

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

– Teil 2: Eingehende Darstellung –

<b>Vorhabenbezeichnung:</b> FB2-Char - Charakterisierung und Material-Pipeline für beschichtetes Kathodenmaterial	
<b>Zuwendungsempfänger:</b> Karlsruher Institut für Technologie (KIT)	<b>Förderkennzeichen</b> 03XP0433A
<b>Projektleiter</b> Prof. Helmut Ehrenberg	<b>Berichtszeitraum</b> 01.11.2021 - 31.10.2024

## 1.) Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

### AP01 Beschichtete CAM als Referenzmaterial für Kathodenkomposite

Das AP01 hat die primäre Aufgabe, skalierbare Beschichtungsverfahren für Ni reiche NMC Kathodenmaterialien zu entwickeln, um diese optimierten CAM dem Cluster zur Verfügung stellen zu können. Die Beschichtung von CAM ist ein wichtiges Forschungsfeld, da mit dieser Strategie unerwünschte Nebenreaktionen zwischen CAM und Festelektrolyt vermieden werden können. Dadurch erhöht sich die Lebensdauer und Zyklenstabilität der Batterie. Geeignete Verfahren müssen in der Lage sein, dünne, homogene Schichten des Beschichtungsmaterials auf das CAM aufzubringen. Der Prozess soll gleichzeitig skalierbar sein, um die industrielle Relevanz der Methode zu demonstrieren. Während des Projekts wurden zwei verschiedene Beschichtungsverfahren entwickelt und für Ni-reiches NMC optimiert; der erste Prozess basiert auf einem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -aktivierten Nassbeschichtungsverfahren mit anschließender Kalzinierung. Der zweite Prozess funktioniert durch die Reaktion von  $\text{NaBH}_4$  mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und benötigt keine anschließende Temperaturbehandlung. Beide Prozesse und deren Optimierung werden im Folgenden vorgestellt.

#### UAP01.1 Synthese von beschichteten CAM durch Oberflächenaktivierung und Zell-spezifische Weiterentwicklungen

Auf Grund von Problemen mit dem bestellten Referenzmaterial wurden vorläufige Untersuchungen zunächst an NMC 622 Proben durchgeführt. Alle im Folgenden beschriebene Prozesse und Charakterisierungen wurden daher erst an NMC 622 getestet, dann auf die neue Charge NCM Ni82 angewendet und schließlich auf selbst synthetisiertes NMC 811 übertragen. Die erhaltenen Ergebnisse waren für alle drei NMC Materialien vergleichbar.

Als Beschichtungsmaterial wurde nach eingehender Literaturrecherche zunächst  $\text{LiNbO}_3$  ausgewählt. Später wurde der Prozess auch für  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  als kostengünstige Alternative angepasst. Für die Beschichtung mit  $\text{LiNbO}_3$  wurde zunächst das CAM in eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ / Ethanol Lösung gegeben. Das  $\text{H}_2\text{O}_2$  greift die Oberfläche der CAM-Partikel an und bildet verschiedene reaktive Spezies, wie Peroxide, Peroxo-Anionen, Peroxo-Radikale und Hydroxide. Im nächsten Schritt wird eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ / Ethanol Lösung aus  $\text{LiOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  und einer kleinen Menge von  $\text{HNO}_3$  zugegeben. Die Li und Nb Präkursoren können nun leicht mit der aktivierten Oberfläche reagieren, es bildet sich eine Mischung verschiedener Peroxo- und Oxoverbindungen. Die finale Beschichtung wird nach einem Kalzinierungsschritt erhalten,

in dem organische Rückstände entfernt werden und sich das Endprodukt,  $\text{LiNbO}_3$ , bildet. Der beschriebene Mechanismus ist in Abbildung 2 dargestellt.

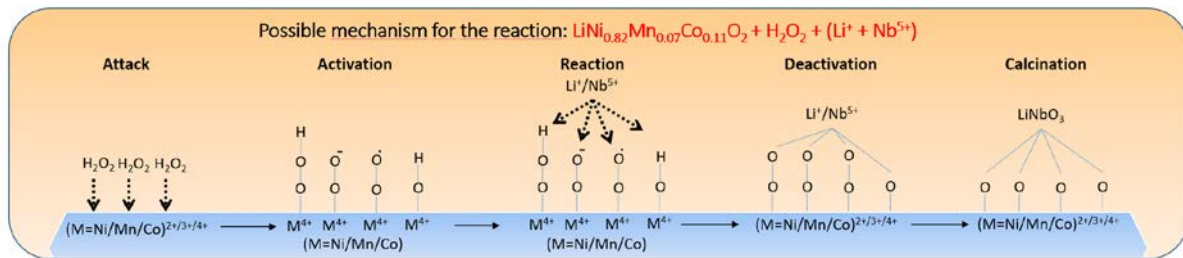


Abbildung 1: Mechanismus der chemischen Aktivierung Reaktion zwischen NMC Ni82 und  $\text{LiNbO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Der Beschichtungsprozess lässt sich analog für  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  durchführen.

Bei der Entwicklung des Prozesses konnte auf vorherige Erfahrung mit Hochvolt Spinellen zurückgegriffen werden. Die größte Herausforderung beim Übertragen auf NMC war dessen größere strukturelle und thermodynamische Instabilität. Dadurch mussten vor allem die  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentration und Temperaturbehandlung optimiert werden. Über das Verhältnis von Li und Nb Präkursoren zur spezifischen Oberfläche des zu beschichtenden Materials konnte schließlich die Dicke der Beschichtung kontrolliert und gezielt eingestellt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Beschichtung mit 0,5 Gew.-%  $\text{LiNbO}_3$  die Zellperformance verbessern kann [1]. Die Schichtdicke, welche sich daraus ergibt, beträgt weniger als 10 nm. Die Charakterisierung dieser dünnen Schichten bringt, durch die geringe Dimension, einige Probleme mit sich. Deshalb wurden zusätzlich Proben mit dickerer Beschichtung (5 Gew.-%) hergestellt, um die Struktur der Beschichtungen besser untersuchen zu können.

#### UAP01.1.1 Synthese von beschichteten CAM mit $\text{Co}_x\text{B}$

Als alternativer Prozess wurde ein Raumtemperaturverfahren getestet, mit dem  $\text{Co}_x\text{B}$  Beschichtungen aufgebracht werden können. Dazu werden die NMC Partikel in einer ethanolischen Lösung mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NaBH}_4$  gemischt. Das entstehende  $\text{Co}_x\text{B}$  reagiert mit Sauerstoff an der Oberfläche der NMC Partikel und formt so eine dichte Schicht.[2] Die Partikel können anschließend mit EtOH gewaschen werden. Das Trocknen erfolgt bei 80 °C, sodass sichergestellt ist, dass die Struktur der NMC Partikel nicht verändert wird.

#### UAP01.2 Charakterisierung der beschichteten CAM

Zunächst wurden die von MSE Supplies erhaltenen NMC82 Proben ohne eigene Beschichtung untersucht. Dazu wurde die Partikelgrößenverteilung mittels Lichtstreuung bestimmt. Dabei wurden Partikelgrößen zwischen 2 und 7  $\mu\text{m}$  gefunden. Zudem wurden Elementaranalysen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt. Das molare Verhältnis von Li:Ni:Mn:Co (1:0,82:0,07:0,11) stimmt gut mit den Angaben im MSE® Datenblatt[3] überein. Zusätzlich wurden 0,27 Gew.-% Zr und 0,07 Gew.-% B gefunden, welche aus Vorbeschichtung und Dotierung der gelieferten CAM stammen.

Die beschichteten Proben wurden ebenfalls mittels Elementaranalyse untersucht und die erwarteten Verhältnisse wurden gefunden (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1:Elementaranalyse von den beschichteten NMC Ni82 mittels ICP-OES.

