Öffentlicher Schlussbericht für die
Technische Informationsbibliothek (TIB)
zum Vorhaben

Solid State Battery Safety Testing
SolidSafe
(03XP0468C)

Kurzbezeichnung des Vorhabens	SolidSafe
Förderkennzeichen	03XP0468C
Zuwendungsempfänger	Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut, AG Prof. Janek 35392 Gießen Tel.: 0641 99 34501
Projektleiter	Prof. Dr. Dr. h. c. Jürgen Janek juergen.janek@pc.jlug.de
Laufzeit des Vorhabens	01.01.2022 - 31.10.2023

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des
Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF)
aus dem Sondervermögen „Energie- und Klimafonds“
gefördert und vom Projektträger Jülich betreut.

Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.

Abschlussbericht im BMBF-Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“

Kurzbezeichnung des Vorhabens SolidSafe – Solid State Battery Safety Testing	
Zuwendungsempfänger: Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut; AG Prof. Janek	**Förderkennzeichen** 03XP0468C
Projektleiter Prof. Dr. Dr. Jürgen Janek juergen.janek@phys.chemie.uni-giessen.de	

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Im Rahmen des Teilvorhabens an der JLU wurden die Auswirkungen von Sicherheitstests auf die Eigenschaften von Materialien und Zellkomponenten für Thiophosphat-basierte SSB untersucht. Für die Herstellung von Zellkomponenten und Vollzellen wurden kommerzielle Materialien (Festelektrolyt, Aktivmaterialien) verwendet. Im ersten Jahr sollten SSBs hauptsächlich im Knopfzell-Format hergestellt, angepasst und optimiert werden. Diese Zellen dienen der Anpassung der Charakterisierungsmethoden an die zu erwartende Beschaffenheit der Materialien und Zellkomponenten vor und nach Zell- und Sicherheitstests. Die unbehandelten Materialien sowie die daraus hergestellten Zellkomponenten wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung (ToF-SIMS, XPS und EDX), ihrer Mikrostruktur (SEM und FIB-SEM-Tomographie) sowie ihrer Ladungstransport- und elektrochemischen Eigenschaften (Impedanzspektroskopie, Zellzyklen, Ratentest) charakterisiert. Die aus dieser Charakterisierung gewonnenen Ergebnisse wurden für Simulationen in WP 4 zur Verfügung gestellt. Ab dem 2. Projektjahr wurden Knopfzellen oder Pouch-Zellen (~9-25 cm^2) für den Transport zu Projektpartnern vorbereitet, um Sicherheitstests durchzuführen. In enger Zusammenarbeit mit den Projektpartnern wurden die versendeten Zellen in bestimmten Eigenschaften variiert (z. B. Ladezustand (SoC) und Lithiumgehalt). Die Zellen und Zellkomponenten wurden nach den Sicherheitstests mit den oben genannten Methoden charakterisiert, um Einblicke in den Ausfallmechanismus zu gewinnen. Die Arbeitsziele lassen sich wie folgt zusammenfassen: In Abstimmung mit WP 4 wurden die für die Simulationen benötigten und experimentell zugänglichen Größen definiert (Ziel 1). Basierend auf dieser Definition schuf die Charakterisierung in diesem Teilvorhaben die experimentellen Grundlagen, Daten und Informationen für die Simulationen in WP 4 (Ziel 2). Hierzu wurden Knopf- und/oder Pouchzellen an Projektpartner zur Durchführung von Sicherheitstests versendet (Ziel 3) und Zellen, die einen derartigen Sicherheitstest durchlaufen haben, umfassend charakterisiert. Dies ermöglichte die Schaffung der Grundlage zur Validierung der Simulationsergebnisse (Ziel 4) und lieferte sehr aufschlussreiche Informationen zum Ausfallmechanismus der Zellen. Basierend hierauf wurden gemeinsam mit den Projektpartnern erste Strategien zur Optimierung von Festkörperbatterien hinsichtlich Sicherheit entwickelt (Ziel 5).

2. Voraussetzungen

Die AG Janek besitzt langjährige Erfahrung in der physikochemischen Charakterisierung von Festelektrolyten und Feststoffbatterien. Die Ausstattung umfasst spektroskopische (XPS, Raman-Mikroskopie), spektrometrischen (ToF-SIMS), mikroskopischen (SEM) und Beugungsmethoden (operando XRD). Daneben bestehen Möglichkeiten zur elektrochemischen Zellzyklisierung bei unterschiedlichen Betriebsparametern (Druck, Temperatur). Die Ausstattung erlaubt damit die Untersuchung grundlegender Degradationsphänomene, welche hinsichtlich von Stabilitäts- sowie Sicherheitsaspekten hoch relevant sind.

3. Planung und Ablauf

Der Schwerpunkt der Arbeit an der JLU lag in der Entwicklung und Charakterisierung von Feststoffbatterien in Pouchzellkonfiguration. In Unterarbeitspaket 1.1 wurden daher zunächst Verfahren zur Fertigung von Separator- sowie Kompositkathodenbögen (sheets) entwickelt. Weiterhin wurden Methoden zur Assemblierung der Einzelkomponenten zu Vollzellen untersucht. In Unterarbeitspaket 1.2 wurde die Leistungsfähigkeit der Pouchzellen im Anschluss eingehend getestet. Basierend auf den Zyklentests wurden Degradationsphänomene elektrochemisch und mittels bildgebender Verfahren bewertet.

