$-Reihe bildet eine vollständige feste Lösung, die von der perowskitähnlichen $NaTaCl_6$-Struktur abgeleitet ist, mit systematischen Änderungen der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Bromidgehalt. Strukturelle Untersuchungen von $NaSbCl_6$ und Ta–Sb-substituierten Systemen bestätigen eine enge strukturelle Ähnlichkeit mit $NaTaCl_6$ was auf eine erfolgreiche Einbindung von Sb^{5+} in das Gerüst hinweist. Im Gegensatz dazu weisen die Mischanionen- $NaTaCl_{5-x}S_x$ Zusammensetzungen eine stark reduzierte Langstreckenkristallinität auf. Die Röntgenbeugungsmuster werden von verbreiterten Reflexionen dominiert, was auf die Bildung hochgradig ungeordneter Strukturen aufgrund der Einbindung von Sulfid hinweist.

UAP 3.3: Die elektrochemische Impedanzanalyse der bereitgestellten Materialien hat die angegebene ionische Leitfähigkeit der Materialien bestätigt. Außerdem werden derzeit die Ionenleitfähigkeiten der verschiedenen Mitglieder von $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ ($0 < x < 1$) aus elektrochemischen Impedanzmessungen extrahiert, wobei die maximale Ionenleitfähigkeit für die Zwischenglieder wie im Fall von $Na_{3-x}M_{1-x}Zr_xCl_6$ (M = In, Y) ermittelt wurde. Außerdem

wurden für $NaMOCl_4$ (M = Ta^{5+}, Nb^{5+}) Ionenleitfähigkeiten mit Werten über 1 mS cm^{-1} gemessen. Die $NaTaCl_{6-x}Br_x$ -Reihe zeigt eine systematische Abnahme der Natriumionenleitfähigkeit mit steigendem Bromidgehalt. $NaSbCl_6$ und Ta–Sb substituierte Zusammensetzungen weisen eine mit $NaTaCl_6$. Im Gegensatz dazu zeigen die $NaTaCl_{5-x}S_x$-Materialien eine deutlich verbesserte Natriumionenleitfähigkeit, die bei ausgewählten Zusammensetzungen bei Raumtemperatur Werte im $mS \cdot cm^{-1}$ Bereich erreicht.

UAP 3.4: Das Arbeitspaket zur Röntgentomographie wird nach früheren Verzögerungen weiterhin hauptsächlich von den Projektpartnern am HZB und HUB durchgeführt. Die Universität Münster leistete während des Berichtszeitraums bei Bedarf Unterstützung.

UAP 4.1: Die Stabilität und Kompatibilität von $NaMOCl_4$ (M = Ta^{5+}, Nb^{5+}) wurde untersucht und zeigte eine gute Stabilität gegenüber der Kathode, aber nicht gegenüber der Anode. Im vergangenen Kalenderjahr haben wir in Zusammenarbeit mit der HUB auch $NaTaOCl_4$ als Kathodenmaterial getestet und festgestellt, dass die Batterie bis zu 25 Zyklen durchhalten kann. Die elektrochemische Stabilität von $NaSbCl_6$ und $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$ -Systemen sowie von Mischanionen-$NaTaCl_{5-x}S_x$ -Zusammensetzungen wurde bewertet. Diese Untersuchungen ergaben Einschränkungen hinsichtlich der elektrochemischen Stabilität, insbesondere gegenüber stark reduzierenden Anodenmaterialien, was als Grundlage für die anschließenden Strategien zum Zelldesign diente.

UAP 4.2: Aufgrund ihrer überlegenen Ionenleitfähigkeit wurden ausgewählte $NaTaCl_{5-x}S_x$-Zusammensetzungen vorläufigen Festkörperbatterietests unterzogen. Ergänzend dazu wurde auch $NaTaOCl_4$ evaluiert, wobei diese Untersuchungen durch den HUB-Partner durchgeführt wurden. Aufgrund der begrenzten elektrochemischen Stabilität, die in UAP 4.1 beobachtet wurde, erfolgten diese ersten Tests mit herkömmlichen Anodenmaterialien wie Na-Sn-Legierungen anstelle von Anoden auf Kohlenstoffbasis. Darüber hinaus wurde Natriumhydroborat als Separator-Material anstelle der projektrelevanten Sulfid-Elektrolyte verwendet. Diese Experimente sind als explorativ einzustufen und dienen als Grundlage für weitere Optimierungen in nachfolgenden Projektphasen.

4.) Wesentliche Publikationen des Projekts

7. F. Kalyk, M Hartmann, B. Samanta, W. Zielasko, U. C. Rodehorst, M. a: Kraft, A. Slabon, M. R. Hansen,.W. G: Zeier, X. Martinez de Irujo-Labalde

Changing Polyhedral Connectivity Through Sulfide Introduction in Ionically Conducting Na-Ta-Cl-S Mixed Anion System

ACS Materials. Lett. doi/10.1021/acsmaterialslett.5c01628

6. F. Strauss, T. Brezesinski, S. Ohno, Y. Huang, S. Peng, X. Martinez de Irujo-Labalde, Wolfgang G. Zeier et. al,

Roadmap on Next-Generation Solid Electrolytes for Battery Applications

Material Futures, Accepted

5. V. Faka, B. Samanta, I. Koers, M. A. Lange, M. A. Kraft, X. Martínez de Irujo-Labalde *Exploring the effect of anion substitution on the solid ionic conductor $NaTaCl_6$*

Inorg. Chem. 2025, 64(37) 18809-188

4. P.L. Eckert, F. Kalyk, T. Böger, I. Koers, L. M. Gronych, A. Morscher, X. Martinez de Irujo-Labalde

Exploring sodium ion-transport in a rutile-related framework: how the electronic configuration of the metal cation can influence the ion mobility in $NaMCl_6$

Chem. Mater. 2025, 37(17), 6585-6594

3. T. Zhao, B. Samanta, X. Martínez de Irujo-Labalde, G. Whang, N. Yadav, M. A. Kraft, P. Adelhelm, W.G. Zeier

Sodium Metal Oxyhalides $NaMOCl_4$ (M = Nb, Ta) with High Ionic Conductivities

ACS Materials Lett. 2024, 6, 8, 3683-3689

2. X. Martínez de Irujo-Labalde, T. Zhao, B. Samanta, T. Bernges, V. Faka, A.N. Sobolev, O. Maus, M. Appel, M. A. Kraft, M. R. Hansen, W.G. Zeier

How crystal structure and microstructure can influence the sodium-ion conductivity in halide perovskites

J. Mat. Chem. A. 2024,12, 33707-33722

1. T. Zhao , A.N. Sobolev, X. Martínez de Irujo-Labalde, M. A. Kraft, , W.G. Zeier

On the influence of the coherence length on the ionic conductivity in mechanochemically synthesized sodium-conducting halides, $Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$

J. Mat. Chem. A. 2024,12, 7015-7024

II Eingehende Darstellung

1.1 Detaillierte Ergebnisdarstellung des Teilvorhabens im Berichtszeitraum

AP 1: Bereitstellung der Materialien und Vergleichbarkeit

Unterarbeits-paket	Titel	Projekt-monate	Bewer-tung
1.2	Entwicklung und Bereitstellung der Festelektrolyte	**1 - 12**	

UAP 1.2 Entwicklung und Bereitstellung der Festelektrolyte

a) Synthese und Bereitstellung der bereits bekannten Elektrolyte: Na_3SbS_4, W- dotiertem Na_3SbS_4, Na_3PS_4 und $Na_{2.4}Er_{0.4}Zr_{0.6}Cl_6$.

Na_3SbS_4, W-dotiertes Na_3SbS_4, Na_3PS_4 wurden durch Festkörperreaktion hergestellt. Beide Synthesen wurden in einer mit Ar gefüllten Glovebox durchgeführt. Ein stöchiometrisches Gemisch aus Na_2S, Sb_2S_3, WS_2 und S (oder P_2S_5, Na_3PS_4) wurde in einem Achatmörser von Hand gemahlen, zu Pellets gepresst und in eine Quarzampulle überführt, die unter Vakuum verschlossen wurde. Die Ampulle wurde zwei Stunden lang bei 800 °C vorgeheizt, um die Feuchtigkeit aus der Reaktionsatmosphäre zu entfernen. Die Reaktion wurde 20 Stunden lang bei 550 °C durchgeführt, dann wurde die Ampulle im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt und in die Glovebox überführt (***Abbildung 1***).

$Na_{2.4}Er_{0.4}Zr_{0.6}Cl_6$ wurde durch mechanochemische Synthese hergestellt. Die Synthese wurde in einer mit Ar gefüllten Glovebox durchgeführt. Stöchiometrische Mengen von NaCl (Merck, 99,5 %, vorgetrocknet bei 200 °C für 48 h unter dynamischem Vakuum), $ErCl_3$ und $ZrCl_4$ wurden in Kugelmühlenbecher gegeben. Das Massenverhältnis zwischen den Mahlkörpern (ZrO_2, 5 mm Durchmesser) und den Vorläufern betrug 30:1. Das Planeten-Kugelmahlen wurde mit der Fritsch Pulverisette 7 bei 100 U/min bzw. 300 U/min für 10 Minuten durchgeführt, um die Ausgangsstoffe zunächst gleichmäßig zu mischen. Anschließend wurden 99 Zyklen im umgekehrten Modus durchgeführt, wobei ein Zyklus aus einer 15-minütigen Mahlung bei 500 U/min und einer 5-minütigen Pause zum Abkühlen bestand (***Abbildung 2***).

Die folgende Tabelle zeigt die verschiedenen Materialien und die Menge, die den Projektpartnern in diesem Kalenderjahr zur Verfügung gestellt wurde.

Tabelle 2. Menge der verschiedenen Proben, die in diesem Kalenderjahr an die Projektpartner geschickt wurden.

	Zusammensetzung	Menge	Leitfähigkeit (mS cm^{-1})
1	**Na_3SbS_4**		**0.01**
	FSU	1+1.5g	

	HUB	3g	
	JLU	3g	
	FSU	3 g	
	JLU	3 g +1 g +6 g	
	FSU	3 g	
	JLU	3 g +3 g	
2	**W-doped Na_3SbS_4**		10
	HUB	3g	
	Na_3PS_4		**0.01**
	HUB	2.5 g	
	FSU	2.5 g	
4	**$Na_{2.4}Er_{0.4}Zr_{0.6}Cl_6$**		**0.02**
	HUB	3g	

Die Röntgenbeugungsdaten bestätigen die Struktur der drei verschiedenen Proben. Die Struktur von Na_3SbS_4 wurde mit einer tetragonalen Einheitszelle (a = b = 7,161(9) Å und c = 7,289(9) Å) indexiert, während die Struktur von W-dotiertem Na_3SbS_4 mit einer kubischen Einheitszelle (a = b = c = 7,1986(2) Å) indexiert werden konnte. Beide Verbindungen weisen nach der Rietveld-Verfeinerung eine Zusammensetzung auf, die nahe am Nominalwert liegt. Die Rietveld-Verfeinerung der beiden Materialien ist in ***Abbildung 1*** dargestellt.

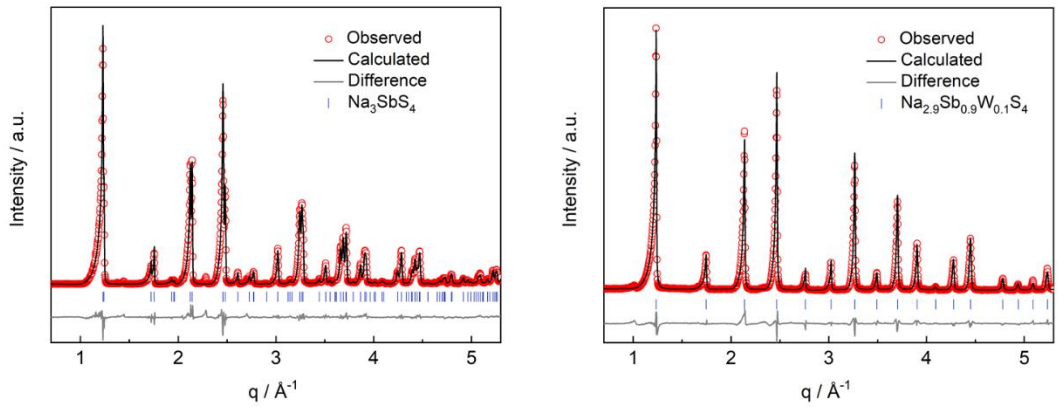

Abbildung 1. *Rietveld-Verfeinerung gegen Röntgenbeugungsdaten (λ(Mo $K_{\alpha 1}$) von (links) Na_3SbS_4 und (rechts) W-dotiertem Na_3SbS_4.*Die zu untersuchenden Kombinationen von Verarbeitungs-, Mess- und Auswertungsprotokollen wurden evaluiert und Vorschläge für standardisierte Protokolle zur Auswertung von FE entwickelt. Im Hinblick auf eine zukünftige Standardisierung wurde zudem ermittelt, welche Formen der

Datenerhebung und formalen Verarbeitung eine effiziente Vorbereitung für diesen nächsten Schritt ermöglichen. Die folgende Abbildung 1 zeigt das Verarbeitungs-, Mess- und Auswertungsprotokoll.

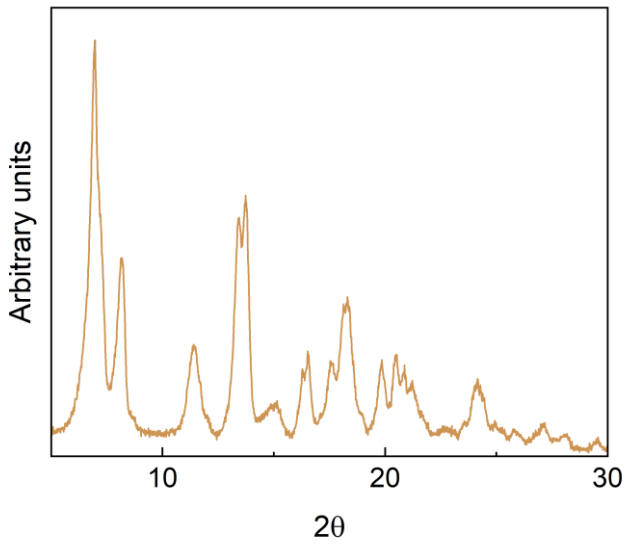

***Abbildung 2**. Röntgenbeugungsmuster von* $Na_{2.4}Er_{0.4}Zr_{0.6}Cl_6$*, aufgenommen bei Raumtemperatur.*

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) wurde durchgeführt, um die Ionenleitfähigkeit der Materialien zu analysieren. Die EIS-Messungen wurden bei Raumtemperatur an Presszellen durchgeführt und bestätigten die zuvor gemeldeten Werte für die Ionenleitfähigkeit. Die nicht substituierte Na_3SbS^4-Verbindung zeigt einen Leitfähigkeitswert von 0,01 $mScm^{-1}$, während das W-dotierte Na_3SbS_4 einen viel höheren Wert von 10 $mScm^{-1}$ aufweist. Andererseits zeigt das Halogenid mit der nominellen Zusammensetzung $Na_{2.4}Er_{0.4}Zr_{0.6}Cl_6$ eine Ionenleitfähigkeit von 0.03 $mScm^{-1}$.

b) Synthese des neuen Halogenids $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ *(0 < x < 1)*

$Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ (x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.675, 0.75, 0.875, 1) wurde durch mechanisch-chemische Synthese hergestellt. Die Synthese wurde in einer mit Ar gefüllten Glovebox durchgeführt. Stöchiometrische Mengen von NaCl (Merck, 99,5 %, vorgetrocknet bei 200 °C für 48 h unter dynamischem Vakuum), InCl3 und TaCl5 wurden in Kugelmühlenbecher gegeben. Das Massenverhältnis zwischen den Mahlkörpern (ZrO_2, 5 mm Durchmesser) und den Vorläufern betrug 30:1. Das Planeten-Kugelmahlen wurde mit der Fritsch Pulverisette 7 bei 100 U/min bzw. 300 U/min für 10 Minuten durchgeführt, um die Ausgangsstoffe zunächst gleichmäßig zu mischen. Anschließend wurden 99 Zyklen im umgekehrten Modus durchgeführt, wobei ein Zyklus aus einer 15-minütigen Mahlung bei 500 U/min und einer 5-minütigen Pause bestand, um eine Abkühlung zu ermöglichen. Darüber hinaus wurden die Mahlbedingungen auf bis zu 600 rpm erhöht und bei der Synthese Br- durch Cl- ersetzt, wobei Bromid anstelle von Chlor als Reagenz verwendet wurde.

c) Synthese von $NaMOCl_4$ *(M =* Ta^{5+}*,* Nb^{5+}*)*

$NaMOCl_4$ (M = Ta^{5+}, Nb^{5+}) wurde durch mechanochemische Synthese auf ähnliche Weise hergestellt wie $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$. Stöchiometrische Mengen von NaOH (vorgetrocknet bei 200

°C für 48 h unter dynamischem Vakuum), $TaCl_5$ und $NbCl_5$ Es wurden ähnliche Mahlbedingungen verwendet, aber in diesem Fall wurde das Kugelmahlen für 120 Zyklen durchgeführt. Es ist erwähnenswert, dass Chargen von mehr als 0.5 g pro Synthese nicht hergestellt werden sollten, da sich während der Reaktion ätzendes HCl bildet.

d) Synthese von $NaTaCl_{6-x}Br_x$

$NaTaCl_{6-x}Br_x$ (x = 1-6) wurden durch mechanochemische Synthese hergestellt. Die Synthese wurde in einer mit Argon gefüllten Glovebox durchgeführt. Stöchiometrische Mengen an NaCl, NaBr, $TaCl_5$ und $TaCl_5$ wurden in Kugelmühlenbecher gegeben. Das Massenverhältnis zwischen Mahlkörpern (ZrO_2, 5 mm Durchmesser) und Vorläufern betrug 30:1. Die Planetenkugelmahlung wurde mit der Fritsch Pulverisette 7 bei 100 U/min bzw. 300 U/min für jeweils 10 Minuten durchgeführt, um die Vorläufer zunächst gleichmäßig zu mischen. Anschließend wurde die Kugelmahlung für 99 Zyklen im Umkehrmodus durchgeführt, wobei ein Zyklus aus einer Mahlung bei 500 U/min für 15 Minuten und einer Pause von 5 Minuten zum Abkühlen bestand.

e) Synthese von $NaSbCl_6$ und $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$

Die Herstellung von $NaSbCl_6$ erfolgte in einem unter Vakuum getrockneten Schlenk-Kolben. $SbCl_5$ (99,99 %, ThermoFisher) wurde in SOCl2 (3,5 ml pro Gramm Produkt, Sigma Aldrich) gelöst, anschließend wurde NaCl (3 % Überschuss bezogen auf die Stoffmenge) zugegeben. Die rotbraune Lösung wurde dann etwa 45 Minuten lang gerührt, woraufhin das Lösungsmittel bei 40 °C unter Vakuum entfernt wurde, wodurch ein weißes bis leicht bräunliches Pulver entstand. Alle Schritte des zweiten Syntheseverfahrens wurden unter inerter Atmosphäre in einer Glovebox (Argon) durchgeführt; die Trocknung und die Entfernung des Lösungsmittels erfolgten unter Verwendung einer Schlenk-Leitung (Stickstoff).

