

# **Abschlussbericht**

## **zum Verbundprojekt**

### **Produktionstechnik für Festkörperbatterien mit Lithium-Metall-Anode**

**Kurztitel: ProFeLi**

Zuwendungsempfänger: Technische Universität München	Förderkennzeichen: 03XP0184I
Vorhabenbezeichnung: ProFeLi – Produktionstechnik für Festkörperbatterien mit Lithium-Metall-Anode	
Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2019 – 31.07.2022	
Projektleitung: Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Daub Prof. Dr.-Ing. Andreas Jossen	
Organisation: Technische Universität München, Deutschland; TUM School of Engineering and Design, Department of Mechanical Engineering, Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebswissenschaften, München, Deutschland  Technische Universität München, Deutschland; TUM School of Engineering and Design, Department of Energy and Process Engineering, Lehrstuhl für Elektrische Energiespeichertechnik, München, Deutschland	

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen von "Batteriematerialien für zukünftige elektromobile, stationäre und weitere industrierelevante Anwendungen (Batterie 2020)" innerhalb des Rahmenprogramms zur Förderung der Materialforschung "Vom Material zur Innovation" von der Bundesregierung gefördert und vom Projektträger Jülich betreut.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren und Autorinnen.

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung**

## Inhalt

I.	Kurzbericht .....	3
I.1.	Aufgabenstellung .....	3
I.2.	Ablauf des Vorhabens .....	3
I.3.	Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit im Projekt .....	4
II.	Eingehende Darstellung .....	5
II.1.	Ausführliche Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten .....	5
	Handhabung von Lithium-Metall-Folie .....	12
	Laserschneiden von Lithium-Metall-Folie .....	13
II.2.	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	23
II.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten .....	24
II.4.	Verwertbarkeit der Ergebnisse .....	24
II.5.	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen .....	25
II.6.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF und NKBF .....	26
III.	Erfolgskontrollbericht .....	27
III.1.	Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen .....	27
III.2.	Wissenschaftlich-technisches Ergebnis .....	27
III.3.	Fortschreibung des Verwertungsplans. ....	28
a)	Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen .....	28
b)	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende .....	28
c)	Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten nach Projektende .....	28
d)	Tabellarische Zusammenfassung von a — c .....	29
III.4.	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit .....	29
III.5.	Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben .....	29
III.6.	Einhaltung der Ausgaben- und der Zeitplanung .....	30
IV.	Literatur .....	31

## **I. Kurzbericht**

Im Rahmen des Kurzberichts werden die Aufgabenstellung, die Projektstruktur sowie der Stand der Technik zu Beginn des Projekts zusammengefasst.

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

Festkörperbatterien (FKB) weisen durch die Verwendung eines Festkörperelektrolyten im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien (LIB) mit einer brennbaren Elektrolytflüssigkeit eine höhere Sicherheit auf. Außerdem wird durch den Einsatz von Lithium-Metall-Anoden eine Erhöhung der Energiedichte gegenüber konventionellen LIB um bis zu 70 % ermöglicht. Nichtsdestotrotz sind FKB kommerziell weiterhin nur sehr eingeschränkt verfügbar. Das Projekt *ProFeLi* leistete durch eine umfassende produktionstechnische Betrachtung der FKB-Herstellung einen Beitrag zur industriellen Fertigung von FKB. Trotz vielversprechender Testergebnisse von FKB auf Labormaßstab existierten zu Projektbeginn nur wenige veröffentlichte Arbeiten zu FKB in industrierelevanten Formaten. Zudem mangelte es an Wissen zur Hochskalierung der Fertigung von FKB auf einen industriellen Maßstab, beispielsweise in Bezug auf die einsetzbaren Herstellungsprozesse. Aufgrund der veränderten Zellmaterialien ergeben sich für die FKB-Produktion nicht nur elektrochemische, sondern insbesondere auch produktionstechnische Herausforderungen entlang der gesamten Wertschöpfungskette. Auf der Anodenseite führen die hohe Reaktivität, Duktilität und Klebrigkeit von Lithium zu neuen Randbedingung bezüglich der Prozessatmosphäre sowie der Handhabung bei der Verarbeitung. Für Festkörperelektrolyt-Separatoren werden Herstellungsrouten benötigt, welche in der Lage sind, dünne und porenfreie Schichten zu generieren. Weiterhin werden zur Einbindung von Festkörperelektrolyten in die Kathode neue Herstellungsverfahren benötigt, da lösemittelbasierte Beschichtungsprozesse zu unzureichenden Verdichtungsgraden führen. Im Bereich der Zellassemblierung ergeben sich durch die veränderten mechanischen Eigenschaften der Komponenten Herausforderungen bei der Konfektionierung der Komponenten und Assemblierung von Zellen. Aus diesem Grund behandelte *ProFeLi* auch die Erforschung geeigneter Stapelkonzepte sowie das Verpacken in Zellgehäuse. In *ProFeLi* wurde die Zellauslegung zu Reduktion des Versuchsaufwandes durch den Einsatz von Simulationsverfahren unterstützt. Die Projektergebnisse von *ProFeLi* flossen in einen Funktionsdemonstrator zur Zellassemblierung ein. Zusammenfassend adressierte *ProFeLi* ein breites Feld an produktionstechnischen Herausforderungen im Bereich der FKB-Forschung. Zur Zielerreichung innerhalb des Projekts wurden die folgenden wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele für das Teilvorhaben der Technischen Universität München (TUM) definiert:

- Entwicklung von Zell-, Stapel- und Gehäusedesigns für FKB unter Berücksichtigung der Anforderungen unterschiedlicher Materialsysteme; Simulation von Grenzflächen und Volumenänderungen
- Untersuchungen zur Herstellung und Verarbeitung von Lithium-Metall-Anoden; Verarbeitung von Mehrschichtsystemen und Festkörperelektrolyt-Schichten
- Konzeption und Aufbau einer Schneid- und Stapelanlage zur Herstellung von FKB
- Entwicklung von Sicherheits- und Qualitätsmanagementkonzepten in der Produktion von FKB

### **I.2. Ablauf des Vorhabens**

Die ursprüngliche Laufzeit des Forschungsprojekts *ProFeLi* erstreckte sich vom 01.02.2019 – 31.01.2022. Zum Projektbeginn ergab sich aufgrund unvereinbarer Diskrepanzen eine knapp siebenmonatige zeitliche Verzögerung beim Abschluss des Konsortialvertrags. Da die Unstimmigkeiten nicht gelöst werden konnten, schied das Unternehmen Manz auf eigenen Wunsch aus dem Projektkonsortium aus, wodurch eine Anpassung des Projektplans und der Gesamtvorhabensbeschreibung (GVB) notwendig wurde. Die Arbeitspakete von Manz wurden umverteilt, um den weiteren Projekterfolg zu sichern. Dabei ist insbesondere der Aufbau von Funktionsdemonstratoren hervorzuheben, welcher ursprünglich Kernaufgabe von Manz war und im weiteren Projektverlauf gemeinsam von GS Glovebox und der TUM vorgenommen wurde. Die Koordination des Projekts, welche ursprünglich bei Manz lag, wurde ebenfalls von der TUM übernommen. Die Änderungen der Projektstruktur konnten durch die Umwidmung von Finanzmitteln ausgeglichen werden und erfolgten damit auf kostenneutraler Basis. Weitere Verzögerungen bei der Projektbearbeitung ergaben sich bedingt durch die Covid-19-Pandemie. Dabei wurden insbesondere experimentelle Arbeiten innerhalb der Labor der TUM erschwert, welche in einem hohen Maß in *ProFeLi* notwendig waren.

Aufgrund der genannten zeitlichen Verzögerungen wurde *ProFeLi* kostenneutral um sechs Monate bis zum 31.07.2022 verlängert. Die Verzögerungen im Projekt machten zudem eine Verschiebung des zweiten Projektmeilensteins notwendig. Da die zum Zeitpunkt der Beantragungen von *ProFeLi* erwarteten Fortschritte bei der Skalierung von FKBs sich als nicht erreichbar herausstellten, erfolgte zudem eine inhaltliche Anpassung des zweiten Meilensteins. Der zweite Meilenstein wurde durch eine Korrektur der geforderten absoluten Zellparameter modifiziert, wobei darauf geachtet wurde, den zugrundeliegenden wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn nicht zu gefährden. Der dritte Projektmeilenstein verblieb am Ende des Projekts und wurde daher aufgrund der kostenneutralen Verlängerung ebenfalls um sechs Monate zeitlich nach hinten verschoben. Unter Berücksichtigung der genannten Anpassungen wurden sämtliche Projektmeilensteine erreicht.

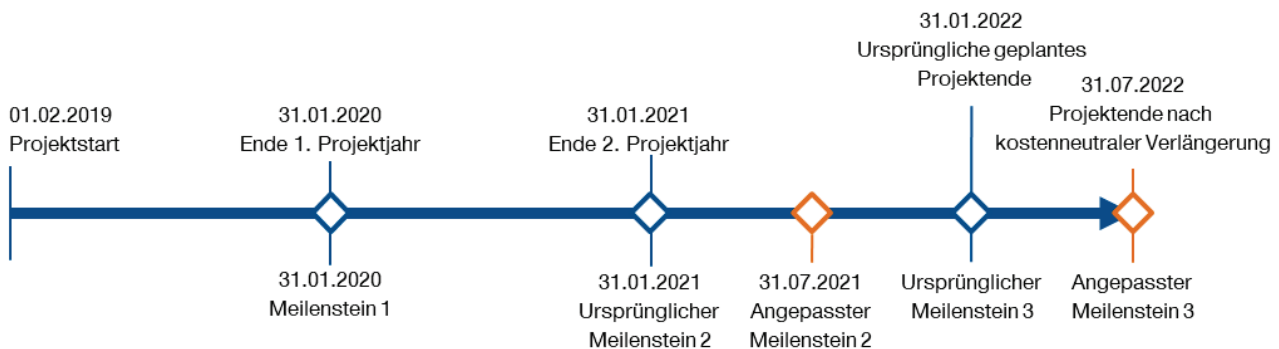


Abbildung 1: Darstellung des ursprünglichen und angepassten Projektplans in ProFeLi

### I.3. Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit im Projekt

Da die TUM an fast allen Arbeitspaketen des Projekts beteiligt war, wurden zahlreiche der durchgeführten Arbeiten in Kooperation mit den Projektpartner\*innen durchgeführt. Die Beteiligung zweier Institute der TUM ermöglichte durch die räumliche Nähe eine enge Zusammenarbeit, insbesondere bei experimentellen Untersuchungen. Hervorzuheben ist zudem eine intensive Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich (FZJ) und Brückner Maschinenbau bei experimentellen Untersuchungen sowie durch den Austausch von Versuchsmaterialien.

Die folgenden wesentlichen Ergebnisse wurden in Kooperation mit den Projektpartnern erzielt:

- Entwicklung, Herstellung und Test verschiedener FKB-Zellkonzepte sowie simulationsbasierte Potentialbewertung hinsichtlich erreichbarer Energie- und Leistungsdichten (insbesondere mit FZJ)
- Aufbau reduzierter elektrochemischer Modelle zur Reduktion der Rechenzeit im Vergleich zu Mikrostrukturmodellen (insbesondere mit Volkswagen)
- Entwicklung von Prüfverfahren zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Lithium-Metall zur Ableitung von Handlungsempfehlungen für die industrielle Handhabung (insbesondere mit ZwickRoell)
- Untersuchung von Laser- und Handhabungsprozessen für Lithium-Metall-Anoden und Festkörperelektrolyt-Schichten zur industriellen FKB-Zellassemblierung (insbesondere mit Schmalz)
- Experimentelle und simulative Bewertung organischer und anorganischer Schutzschichtkonzepte zu Applikation an der Grenzfläche zwischen Festelektrolyt-Separator und Lithium-Metall (insbesondere mit dem FZJ und Brückner)
- Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Polymer-Oxid-Kompositkathoden mittels Laserstrukturierung oxidkeramischer Festkörperelektrolyt-Schichten und Infiltration von Kathodenaktivmaterial-Partikel und polymeren Leitadditiven (insbesondere mit dem FZJ)
- Auslegung von Beschichtungs- und Verdichtungsprozessen für polymere Festkörperelektrolyte (insbesondere mit Brückner)
- Entwicklung und Konstruktion eines neuartigen Gehäusetypen für oxidkeramische FKB (insbesondere mit ElringKlinger)
- Aufbau einer Laborlinie zur Assemblierung von FKBs in Schutzgasatmosphäre (insbesondere mit GS Glovebox Systemtechnik)

## II. Eingehende Darstellung

### II.1. Ausführliche Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten

#### Arbeitspaket 1 Anforderungserhebung und Evaluation

##### Arbeitspaket 1.1 Übergreifendes Anforderungsmanagement (VW, EES)

Die von VW definierten Anforderungen an die Hochskalierung von FKB umfassen die Teilbereiche Funktion, Fertigung, Zellsystem, Zellkomponenten und Referenzsystem (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Übergreifendes Anforderungsmanagement

Funktion	
Energiedichte für NMC <sup>1</sup> -System	250 Wh·kg <sup>-1</sup>
Energiedichte für LFP <sup>2</sup> -System	190 Wh·kg <sup>-1</sup>
Lebensdauer bis Absinken der reversiblen Kapazität auf 80%	800 Zyklen bei 100% Entladungstiefe (Depth of Discharge, DoD)
Innenwiderstand	8 mΩ bei parallelem Stapelaufbau 130 mΩ bei serielltem Stapelaufbau
Fertigung / Zellsystem und -komponenten	
Grundfläche der Zellkomponenten	30 mm x 30 mm
Dicke des LATP <sup>3</sup> -Festkörperelektrolyt-Separators	20 µm
Dicke und Zusammensetzung der Kathode	60 µm – 140 µm (70 Vol.-% Aktivmaterial, 30 Vol.-% Festkörperelektrolyt)
Lithium-Metall-Anode	Bemessen an der Flächenbeladung der Kathode mit 10% Kapazitätsüberschuss für die Anode)
Dicke und Typ der Anoden-Schutzschicht	5 µm Polyethylenoxid (PEO)
Gehäuse	Aluminium-Gehäuse mit einer Wandstärke von 0,7 mm
Zelldesign	14 Elementarzellen bei Verwendung von NMC als Kathodenaktivmaterial 16 Elementarzellen bei Verwendung von LFP als Kathodenaktivmaterial
Referenzsystem (Kokam-Pouchzelle)	
Abmessungen (Länge x Breite x Höhe)	95 mm x 67 mm x 3,5 mm
Volumen	0,0223 l
Masse	42,45 g
Volumetrische Energiedichte	378 Wh·l <sup>-1</sup>
Gravimetrische Energiedichte	198 Wh·kg <sup>-1</sup>
Minimale Entladekapazität	2,26 Ah
Maximaler Gleichstrom-Innenwiderstand über 10 s	33,48 mΩ

<sup>1</sup>Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid; <sup>2</sup>Lithiumeisenphosphat; <sup>3</sup>Lithium-Aluminium-Titan-Phosphat

Die Kennwerte der Referenzzelle wurden experimentell am EES bestimmt und sind im Zwischenbericht des Jahres 2020 detailliert. Die definierten Anforderungen wurden mithilfe eines vereinfachten, reduzierten elektrochemischen Modells auf ihre Erreichbarkeit überprüft. Hierzu wurden als Aktivmaterialien Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC-811) und Lithiumeisenphosphat (LFP) betrachtet und die Auswirkung verschiedener Kathodendicken auf die Energie- und Leistungsdichte analysiert. Als Festkörperelektrolyt-Separator wurde eine Schicht des im Projekt favorisierten und am FZJ hergestellten Lithium-Aluminium-Titan-Phosphat (LATP) angenommen.

Die Energiedichte einer Elementarzelle (Ableiter/Anode/Separator/Kathode/Ableiter) sowie eines Zell-Stacks (14 Elementarzellen und inaktive Zellkomponenten, wie bspw. Zellgehäuse) wurden in Abhängigkeit verschiedener Entladeraten bestimmt (vgl. Abbildung 2 a und b). Für eine Stromrate von 0,1C kann die Energiedichteanforderung von min. 250 Wh·kg<sup>-1</sup> theoretisch erreicht werden, da eine hohe Kathodendicke verwendet werden kann. Aufgrund der mäßigen Leitfähigkeit der polymeren Schutzschicht (10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1</sup>) zeigte die Simulation eine geringe C-Raten-Fähigkeit. Bei einer Entladerate von 2C reduziert sich die Energiedichte auf ca. 110 Wh·kg<sup>-1</sup>. Auf Basis der Studien zu NMC und LFP wurde ein Ragone-Diagramm erzeugt (Abbildung 2 c).



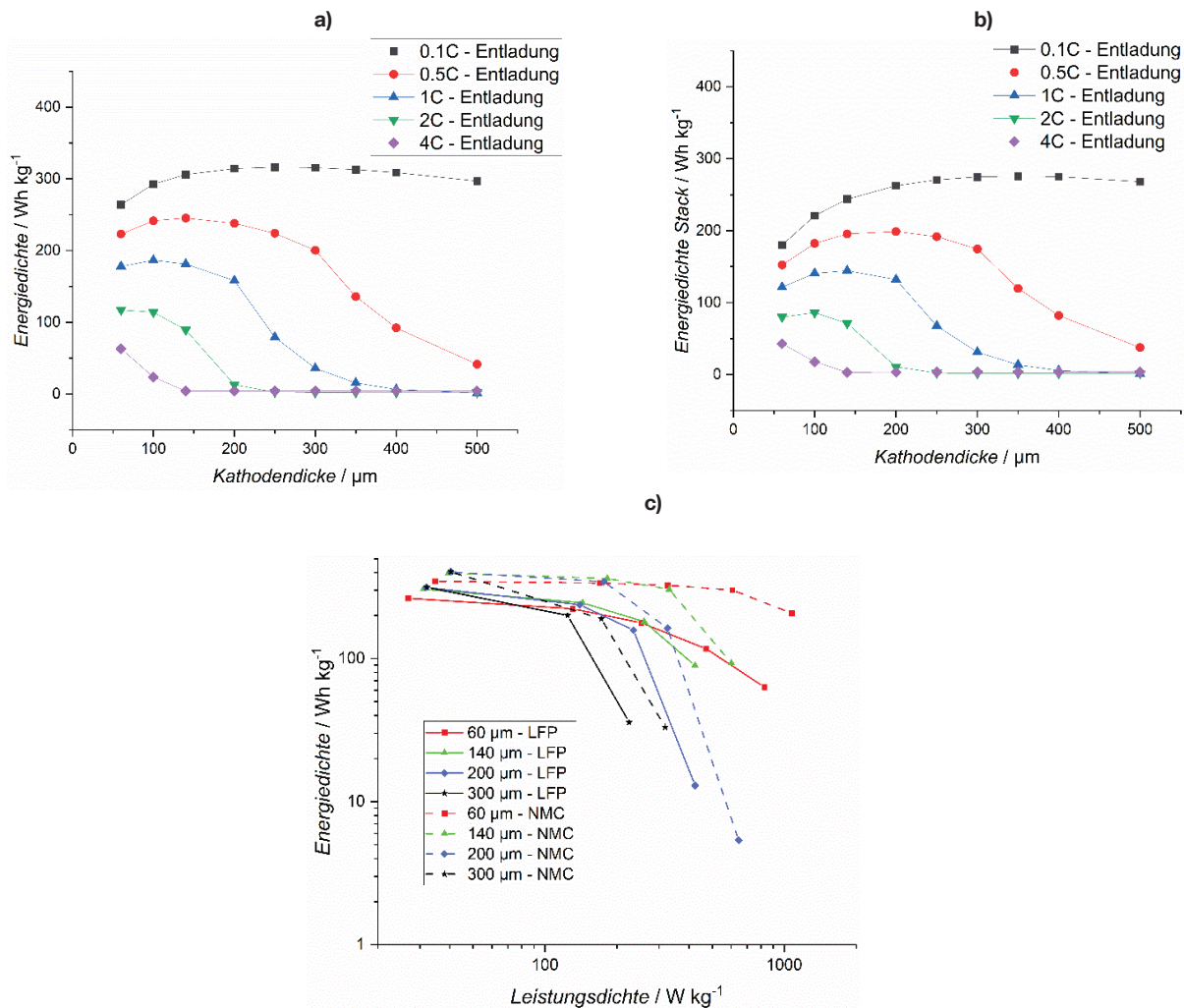


Abbildung 2: Simulativ ermittelte Energiedichten bei Verwendung von NMC-Aktivmaterial in Abhängigkeit der Kathodendicke und der Entladegeschwindigkeit auf a) Elementarzellebene und b) Stack-Ebene mit 14 Elementarzellen inklusive Zellgehäuse; c) Ragone-Diagramm basierend auf Simulationsdaten für Zellen mit NMC- und LFP-Aktivmaterial bei verschiedenen Kathodendicken

## Arbeitspaket 2 Zelldesign

### Arbeitspaket 2.1 Grenzflächensimulation und -modifikation (VW, EES)

#### Statisches, mechanisches Kontaktmodell

Zur Simulation von FKB-Grenzflächen wurde ein mechanisches Modell zur Beschreibung des Kontakts zwischen Lithium-Metall-Anoden und Festkörperelektrolyt-Schichten entwickelt. Das Modell bildet den statischen Kontaktfall ohne Stromfluss ab und ermöglicht eine Abschätzung der realen Kontaktfläche der beiden Komponenten unter Berücksichtigung eines extern aufgebrachten Drucks. Als mechanische Eingangsparameter wurden die Elastizitätsmoduli, die Brinell-Härten, die Querkontraktionszahlen (Poissonzahlen) und die Rauigkeitsprofile der in Kontakt stehenden Materialien verwendet. Über einen weiteren Parameter wurde der externe Druck berücksichtigt. Die Oberflächenrauigkeiten bzw. Höhenprofile wurden mittels Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM) bestimmt. Dabei konnten für Lithium-Metall, LATP und PEO jeweils gaußförmige Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Höhenprofile nachgewiesen werden. Aufgrund der gaußförmigen Verteilung der Oberflächenrauigkeiten war zur Vereinfachung der Beschreibung eine Superposition der Höhenprofile der Kontaktpartner möglich, wodurch die Kontaktfläche anhand des Kontaktfalls des Gesamtprofils mit einer ebenen Platte ermittelt werden konnte. Die Methodik zur Komplexitätsreduktion des Kontaktfalls war für alle Materialtypen gültig. Eine detaillierte Beschreibung des Kontaktmodells wurde auf der Konferenz „Kraftwerk Batterie 2021“ veröffentlicht.