Die Einteilung der Arbeitspakete war wie folgt:

AP	Arbeitspaket	Projektdauer				
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
1	Herstellung von Festelektrolyten/Festkörperbatterien und Analyse					
1.1	Zellfertigung und Optimierung					
1.2	Material- und Zellcharakterisierung					

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Vorteile von sulfidischen Festelektrolyten in Bezug auf die Fertigung von Kompositkathoden und dünner Separatoren sind bekannt. Gleichzeitig führt aber die geringe (elektro-)chemische Stabilität des Festelektrolyten zu Degradationsphänomenen, welche durch analytische Methoden wie ToF-SIMS und XPS aufgeklärt werden konnten. Weiterhin beeinflussen mechanische Degradation und Ladungstransportlimitierungen die Leistungsfähigkeit der Zellen. Ein Einfluss von Sicherheitstests auf alle diese Eigenschaften kann angenommen werden, womit die Methoden zur Bewertung der Sicherheit von Feststoffbatterien besonders geeignet sind.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes wurden Feststoffbatterien in Pouchkonfiguration gefertigt und charakterisiert. Die Zellen wurden für weiterführende Untersuchungen an die Projektpartner des Fraunhofer Instituts für Chemische Technologie (ICT) sowie die japanischen Projektpartner der Universität Kyoto versendet.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

UAP 1.1: Zellfertigung und Optimierung

Fertigung von Festelektrolytseparatorsheets

Die Fertigung hochwertiger Festelektrolytseparatoren erfordert die Verwendung eines Lösungsmittels, welches einen minimalen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit des sulfidischen Festelektrolyten (FE) bewirkt. Durch verschiedene Studien konnte gezeigt werden, dass Xylol diese Anforderungen erfüllt.[1] Dennoch muss berücksichtigt werden, dass die Verwendung von nasschemischen Verfahren zu einer Reduktion der ionischen Leitfähigkeit führen kann.

Für die Herstellung des Separators wurde zunächst ein polymerer Binder (Polyisobuten, BASF) in Xylol gelöst, um eine homogene Binderlösung zu erhalten. Zur Herstellung der *Slurry* wurde das FE-Pulver (Li_6PS_5Cl, NEI Corporation) mit einem definierten Massenverhältnis von 95 Gew.-% hinzugegeben und unter Verwendung eines Speedmixers gründlich vermischt. Die resultierende Suspension wurde dann mittels eines Rakels auf eine silikonisierte Polypropylen-Folie aufgetragen und getrocknet. Die Dicke der Festelektrolytschicht konnte durch Anpassung der Spaltweite des Rakels kontrolliert werden, wobei eine minimale Schichtdicke von 30 µm erreicht werden konnte. Eine weitere Reduktion der Schichtdicke stellt eine Herausforderung dar und kann zu Problemen wie der Bildung von Löchern führen. Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass insbesondere große FE-Partikel eine große Schwierigkeit bei der weiteren Reduzierung der Schichtdicke darstellen. Für das im Projekt eingesetzte I nasschemische Verfahren zur Fertigung des FE-Separators muss die Kompatibilität zwischen FE und Lösungsmittel berücksichtigt werden. Im Gegensatz dazu bieten Verfahren auf Basis der Trockenbeschichtung Vorteile, da dadurch eine Verringerung der ionischen Leitfähigkeit, wie sie durch das Lösungsmittel verursacht werden kann, vermieden wird.[2] Zudem erlauben diese Verfahren Energieeinsparungen. Die Reduktion der Schichtdicke erweist sich hierbei allerdings als schwieriger. Die Entwicklung und Optimierung von Trockenbeschichtungsverfahren können aber ein Schwerpunkt zukünftiger Studien sein.

Fertigung von Kompositkathodensheets

Im Vergleich zur Fertigung von FE-Separatoren ist die Fertigung von Kompositkathodensheets komplexer. Insbesondere muss dabei auf ein ausgewogenes Verhältnis von elektronischer und ionischer Teilleitfähigkeit geachtet werden.[3] Im Vergleich zum Separator muss daher neben dem Kathodenaktivmaterial (KAM) auch die Zugabe von elektronischen Leitadditiven berücksichtigt werde.

Ausgehend von experimentellen Untersuchungen in der AG Janek wurde ein Massenverhältnis von KAM zu FE von 7:3 gewählt, um sowohl eine ausreichende elektronische als auch ionische Teilleitfähigkeit zu erreichen. Als elektronisches Leitadditiv wurden Kohlenstofffasern (VGCF, vapor grown carbon fibres) zugegeben. Wie auch im Falle des Separators wurde Polyisobuten als Binder verwendet, wobei hier ein Anteil von 3 Gew.-% gewählt wurde. Anschließend wurde die Kathodenschicht auf eine kohlenstoff-beschichtete Aluminiumfolie aufgerakelt und im Vakuum bei 60 °C getrocknet.

Während für konventionelle Lithiumionenbatterien mit flüssigem Elektrolyten eine poröse Elektrodenstruktur erforderlich ist, um das Eindringen des Elektrolyten zu ermöglichen, ist die

Ionenleitung in Kompositkathoden für Feststoffbatterien durch den FE ermöglicht. Zur Reduktion der Porosität ist daher eine möglichst vollständige Verdichtung des Komposits notwendig. Aus diesem Grund wurde das Kathodensheet vor der eigentlichen Assemblierung der Zelle isostatisch mit 300 MPa verdichtet. Abbildung 2 zeigt den Querschnitt eines Kathodensheets. Trotz der Verdichtung ist vor allem zwischen KAM-Partikeln eine hohe Porosität vorhanden. Weiterhin sind einige große FE-Partikel innerhalb der Schicht deutlich erkennbar. Die großen Partikel bedingen eine höhere Porosität und verhindern eine homogene Mikrostruktur, was zu einer verringerten ionischen Teilleitfähigkeit sowie elektrochemisch aktiven Oberfläche führt. Ein mögliche Optimierungsstrategie besteht daher in der Verringerung der FE-Partikelgröße, welche durch ein vorhergehendes Mahlen des Ausgangsmaterials erreicht werden kann.