$NaSbCl_6$ wurde mechanochemisch in 80-ml-Zirkoniumoxid-Kugelmühlenbechern gemahlen. Das Massenverhältnis zwischen Mahlkörpern (ZrO_2, 5 mm Durchmesser) und Material betrug 30:1. Das Planetenkugelmahlen wurde mit der Fritsch Pulverisette 7 Premium Line bei 100 U/min und anschließend bei 300 U/min für 10 Minuten durchgeführt, um die Vorläufer zunächst gleichmäßig zu mischen. Anschließend wurde das Kugelmahlen für 99 Zyklen im Umkehrmodus durchgeführt, wobei ein Zyklus aus 15 Minuten Mahlen bei 500 U/min und 5 Minuten Pause zum Abkühlen bestand. Alle Materialien wurden in einer Glovebox unter Ar-Atmosphäre aufbewahrt.

Für die Synthese von $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$ (x = 0 - 1) wurden stöchiometrische Mengen des unverarbeiteten $NaSbCl_6$, NaCl (Merck, 99,5 %, 48 Stunden lang bei 200 °C unter dynamischem Vakuum vorgetrocknet) und $TaCl_5$ (Alfa Aesar, 99,99 %) in 80-ml-Zirkoniumoxid-Kugelmühlenbecher gegeben. Die Planetenkugelmahlung wurde unter den gleichen Bedingungen wie oben durchgeführt.

f) Synthese von $NaTaCl_{5-x}S_x$

Die Synthese von $NaTaCl_{5-x}S_x$ (x = 0.5, 1.0, 1.2, and 1.5) und die gesamte Probenverarbeitung wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Stöchiometrische Mengen an $TaCl_5$ (Sigma-

Aldrich, 99,99 %) und NaSH) wurden in Kugelmühlenbecher gegeben. Das Massenverhältnis zwischen Probe und Mahlmedium ZrO_2 betrug 1:45. Die Planetenkugelmahlung (Fritsch Pulverisette 7 Premium Line Planetenkugelmühle) wurde bei 100 U/min und 300 U/min jeweils 10 Minuten lang durchgeführt, um die Vorläufer gleichmäßig vorzumischen. Anschließend wurde die Kugelmahlung für 100 Zyklen durchgeführt, wobei ein Zyklus eine Mahlung bei 600 U/min für 15 Minuten und eine 5-minütige Pause zum Abkühlen umfasste. Es ist zu beachten, dass die Kugelmahlbecher aufgrund der möglichen Bildung von gasförmigem HCl mit einem Überdruckventil im Inneren ausgestattet sein sollten.

Meilensteine

Die Meilensteine M1 und M2 wurden erreicht, da einige bereits bekannte Elektrolyte an die Projektpartner geschickt wurden und ein neues Halogenid mit einem Wert von 0,076 $mScm^{-1}$, der fast doppelt so hoch ist wie der Referenzwert des Zr-In-Systems (0,04 $mScm^{-1}$) (siehe unten UAP3.3).

Zwei neue Halogenidzusammensetzungen sind verfügbar: $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ ($0 < x < 1$) und $NaMOCl_4$ ($M = Ta^{5+}$, Nb^{5+}).

AP 3: Zellbau und Zellperformance der Feststoffbatterien

Unterarbeits-paket	Titel	Projekt-monate	Bewer-tung
3.1	Chemische und strukturelle Analytik	**1 - 12**	
3.3	Elektrochemische Charakterisierung	**1-12**	
3.4	Röntgentomographie	**1-3 5-12**	

UAP 3.1 Chemische und strukturelle Analytik

a) Chemische und strukturelle Analyse von $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ ($0 < x < 1$)

Röntgenbeugungsdaten wurden für die verschiedenen Glieder der Struktur (x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.675, 0.75, 0.875, 1) gewonnen. Das Endglied (x = 0) Na_3InCl_6 zeigt eine doppelte Perowskitstruktur, während das andere Endglied (x = 1) $NaTaCl_6$ eine doppelte Doppelperowskitstruktur aufweist. Die Struktur des Endglieds (x = 0) Na_3InCl_6 konnte mit einer monoklinen Einheitszelle (a = 9,9429(4) Å, b = 7,1648(3) Å, c = 6,7679(4) Å und β = 89,437(4)°) mit der Raumgruppe $P2_1/n$ indiziert werden, wie in ***Abbildung 3*** zu sehen ist. Die Struktur des anderen Endglieds (x = 1) $NaTaCl_6$ wurde jedoch mit einer größeren Einheitszelle (a = 6,46104(3) Å, b = 6,90729(3) Å, c = 19,22184(4) Å und β = 91,627(7)°) mit der Raumgruppe $P2_1/c$ indiziert (**Abbildung 3**). Beide Verbindungen kristallisieren in einer Perowskit-ähnlichen Struktur, aber die Anordnung der Kationen und Anionen innerhalb der Struktur ist unterschiedlich, wie in ***Abbildung 3*** dargestellt. Die Na_3InCl_6-Struktur besteht aus oktaedrisch koordiniertem In^{3+} und einem Na^+, die innerhalb der B-Sites in einer Steinsalzform angeordnet sind, wobei die Oktaeder entsprechend dem $a^-a^-c^+$-Kippsystem gekippt sind. Die beiden

verbleibenden Na+-Kationen besetzen die A-Sites. Der sehr niedrige Toleranzfaktor zwingt die BCl_6-Oktaeder (B = In und Na) dazu, nach der $a^-a^-c^+$ Glazer-Notation zu kippen, um die "kleinen" Na^+-Kationen in den exzentrischen prismenartigen 6-Koordinationsstellen innerhalb der A-Stellen unterzubringen. $NaTaCl_6$ besteht jedoch aus oktaedrisch koordiniertem Ta^{5+} und, in diesem Fall, aus Kationenleerstellen, die wiederum innerhalb der B-Stellen nach Art eines Steinsalzes angeordnet sind. Innerhalb der A-Sites ist die Hälfte der Na+ schichtweise besetzt, eine ungewöhnliche Anordnung, die durch die Anwesenheit der hochgeladenen d^0 Ta^{5+}-Kationen stabilisiert wird. Dies führt dazu, dass die Oktaeder eine andere Kippung annehmen, in diesem Fall nach einem ($a^-a^-c^+/a^-a^-(-c^+)$) Kippsystem.

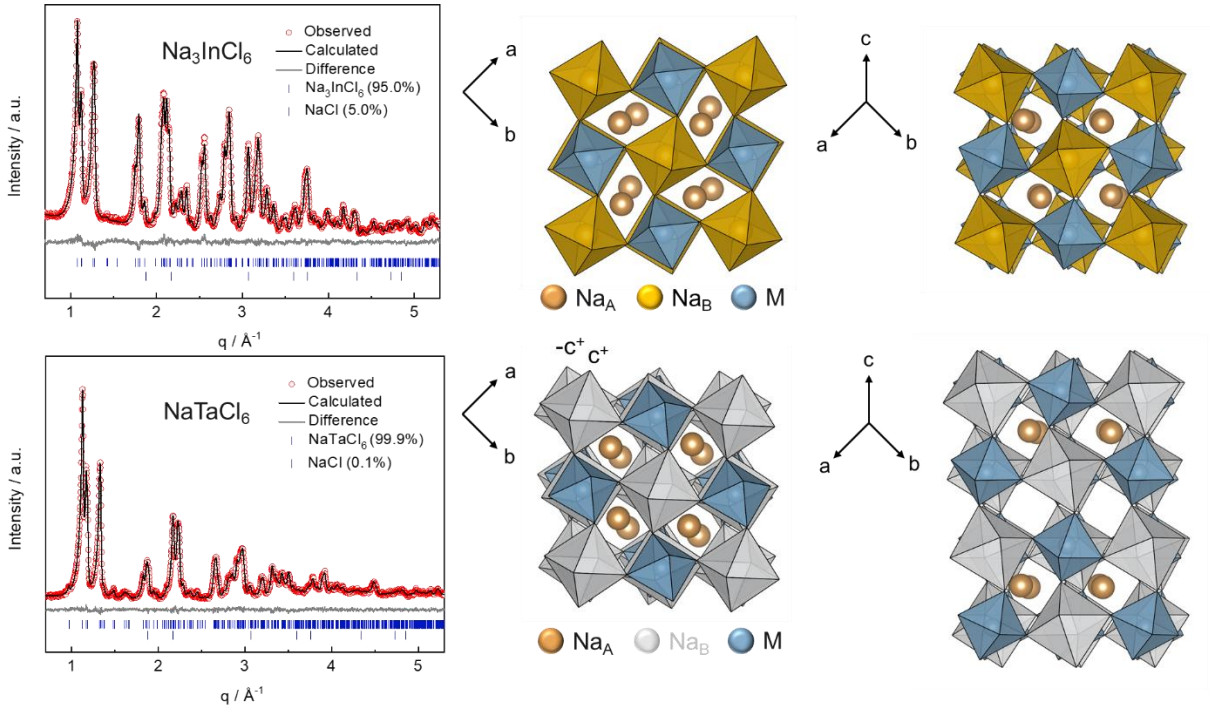

***Abbildung 3**. Rietveld-Verfeinerung gegen Röntgenbeugungsdaten (λ(Mo $K_{α1}$) von (oben links) Na_3InCl_6 und (unten links) $NaTaCl_6$. Zwei verschiedene Projektionen der Kristallstruktur von (oben-rechts) Na_3InCl_6 und (unten-rechts) $NaTaCl_6$.*

Röntgenbeugungsdaten zeigen, dass die Mischkristallbildung trotz der großen Größen- und Ladungsunterschiede zwischen den In^{3+}- und Ta^{5+}-Kationen über den gesamten Zusammensetzungsbereich möglich ist (***Abbildung 4***). Es wird ein allmählicher Übergang von der „doppelten“ Perowskitstruktur von Na_3InCl_6 zur „doppelten“ Perowskitstruktur von $NaTaCl_6$ beobachtet. Eine detaillierte Untersuchung der Daten zeigt, dass zusätzliche Reflexe, die mit der „doppelten“ $NaTaCl_6$-Perowskit-Kristallstruktur verbunden sind, ab $x \geq 0{,}75$ auftreten, während der Rest der Verbindungen in der „doppelten“ Na_3InCl_6-Perowskit-Kristallstruktur kristallisiert.

Die Gitterparameter der Einheitszelle und die Volumenänderungen in Abhängigkeit vom Ta-Gehalt folgen keinem linearen Trend (***Abbildung 4b-c***), wie es von einem System zu erwarten wäre, in dem sich nicht nur das In/Ta-Verhältnis, sondern auch der Na^+-Gehalt ändert. Die

Extraktion von Na^+-Kationen in Abhängigkeit vom Ta^{5+}-Gehalt, die durch die Rietveld-Verfeinerung bestimmt wird, findet, wie in Abbildung 4 dargestellt, in einer sequentiellen Weise statt. Drei verschiedene Stadien sind in Abbildung 4d durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. (1) Na^+-Kationen werden hauptsächlich aus den B-Sites im Bereich $0 < x < 0.5$ extrahiert, aber - im Gegensatz zu $Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$ - wird auch ein kleiner Anteil an Na^+-Kationen aus den A-Sites extrahiert. (2) Im Bereich $0.5 < x < 0.75$ werden die Na^+-Kationen hauptsächlich in ungeordneter Weise aus den A-Sites extrahiert, wobei die restlichen Na^+-Kationen aus den B-Sites extrahiert werden. Es ist erwähnenswert, dass in diesem Zwischenbereich der β-Winkel im Vergleich zum Rest der Reihe zunimmt, was auf eine stärkere Verzerrung der Zelle zur Aufnahme der Na^+ -Lücken hindeutet. (3) Schließlich werden die B-Stellen entleert und Na^+-Kationen werden nur noch von den A-Stellen im Bereich $0.75 < x < 1$ extrahiert. Es kommt zu einer Umstrukturierung des Na_A-Untergitters, die mit der Symmetrieänderung übereinstimmt. Die Na^+-Extraktion erfolgt in geordneter Weise aus nur einer der Na_A-Schichten, um schließlich zur Schichtstruktur von $NaTaCl_6$ zu gelangen. In den letzten beiden Regimen (2) und (3) können wir die Koexistenz von Regionen mit geordneten und ungeordneten Na^+-Kationen in der A-Seite nicht ausschließen, aber in (2) scheinen die Na^+-Kationen im Durchschnitt ungeordnet zu sein, während sie in (iii) den Röntgenbeugungsdaten zufolge geordnet zu sein scheinen.

Eine genauere Betrachtung der Beugungsdaten zeigt Unterschiede in der Verbreiterung der Maxima in Abhängigkeit vom Ta^{5+}-Gehalt, was mit einem unterschiedlichen Kristallinitätsgrad der Materialien in Verbindung gebracht werden kann. Die Analyse zeigt eine Talform der Kristallitgröße als Funktion des Ta^{5+}-Gehalts mit einem Minimum bei $x = 0.5 – 0.625$, wie in Abbildung 2f dargestellt. Die Analyse der Paarverteilungsfunktion bestätigt qualitativ die zuvor aus der Röntgenbeugung abgeleiteten Ergebnisse, bei denen die Kohärenzlänge in Abhängigkeit vom Ta^{5+}-Gehalt eine U-Form mit einem Minimum bei x = 0,5 - 0,625 aufweist.