Elementar Analyse				
Element	Molares Verhältnis			
Ni82	0.5 % LiNbO <sub>3</sub>	0.5 % Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 % LiNbO <sub>3</sub>	5 % Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Li	1.01	1.00	0.99	0.99
Mn	0.07	0.07	0.07	0.07
Co	0.11	0.10	0.11	0.11
Ni	0.82	0.82	0.83	0.83
	Massen %			
Nb	0.35		3.21	
P		0.12		0.52

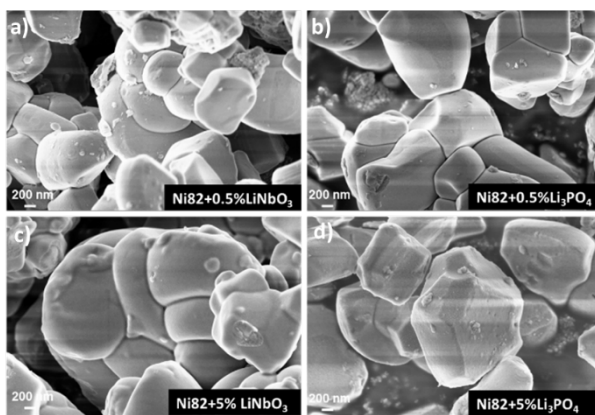


Abbildung 2: REM-Aufnahme von den NMC Ni82 Partikeln beschichtet mit a) 0,5% LiNbO<sub>3</sub> b) 0,5% Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> c) 5% LiNbO<sub>3</sub> d) 5% Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Weiter wurden die Proben mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht, um Homogenität und die Kristallstruktur der Beschichtungen zu analysieren. Zu diesem Zweck wurden, wie bereits erwähnt, die Proben mit 5 Gew-% Beschichtung herangezogen. Die REM Aufnahmen zeigen in allen Fällen eine homogene und vollständige Bedeckung der Partikel. Damit kann gezeigt werden, dass der Beschichtungsprozess funktioniert und zu hochwertigen Beschichtungen führt (siehe Abbildung 2). Die kristalline Struktur der

Beschichtungen wird maßgeblich durch den Kalzinierungsschritt beeinflusst. Aus den Vorversuchen mit NMC622 und 6 Gew-% LiNbO<sub>3</sub> Beschichtung, konnte das Kristallisationsverhalten der Beschichtung in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur entschlüsselt werden. Die Röntgen Diffraktogramme der kalzinierten Proben zeigen eindeutige Reflexe von kristallinem LiNbO<sub>3</sub> für Kalzinierungstemperaturen

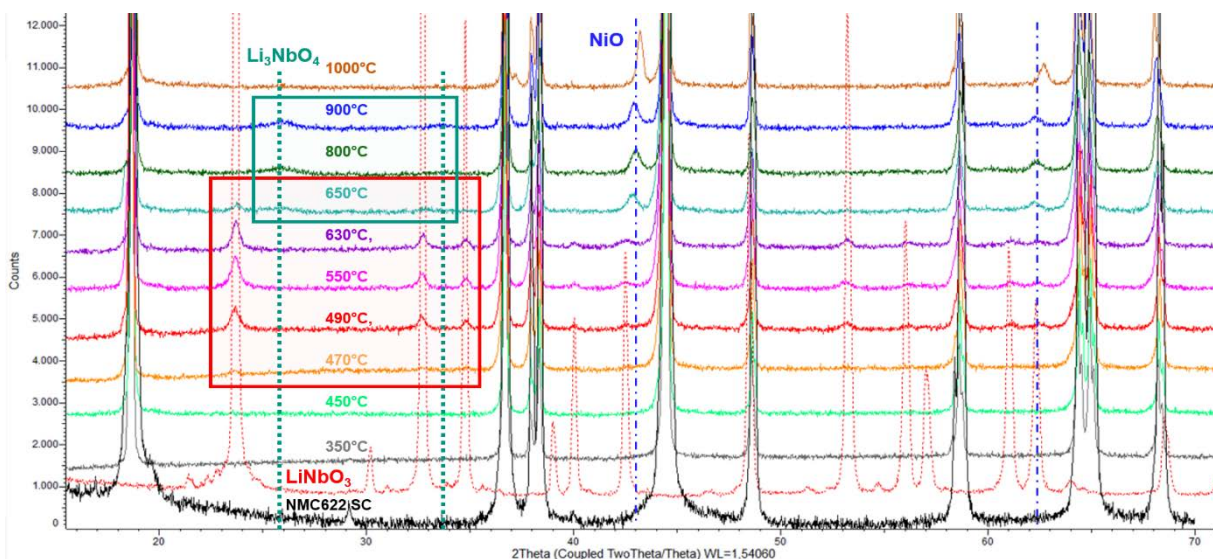


Abbildung 1: Diffraktogramme von kalzinierten NMC622+6%LiNbO<sub>3</sub> (350°C-1000°C) im Vergleich mit dem pristinen NMC622sc und reinem LiNbO<sub>3</sub>. (Cu Kα<sub>1,2</sub> Bruker D2 Phaser).

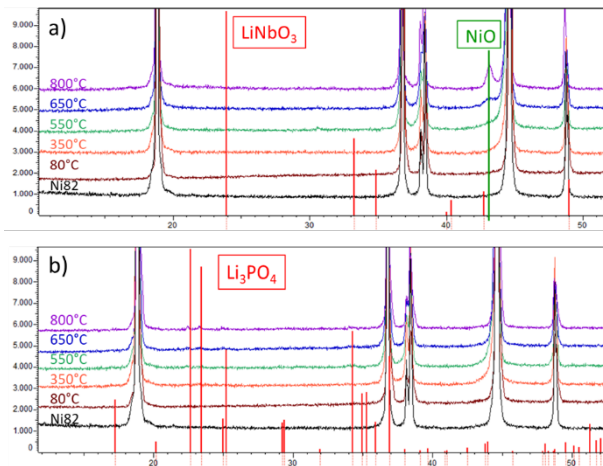


Abbildung 4: Diffraktogramme von kalzinierten NMC Ni82 a) +5% LiNbO<sub>3</sub> b) +5% Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (350°C-800°C) im Vergleich zu dem originalen NMC Ni82 (Cu Kα1.2 Bruker D2 Phaser).

zwischen 470 und 650 °C. Für niedrigere Kalzinierungstemperaturen wird daher eine amorphe Struktur angenommen.

Diese amorphe Struktur wurde im Rahmen des APO2 weiter untersucht (siehe nachfolgendes Kapitel). Bei Kalzinierungstemperaturen über 650 °C verschwinden die LiNbO<sub>3</sub> Reflexe. Dafür entsteht zunehmend NiO neben einer Li-Nb-oxid Phase mit veränderter Zusammensetzung (Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>). Beides deutet darauf hin, dass Nb in die NMC Phase eindringt und dort Ni teilweise ersetzt, welches sich wiederum als NiO abscheidet (Abbildung 3).

Die Diffraktogramme der beschichteten NMC Ni82 Proben zeigen keine Reflexe der LiNbO<sub>3</sub> Beschichtung, jedoch ist auch hier die Entstehung von NiO bei Kalzinierungstemperaturen über 650 °C zu beobachten. Es wird darauf hingewiesen, dass diese unerwünschte Nebenphase nur bei der Beschichtung mit LiNbO<sub>3</sub> entsteht, nicht jedoch mit Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Diese Beobachtung unterstützt die Theorie, dass die Ursache im Austausch von Ni durch Nb liegt. Der erhöhte Ni Gehalt der NMC Ni82 Proben könnte diesen Austausch noch verstärken und die Kristallisation des LiNbO<sub>3</sub> unterdrücken. Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Reflexe sind ab Temperaturen von 550 °C sichtbar. Da der Ionenradius von P<sup>5+</sup> nicht zu dem vom Ni<sup>2+</sup> passt, tritt ein analoges Phosphor-Doping in diesem Fall nicht auf (Abbildung 4).

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurden die Proben mit 0,5 Gew-% Beschichtungen verwendet, da zu dicke Beschichtungen den Ionentransport stören können. Die galvanostatische Zyklisierung wurde in Knopfzellen mit Flüssigelektrolyt (LP30) durchgeführt. Die erhaltenen Werte können dann als Benchmark für den späteren Einsatz mit Festelektrolyten herangezogen werden. Die Untersuchungen zeigen, dass die optimale Kalzinierungstemperatur stark von dem beschichteten Material abhängig ist. Für die LiNbO<sub>3</sub> Beschichtung wurden die besten Ergebnisse mit einer Kalzinierungstemperatur von 350 °C erzielt. Dagegen wurde für die Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Beschichtung 800 °C als optimale Kalzinierungstemperatur ermittelt. Die Performance des CAM konnte im Fall der NMC Ni82 Proben durch die Beschichtungen nicht verbessert werden. Zwar wurde die Zyklenstabilität erhöht, jedoch führte Doppelbeschichtung zu einem systematischen Kapazitätsverlust,

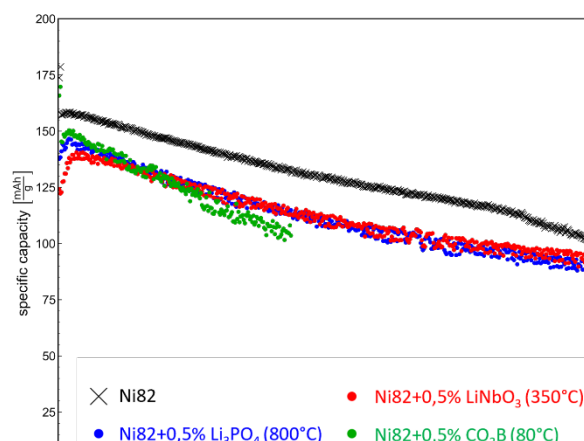


Abbildung 6: Elektrochemisches Verhalten der Halbzellen Li|LP30|NMC Ni82+0,5% LiNbO<sub>3</sub>(350°C)/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(800°C)/Co<sub>2</sub>B(80°C) bis zu 500 Zyklen bei 1C.

da die Materialien bereits während des Herstellungsprozesses von Seiten MSE supplies mit Zr und B Beschichtungen optimiert wurden.