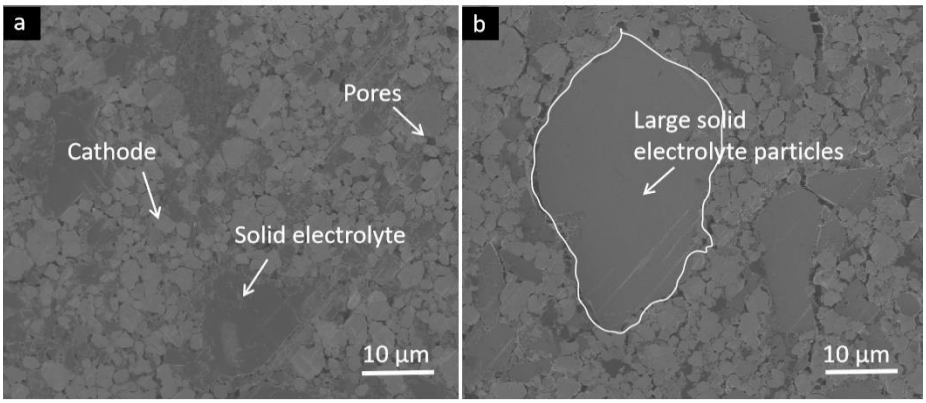

Abbildung 1: REM-Querschnittsbild eines Kompositkathodensheets.

Weiterhin weist das Kathodenkomposit zahlreiche Poren auf, welche elektronische und ionische Transportpfade blockieren können und damit die Leistungsfähigkeit der Zelle verringern. Wie auch im Falle des Separators kann zudem die Prozessierung unter Verwendung eines Lösungsmittels zu einer Verringerung der ionischen Leitfähigkeit und damit zu einer weiteren Reduktion der Leistungsfähigkeit führen. Entsprechend bietet die Trockenbeschichtung auch bei der Fertigung von Kathodensheets große Vorteile. Insbesondere auch, da sie bei gleichbleibender mechanischer Stabilität eine signifikante Verringerung des Bindergehalts ermöglicht.[2]

Aufbau von Pouchzellen aus den Einzelkomponenten

Für die Assemblierung von Vollzellen im Pouchformat wurden runde Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm oder quadratische Scheiben mit einer Breite von 25 mm aus den hergestellten Kathodensheets ausgestanzt. Eine In/$(InLi)_x$-Legierung mit identischen Dimensionen diente als Anode mit einem stabilen Potential. Um die Bildung von Kurzschlüssen zu reduzieren, wurde der Separator mit einer etwas vergrößerten Breite eingesetzt. Da in Festkörperbatterien kein flüssiger Elektrolyt vorhanden ist, müssen die einzelnen Komponenten fest verpresst werden, um Poren und Grenzflächenwiderstände zu minimieren. Dazu wurde zunächst versucht, die Komponenten mittels uniaxialem Pressen zu fügen (siehe Abbildung 2a). Während niedrige Drücke jedoch hohe Grenzflächenwiderstände zur Folge hatten, traten bei hohen Drücken Kurzschlüsse auf, so dass die Zellen nicht zyklisiert werden konnten. Eine umfassende Analyse zeigte, dass das uniaxiale Pressen zu Rissbildung innerhalb des Separators führt und damit das Auftreten von Kurzschlüssen verursacht.

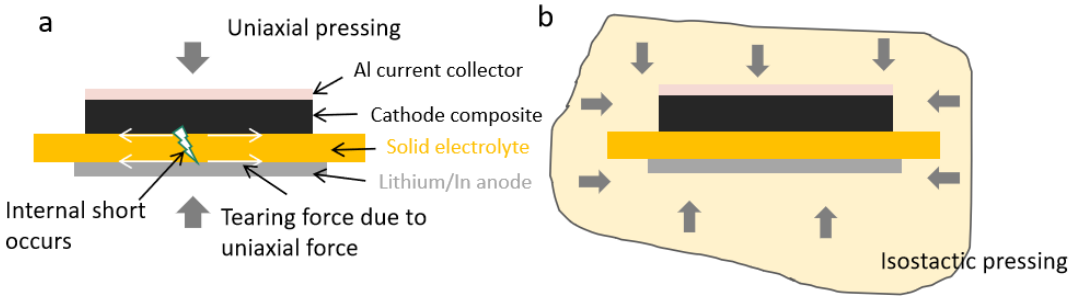

Abbildung 2: Vergleich der zwei Methoden zum Verpressen der Einzelkomponenten. a) Schematische Darstellung einer gefügten Zelle, bei welcher unter uniaxialem Druck ein Kurzschluss auftritt. b) Beim Verpressen mittels isostatischen Drucks kann ein enger Kontakt zwischen Separator und Kathode erreicht werden und das Auftreten von Kurzschlüssen vermieden werden.

Die Rissbildung und damit die Bildung von Kurzschlüssen konnte durch Verpressen mittels isostatischem Druck verhindert werden. Zur Minimierung des Grenzflächenwiderstands wurde ein Druck von 200 MPa gewählt. Da dabei die Kraft in alle sechs Richtungen wirkt, entsteht keine Schubspannung zwischen den Schichten, wie in Abbildung 2b schematisch dargestellt. Folglich besitzt die Vollzelle einen sehr guten Kontakt an den Grenzflächen.