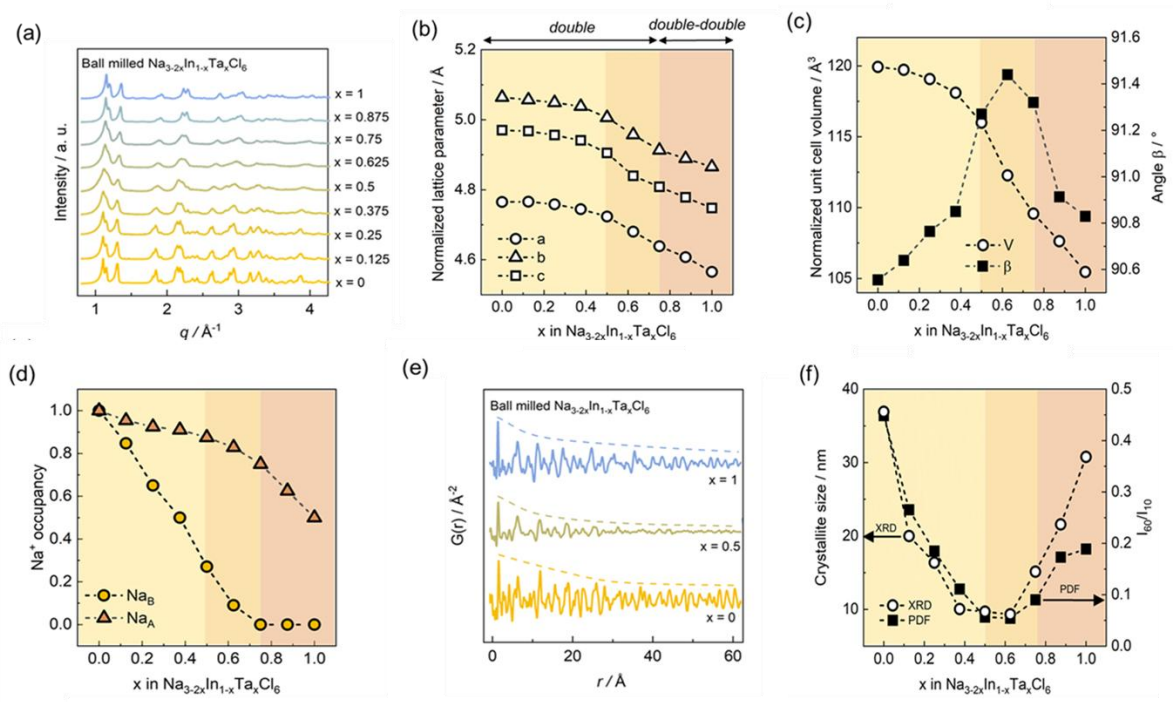

Abbildung 4: *(a) Gesammelte Röntgenbeugungsdaten von Na3-2xIn1-xTaxCl6-Proben. (b) Entwicklung der Gitterparameter a, b und c in Abhängigkeit vom Ta-Gehalt. (c) Entwicklung des Volumens c und des β-Winkels der vereinigten Zelle. Beachten Sie, dass die Gitterparameter und das Volumen auf die Einheitszelle des idealen kubischen Perowskits umgerechnet wurden (von* $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ *to* $a_p \times a_p \times a_p$*) Na-Besetzungen in A- und B-Lagen in Abhängigkeit vom Ta-Gehalt. (e) Daten der Paarverteilungsfunktion von* $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ *(x = 0, 0.5, 1). (f) Entwicklung der Kristallitgröße (linke Achse) und des Intensitätsverhältnisses (rechte Achse) als Funktion des* Ta^{5+}*-Gehalts, extrahiert aus der Röntgenbeugung bzw. den Paarverteilungsfunktionen.*

Darüber hinaus wurden unterschiedliche Bedingungen für das Kugelmahlen und die Substitution von Chlorid durch Bromid vorläufig durchgeführt, ohne dass es zu einer relevanten Veränderung der Kristallstruktur der Materialien kam. Das Kugelmahlen mit höherer Energie führt zu weniger kristallinen Materialien, während die Bromsubstitution in einem sehr großen Bereich durchgeführt werden kann. Weitere Einzelheiten über die chemische Charakterisierung und die Eigenschaften werden im nächsten Jahresbericht veröffentlicht.

b) Chemische und strukturelle Analyse von $NaMOCl_4$ *(M =* Ta^{5+}*,* Nb^{5+}*)*

Wie in Abschnitt 1.2 b) beschrieben, werden Natrium-Metalloxyhalogenide NaMOCl4 (M = Nb, Ta) durch folgende Reaktion synthetisiert NaOH + MCl_5 → Na$MOCl_4$ + HCl (Gas), wobei M = Nb oder Ta. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wurde die Zusammensetzung des kugelgemahlenen Produkts bestimmt. Wie in ***Abbildung 5*** dargestellt, sind die Elemente Na, Nb (Ta), O und Cl gleichmäßig in den Proben verteilt. Sowohl bei $NaNbOCl_4$ als auch bei $NaTaOCl_4$ liegt das Atomverhältnis von Na:M:Cl bei etwa 1:1:4.

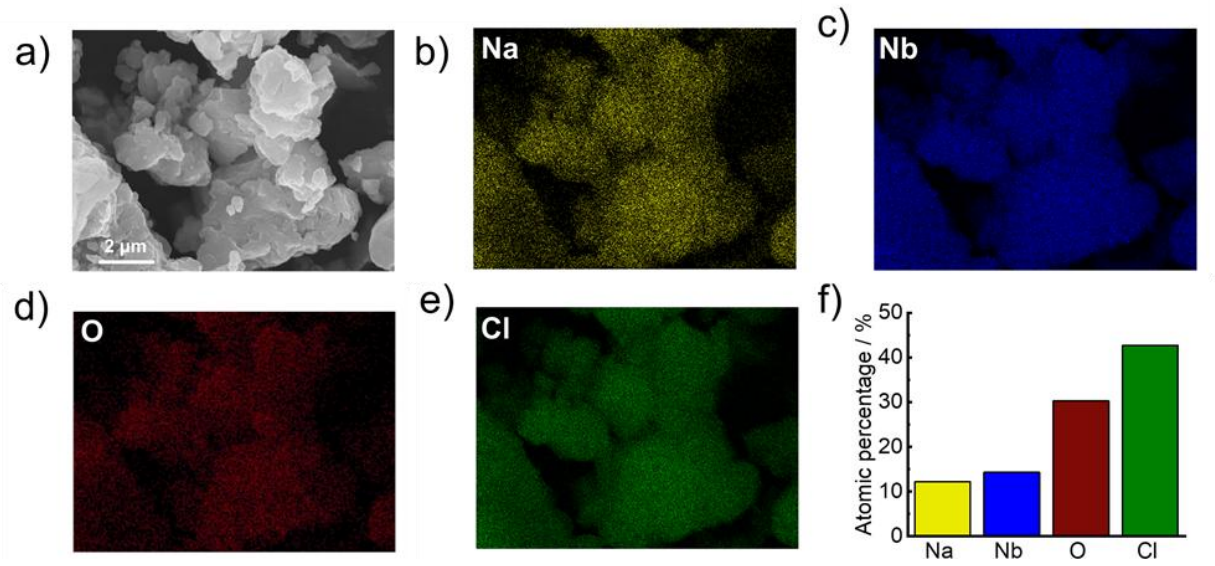

Abbildung 5. Chemische Analyse von $NaNbOCl_4$***.*** *a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von* $NaNbOCl_4$*. Energiedispersive Röntgenspektroskopie: b) Na-Element, c) Nb-Element, d) O-Element, e) Cl-Element. f) Der durch energiedispersive Röntgenspektroskopie ermittelte Atomanteil von* $NaNbOCl_4$*.*

Röntgenbeugungsdaten wurden für $NaMOCl_4$ (M = Ta^{5+}, Nb^{5+}). ie breiten und verschmolzenen Reflexe im gesammelten Röntgenbeugungsmuster von $NaNbOCl_4$ (***Abbildung 6a***) weisen auf seine geringe Kristallinität hin, während das Röntgenbeugungsmuster von $NaTaOCl_4$ (***Abbildung 6b***) eine noch amorphe Phase zeigt, in der nur einige extrem breite Reflexe

sichtbar sind. Es wurden Paarverteilungsfunktionsanalysen durchgeführt, um weitere Erkenntnisse über die lokale Struktur der Materialien zu gewinnen. Wie in ***Abbildung 6c-d*** zu sehen ist, nehmen die Spitzen der Paarverteilungsfunktionen von $NaNbOCl_4$ und $NaTaOCl_4$ mit zunehmendem Atomabstand r drastisch ab, was bestätigt, dass sie keine langreichweitige Ordnung aufweisen, was mit den Beobachtungen der Röntgenbeugungsmuster übereinstimmt. Ein weiterer Vergleich (***Abbildung 6e-f***) zeigt, dass die Peaks der Paarverteilungsfunktionen bei 1,8, 2,4 und 2,9 Å die Bindungslängen von Nb(Ta)-O, Na-O und/oder Nb(Ta)-Cl und Na-Cl individuell anpassen können. Eine weitere Untersuchung der lokalen Struktur wird im nächsten Kalenderjahr mit Hilfe von Berechnungsmethoden durchgeführt werden.

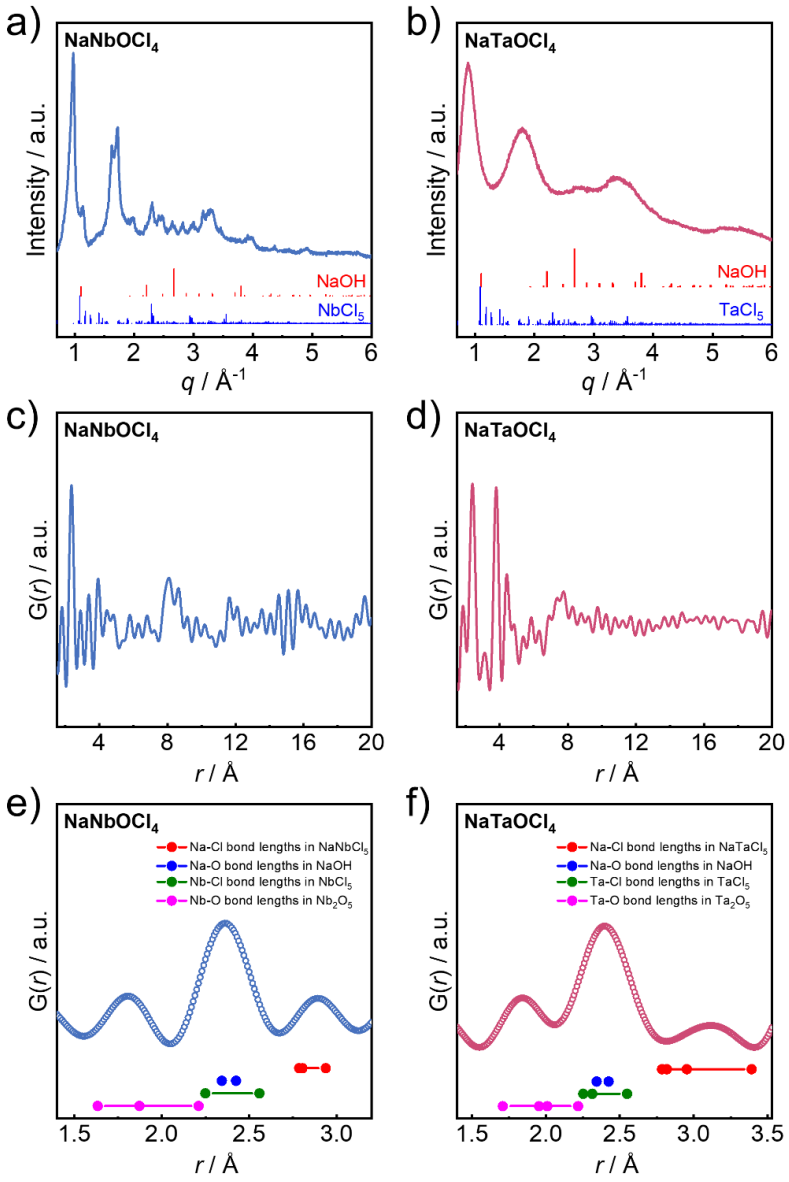

Abbildung 6. *Röntgenbeugungsmuster von a) $NaNbOCl_4$ und b) $NaTaOCl_4$. Paarverteilungsfunktionen von c) $NaNbOCl_4$ und d) $NaTaOCl_4$. Vergleiche zwischen Bindungslängen und Paarverteilungsfunktionen von e) $NaNbOCl_4$ und f) $NaTaOCl_4$.*

c) Chemische und strukturelle Analyse von $NaTaCl_{6-x}Br_x$

Die Substitutionsreihe $NaTaCl_{6-x}Br_x$ (x = 1-6) wurde systematisch mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, um die Phasenbildung, die strukturelle Stabilität und den Einfluss der Halogenidsubstitution auf das perowskitähnliche Gerüst zu bewerten, wie in ***Abbildung 7a*** dargestellt. Für alle untersuchten Zusammensetzungen konnten die Beugungsmuster unter Verwendung einer monoklinen Einheitszelle, die aus der $NaTaCl_6$-Ausgangsstruktur abgeleitet wurde, indexiert werden, was auf die Bildung einer kontinuierlichen festen Lösung über den untersuchten Bromidgehaltbereich hinweist. Das $NaTaCl_6$-Strukturmodell (siehe ***Abbildung 7b***) beschreibt die Kristallstruktur aller Mitglieder von $NaTaCl_{6-x}Br_x$ als perowskitähnliche und abgeleitet vom „Doppel-Doppel"-Perowskit, mit dem Wechselspiel zwischen der Steinsalzordnung von Ta^{5+} und Kationenleerstellen im Verhältnis 1:1 und der Schichtordnung von Na^+ innerhalb der A-Stellen und Kationenleerstellen im Verhältnis 1:1 innerhalb der B-Stellen.

Rietveld-Verfeinerungen zeigen eine systematische Ausdehnung der Gitterparameter und des Einheitszellenvolumens mit steigendem Bromidgehalt (siehe ***Abbildung 7c***), was mit dem größeren Ionenradius von Br^- im Vergleich zu Cl^- übereinstimmt. Innerhalb der Auflösung der Messungen wurden keine zusätzlichen kristallinen Verunreinigungsphasen festgestellt, was die Robustheit des Gerüsts gegenüber isovalenter Halogenidsubstitution sowie die Übereinstimmung zwischen den nominalen und verfeinerten Zusammensetzungen bestätigt (siehe ***Abbildung 7d***).

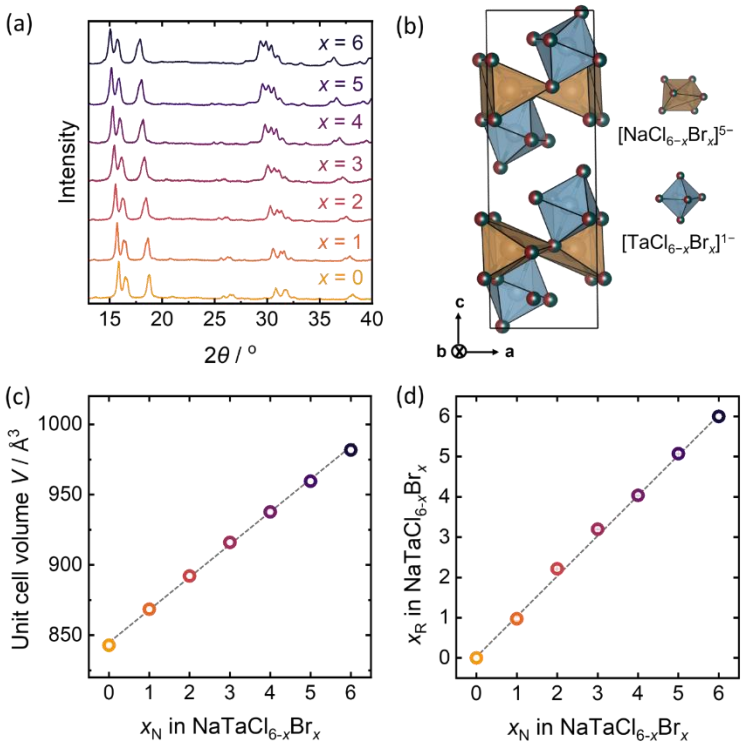

Abbildung 7. Strukturanalyse des kugelgemahlenen $NaTaCl_{6-x}Br_x$. *(a) Röntgenbeugungsmuster der $NaTaCl_{6-x}Br_x$ -Substitutionsreihe. (b) Die perowskitverwandte monokline Einheitszelle von $NaTaCl_{6-x}Br_x$, die in der Raumgruppe $P2_1/c$ space group. (c) kristallisiert. (c) Die Ausdehnung des Volumens der Einheitszelle (V) ist auf den größeren*

Radius des Br^--Aniions zurückzuführen, das Cl^- ersetzt. (d) Verfeinerter (xR) vs. nominaler (xN) Gehalt, der die erfolgreiche Einbindung von Br– in die Struktur zeigt.

Darüber hinaus werden die Veränderungen der wichtigsten strukturellen Bausteine, der $[TaCl_{6-x}Br_x]^{1-}$-Oktaeder und der $[NaCl_{6-x}Br_x]^{5-}$-prismatischen Polyeder, beobachtet (Abbildung 4). Da Br^- zunehmend Cl^- ersetzt, ist eine allmähliche Ausdehnung beider Polyeder zu beobachten (***Abbildung 8a, 8b***), mit einer leichten Abweichung vom linearen Trend bei höherem Br^--Gehalt, die bei den $[TaCl_{6-x}Br_x]^{1-}$-Oktaedern stärker ausgeprägt ist. Zusätzlich wird hier die durchschnittliche Polyederverzerrung als Verzerrungsindex nach Baur als Strukturdeskriptor verwendet. Er quantifiziert die Abweichung der verschiedenen Anionen-Kationen-Abstände in Bezug auf ein Polyeder mit einem einzigen durchschnittlichen Abstand, indem er die Summe ihrer jeweiligen Differenzen mit der Summe des durchschnittlichen Anionen-Kationen-Abstands normalisiert. Die Verzerrungen der $[NaCl_{6-x}Br_x]^{5-}$-Prismen mit steigendem Br-Gehalt sind in ***Abbildung 8c*** dargestellt. Ein steigender Br-Gehalt führt zu stärker verzerrten $[NaCl_{6-x}Br_x]^{5-}$-Prismen. Die unregelmäßigsten $[NaCl_{6-x}Br_x]^{5-}$-Prismen werden jedoch bei x(Br) = 5 beobachtet, wobei der Verzerrungsindex in $NaTaBr_6$ abnimmt, was auf eine gleichmäßige Koordinationsumgebung von Br^- um das Na^+ innerhalb der Struktur zurückgeführt werden kann.