#### Elektrochemisches Modell zur Beschreibung der Porenbildung an Lithium-Metall-Anoden

Innerhalb einer Literaturrecherche zu den physikochemischen Grundlagen von Lithium-Metall-Anoden wurden deren Einfluss auf die Performanz von FKB sowie geeignete Beschreibungsansätze herausgearbeitet. Hierbei wurden

über 90 Literaturquellen berücksichtigt. Der theoretische Kern der Modellbeschreibung basiert auf den Untersuchungen von Krauskopf et al. [1, 2]. Zur Beschreibung des physikochemischen Verhaltens der Grenzfläche wurden die Prozesse der Injektion, der Annihilation und der Flussrelaxation von Gitterleerstellen in Lithium-Metall berücksichtigt. Die Konzentration der Gitterleerstellen an der Grenzfläche bestimmt die Porenbildungsrate und infolgedessen auch die Änderung der Kontaktfläche. Der Effekt der Porenbildung an der Grenzfläche während der Lithium-Metall-Auflösung (Lithium-Stripping) limitiert die maximale Stromdichte und die Zyklenstabilität der Batterie. Der physikochemische Ansatz wurde in COMSOL Multiphysics als eindimensionales Modell unter Integration folgender Transport- und Grenzflächenprozesse implementiert:

- Elektronenleitung in Lithium-Metall
- Ionenleitung im Festkörperelektrolyten durch Migration aufgrund eines elektrischen Feldes
- Fehlende Ionenleitung durch Diffusion im Festkörperelektrolyt aufgrund ortsfester Anionen
- Leerstellen-Injektion und Leerstellen-Diffusion in Lithium-Metall
- Entstehung und Annihilation von Leerstellen in Lithium-Metall
- Änderung der Kontaktfläche aufgrund von Porenbildung

In Anlehnung an bisher durchgeführte Experimente in symmetrischen Zellen (Lithium/Festkörperelektrolyt/Lithium) wurde die Simulation in einem ersten Schritt ebenfalls für ein symmetrisches Setup durchgeführt, um eine isolierte Betrachtung einer Lithium-Metall-Elektrode zu ermöglichen. Entsprechend Abbildung 3 lässt sich das eindimensionale Modell in drei Domänen unterteilen. Am linken Stromableiter befindet sich eine Lithium-Metall-Elektrode (Anode). Rechts an die Anode angegliedert ist die Festkörperelektrolyt-Domäne sowie eine weitere Lithium-Metall-Elektrode (Kathode).

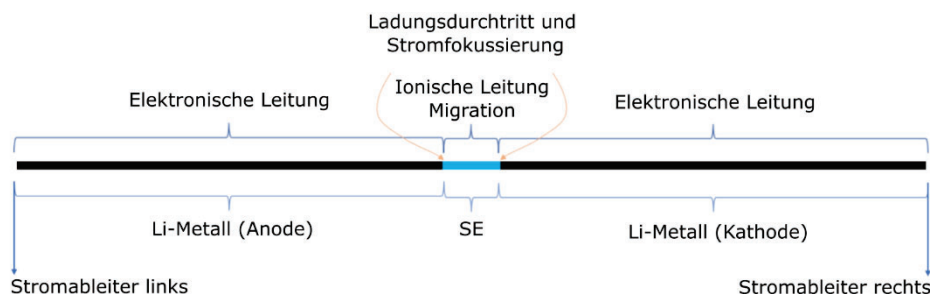


Abbildung 3: Aufbau des symmetrischen Setups in COMSOL Multiphysics und Kennzeichnung der auftretenden Polarisierungseffekte

Es erfolgt eine dynamische Berechnung der Kontaktflächen zwischen Lithium-Metall-Anode bzw. Lithium-Metall-Kathode und der Festkörperelektrolyt-Schicht zur Abbildung der Auflösung und Abscheidung von Lithium-Metall. Die Änderung der Kontaktfläche während des Lithium-Strippings wurde mithilfe einer partiellen Differentialgleichung entsprechend Gleichung (1) implementiert. Je weiter die Leerstellenkonzentration an der Grenzfläche über einem kritischen Wert  $c_{\text{pore-formation}}$  liegt, desto schneller verringert sich die aktive Kontaktfläche. Eine geringere verfügbare Kontaktfläche führt zu Stromeinschnürungen an der verbleibenden Grenzfläche und zu höheren lokalen Stromdichten. Beim Lithium-Plating resultiert durch die Auffüllung von Poren eine Verbesserung der Kontaktfläche, wenn die Leerstellenkonzentration im Belastungsfall unter die Leerstellenkonzentration des Gleichgewichtszustands abfällt. In Gleichung (2) wird die Verbesserung des Grenzflächenkontakts durch den molaren Fluss der Lithium-Ionen berechnet, welche nicht in die Leerstellen injiziert werden können. Die Konzentration dieser Leerstellen ist auf positive Werte begrenzt und nähert sich bei der Injektion von Lithium schnell an den Wert Null an.

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -(c_{\text{vac}} > c_{\text{pore-formation}}) * (c_{\text{vac}} - c_{\text{pore-formation}}) * d_{\text{Li-atom}} * a \quad (1)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = (A_{\text{contact}} < 1 - A_{\text{contamination}}) * \left(1 - \text{step}\left(\frac{c_{\text{vac}} - c_{\text{vac}}^{\text{eq}}}{c_{\text{vac}}^{\text{eq}}}\right)\right) * b \quad (2)$$

Die Parametrierung des Modells erfolgte anhand von Literaturwerten. Aufgrund der guten Datenlage wurde das Modell auf den anorganischen Festkörperelektrolyten Lithium-Lanthan-Zirkonium-Oxid (LLZO) parametrierung. Die-

ser ist im Gegensatz zu LATP elektrochemisch stabil gegenüber Lithium-Metall, weshalb keine zusätzliche Schutzschicht benötigt wird und diese so im Modell vernachlässigt werden konnten. Aufgrund der ähnlichen mechanischen Materialeigenschaften von LATP und LLZO ist dennoch eine qualitative Vergleichbarkeit gegeben.

Die Funktion des Modells konnte qualitativ anhand des symmetrischen Zellsetups nachgewiesen werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass durch die Berücksichtigung der Leerstellenkonzentration in Lithium-Metall eine Kopplung zum Mechanismus der Porenbildung erfolgen kann. Für eine Stromdichte von  $0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  wurde zunächst die orts- und zeitabhängige Lösung betrachtet. Abbildung 4 a) zeigt das simulierte Stromprofil und den daraus resultierenden Überspannungsanstieg innerhalb eines Zyklus sowie einen steigenden initialen Spannungssprung zu Beginn jedes Zyklus. Dieses Verhalten lässt sich anhand der in Abbildung 4 b) dargestellten Änderung der Kontaktfläche begründen. Aufgrund von Porenbildung an der Anode im ersten Lithium-Stripping-Zyklus verringert sich die in blau dargestellte anodenseitige Kontaktfläche. Durch eine teilweise „Wiederauffüllung“ von Poren steigt gleichzeitig die kathodenseitige Kontaktfläche. Der Effekt der Porenbildung ist abhängig von der Leerstellenkonzentration an der Grenzfläche, was anhand der orts aufgelösten Leerstellenkonzentration in der Lithium-Metall-Anode und der Lithium-Metall-Kathode für den Lade- und Entladefall sichtbar wird (Abbildung 4 c und d). Bei Belastung wurde der kritische Wert von  $40 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-3}$  überschritten, wodurch Poren entstanden und entsprechend Gleichung (1) eine Verringerung der Kontaktfläche zu beobachten war.

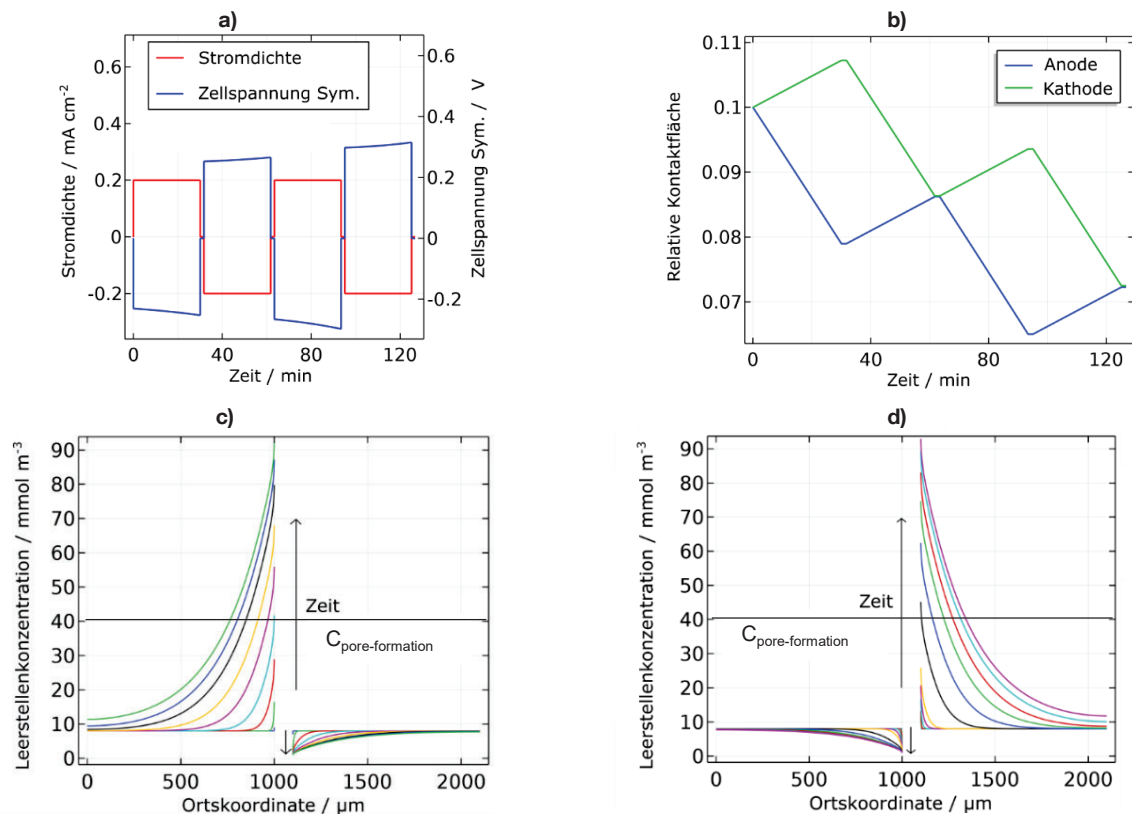


Abbildung 4: a) Simuliertes Stromprofil (rot) und Spannungsantwort der simulierten symmetrischen Zelle (blau); b) Änderung der anoden- und kathodenseitigen Kontaktfläche während der Zyklierung; Ortsaufgelöste Darstellung der Leerstellenkonzentration in der Anode (Ortskoordinate  $\leq 1000 \mu\text{m}$ ) und der Kathode (Ortskoordinate  $> 1000 \mu\text{m}$ ) für den a) Ladefall und b) Entladefall; Pfeile kennzeichnen die Entwicklung über die Dauer der Ladung/Entladung. Ein neuer Gleichgewichtszustand wurde jeweils innerhalb weniger Sekunden erreicht.

Die Ergebnisse für das Verhalten der Zellspannung und der Kontaktfläche im dargestellten Zellsetup sind vom gewählten Parameterdatensatz abhängig. Zur Reduktion des Aufwandes bei der Parametrisierung beim Übertrag auf neue Zellkonzepte wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Es konnten sechs Materialparameter mit signifikantem Einfluss auf die Zellüberspannungen und die Porenbildung bestimmt werden (vgl. Tabelle 2). Nach Projektende wurde dieser Ansatz zur Beschreibung der Lithium-Metall-Anode im dynamischen Betrieb um eine Beschreibung der Kathode erweitert. Somit ist eine Bewertung des Einflusses von anodenseitigen Faktoren auf die Gesamtzellperformanz möglich. Eine Polarisationsanalyse [3] ermöglicht eine Aufschlüsselung der Polarisation entsprechend einzelner Effekte, wie beispielsweise anodenseitige Grenzflächeneffekte. Diese Ergebnisse wurden auf der Konferenz „Batterieforum 2023“ veröffentlicht.



Tabelle 2: Relevante Materialparameter des Grenzflächenmodells bezüglich der Sensitivität der simulierten Zellüberspannung und der Porenbildung; die Variation der Parameter bei der Sensitivitätsanalyse erfolgte innerhalb des angegebenen Wertebereichs.

Parameter	Initialer Wert	Einheit	Wertebereich	Beschreibung
$C_{\text{pore-formation}}$	40 [2]	$\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$	40 – 80	Grenzwert der Leerstellenkonzentration für Porenbildung
$C_{\text{vac, Li, eq}}$	8 [2]	$\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$	0,8 – 80	Leerstellenkonzentration im Gleichgewicht
$C_{0, \text{ion, SE}}$	19675 [4]	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	4918 – 19675	Lithium-Ionen-Konzentration im Festkörperelektrolyten im Gleichgewicht
$D_{\text{Li-atom}}$	$3,62 \times 10^{-10}$ [5]	m	$3,5 \times 10^{-10}$ – $3,62 \times 10^{-10}$	Atomradius von Lithium
$D_{\text{Li, SE}}$	$2,8 \times 10^{-13}$ [4]	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$2,8 \times 10^{-13}$ – $2,8 \times 10^{-12}$	Diffusivität von Lithium im Festkörperelektrolyten
$D_{\text{Li, self}}$	$7,65 \times 10^{-15}$ [6]	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$6 \times 10^{-15}$ – $9 \times 10^{-15}$	Selbstdiffusion von Lithium

### Simulative Untersuchung der Performance von matrixgestützten polymer Separatoren

Am EES wurde ein elektrochemisches Modell aufgebaut und parametrisiert, um die Performance verschiedener matrixgestützter Polymer-Separatoren zu untersuchen und mögliche Optimierungspotenziale aufzuzeigen (vgl. AP 3.1). Mithilfe des Newman-Modells wurde in COMSOL Multiphysics eine symmetrische Zelle mit zwei Lithium-Elektroden und einem matrixgestützten Polymer-Separator betrachtet. Entsprechend Tabelle 3 wurden drei verschiedene Separatoren des Projektpartners Brückner mit Dicken von 14  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$  und 7  $\mu\text{m}$  bzw. Porositäten von 40%, 52% und 64% berücksichtigt. Die angenommenen Tortuositäten sowie die Transportparameter des Polymers sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Parameter für die Simulation der mit polymer infiltrierten Separatoren; a) Separator 1, b) Separator 2, c) Separator 3

Separator	Separator 1	Separator 2	Separator 3
Dicke / $\mu\text{m}$	14	11	7,4
Porosität / -	0,404	0,52	0,64
Tortuosität / -	4	4	4
<b>Transportparameter Polymer</b>			
Diffusionskonstante / $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-14}$		
Ionische Leitfähigkeit / $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5}$		
Transportzahl $t^+$	0,38		

In Abbildung 5 sind die simulierten Überspannungen über die Dauer der Strombelastung dargestellt. Bei allen drei Varianten ist oberhalb einer definierten Stromdichte eine stark zunehmende Polarisation zu beobachten. Aufgrund der limitierten Diffusion innerhalb des Polymerelektrolyten kommt es in Abhängigkeit der Stromdichte zu einer Verarmung an Lithium-Ionen und somit zu großen Überspannungen. Zur Leistungsbewertung der Separatortypen wurden die kritische Stromdichten ausgewertet. Der Bereich für die kritische Stromdichte liegt bei 20 – 25  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  für Separator 1, bei 30 – 35  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  für Separator 2 und bei 60 – 65  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  für Separator 3. Es lässt sich schlussfolgern, dass der Basisseparator für die Polymerinfiltration einen erheblichen Einfluss auf dessen Leistungsfähigkeit hat, wobei dünne Separatoren mit einer hohen Porosität Leistungsvorteile bieten. In der Praxis muss zusätzlich die Zyklenstabilität der infiltrierten Separatoren sowie deren Verarbeitbarkeit beachtet werden.

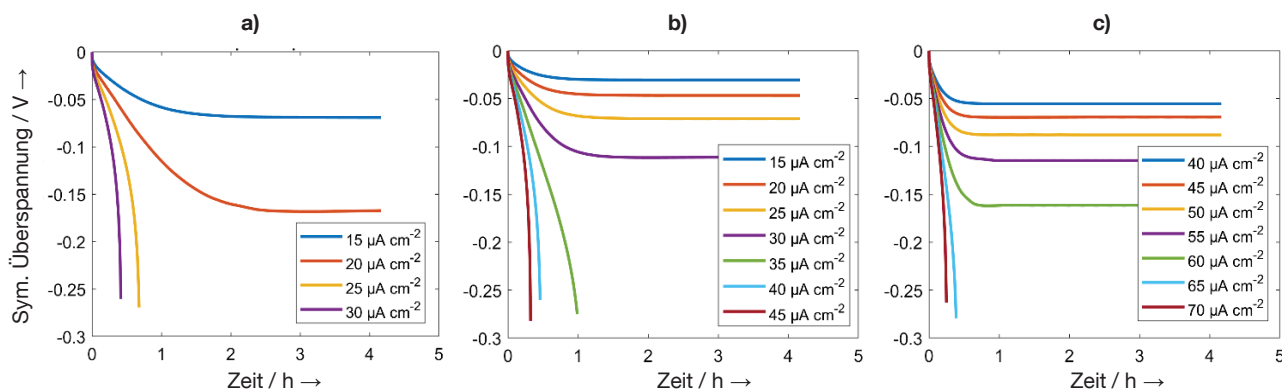


Abbildung 5: Überspannung im symmetrischen Zellsetup in Abhängigkeit der Stromdichte für a) Separator 1, b) Separator 2 und c) Separator 3

### Arbeitspaket 2.2 Simulation Volumenausdehnung (EES)

Auf Basis einer Literaturrecherche wurde im ersten Projektjahr ein makroskopisches elektrochemisches Modell für FKB in COMSOL Multiphysics implementiert. Das Modell basiert auf dem, für Zellen mit Flüssigelektrolyt, etablierten Newman-Modell [7]. Die Transportzahl wurde entsprechend einer weit verbreiteten Annahme für keramische Festkörperelektrolyte zu  $t_+ = 1$  angenommen. Zur Bewertung der Ergebnisse des makroskopischen pseudo-zweidimensionalen-Modells (p2D-Modell) wurde im Austausch mit Volkswagen ein Modellvergleich mit einem 3D-Mikrostrukturmodell durchgeführt. Das 3D-Mikrostrukturmodell berücksichtigt die Anordnung und Größe der einzelnen Partikel in der Elektrode, während im p2D-Modell von einer homogenen Partikelverteilung ausgegangen und die Mikrostruktur durch effektive Transportparameter berücksichtigt wurde. Der Großteil des verwendeten Parameterdatensatzes wurde bestehender Literatur entnommen [8]. Abbildung 6 zeigt neben der Zell-Leerlaufspannung (OCV, engl. Open Circuit Voltage) die simulierte Zellspannung in Abhängigkeit des Ladezustands. Zusätzlich ist die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Modellen dargestellt. Für die 0,02C-Ladung beträgt die Abweichung der simulierten Zellspannungen zwischen p2D- und 3D-Modell maximal 18 mV bei einem Ladezustand (SOC) von 90%. Aufgrund der stärkeren Polarisierung innerhalb der Zelle bei einem erhöhten Ladestrom von 0,1 C steigt die Abweichung zwischen den Modellen gegen Ende der Ladung auf über 50 mV. Mithilfe einer Polarisationsanalyse [3] konnte die Ursache für die Abweichung zwischen den Modellen eingegrenzt werden. Der größte Anteil der Gesamtpolarisation ist auf die Diffusion in den Aktivmaterialpartikeln zurückzuführen. Wie in einer Veröffentlichung [9] gezeigt, können einzelne größere Aktivmaterialpartikel in der Elektrode einen erheblichen Einfluss auf das Zellverhalten haben. Diese Inhomogenitäten können mit dem homogenisierten p2D-Ansatz nicht aufgelöst abgebildet werden, sodass es zu einer Unterschätzung der Zellspannung kommen kann. Eine Simulation der Volumenausdehnung von FKB wurde im Projekt zugunsten der Vollzellsimulation vernachlässigt, da keine passenden mehrlagigen Testzellen zur Validierung zur Verfügung standen.