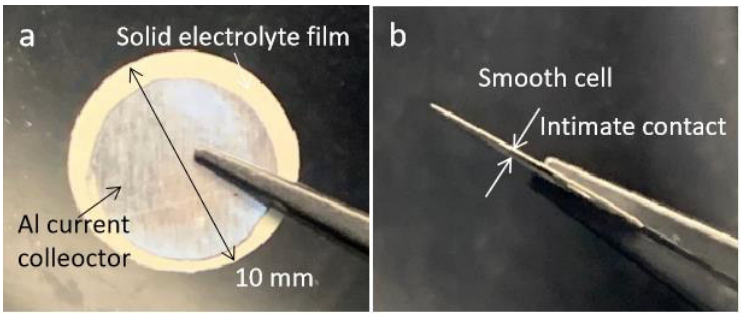

Abbildung 3: Draufsicht der Zelle nach dem isostatischen Pressen (a) und Seitenansicht der Zelle nach dem isostatischen Pressen (b).

Abbildung 3 zeigt die Zelle nach dem isostatischen Pressen. Der enge Kontakt zwischen den einzelnen Komponenten ist deutlich sichtbar. Zur genaueren Untersuchung der Schichtstruktur und Mikrostruktur der einzelnen Komponenten wurde ein Querschnitt einer Vollzelle mittels Ionenstrahlätzen präpariert (siehe Abbildung 4). Die Dicke der Kathode beträgt ca. 50 µm. Zwischen Kathode und Separator ist zudem ein sehr guter Kontakt erkennbar. Bei der Probenpräparation führt allerdings schon leichtes Biegen zu einem Kontaktverlust zwischen Al-Stromableiter und Kathode sowie Separator und Anode. Die Flexibilität der Zelle ist somit gering.

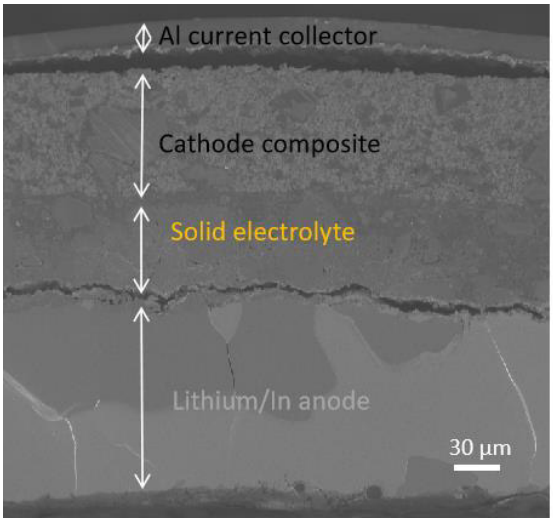

Abbildung 4: REM-Querschnittsbild der Vollzelle nach dem isostatischen Pressen.

Nach dem Fügen der Vollzellen wurden diese mittels Nickel-Tabs kontaktiert und in Pouchfolie eingeschweißt (siehe Abbildung 5). Im Rahmen von UAP 1.2 wurden diese daraufhin eingehend getestet und elektrochemisch charakterisiert. Zudem wurden die Pouchzellen and die Projektpartner des Fraunhofer ICT sowie der Universität Kyoto für Sicherheitstest übergeben.

Abbildung 5: Foto einer Vollzelle in Pouchkonfiguration mit einem Durchmesser von 1 cm (a) und mit den Abmessungen 2,5 cm · 2,5 cm (b).

UAP 1.2: Material- und Zellcharakterisierung

Elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Evaluierung der Reproduzierbarkeit

Mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) können Transportprozesse sowie Grenzflächenphänomene analysiert werden. Damit ist EIS eine geeignete Methode zur Bewertung der Reproduzierbarkeit des Herstellungsprozesses. Nyquist-Plots von vier Zellen sind in Abbildung 6 gezeigt. Für alle Zellen sind die Spektren sehr ähnlich, was auf vergleichbare Kontaktflächen zwischen den Einzelkomponenten sowie eine vergleichbare Mikrostruktur hindeutet. Die Reprozierbarkeit der Vollzellassemblierung ist somit sehr hoch.

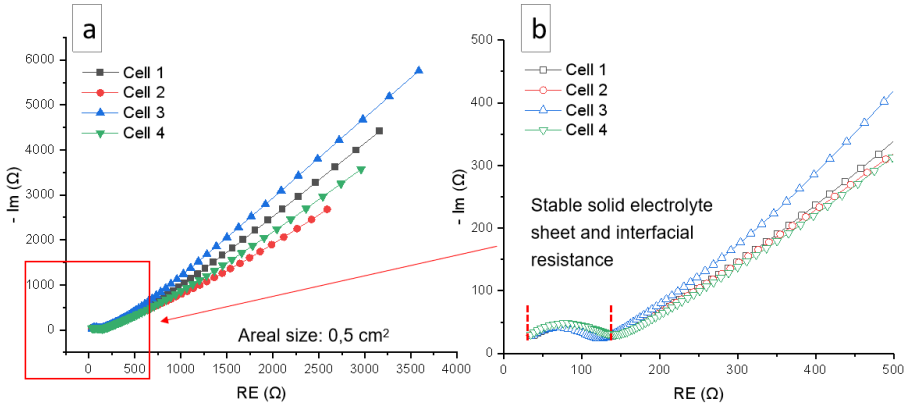

Abbildung 6: Nyquist-Plots von vier Vollzellen im Pouchformat.