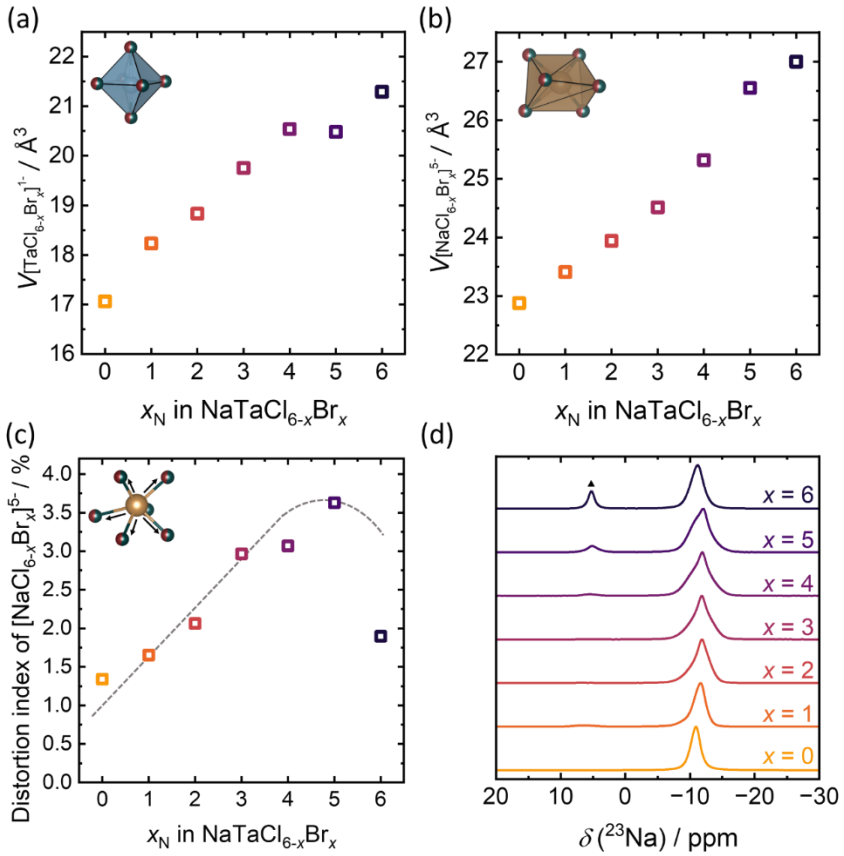

Abbildung 8. Strukturelle Deskriptoren des kugelmahlenen $NaTaCl_{6-x}Br_x$. *Der Anstieg von Br– führt zu einem Anstieg des Volumens von (a) den $[TaCl_{6-x}Br_x]^{1-}$-Oktaedern und (b) den $[NaCl_{6-x}Br_x]^{5-}$-verzerrten Prismen. (c) Der Verzerrungsindex für die $[NaCl_{6-x}Br_x]^{5-}$ prismatischen Polyeder steigt mit zunehmendem xN Br-Gehalt, nimmt jedoch für $NaTaBr_6$ ab. Die gestrichelte graue Kurve dient als Orientierungshilfe für das Auge. (d) ^{23}Na-Chemische Verschiebungen (δ ^{23}Na) MAS NMR zeigen die allmählichen Veränderungen in der lokalen Na^+-*

Koordinationsumgebung mit steigendem xN Br. Hier bezeichnet das schwarze Dreieck (▲) den Beitrag der NaBr-Seitenphase.

Zur Untersuchung der lokalen Natriumumgebungen wurde komplementäre ^{23}Na-MAS-NMR-Spektroskopie eingesetzt, wie in ***Abbildung 8d*** dargestellt. Im Vergleich zu $NaTaCl_6$ zeigen die Mischhalogenidzusammensetzungen eine zunehmende Linienverbreiterung und allmähliche Veränderungen der chemischen Verschiebung, was eine verstärkte Verzerrung und erhöhte statische Unordnung der Natriumkoordinationspolyeder bestätigt. Diese Ergebnisse deuten auf eine fortschreitende Veränderung der lokalen Potentiallandschaft für Natriumionen bei der Bromidsubstitution hin.

d) Chemische und strukturelle Analyse von $NaSbCl_6$ und $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$

Die Strukturanalyse von $NaSbCl_6$ wurde mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie durchgeführt (siehe ***Abbildung 9a***). Das Diffraktionsmuster kann in einem tetragonalen Einheitsgitter mit den Gitterparametern a = 6,39268(9) Å und c = 10,7121(2) Å und der Raumgruppe $P4_2/m$ indexiert werden. Die Rietveld-Verfeinerung des in dieser Raumgruppe beschriebenen Strukturmodells ergibt eine zuverlässige Anpassung mit guten statistischen Faktoren und realistischen Bindungslängen (siehe ***Abbildung 9a***). Die in ***Abbildung 9b*** dargestellte Kristallstruktur von $NaSbCl_6$ lässt sich aus der Rutil-Struktur ableiten, im Gegensatz zur Perowskit-Struktur von NaTaCl6. Die Rutilstruktur mit der nominalen Zusammensetzung AX_2 kann in einer tetragonalen $a_r \times c_r$-Einheitszelle definiert werden (a_r und c_r beziehen sich auf den Gitterparameter des Aristotyps der Rutilstruktur). Sie besteht aus einer verzerrten hexagonalen dichtesten Packung von X-Anionen, wobei A-Kationen die Hälfte der interstitiellen Oktaederpositionen (AX_6) einnehmen. Infolgedessen teilt jede AX_6-Einheit Kanten entlang der c-Achse, wodurch 1D-Ketten (d. h. A_nB_{4n+2}-Ketten) gebildet werden und durch eine Verbindung zwischen den Ketten über die AX_6-Ecken ein 3D-Netzwerk entsteht. Diese Struktur ermöglicht geordnete Kationenmuster mit der nominalen Zusammensetzung AB2X6, was zu der sogenannten Trirutilstruktur führt, die als $a_r \times 3c_r$ -Übergitter der ursprünglichen Rutilstruktur verstanden werden kann, in der sich zwei Arten von Kationen A und B im Verhältnis 1:2 innerhalb der Oktaeder anordnen. Somit sind isolierte AX_6-Oktaeder durch benachbarte, kantenverbunden B_2X_{10}-Einheiten voneinander getrennt. Darüber hinaus enthält die Trirutilstruktur (ebenso wie die ursprüngliche Rutilstruktur) leere Kanäle entlang der c-Achse, die andere Kationen aufnehmen könnten, wie in diesem speziellen Fall die Na+-Kationen. Unter Berücksichtigung dieser zusätzlichen Stellen kann die Trirutilstruktur eine allgemeine nominale Zusammensetzung von $C_2AB_2X_6$ aufweisen, wobei C für freie Stellen in den 1D-Kanälen steht.

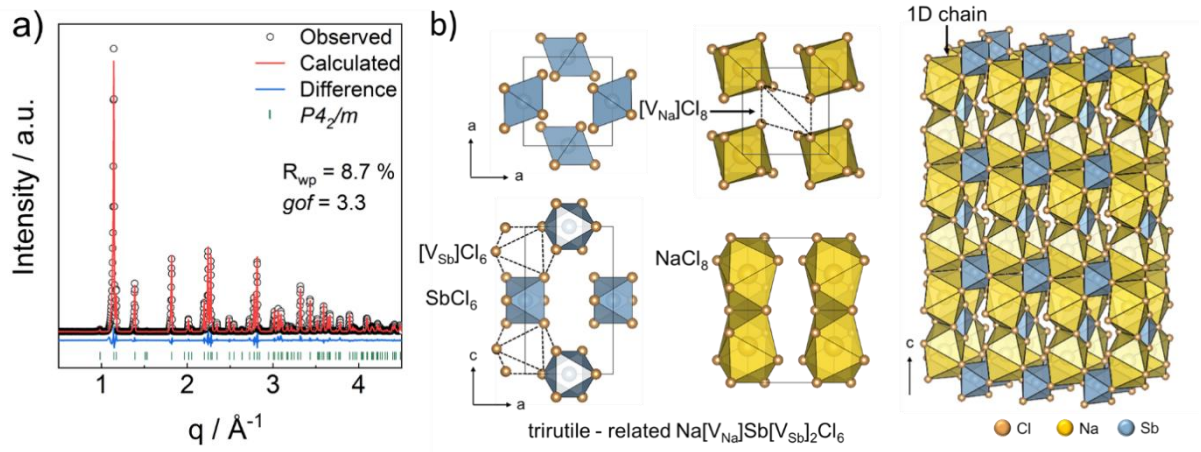

Abbildung 9. Strukturelle Charakterisierung von $NaSbCl_6$. *(a) Rietveld-Verfeinerung anhand von Röntgenbeugungsdaten von kugelgemahlenem $NaSbCl_6$. (b) Kristallstruktur von $NaSbCl_6$, wobei die Bausteine von $SbCl_6$ blau und die Bausteine von $NaCl_8$ gelb hervorgehoben sind. Im Untergitter der Antimon- und Natriumkationen sind die freien Stellen durch gestrichelte Linien und die freien Polyeder als $[V_{Sb}]Cl_6$ bzw. $[V_{Na}]Cl_6$ gekennzeichnet.*

In $NaSbCl_6$ besetzt Sb^{5+} die AX_6-Einheiten, während die B_2X_{10}-Einheiten (***Abbildung 9b***) leer sind. Die Na^+-Kationen besetzen die Hälfte der C-Stellen mit einer 8-fachen Anionenkoordination, während die andere Hälfte leer bleibt. Na^+-Kationen verbinden sich über die Kanten säulenförmig zu 1D-Ketten entlang der c-Achse. Diese Ketten sind wie in ***Abbildung 9b*** dargestellt schachbrettartig angeordnet. Dies führt zu der endgültigen Zusammensetzung $Na[V_{Na}]Sb[V_{Sb}]_2Cl_6$, die der nominellen, von Trirutil abgeleiteten Zusammensetzung $C_2AB_2X_6$ entspricht, wobei [V] die verschiedenen leeren Stellen in der neuen Struktur darstellt. Angesichts der strukturellen Merkmale und der Verteilung von Na^+ innerhalb dieses Gerüsts kann der Na^+-Transport entweder entlang der besetzten 1D-Ketten oder durch die freien Stellen erfolgen – insbesondere über die freien 8-fach koordinierten $[V_{Na}]$-Stellen oder durch die 6-fach koordinierten $[V_{Sb}]$-freien Stellen.

Für die mögliche feste Lösung von $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$ zeigen die Röntgenbeugungsdaten der Mitglieder der $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$-Reihe (x = 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,5, 0,75 und 1), dass die $NaSbCl_6$-Struktur als einzelne Phase bei x < 0,5 erhalten bleibt (***Abbildung 10a***). Ab x = 0,5 zeigt das System in Gegenwart von $TaCl_5$ eine Mischung aus einer Struktur vom Rutil-Typ und einer Struktur vom Perowskit-Typ, bis die Perowskit-bezogene Struktur für das Endglied $NaTaCl_6$ vollständig isoliert ist. Eine detaillierte Untersuchung des Röntgenbeugungsmusters im Bereich 0 < x < 0,5 zeigt eine Verschiebung der Reflexionen, was auf die Einlagerung von Ta^{5+} hinweist. Weitere Untersuchungen wurden mittels Rietveld-Analysen im Einphasenbereich durchgeführt. Die Verfeinerungen im Bereich 0 < x < 0,5 bestätigen, dass alle Materialien in der tetragonalen rutilartigen Einheitszelle von NaSbCl6 kristallisieren. Die Gitterparameter der Einheitszelle als Funktion des Ta^{5+}-Gehalts folgen einem linearen Trend in Übereinstimmung mit dem Vegard'schen Gesetz (***Abbildung 10b***). Obwohl der c-Gitterparameter zunimmt, nimmt der a-Gitterparameter linear als Funktion des Ta^{5+}-Gehalts ab, was schwer mit den ähnlichen Ionenradien von Ta^{5+} und Sb^{5+} in Verbindung zu bringen ist (d. h. 64 pm gegenüber 60 pm in einer 6-fachen Koordinierung). Darüber hinaus nehmen die Volumina der $Sb_{1-x}Ta_xCl_6$-

und $NaCl_8$-Polyeder ab (***Abbildungen 10c, 10d***) und die Kristallinität der Materialien nimmt als Funktion des Ta^{5+}-Gehalts ab.

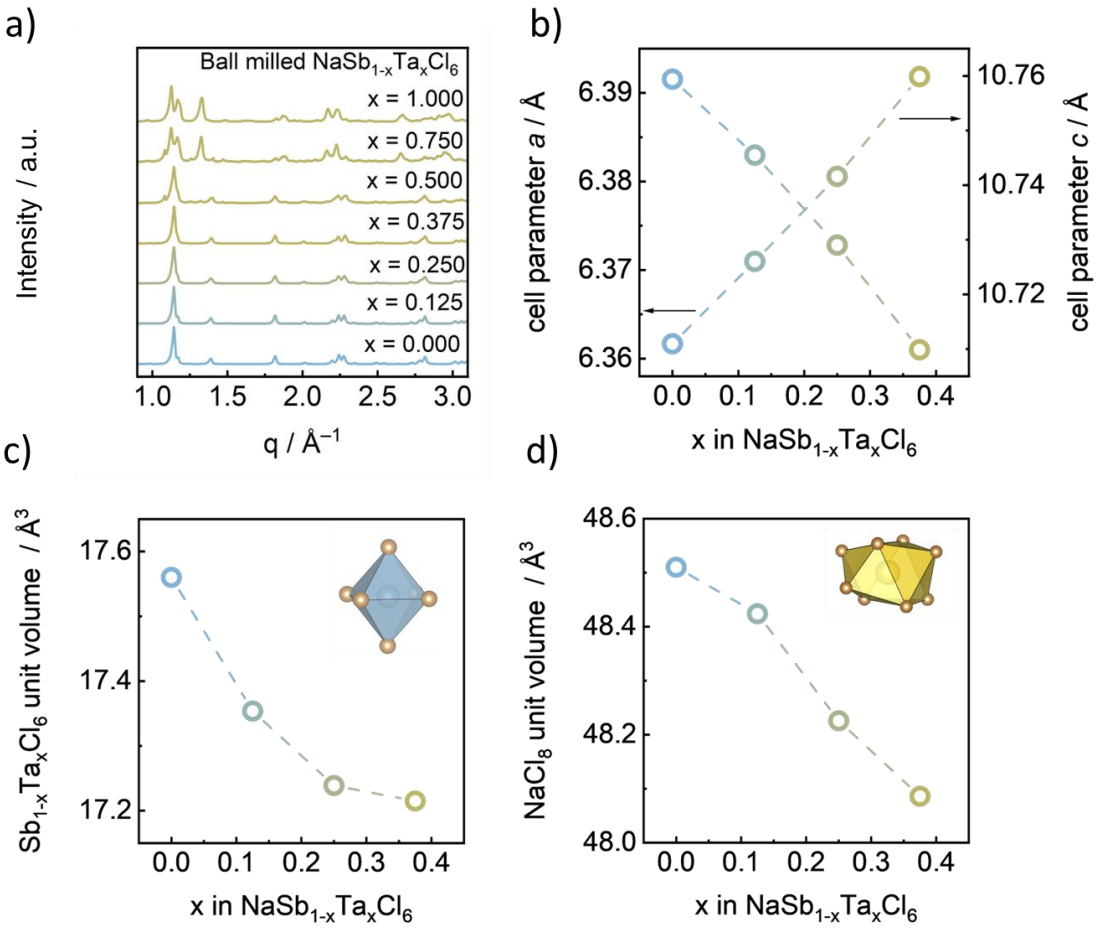

Abbildung 10. Entwicklung der Kristallstruktur von $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$. *a) Gesammelte Röntgenbeugungsdaten von $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$-Proben, die einen Zweiphasenbereich für x≥0,5 anzeigen. (b) Entwicklung der Gitterparameter a und c als Funktion des Ta-Gehalts. (c) Entwicklung des Volumens der Einheitszelle von $Sb_{1-x}Ta_xCl_6$ und (d) $NaCl_8$ als Funktion des Ta-Gehalts.*

e) Chemische und strukturelle Analyse von $NaTaCl_{5-x}S_x$

Um die mögliche Bildung von $NaTaCl_{5-x}S_x$-Phasen zu untersuchen, wird eine Röntgenbeugungsanalyse der kugelgemahlenen Produkte durchgeführt. Für das Element x = 1,2 wird eine fast vollständig amorphe Phase erhalten, die nur einen geringen Anteil von NaCl von 2(1) Gew.-% und keine Reagenzien aufweist. Darüber hinaus ist Schwefel gemäß der EDX-Messung homogen im Material verteilt (siehe ***Abbildung 11***).