### UAP01.3 Synthese von NMC 811

Aufgrund der undefinierten Vorbeschichtung des MSE Materials können aus den Versuchen keine zuverlässigen Schlüsse zur Qualität der eigenen Beschichtungen getroffen werden. Aus diesem Grund wurde entschieden, eigenes NMC Material zu synthetisieren. So wird sichergestellt, dass die untersuchten Proben eine definierte und bekannte Struktur haben. Die Synthese erfolgte über eine Fällungsreaktion mit anschließender Kalzinierung. Hierfür wurden zwei verschiedene Temperaturen und Li-Prekusoren ausprobiert, LiOH bei 775 °C und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 800 °C. REM Aufnahmen zeigen in beiden Fällen ein polykristallines Material mit größeren Partikeln für die Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Synthese (Abbildung 7 a und b). Mittels XRD konnte die Phasenreinheit in beiden Experimenten festgestellt werden (Abbildung 7 c).

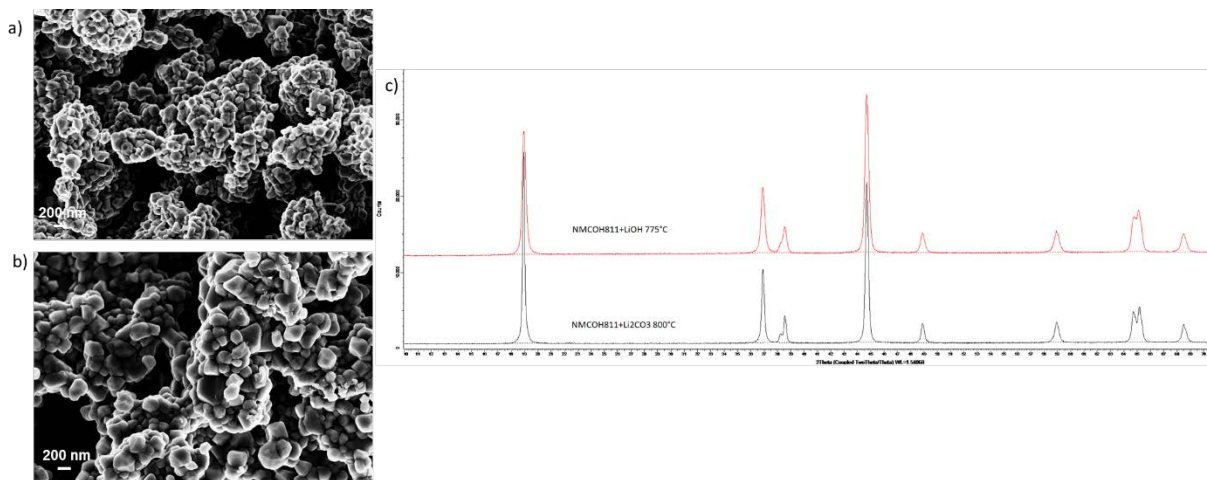


Abbildung 7: REM-Aufnahme von a) NMC811+LiOH+775°C und b) NMC811+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+800°C c) Diffraktogramme von NMC811+LiOH+775°C (rot) und NMC811+Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+800°C (schwarz).

Der oben beschriebene Beschichtungsprozess wurde dann für beide Proben angewendet und die elektrochemischen Eigenschaften wurden untersucht. Wie in Abbildung 8 zu sehen, konnte in diesem Fall eine Verbesserung der Kapazität und vor allem der Zyklenstabilität festgestellt werden. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die höhere Kalzinierungstemperatur bei der Synthese zu einer besseren Performance führt. Außerdem wurden verschiedene Supplier für die Beschichtungspräkursoren getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Beschichtungsmethode funktioniert und die elektrochemischen Eigenschaften von Ni reichem NMC verbessern kann. Voraussetzung ist jedoch, dass das Material nicht bereits durch andere Beschichtungen optimiert wurde.

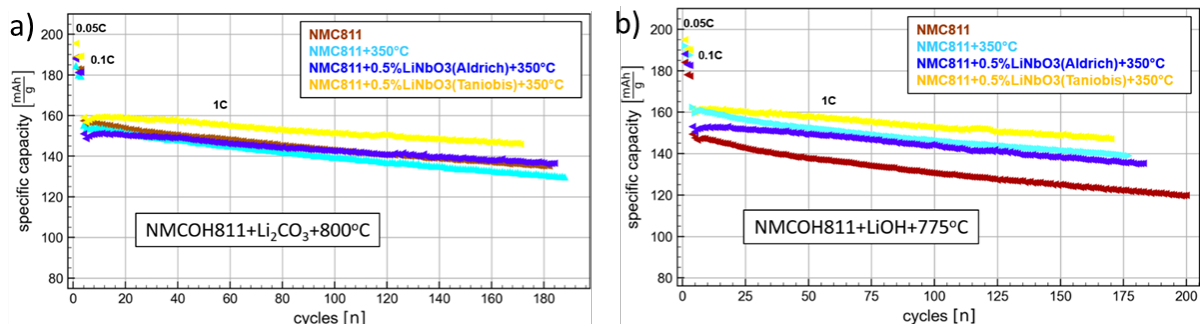


Abbildung 8: Kapazitätserhaltungstest bei Lade-Entlade-Rate bei C/20 – C: erster Zyklus bei 0,05 C, zwei Zyklen bei 0,1 C und dann geladen (bei 0,5 C) und entladen (bei 1 C) für die unbeschichtete und beschichtete und bei 350°C kalzinierte selbst synthetisierte NMC811 aus NMC811 und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(a) oder LiOH(b).

#### UAP01.4 Skalierung des Beschichtungsprozesses

Nach erfolgreichen Versuchen im Labormaßstab (50 g pro Ansatz) wurde der Beschichtungsprozess hoch skaliert auf 250 g Ansatzgröße. Dazu wurden ein 6 L Reaktor und mehrere große Öfen im Helmholtz Energy Materials Foundry (HEMF) verwendet (Abbildung 9). Die Verhältnisse der Edukte und die Konzentration des  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden erfolgreich angepasst und es konnte je 1 kg beschichtetes NMC für jede der drei Beschichtungen hergestellt werden. Das Material konnte dann von anderen Plattformen nach Bedarf bestellt werden. Die Skalierbarkeit des Prozesses ist ein wichtiger Schritt im Hinblick auf industrielle Anwendbarkeit.

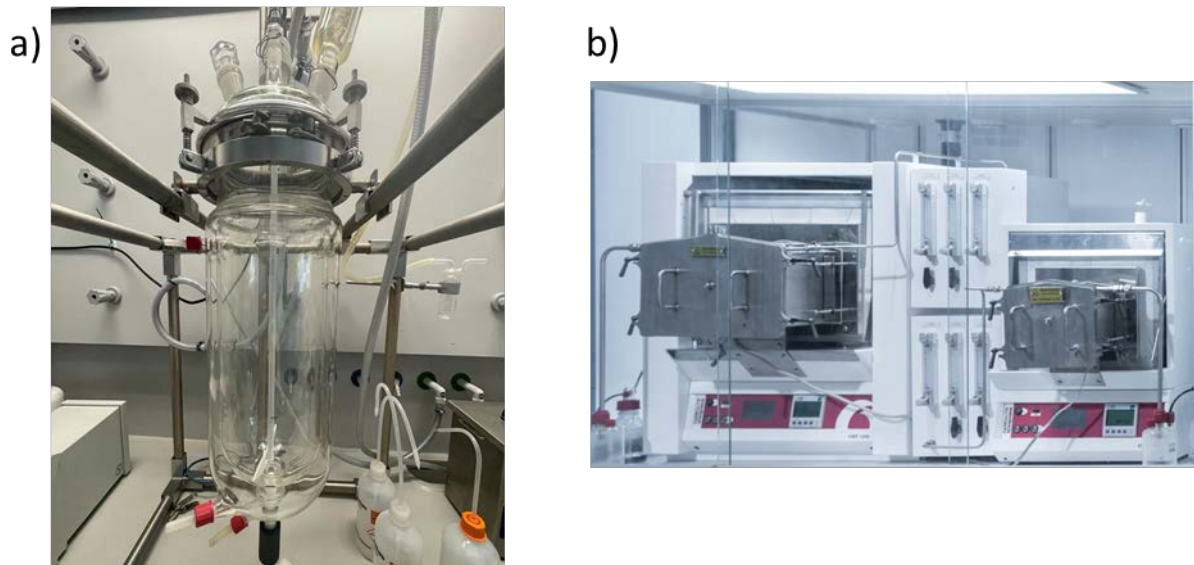


Abbildung 9: a) 6-Liter Synthesereaktor b) Öfen in verschiedenen Größen im HEMF-Labor.