Zyklentests der Pouchzellen

Zum Vergleich der erreichbaren spezifischen Kapazität der gefertigten Pouchzellen mit Presszellen, welche durch ein Verpressen der pulverförmigen Materialien hergestellt wurden, wurden die Zellen zunächst mit einem Strom von 0,1C geladen (siehe Abbildung 7). Die Pouchzelle erreicht eine spezifische Kapazität von ca. 180 mAh g_{CAM}^{-1} und liegt damit bei ca. 80 % der Kapazität der Presszelle, was sich durch ein höheres Überpotential in der Pouchzelle erklären lässt. Neben einer möglichen Reduktion der ionischen Leitfähigkeit durch den Lösungsmittel-basierten Prozess kann hierbei insbesondere der polymere Binder eine Ursache sein. Eine inhomogene Verteilung des Binders kann zur Blockierung von Leitungspfaden führen. Auch die Bedeckung von KAM- und FE-Partikeln mit einer dünnen Polymerschicht kann den Ladungstransport behindern. Insbesondere muss auch von einem entscheidenden Einfluss des Drucks ausgegangen werden. Die Verwendung von Presszellen erleichtert das Anlegen eines externen Drucks und führt vermutlich zu einer homogeneren Druckverteilung.

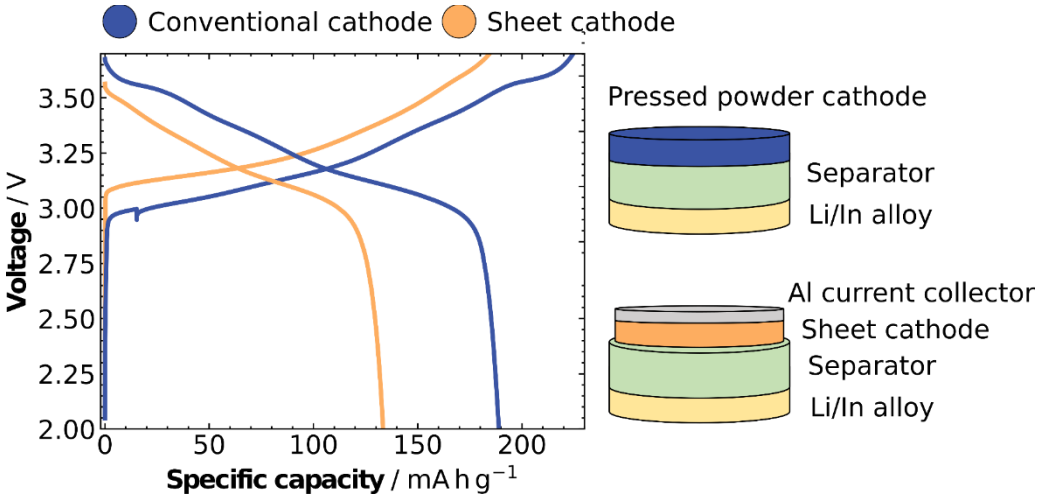

Abbildung 7: Vergleich der Lade- und Entladekurven der hergestellten Pouchzellen mit Presszellen, welche durch ein Verpressen der pulverförmigen Materialien hergestellt wurden.

Die Zellen wurden anschließend unter verschiedenen Betriebsbedingungen (Druck und Temperatur) eingehend getestet, um die entscheidenden Einflussfaktoren bestimmen zu können, durch welche die Kapazitätsverluste erklärt werden können. Diese Ergebnisse bilden damit

die Grundlage zur Weiterentwicklung und Optimierung von Hochleistungs-Feststoffbatterien. Für das Zyklisieren der Zellen wurde das im EProFest-Projekt entwickelte Protokoll verwendet. Dieses umfasst zunächst einen Formierungsschritt, an den dann ein Langzeit-Zyklentest mit einem Strom von 1C anschließt. Im Formierungsschritt wird die Zelle zunächst mit einem geringen Strom von 0,05C und dann 0,1C zyklisiert, welcher dann schrittweise auf 0,5C erhöht wird. Wie Abbildung 8 zu entnehmen ist, ist die Kapazität bei Raumtemperatur und ohne externen Druck sehr gering. Bei 0,05C kann lediglich eine Kapazität von etwa 90 mAh g_{CAM}^{-1} erreicht werden und damit weniger als die Hälfte der theoretischen Kapazität des KAM. Mit zunehmendem Strom nimmt die Kapazität weiter ab und bei 0,25C kann eine Kapazität von lediglich weniger als 20 mAh g_{CAM}^{-1} erzielt werden. Eine Optimierung des Messaufbaus und Identifizierung für die schlechte C-Raten-Fähigkeit ist daher notwendig.

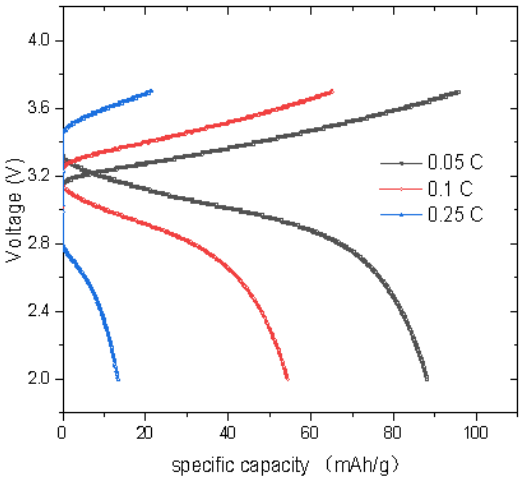

Abbildung 8: Lade- und Entladekurven der Pouchzellen bei unterschiedlichen C-Raten (bei Raumtemperatur und ohne externen Druck).