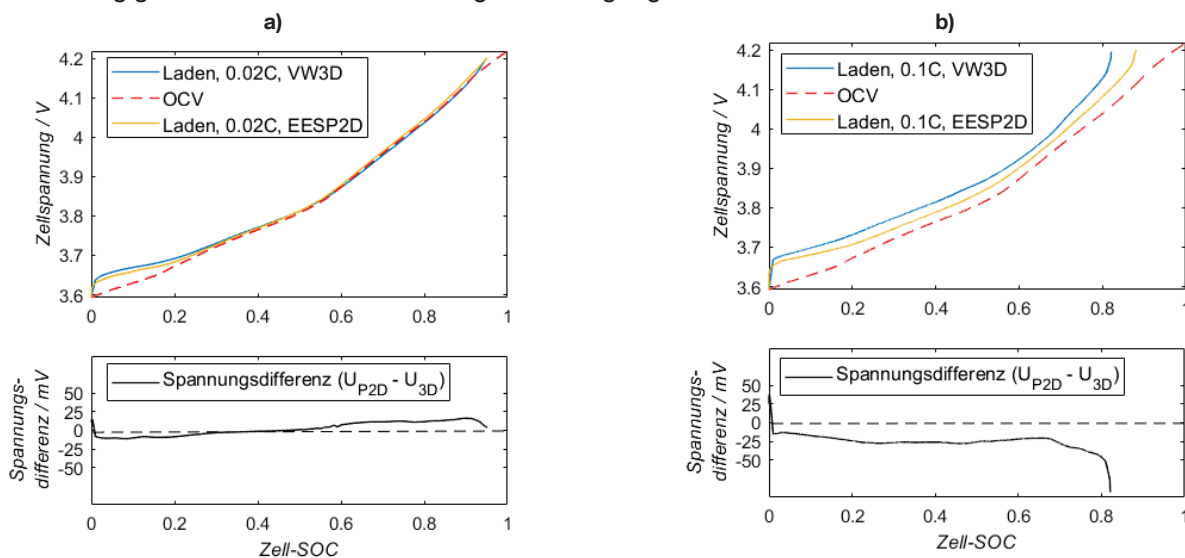


Abbildung 6: Vergleich der simulierten Ladekurven zwischen p2D-Modell und 3D-Modell für eine a) 0,02C-Ladung in a) und eine b) 0,1C-Ladung

### Arbeitspaket 2.3 Entwicklung innovativer Stapelkonzepte (iwb, ZwickRoell)

Die Verwendung von Anoden aus Lithium-Metall war eine Grundvoraussetzung zur Erreichung der angestrebten Energiedichten in ProFeLi, weshalb die Stapelkonzepte um die Anode herum aufgebaut wurden (vgl. Abbildung 7). Zudem wurde über das gesamte Projekt der oxidische Festkörperelektrolyt LATP betrachtet. Eine der Kernherausforderungen stellte die elektrochemische Instabilität des Festkörperelektrolyten LATP gegenüber Lithium-Metall dar (Reduktion von  $Ti^{4+}$  zu  $Ti^{3+}$ ), woraus sich der Bedarf einer Schutzschicht zwischen den beiden Komponenten ergibt [10]. Basierend auf einer Literaturrecherche wurden daher verschiedene organische und anorganische Schutzschichtkonzepte auf ihre Eignung verglichen. Dabei wurden sowohl die elektrochemische Stabilität als auch die industrielle Einsatzfähigkeit als Bewertungskriterien herangezogen. Vielversprechende Schutzschichtkonzepte wurden experimentell untersucht (vgl. AP 3.1) und anschließend in Zellstapelkonzepte eingebunden. Auf Seiten der Kathode wurden zunächst co-gesinterte Kompositkathoden aus dem Kathodenaktivmaterial LFP und dem Festkörperelektrolyten LATP fokussiert. Da diese nicht die erwartete elektrochemische Leistungsfähigkeit erbrachten, wurden alternative Herstellungsverfahren für Kathoden untersucht. Dazu zählten sowohl Polymer-Komposit-

kathoden als auch dreidimensional strukturierte und mit Kathodenaktivmaterial infiltrierte LATP-Schichten. Als Ableiter wurden meist Kupferfolien auf Anodenseite und Aluminiumfolien auf Kathodenseite verwendet. Bipolare Ableiter wurden gemeinsam mit dem Unternehmen Elantas untersucht. Dazu wurde die elektrische Leitfähigkeit von Polymerfolien (Polyamidimid), die mit verschiedenen Anteilen an Leitadditiven versetzt waren, bestimmt. Nur Proben mit einem hohen Anteil an Leitadditiven wiesen eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit auf. Allerdings führte ein hoher Anteil an Leitadditiven zu einer Versprödung der Folien, welche deren Verarbeitung verhinderte. Aufgrund des niedrigen Entwicklungsgrads der polymeren Ableiterfolien wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

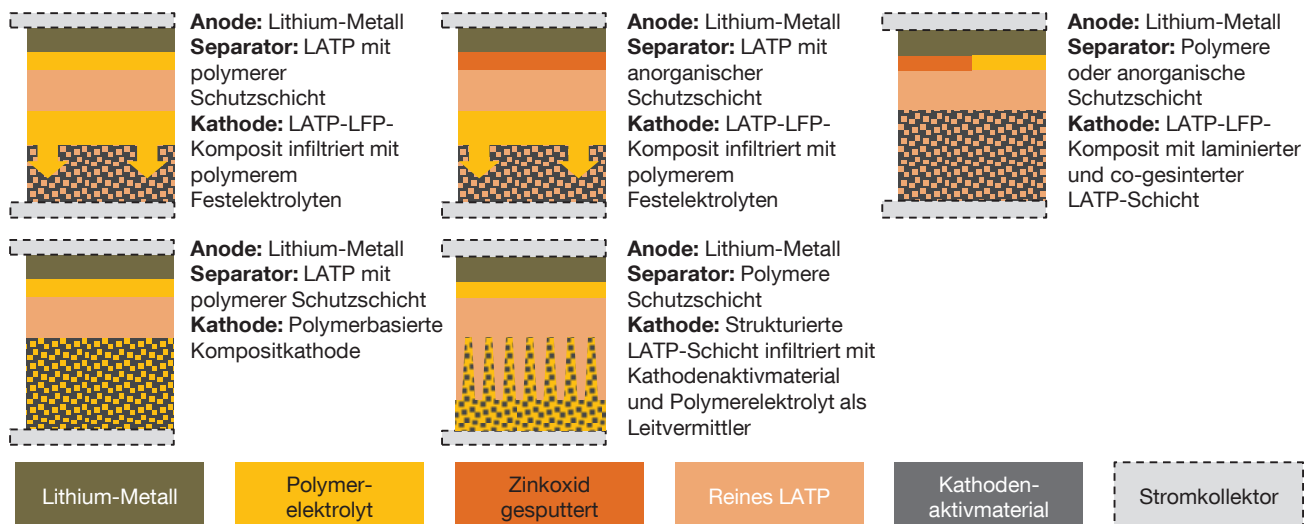


Abbildung 7: Betrachtete Zellstapelkonzepte für LATP-basierte Festkörperbatterien

#### Arbeitspaket 2.4 Entwicklung von Gehäusekonzepten für Festkörperbatterien (ElringKlinger, iwb)

Im Rahmen von AP 2.4 wurde gemeinsam mit dem Partner ElringKlinger ein Gehäusekonzept erarbeitet. Das iwb lieferte hier die produkt- und produktionstechnischen Randbedingungen. Eine Beschreibung des erarbeiteten Gehäusekonzepts findet sich im Schlussbericht von ElringKlinger.

#### Arbeitspaket 3 Vorversuche Lithium-Metall-Anode

##### Arbeitspaket 3.1 Verarbeitung und Handhabung von Lithium-Metall (GS, iwb, Schmalz, ZwickRoell)

###### Materialcharakterisierung

Zur mechanischen Charakterisierung von Lithium-Metall-Folien wurde eine schutzgasfähige Prüfkammer zur Erweiterung einer ZwickRoell-Prüfmaschine entwickelt, welche das Ein- und Ausbringen luftempfindlicher Prüflinge durch eine Schleuse ermöglicht (Abbildung 8 a). Die Prüfkammer wurde zur Durchführung von Zugversuchen unter Argon-Schutzgas (<120 ppm H<sub>2</sub>O; 24 °C) verwendet. Die Prüfparameter wurden an die DIN EN ISO 527-3 für dünne Kunststofffolien angelehnt. Eine fehlerhafte Einspannung führte zu signifikant unterschiedlichen Verläufen der Spannungs-Dehnungs-Kurven und der maximalen Zugfestigkeiten. Aus diesem Grund wurden die Probenkörper für die Zugprüfung mittels Laserstrahlung konfektioniert und mit einer Einspannhilfe ausgerichtet (Abbildung 8 c, d). In experimentellen Versuchsreihen wurde die Abhängigkeit der Zugfestigkeit und der Biegesteifigkeit von der Schichtdicke und der Prüfgeschwindigkeit ermittelt. Eine zentrale Erkenntnis aus den Zugversuchen war ein Anstieg der Zugfestigkeit mit abnehmender Foliendicke, was die Folge einer Kaltverfestigung des Materials bei der Herstellung (Walzen) sein kann (vgl. Abbildung 8 g). Bei 50-µm-dicker Folie zeigte sich aufgrund eines starken Kriechverhaltens von Lithium bei Raumtemperatur eine reduzierte Zugfestigkeit bei niedrigeren Dehnungsraten (vgl. Abbildung 8 e). Durch die gezielte Einleitung von Umgebungsluft konnte die Reduzierung der Zugfestigkeit durch eine feuchtigkeitsbedingte Degradation nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 8 f). Dieser Effekt der atmosphärenabhängigen Versprödung nahm mit abnehmender Folienstärke zu. Zudem nahm die Zugfestigkeit bei einer Erhöhung der Prüfgeschwindigkeit zu (vgl. Abbildung 8 h). Als Ergebnis der 2-Punkt-Biegeversuche zeigt sich bei der 100-µm-Folie eine nahezu vierfach erhöhte Biegesteifigkeit im Vergleich zu den verhältnismäßig biegeschlaffen, dünneren Folien. Die ermittelten mechanischen Kennwerte können bei der Auslegung von Produktionsanlagen hinzugezogen werden, beispielsweise für die Definition der maximal zulässigen Zugbelastung für einen Rolle-zu-Rolle-Prozess in Abhängigkeit von der Folienbreite und der Schichtdicke sowie von der Bahngeschwindigkeit.

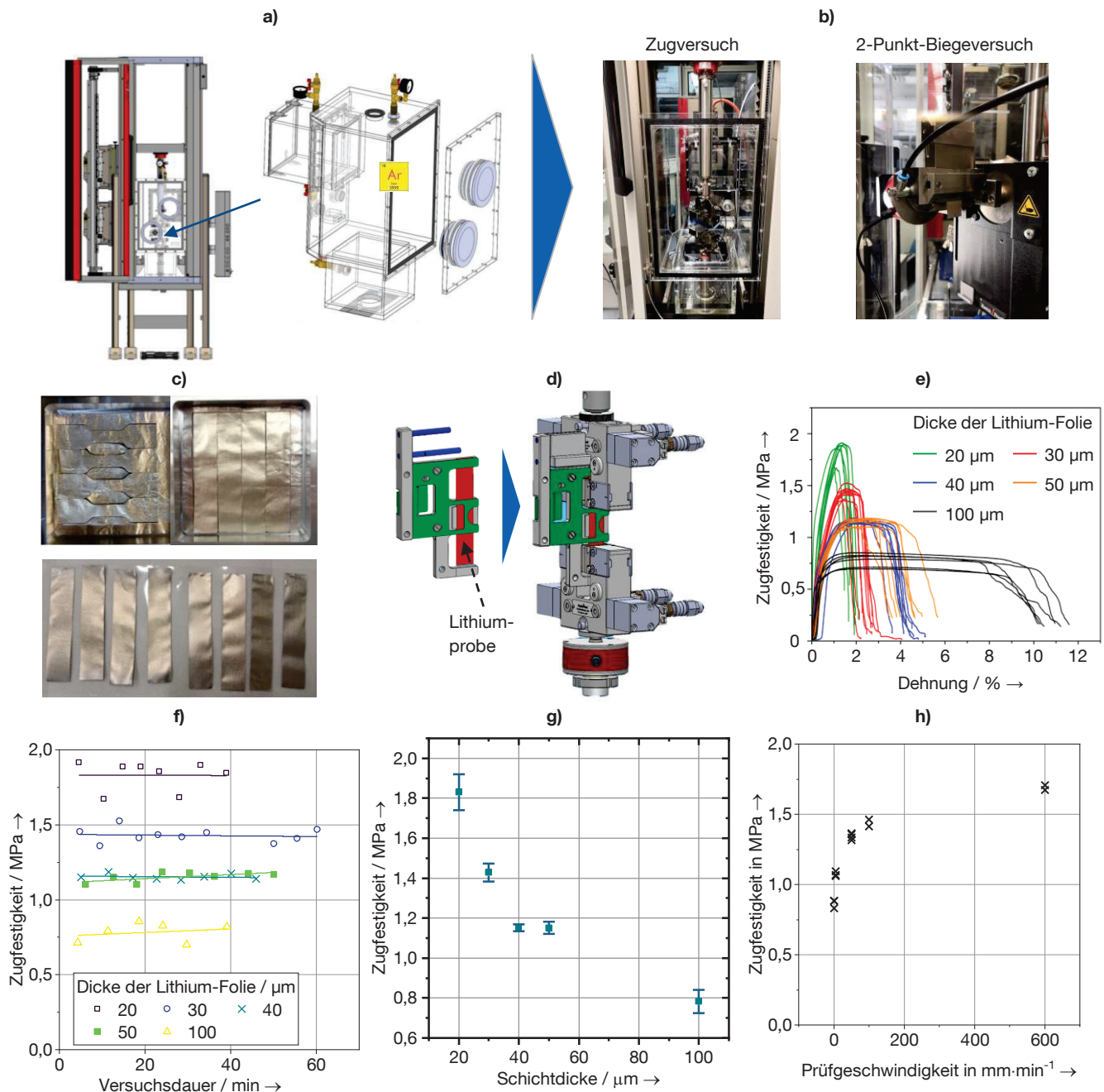


Abbildung 8: a) Anlagentechnik für Materialprüfungen in Schutzgasatmosphäre, b) Versuchsaufbauten für Zug- und Biegeversuche mit Lithium-Metall-Folien; c) Mittels Laserstrahlung vereinzelte Zugproben; d) Probenhalter zur spannungsfreien Einspannung; e) Spannungs-Dehnungs-Kurven je Schichtdicke; f) Einfluss von eintretender Degradation über die Zeit bei gezielter Einbringung von Umgebungsluft in die Argon-Schutzgasatmosphäre; Zugfestigkeit in Abhängigkeit von g) der Schichtdicke und h) der Prüfgeschwindigkeit

### Handhabung von Lithium-Metall-Folie

Die Verarbeitung von Lithium-Metall stellt für die Produktionstechnik aufgrund der hohen Reaktivität und Klebrigkeit eine große Herausforderung dar. Zur Durchführung von Greifversuchen wurde ein Handhabungsversuchsstand (HHV) basierend auf einer Portalkinematik in Trockenatmosphäre aufgebaut. Zur Inbetriebnahme wurde eine Testreihe mit einem pneumatischen Flächensauggreifer (Typ STGG S, Abmessungen der Saugfläche: 100 mm  $\times$  55 mm) des Projektpartners Schmalz durchgeführt. Dabei wurde eine 50- $\mu\text{m}$ -dicke Lithiumfolie mit Abmaßen von 50  $\times$  90 mm<sup>2</sup> aufgenommen und abgelegt. Durch eine Variation des Greifer-Betriebsdrucks konnte gezeigt werden, dass die Probenkörper ab 2,0 bar an der Greiferoberfläche anhaften und sich auch durch einen Abstoß-Impuls nicht mehr vom Greifer lösen lassen. Bereits ab 1,2 bar waren Abdrücke des Lochmusters der Greiffläche auf der Li-Folienoberfläche sichtbar. Da der verwendete Flächensauggreifer damit aufgrund des hohen Volumenstroms auch bei geringen Betriebsdrücken zu einer verhältnismäßig starken Oberflächenbeschädigung



fürte, wurden in Abstimmung mit dem Projektpartner Schmalz alternative Greifertypen identifiziert, die aufgrund ihres Wirkprinzips eine bauteilschonende Folienhandhabung ermöglichen.

Der entwickelte und aufgebaute HHV ermöglicht die folienspezifische, experimentelle Bestimmung relevanter Prozessparameter, wie des Differenzdrucks, der Greifkraft, der Greifzeit, des Werkstückabstands und der Oberflächenbeschaffenheit sowie die Untersuchung weiterer Greifertypen wie Bernoulli-, Coander-, oder Zyklongreifer.

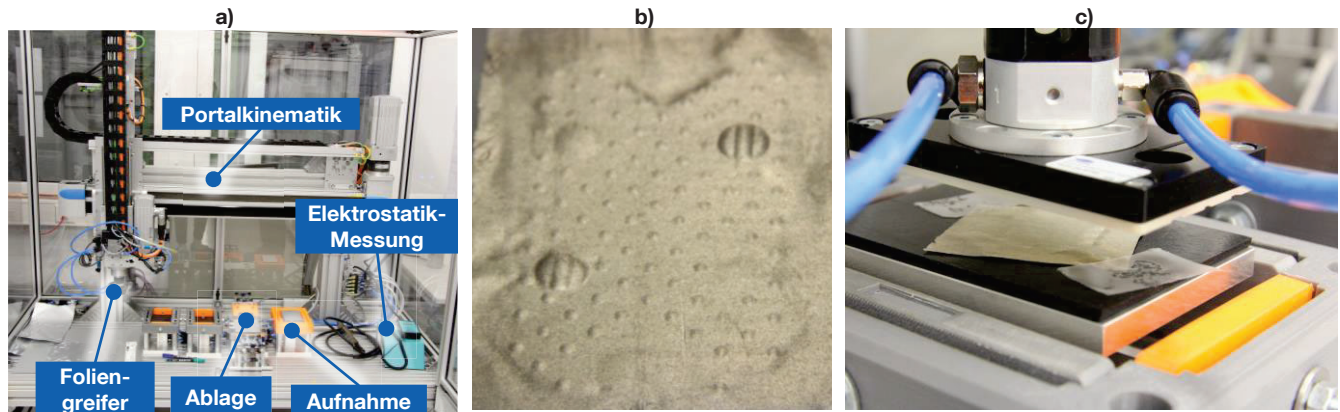


Abbildung 9: a) Handhabungsversuchsstand für FKB-Komponenten in Trockenatmosphäre; b) durch übermäßigen Greifer-Betriebsdruck verformte Lithium-Metall-Anode; c) Durchführung von Haftabzugstest mit einem Flächensauggreifer

### Laserschneiden von Lithium-Metall-Folie

Die starke Adhäsivität von Lithium-Metall-Folie erschwert deren Vereinzelung zu Elektroden mittels mechanischer Stanzprozesse [11], weshalb in *ProFeLi* die Befähigung des kontaktlosen Laserschneidens erfolgte. Durch die Konstruktion einer atmosphärisch isolierten Prozesskammer wurde die Durchführung von Laser-Prozessstudien mit einem gepulsten Lasersystem mit Pulslängen im Nanosekundenbereich ermöglicht. Dabei erfolgten Untersuchungen zum Zusammenhang der erreichbaren Schneidgeschwindigkeiten und der Schnittkantenqualität. Bei der Verwendung von Pulslängen im Nanosekundenbereich war die Ausbildung von Schmelzüberhöhungen entlang der Schnittkante nicht zu vermeiden, was auf einen thermisch-schmelzbasierten Abtragprozess bedingt durch die geringe Schmelztemperatur von Lithium (181°C [12]) verweist.

