

**Schlussbericht zum BMBF Projekt „Anodenfreie Festkörperbatterien: von  
Dünnschicht zu Bulk“ (AFreeSSB) — Teilprojekt FZJ  
FKZ 13XP0503A**

**Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2022 - 30.09.2024**

## **I. Kurzbericht**

### **I.1. Aufgabenstellung**

Eine der bedeutendsten Verbesserungen von Festkörperbatterien (SSB) der vierten Generation im Vergleich zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien (LIBs, Gen. 2 und Gen. 3) liegt in der Nutzung von metallischem Lithium als Anode. Allerdings neigt Lithium dazu, während des Lade- und Entladevorgangs Dendriten zu bilden, was letztendlich zu einem Kurzschluss führen kann. Dieses Problem ist besonders kritisch in Kombination mit flüssigen organischen Elektrolyten, da diese entflammbar sind und somit ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen.

SSBs können viele der mit flüssigen organischen Elektrolyten verbundenen Herausforderungen entschärfen. Dennoch bleibt das Dendritenwachstum auch bei der Verwendung von Festelektrolyten eine Problematik. Zudem ist der Einsatz von Lithium-Metall-Folien in SSBs aus produktionstechnischer Sicht schwierig, da ihre Verarbeitung eine Umgebung mit inerter Atmosphäre erfordert, was die industrielle Umsetzung erschweren könnte. Das Ziel von AFreeSSB war daher die Entwicklung anodenfreier SSBs ohne Lithiumüberschuss, welche die Vorteile von Li-Metall-Anoden bringen, jedoch einen deutlich vereinfachten Herstellungsprozess erlauben, da die hergestellten Zellen zunächst kein Anodenmaterial enthalten. Während in Dünnschicht-Zellen derartige Zellen bereits gezeigt werden konnten, haben diese Zellen sehr niedrige Kapazitäten. Daher sollte ein in Dünnschichtsystemen validiertes Konzept auf Bulk-Zellen mit Kapazitäten >2.0 mAh übertragen werden um hohe Energiedichten und lange Lebensdauern zu ermöglichen.

Die entwickelten SSBs werden in einer Betriebsumgebung wie eigenständigen Überwachungssystemen für das Internet der Dinge (IoT) validiert.

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

Bei Projektbeginn befanden sich die Zellen mit Bulk-Kathoden sowie Dünnschichtzellen in einem frühen Technologischen Stadium, mit ersten Modellzellen und überwiegend Forschung an neuen Materialien und Zellkonzepten im Labor- oder Technikums Maßstab. Eine Zusammenführung der technologischen Ansätze der Bulk-Zellfertigung und Dünnschicht-Applikation war nicht etabliert und die notwendigen Produktionsprozesse, Charakterisierungs-methoden und Zellkonzepte nicht oder nur sehr eingeschränkt etabliert. Daher ist die Generierung des spezifischen Wissens für die erfolgreiche Industrialisierung von Festkörperzellen von größter Bedeutung für die Forschungsstrategien zur Entwicklung wettbewerbsfähiger Festkörperzellen und der dafür benötigten Prozessinnovation.

### **I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das Projekt wurde im Rahmen des EU-Calls „M-ERA.Net“ beantragt, konnte ohne Verzögerung starten und blieb im Zeit- und Kostenplan. Der geplante Material- und Komponentenaustausch mit den Partnern EMPA und IREC verlief problemlos. Die Übertragung der Dünnschicht-Separatoren auf bulk Elektroden war schwieriger als erwartet, vom EMPA erhaltene beschichtete Kathoden konnten nicht erfolgreich in Vollzellen überführt werden. Alternative Zellen mit einer Polymerseparator Schicht wurden hergestellt und an die Partner AEInnova und Fluxim geliefert. Trotz der Anpassungen konnte das Projekt entsprechend der ursprünglichen Zeit- und Kostenplanung erfolgreich durchgeführt werden. Es konnten umfangreiche neue Erkenntnisse gewonnen werden, welche die Verwertung im Rahmen des fortgeführten Verwertungsplanes ermöglichen.