#### AP02 Strukturelle Charakterisierung

Das AP02 beschäftigt sich vornehmlich mit der strukturellen Charakterisierung der beschichteten NMC Materialien, welche in AP01 hergestellt wurden. Darüber hinaus geht es um die Evaluierung und Entwicklung von Methoden zur Charakterisierung der dünnen Beschichtungen. Der Fokus liegt dabei auf XRD und Paarverteilungsfunktion (PDF) Analyse. Während XRD ausschließlich für Untersuchungen an kristallinen Materialien angewendet werden kann, können mithilfe der PDF-Analyse auch amorphe Strukturen untersucht werden. Dazu wird klassischerweise jedoch Synchrotron Strahlung mit kurzer Wellenlänge benötigt, um eine gute Datenqualität zu erreichen. Anträge für Synchrotron Messzeiten wurden beantragt und auch genehmigt. Parallel wurde durch Optimierung der In-house Messprotokolle nach Alternativen gesucht. Die Ziele des Arbeitspakets wurden im Projektzeitraum angepasst um mehr auf die Bedürfnisse des Clusters einzugehen. Mithilfe des Kooperationspartners MomentumTransfer wurde eine Synchrotron round-robin Studie realisiert, um den Einfluss von Prozessierungsparametern auf die NMC Struktur zu untersuchen. Des Weiteren wurde in Kooperation mit der FB2-TheoDat Plattform der Chatbot LISA entwickelt, der den Wissensaustausch im Cluster verbessern soll.

## UAP02.1 Methodenentwicklung

Für die strukturelle Charakterisierung des Kathodenmaterials muss zunächst ein geeignetes Strukturmodell gefunden werden. Aus in-house XRD Studien ging hervor, dass das klassische Modell für NMC die Daten nicht akkurat wiedergibt. Bei genauerem Hinsehen fällt auf, dass das Verhältnis der 003 und 104 Reflexe nicht korrekt wiedergegeben wird (siehe Abbildung 10). Dieser Fehler kann korrigiert werden, wenn ein Teil der Li und Ni Ionen getauscht werden (siehe Abbildung 11). Es entstehen sogenannte Anti-Site-Defekte.

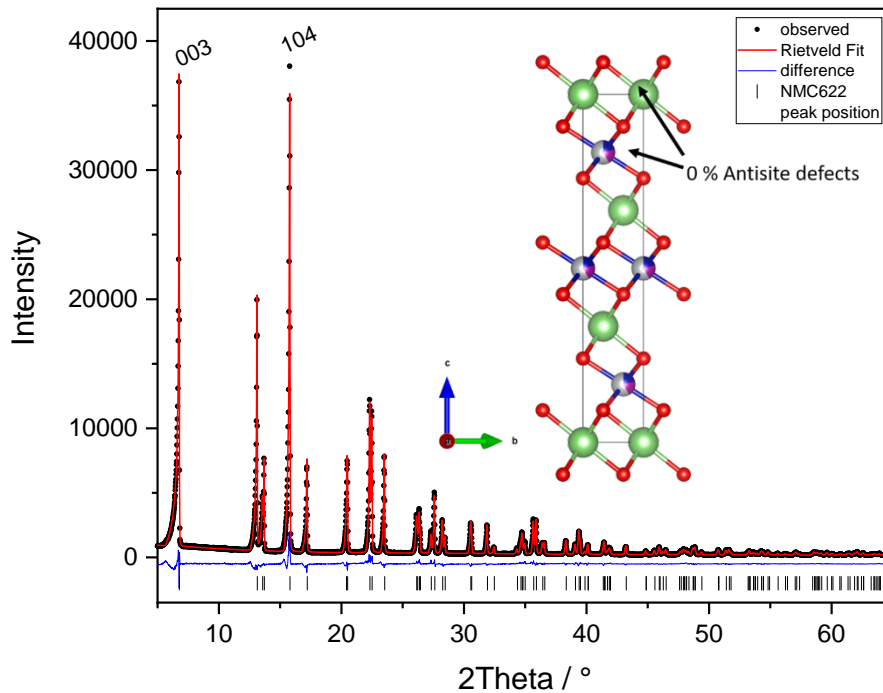


Abbildung 10: Röntgenpulverdiffraktogramm einer NMC622 Probe (MSE). Wellenlänge  $\lambda = 0.559 \text{ \AA}$ . Die für die Entwicklung des passenden Strukturmodells wichtigen Bragg-Reflexe 003 und 104 sind markiert. Das verfeinerte Kristallstrukturmodell ist als inset gezeigt Grün: Li, lila: Mn, blau: Cobalt, silber: Ni, rot: Sauerstoff.

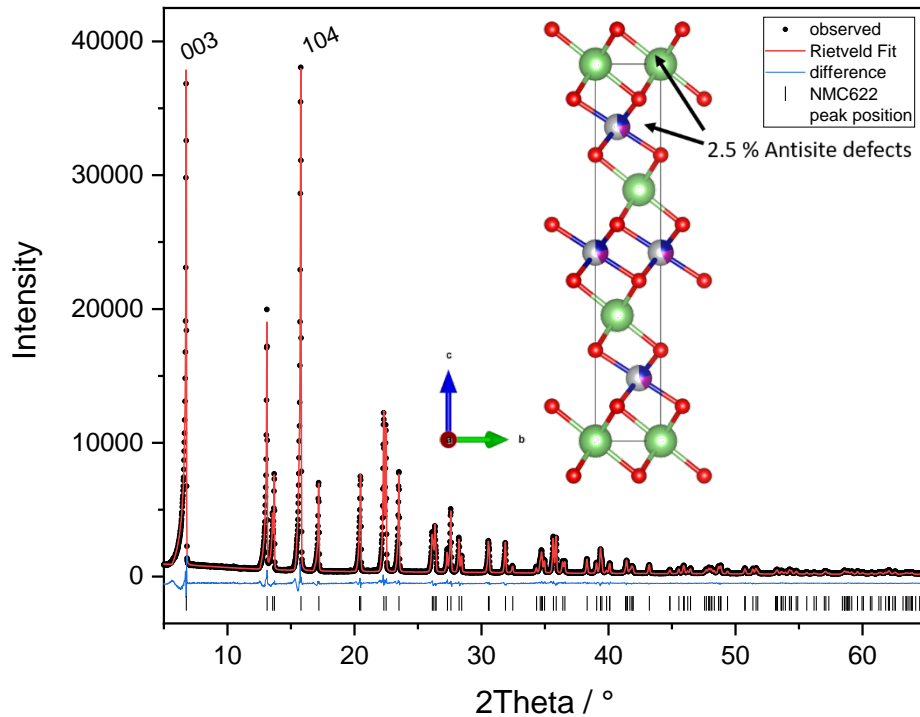


Abbildung 11: Röntgenpulverdiffraktogramm aus Abbildung 10 einer NMC622 Probe (MSE), welches mit einem Kristallstrukturmodell mit Antisite defects gefittet wurde. Wellenlänge  $\lambda = 0.559 \text{ \AA}$ . Die für die Entwicklung des passenden Strukturmodells wichtigen Bragg-Reflexe 003 und 104 sind markiert. Das verfeinerte Kristallstrukturmodell ist als inset gezeigt Grün: Li, lila: Mn, blau: Cobalt, silber: Ni, rot: Sauerstoff.

Des Weiteren wurde die PDF-Analyse als Methode zur Charakterisierung von Beschichtungen evaluiert. Im Zuge dessen wurden erfolgreich Messprotokolle entwickelt, um qualitativ hochwertige in-house Daten generieren zu können. Diese sind vergleichbar mit denselben Messungen am Synchrotron (vgl. Abbildung 12). Eine eingehende Charakterisierung der Struktur der Beschichtung ist hier allerdings nicht möglich, da das Signal der NMC Partikel das Signal der Beschichtung überdeckt. Aufgrund der erwähnten Probleme mit dem gelieferten Referenzmaterial wurden die beschriebenen Untersuchungen an NMC 622 Proben durchgeführt.

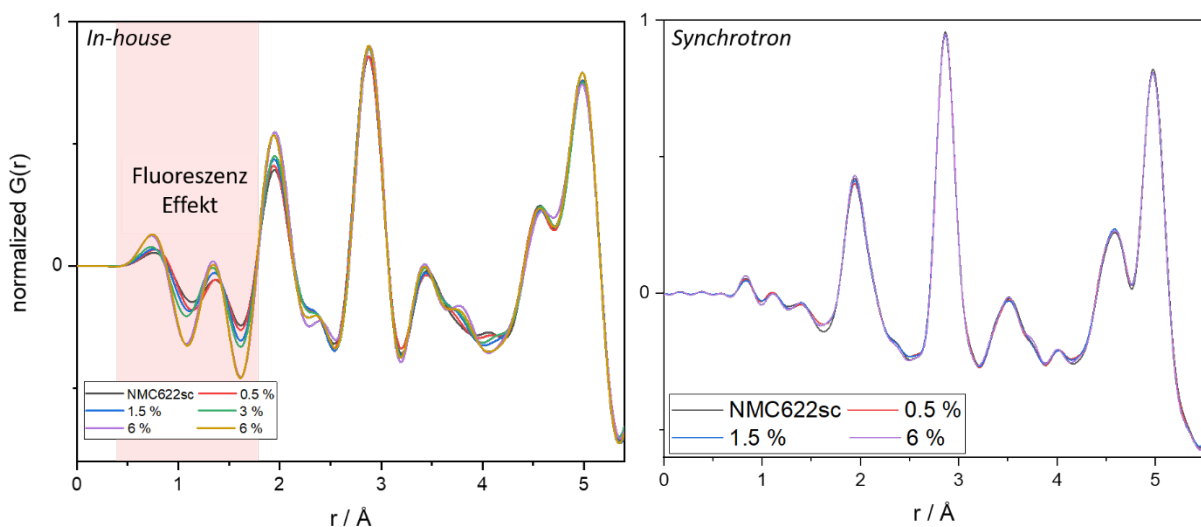


Abbildung 12: Paarverteilungsfunktionen der gleichen NMC622 Probe von MSE Supplies, die mit unterschiedlichen Gew.%  $\text{LiNbO}_3$  beschichtet wurden (AP1). Links basierend auf Totalstreudaten eines Labordiffraktometers (Ag  $K\alpha_1$ ), rechts basierend auf Daten der beamline P02.1 (Photonenenergie = 60keV), DESY, Hamburg.