Zunächst wurden die Grenzfluenzen, das heißt der Energieeintrag, ab dem Materialabtrag stattfindet, für verschiedene Pulslängen im Nanosekundenbereich entsprechend einer gängigen Methode [13] bestimmt (Abbildung 10 a). Dabei ließ sich eine nahezu direkte Proportionalität zwischen der Grenzfluenz  $F_{th}$  und der Wurzel der Pulslänge  $\tau$  entsprechend  $F_{th} \sim \sqrt{\tau}$  nachweisen (Abbildung 10 b). Diese Proportionalität ist charakteristisch für das Abtragverhalten von Metallen mit Nanosekunden-Laserpulsen [14]. Die ermittelten Grenzfluenzen für Lithium lagen unter den Werten anderer Metalle aus der Literatur, wie Aluminium ( $F_{th} = 1,8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), Kupfer ( $F_{th} = 6,8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), oder SS304 ( $F_{th} = 4,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) bei jeweils 100 Pulsen und einer Pulslänge von  $\tau = 6 \text{ ns}$  [14]. Durch eine schrittweise Erhöhung der Scangeschwindigkeit  $v$  wurden für verschiedene Kombinationen aus Pulsfluenz  $F_p$  und Pulsrepetitionsrate  $f$  die maximale Schnittgeschwindigkeit für Lithium-Folie mit einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  ermittelt (Abbildung 10 c). Dabei wurden Schneidgeschwindigkeiten von über  $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  erreicht. Materialabtrag trat dabei aufgrund von Multipulseffekten bereits leicht unterhalb der ermittelten Grenzfluenz auf. Bei hohen Pulsfluenzen erfolgte zunächst eine Reduktion der maximalen Schneidgeschwindigkeiten, welche der Plasma-Abschirmung innerhalb eines Pulses zugeschrieben wurde. Bei einer weiteren Erhöhung der Pulsfluenzen ergab sich ein sprunghafter Anstieg der erzielten Schneidgeschwindigkeit, welcher auf den Effekt der Phasenexplosion, dem Materialaustrieb durch explosives Sieden, zurückgeführt werden konnte. Die Phasenexplosion ist der effizienteste Materialabtragmechanismus für das Laserschneiden mit Nanosekunden-Laserpulsen, führt allerdings auch zu einer großen Anzahl an erstarrten Spritzern um die Schnittfuge (vgl. Abbildung 10 d).

Durch die Laser-Scanning-Mikroskopie wurden die Geometrien der Schmelzränder entlang der Schnittfuge bestimmt. Hier zeigte sich, dass die hohen, pulslängenspezifischen Pulsüberlappungen, die für ein kontinuierlichen Abtrag notwendig sind, zu einer starken Schmelzbildung führen. Die geringsten erzielten Schmelzbreiten und Schmelzhöhen lagen im Bereich von 40  $\mu\text{m}$  bzw. 8  $\mu\text{m}$ .

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse zum Laserschneiden von Lithium-Metall-Folie findet sich in einer im Rahmen des Projekts entstandenen Publikation [15].



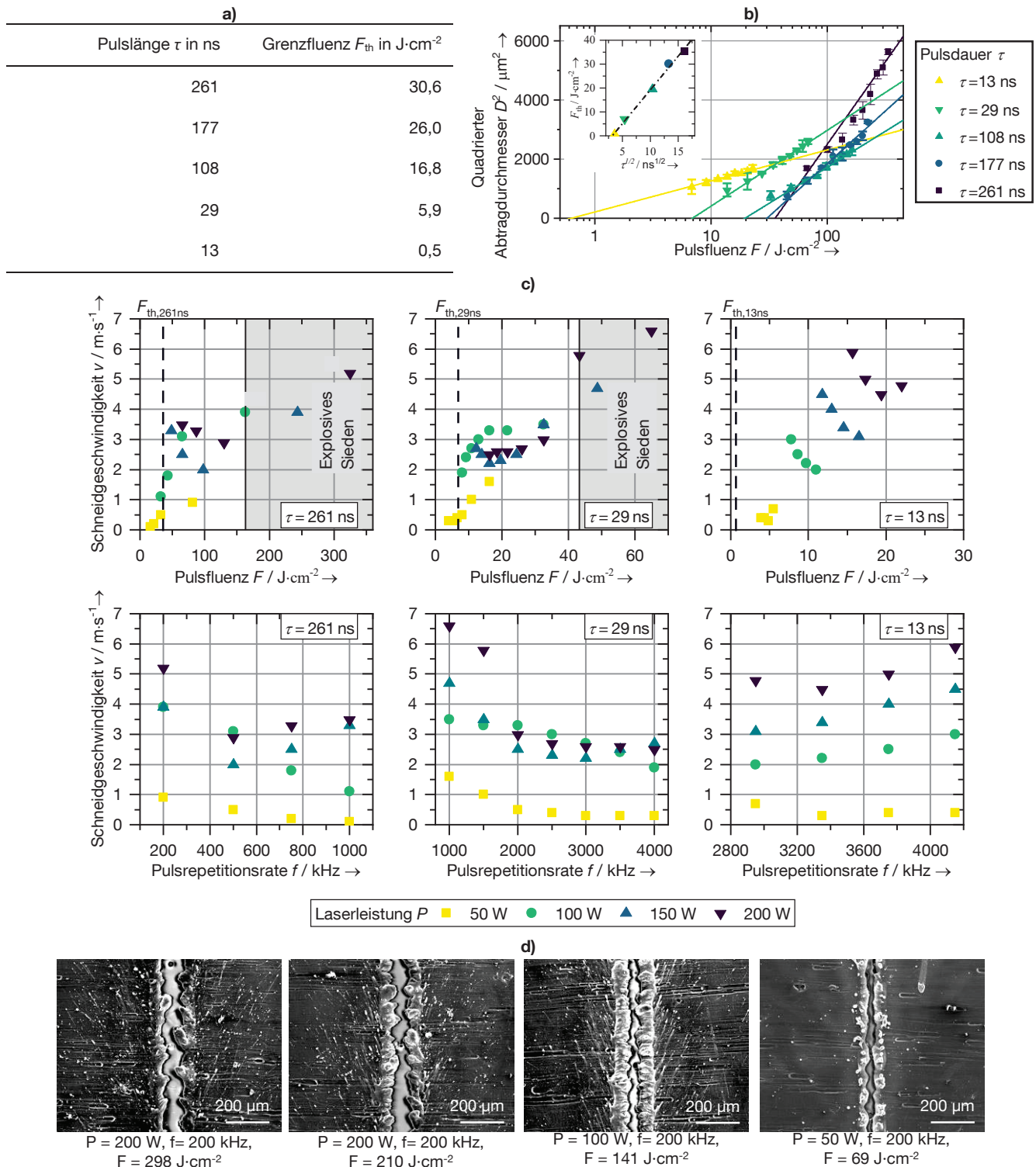


Abbildung 10: a) Tabellarische Darstellung der Grenzfluenzen; b) Messpunkte zur Bestimmung der Grenzfluenzen und Darstellung der direkten Proportionalität der Grenzfluenzen  $F_{th}$  zur Wurzel der Pulslänge  $\tau$ ; c) maximale Schneidgeschwindigkeiten als Funktion der Pulsrepetitionsrate  $f$  und der Pulsfluenz  $F_p$ ; Grenzfluenzen mittels gestrichelter Linien markiert; Fluenzbereiche mit Phasenexplosion grau hinterlegt; d) Rasterelektronenmikroskop-Bilder ausgewählter Schnitte bei  $\tau = 261 \text{ ns}$

### Arbeitspaket 3.2 Entwicklung und Herstellung von Schutzschichten (Brückner, iwB)

Aufgrund der Degradation des Festkörperelektrolyten LATP in Kontakt mit metallischem Lithium ist die Separierung dieser Komponenten mit einer organischen oder anorganischen Schutzschicht notwendig. Über den Projektverlauf hinweg wurde die Herstellung ionisch leitfähiger polymerer Membranen sowie anorganischer Dünnschichten untersucht. Die Herstellung möglichst dünner Schichten bildete einen Ansatz zur Kompensation der geringen ionischen Leitfähigkeiten, insbesondere der polymeren Festkörperelektrolyte. Nachfolgend werden die erprobten Schutzschichttypen und Verfahren erläutert. Die elektrochemische Validierung erfolgte dabei in verschiedenen, hauptsächlich symmetrischen Zellen, und ist detailliert in den jeweiligen Zwischenberichten dargestellt.

### Anorganische Schutzschichten

Zur Aufbringung anorganischer Dünnschichten wurde die Atomlagenabscheidung (ALD, engl. Atomic Layer Deposition) sowie die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) genutzt. Mittels ALD wurden ca. 15-nm-dicke Aluminiumoxid-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Schichten auf LAMP-Festkörperelektrolyt aufgebracht und in symmetrischen Zellen getestet. Dabei ergaben sich hohe Innenwiderstände, welche den Einsatz solcher Schutzschichten in FKB als nicht zweckdienlich erscheinen ließen, weshalb der Ansatz nicht weiterverfolgt wurde.

Im nächsten Schritt wurde die Aufbringung von Zinkoxid (ZnO) mittels PVD (Physikalische Gasphasenabscheidung oder Sputtern) untersucht. Die Funktionsfähigkeit wurde anhand einer stabilen galvanostatischen Zyklisierung über mehrere hundert Zyklen gezeigt. Bei der Herstellung und Charakterisierung von ZnO-Schutzschichten kollaborierten im Rahmen des Projekts die TUM und das FZJ. Der Arbeitsplan umfasste die Herstellung von LAMP-Schichten, die Beschichtung mit ZnO, den Bau symmetrischer Zellen, die Zyklisierung der Zellen sowie Post-Mortem-Analysen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) (vgl. Abbildung 11).

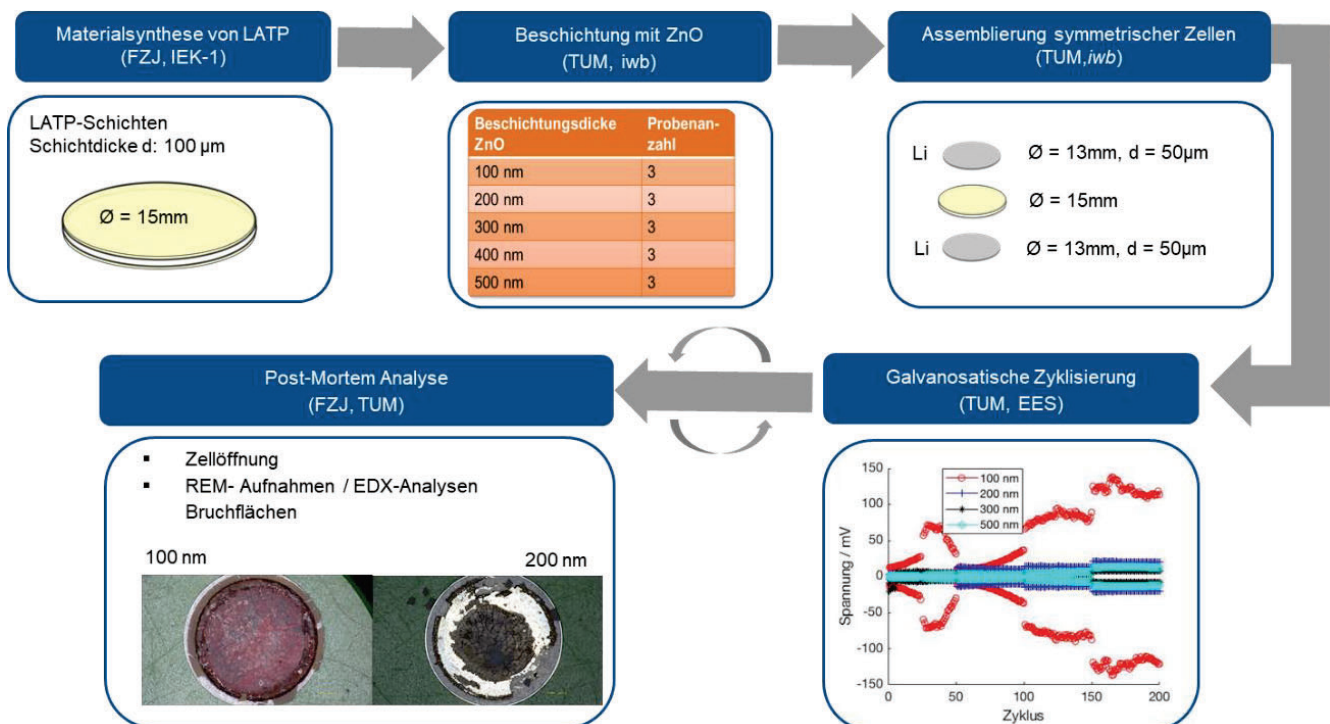


Abbildung 11: Erzeugung und Charakterisierung von ZnO-Schutzschichten für die Grenzfläche zwischen LAMP und Lithium-Metall

Der Fokus der Untersuchung lag auf der Identifikation einer ausreichenden Schutzschichtdicke und der Charakterisierung der Schutzwirkung bei unterschiedlichen Stromdichten. Es wurden Schichtdicken von 100-500 nm und Stromdichten von 0,1- 5 mA·cm<sup>-2</sup> untersucht. Für ZnO-Schichtdicken > 200 nm waren bis zu einer Stromstärke von 1 mA·cm<sup>-2</sup> stabile Überspannungen zu beobachten. Demnach ließen sich folgende, von der Schichtdicke unabhängige (> 200 nm), Aussagen treffen:

- Erzielung stabiler Überspannungen an symmetrischen Zellen bei verschiedenen Stromdichten (0,1 - 1 mA·cm<sup>-2</sup>) über jeweils 50 Zyklen
- Betrieb symmetrischer Zellen mit ZnO-Schutzschicht für min. 250 Zyklen
- Niedrige absolute Überspannung von 2-6 mV bei einer Stromdichte von 0,1 mA·cm<sup>-2</sup> im Vergleich zu Literaturwerten [16]

Zum Ausschluss möglicher Kurzschlüsse wurde die elektronische Leitfähigkeit in drei verschiedenen Zelltypen mit gesputterten Goldelektroden untersucht (vgl. Abbildung 12). Die Goldelektroden verhinderten einen ionischen Ladungsdurchtritt („blocking conditions“), was die Messung des reinen elektronischen Stromflusses durch die Proben ermöglichte. Zelltyp 1 diente als Referenz zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit des LAMP-Bulk-Materials. In Zelltyp 2 wurde mithilfe einer Maske eine ZnO-Schutzschicht auf LAMP aufgebracht. Der so erzeugte

ZnO-freie Randbereich sollte Kurzschlüsse durch den Kontakt der symmetrisch aufgetragenen ZnO-Schichten verhindern. Bei Zelltyp 3 wurde ZnO bis zum Rand der LATP-Probe aufgebracht. Die elektronische Leitfähigkeit aller Proben wurde mithilfe der Chronoamperometrie bei einer Anregungsspannung von 1 V bestimmt. Für Zelltyp 1 wurde eine elektronische Leitfähigkeit von  $6,6 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  gemessen. Die elektronischen Leitfähigkeiten der Zelltypen 2 und 3 mit ZnO-Schutzschicht lag im Mittel bei  $1,1 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Aufgrund der verringerten elektronischen Leitfähigkeit durch die ZnO-Beschichtung der LATP-Proben konnten mögliche Kurzschlüsse ausgeschlossen werden.

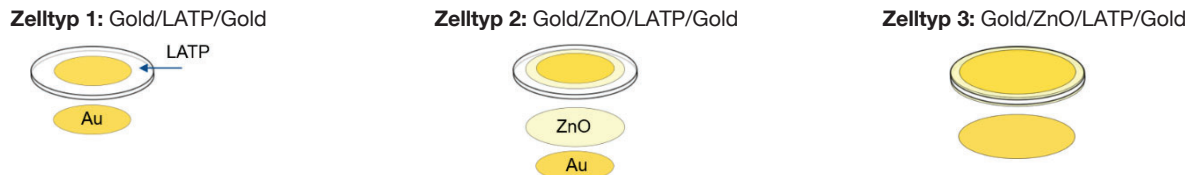


Abbildung 12: Zelltypen zur Untersuchung der elektronischen Leitfähigkeit des Bulk-LATP Materials (Zelltyp 1), inklusive ZnO-Schicht mit freiem LATP-Randbereich (Zelltyp 2) und mit ZnO-Schicht bis zum Rand (Zelltyp 3).

Im weiteren Projektverlauf konnten die vielversprechenden ZnO-Ergebnisse nicht in Vollzellen reproduziert werden. Zudem sind die möglichen Durchsätze sowohl für ALD als auch für PVD extrem niedrig, was deren industrielles Einsatzpotenzial als unwahrscheinlich einstufen lässt. Aufgrund des vergleichsweise deutlich höheren Skalierungspotenzials wurde die Verwendung polymerer Schutzschichten fokussiert.

### Heißpressen polymerer Schutzschichten

Zunächst wurde in Kooperation mit Brückner und ZwickRoell das Heißpressen verschiedener polymerer Ionenleiter untersucht und dazu ein geeignetes Werkzeug für die im Projekt vorhandene ZwickRoell-Materialprüfmaschine entworfen (vgl. Abbildung 13 a, b). Die Anlage wurde für diesen Versuch zu einer hochpräzisen Presse umfunktio- niert.

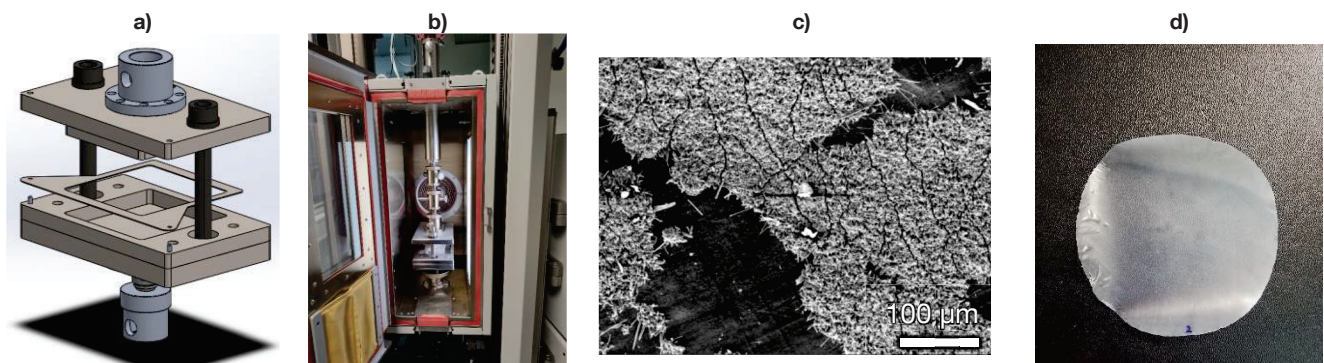


Abbildung 13: a) CAD-Modell des Heißpresswerkzeugs sowie b) Fotografie des eingebauten Heißpresswerkzeugs; c) Lichtbild einer durch Heißpressen hergestellten Schicht; d) Leitsalz-Ablagerungen auf der Oberfläche einer PCL-Schicht

Durch die Vermengung von Polyethylenoxid (PEO), Poly-ε-caprolacton (PCL) und Polypropylencarbonat (PPC) mit dem Leitsalz Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) wurden mehrere Festkörperelektrolyt-Schichten durch das Foliengussverfahren hergestellt. Anschließend wurden diese unter Variation des Drucks, der Druckhaltezeit und der Temperatur heißgepresst und der Einfluss der gewählten Prozessparameter auf die erreichbaren Schichtdicken untersucht. Bei steigendem Druck nahm die Schichtdicke ab und konvergierte gegen einen charakteristischen Sättigungswert, welcher je nach Elektrolytmischung zwischen 30 µm und 50 µm lag. Durch Leitfähigkeitsmessungen mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) wurden für die PEO-Schichten mit ungefähr  $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  um ca. eine Größenordnung höhere Werte als in der Literatur erzielt [17]. Die PCL-Elektrolyte wiesen Ionenleitfähigkeiten von  $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf, welche somit zwei Größenordnungen unter PEO und deutlich schlechter als in der Literatur ( $1,2 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) waren [17]. Die geringen Leitfähigkeiten konnten auf eine Entmischung des Elektrolyten zurückgeführt werden, welche durch eine Analyse der Oberfläche durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie nachgewiesen werden konnten (vgl. Abbildung 13 c).