### **I.4. Wesentliche Ergebnisse**

- Die Bulk-Kathoden für die anschließende Beschichtung wurden entsprechend der neuartigen Anforderungen für die Aufbringung von Dünnschicht-Separatoren charakterisiert und die Rauigkeit minimiert.
- Basierend auf den Ergebnissen der Partner wurden neue Analysemethoden entwickelt und implementiert um die Eignung der Oberfläche für die anschließende Aufbringung von Dünnschicht-Separatoren festzustellen.
- Die neue Analysemethode erlaubt ein schnelles, zerstörungsfreies Testen von Oberflächen mit extrem hohen Probendurchsatz.
- Basierend auf den neuen Erkenntnissen wurden die Bulk-Kathoden optimiert.
- Es wurden über 80 Kathoden für die Beschichtung an die Projektpartner geliefert.
- Ein alternatives Zellkonzept wurde entwickelt um die Validierung in betrieblicher Umgebung zu ermöglichen. Dabei konnten die relevanten Kernparameter für den Anwendungsfall ermittelt werden.

### **I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

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

Besonders folgende Schwerpunkte wurden mit den Partnern bearbeitet:

- IREC – Beschichtung mit LATP Dünnschichten
- EMPA – Beschichtung mit LLZO Dünnschichten
- FLUXIM – Lieferung von alternativen Zellen für die Validierung
- AEInnova – Ermittlung der relevanten Betriebsdaten

## **II. Eingehende Darstellung**

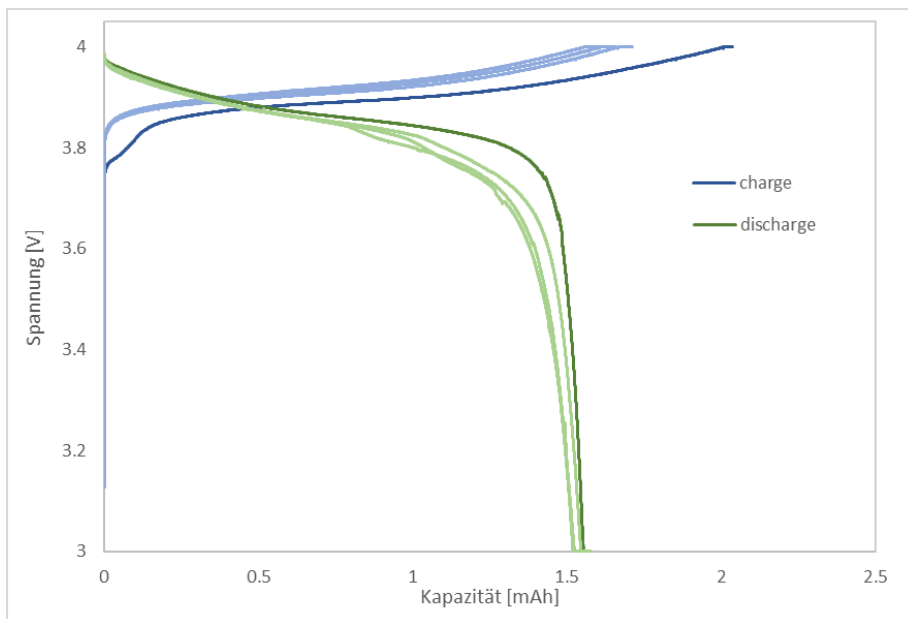
### **II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse**

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

#### **AP2: Bulk-System**

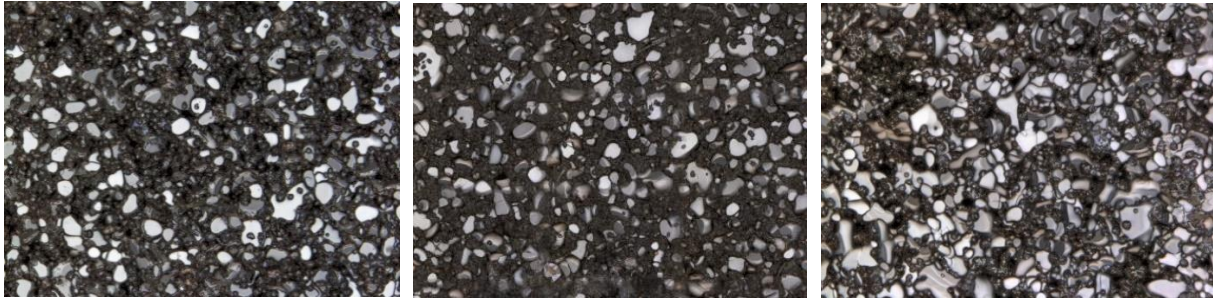
##### **UAP 2.1 Optimierung von Bulk-Kathoden**

Im Rahmen des Projekts AFreeSSB wurden die etablierten Kathoden, welche am FZJ hergestellt werden, weiterentwickelt und für die Beschichtung mit Dünnschichtelektroden optimiert. Hier konnte durch Anpassung des Folienguß-Prozesses die Rauigkeit der Kathodenoberfläche reproduzierbar zwischen  $2\mu\text{m}$  und  $5\mu\text{m}$  eingestellt werden. Durch zusätzliche Optimierung des Sinterprozesses und Einsatz neuartiger Sinterbetten konnte die Flachheit der Proben nach dem Sintern ebenfalls reduziert werden und liegt reproduzierbar in einem geeigneten Bereich für die nachfolgende Beschichtung.