## UAP02.2 Strukturelle Charakterisierung amorpher $\text{LiNbO}_3$ Beschichtungen

Da die Analyse der beschichteten NMC Proben mittels PDF keine vielversprechenden Ergebnisse liefern konnte, wurden reine  $\text{LiNbO}_3$  Proben hergestellt. Für die Synthese wurden dieselben Bedingungen wie im Beschichtungsprozess angewendet. Die Proben wurden ebenfalls bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert und am Synchrotron (DESY, Hamburg) mittels PDF-Analyse untersucht. Die Paarverteilungsfunktionen der untersuchten Proben, zusammen mit einer berechneten PDF für kristallines  $\text{LiNbO}_3$ , sind in Abbildung 13 dargestellt.

Das Kristallisationsverhalten spiegelt das der Beschichtungen wider (vgl. Kapitel UAP01.2). Auch bei den ex-situ Proben wurden für niedrige Temperaturen, unter  $400^\circ\text{C}$ , amorphe Strukturen gefunden, ohne langreichweitige Ordnung. Ab  $550^\circ\text{C}$  kristallisiert das Material dann. Wie in der Graphik zu erkennen, passen die experimentellen PDFs bei  $550^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  gut zu der berechneten PDF. Jedoch fällt auf, dass die beiden amorphen Proben sich signifikant von den kristallinen Proben unterscheiden. Diese Beobachtung deutet auf veränderte Koordinationsumgebung der amorphen Phase im Vergleich zur kristallinen Phase hin. Außerdem verändert sich die Struktur der amorphen Proben abhängig von der Kalzinierungstemperatur. Die PDFs der beiden amorphen Proben konnten keiner bekannten Struktur im Li-Nb-O Phasenraum zugeordnet werden. Um physikalisch sinnvolle Strukturmodelle zu entwickeln, sollen theoretische Methoden wie DFT in Verbindung mit maschinellem Lernen angewendet werden. Dazu wurden die Daten an Dr. Jochen Rohrer (FB2-TheoDat, TU Darmstadt) weitergegeben. Des Weiteren wurden Beschichtete NMC Proben an die Gruppe um Prof. Kerstin Volz (Uni Marburg) gegeben. Dort konnte mithilfe von Elektronen-PDF bestätigt werden, dass die amorphen Beschichtungen mit den reinen  $\text{LiNbO}_3$  Proben vergleichbar sind.

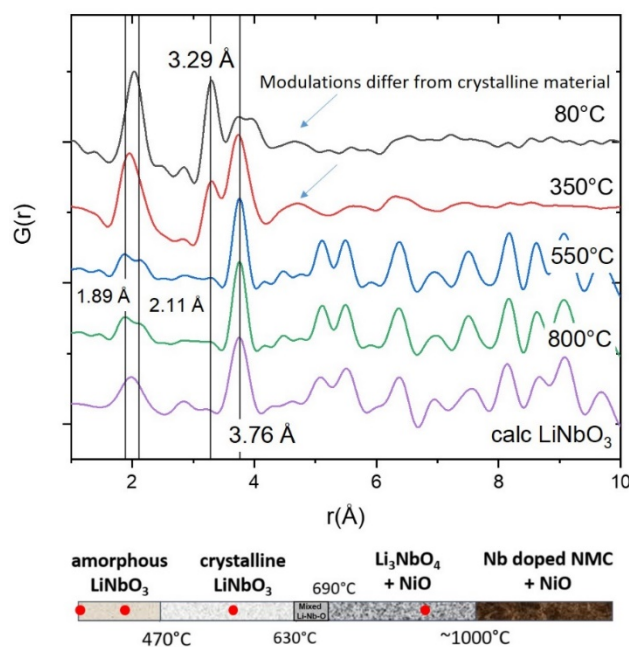


Abbildung 12: PDFs von ex situ  $\text{LiNbO}_3$  Proben, gemessen an der P02.1, DESY. Temperaturen der Heizbehandlungen sind angegeben. Unten sind die Ergebnisse einer Phasenanalyse mittels ex situ XRD an beschichteten CAM angegeben. Die roten Punkte dienen als Markierung der oben angegebenen Temperaturen.

## UAP02.3 Round-Robin Studie

Das Ziel der round-robin Studie war es, den Einfluss verschiedener Prozessparameter, z.B. während des Beschichtungsprozesses, auf die Struktur der NMC Partikel zu bestimmen. Außerdem soll die Methodik evaluiert werden. Dazu wurden insgesamt 80 NMC Proben eingesammelt, welche unterschiedliche Prozesse durchlaufen haben. Acht Projektpartner aus anderen Plattformen des FB2-

Clusters waren an der Studie beteiligt. Die Größe des Clusters bietet dabei einen Vorteil beim Zusammentragen einer geeigneten Probenmenge. Neben den Proben wurden auch die unterschiedlichen Workflows sowie jegliche Prozessparameter gesammelt. Abbildung 13 zeigt beispielhaft den Workflow für den Oberflächen aktivierten Beschichtungsprozess aus AP01.

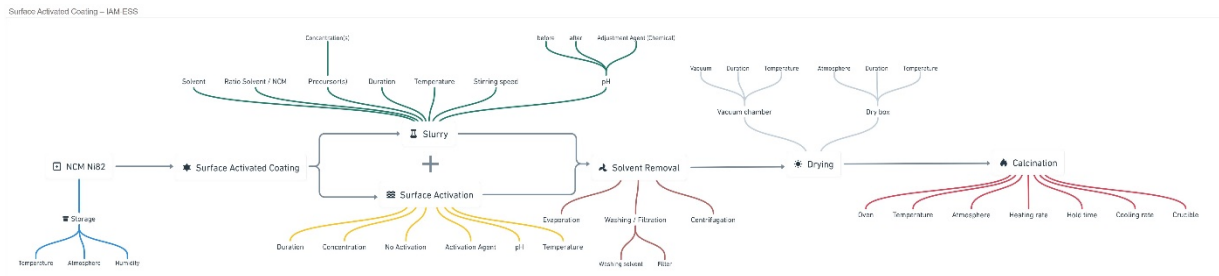


Abbildung 13: Prozess-Workflow Surface Activated Coating (AP1).

Zur Digitalisierung und Strukturierung aller Prozesse und Prozessparameter wurde Kadi4Mat verwendet. Die XRD Experimente wurden vom externen Kooperationspartner MomentumTransfer am ESRF in Grenoble durchgeführt. Durch die Durchführung am Synchrotron können in kurzer Zeit hochaufgelöste Daten unter kontrollierten Bedingungen aufgenommen werden, dadurch wird sichergestellt, dass die Messung selbst keinen Einfluss auf die Ergebnisse hat.

Nach der Messung wurden die erhaltenen Diffraktogramme mittels Rietveld Verfeinerung analysiert. Eine Schwierigkeit bei der sequenziellen Analyse waren asymmetrische Reflexverbreiterungen in einigen Proben. Diese Verbreiterung wurde insbesondere bei beschichteten Proben beobachtet, welche mit hohen Temperaturen bearbeitet wurden. Es wird angenommen, dass in diesen Fällen Beschichtungsmaterial in die NMC Partikel diffundiert und so zu einem Gradienten der NMC Gitterparameter an der Oberfläche des Partikels führt. Durch Gruppieren der Daten und die Einführung von Nebenphasen konnte das Problem gelöst werden. Als Ergebnisse der Verfeinerung wurden die Gitterparameter, sowie die Anti-site Defektdichten gespeichert und den bereits erfassten Metadaten in Kadi4mat zugefügt. Abbildung 14 zeigt die Verteilung der Anti-site Defektdichte, aufgeteilt nach Art

der Prozessierung. Die meisten Proben weisen eine Defektdichte zwischen 1 und 2 % auf, es gibt allerdings in den meisten Prozessen einige Proben mit deutlich erhöhter Defektdichte.