Die Ergebnisse bestätigen, dass in der Pouchzelle ein hohes Überpotential auftritt, welches mit steigender C-Rate erheblich zunimmt. Zur Erhöhung der elektronischen und ionischen Teilleitfähigkeiten und damit der Reduktion des Überpotentials kann die Temperatur erhöht werden.

Lade- und Entladekurven von Zelltests bei 60 °C sind in Abbildung 9 dargestellt. Im Vergleich zu Raumtemperatur kann eine verbesserte Leistungsfähigkeit festgestellt werden. Bei 0,05C nimmt die Kapazität von 90 mAh g_{CAM}^{-1} auf 150 mAh g_{CAM}^{-1} zu. Bei 0,1C können immer noch 120 mAh g_{CAM}^{-1} erreicht werden. Bei einer weiteren Zunahme der C-Rate nimmt die Kapazität jedoch rasch ab. Bei dem entwickelten Zellaufbau ist eine alleinige Erhöhung der Temperatur daher nicht ausreichend, um die Leistungsfähigkeit der Zelle effektiv zu verbessern. Das Anlegen eines externen Drucks ist somit notwendig.

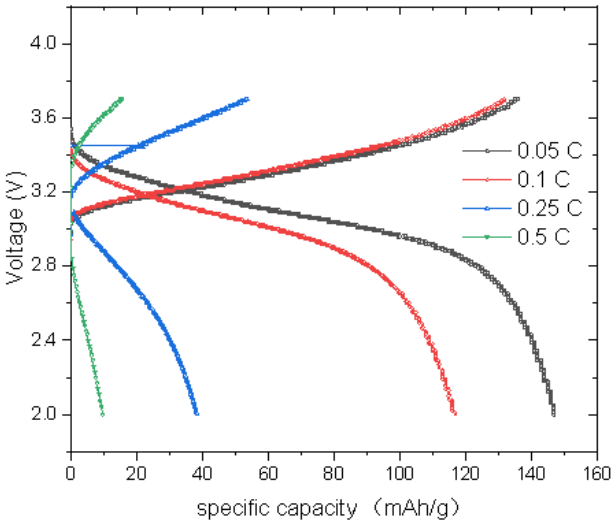

Abbildung 9: Lade- und Entladekurven der Pouchzellen bei unterschiedlichen C-Raten und einer Temperatur von 60 °C und ohne externen Druck.

Da in Feststoffbatterien kein flüssiger Elektrolyt vorhanden ist, erfolgt der Grenzflächenkontakt durch einen Kontakt zwischen zwei Feststoffen, wobei die Grenzflächenimpedanz eines solchen Kontakts oft sehr hoch ist. Ein fester Kontakt zwischen KAM und FE ist daher zentral und kann durch einen externen Druck erheblich verbessert werden. Zur Quantifizierung dieses Einflusses wurden Zyklentests bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Kapazität mit zunehmendem Druck signifikant ansteigt. Im Vergleich zur Temperatur ist der Einfluss des Drucks deutlich stärker. Durch eine Erhöhung auf 20 MPa kann die theoretische Kapazität des KAM nahezu erreicht werden, während der Kapazitätsverlust mit zunehmender Zyklenzahl weitgehend unabhängig vom Druck ist.

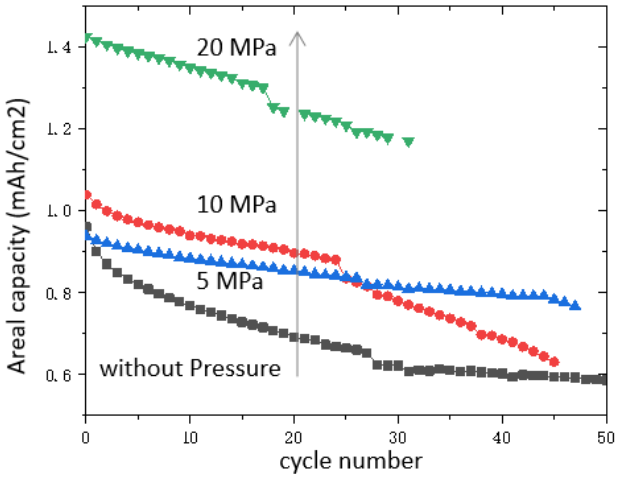

Abbildung 10: Entwicklung der Kapazität beim Langzeitzyklisieren mit 1C für unterschiedliche Drücke.

Untersuchung des Einflusses von Kontaktverlust auf die Kapazitätserhaltung

Aufgrund der Vielzahl von Einflussfaktoren, die den Kapazitätsverlust in Feststoffbatterien beeinflussen, wie eine erhöhte Impedanz oder der Verlust von elektrochemisch aktivem Material

aufgrund von Kontaktverlusten, ist es entscheidend, die Hauptfaktoren für den Kapazitätsverlust zu identifizieren. Dies ermöglicht eine gezielte Verbesserung der Zyklenstabilität. Zur Analyse des Kapazitätsverlusts wurde in der AG Janek eine Methode entwickelt, welche die Quantifizierung des Anteils an inaktivem KAM in der Kathode mittels Messung der Leerlaufspannung (open-circuit voltage, OCV) ermöglicht.[4] Damit können der Kapazitätsverlust aufgrund der Zunahme von inaktivem KAM und der Kapazitätsverlust aufgrund einer Zunahme der Impedanz entkoppelt werden. Dazu wird der OCV zwischen den Lade- und Entladevorgängen aufgezeichnet (siehe Abbildung 11). Der OCV ist eine Funktion der Lithiumkonzentration im KAM, sodass aus dem relaxiertem OCV vor und nach dem Lade- bzw. Entladevorgang die im KAM befindliche Lithiummenge ermittelt werden kann. Damit kann schließlich der Anteil an elektrochemisch aktivem KAM für jeden Zyklus quantifiziert werden.