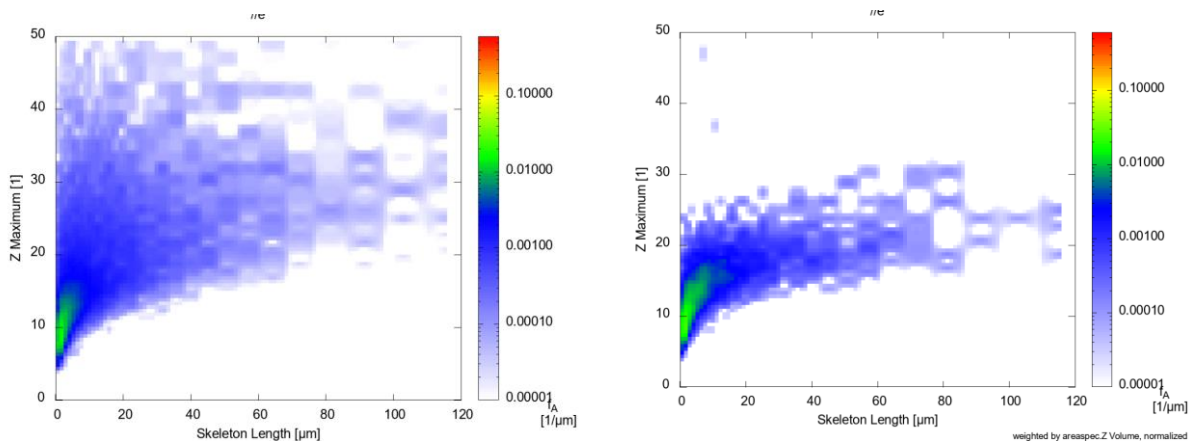
**Abbildung 1: Lade- und Entladekurven der Modellzelle mit Laderate C/100**

Um eine Vollzellkapazität von  $>2\text{mAh}$  erreichen zu können, muss die Mischkathode mindestens eine Flächenbeladung von  $12\text{mg}/\text{cm}^2$  aufweisen. Gleichzeitig ist die Dicke der Mischkathode durch die elektrische und ionische Leitfähigkeit von LLZO und LCO beschränkt. Durch die Anpassung des Gussprozesses konnte die Flächenbeladung reproduzierbar so eingestellt werden, dass die erhaltenen Vollzellen eine theoretische Kapazität von  $>2\text{mAh}$  erreichen können. Referenzmessungen in polymerkeramischen Vollzellen zeigen eine Entlade-Kapazität von  $1,57\text{mAh}$  im ersten Zyklus. Nach dem Formierungszyklus zeigen die Proben eine Coulomb'sche Effizienz von 95%.



**Abbildung 2: SEM-Aufnahme der separatornahen Seite der Bulk-Kathoden links: 66 Vol% LLZO; Mitte: 83 Vol% LLZO in dünner Lage; rechts: 83 Vol% in dicker Lage**

Aus Rückmeldung der nachgestellten Arbeitspakete wurde die Optimierung der Kathodenoberfläche für eine bessere Beständigkeit gegen Punktdefekte der dünnen Separatorschicht in die Optimierung der Kathoden aufgenommen. Hierfür wurde die Separatornahe Seite mit höheren LLZO-Anteilen ausgeführt. Untersuchungen der Oberfläche ergaben, dass kein linearer Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Kathodenschicht und der Oberfläche besteht. Vielmehr hängt die Oberflächenzusammensetzung durch die stark unterschiedliche Geometrie der eingesetzten Partikel von LLZO und LCO von weiteren Faktoren wie der Viskosität des Schlickers, der Geschwindigkeit des Rakels beim Guss und der Trocknungsgeschwindigkeit ab. Hier konnte, unter Beibehaltung der elektrochemischen Eigenschaften, die Beladung der Oberfläche mit LLZO auf 40Vol% gesteigert werden.