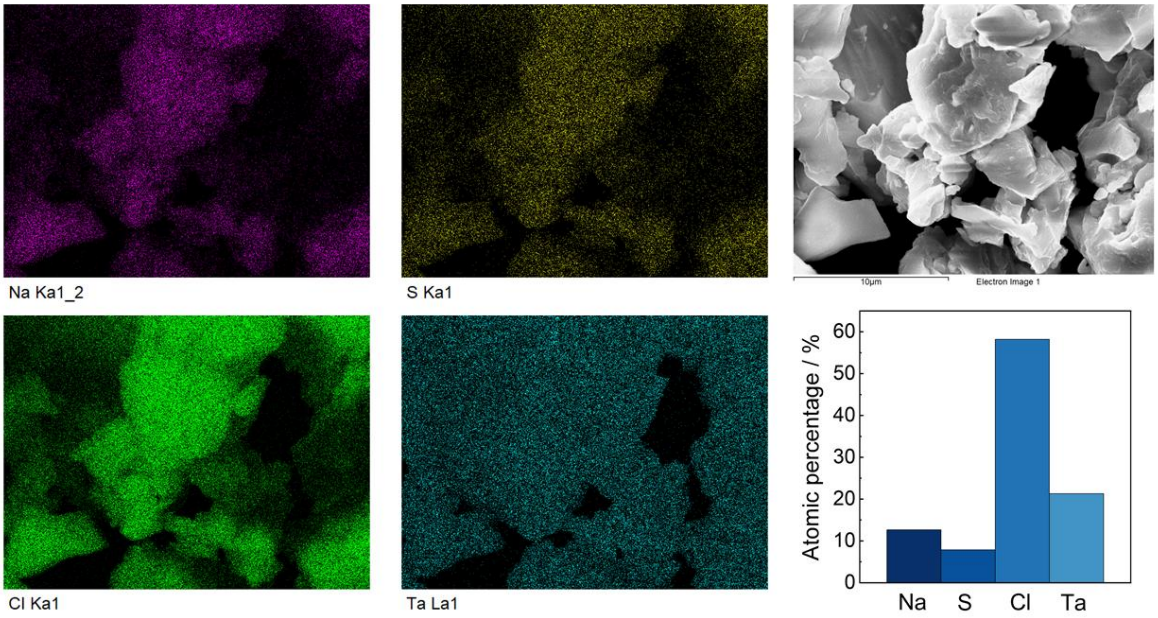

Abbildung 11. *EDX-SEM und atomarer Anteil aus EDX von $Na_xTaCl_{5-x}S_x$ with x = 1.2.*

Zusätzliche Charakterisierungen der Struktur und Zusammensetzung wurden durch die Kombination von Paarverteilungsfunktionsanalyse, Festkörper-Kernspinresonanz und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie durchgeführt (siehe ***Abbildung 12***). Die Paarverteilungsfunktionsanalyse von $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$ zeigt, dass die dominanten interatomaren Abstände, die in der PDF beobachtet werden, mit überlappenden Ta–Cl/Ta–S-Bindungslängen und Ta–Ta-Abständen übereinstimmen, die mit denen vergleichbar sind, die in verwandten Tantalhalogenid- und Oxyhalogenidsystemen beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die lokale Struktur eher von kantenteilenden $Ta(S,Cl)_6$-Einheiten als von eckenteilenden Verbindungen dominiert wird, was mit geometrischen Überlegungen und der im Vergleich zu Ta–O längeren Ta–S-Bindungslänge übereinstimmt.

Komplementäre spektroskopische Techniken bestätigen die chemische Natur dieses ungeordneten Gerüsts. Die Ta-L_3-Kanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie zeigt, dass Tantal überwiegend in der Oxidationsstufe +V vorliegt, was mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie der Ta-4f-Kernniveaus übereinstimmt. Die XPS-Analyse des S 2p-Bereichs deutet auf das Vorhandensein sowohl von brückenbildenden als auch von nicht brückenbildenden Schwefelarten hin, wobei brückenbildende Konfigurationen bevorzugt sind, was die Bildung von $Ta(S/Cl)_6$-Motiven mit gemeinsamen Kanten unterstützt. Die Festkörper-^{23}Na-MAS-NMR-Spektroskopie zeigt eine Kombination aus schmalen und breiten Resonanzen, was auf die Koexistenz von NaCl-Verunreinigungsphasen und Natriumionen in einer stark ungeordneten Matrix mit einer Verteilung lokaler Koordinationsumgebungen und Mobilitäten hinweist. Insgesamt zeigen die kombinierten Struktur- und Zusammensetzungsanalysen, dass $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$ aus einem hochamorphen Netzwerk besteht, das von lokal kantenteilenden Tantalpolyedern dominiert wird und ein strukturell ungeordnetes Gerüst bildet, das für den Natriumionentransport relevant ist.

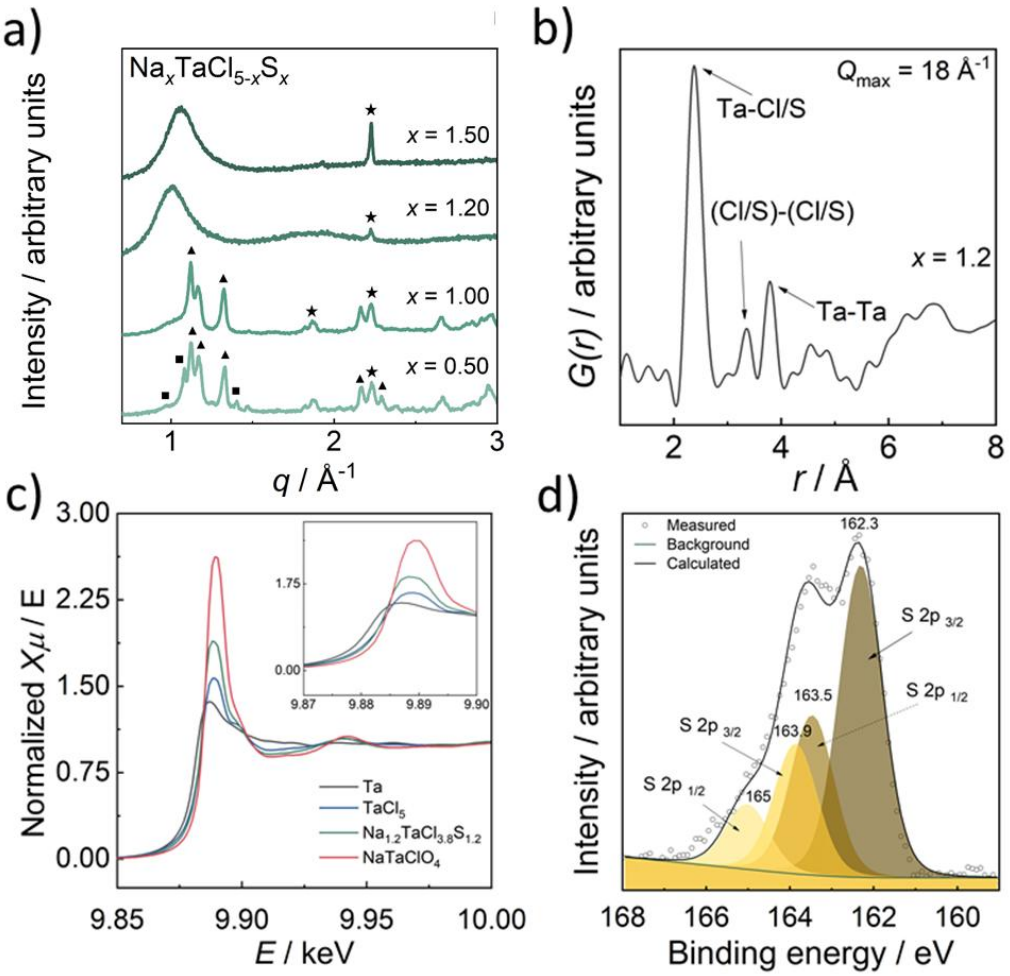

Abbildung 12. Strukturelle und chemische Charakterisierung von $Na_xTaCl_{5-x}S_x$. *a) Röntgenbeugungsdaten verschiedener x. Der Stern steht für NaCl, das Dreieck für $NaTaCl_6$ und das Quadrat für $TaCl_5$. b) Röntgenpaarverteilungsfunktion von $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$; c) Normalisierte Ta-$L_3$-Kanten-Röntgenabsorptionsspektren von $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$ im Vergleich zu Ta und TaCl5 als Referenzen; und d) Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Analysen von S 2p von $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$.*

UAP 3.3 Elektrochemische Charakterisierung

a) Elektrochemische Charakterisierung des neuen Halogenids $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6 (0 < x < 1)$.

Der Na^+-Ionentransport des Na_3InCl_6.und $NaTaCl_6$ wurde ebenfalls mittels EIS bewertet. Zunächst wurde eine temperaturabhängige EIS für die Endglieder durchgeführt. Die gesammelten Impedanzspektren bei 60°C für die Endglieder sind in **Abbildung 12** in Nyquist-Darstellung gezeigt. Alle Impedanzspektren der Proben bei verschiedenen Temperaturen können mit einem Ersatzschaltbild (siehe ***Abbildung 12***) angepasst werden, das aus einer Kombination aus Parallelwiderstand und Konstantphasenelement (CPE) in Reihe mit einem weiteren CPE besteht, das die Sperrelektroden darstellt. Dennoch lassen sich die Beiträge der Kornmasse und der Korngrenze nicht aus den aufgelösten Impedanzspektren auflösen, und die angepassten Kapazitäten erlauben es nicht, die Beiträge der Korngrenze auszuschließen, so dass die abgeleiteten Werte die gesamte ionische Leitfähigkeit darstellen. Die Na^+-Ionenleitfähigkeiten der Proben zeigen ein lineares Arrhenius-Verhalten in den gemessenen Temperaturbereichen (***Abbildung 12***). Die Aktivierungsenergien (E_a) wurden aus der linearen

Arrhenius-Anpassung extrahiert. $NaTaCl_6$ zeigt im gesamten Temperaturbereich eine ~ 1000-mal höhere Ionenleitfähigkeit als Na_3InCl_6. Offensichtlich hat der Ersatz von In^{3+} durch Ta^{5+} einen enormen Einfluss auf den Ionentransport des Materials. Im Gegenzug wird für $NaTaCl_6$ eine viel niedrigere Aktivierungsbarriere beobachtet.

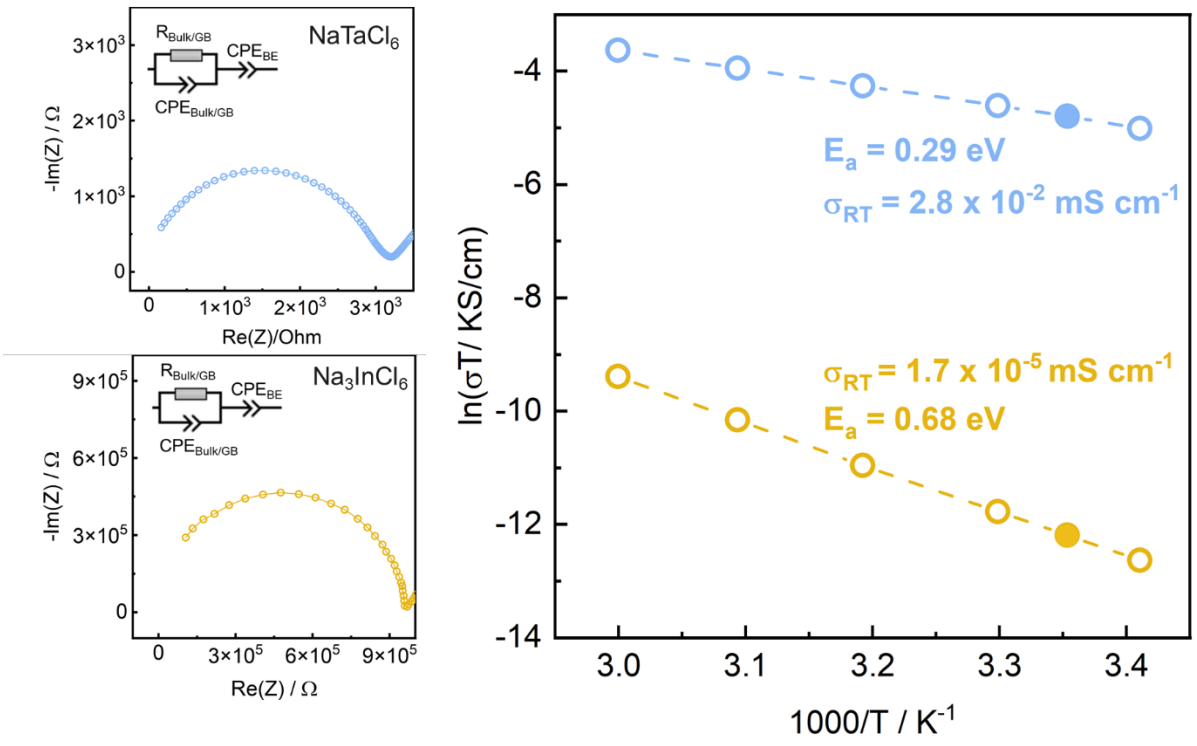

***Abbildung 12**. Ionentransport von Na3InCl6 und NaTaCl6 (links) Elektrochemische Impedanzdaten bei 60°C von Na_3InCl_6 (oben) und $NaTaCl_6$ (unten). Der Einschub zeigt die Ersatzschaltung, die zur Anpassung der Impedanz verwendet wurde. Arrhenius-Diagramm der ionischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur für Na_3InCl_6 und $NaTaCl_6$. Die vollen Kreise geben die Werte bei Raumtemperatur an.*

Der Transport von Na^+-Ionen über den gesamten Bereich wurde auch mittels temperaturabhängiger elektrochemischer Impedanzspektroskopie untersucht. Alle Impedanzspektren der Proben bei verschiedenen Temperaturen lassen sich mit einem Ersatzschaltkreismodell anpassen, das aus einer Kombination aus Parallelwiderstand und Konstantphasenelement (CPE) in Reihe mit einem weiteren CPE besteht, das die Sperrelektroden darstellt. Die Na^+-Ionenleitfähigkeiten der Proben zeigen ein lineares Arrhenius-Verhalten in den gemessenen Temperaturbereichen (***Abbildung 13***).

Die Ionenleitfähigkeit des $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ -Mischkristalls bei Raumtemperatur zeigt, dass die Substitution von In durch Ta einen tiefgreifenden Einfluss auf den Ionentransport der Materialien hat. Sie zeigt zunächst einen steilen Aufwärtstrend mit dem Ta-Gehalt, der bei x = 0.5 einen Spitzenwert von 0.2 mS cm-1 erreicht, und dann einen stetigen und moderaten Rückgang mit weiterem Anstieg des Ta-Gehalts. Da die Na^+-Lücken in den A- und B-Sites zufällig eingebracht werden, ist die Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur vier Größenordnungen größer als die des In-Endglieds, aber nur etwa eine Größenordnung größer als die des Ta-Endglieds. Der hier beobachtete Trend scheint dem des geglühten

$Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$-Systems ähnlicher zu sein als dem des mechanochemisch hergestellten $Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$-Systems. Dennoch kann der für das hier untersuchte $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ -System beobachtete Trend durch den Synergieeffekt des Na^+/Leerstandsverhältnisses und der mikrostrukturellen Unordnung dominiert werden. Für das vorliegende System, $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$, führen die Materialien mit einer zufälligeren Verteilung der Na^+-Leerstellen zu einer höheren (mikrostrukturellen) Unordnung und einem optimalen Na^+/Leerstellen-Verhältnis und damit zu verbesserten ionischen Leitfähigkeiten. Die Entwicklung der Ionenleitfähigkeit in $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ zeigt also eine Korrelation mit der strukturellen und mikrostrukturellen Entwicklung.