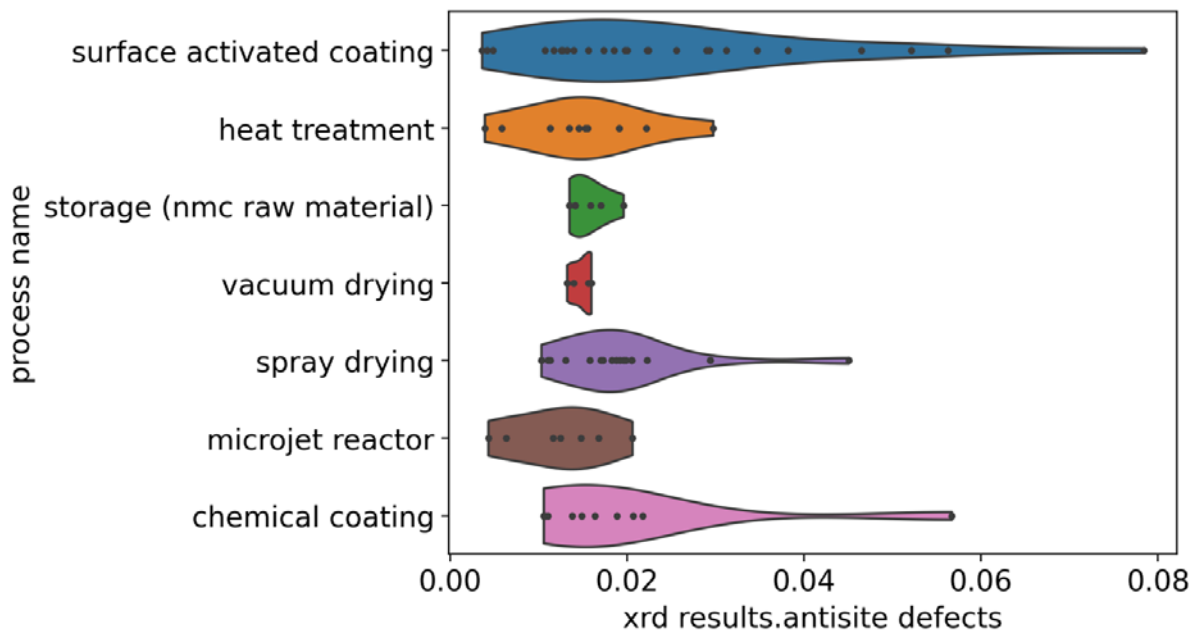


Abbildung 14: Verteilung der Anti-site Defektdichte für die untersuchten Prozesse.

Im nächsten Schritt wurde der gesamte Datensatz von Kooperationspartnern der FB2-TheoDat Plattform mithilfe des „Random Forest“ Modells analysiert. Auf diese Weise sollen nicht lineare Korrelationen zwischen Prozess und Strukturparametern entschlüsselt werden.

Nach vorläufiger Analyse der Daten stellt sich heraus, dass vor allem die angewendete Temperatur während der Prozesse einen großen Einfluss auf die Defektdichte hat. Idealerweise sollten daher Prozesse entwickelt werden, welche hochwertige Beschichtungen ohne hohe Temperaturen erzeugen können. Die Auswertung der Referenzproben zeigt, dass auch ohne Prozessierung eine gewisse natürliche Verteilung der Defektdichte vorliegt. Die Werte schwanken dabei zwischen ca. 0.6 bis 1.5 %. In diesem Bereich können daher keine zuverlässigen Aussagen zu Korrelationen mit Prozessparametern gemacht werden. Die Proben mit deutlich erhöhter Defektdichte zeigen allerdings eindeutige Trends, daher ist die Methodik grundsätzlich geeignet. Eine große Probenmenge ist hierbei nützlich um statistische Abweichungen zu erkennen und Fehlinterpretationen zu vermeiden.

Eine zweite Synchrotron-Studie wurde für das AdBatt Projekt am DESY in Hamburg organisiert. In diesem Projekt werden CAM-Partikel durch ein Aerosol-Beschichtungsverfahren auf einem Substrat abgeschieden. Hierbei sollte untersucht werden, ob und wie sich der Abscheidemechanismus für unterschiedliche Kathodenmaterialien unterscheidet. Da die Proben sich jedoch stark von den anderen Pulverproben unterscheiden, wurden die Ergebnisse separat innerhalb des Adbatt Projekts ausgewertet. Durch die Studie konnte gezeigt werden, dass es tatsächlich Unterschiede in der Texturierung gibt, je nachdem welches Material abgeschieden wurde. Weitere Details sind dem Adbatt Bericht zu entnehmen.

## UAP02.4 Strukturell Charakterisierung von Sauerstoff-substituierten Li-Thiophosphat Gläsern

Neben der Charakterisierung von beschichtetem CAM wurden auch Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Festelektrolyten untersucht. Li-Thiophosphat Gläser sind aufgrund ihrer amorphen Struktur anspruchsvolle Proben. In unserer Studie sollte der Einfluss von Sauerstoff Substitution auf die atomare Struktur und die ionische Leitfähigkeit des Materials untersucht werden. Dazu wurden zwei Reihen von Proben mit variierender Sauerstoffkonzentration und unterschiedlichen Edukten ( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  //  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ) durch Kugelmahlen hergestellt. Die Proben wurden dann mit mehreren Analysemethoden untersucht, um die vorliegenden Struktureinheiten identifizieren und quantifizieren zu können. Die PDF-Analyse ist hierbei eine nützliche Methode, um Koordinationsgeometrie und Bindungslängen zu bestimmen. In diesem Fall kann nachgewiesen werden, dass die Struktur größtenteils aus  $\text{PS}_4$  Tetraedern zusammengesetzt ist. Eine Schwierigkeit bei der Charakterisierung der Thiophosphate ist die niedrige Streuintensität mit Röntgenstrahlung, da diese Materialien ausschließlich aus leichten Elementen bestehen. Geringfügige Änderungen durch die Substitution von Sauerstoff konnten daher mit dieser Methode nicht detektiert werden (siehe Abbildung 15 C). Mithilfe von  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie konnten alle komplexen Anionen in den verschiedenen Proben identifiziert und quantifiziert werden (Abbildung 15 D). Außerdem wurden Neutronen PDFs aufgenommen (Abbildung 15 A, B), wodurch die Bindungslängen und Atomabstände der verschiedenen Tetraeder ermittelt werden konnten. Die Streuintensität von Neutronen ist unabhängig von der Ordnungszahl, daher ist Neutronenstreuung nützlich zur Untersuchung leichter Elemente (z.B. O, Li, etc.). Die Zugänglichkeit von Neutronenquellen ist allerdings begrenzt.

Durch die Kombination von PDF und NMR Methoden konnte gezeigt werden, dass Sauerstoff in die Tetraeder eingebaut wird und dort die Schwefel Positionen besetzt werden. Allerdings sind die Sauerstoffbindungen deutlich kürzer als die Schwefelbindungen, was einerseits zu mehr Unordnung und andererseits zu einer stärkeren Bindung des Li führt. Die Wahl der Edukte ist dabei entscheidend für die Verteilung der Sauerstoffatome, also das relative Verhältnis der einzelnen Tetraeder Spezies. Vergleiche mit Impedanz-Spektroskopie-Messungen zeigen, dass diese Verteilung stark mit der Li-Ionen Leitfähigkeit des Materials korreliert, da z.B.  $\text{PO}_4$  Einheiten die Leitfähigkeit ungewöhnlich stark reduzieren. Die Ergebnisse konnten durch Simulationen aus der Arbeitsgruppe von Karsten Albe (TU Darmstadt) bestätigt werden.