**Abbildung 3: Fingerprinting der Beschichtbarkeit links: Probe mit dünner Zwischenlage; rechts: Probe mit dicker Zwischenlage**

Zusätzlich wurde eine Methode zur Evaluierung von Probenoberflächen bezüglich ihrer Beschichtbarkeit entwickelt. Hierfür werden 3D Aufnahmen der Probenoberfläche angefertigt. Durch eine mathematische Kantenfindung werden die einzelnen Partikel erfasst. Die Kantenhöhe wurde dabei angelehnt an die maximale Distanz, welche durch den Beschichtungsprozess überbrückt werden kann auf 2µm festgelegt. Mittels Sobel-Operator wird die Steilheit der Kanten evaluiert. Anschließend werden alle gefundenen Objekte nach Größe und Steilheit klassifiziert in einer Grafik aufgetragen, wobei die Häufigkeit farblich hervorgehoben wird. Die so erhaltenen Graphen dienen als Fingerabdruck der bulk-

Kathoden und ermöglichen eine Evaluierung zukünftiger Proben ohne eine Vielzahl an Beschichtungstests, sobald erste erfolgreiche Schichten etabliert wurden. Das Verfahren wurde bisher auf die Kathoden mit Zwischenschicht angewendet und zeigt eine deutliche Verringerung sehr steiler Defekte durch die Optimierung der Zwischenschicht und Erhöhung der Oberflächenbesetzung mit LLZO.

### UAP 2.3: Bulk-Zellen mit hoher Energiedichte

Aufgrund der in AP2.1 identifizierten Problematiken, welche im Laufe des Projekts identifiziert werden konnte, war eine defektfreie Beschichtung mit Dünnschicht-Separatoren durch die Projektpartner nicht erfolgreich. Um die nachfolgenden APs dennoch zu ermöglichen, wurde ein alternatives Zellkonzept entwickelt und mit den Industriepartnern evaluiert. Hierfür wurden die in AP2.1 optimierten Kathoden mit einer Polymerlage versehen und mit einem keramischen LLZO-Separator versehen. Dieser ermöglicht die Einbindung einer Lithium-Metall Anode.