Die Messungen mit PPC ergaben Werte in der Größenordnung von  $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  beziehungsweise  $10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Das Heißpress-Werkzeug erlaubte die Fertigung von Schichten mit einer Größe von bis zu 100 mm × 100 mm, die anschließend in einem Laborreckrahmen von Brückner weiterverarbeitet werden konnten (vgl. Abbildung 13 d). Die



bei Brückner verstreckten Probenkörper wiesen aufgrund der geringen Schichtdicke keine ausreichende mechanische Stabilität auf und zogen sich bei Entnahme aus dem Reckrahmen stark zusammen, was einen Einbau in FKB verhinderte. Aus diesem Grund wurde das Heißpressen zugunsten anderer Ansätze im Projekt verworfen.

### **Direktbeschichtung von Lithium-Metall-Anoden mit Polymerelektrolyt**

Als alternative Möglichkeit zur Herstellung von Schutzschichten wurde die Direktbeschichtung von Lithium-Metall-Anoden mit einer Polymerelektrolyt-Lösung mittels Rakelbeschichtung betrachtet. Dazu wurde der kommerzielle Polymerelektrolyt „*H-Polymer*“ des Unternehmens NEI verwendet. Die erzeugten Schichten wurden in verschiedene symmetrische Zelltypen mit und ohne LATP-Festkörperelektrolyt-Schicht eingebaut, welche bei einer galvanostatischen Zyklisierung bei  $0,01 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  zunächst geringe Überspannungen von ca. 50 – 100 mV zeigten. Die Zellen degradierten allerdings bereits nach 100 – 200 Stunden, was durch Post-Mortem-Untersuchungen dem Lithium-Plating zugeordnet werden konnte. Die vergleichsweise geringe mechanische Stabilität gegenüber Lithium-Dendriten konnte durch die amorphe Struktur des verwendeten Polymerelektrolyten erklärt werden. Da sich eine Erhöhung der Schutzschichtdicke zur Verbesserung der Stabilität gegenüber Lithium-Dendriten negativ auf die Zell-Energiedichte auswirkt, wurde der Ansatz der Direktbeschichtung zugunsten anderer Verfahren verworfen.

### **Infiltration poröser Separatoren mit Polymerelektrolyt**

Eine Literaturrecherche zeigte, dass durch die Einbringung einer Stützmatrix Polymerseparatoren mit einer extrem niedrigen Schichtdicken unter  $10 \mu\text{m}$  bei einer ausreichenden mechanischen Stabilität gefertigt werden können, die zudem eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber Lithium-Dendriten aufweisen [18]. In bestehenden Forschungsarbeiten wurden überwiegend konventionelle LIB-Separatoren für die Herstellung matrixgestützter Festkörperelektrolyt-Separatoren eingesetzt, weshalb mit den LIB-Separatoren „*WET*“ und „*EVAPORE*“ des Projektpartners Brückner gearbeitet wurde. Besonders der *EVAPORE-Separator* eignete sich aufgrund der hohen Porosität von  $\approx 52 \%$  und der geringen Schichtdicke von ca.  $9 \mu\text{m}$  für das Infiltrieren mit einem polymeren Festkörperelektrolyten. Beide Separatortypen wurden unter Variation des Lösungsmittelanteils mit einem kommerziell erhältlichen Polymerelektrolyt (*H-Polymer*) infiltriert. Durch einen Lösungsmittelanteil von 70 Gew.-% ließ sich eine ausreichende niedrige Viskosität der Polymerelektrolyt-Nassmischung zur Erreichung eines hohen Porenfüllgrads bei der Infiltration erreichen. Noch höhere Lösungsmittelanteile führten zu einer übermäßigen Porenbildung bei der Verdunstung des Lösungsmittels während des Trocknungsprozesses. Zur Bestimmung der für eine vollständige Infiltration notwendigen Menge an Festkörperelektrolyt wurde die Nassschichtdicke variiert. Die untersuchten Nassschichtdicken wurden auf Basis eines Füllfaktors der theoretischen Porenvolumina der Separatoren berechnet. Die Separatorproben wurden auf einer Glasplatte faltenfrei befestigt und mittels einer Rakel mit einer Beschichtungsbreite von 100 mm bei einer Beschichtungsgeschwindigkeit von  $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  beschichtet. Der beschichtete Bereich wies zunächst eine komplette Transparenz auf, welche nach einigen Minuten durch die Ausbildung opaker Bereiche verringert wurde. Dieses Verhalten lies auf eine nicht ausreichend tiefe Infiltration, verursacht durch Falten und Lufteinschlüsse, schließen. Um das Lösungsmittel aus den Proben vollständig zu verdampfen, wurden diese anschließend bei  $80^\circ\text{C}$  in einem Vakuumtrockenofen für  $>24$  Stunden getrocknet. Die Trocknungstemperatur wurde über der Glasübergangstemperatur des Festkörperelektrolyten gewählt, um durch die geringere Plastizität ein tieferes Eindringen in die Poren des Separators zu ermöglichen. Dies wurde durch eine Verringerung der opaken Stellen bestätigt (vgl. Abbildung 14 a). Die Transparenz der Separatoren dient als indirektes Maß für den Füllgrad der Poren. Eine nahezu vollständige Transparenz konnte nur bei den *EVAPORE*-Proben ab einer Nassfilmdicke von  $51 \mu\text{m}$  beobachtet werden. Die elektrochemische Funktion der hergestellten Proben wurde durch den Bau symmetrischer Knopfzellen mit Lithium-Metall-Anoden sowie deren Zyklisierung bei konstanten Strömen von  $10 \mu\text{A}$  bis  $100 \mu\text{A}$  überprüft. Zwischen den Zyklen wurde die Impedanz mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) gemessen. Die Messungen bestätigen die beobachtete unvollständige Infiltration der nicht transparenten Proben durch hohe Überspannungen und hohe ionische Widerstände. In Abbildung 14 c) sind REM-Aufnahmen von beschichteten Proben gezeigt, die eine nicht vollständige Infiltration erkennen lassen. Während die Oberseite nach der Beschichtung keine Poren mehr aufwies, war die ursprüngliche Struktur des Separators auf der Unterseite noch sichtbar. REM-Aufnahmen des Querschnitts zeigten eine polymere Deckschicht mit einer Dicke unter  $0,5 \mu\text{m}$ , woraus sich eine Gesamtseparatordicke von unter  $15 \mu\text{m}$  ergab. Die *EVAPORE*-Proben zeigten geringere Überspannungen als die *WET*-Proben. Die Ergebnisse der *EVAPORE*-Proben lassen erkennen, dass ab einer Nassfilmdicke von  $51 \mu\text{m}$  die Überspannungen und die ionischen Widerstände bei steigender Nass-

schichtdicke weiter sinken. Eine hohe Nassfilmdicke beeinflusste auch die Zyklenstabilität positiv, da die Überspannungen langsamer das Abbruchkriterium von 5 V erreichten. In Abbildung 14 c) sind die maximalen Überspannungen der Zyklen aufgetragen. Die Herstellung, Analyse und Validierung der polymeren Festkörperelektrolyt-Separatoren ist detailliert im dritten Zwischenbericht dargestellt und wurde im Rahmen der Konferenz „International Bunsen Discussion Meeting Solid-state Batteries V“ in Form eines Posters präsentiert.

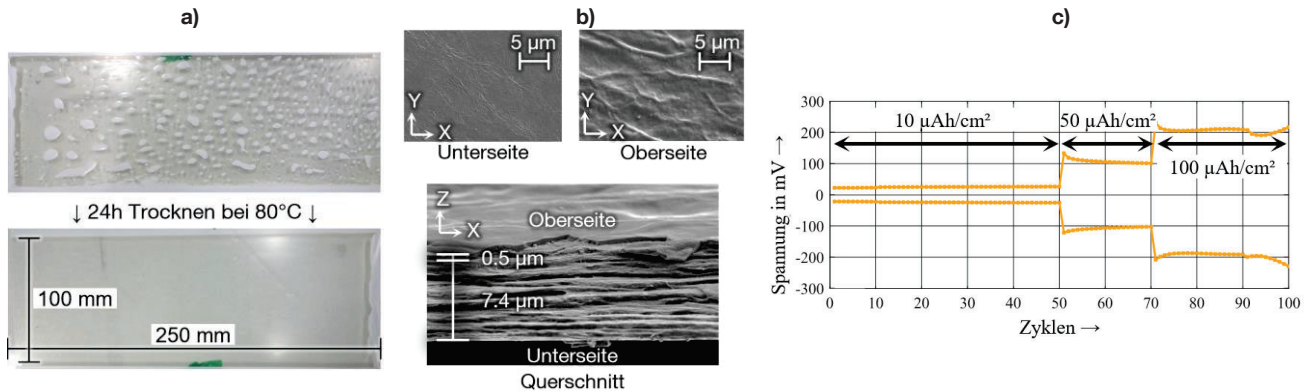


Abbildung 14: a) Beschichtete Separatorprobe einige Minuten nach der Beschichtung (oben) und nach dem Trocknen (unten); b) REM-Aufnahmen eines matrixgestützten Festkörperelektrolyt-Separators; c) Maxima der Überspannung während der Lade- und Entladezyklen von einer symmetrischen Zelle bei verschiedenen Stromdichten

#### Arbeitspaket 4.2 Verarbeitung und Handhabung von Mehrschichtsystemen (GS, iw, Schmalz, ZwickRoell)

Die im Projekt gefertigten LATP-Schichten des Forschungszentrums Jülich besaßen aufgrund des Verzugs während des Sinterprozesses eine undefinierte Geometrie. Aus diesem Grund wurde die Formgebung mittels Laserablation untersucht. Dabei wurden gepulste Lasersysteme mit Pulslängen im Piko- und Nanosekundenbereich eingesetzt. Bei 30-ns-Pulslängen traten aufgrund der erhöhten Wärmeentwicklung eine ausgeprägte Schmelzbildung sowie Heißrisse auf. Die Materialoberfläche wies nach einem exzessiven Wärmeeintrag eine bläuliche Färbung im Bereich der Schnittkante auf, welche der Reduktion von  $Ti^{4+}$  zu  $Ti^{3+}$  zugeschrieben wurde (Abbildung 15 a). Eine defektfreie Bearbeitung war bei Pulslängen  $\leq 5$  ns möglich (Abbildung 15 b und c).

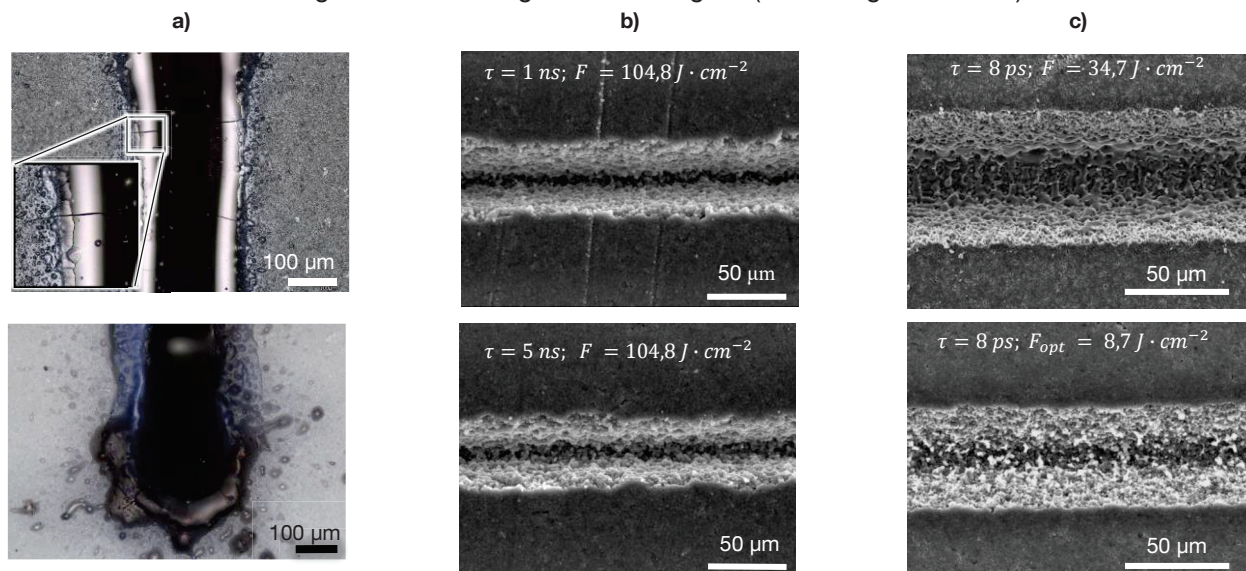


Abbildung 15: a) Heißrisbildung und Blaufärbung bei LATP-Schnitten mit einer Laserpulslänge von 30 ns; Ablationsgräben bei Pulsdauern von b) 1 ns, 5 ns und c) 8 ps bei verschiedenen Pulsfluenzen

Durch die Betrachtung zentraler Metriken für den Abtragprozess (volumetrische Abtragrate  $R_V$ , volumetrische Abtrageffizienz  $\eta_V$ , Abtragtiefe pro Überfahrt  $D$ , Tiefeneffizienz  $\eta_D$ ) erfolgte ein Effizienzvergleich zwischen Nano- und Pikosekundenpulsen (Abbildung 16 a und b). Während im Nanosekundenbereich nur geringe Abtrageffizienzen möglich waren, konnten diese durch den Einsatz von Pikosekundenpulsen um das ca. 10-fache gesteigert werden. Für den Pikosekundenprozess wurden bekannte analytische Modelle [19, 20] zur Beschreibung von Ultrakurzpuls-



Laserprozessen herangezogen. Das aufgebaute analytische Prozessmodell erlaubte die Bestimmung optimaler Fluenzen  $F_{opt}$ , welche die Grundlage zur Prozessskalierung bilden können.

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse zum Laserschneiden von LAMP-Festelektrolyt findet sich in einer im Rahmen des Projekts entstandenen Publikation [21].

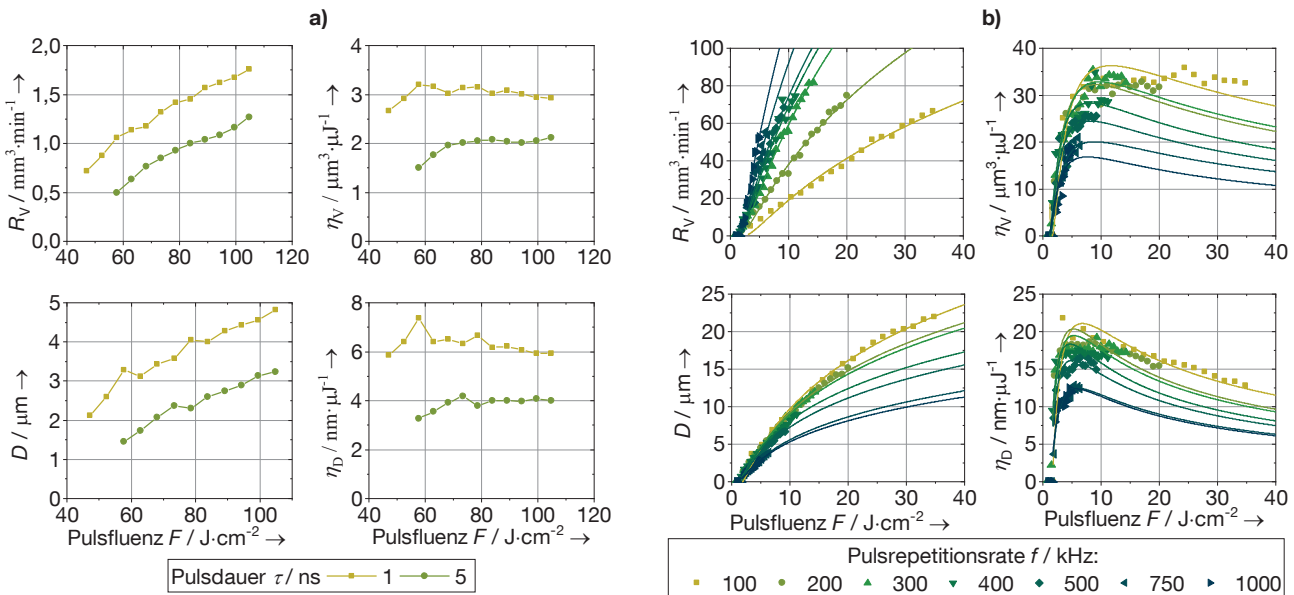


Abbildung 16: Lasermaterialbearbeitung von LAMP-Festkörperelektrolyt; a) volumetrische Abtragsrate  $R_V$ , volumetrische Abtragsrateeffizienz  $\eta_V$ , Abtragsrate pro Überfahrt  $D$  und Tiefeneffizienz  $\eta_D$  bei Nanosekundenpulsen als Funktion der Pulsfluenz  $F$  bei einem Pulsüberlapp von 80 %, einer Pulsfrequenz von 100 kHz; b) volumetrische Abtragsrate  $R_V$ , volumetrische Abtragsrateeffizienz  $\eta_V$ , Abtragsrate pro Überfahrt  $D$  und Tiefeneffizienz  $\eta_D$  bei Pikosekundenpulsen als Funktion der Pulsfluenz  $F$  bei einem Pulsüberlapp von 80 % und einer Pulsdauer von 8 ps; Fit-Funktionen anhand analytischer Modellierungsansätze erzeugt

## Arbeitspaket 5 Hochskalierung und Aufbau von Prototypenanlagen

### Arbeitspaket 5.1 Entwicklung von Qualitätsmanagement- und Sicherheitskonzepten (GS, iw b)

Im Rahmen von AP 5.1 wurde ein Sicherheitskonzept für die Verarbeitung von Gefahrstoffen auf Labormaßstab erstellt, welches zudem die Grundlage für den Umgang mit Gefahrstoffen in industriellen Produktionsumgebung, unabhängig von Größenordnung und Technologiereife, bilden kann. Das Sicherheitskonzept basiert auf technischen, organisatorischen und persönlichen Schutzmaßnahmen und umfasst die Anlagensicherheit, den Umgang mit Gefahrstoffen, den Brandschutz, den Umgang mit erstickenden und giftigen Gasen sowie den sicheren Material-, Komponenten-, und Produkttransfer. Das Sicherheitskonzept wurde beim Aufbau einer Laborumgebung zur Herstellung von FKB umgesetzt.

Während des zweiten Projektjahres wurde in enger Zusammenarbeit mit GS Glovebox ein schutzgasfähiges Glovebox-System zur Einhausung von Demonstratoranlagen konstruiert (vgl. Abbildung 17). Dazu wurden die mechanischen Schnittstellen sowie die informations- und steuertechnischen Schnittstellen zwischen der Anlagenumhausung und der Anlagentechnik (vgl. AP 4 und AP 5) ausgearbeitet und so insgesamt 105 Mediendurchführungen definiert (u.a. Druckluft, Schutzgas, Strom, Motor- und Encoder-Leitungen, Netzwerk, Feldbus, Hydraulik, Kühlwasser, Laserlicht). Durch eine T-Schleuse können Materialien in das zweiteilige Micro-Environment-System eingebracht und zwischen den beiden Anlagenteilen transportiert werden. Die enthaltenen Prozessmodule werden in den nachfolgenden Arbeitspaketen 5.3 und 5.4 beschrieben.