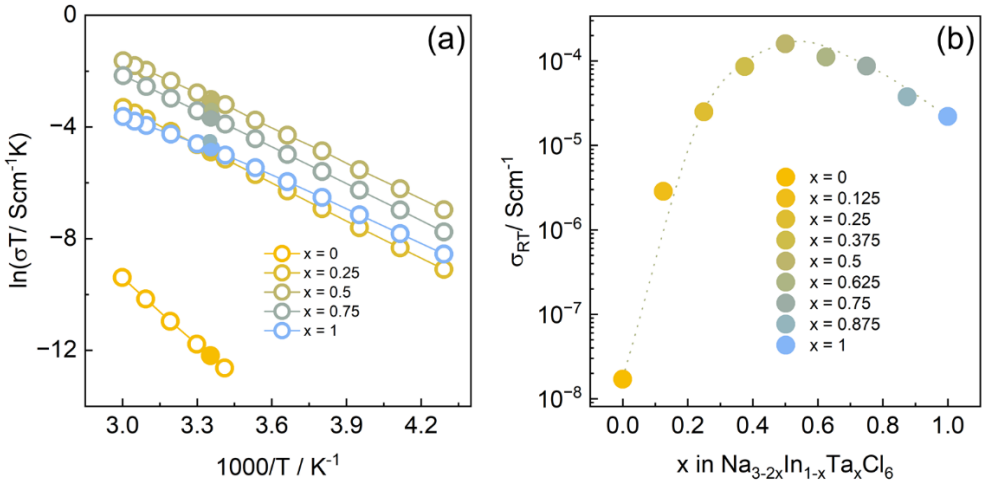

Abbildung 13. *(a) Arrhenius-Diagramm der Ionenleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für einige Mitglieder von$Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$ (x = 0, 0.25, 0.6, 0.75 und 1). Die gefüllten Kreise geben die Werte bei Raumtemperatur an. (b) Entwicklung der ionischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur in $Na_{3-2x}In_{1-x}Ta_xCl_6$.*

b) Ionentransport von $NaMOCl_4$ ($M = Ta^{5+}, Nb^{5+}$)

Die Ionenleitfähigkeit wird durch temperaturabhängige elektrochemische Impedanzspektroskopie ermittelt, um die Transporteigenschaften von $NaNbOCl_4$ und $NaTaOCl_4$ zu untersuchen. Alle Impedanzspektren von $NaNbOCl_4$ und $NaTaOCl_4$ können mit einem Ersatzschaltkreismodell (siehe ***Abbildung 14a*** und ***b***) angepasst werden, das aus einer Kombination aus parallelem Widerstand und konstantem Phasenelement (CPE) besteht, die das Transportverhalten der gemessenen Probe darstellt, und mit einem weiteren CPE in Reihe geschaltet ist, das die Sperrelektroden darstellt. Die bei Raumtemperatur erhaltenen Ionenleitfähigkeiten (σ_{RT}) von $NaNbOCl_4$ und $NaTaOCl_4$ sind mit 1.20 bzw. 1.47 mS cm-1 (***Abbildungen 14a*** und ***b***) extrem hoch. Die aus der linearen Arrhenius-Anpassung extrahierten Aktivierungsenergien (E_a) betragen 0.29 eV für $NaNbOCl_4$ und 0.31 eV für $NaTaOCl_4$.

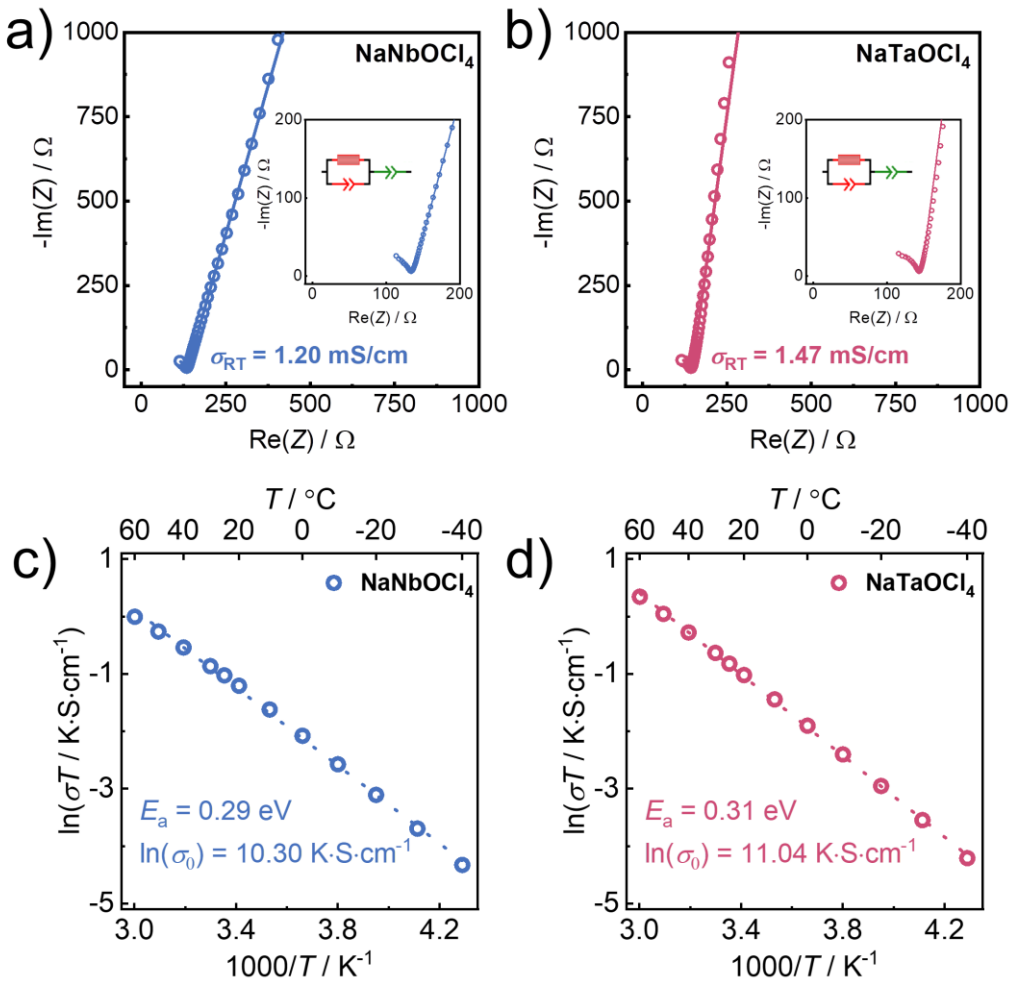

Abbildung 14. *Nyquist-Diagramme von a) $NaNbOCl_4$ und b) $NaTaOCl_4$, gemessen bei 25 °C. Inset: Ersatzschaltbild, das zur Anpassung der Impedanzspektren verwendet wurde, und vergrößerte Nyquist-Darstellung. Arrhenius-Diagramme der temperaturabhängigen Impedanz von c) $NaNbOCl_4$ und d) $NaTaOCl_4$.*

c) Ionentransport von $NaTaCl_{6-x}Br_x$

Der Na^+-Ionentransport im gesamten Bereich wurde mittels temperaturabhängiger elektrochemischer Impedanzspektroskopie bewertet. Alle Impedanzspektren der Proben bei verschiedenen Temperaturen lassen sich mit einem Ersatzschaltbildmodell anpassen, das aus einer parallelen Kombination aus Widerstand und konstantem Phasenelement (CPE) besteht, die in Reihe mit einem weiteren CPE geschaltet ist, das die Sperrelektroden darstellt. Die Na^+-Ionenleitfähigkeiten der Proben zeigen in den gemessenen Temperaturbereichen ein lineares Arrhenius-Verhalten (***Abbildung 15***).

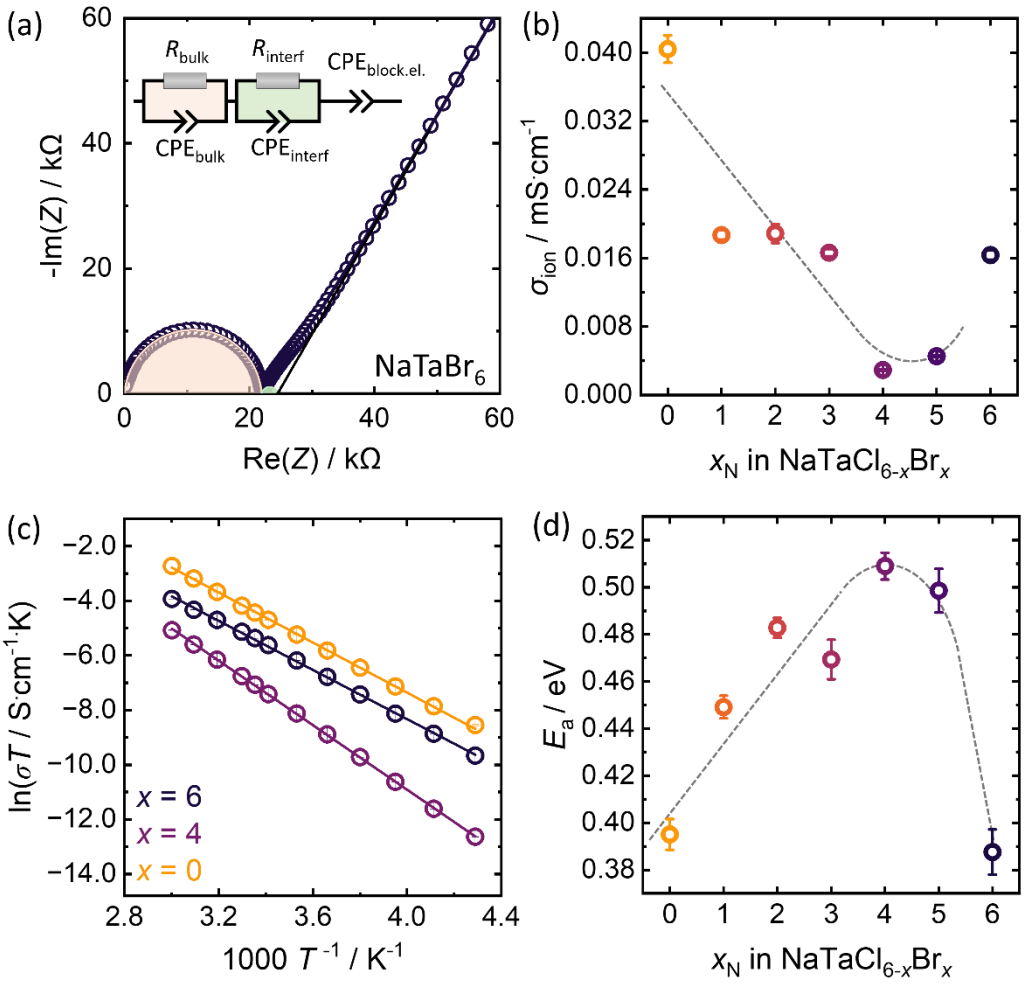

Abbildung 15. Ionentransport des kugelgemahlenen NaTaCl$_{6-x}$Br$_x$. *(a) Repräsentatives Nyquist-Diagramm für NaTaBr$_6$ bei Raumtemperatur (298 K) mit Anpassung an ein Ersatzschaltbild, bestehend aus einem Halbkreis für Volumen/Korngrenze, einem Halbkreis für die Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche und der Blockierelektrode CPE. Die y-Achse stellt den Imaginärteil -Im(Z) und die x-Achse den Realteil Re(Z) der Impedanz dar. (b) Die Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur (σion) nimmt mit steigendem xN Br-Gehalt ab. (c) Repräsentative Arrhenius-Diagramme für ausgewählte Zusammensetzungen in NaTaCl$_{6-x}$Br$_x$. (d) Steigende Aktivierungsenergien (Ea) mit steigendem Nennanteil (xN) mit Ausnahme von NaTaBr$_6$. Die angegebenen Unsicherheiten stellen die Standardabweichung aus dreifachen Messanalysen dar. Die gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfe für das Auge.*

Die so bewerteten Hochfrequenzwiderstände in den NaTaCl$_{6-x}$Br$_x$-Mischkristallen zeigen eine abnehmende Gesamt-Na$_+$-Leitfähigkeit bei Raumtemperatur (σ_{ion}) mit steigendem Br-Gehalt (Abbildung 15b). Die niedrigste Ionenleitfähigkeit von 0,003 mS·cm−1 wird jedoch für NaTaCl$_2$Br$_4$ beobachtet. NaTaBr$_6$ weist im Vergleich zu NaTaCl$_2$Br$_4$ und NaTaClBr$_5$ eine erhöhte Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur von 0.016 mS·cm−1 auf. Die Aktivierungsenergien steigen wiederum in Abhängigkeit vom Br-Gehalt, wobei NaTaBr$_6$ erneut eine Ausnahme bildet, da es eine ähnlich niedrige Aktivierungsenergie (Ea = 0.39 ± 0,01 eV) wie NaTaCl$_6$ aufweist.

Diese Trends scheinen mit der erhöhten Verzerrung der Natriumumgebungen zu korrelieren, die aus der strukturellen Charakterisierung abgeleitet wurde (siehe UAP 3.1). Wir beobachten also, dass die Materialien mit dem niedrigsten σ(Na$^+$) diejenigen mit dem höchsten Grad an

Na^+-Polyederverzerrung sind. Wir stellen fest, dass die Br^--Substitution den Na^+-Transport in diesen Systemen nicht erleichtert, entgegen der allgemeinen Annahme, zumindest bei Lithiumhalogeniden, wo polarisierbare Anionen den Ionentransport verbessern könnten. Hier begrenzt die Br^--Substitution den Na^+-Transport, insbesondere bei Zusammensetzungen, die beide Anionen enthalten, die mit einer strukturellen Umordnung korrelieren.

d) Ionentransport von $NaSbCl_6$ und $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$

Die Ionenleitfähigkeit von $NaSbCl_6$ bei Raumtemperatur zeigt, dass die Wahl des Metallzentrums einen erheblichen Einfluss auf den Ionentransport der Natriumhalogenidmaterialien hat. Kugelgemahlenes $NaSbCl_6$ weist eine Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur von 1.01 x 10^{-3} mS cm^{-1} und eine Aktivierungsenergie von 0.58 ± 0,01 eV auf (***Abbildung 16***), ein Wert, der um eine Größenordnung niedriger ist als der von $NaTaCl_6$. Daher scheint die Rutil-Struktur für den Na+-Transport weniger günstig zu sein als die Perowskit-Struktur.

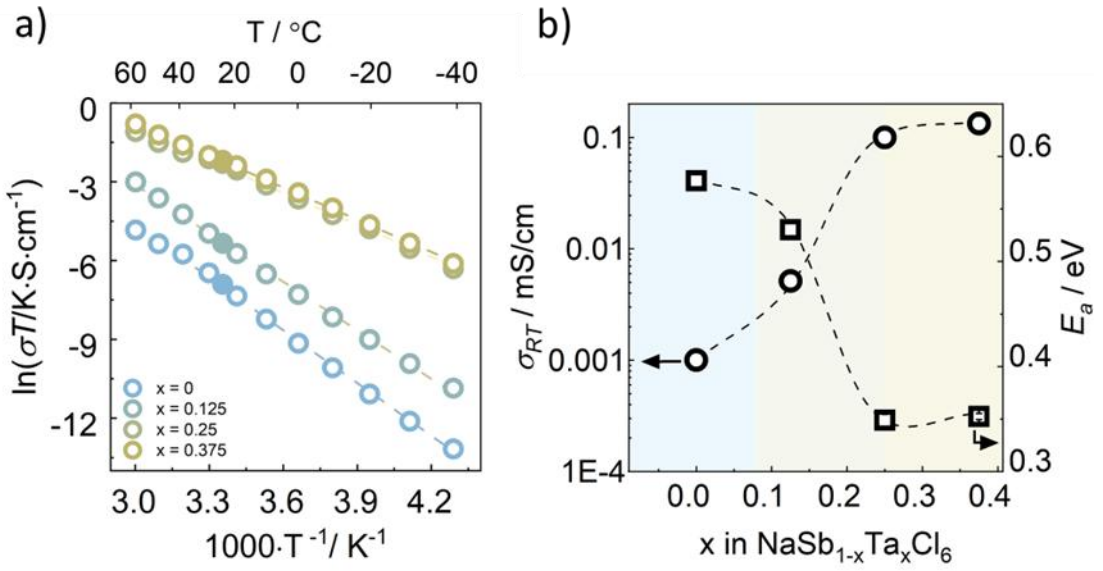

Abbildung 16. Ionentransport von $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$. *(a) Arrhenius-Diagramm der Ionenleitfähigkeit als Funktion der Temperatur für $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$ (x = 0, 0,125, 0,25 und 0,375). Die ausgefüllten Kreise geben die Werte bei Raumtemperatur an. Die gestrichelten Linien sind die linearen Anpassungen an die Daten. (b) Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur und Aktivierungsenergien von $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$ (x = 0, 0,125, 0,25 und 0,375).*

Die Ta^{5+}-Substitution hat wiederum einen tiefgreifenden Einfluss auf die Transporteigenschaften von $NaSbCl_6$. Die Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur steigt in Abhängigkeit vom Ta^{5+}-Gehalt um bis zu zwei Größenordnungen. Das Maximum der Ionenleitfähigkeit von 0,13 mS cm^{-1} wird für x = 0.375 erreicht, wobei die Aktivierungsenergie auf 0.352 ± 0.03 eV sinkt (***Abbildung 16***).

e) Ionentransport von $NaTaCl_{5-x}S_x$

Die $NaTaCl_{6-x}S_x$-Zusammensetzungen zeigen, wie im Fall der Oxyhalogenide (siehe vorheriger Bericht), eine deutliche Verbesserung der Natriumionenleitfähigkeit im Vergleich zu den kristallinen Halogenidsystemen. Die Na^+-Ionenleitfähigkeiten zeigen im gemessenen Temperaturbereich ein lineares Arrhenius-Verhalten (***Abbildung 17***). Unter allen

kugelgemahlenen Materialien aus den Systemen $NaxTaCl_{5-x}S_x$ (***Abbildung 17***) weist $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$ die höchste Ionenleitfähigkeit, σ_{RT} = 3.8 mS·cm^{-1}, und die niedrigste Aktivierungsenergie, $E_{A,EIS}$ = 0.297(1) eV, auf. Es ist erwähnenswert, dass der hier gefundene Wert sogar noch höher ist als der Ionenleitfähigkeitswert, der für die Oxyhalogenide im vorherigen Bericht gefunden wurde, was das hohe Potenzial von stark ungeordneten gemischten Anionensystemen unterstreicht. Die verbesserte Leitfähigkeit von $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$ ist wahrscheinlich auf sein amorphes, kantenteilendes Ta-(Cl/S)-Polyeder-Netzwerk (siehe UAP 3.1) zurückzuführen, das eine breite Verteilung von Na+-Koordinationsmotiven erzeugen könnte; Diese ungeordnete Strukturvielfalt spiegelt die anionengesteuerten Transportmechanismen wider, die in ungeordneten Oxychloriden zu beobachten sind, und könnte letztlich eine Na^+-Migration mit niedriger Barriere und räumlicher Heterogenität begünstigen.