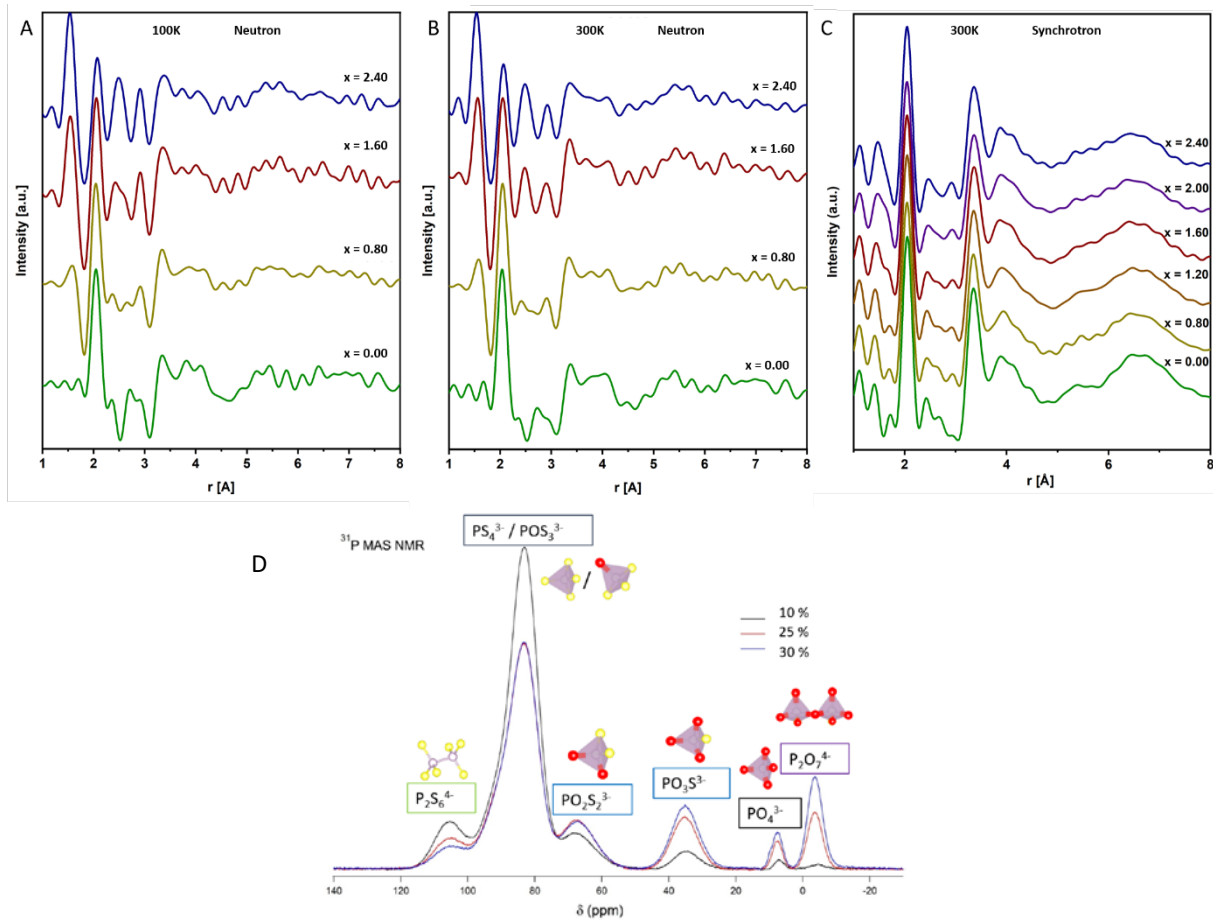


Abbildung 15: Neutronen (A,B) und Synchrotron PDFs (C) von  $(3-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{S}_5$ . D:  $^{31}\text{P}$  MAS NMR Spektren derselben Proben mit Sauerstoffgehalt von 10, 25 und 30% (in Bezug auf Schwefel) mit Zuordnung der Signale zu komplexen Anionen im Glas. Neutronen PDFs wurden am Oak Ridge National Laboratory (ORNL) aufgenommen.

## UAP02.5 Entwicklung des Chatbots LISA

Die Entwicklung von LISA (Lithium Ion Solid State Assistant) wurde durch die rasanten Neuerungen im Bereich der KI-Sprachmodelle inspiriert und wurde zusammen mit der FB2-TheoDat Plattform entwickelt. Der Assistent soll den Wissensaustausch innerhalb des Clusters fördern. Die große Anzahl der Publikationen, Abschlussarbeiten und Patente, welche innerhalb des Projektzeitraums (bzw. auch schon während Festbatt 1) erstellt und veröffentlicht wurden, lassen sich nicht mehr im Detail überblicken. Der KI-Assistent soll dieses gesammelte Wissen jedem Projektpartner zur Verfügung stellen. Dadurch vereinfachen sich Kommunikation und Kooperation, da eine gemeinsame Wissensbasis geschaffen wird. LISA basiert auf der „Retrieval Augmented Generation“ Architektur. Der Prototyp hat Zugriff auf 150 open-source-Publikationen und ist in der Lage, Fragen zu spezifischen Technologien mit Quellenangabe zu beantworten (siehe Abbildung 16).

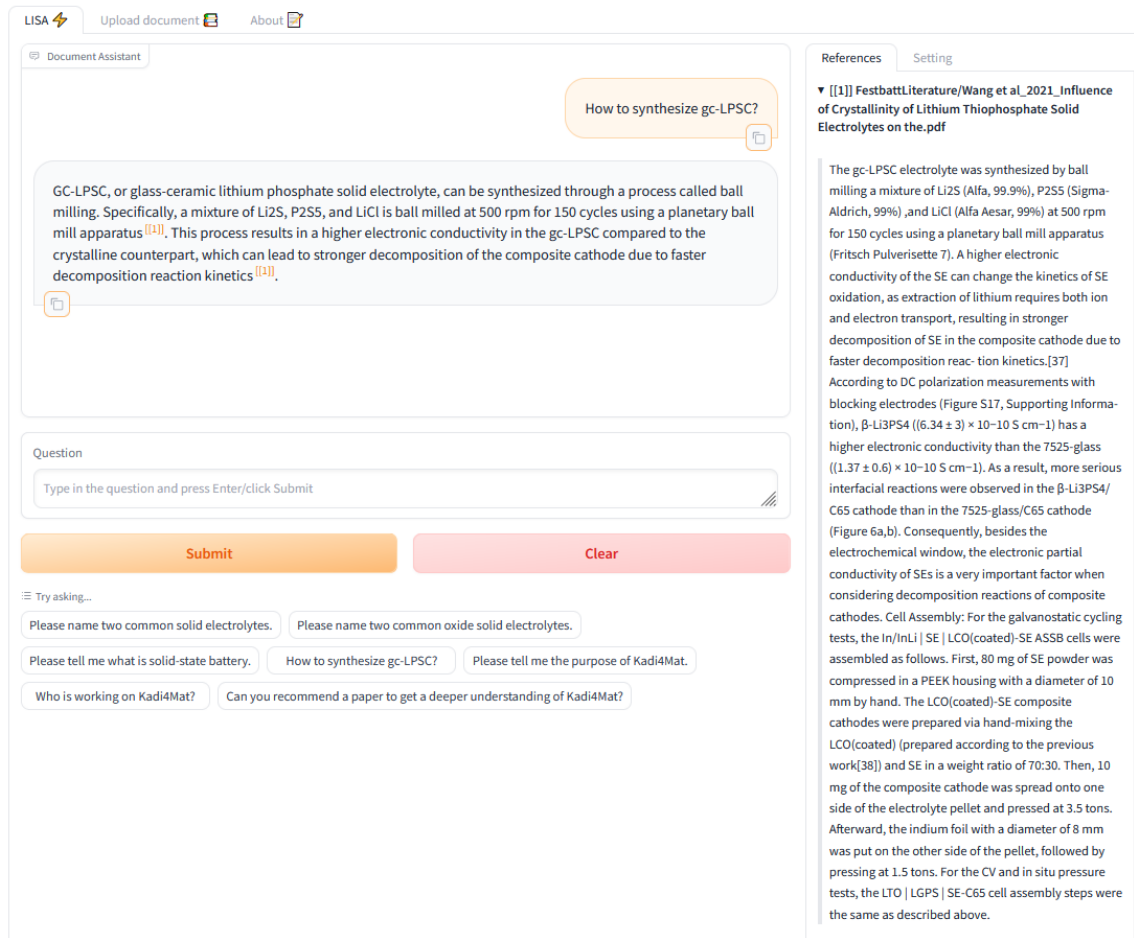


Abbildung 16: LISA-Prototyp. Benutzer können Fragen zu FestBatt-Veröffentlichungen stellen, z.B. über spezielle Terminologien. LISA kann gerne getestet werden: <https://huqqinqface.co/spaces/Kadi-IAM/LISA> [User:kadi4mat, Passwort:kadi4mat].

## 2.) Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Posten	IAM-ESS Gesamt			Begründungen der Abweichungen
	Geplant	Benötigt	Differenz	
Personal (Wissenschaftler)	670.394,91	680.843,07	10.448,16	verstärkter Personaleinsatz in 2024 durch Arbeitszeitreduzierungen des Personals in 2023
Personal (sonstige)	22.982,40	32.161,25	9.178,85	verstärkter Personaleinsatz von studentischen Hilfskräften in 2022 und 2023
Sachaufwand (Material)	29.215,00	26.362,88	-2.852,12	reduzierte Reisetätigkeit durch die Corona-Pandemie
Sachaufwand (Reisen)	24.400,00	16.005,23	-8.394,77	
Kursgewinne		-7,76	-7,76	
<b>Gesamt</b>	<b>746.992,31</b>	<b>755.364,67</b>	<b>8.372,36</b>	

### **3.) Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten**

Die durchgeführten Forschungsarbeiten und dafür aufgewendeten Ressourcen wurden gemäß den Formulierungen im Projektantrag durchgeführt. Der Mittelverbrauch war damit angemessen und notwendig. Die fehlerhafte Lieferung von Referenz Material seitens MSE supplies führte zu Mehraufwand und Verzögerungen. Dies konnte jedoch durch Untersuchungen an NMC 622 kompensiert werden, sodass alle Ziele erreicht wurden.

### **4.) Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit**

Im Rahmen des Projektes sind keine Schutzrechtsanmeldungen und Patentierungen erfolgt, jedoch sind im Projektverlauf drei Abschlussarbeiten erfolgreich abgeschlossen worden.