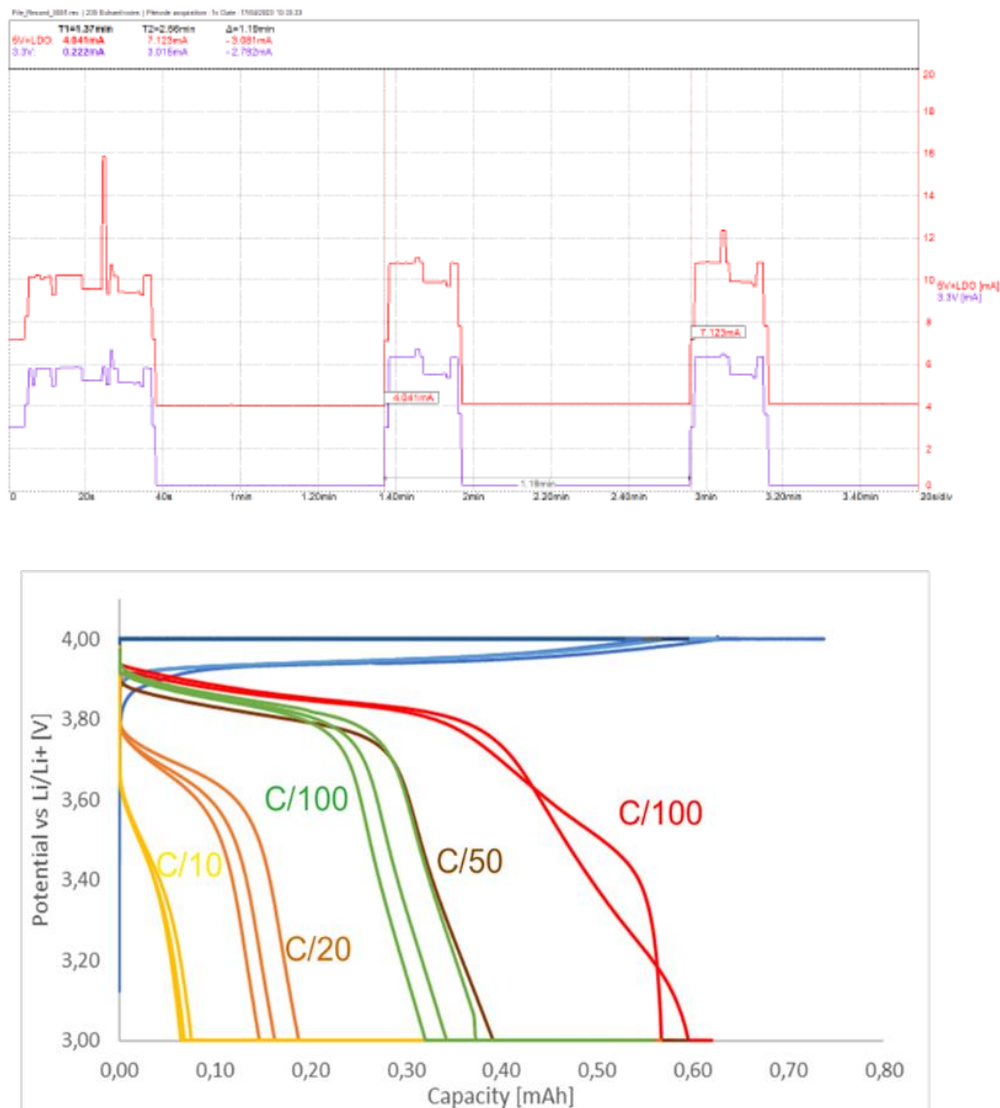
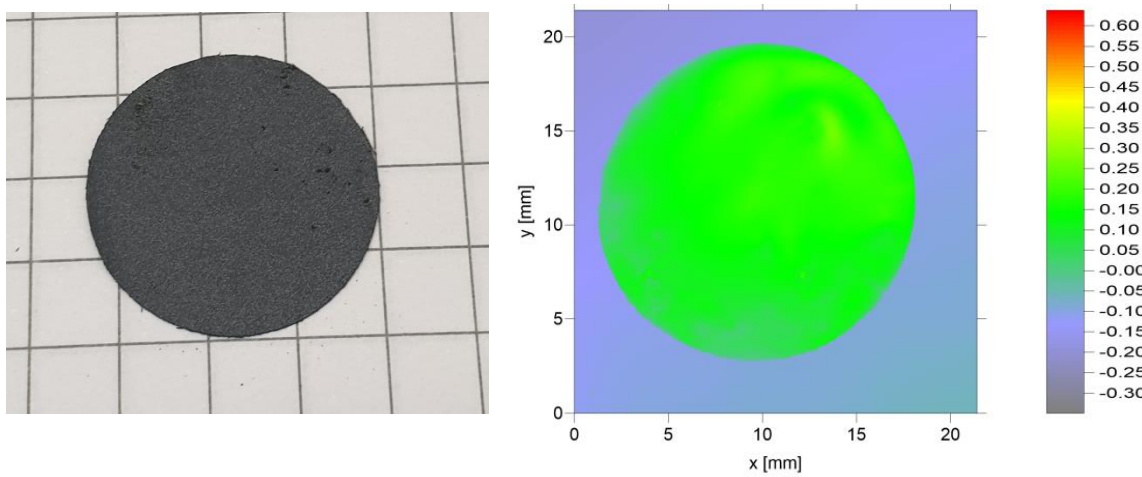


Abbildung 4 oben: Lastzyklus der Industriepartner; unten: Lastantwort der Laborzelle