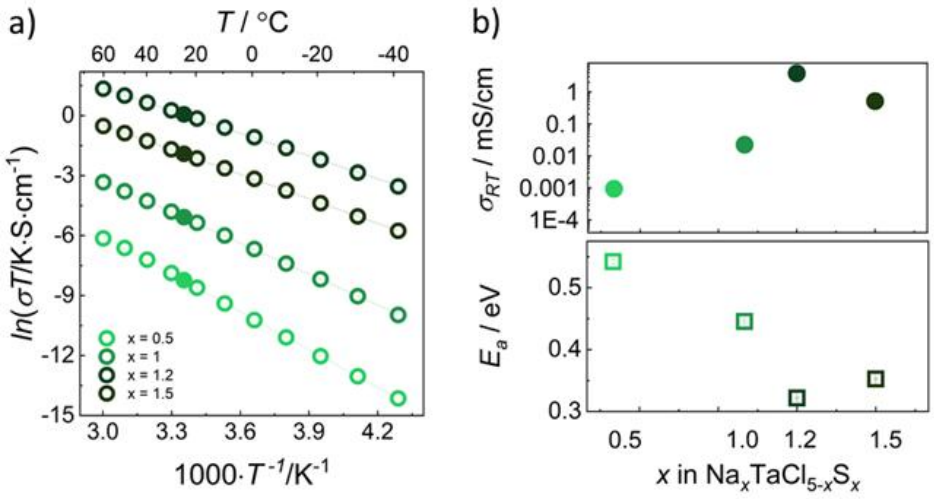

Abbildung 16. Transporteigenschaften von $Na_xTaCl_{5-x}S_x$ *wobei a) Arrhenius-Diagramm aus der temperaturabhängigen Impedanzspektroskopie-Messung. Der ausgefüllte Kreis gibt den Wert bei Raumtemperatur (25 °C) an. Die gestrichelten Linien sind die lineare Anpassung an die Daten. b) Vergleich der Ionenleitfähigkeiten bei 25 °C und der Aktivierungsbarrieren als Funktion von x in $Na_xTaCl_{5-x}S_x$. Die gestrichelten Linien dienen der visuellen Orientierung.*

Meilensteine

Innerhalb der verschiedenen Zusammensetzungen weisen $Na_2In_{0.5}Ta_{0.5}Cl_6$ und $NaMOCl_4$ (M = Ta^{5+}, Nb^{5+}) Ionenleitfähigkeiten von 0.2 mS cm^{-1} und etwa 1 mS cm^{-1}, auf, die beide fünfmal höher sind als der Referenzwert zu Beginn des Projekts (0.04 mS cm^{-1}) und den Meilenstein M3 erfüllen

Die hier vorgestellten Ergebnisse haben alle Meilensteine übertroffen. Zwei neue Halogenid-SE sind verfügbar, von denen eines eine zehnmal höhere Leitfähigkeit aufweist als der Referenzwert zu Beginn des Projekts (Referenzwert: $Na_3(Zr/In)Cl_6$ σ_{RT} = 0.04 mS cm^{-1}). Wir haben bisher fünf neue Halogenidsysteme zur Verfügung gestellt, wobei zwei Systeme eine zehnmal höhere Ionenleitfähigkeit als der Referenzwert zu Beginn des Projekts aufweisen: > 1 mS cm^{-1} für Oxychloride und > 3 mS cm^{-1} für Sulfidchloride.

UAP 3.4 Röntgentomographie

Dieses Arbeitspaket im Zusammenhang mit der Röntgentomographie wird hauptsächlich von den Projektpartnern aus dem HZB und dem HUB unter unserer ständigen Unterstützung sowie unter Mitwirkung der anderen Projektpartner entwickelt.

AP 4: Evaluation der Feststoffbatterien

Unterarbeits-paket	Titel	Projekt-monate	Bewer-tung
4.1	Zwischenevaluation der aussichtsreichsten Anoden-und Kathodenkombinationen	**8**	
4.2	Evaluation Potentials der Na-SSB	**11 - 12**	

UAP 4.1 Zwischenevaluation der aussichtsreichsten Anoden-und Kathodenkombinationen

a) Stabilität von $NaMOCl_4$ (M = Ta^{5+}, Nb^{5+})

Die Stabilität von $NaMOCl_4$ (M = Ta^{5+}, Nb^{5+}), den am besten leitenden Materialien, wurde vorab an der Kathode und der Anode getestet. Die Materialien sind gegenüber Kathodenmaterialien stabil, während sie gegenüber Anoden wie Na-Metall eine schlechte Stabilität aufweisen. Die Mittelwerte der zeitabhängigen Impedanzspektren von Na|$NaMOCl_4$|Na symmetrischen Zellen zeigen einen dramatischen Anstieg der Impedanz für beide Materialien als Funktion der Zeit, was auf ihre Instabilität gegenüber Na-Metall hinweist (***Abbildung 17***). Man kann vermuten, dass $NaMOCl_4$ im Kontakt mit dem Na-Metall reduziert wird und sich in Na-Salze und/oder Nb(Ta)-Salze oder schließlich in die Metalle zersetzt, die eine gemischte leitende Schicht an der Grenzfläche bilden. Diese Ergebnisse schließen die Möglichkeit aus, $NaMOCl_4$ als eigenständigen Separator in Natrium-Metall-Festkörperbatterien zu verwenden; ihre Verwendung als Katholyt ist jedoch weiterhin vielversprechend.

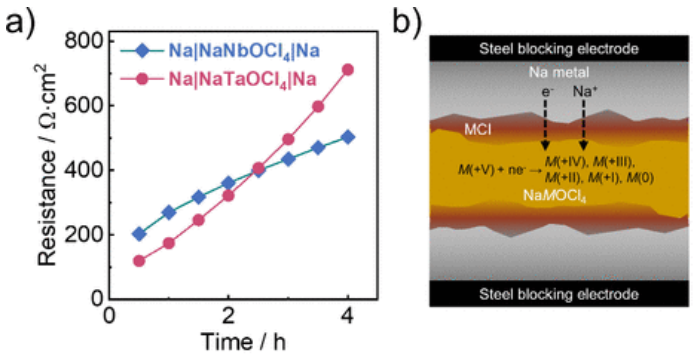

Abbildung 17. *(a) Entwicklung des Gesamtwiderstands der symmetrischen Zellen Na|$NaNbOCl_4$|Na und Na|$NaTaOCl_4$|Na, extrahiert aus der zeitabhängigen Impedanz. (b) Schema der gemischt leitenden Interphase zwischen Natriummetall und $NaMOCl_4$ in symmetrischen Na|$NaMOCl_4$|Na-Zellen.*

b) Stabilität von $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$

Die elektrochemische Stabilität von $NaSbCl_6$ und $NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$-Systemen wurde untersucht. Es wurden Stabilitätsbeschränkungen festgestellt, insbesondere bei niedrigen Potentialen, die

eine direkte Anwendung gegenüber stark reduzierenden Anoden wie metallischem Na einschränken.

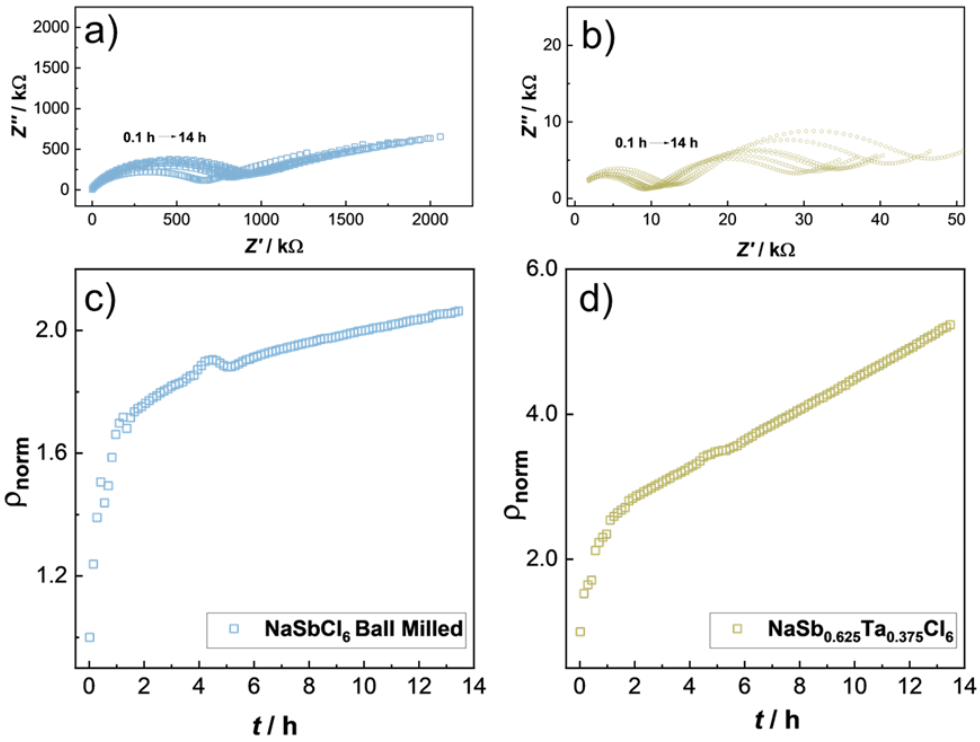

Abbildung 18. *Zeitabhängige Impedanzmessungen von Na|$NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$|Stahl-Zellen a) x = 0 und b) x = 0,375. Entwicklung des Gesamtwiderstands von Na|$NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$|Stahl-Zellen, extrahiert aus der zeitabhängigen Impedanz. Beachten Sie, dass der Temperaturausgleich in der Presszelle in der Regel etwa 2 Stunden dauert.*

Zunächst wurden zeitabhängige Impedanzmessungen an Na|$NaSb_{1-x}Ta_xCl_6$|Stahl-Zellen für kugelgemahlene x = 0- und 0,375-Materialien durchgeführt, wie in Abbildung 18 dargestellt. Beide Materialien zeigen einen Anstieg der Impedanz im Laufe der Zeit, was darauf hindeutet, dass sie gegenüber Na-Metall wie andere Halogenidmaterialien instabil sind und sich für Katholytenanwendungen eignen. $NaSbCl_6$ zeigt jedoch einen wesentlich moderateren Anstieg der Impedanz, ohne dass zweite Prozesse auftreten, die auf eine gemischte ionisch leitende Grenzfläche zurückzuführen sein könnten.

b) Stabilität von $NaTaCl_{5-x}S_x$

Die elektrochemische Stabilität von *$NaTaCl_{5-x}S_x$* wurde untersucht. Es wurden Stabilitätsbeschränkungen festgestellt, insbesondere bei niedrigen Potentialen, die eine direkte Anwendung gegenüber stark reduzierenden Anoden wie metallischem Na einschränken.

Eine zeitabhängige EIS gegenüber Natriummetall durchgeführt, um die chemische Stabilität von $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$ zu bewerten (Abbildung 19). Die extrahierten Gesamtwiderstände zeigen einen progressiven Anstieg von 358 Ω auf 11.4 kΩ im Laufe der Zeit, was darauf hindeutet, dass $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$ aufgrund der Bildung von resistiven Zwischenphasen in Kontakt mit

Natriummetall chemisch instabil ist. In unserem System sind die wahrscheinlichsten Ursachen für die Degradation die Bildung einer gemischt leitenden Zwischenphase (MCI), die sowohl Na^+ als auch Elektronen leitet.

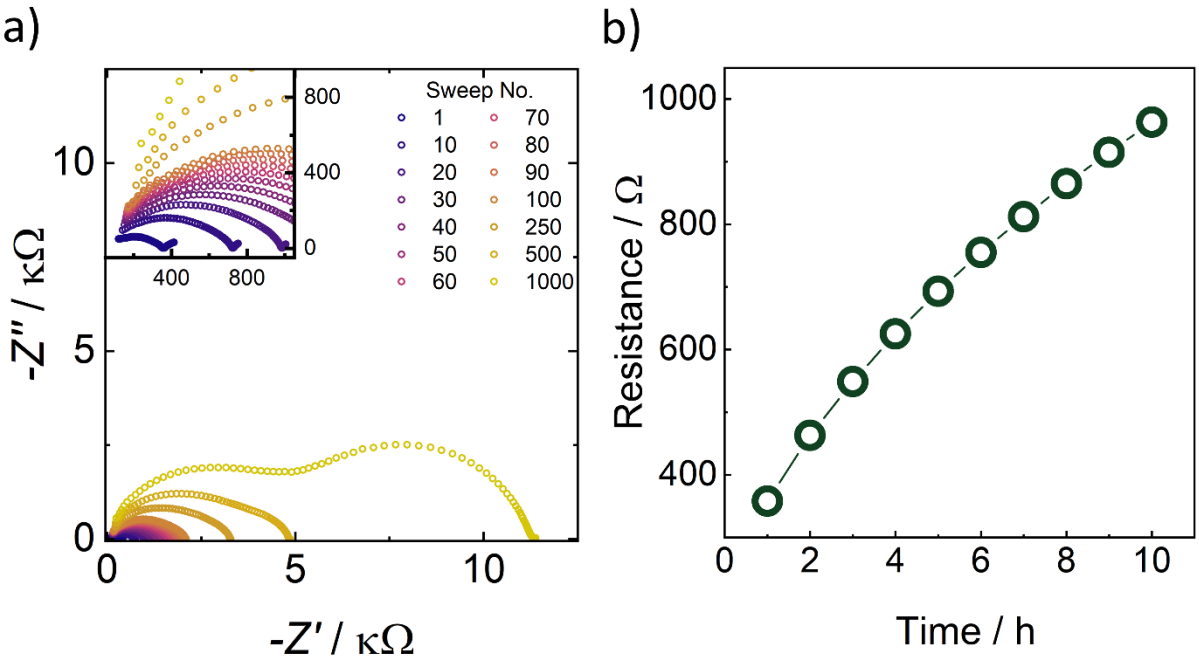

Abbildung 19. *Zeitabhängige elektrochemische Impedanzspektroskopie-Messung von* $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$ *gegenüber Natriummetall*

UAP 4.2 Evaluation Potentials der Na-SSB

Zwei Materialien wurden hinsichtlich ihrer Eignung für den Einsatz in Festkörperbatterien untersucht. Die erste Verbindung, $NaTaOCl_4$, wird derzeit von den Projektpartnern getestet. $NaTaOCl_4$ wurde bereits für elektrochemische Vorversuche an die Projektpartner geliefert. (***Tabelle 3***)

Tabelle 3. *Menge der verschiedenen Proben, die in diesem Kalenderjahr an die Projektpartner geschickt wurden.*

3	$NaTaOCl_4$	
	HUB	1 g + 1 g
	FSU	1 g

Die zweite, mit $NaTaCl_{6-x}S_x$-Zusammensetzungen, wurde für erste Untersuchungen zu Festkörperbatterien in unserem Labor ausgewählt. Vor der Prüfung der Materialien in Kombination mit kohlenstoffbasierten Anoden, wie im Projekt vorgesehen, wurden zunächst elektrochemische Bewertungen unter Verwendung etablierterer und gut kontrollierter Zellkonfigurationen mit Na-Sn-Legierungsanoden durchgeführt. Angesichts der in UAP 4.1 festgestellten begrenzten elektrochemischen Stabilität wurden diese Vorversuche mit einer zusätzlichen Trennschicht auf Natriumhydroboratbasis durchgeführt, um einen direkten Kontakt zwischen dem $NaTaCl_{6-x}S_x$-Elektrolyten und der Anode zu vermeiden.