### Arbeitspaket 5.3 Demonstrator zur Verarbeitung von Lithium-Metall-Anoden (Brückner, iw b, GS)

Es wurde ein Kalandar-Modul aufgebaut, welches im Rahmen des Projekts zur Verdünnung von Lithium-Metall-Folien, zur Verdichtung von polymeren Festelektrolytschichten sowie zur Lamination von Zellschichten genutzt wurde. Durch die Schutzgasatmosphäre werden Sicherheitsrisiken sowie die Degradation feuchteempfindlicher Materialien vermieden. Der dabei eingebaute Laborkalandar des Typs GK 300 L der Saueressig Group besitzt eine Walzballenbreite von 300 mm und einen Walzendurchmesser von 200 mm. Die maximale Walzkraft beträgt 15 t was das Aufbringen einer maximalen Linienlast von 500 N·mm<sup>-1</sup> über die gesamte Walzballenbreite ermöglicht. Die maximale Kalandriergeschwindigkeit beträgt 5 m·min<sup>-1</sup>. Die Möglichkeit des Beheizens der Kalandarwalzen

auf bis zu 150°C ist insbesondere für die Verdichtung von polymerbasierten Separatoren und Kompositkathoden hilfreich. Um das Rolle-zu-Rolle-Kalandrieren innerhalb der Glovebox zu ermöglichen, verfügt der Kalandrierer über je eine Auf- und Abwickelvorrichtung sowie eine Bahnkantensteuerung.

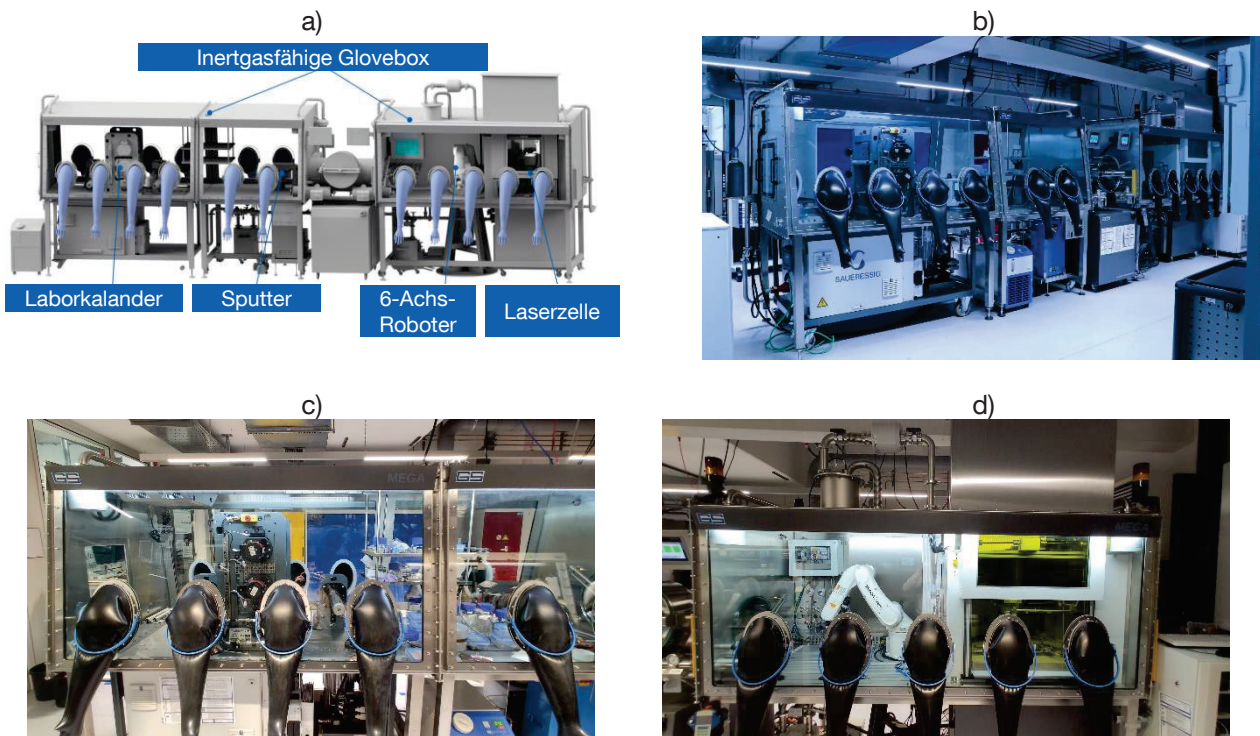


Abbildung 17: a) CAD-Konstruktion und b) Lichtbild der Pilotlinie zur Produktion von Festkörperbatterien am iwib; c) Modul zur Verarbeitung von Lithium-Metall-Anoden; d) Modul zum Laserschneiden und Stapeln

#### **Arbeitspaket 5.4 Konzeption und Aufbau einer Schneid- und Stapelanlage (Schmalz, GS, iwib)**

Das Laser-Modul wurde entsprechend der notwendigen Sicherheitsanforderungen für Laserstrahlung ausgelegt. Aufgrund der Flexibilität von Ultrakurzpuls-Laserstrahlung in Bezug auf die hiermit bearbeitbaren Materialgruppen (Polymere, Keramiken, Metalle) wurde eine Pikosekunden-Strahlquelle ausgewählt. Diese befindet sich außerhalb der Schutzgas-Einhausung und die Laserstrahlung wird über ein Spiegelsystem in die Glovebox eingelenkt, wodurch das flexible Wechseln der Strahlquelle ermöglicht wurde. Durch das gewählte Objektiv mit einer Brennweite von 160 mm kann innerhalb eines Scanfelds von ca. 80 mm × 80 mm eine Bearbeitungsgeschwindigkeit auf dem Werkstück von bis zu 20 m·s<sup>-1</sup> erreicht werden. Eine in den Laser-Scanner integrierte co-axiale Kamera vereinfacht die Prozessauslegung und ermöglicht eine optische Prüfung der Werkstücke. Die Fixierung der Werkstücke erfolgt über einen Vakuumtisch, der über eine Druckregelventil über die zentrale Steuereinheit angesteuert werden kann. Für die Steuerung von Stapelmodul und Lasermodul sowie zur Überwachung des Sicherheitskreises wurde ein übergeordnetes SPS-Programm (TwinCAT, Beckhoff) erstellt.

Zur Zellbildung wurde eine Stapelanlage basierend auf einem 6-Achs-Industrieroboter entwickelt und aufgebaut. Die Funktionsfähigkeit des Roboters unter Argon-Atmosphäre wurde gemeinsam mit dem Roboterhersteller Omron in Vorversuche durch mehrstündige Bewegungsabläufe bei unterschiedlichen Lastintensitäten mittels einer Motorstrom- und Drehmomentüberwachung erprobt. Vor Einbringung in die Glovebox-Umgebung wurden zunächst Bewegungsabläufe offline programmiert und anschließend auf Basis von zugrundeliegenden CAD-Modell-daten simuliert. Nach einer virtuellen Inbetriebnahme zur Aufdeckung möglicher Kollisionsstellen erfolgte die Einbringung in das Glovebox-System. Der Industrieroboter wurde so platziert, dass er in das Laser-Modul eingreifen und so Werkstücke ein- und ausbringen kann. Das Schneid- und Stapelmodul, welches die Konfektionierung der Materialsichten und die Bildung von Zellstapeln ermöglicht, ist in Abbildung 17 d) dargestellt.

**Arbeitspaket 5.5** Fertigung von Prototypen-Festkörperbatterien (Brückner, ElringKlinger, FZJ, GS, *iwb*, Schmalz)  
Über die Projektlaufzeit hinweg, wurden am *iwb* eine Vielzahl an Prototypen-FKBs gefertigt. Die im Projektverlauf durch das co-Sintern hergestellten oxidischen Kompositkathoden wiesen aufgrund der Restporosität hohe Grenzflächenwiderstände zwischen den Aktivmaterial- und Festkörperelektrolyt-Partikeln auf, woraus nur eine geringe Kapazitätsausnutzung resultierte. Daher wurde auf alternative Herstellungsverfahren zurückgegriffen, um den Bau von Vollzellen zu ermöglichen.

### Herstellung von polymeren Kompositkathoden

Aufgrund der unzureichenden elektrochemischen Leistungsfähigkeit sowie der herausfordernden flächenbezogenen Skalierbarkeit oxidischer Kompositkathoden wurde die Herstellung polymerer Kompositkathoden als mögliche Alternative fokussiert. Unter Verwendung eines kommerziellen Polymerelektrolyten („H-Polymer“ des Herstellers NEI Corporation) wurde durch eine Literaturrecherche eine Zusammensetzung für Polymer-Kompositkathoden ermittelt [22]. Die erzeugten Kathodenpasten wurden anschließend mittels Nassbeschichtung unter Verwendung des Lösungsmittels Acetonitril zu Elektroden verarbeitet und zur Verringerung der Porosität kalandriert. Aufgrund der Reaktion des Leitsalzes der polymeren Kompositkathoden mit Luftfeuchtigkeit wurde auf den aufgebauten Labor-kalander in Schutzgasatmosphäre zurückgegriffen (vgl. AP 5.2). Hierdurch konnten homogene polymere Kompositkathoden für Pouchzell-Prototypen (Elektrodenfläche 9 cm<sup>2</sup>) hergestellt werden (Abbildung 18 a). REM-Aufnahmen bestätigten eine geringe Restporosität der Kompositkathoden von weniger als 5 % (Abbildung 18 b und c).



Abbildung 18: a) Lichtbild einer hergestellten polymeren Kompositkathode im Pouchzellformat; b) REM-Aufnahme des Querschnitts einer Kathode, unten: Aluminiumableiterfolie; c) Vergrößerung einer REM-Querschnittaufnahme, zu erkennen ist der hohe Verdichtungsgrad

Die elektrochemische Funktion der Kathoden wurde in Vollzellen mit Lithium-Metall-Anode und dem in AP 3.1 beschriebenen matrixgestützten Separator verifiziert (Abbildung 19 a). Um den Kontakt zwischen Einzelkomponenten innerhalb der Zelle zu verbessern, war das Verpressen der Zelle während der Zyklisierung notwendig. Hierfür wurde im Rahmen von *ProFeLi* ein Zellhalter entwickelt, der mithilfe einer zentralen Verschraubung homogenen Drücke im Bereich von 1 – 100 bar aufbringen kann (Abbildung 19 b). Um die mechanische Funktion des Zellhalters und die elektrochemische Funktion der Kompositkathode zu verifizieren, wurde assemblierten Pouchzellen Flüssigelektrolyt hinzugefügt. Hierdurch konnte der Einfluss des polymeren Festkörperelektrolyt-Separators minimiert und die Funktion der Kathode sichergestellt werden (Abbildung 19 c).

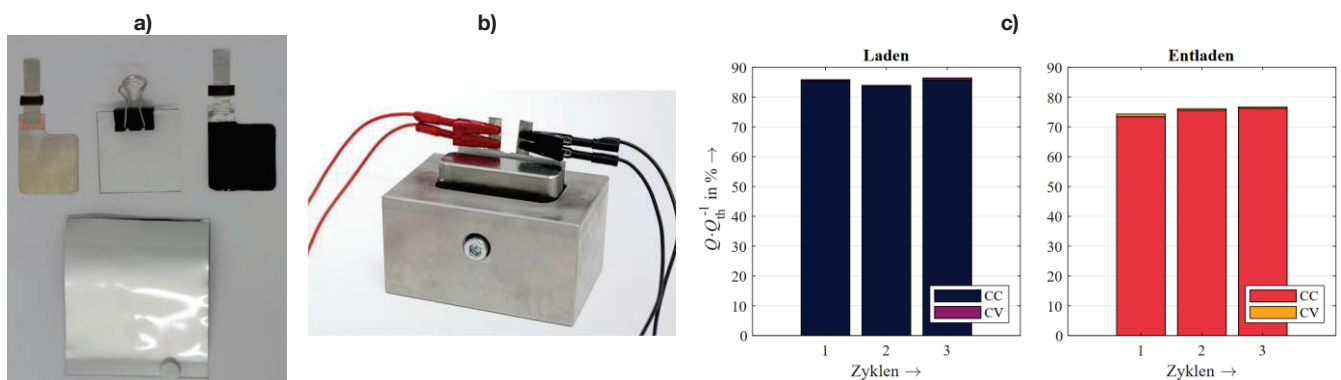


Abbildung 19: a) Von links: Kontaktierte Lithium-Metall-Anode, matrixgestützt polymerer Festkörperelektrolyt-Separator, kontaktierte polymere Kompositkathode, unten: Pouchgehäuse; b) im Rahmen von *ProFeLi* entwickelter Zellhalter für Pouchzellen mit eingebauter Pouchzelle; c) elektrochemische Validierung einer Kompositkathode in einer Pouchzelle mit Lithium-Metall-Anode und Flüssigelektrolyt bei einer C-Rate von 0,05C



Weitere Versuche ohne Flüssigelektrolyt konnten erfolgreich abgeschlossen werden. Die geringe ionische Leitfähigkeit des verwendeten kommerziellen Festkörperelektrolyten konnte als limitierender Faktor innerhalb der Batterien identifiziert werden. Die entwickelten Produktionsprozesse von der (einlagigen) Komponentenherstellung bis hin zur fertigen Batterie konnten nichtsdestotrotz erfolgreich validiert werden und stellen einen wichtigen Beitrag für die Skalierung hin zu einer Herstellung mehrlagiger, großformatiger FKB dar. Das gewählte Zellformat zeigte erfolgreich, dass die im Rahmen des Forschungsprojekts entwickelten Verfahren und Strategien für eine industrielle Fertigung von FKB geeignet sind. Detaillierte elektrochemische Auswertungen der gefertigten Zellen finden sich in den jeweiligen Zwischenberichten.

### Herstellung hybrider Kompositkathoden mittels Strukturierung und Infiltration

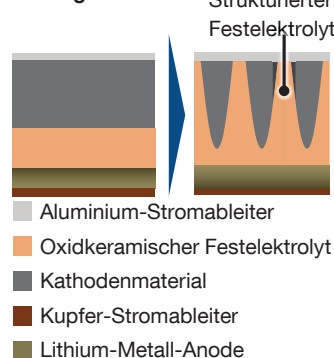
Zur Herstellung hybrider Kompositkathoden wurde ein innovatives Verfahren untersucht, welches auf der Infiltration von Kathodenpaste in einen dreidimensional-strukturierten LATP-Festkörperelektrolyten basiert (vgl. Abbildung 20). Die Herstellung dieser Strukturen erfolgte durch die Laserablation von dicht-gesinterten LATP-Schichten unter Zuhilfenahme des in AP 4.2 beschriebenen Laser-Prozessmodells. Das Konzept adressiert damit die Fertigung von Kompositkathoden mit einer verbesserten elektrochemischen Leistungsfähigkeit durch die Vergrößerung des Grenzflächenkontakts zwischen Kathodenaktivmaterial und Festkörperelektrolyt. Es baut damit auf existierenden Veröffentlichungen auf, in denen ungerichtete Porenstrukturen durch das Ausdampfen von Opferstoffen während des Sinterns [23–27] sowie gerichtete Poren durch eine mechanische Strukturierung [28], den Gefrierguss [29, 30] oder Additivprozesse [31] untersucht wurden. Aufbauend auf den bekannten Konzepten aus der Literatur wurde am *iwb* die Herstellung von Kompositkathoden durch die Einbringung gerichteter Poren mittels Laserablation sowie die Infiltration dieser Poren fokussiert. In den verwendeten Kathodenpasten wurden verschiedene Aktivmaterialien (NMC622, NMC811, LFP) erprobt sowie ein geringer Anteil an Polymerelektrolyt zur Erhöhung der interpartikulären ionischen Leitfähigkeit hinzugegeben.

#### Konzeptentwicklung

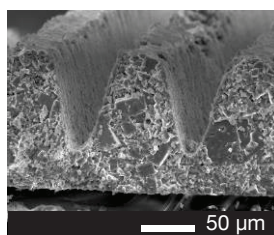
##### Problemstellung:

Limitierter Grenzflächenkontakt bei konventionell hergestellten oxidkeramischen Kompositkathoden

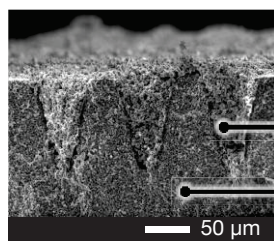
##### Lösungsansatz:



#### Konzeptumsetzung



**Schritt 1:**  
Oberflächenvergrößerung durch Laserabtrag



**Schritt 2:**  
Infiltration von Kathodenmaterial<sup>1</sup>  
Oxidkeramischer Festelektrolyt<sup>2</sup>

#### Elektrochemische Validierung

Nachweis eines stabilen Lade- und Entladeverhaltens

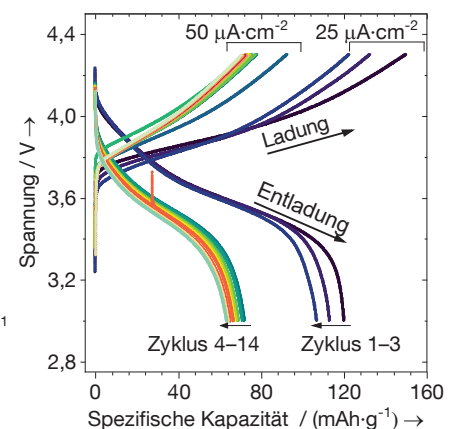


Abbildung 20: Konzeptentwicklung und -umsetzung des innovativen Konzepts zur Herstellung hybrider Kompositkathoden mittels der Infiltration dreidimensionaler Oxid-Festelektrolyt-Strukturen sowie elektrochemische Validierung einer NMC-basierten Kompositkathode in einer Vollzelle

Als Schutzschicht wurde das in AP 3.1 erläuterte infiltrierte Separatorkonzept verwendet. Das Konzept erlaubte die Fertigung von Vollzellen, die knapp 60 % der theoretischen Kapazität des Kathodenaktivmaterials lieferten. Aufgrund der generell niedrigen entnehmbaren Kapazität oxidkeramischer Kompositkathoden stellt dieses Konzept daher einen vielversprechenden Ansatz dar. Das neue entwickelte Verfahren wurde in einer Veröffentlichung beschrieben, welche sich zum Zeitpunkt der Berichtserstellung im Elsevier-Journal *Energy Storage Materials* unter Begutachtung befindet.

### Arbeitspaket 5.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (VW, alle)

Zur Ermöglichung einer Wirtschaftlichkeitsrechnung wurden Volkswagen Daten zu den entwickelten Zellkonzepten sowie den zugrundeliegenden Materialien und Fertigungsprozessen übermittelt.

## II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In Tabelle 4 sind bewilligten und verbrauchten Projektmittel nach den einzelnen Finanzpositionen aufgeschlüsselt.

Tabelle 4: Übersicht der bewilligten, geplanten und verbrauchten Mittel sowie Differenzen für TUM

Position	Erläuterung	Projektfinanzierungsplan		Projektverbrauch			Differenz
		Zum Projektstart	Nach Umwidmung	Verbrauch iwb	Verbrauch EES	Verbrauch gesamt	
0812	Beschäftigte E12 – E15	805.372,00 €	805.372,00 €	608.532,30 €	205.268,96 €	813.801,26 €	8.429,26 €
0817	Beschäftigte E1 – E 11	100.827,00 €	37.071,19 €	38.440,88 €	0,00 €	38.440,88 €	1.369,69 €
0820	Lohnempfänger:innen	nicht zutreffend	nicht zutreffend	nicht zutreffend	nicht zutreffend	nicht zutreffend	nicht zutreffend
0822	Beschäftigungsentgelte	131.395,00 €	190.650,81 €	172.184,71 €	11.487,97 €	183.672,68 €	-6.978,13 €
0831	Gegenst. bis 410€ / 400 €	6.475,00 €	6.475,00 €	5.378,14 €	0,00 €	5.378,14 €	-1.096,86 €
0834	Mieten u. Rechnerkosten	4.500,00 €	4.500,00 €	6.631,19 €	0,00 €	6.631,19 €	2.131,19 €
0835	Vergabe v. Aufträgen	nicht zutreffend	nicht zutreffend	nicht zutreffend	nicht zutreffend	nicht zutreffend	nicht zutreffend
0843	Sonst. allg. Verwaltungsausgaben	116.856,00 €	116.856,00 €	106.390,90 €	6.415,57 €	112.806,47 €	-4.049,53 €
0846	Dienstreisen	33.303,00 €	14.779,79 €	10.776,28 €	1.883,67 €	12.659,95 €	-2.119,84 €
0850	Gegenst. über 410€ / Investitionsmittel	289.521,00 €	312.544,21 €	307.367,06 €	9.084,94 €	316.452,00 €	3.907,79 €
0861	Gesamtausgaben	1.488.249,00 €	1.488.249,00 €	1.255.701,46 €	234.141,11 €	1.489.842,57 €	1.593,57 €

Nachfolgend werden die einzelnen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises kurz erläutert. Dabei werden jeweils die Positionen im Projektfinanzierungsplan nach den durchgeführten Umwidmungen mit den finalen Projektstand verglichen.