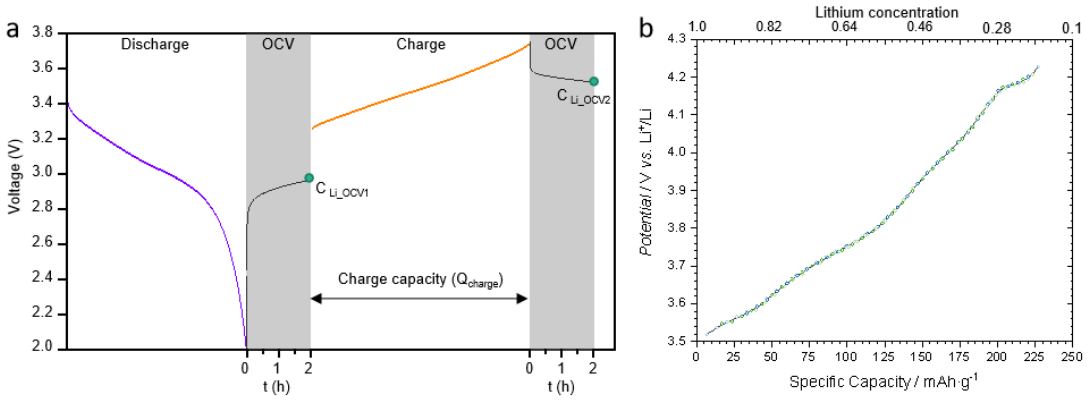

Abbildung 11: Testprotokoll zur Quantifizierung der durch den Kontaktverlust verursachten Kapazitätsabnahme.

Diese Methode wurde angewendet, um eine Zelle ohne externen Druck als auch mit einem Druck von 5 MPa zu untersuchen. Die Ergebnisse für die Zelle ohne externen Druck sind in Abbildung 12 dargestellt. Ohne externen Druck ist ein starker Kapazitätsverlust feststellbar. Nach etwa 50 Zyklen beträgt die Kapazität nur noch etwa 65 % des Ausgangswerts. Nahezu 50 % der gesamten Kapazitätsabnahme sind dabei durch den Kontaktverlust erklärbar, der sich damit als ein entscheidender Faktor erweist.

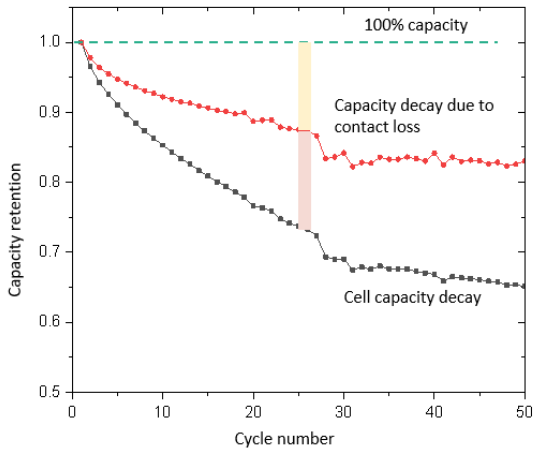

Abbildung 12: Gesamte Kapazitätsabnahme und entsprechende Kapazitätsabnahme durch Kontaktverlust, wenn kein Druck angelegt wird.

Ein Vergleich der Kapazitätsabnahme zweier Zellen, die ohne Druck und mit externem Druck zyklisiert wurden, ist in Abbildung 13 gezeigt. Die Kapazitätserhaltung ist höher bei der Zelle, die mit einem Druck von 5 MPa zyklisiert wurde. Nach 50 Zyklen liegt die Kapazität bei fast 85 % des Ausgangswerts und damit deutlich höher im Vergleich zur Zelle ohne externen Druck. Vergleicht man allerdings die Kapazitätsabnahme, welche durch den Kontaktverlust verursacht wird, ist kein signifikanter Unterschied feststellbar und liegt in beiden Fällen bei ca. 50 %.

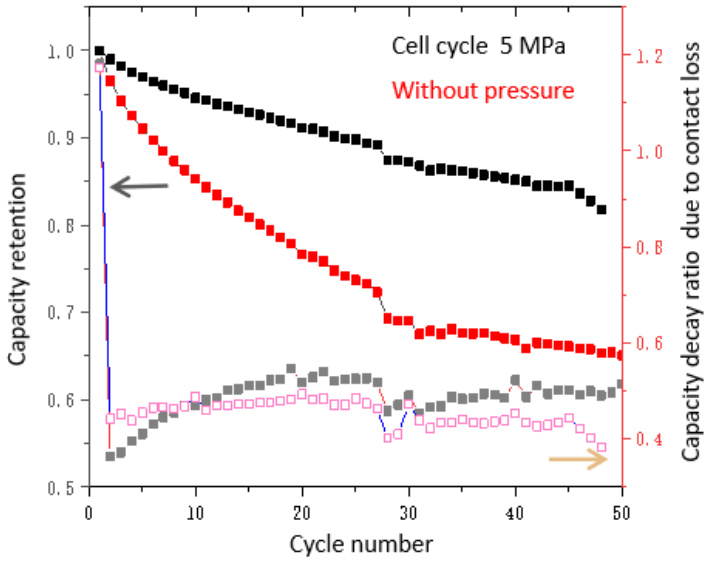

Abbildung 13: Vergleich der Kapazitätsabnahme sowie des Anteils der Kapazitätsabnahme aufgrund von Kontaktverlust an der gesamten Kapazitätsabnahme bei einem Druck von 5 MPa und ohne externen Druck.