Die Lade- und Entladekapazitätswerte vom 1. bis zum 50. Zyklus für Zellen mit $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$ sind in Abbildung 20 dargestellt. Sie ermöglichen eine Anfangskapazität von 97 $mAh \cdot g^{-1}$. Dennoch nimmt die Kapazität mit zunehmender Anzahl von Zyklen ab (49.1 $mAh \cdot g^{-1}$ im 50. Zyklus), was einem Verlust von 49,4 % entspricht. Diese Experimente gelten als explorativ und sollen als Grundlage für die anschließende Optimierung und Implementierung von Anodenkonfigurationen auf Kohlenstoffbasis dienen.

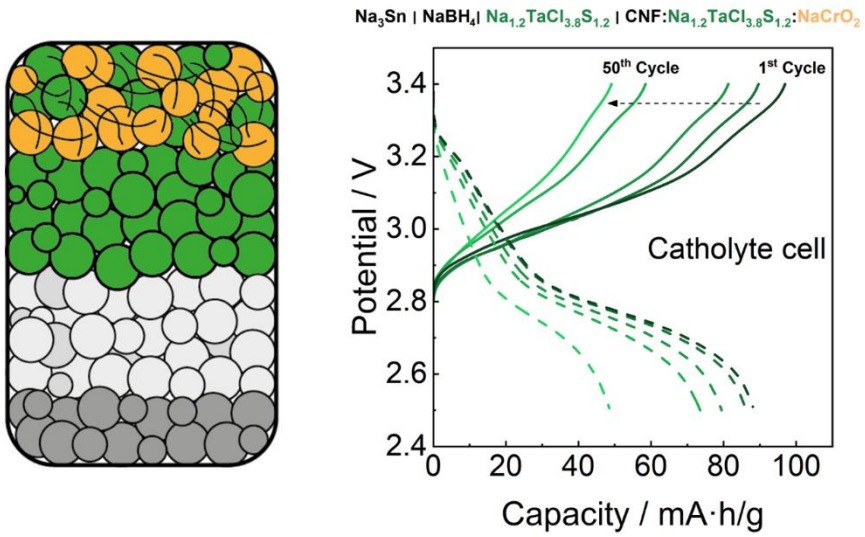

Abbildung 20. *Zellkonfigurationen und Lade- und Entladekurven von Zellen, die bei 25 °C zyklisiert wurden; die Abbildung zeigt den 1., 2., 5., 10. und 50. Zyklus von dunkelgrün bis hellgrün. In den Zellkonfigurationen steht Dunkelgrau für Na_3Sn, Hellgrau für $NaBH_4$, Grün für den Festelektrolyten $Na_{1.2}TaCl_{3.8}S_{1.2}$, Orange für $NaCrO_2$ und die schwarzen Linien für CNF.*

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

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

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeit

Die im Rahmen des Projekts NATTER geleisteten Arbeiten entsprachen dem bewilligten Antrag und waren daher sowohl notwendig als auch angemessen. Experimentell wurden dabei eine große Anzahl neuer Festelektrolyte erforscht und evaluiert, wobei neue Ionenleiter mit Leitfähigkeiten > 1 mS/cm gefunden. Die Schwerpunkte waren somit angemessen, und die Projektleitung sorgte dafür, dass das Teilprojekt effizient vorankam.

4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

a) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont)

Die im Projekt an der Universität Münster entwickelten halogenidbasierten Katholyte sowie weiter optimierten sulfidbasierten Festelektrolyte mit erhöhter ionischer Leitfähigkeit besitzen ein erhebliches wirtschaftliches Verwertungspotenzial auf Materialebene. Insbesondere die neu entwickelten Oxychlorid- und Mischanionensysteme mit Leitfähigkeiten im $mS \cdot cm^{-1}$-Bereich stellen technologisch relevante Materialplattformen für zukünftige Natrium-Feststoffbatterien dar.

Für die Universität Münster ergibt sich keine direkte industrielle Produktionstätigkeit, jedoch ein klar definiertes Verwertungspotenzial über Schutzrechte auf neue Materialzusammensetzungen und Syntheserouten. Die im Projekt erarbeiteten Struktur-Eigenschafts-Korrelationen sowie die etablierten Syntheseprotokolle bilden eine belastbare Grundlage für Patentierungen, Lizenzierungen und industrienahe Forschungskooperationen.

Kurzfristig (0–2 Jahre nach Projektende) liegt der Schwerpunkt auf der Sicherung geistigen Eigentums und der wissenschaftlichen Verwertung der Ergebnisse. Parallel dazu besteht Potenzial für vertiefende Kooperationsprojekte mit Material- und Batterieherstellern zur weiteren Validierung der entwickelten Elektrolytsysteme.

Mittelfristig (2–5 Jahre) ist bei positiver Weiterentwicklung eine Überführung ausgewählter Materialklassen in industrienahe Entwicklungsprogramme realistisch. Hierbei steht insbesondere die Integration der hochleitfähigen Halogenid-Katholyte im Vordergrund.

Langfristig (5–10 Jahre) kann bei erfolgreicher Weiterentwicklung ein Beitrag zur Etablierung neuer Natrium-Festelektrolytmaterialien in der industriellen Wertschöpfungskette geleistet werden. Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten sind dabei maßgeblich an die weitere technologische Entwicklung von Natrium-Festkörperbatterien gekoppelt.

Konkrete Verwertung	Erfolgsaussichten	Zeithorizont
Patentanmeldung für neue Materialzusammensetzungen und/oder optimierte Syntheserouten der halogenidbasierten Katholyte und sulfidbasierten Elektrolyte	Gut bis hoch	0–2 Jahre nach Projektende
Lizenzierung oder Verwertung der Schutzrechte an Material- oder Zellhersteller	Realistisch	1–4 Jahre nach Projektende
Einbindung der Elektrolyte in industrienahe Folgeprojekte oder Verbundvorhaben	Hoch	1–3 Jahre nach Projektende
Integration in Pilotzellen für stationäre Anwendungen	Mittel	2–5 Jahre nach Projektende

Beitrag zum Aufbau einer kommerziellen Materialverfügbarkeit für Na-SSB-Elektrolyte	Mittel	5–10 Jahre nach Projektende
Stärkung der technologischen Souveränität im Bereich alternativer Festelektrolyte	Hoch	> 5 Jahre

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

Das Vorhaben leistet einen wesentlichen Beitrag zur Weiterentwicklung von Natrium-Feststoffbatterien auf Basis von Kohlenstoffgerüst-Sulfidelektrolyt-Kompositen sowie stabilen halogenidischen Katholytkonzepten. Durch die im Projekt erzielten Fortschritte – insbesondere bei der Entwicklung leistungsfähiger Festelektrolyte und deren Integration in geeignete Kompositstrukturen – konnte die wissenschaftlich-technische Grundlage für eine belastbare Bewertung dieser Zellchemie deutlich gestärkt werden. Die Ergebnisse tragen dazu bei, zentrale Fragestellungen hinsichtlich Ionenleitfähigkeit, Grenzflächenstabilität und Materialkompatibilität systematisch zu adressieren und weiterzuentwickeln.

Kurzfristig (0–2 Jahre nach Projektende) ist mit einer vertieften wissenschaftlichen Auswertung der erzielten Ergebnisse in Form von Publikationen sowie mit weiterführenden Untersuchungen im Rahmen von Folgeprojekten zu rechnen. Mittelfristig (2–5 Jahre) besteht eine realistische Perspektive, die entwickelten Materialkonzepte in optimierte Vollzellarchitekturen zu überführen und deren Leistungsfähigkeit unter praxisnäheren Bedingungen zu evaluieren. Langfristig (5–10 Jahre) können die im Projekt erarbeiteten Material- und Strukturkonzepte in weiterentwickelte Natrium-Feststoffbatterien einfließen und so zur Etablierung dieser Technologie als ernstzunehmende Alternative zu lithiumbasierten Systemen beitragen.

Die wissenschaftlichen und technischen Erfolgsaussichten sind insgesamt als sehr gut einzustufen. Das Konsortium verfügt über komplementäre Expertise in Materialentwicklung, elektrochemischer Charakterisierung und industrieller Anwendungsnähe. Zwar ist die Natrium-Feststoffzellchemie weiterhin mit technologischen Risiken verbunden, jedoch bieten die erzielten Fortschritte eine belastbare Grundlage für eine nachhaltige Weiterentwicklung dieser Materialklasse.

c) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die erzielten Ergebnisse stellen eine wichtige Voraussetzung für die weitere technische und wissenschaftliche Entwicklung von Festkörperbatterien dar. Alle beteiligten Partner sind intensiv an der Forschung und Entwicklung von Konzepten für die industrielle Produktion von Festkörperbatterien beteiligt. Durch die Bündelung der Expertise aller Konsortialpartner erfolgte eine kritische Bewertung der favorisierten Materialien und Zelldesigns sowie potenzieller Methoden und Prozesse zur Verarbeitung von Festelektrolyten in Batteriezellen. Die hier erarbeiteten Ergebnisse ermöglichen einen Wissenstransfer in Innovationslabore für

Festkörperbatterien, insbesondere hinsichtlich der Festelektrolyte und der Bewertung ihrer Ionenleitfähigkeiten. Darüber hinaus liefern sie wichtige Erkenntnisse zur Entwicklung und Optimierung geeigneter Kathodenmaterialien für kohlenstoffanodenbasierte Festkörperbatterien sowie zu deren Integration in stabile Zellkonzepte.

5. Fortschritt bei anderen Stellen

Folgende Publikationen sind relevant für das Vorhaben:

6. Wang, X.; *Energy Environ. Sci.* **2025**, *18*, 9927–9938.

Neben den Oxyhalogeniden können auch andere gemischte Anionenzusammensetzungen hergestellt werden, die Tantal-Kationen enthalten. In diesem Fall berichten sie über Carbonat-Oxychloride mit vergleichbar hohen Ionenleitfähigkeiten.

5. Zuang, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 47, 43391–43399.

Unterschiedliche Verhältnisse zwischen Chlorid- und Oxidanionen im Natriumtantaloxychlorid können zu unterschiedlichen Strukturmotiven innerhalb des amorphen Gerüsts führen, was klare Auswirkungen auf den Ionentransport hat.

Li, R.; *Nat. Commun.* **2025**, *16*, 6633.

Der Natriumionentransport in $NaTaCl_6$ lässt sich durch den Paddelradmechanismus erklären, der die höhere Ionenleitfähigkeit in den kugelgemahlenen Proben aufgrund der leichteren Rotation der Strukturmotive erklärt.

4. Huang, Z.; *ACS Mater. Lett.* **2024**, *6*, 1732–1738.

Die Substitution von Zr^{4+} kann in $NaTaCl_6$ mit Modifikationen der Kristallstruktur und des Ionentransports durchgeführt werden.

3. Motohashi, K.; *ACS Mater. Lett.* **2024**, *6*, 1178–1183.

Durch Kugelmahlen hergestelltes $NaTaCl_6$ kann einen hohen Anteil an amorphen Fraktionen aufweisen.

2. Hu, Y.; *et al. Matter* **2024**, *7*, 1–17.

$NaTaCl_6$ weist nach längerem Kugelmahlen eine Ionenleitfähigkeit in der Größenordnung von mS cm^{-1} auf.

1. Lin, Z.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e2023141.

Sie berichten über Natriumtantaloxychloride mit hoher Ionenleitfähigkeit.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Publikationen:

7. F. Kalyk, M Hartmann, B. Samanta, W. Zielasko, U. C. Rodehorst, M. a: Kraft, A. Slabon, M. R. Hansen,.W. G: Zeier, X. Martinez de Irujo-Labalde

Changing Polyhedral Connectivity Through Sulfide Introduction in Ionically Conducting Na-Ta-Cl-S Mixed Anion System

ACS Materials. Lett. doi/10.1021/acsmaterialslett.5c01628

6. F. Strauss, T. Brezesinski, S. Ohno, Y. Huang, S. Peng, X. Martinez de Irujo-Labalde, Wolfgang G. Zeier et. al,

Roadmap on Next-Generation Solid Electrolytes for Battery Applications

Material Futures, Accepted

5. V. Faka, B. Samanta, I. Koers, M. A. Lange, M. A. Kraft, X. Martínez de Irujo-Labalde *Exploring the effect of anion substitution on the solid ionic conductor $NaTaCl_6$*

Inorg. Chem. 2025, 64(37) 18809-188

4. P.L. Eckert, F. Kalyk, T. Böger, I. Koers, L. M. Gronych, A. Morscher, X. Martinez de Irujo-Labalde

Exploring sodium ion-transport in a rutile-related framework: how the electronic configuration of the metal cation can influence the ion mobility in $NaMCl_6$

Chem. Mater. 2025, 37(17), 6585-6594

3. T. Zhao, B. Samanta, X. Martínez de Irujo-Labalde, G. Whang, N. Yadav, M. A. Kraft, P. Adelhelm, W.G. Zeier

Sodium Metal Oxyhalides $NaMOCl_4$ (M = Nb, Ta) with High Ionic Conductivities

ACS Materials Lett. 2024, 6, 8, 3683-3689

2. X. Martínez de Irujo-Labalde, T. Zhao, B. Samanta, T. Bernges, V. Faka, A.N. Sobolev, O. Maus, M. Appel, M. A. Kraft, M. R. Hansen, W.G. Zeier

How crystal structure and microstructure can influence the sodium-ion conductivity in halide perovskites

J. Mat. Chem. A. 2024,12, 33707-33722

1. T. Zhao , A.N. Sobolev, X. Martínez de Irujo-Labalde, M. A. Kraft, , W.G. Zeier

On the influence of the coherence length on the ionic conductivity in mechanochemically synthesized sodium-conducting halides, $Na_{3-x}In_{1-x}Zr_xCl_6$

J. Mat. Chem. A. 2024,12, 7015-7024

Konferenzbeiträge:

7. **Materials Research Meeting 2025**

Factors governing ion transport in halide-based Na^+ solid conductors

Xabier Martínez de Irujo-Labalde, Tong Zhao, Wolfgang Zeier

Mündlicher Vortrag (**Eingeladen**)

Yokohama (Japan)

6. **19th European Conference on Solid State Chemistry**

Electronic structure of metal cation to modulate Na^+-ion transport in chloride ion conductors

Xabier Martínez de Irujo-Labalde, Wolfgang Zeier

Mündlicher Vortrag

Malaga (Spain)

5. 2024 Materials Research Society Fall Meeting

Describing Ionic Conducting Sodium Halides Using the Perovskite Toolbox

Xabier Martínez de Irujo-Labalde, Wolfgang Zeier

Mündlicher Vortrag

Boston (USA)

4. SSB VI

Sodium Metal Oxychlorides as Superionic Solid Electrolytes

Xabier Martínez de Irujo-Labalde, Tong Zhao, Wolfgang Zeier

Poster Präsentation

Frankfurt (Germany)

3. Gordon Research Conference – Solid State Chemistry

Na-halides perovskites as solid electrolytes in all-solid-state batteries

Xabier Martínez de Irujo-Labalde, Wolfgang Zeier

Poster Präsentation

New London (USA)

2. 20ª Reunión Científica Plenaria de Química del Estado Sólido (QIES2016)

Na-halides perovskites as solid electrolytes in all-solid-state batteries

Xabier Martínez de Irujo-Labalde, Wolfgang Zeier

Mündlicher Vortrag (**Eingeladen**)

A Coruña (Spain)

1. 1st Annual Symposium for Advanced Battery Materials (November, 2023)

Na-halides perovskites as solid electrolytes in all-solid-state batteries

Xabier Martínez de Irujo-Labalde, Wolfgang Zeier

Poster Präsentation

London (United Kingdom)

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung)
-	Schlussbericht

3. Titel

NATTER – Optimierte Natrium-Feststoffbatterien mit neuen Anoden basierend auf Kohlenstoffgerüststrukturen

4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]	5. Abschlussdatum des Vorhabens
	31.01.2026
Zeier, Wolfgang	6. Veröffentlichungsdatum
	27.07.2026
	7. Form der Publikation
	Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	3120064600
Anorganische und Analytische Chemie Institut, Universität Münster, Corrensstraße 28/30, 48149 Münster	10. Förderkennzeichen
	03XP0525B
	11. Seitenzahl
	38
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)	13. Literaturangaben
	0
Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt (BMFTR)	14. Tabellen
	3
	15. Abbildungen
	13

16. Zusätzliche Angaben

--

17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)

Projektträger Jülich, 20.05.2026

18. Kurzfassung

Im Rahmen des NATTER-Projekts wurden an der Universität Münster zentrale Beiträge zur Entwicklung und Bereitstellung neuartiger Festelektrolytmaterialien für Natrium-Festkörperbatterien mit kohlenstoffbasierten Anoden geleistet. Der Fokus lag auf der kontinuierlichen Versorgung des Konsortiums mit sulfidischen Elektrolyten sowie auf der systematischen Entwicklung neuer halogenidbasierter Katholytsysteme mit verbesserter ionischer Leitfähigkeit und Integrationspotenzial in Festkörperzellen.

19. Schlagwörter

Festkörperbatterie, Festkörperelektrolyt, Natriumionenbatterie

20. Verlag	21. Preis
-	-