### Personal (E12 – E15) (Pos. 0812)

Die personellen Aufwendungen zur Bearbeitung des Projekts entsprachen den in der Antragsphase erwarteten Werten. Die Personalkosten fielen mit 813.801,26 € im Vergleich zum Projektfinanzierungsplan nur leicht höher aus.

### Beschäftigte (E1 – E11) (Pos. 0817)

Insgesamt wurde entgegen des ursprünglichen Projektfinanzierungsplans weniger technisches Personal beschäftigt. Die entstandene Differenz ist auf die Lage am Arbeitsmarkt zurückzuführen, welche die Akquise von passendem Personal erschwerte. Im Projekt wurde daher verstärkt auf Hilfswissenschaftliches Personal zurückgegriffen (vgl. Pos. 0822).

### Beschäftigungsentgelte (Pos. 0822)

Zum Ausgleich des fehlenden Personals in Pos. 0817 wurde verstärkt auf die Arbeitskraft von Hilfswissenschaftlichem Personal zurückgegriffen. Das Hilfswissenschaftliche Personal unterstützte dabei insbesondere beiden den umfangreichen experimentellen Versuchsreihen sowie bei der Konstruktion und Umsetzung der am iwb aufgebauten Funktionsdemonstratoren. Die Kosten wurden mit 183.672,68 € leicht überschritten.

### Gegenstände bis 410 € / 400 € (Pos. 0831):

Unter dieser Position wurden insbesondere Kleinkomponenten für den Aufbau von Anlagentechnik wie Kabel, Schaltschrankkomponenten etc. beschafft. Da der Aufbau des Funktionsdemonstrators zur Zellmontage durch den Ausstieg des Unternehmens Manz komplett auf die TUM entfiel, wurde im Rahmen einer Umwidmung eine eigene Position (Funktionsdemonstrator Zellmontage) für den Funktionsdemonstrator in der Geräteliste eingerichtet. Da auf diese Sammelposition auch einige der kleineren Posten entfielen, reduzierte sich die Gesamtaufwendung in Pos. 0831 im Vergleich zur ursprünglich geplanten Summe geringfügig von 6475,00 € auf 5371,14 €.

### Mieten und Rechnerkosten (Pos. 0834):

Mit dieser Position wurden die Mieten für Schutzgastanks abgedeckt, welche die notwendigen Gase für die im Projekt benutzten Glovebox-Systeme zur Verfügung stellten. Da der Glovebox-Funktionsdemonstrator (vgl. II.1. AP 5.1, AP 5.2 und AP 5.3) zur Zellaussammlung früher als ursprünglich geplant in den Betrieb ging, erhöhten sich die anteiligen Mietkosten im Vergleich zum erwarteten Wert von 4.500,00 € auf 6.631,19 €.

### Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben (Pos. 0843):

In Pos. 0843 wurden 112.806,47 € ausgegeben und der erwartete Wert von 116.856,00 € damit leicht unterschritten. Insbesondere wurde hier in Verbrauchsmaterialien für Prozessstudien und zum Zellbau investiert. Hierzu zählen Ausgaben für Lithium-Folie, oxidische und polymere kommerzielle Festkörperelektrolyte (Ohara-Glass, H-Polymer) sowie Basismaterial für die Gasphasenabscheidung.



#### Reisekosten (Pos. 0846):

Die Ausgaben für Dienstreisen reduzierten sich im Vergleich zu den erwarteten Ausgaben von 33.303,00 € auf 12.659,95 €. Dies ist insbesondere auf die Covid-19-Pandemie zurückzuführen, welche die geplanten Reisetätigkeiten stark einschränkte. Sowohl Projekttreffen als auch Konferenzen und Tagungen wurden in der Folge virtuell abgehalten. Nichtsdestotrotz fanden drei Projekttreffen in Präsenz statt. Zudem wurden Projektergebnisse unter anderem auf der CIRP CMS 2019 in Ljubljana, auf den Dresden Battery Days 2019, auf dem Batterieforum 2020 in Berlin sowie auf der SSI 23 (2022) in Boston präsentiert.

#### Investitionskosten (Pos. 0850):

Insgesamt wurden Investitionen (Pos. 0850) im Wert von 297.649,00 € getätigt. Die beschafften Geräte haben sich im Vergleich zum ursprünglichen Zuwendungsbescheid entsprechen der Umwidmungsanträge verändert und stellen sich zum Projektende entsprechend Tabelle 5 dar.

*Tabelle 5: Liste an Gegenständen, die im Rahmen von ProFeLi beschafft wurden sowie deren geplante und tatsächliche Kosten*

Beschreibung	Geplante Kosten	Tatsächliche Kosten
Gasphasenabscheider / Metallverdampfer (Sputter-Anlage)	64.666,91 €	62.227,04 €
Zelltester	53.433,86 €	57.505,17 €
Klimaschrank mit Sicherheitsventil	50.533,35 €	49.253,60 €
Porosimeter	49.490,00 €	48.242,08 €
Waage für Porosimeter	2.209,27 €	1.999,52 €
Vakuumsiegelgerät	2.739,38 €	2.739,38 €
Laserstrahlquelle	23.200,00 €	23.865,45 €
Scanner-Optik für Lasersystem	24.945,80 €	25.626,65 €
Funktionsdemonstrator Zellmontage	18.270,00 €	20.118,45 €
EL-Cell Testzellen inkl. Dockingstation	9.000,00 €	9.084,94 €
Laborpresse inkl. Heizeinsatz	7.139,03 €	8.189,70 €
Greifer Schnellwechselsystem inkl. Schnellwechselkopf	3.215,91 €	3.820,09 €
Prozessbeleuchtung für Laserzelle	3.142,79 €	3.124,94 €
Tragarm für Bedienpanel	525,50 €	654,99 €

### II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die kostengünstige Fertigung von Energiespeichern mit einer erhöhten Energiedichte in einem industriellen Maßstab ist ein entscheidender Faktor zur Sicherung des Standorts Deutschlands für die Automobilindustrie. Während die Fertigung von LIB weiterhin stark von asiatischen Marktteilnehmern dominiert wird, stellt der Übergang zur FKB eine Chance zur Übernahme der Technologieführerschaft für den Standort Deutschland dar. Für das Erreichen dieses Zieles muss einerseits die notwendige Infrastruktur in Industrie und Forschung geschaffen und andererseits wissenschaftlich-technisches Fachpersonal ausgebildet werden. Der Wettstreit um die technologische Führungsposition erzeugt einen großen Zeitdruck in der FKB-Forschung, was gemeinsam mit den hohen wirtschaftlichen Risiken dazu führt, dass einzelne Unternehmen die notwendigen Aufwendungen nicht schultern können. Eine staatliche Förderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) ermöglichte im Forschungsprojekt *ProFeLi* eine ansonsten nicht darstellbare Vernetzung zwischen Industrieunternehmen entlang der Wertschöpfungskette für FKB und Forschungseinrichtungen. Das *iwb* und der EES konnte als Forschungsinstitute die notwendigen finanziellen Mittel nicht in ausreichender Höhe in anderen Ausschreibungen zu öffentlichen Forschungsprojekten beantragen. Aufgrund der nationalen Fokussierung des Projekts, war eine Beantragung von EU-Mitteln nicht möglich.

### II.4. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die am *iwb* aufgebaute Laborlinie zur Herstellung von FKB ermöglicht über die nächsten Jahre hinaus die Ausbildung von Fachpersonal sowie die Erforschung von Produktionsmitteln und -prozessen. Durch den Aufbau von automatisierten Produktionsanlagen in Schutzgasatmosphäre konnte ein internationales Alleinstellungsmerkmal gewonnen werden, welches die produktionstechnische Forschung in den nächsten Jahren sichern wird. Die geleisteten Modellierungsarbeiten am EES entsprechen den Inhalten der geplanten Arbeitspakete und unterstützten

das Konsortium bei der Identifizierung von Limitierungseffekten in FKB und Möglichkeiten zur Leistungsverbesserung durch ein angepasstes Zelldesign. Die Erkenntnisse bei der Simulation von FKB sowie bei der Parametrierung der Modelle bilden einen Ansatzpunkt für zukünftige Forschungsbestrebungen. Die entwickelten Modelle können dabei auch auf andere Materialtypen übertragen werden.

Die Ergebnisse und Erfahrungen aus *ProFeLi* wurden an der TUM bereits gemeinsam mit einem Teil des Projektkonsortiums in eine Idee für ein Folgeprojekt überführt. Eine entsprechende Projektskizze für das Verbundprojekt *ProHybrid* wurde zur Bekanntmachung Batterie 2020 Transfer (Stichtag 31.10.2022) eingereicht. In *ProHybrid* sollen die Erkenntnisse zu oxidkeramischen FKB, welche in *ProFeLi* erlangt wurden, weitergeführt werden. Dazu zählt der Übergang von schwer verarbeitbaren rein oxidkeramischen Festkörperelektrolyten auf hybride Zellkonzepte bestehend aus Oxidkeramiken und Polymeren. Die produktionstechnischen Erkenntnisse aus *ProFeLi* können dazu, ebenso wie die Expertise zur elektrochemischen Modellierung, direkt weitergenutzt werden. Für die Simulation wird dabei insbesondere eine Kopplung mit thermischen und mechanischen Modellen angestrebt.

Insgesamt konnte aufbauend auf dem Wissen aus *ProFeLi* der Bereich der FKB-Forschung an den beteiligten Instituten der TUM stark ausgebaut werden. Hier sind beispielsweise die Mitwirkung im FestBatt2-Cluster und die Beteiligung an der TUMint Energy Research GmbH zu nennen. Die am *iwb* und EES im Rahmen von *ProFeLi* entstandenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen sowie die Auftritte auf Messen, Fachkonferenzen und Tagungen haben zu einer erhöhten Aufmerksamkeit durch Industrie und Forschung geführt. Daraus ergaben sich bereits mehrere konkrete Anfragen von Industrieunternehmen für eine Zusammenarbeit in bilateralen Industrieprojekten. Ergänzend kamen Kooperationen mit nationalen und internationalen Forschungsinstituten zustande. Durch die Betreuung von Studienarbeiten und die Beschäftigung von wissenschaftlichen Hilfskräften wurde zudem die Ausbildung von Fachpersonal gefördert. Zusätzlich wurden durch die Projektergebnisse des *iwb* die Lehrveranstaltungen „Praktikum Batterieproduktion“ und „Vorlesung Batterieproduktion“ um Inhalte aus der FKB-Forschung ergänzt.

## **II.5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen**

Zeitlich parallel zum *ProFeLi*-Projekt wurden an anderer Stelle die Forschungsprojekte *ARTEMYS* (FKZ: 03XPO114) und *ProLiMA* (FKZ: 03XP0182) bearbeitet, welche inhaltliche Überschneidungen zu *ProFeLi* aufwiesen. Während der Durchführung von *ProFeLi* wurden die erste und zweite Förderphase des *FestBatt*-Clusters gestartet, welche Plattformen für eine Vielzahl an Projekten mit inhaltlichem Bezug zu *ProFeLi* bilden. Hierbei sind insbesondere die Materialplattformen für Oxide und Polymere sowie die Querschnittsplattform Produktion zu nennen. Die TUM bringt dabei insbesondere in der Querschnittsplattform Produktion als Projektpartner Erfahrungen aus *ProFeLi* ein.

Der EES sowie das *iwb* bringen ihre Erfahrungen im FKB-Bereich seit dessen Gründung Ende 2019 auch in der TUMint Energy Research GmbH in den Forschungsbereichen Simulation und Produktion ein. Zudem beantragte die TUM mit einem zu Teilen veränderten Konsortium das Folgeprojekt *ProHybrid* (Bekanntmachung: „Batteriematerialien für zukünftige elektromobile, stationäre und weitere industrierelevante Anwendungen (Batterie 2020 Transfer)“ im Rahmen des Dachkonzepts „Forschungsfabrik Batterie“ im Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“), welches maßgeblich auf den Ergebnissen und Erfahrungen von *ProFeLi* basiert. In den letzten Jahren nahm die Anzahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen auf dem Gebiet der FKB-Forschung enorm zu. Aufgrund der inhaltlichen Breite von *ProFeLi* sind hier keine einzelnen Veröffentlichungen hervorzuheben. Es bleibt festzuhalten, dass bei der Fertigung oxidkeramischer FKB aktuell noch größere Herausforderungen bestehen als für alternative Elektrolyttypen (z.B. Sulfide und Polymere). Einen umfassenden Überblick über die Herausforderungen und Chancen gibt die unlängst erschienene Fraunhofer Roadmap zu FKB [32].

Ergänzend zur akademischen Forschung erfolgten zahlreiche Ankündigen von Start-ups, etablierten Zellherstellern und Automobilherstellern zu Aktivitäten im Bereich der FKB-Forschung. Insbesondere aufgrund des Bezugs zu produktionstechnischen Fragestellungen im Projekt *ProFeLi* sind hier die Ankündigungen zu mehrlagigen FKB-Prototypen sowie zu FKB-Pilotlinien hervorzuheben, beispielsweise von den US-Unternehmen *Solid Power* und *Quantumscape* oder den asiatischen Firmen *SVOLT*, *Nissan* und *Toyota*.

## II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF und NKBF

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Im Rahmen des Projekts entstanden an der TUM insgesamt fünf wissenschaftliche Veröffentlichungen, welche in Tabelle 6 zusammengefasst sind. Eine weitere Veröffentlichung zur Herstellung von Oxid-Polymer-Hybridkompositkathoden befindet sich aktuell unter Begutachtung.

Tabelle 6. Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Ausgabe, Seite	Jahr	Sonstiges
1	Konwitschny, F.; Schnell, J.; Reinhart, G.;	Handling Cell Components in the Production of Multi-Layered Large Format All-Solid-State Batteries with Lithium Anode.	Procedia CIRP 2019;81:1236–41.	2019	-
2	Schnell, J.; Knoerzer, H.; Imbsweiler, A. J.; Reinhart, G.	Solid versus Liquid – A Bottom-Up Calculation Model to Analyze the Manufacturing Cost of Future High-Energy Batteries.	Energy Technol. 2020;8(3):1901237–1–1901237-11.	2020	-
3	Singer, C.; Schnell, J.; Reinhart, G.	Scalable Processing Routes for the Production of All-Solid-State Batteries—Modeling Interdependencies of Product and Process.	Energy Technol. 2020;414:2000665.	2020	-
4	Kriegler, J.; Nguyen, T. M. D.; Tomcic, L.; Hille, L.; Grabmann, S.; Jaimez-Farnham, E. I.; Zaeh M. F.	Processing of lithium metal for the production of post-lithium-ion batteries using a pulsed nanosecond fiber laser.	Results in Materials 2022;15:100305.	2022	-
5	Kriegler, J.; Jaimez-Farnham, E.; Hille, L.; Dashjav, E.; Zaeh, M. F.	Pulsed laser ablation of a ceramic electrolyte for all-solid-state batteries.	Procedia CIRP 2022;111:800–5.	2022	-
6	Kriegler, J.; Jaimez-Farnham, E.; Scheller, M.; Dashjav, E.; Konwitschny, F.; Wach, L.; Hille, L.; Tietz, F.; Zaeh, M. F.	Design; production; and characterization of three-dimensionally-structured oxide-polymer composite cathodes for all-solid-state batteries	Energy Storage Materials	2023	Unter Begutachtung

### Auftritte auf Fachmessen, Tagungen und Konferenzen

Auf den folgenden Veranstaltungen wurden Poster oder Präsentationen vorgestellt:

- 52nd CIRP Conference on Manufacturing Systems (CMS), Ljubljana, Slovenien (Vortrag)
- Dresden Battery Days 2019, Dresden, Deutschland (Poster)
- International Battery Conference 2019, Braunschweig, Deutschland (Vortrag)
- Batterieforum Deutschland 2021, Berlin, Deutschland (Poster)
- 23<sup>rd</sup> International Conference on Solid State Ionics (SSI 23), Boston, USA (Vortrag)
- LANE 2022: 12<sup>th</sup> CIRP Conference on Photonic Technologies, Erlangen, Deutschland (Vortrag)
- International Bunsen Discussion Meeting Solid-state Batteries V (SSB V), Frankfurt, Deutschland (Poster)
- Batterieforum Deutschland 2023, Berlin, Deutschland (Poster)

Zudem sind basierend auf den Projektergebnissen folgende Auftritte geplant:

- Conference on Lasers in Manufacturing (LiM) 2023, München, Deutschland (Vortrag)
- 243<sup>rd</sup> ECS Meeting; Boston, USA (Vortrag)

Ergänzend wurde das Projekt und Zwischenergebnisse auf den folgenden Fachmessen präsentiert:

- LASER World of Photonics 2019, München, Deutschland
- LASER World of Photonics 2022, München, Deutschland

### **III. Erfolgskontrollbericht**

#### **III.1. Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen**

Die gesellschaftliche Relevanz des Forschungsprojekts *ProFeLi* ist zum Zeitpunkt der Erstellung dieses Schlussberichts größer denn je. Die Knappheit von Gas und Öl, insbesondere durch geopolitische Abhängigkeiten sowie die steigenden Preise für fossile Energieträger führen weiterhin zu einem erhöhten Interesse an Alternativen zur Energiespeicherung. Da FKB das Potential zu deutlich verbesserten Leistungsmerkmalen im Vergleich zu LIB besitzen, stellt die Forschung an der FKB-Technologie einen wichtigen Baustein für die energietechnische Unabhängigkeit Deutschlands dar. Da im Rahmen von *ProFeLi* bereits frühzeitig produktionstechnische Forschung zur Herstellung von FKB betrieben wurde, konnte so die Grundlage für weiterführende Ansätze erarbeitet werden. Der zu erwartende disruptive Technologiewechsel von konventionellen LIB zu FKB bietet zudem neue Chancen für eine konkurrenzfähige Zellfertigung am Standort Deutschland. Zu einem Großteil der FKB-Forschungsvorhaben, die parallel zu *ProFeLi* bearbeitet wurden, grenzte sich *ProFeLi* durch den Fokus auf die Skalierung der Produktionstechnologien mittels industriefähigen Fertigungsverfahren ab.

*ProFeLi* trug insbesondere durch die folgenden Alleinstellungsmerkmale zu den förderpolitischen Zielen der Bekanntmachung „*Batteriematerialien für zukünftige elektromobile, stationäre und weitere industrierelevante Anwendungen (Batterie 2020) innerhalb des Rahmenprogramms zu Förderung der Materialforschung „Vom Material zu Innovation“*“ bei:

- Starke Vernetzung von Industrie und Forschung in einem risikobehafteten und hochinnovativen Themenfeld
- Projektkonsortium entlang der gesamten Wertschöpfungskette für FKB, von der Materialherstellung über die Produktionstechnologien bis hin zum Endanwender/OEM
- Fokussierung auf das alternative, sekundäre Batteriesystem Festkörperbatterie mit Lithium-Metall-Anode
- Thematische Fokussierung auf die Skalierung und die industrielle Produktion von Festkörperbatterien und Abgrenzung zu Arbeiten auf Materialebene

#### **III.2. Wissenschaftlich-technisches Ergebnis**

Nachfolgend findet sich eine Auflistung der wichtigsten gemeinsam mit den kooperierenden Partnerunternehmen erarbeiteten wissenschaftlichen Ergebnisse:

- Entwicklung, Herstellung und Test verschiedener FKB-Zellkonzepte sowie simulationsbasierte Potentialbewertung hinsichtlich erreichbarer Energie- und Leistungsdichten
- Aufbau reduzierter elektrochemischer Modelle zur Reduktion der Rechenzeit im Vergleich zu Mikrostrukturmodellen
- Entwicklung von Prüfverfahren zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften von Lithium-Metall zur Ableitung von Handlungsempfehlungen für die industrielle Handhabung
- Untersuchung von Laser- und Handhabungsprozessen für Lithium-Metall-Anoden und oxidkeramische Festkörperelektrolyt-Schichten zur industriellen FKB-Zellassemblierung
- Experimentelle und simulative Bewertung organischer und anorganischer Schutzschichtkonzepte zu Applikation an der Grenzfläche zwischen Festelektrolyt-Separator und Lithium-Metall
- Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Polymer-Oxid-Kompositkathoden mittels Laserstrukturierung oxidkeramischer Festkörperelektrolyt-Schichten und Infiltration von Kathodenaktivmaterial-Partikel und polymeren Leitadditiven
- Auslegung von Beschichtungs- und Verdichtungsprozessen für polymere Festkörperelektrolyte
- Entwicklung und Konstruktion eines alternativen Gehäusetypen für oxidkeramische Festkörperbatterien
- Aufbau einer Laborlinie zur Assemblierung von FKBs in Schutzgasatmosphäre

Eine ausführliche Beschreibung der Ergebnisse findet sich in Unterkapitel II.1.