Grenzflächenanalytik nach dem Zyklisieren

Zur genaueren Charakterisierung der mikrostrukturellen Veränderungen, welche durch das Zyklisieren induziert werden, wurden Querschnittaufnahmen einer Kathode nach dem Zyklisieren angefertigt. Innerhalb des KAM sind zahlreiche Risse erkennbar, welche die Diffusionslängen der Lithiumionen erhöhen, damit die Zugänglichkeit des gesamten KAM-Partikels für die Ionen erschweren und entsprechend zur Verringerung der Kapazität beitragen. Als Ursachen für die Kapazitätsabnahme in Feststoffbatterien konnten somit zwei wesentliche Faktoren identifiziert werden. Einerseits können Nebenreaktionen an Grenzflächen zu einer Erhöhung der Impedanz führen und damit ein erhöhtes Überpotential verursachen. Andererseits führt die Volumenänderung des Aktivmaterials zu Rissbildung innerhalb des KAM und Kontaktverlusten zwischen KAM und FE, was eine Abnahme des elektrochemisch aktiven KAM zur Folge hat.

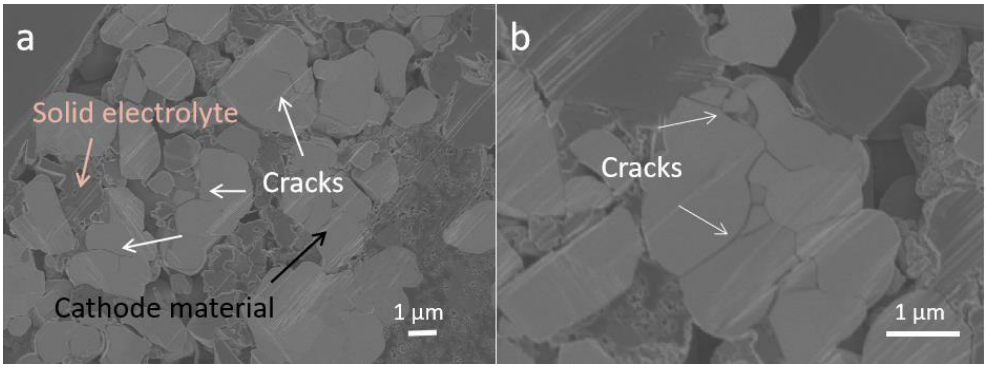

Abbildung 14: REM-Querschnittsbild der Kompositkathode nach 50 Zyklen mit einem Druck von 10 MPa.

2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Fertigung von großformatigen Zellen in Pouchkonfiguration ist für den Einsatz von Feststoffbatterien, beispielsweise als Traktionsbatterie im Automobilbereich, unerlässlich. Das Verständnis der Fertigungsprozesse der Einzelkomponenten sowie deren Assemblierung zu Vollzellen ist daher notwendig. Die Projektarbeit hat hierzu durch Untersuchungen auf grundlegender Ebene beigetragen.

3. Voraussichtlicher Nutzen der Arbeit/Verwertbarkeit

Die während dieses Forschungsprojekts erzielten Ergebnisse ermöglichten die Entwicklung von Feststoffbatterien in Pouchzellenkonfiguration. Die anschließende Charakterisierung auf Material- und Zellebene führte zum besseren Verständnis der maßgeblichen Faktoren, welche die Leistungsfähigkeit der Zelle beeinflussen. Basierend auf diesen Erkenntnissen konnten neue Optimierungsstrategien entwickelt werden (bspw. optimierte FE-Partikelgrößenverteilung), welche allerdings im Rahmen des Projekts nicht mehr realisiert werden konnte.

4. Veröffentlichungen

-

5. Literaturverzeichnis

[1] D. J. Lee, J. Jang, J.-P. Lee, J. Wu, Y.-T. Chen, J. Holoubek, K. Yu, S.-Y. Ham, Y. Jeon, T.-H. Kim et al. Physio-Electrochemically Durable Dry-Processed Solid-State Electrolyte Films for All-Solid-State Batteries, Adv Funct Materials (2023, DOI 10.1002/adfm.202301341.

[2] F. Hippauf, B. Schumm, S. Doerfler, H. Althues, S. Fujiki, T. Shiratsuchi, T. Tsuji-mura, Y. Aihara, S. Kaskel Overcoming binder limitations of sheet-type solid-state cathodes using a solvent-free dry-film approach, Energy Storage Materials (2019), 21, 390, DOI 10.1016/j.ensm.2019.05.033.

[3] P. Minnmann, L. Quillman, S. Burkhardt, F. H. Richter, J. Janek Editors' Choice—Quantifying the Impact of Charge Transport Bottlenecks in Composite Cathodes of All-Solid-State Batteries, J. Electrochem. Soc. (2021), 168, 40537, DOI 10.1149/1945-7111/abf8d7.

[4] G. Conforto, R. Ruess, D. Schröder, E. Trevisanello, R. Fantin, F. H. Richter, J. Janek Editors' Choice—Quantification of the Impact of Chemo-Mechanical Degradation on the Performance and Cycling Stability of NCM-Based Cathodes in Solid-State Li-Ion Batteries, J. Electrochem. Soc. (2021), 168, 70546, DOI 10.1149/1945-7111/ac13d2.

Gießen

Ort	Datum	Unterschrift