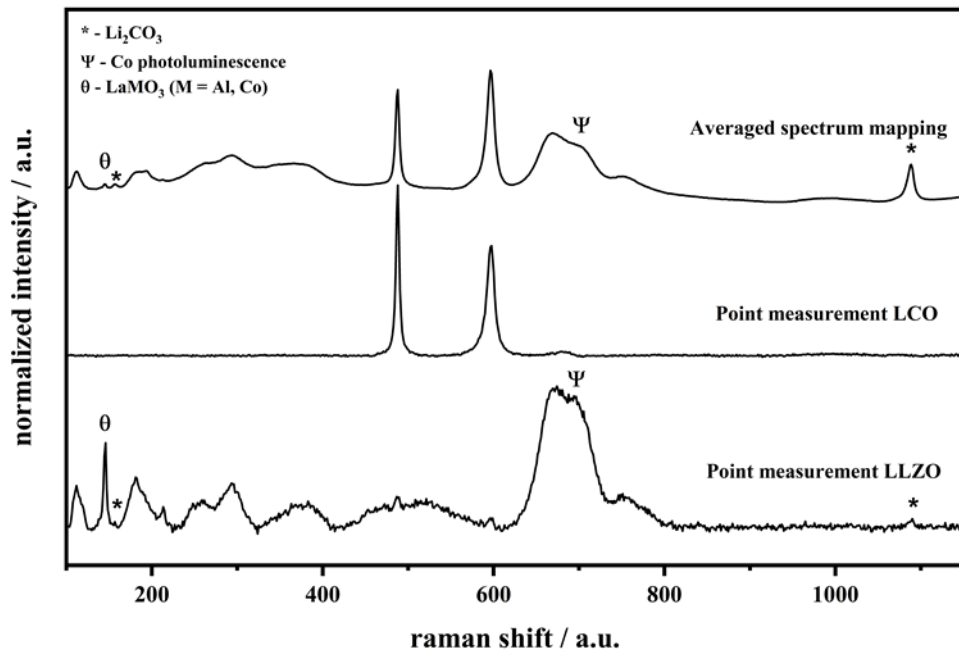
Basierend auf dem Lastzyklus der Industriepartner konnten an einer Einzelzelle die notwendigen KPIs für einen anwendungsrelevanten Stack festgelegt werden. Während für den lastfreien Fall bereits 10 Zellen im Labormaßstab ausreichen um die Bedürfnisse des geplanten Anwendungsgeräts zu erfüllen, müssen für die Leistungspeaks mindestens 164 Zellen im Labormaßstab parallel geschaltet werden. Da die Herstellung einer solch hohen Anzahl an Laborzellen als nicht zielführend betrachtet werden muss, wurde das Up-scaling der Probengeometrie angestrebt. Durch Weiterentwicklung des Sinterprozesses konnte eine Vervierfachung der Batteriefäche erreicht werden.



**Abbildung 5: Bulk-Kathoden mit 17mm Durchmesser**

### UAP 3.2: Ionenstrahl Analyse

Aufgrund der in AP2.1 identifizierten Problematiken, welche im Laufe des Projekts identifiziert werden konnte, war eine defektfreie Beschichtung mit Dünnschicht-Separatoren durch die Projektpartner nicht erfolgreich. Deshalb wurden Ionenstrahl und Raman Untersuchungen an den alternativ entwickelten Zellen durchgeführt. Dabei konnten durch Raman-Analyse geringe Anteile  $\text{LaCoO}_3$  als Nebenphase identifiziert werden, welche in den Standard-Analysen wie XRD unterhalb der Messgrenze liegen und deshalb nicht detektiert werden. Aus diesen Erkenntnissen konnten erfolgreich neue Qualitätssicherungs-Standards für die Material-Synthese und Komponenten-Herstellung abgeleitet werden.



**Abbildung 6: Raman Analyse der Bulk-Kathoden**

Ionenstrahl-Analyse wurde an frisch präparierten und zyklerten Proben des gleichen Batches durchgeführt. Während die chemische Zusammensetzung der gemessenen Proben eine sehr gute Übereinstimmung mit den Erwartungswerten ergab, konnte bei gleichem Ladungszustand kein wissenschaftlich signifikanter Unterschied der chemischen Zusammensetzung zwischen den Proben festgestellt werden. Daraus lässt sich ableiten, dass die elektrochemische Degradation, welche bei hohen Zyklenzahlen an allen Hybridzellen beobachtet werden kann, nicht durch Verlust von Elementen oder durch die Bildung messbar dicker Lagen von Sekundärphasen begleitet wird.

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

Die erfolgreiche Beschichtung von bulk-Kathoden mit Dünnschicht-Separatoren von anderen Forschungseinrichtungen oder Firmen ist uns nicht bekannt geworden.

## II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Wesentliche Erkenntnisse zur Degradation von Kathoden und Qualitätskontrolle bei der Kathodenherstellung wurden durch das Projekt gewonnen und zwei Veröffentlichung in Fachzeitschriften ist geplant.

- 1) "Performance degradation and recovery of garnet-based all-solid-state batteries made via tape casting" M. Rosen et al. submission planned in May 2025
- 2) "Ga-substituted LLZO: application as high performance catholyte in oxide-based all-solid-state batteries" C. Schwab, M. Rosen et al. submission planned in May 2025

### Konferenzbeiträge:

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

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	Melanie Rosen, Dina Fattakhova-Rohlfing, Martin Finsterbusch, Olivier Guillon	New Advances in LLZO Full-Cell Processing	Eingeladener Vortrag	MatSUS Spring 25	März 2025