### **III.3. Fortschreibung des Verwertungsplans.**

#### **a) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen**

Es erfolgten keine Erfindungsmeldungen im Rahmen des Projekts.

#### **b) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende**

Im Rahmen des Forschungsprojekts konnten keine kommerzialisierbaren FKB-Typen gefertigt werden. Dies war insbesondere auf die fehlende Verfügbarkeit von Materialsystemen mit einer ausreichenden elektrochemischen Leistungsfähigkeit zurückzuführen. Nichtsdestotrotz kann eine kurzfristige wirtschaftliche Verwertung der im Rahmen des Projekts entstandenen Zellkonzepte, Prüfverfahren, Messmethoden, Produktionsprozesse und Simulationsansätze erfolgen. Über den Projektverlauf entstand wertvolles Prozesswissen zur Zellassemblierung von FKB, insbesondere in den Bereichen Handhabung und Vereinzelung. Dieses kann ebenso wie die erarbeiteten Verfahren zur Materialcharakterisierung kurzfristig auf andere Materialsysteme übertragen werden. Das *iwb* und das EES konnten damit ihre Beratungskompetenz im Bereich der FKB-Produktion erweitern. Der aufgebaute Anlagenpark bietet zudem neue Möglichkeiten zur Akquise bilateraler F&E-Projekte mit der Industrie sowie gezielte Fachkräfte-Schulungen. Ebenso bilden die Modellierungsansätze eine Basis zur elektrochemischen Simulation von FKB und können auf verschiedene Festkörperelektrolyte transferiert werden.

Die Industrieunternehmen profitieren durch die gemeinsam mit den Forschungsinstituten erarbeiteten Projektergebnisse von einem Entwicklungsvorsprung in einem aufstrebenden und bisher konkurrenzarmen Wirkungsfeld. Die gemeinsamen Arbeiten mit *ErlingKlinger* zu Gehäusekonzepten für FKB, insbesondere in Bezug auf neue Zellformate und die gezielte Erzeugung von Zelldruck, können in zukünftigen Gehäusegenerationen einfließen. Für das Unternehmen Brückner wurden Marktpotentiale für die Herstellung von Separatoren als Basis für polymere Schutzschichten geöffnet. Das Unternehmen *GS Glovebox* kann durch die gemeinsamen Arbeiten mit der TUM geeignete schutzgasfähige Einhausungen für FKB-Produktionsanlagen bereitstellen. Mit dem Unternehmen *ZwickRoell* wurden Methoden und Systemtechnik zur mechanischen Prüfung von FKB-Komponenten, insbesondere für Lithium-Metall-Folien, entwickelt, die zukünftig gemeinsam mit den vorhandenen Prüfmaschinen vertrieben werden können. Die mit *Schmalz* für den Einsatz in Schutzgasatmosphäre entwickelte Greiftechnik für FKB-Komponenten kann neben dem Einsatz in Batterieproduktionslinien auch für artverwandte Handhabungsaufgaben, wie sie beispielsweise in der Fertigung von Brennstoffzellen vorkommen, eingesetzt werden. Das erlangte Wissen über die Umsetzung des simulationsgestützten Zelldesigns für FKB kann für den Projektpartner *Volkswagen* wirtschaftlichen Nutzen für die nächste Generation an Fahrzeugen bringen.

Teile der Projektergebnisse wurden über wissenschaftliche Publikationen der Industrie zugänglich gemacht. Diese Ergebnisse können mittelfristig von Industrieunternehmen genutzt werden. Zudem ist die Auslagerung entwickelter Technologien an bestehende oder neue Unternehmen anzustreben. Hierbei sind insbesondere die im Rahmen von *ProFeLi* entwickelten Zellkonzepte relevant. Hervorzuheben ist dabei das innovative Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler, hybrider FKBs (vgl. AP 5.1). Im Falle einer Unternehmensgründung basierend auf den entwickelten Verfahren wäre damit durch die Projektergebnisse eine langfristige wirtschaftliche Verwertung der Projektergebnisse sichergestellt.

#### **c) Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten nach Projektende**

Im Rahmen des Projekts *ProFeLi* konnten Ingenieur/innen und Elektrotechniker/innen in den Bereichen Batterieforschung und Produktionstechnik ausgebildet werden. Durch die interdisziplinäre Vernetzung wurde das Fachpersonal zudem mit elektrochemischen, chemischen und materialwissenschaftlichen Kompetenzen qualifiziert. Insbesondere die beteiligten wissenschaftlichen Mitarbeiter/innen werden nach Abschluss ihrer jeweiligen Promotionsvorhaben mit dem angeeigneten Fachwissen als Experten auf dem deutschen Arbeitsmarkt auftreten. Dadurch wird der Standort in Bezug auf die Übernahme der Technologieführerschaft in der FKB-Produktion gestärkt. Der Eintritt dieses Fachpersonals in den Arbeitsmarkt wird voraussichtlich nach Abschluss der Promotionsvorhaben bis ca. zwei Jahre nach diesen erfolgen.

Durch den Aufbau der Laborlinie zu Assemblierung von FKB wurden außerdem die Forschungsmöglichkeiten für anknüpfende Projekte erweitert. Beide Forschungseinrichtungen der TUM beabsichtigen weiterhin ein starkes En-



agement im Bereich der Batterieproduktion und insbesondere im zukunftssträchtigen Bereich der FKB-Produktion, was einen Einsatz der entwickelten Verfahren und der angeschafften Geräte für die weiterführende Forschung an innovativer Zellproduktion erlaubt.

Im Rahmen von wissenschaftlichen Veröffentlichungen, Messeauftritten sowie von Kongressen und Konferenzen auf nationaler und internationaler Ebene wurde einerseits das Renommee der deutschen Batterieforschung erhöht und außerdem die erzielten Forschungsergebnisse dem Fachpublikum zugänglich gemacht. Ein Überblick über die insgesamt sechs publizierten bzw. eingereichten Journal-Veröffentlichungen sowie über die Auftritte auf Messen, Tagungen und Konferenzen findet sich in Unterkapitel II.6. Die Veröffentlichung weiterer Projektergebnisse ist zudem für das Kalenderjahr 2023 geplant. Dazu zählen das Modell zur Berücksichtigung elektrochemischer Prozesse während des Auflösungs- und Abscheidungs Vorgangs an der Lithium-Metall-Anode auf dem Batterieforum 2023 sowie Studien zur Laserbearbeitung von LATP in einer Fachzeitschrift.

#### d) Tabellarische Zusammenfassung von a – c

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Zeithorizont
1	Wirtschaftliche Verwertung der im Rahmen des Projekts entstandenen Zellkonzepte, Prüfverfahren, Messmethoden, Produktionsprozesse und Simulationsansätze	Bereits während der Projektlaufzeit und über das Projektende hinaus
2	Verwertung der mit dem <i>iwb</i> und dem EES erarbeiteten Ergebnisse durch kooperierende Industrieunternehmen	Bis ca. 3 Jahre nach Projektende
3	Veröffentlichung der Projektergebnisse in Form von Postern, Präsentation-, oder Fachartikeln	Bereits während der Projektlaufzeit und bis ca. 1,5 Jahre nach Projektende
4	Zuführung von, im Projekt qualifiziertem, Fachpersonal an den Arbeitsmarkt	Bereits während der Projektlaufzeit und bis ca. zwei Jahre nach Projektende
5	Fortführung der Forschungsarbeiten in einem direkten Folgeprojekt	Ab ca. 1 Jahr nach Projektende bei Bewilligung
6	Fortführung der Forschungsarbeiten in indirekten Folgeprojekten	Bereits während der Projektlaufzeit und bis mehrere Jahre nach Projektende

### III.4. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit an die Erkenntnisse aus Projekt *ProFeLi* ist durch die Nutzung von Grundlagenwissen in weiterführenden Projekten gegeben. So konnten Forschungspotentiale für öffentliche und industrielle Folge- bzw. Anschlussprojekte identifiziert werden. Die erarbeiteten Verfahren und Methoden festigen außerdem die beteiligten Einrichtungen der TUM als Kompetenzzentren für die Herstellung von Batterien und stellen so eine Basis für laufende und sich in der Anbahnung befindende Vorhaben dar.

Aus den wissenschaftlichen Erkenntnissen aus *ProFeLi* entstand eine Projektidee für ein Nachfolgeprojekt, welche im Förderaufruf *Batterie 2020 Transfer* (Stichtag 31.10.2022) eingereicht wurde. Bei einer positiven Begutachtung kann die Zusammenarbeit zwischen Forschungseinrichtungen und Industrie weiter gestärkt werden.

Die im Projekt aufgebaute Laborlinie für FKBs wird am *iwb* auch nach Projektende weiterbetrieben. Durch deren flexible Gestaltung lassen sich damit nicht nur oxidische Festkörperelektrolyte, wie hauptsächlich in *ProFeLi* betrachtet, verarbeiten, sondern auch polymere und sulfidische Festkörperelektrolyte. Die Ergebnisse zu Verarbeitung von Lithium-Metall sind zudem für alle FKB-Typen relevant, da die Verwendung von Lithium-Metall-Anoden zu Erreichung hoher Energiedichten weiterhin favorisiert wird. Es ist geplant, den bestehenden Anlagenpark im Rahmen von Anschlussprojekte punktuell zu erweitern, um die komplette Prozesskette zur Herstellung von FKB abzudecken und prozessübergreifende Qualitätsanalysen durchführen zu können.

### III.5. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Folgende Arbeiten im Projekt haben innerhalb der gegebenen Rahmenbedingungen (Kosten/Nutzen, Zeitaufwand, verfügbare Produktionsmittel etc.) zu keiner Lösung geführt und wurden daher verworfen:

- Herstellung von Schutzschichten mittels Atomlagenabscheidung (vgl. AP 3.1 in Unterkapitel II.1)
- Lösungsmittelbasierte Herstellung freistehender polymerer Schutzschichten durch Heißpressen oder Direktbeschichtung auf Lithium-Metall (vgl. AP 5 in Unterkapitel II.1)

### **III.6. Einhaltung der Ausgaben- und der Zeitplanung**

Der Kostenplan konnte eingehalten werden und das Fördervorhaben wurde um sechs Monate kostenneutral verlängert. Die geplanten Projektarbeiten verzögerten sich aufgrund des verspäteten Konsortialvertrags und der Covid-19-Pandemie, konnten jedoch innerhalb der kostenneutral verlängerten Projektlaufzeit abgeschlossen werden. Die geplanten wissenschaftlichen Ergebnisse sowie die definierten Meilensteine wurden innerhalb der Projektlaufzeit erreicht. Eine detaillierte Erläuterung zur Einhaltung der Zeitplanung findet sich in Unterkapitel I.2. Weitere Informationen zu den getätigten Ausgaben sind in Unterkapitel II.2 aufgeführt.

## IV. Literatur

- [1] Krauskopf, T.; Hartmann, H.; Zeier, W. G.; Janek, J.: Toward a Fundamental Understanding of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries-An Electrochemo-Mechanical Study on the Garnet-Type Solid Electrolyte  $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . In: ACS applied materials & interfaces 11 (2019) 15, S. 14463–77.
- [2] Krauskopf, T.; Richter, F. H.; Zeier, W. G.; Janek, J.: Physicochemical Concepts of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries. In: Chemical reviews 120 (2020) 15, S. 7745–94.
- [3] Nyman, A.; Zavalis, T. G.; Elger, R.; Behm, M.; Lindbergh, G.: Analysis of the Polarization in a Li-Ion Battery Cell by Numerical Simulations. In: Journal of The Electrochemical Society 157 (2010) 157, A1236-A1246.
- [4] Kazyak, E.; Garcia-Mendez, R.; LePage, W. S.; Sharafi, A.; Davis, A. L.; Sanchez, A. J.; Chen, K.-H.; Haslam, C.; Sakamoto, J.; Dasgupta, N. P.: Li Penetration in Ceramic Solid Electrolytes: Operando Microscopy Analysis of Morphology, Propagation, and Reversibility. In: Matter 2 (2020) 4, S. 1025–48.
- [5] Mantina, M.; Chamberlin, A. C.; Valero, R.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G.: Consistent van der Waals radii for the whole main group. In: The journal of physical chemistry. A 113 (2009) 19, S. 5806–12.
- [6] Dologlou, E.: Self-diffusion in solid lithium. In: Glass Physics and Chemistry 36 (2010) 5, S. 570–74.
- [7] Newman, J.; Balsara, N. P.: Electrochemical systems, Fourth edition. Hoboken, NJ 2021.
- [8] Ruess, R.; Schweidler, S.; Hemmelmann, H.; Conforto, G.; Bielefeld, A.; Weber, D. A.; Sann, J.; Elm, M. T.; Janek, J.: Influence of NCM Particle Cracking on Kinetics of Lithium-Ion Batteries with Liquid or Solid Electrolyte. In: Journal of The Electrochemical Society 167 (2020) 10, S. 100532.
- [9] Bielefeld, A.; Weber, D. A.; Janek, J.: Microstructural Modeling of Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries. In: The Journal of Physical Chemistry C 123 (2019) 3, S. 1626–34.
- [10] Cui, Y.: Phosphate based ceramic as solid-state electrolyte for lithium ion batteries, doctoral thesis. Karlsruhe 2018.
- [11] Jansen, T.; Blass, D.; Hartwig, S.; Dilger, K.: Processing of Advanced Battery Materials – Laser Cutting of Pure Lithium Metal Foils. In: Batteries 4 (2018) 337, S. 1–16.
- [12] Grady, H. R.: Lithium metal for the battery industry. In: Journal of Power Sources 5 (1980) 1, S. 127–35.
- [13] Liu, J. M.: Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. In: Optics Letters 7 (1982) 5, S. 196–98.
- [14] Raciukaitis, G.; Brikas, M.; Gecys, P.; Gedvilas, M.: Accumulation effects in laser ablation of metals with high-repetition-rate lasers. In: Phipps, C. R. (Hrsg.): High-Power Laser Ablation VII 2008.
- [15] Krieglner, J.; Duy Nguyen, T. M.; Tomcic, L.; Hille, L.; Grabmann, S.; Jaimez-Farnham, E. I.; Zaeh, M. F.: Processing of lithium metal for the production of post-lithium-ion batteries using a pulsed nanosecond fiber laser. In: Results in Materials 15 (2022), S. 100305.
- [16] Hao, X.; Zhao, Q.; Su, S.; Zhang, S.; Ma, J.; Shen, L.; Yu, Q.; Zhao, L.; Liu, Y.; Kang, F.; He, Y.-B.: Constructing Multifunctional Interphase between  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  and Li Metal by Magnetron Sputtering for Highly Stable Solid-State Lithium Metal Batteries. In: Advanced Energy Materials 9 (2019) 34, S. 1901604.
- [17] Agrawal, R. C.; Pandey, G. P.: Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. In: Journal of Physics D: Applied Physics 41 (2008) 22, S. 223001.
- [18] Wu, J.; Yuan, L.; Zhang, W.; Li, Z.; Xie, X.; Huang, Y.: Reducing the thickness of solid-state electrolyte membranes for high-energy lithium batteries. In: Energy Environ. Sci. 14 (2021) 1, S. 12–36.
- [19] Furmanski, J.; Rubenchik, A. M.; Shirk, M. D.; Stuart, B. C.: Deterministic processing of alumina with ultra-short laser pulses. In: Journal of Applied Physics 102 (2007) 7, 073112-1–073112-4.
- [20] Neuenschwander, B.; Jaeggi, B.; Schmid, M.; Rouffiange, V.; Martin, P.-E.; Hennig, G.: Optimization of the volume ablation rate for metals at different laser pulse-durations from ps to fs: Proc. SPIE 8243, Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XVII 2012.
- [21] Krieglner, J.; Jaimez-Farnham, E.; Hille, L.; Dashjav, E.; Zaeh, M. F.: Pulsed laser ablation of a ceramic electrolyte for all-solid-state batteries. In: Procedia CIRP 111 (2022), S. 800–05.
- [22] Chen, R.-J.; Zhang, Y.-B.; Liu, T.; Xu, B.-Q.; Lin, Y.-H.; Nan, C.-W.; Shen, Y.: Addressing the Interface Issues in All-Solid-State Bulk-Type Lithium Ion Battery via an All-Composite Approach. In: ACS applied materials & interfaces 9 (2017) 11, S. 9654–61.

- [23] Hara, M.; Nakano, H.; Dokko, K.; Okuda, S.; Kaeriyama, A.; Kanamura, K.: Fabrication of all solid-state lithium-ion batteries with three-dimensionally ordered composite electrode consisting of  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . In: Journal of Power Sources 189 (2009) 1, S. 485–89.
- [24] Kotobuki, M.; Suzuki, Y.; Munakata, H.; Kanamura, K.; Sato, Y.; Kazuhiro, Y.; Toshihiro, Y.: Fabrication of Three-Dimensional Battery Using Ceramic Electrolyte with Honeycomb Structure by Sol-gel Process. In: Journal of The Electrochemical Society 157 (2010) 4, S. 682.
- [25] Kotobuki, M.; Suzuki, Y.; Kanamura, K.; Sato, Y.; Yamamoto, K.; Yoshida, T.: A novel structure of ceramics electrolyte for future lithium battery. In: Journal of Power Sources 196 (2011) 22, S. 9815–19.
- [26] Ren, Y.; Liu, T.; Shen, Y.; Lin, Y.; Nan, C.-W.: Garnet-type oxide electrolyte with novel porous-dense bilayer configuration for rechargeable all-solid-state lithium batteries. In: Ionics 23 (2017) 9, S. 2521–27.
- [27] Hitz, G. T.; McOwen, D. W.; Zhang, L.; Ma, Z.; Fu, Z.; Wen, Y.; Gong, Y.; Dai, J.; Hamann, T. R.; Hu, L.; Wachsman, E. D.: High-rate lithium cycling in a scalable trilayer Li-garnet-electrolyte architecture. In: Materials Today 22 (2019), S. 50–57.
- [28] Shoji, M.; Munakata, H.; Kanamura, K.: Fabrication of All-Solid-State Lithium-Ion Cells Using Three-Dimensionally Structured Solid Electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Pellets. In: Frontiers in Energy Research 4 (2016).
- [29] Shen, H.; Yi, E.; Amores, M.; Cheng, L.; Tamura, N.; Parkinson, D. Y.; Chen, G.; Chen, K.; Doeff, M.: Oriented porous LLZO 3D structures obtained by freeze casting for battery applications. In: J. Mater. Chem. A 7 (2019) 36, S. 20861–70.
- [30] Shen, H.; Yi, E.; Heywood, S.; Parkinson, D. Y.; Chen, G.; Tamura, N.; Sofie, S.; Chen, K.; Doeff, M. M.: Scalable Freeze-Tape-Casting Fabrication and Pore Structure Analysis of 3D LLZO Solid-State Electrolytes. In: ACS applied materials & interfaces 12 (2020) 3, S. 3494–501.
- [31] McOwen, D. W.; Xu, S.; Gong, Y.; Wen, Y.; Godbey, G. L.; Gritton, J. E.; Hamann, T. R.; Dai, J.; Hitz, G. T.; Hu, L.; Wachsman, E. D.: 3D-Printing Electrolytes for Solid-State Batteries. In: Advanced Materials 30 (2018) 18, e1707132.
- [32] Dr. Thomas Schmaltz; Tim Wicke; Dr. Lukas Weymann; Philipp Voß; Dr. Christoph Neef; Dr. Axel Thielmann: Solid-State Battery Roadmap 2035+.

Garching

Ort

31.01.2023

Datum

**Ruediger  
Daub**

Digital unterschrieben  
von Ruediger Daub  
Datum: 2023.01.31  
12:11:02 +01'00'

Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Daub