Als universitäre Einrichtung ist die Ausbildung von Studenten im Bereich der Festkörperbatterie für das IAM-ESS von zentraler Bedeutung. Unter diesem Aspekt wurden im Projektzeitraum wichtige Kompetenzen im Bereich der Materialsynthese, Skalierung und Charakterisierung vermittelt. Diese Fähigkeiten sind bei der weiteren Entwicklung von Feststoffbatterien erforderlich und werden daher vor allem im Mobilitäts und Energiesektor gefragt sein. Zudem können die entwickelten Prozesse und Methoden für weitere Förderphasen übernommen und genutzt werden, sodass etwaige Fördermittel effektiver zur Weiterentwicklung von Feststoffbatterien eingesetzt werden können.

Durch die entwickelten Beschichtungsverfahren für CAM stehen für weitere Studien definierte Referenzmaterialien zur Verfügung und sorgen für Unabhängigkeit von externen Materiallieferanten. Die Prozesse lassen sich voraussichtlich auf weitere Materialien übertragen, um die speziellen Bedürfnisse der verschiedenen Zellkonzepte zu bedienen. Die demonstrierte Skalierbarkeit der Prozesse suggeriert ferner ein hohes Potenzial für industrielle Anwendungen.

Die Ergebnisse aus der round-robin Studie können dabei helfen, die Beschichtungsprozesse weiter zu optimieren. Zudem wurde durch die erfolgte Methodenentwicklung und Optimierung der Messprotokolle detaillierte Charakterisierung von beschichteten CAM, sowie Feststoffelektrolyten ermöglicht. Diese Entwicklungen fördern die weitere Erforschung von spezialisierten Materialien für Feststoffbatterien.

Die enge Zusammenarbeit mit diversen Projektpartnern, sowohl innerhalb der FB2-Char Plattform als auch mit anderen Plattformen des FB2-Clusters, soll in Zukunft fortgeführt werden und führt zu einer engeren Vernetzung zwischen Gruppen mit unterschiedlichen Schwerpunkten. Zukünftige Kooperationen können auch durch die Weiterentwicklung des Chatbots LISA unterstützt werden.

### **5.) Fortschritt bei anderen Stellen**

Direkt zu Beginn sowie im Projektzeitraum wurden einschlägige Fachzeitschriften studiert und die notwendigen Erkenntnisse zusammengetragen.

Während der Projektlaufzeit von FB2 wurde die Website „PDF in the Cloud“ (<https://pdfitc.org/>) von der Gruppe um Prof. Simon Billinge für die Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Dieses Webtool ermöglicht die Entflechtung mehrphasiger PDFs, die aus komplexen Materialsystemen stammen.(3, 4)

Dies war ursprünglich eines der Ziele von UAP02.2, nämlich die Entwicklung und Automatisierung von Algorithmen zur Analyse mehrphasiger PDFs. Da diese Algorithmen nun online verfügbar sind, ist der Meilenstein M3 des AP02 nicht mehr notwendig und wurde entsprechend geändert.

## 6.) Veröffentlichungen

Lfd Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	Jahr	Sonst.
1	<b>V. Mereacre</b> , P. Stüble, A. Ghamlouche, <b>J. R. Binder</b>	<b>Enhancing the Stability of <math>\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4</math> by Coating with <math>\text{LiNbO}_3</math> Solid-State Electrolyte: Novel Chemically Activated Coating Process versus Sol-Gel Method.</b>	<i>Nanomaterials</i> , <b>11</b> , 548	2021	
2	P. Minnmann, F. Strauss, A. Bielefeld, R. Ruess, P. Adelhelm, S. Burkhardt, S. L. Dreyer, E. Trevisanello, <b>H. Ehrenberg</b> , T. Brezesinski, F. H. Richter, J. Janek	<b>Designing Cathodes and Cathode Active Materials for Solid-State Batteries.</b>	<i>Adv. Energy Mater.</i> <b>12</b> , 2201425	2022	
3	M.-H. Chiou, K. Borzutzki, J. H. Thienenkamp, M. Mohrhardt, K.-L. Liu, <b>V. Mereacre</b> , <b>J. R. Binder</b> , <b>H. Ehrenberg</b> , M. Winter, G. Brunklaus	<b>Durable fast-charging lithium metal batteries designed with cross-linked polymer electrolytes and niobate-coated cathode.</b>	<i>J. Power Sources</i> , <b>538</b> , 231528	2022	
4	<b>V. Mereacre</b> , P. Stüble, V. Trouillet, S. Ahmed, K. Volz, <b>J. R. Binder</b>	<b>Coating versus Doping: Understanding the Enhanced Performance of High-Voltage Batteries by the Coating of Spinel <math>\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4</math> with <math>\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3</math>.</b>	<i>Adv. Mater. Interfaces</i> , <b>10</b> , 2201324	2023	
5	M. Linz, F. Bühner, D Paulus L. Hennerici, <b>Y. Guo</b> , <b>V. Mereacre</b> , U. Manseld, M. Seipenbusch, J. Kita, R. Moos.	<b>Revealing the Deposition Mechanism of the Powder Aerosol Deposition Method Using Ceramic Oxide Core-Shell Particles.</b>	<i>Advanced Materials</i> , 36 2308294 (1-9)	2024	
6	<b>R. Zimmermanns</b> , X. Luo, <b>A. Hansen</b> , M. Sadowski, Q. Fu, K. Albe, S. Indris, <b>M. Knapp</b> , <b>H. Ehrenberg</b>	<b>Influence of Oxygen distribution on the Li ion conductivity of oxy-sulfide glasses –taking a closer look</b>	<i>Dalton Transactions</i> , 53, 13348-13363	2024	
7	<b>V. Mereacre</b> , P. Stüble, <b>J. R. Binder</b>	<b>Solvent, Concentration and Temperature Effects in</b>	<i>Batt&amp;Super.</i> e202400666	2024	

		<b>LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Coating Processes</b>			
8	Y. Zhao, <b>A. Hansen</b> , A. Dahlhaus, N. Brandt, M. Selzer, A. Koeppe, B. Nestler, <b>M. Knapp</b> , <b>H. Ehrenberg</b>	<b>LISA: A Lithium-Ion Solid-State Assistant using large language models for knowledge defragmentation in battery science and beyond</b>	Materials today communications	2025	
9	N. Scheer, <b>V. Mereacre</b> , <b>Y. Guo</b> , <b>J. R. Binder</b> , R. Eichel, F. Hausen	<b>Revealing Thin Coatings of Cathode Materials Based on Their Mechanical Contrast by Contact Resonance Atomic Force Microscopy</b>	PCCP	2025	Submitted
10	<b>R. Zimmermanns</b> , D. Hilscher, S.Indris, <b>M.Knapp</b>	<b>High Li-ion conductivity in Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> through optimised synthesis conditions</b>		2025	Fertiges Manuskript
11	<b>R. Zimmermanns</b> , Y. Zhao, <b>A. Hansen</b> , A. Koeppe, C. Roitzheim, J.P. Beaupain, <b>Y. Guo</b> , <b>V. Meracre</b> , <b>J. Binder</b> , S. Schubert, G. Falk	<b>Round-Robin Study on the structural integrity of processed NMC to identify critical parameters.</b>		2025	Geplante Publikation

## Literaturverzeichnis

- 1 F. Walther, F. Strauss, X. Wu, B. Mogwitz, J. Hertle, J. Sann, M. Rohnke, T. Brezesinski, J. Janek, The Working Principle of a Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> /LiNbO<sub>3</sub> Coating on NCM for Thiophosphate-Based All-Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **33**, 2110–2125 (2021)
- 2 Yoon, M., Dong, Y., Hwang, J., Sung, J., Cha, H., Ahn, K., Huang, Y., Kang, S.J., Li, J., Cho, J., 2021. Reactive boride infusion stabilizes Ni-rich cathodes for lithium-ion batteries. *Nat Energy* 6, 362–371. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00782-0>
- 3 <https://www.mseshop.com/products/mse-pro-single-crystal-high-nickel-nmc-ni82-cathode-powder-500g-lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide-lini-sub-0-82-sub-mn-sub-0-07-sub-co-sub-0-11-sub-o-sub-2-sub?variant=31800758403130>
- 4 Z. Thatcher, C.-H. Liu, L. Yang, B. C. McBride, G. Thinh Tran, A. Wustrow, M. A. Karlsen, J. R. Neilson, D. B. Ravnsbæk, S. J. L. Billinge, *nmfMapping* : a cloud-based web application for non-negative matrix factorization of powder diffraction and pair distribution function datasets. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **78**, 242–248 (2022).
- 5 C.-H. Liu, C. J. Wright, R. Gu, S. Bandi, A. Wustrow, P. K. Todd, D. O’Nolan, M. L. Beauvais, J. R. Neilson, P. J. Chupas, K. W. Chapman, S. J. L. Billinge, Validation of non-negative matrix factorization for assessment of atomic pair-distribution function (PDF) data in a real-time streaming context. *ArXiv201011807 Cond-Mat* (2020) (available at <http://arxiv.org/abs/2010.11807>).