

Projekt ARTEMYS: Schlussbericht der Robert Bosch GmbH

BMBF – Fkz 03XP0114A

TIB Hannover

I. Kurzdarstellung

I.1. Aufgabenstellung

Das Teilvorhaben adressiert die Entwicklung einer Prozesstechnologie für Li-Ionen Festkörperbatterien basierend auf sulfidischem Festelektrolyten. Der Fokus liegt hierbei auf dem skalierbaren Herstellungsprozess der Kathode und des Separators, deren Funktionalität abschließend in einer ca. 1 Ah Batterie demonstriert werden soll. Die angestrebte Batterietechnologie soll in der Elektromobilität zum Einsatz kommen. Sulfidische Glaskeramiken stellen einen attraktiven Festelektrolyten dar, der sich an der frühen Schwelle zum industriellen Einsatz befindet.

Festkörperbatterien verzichten grundsätzlich auf den Einsatz eines brennbaren flüssigen Elektrolyten und können so zu dem Förderziel einer sicheren Batterie beitragen. Gleichzeitig erlauben die sulfidischen Glaskeramiken mit einer hohen Li-Ionen Leitfähigkeit eine hohe Ratenfähigkeit und somit kurze Ladezeiten. Eine hohe Energiedichte soll durch Einsatz einer Li-Anode erreicht werden. Dies wird durch den im Projekt angestrebten defektfreien Separator mit hoher Lebensdauer ermöglicht. Festkörperbatterien weisen weiterhin ein vorteilhaftes Verhalten bei niedrigen Temperaturen ($<0^{\circ}\text{C}$) auf, wo z.B. herkömmliche Li-Ionen-Batterien mit flüssigem Elektrolyten deutliche Leistungs- und Energiedichteeinbußen hinnehmen müssen.

Durch die Einbindung der universitären Partner transferiert die Robert Bosch GmbH wissenschaftliche Erkenntnisse in industrielle Anwendungen. Zum einen wird mit der Universität Bayreuth die aerosolbasierte Kaltabscheidung als Separatorprozess betrachtet zum anderen werden für die keramischen Prozesse zusätzlich neben den vorhandenen Kompetenzen bei Bosch auch die Erfahrungen am IKTS genutzt.

Durch das Projekt wird der Aufbau eines Labors zur Erforschung glaskeramischer Festkörperbatterien bei der Robert Bosch GmbH unterstützt. In diesem wird durch Praktikanten, Master- und Doktorarbeiten wissenschaftlicher Nachwuchs in dieser Zukunftstechnologie ausgebildet.

Die Robert Bosch GmbH hat es zum Ziel einen skalierbaren Fertigungsprozess für einen Separator sowie eine Kathode basierend auf sulfidischem Festelektrolyten zu entwickeln. Dazu werden zunächst die entsprechenden Schlickerrezepturen entwickelt und auf den Foliengießprozess angepasst (AP3, AP5).

Dies bildet die Grundlage für die weitere Optimierung der Funktion der Schichten hinsichtlich folgender Ziele:

Für den Separator wird eine geringe Dicke zum Erreichen einer hohen Energiedichte angestrebt. Gleichzeitig muss das Dendritenwachstum über die Lebensdauer verhindert werden und die gute Li-Ionen Leitfähigkeit der sulfidischen Glaskeramiken erhalten bleiben.

Um im Kathodenkomposit eine hohe Energiedichte zu erreichen muss die Mischung der Komponenten zu einer guten Perkolation des Elektrolyten und des Leitadditivs führen, um deren Anteile gering halten zu können. Zur Erhöhung der Lebensdauer werden beschichtete Kathodenaktivmaterialien eingesetzt, deren Beschichtung trotz mechanischer Beanspruchungen im Mischprozess sowie im Batteriebetrieb stabil sein muss und einen guten Kontakt zum Elektrolytmaterial gewährleistet.

Um diese Ziele systematisch zu erreichen ist es wichtig die Zusammenhänge zwischen Schlickerzusammensetzung und Prozessparametern auf die Mikrostruktur zu identifizieren und den Einfluss dieser auf die gewünschten Funktionseigenschaften zu ermitteln. Daher werden bei der Robert Bosch GmbH entsprechende Charakterisierungen durchgeführt und um fortgeschrittenen Charakterisierungsmethoden der Partner ergänzt wie z.B. der in-situ XRD Messungen am „Batteries and Electrochemistry Laboratory“ des KIT.

Die Funktion der mit den erarbeiteten Prozessen erreichten Schichten wird für Festkörperbatterien mit Li-Anode zunächst über einen Zwischenschritt in Einzellagenbatterien und abschließend in einem mehrlagigen Stack mit ca. 1Ah demonstriert.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Bei der Robert Bosch GmbH vereinigt sich die langjährige Erfahrung und Forschungsausstattung in der Verarbeitung von keramischen Werkstoffen mit dem Wissen zu Li-Ionen Batterien.

Im letzten Jahrzehnt ist Entwicklung von Li-Ionen Batterien im Zentralbereich „Forschung und Voraentwicklung“ zu einem wesentlichen Thema gereift, so dass heute mehrere Batteriegenerationen parallel erforscht werden und das notwendige Know-How zur Adressierung relevanter materialwissenschaftlicher Fragestellungen mittels theoretischer und experimenteller Ansätze aufgebaut wurde. Weiterhin existiert ein Netzwerk mit akademischen Einrichtungen, Material- und Maschinenherstellern, auf das zurückgegriffen werden kann. Dies konnte u.a. durch öffentlich geförderte Projekte wie z.B. ReLiOn und alpha-Laion erreicht werden.

Besonders relevant für das vorliegende Projekt ARTEMYS ist die Entwicklung einer Polymerfestkörperbatterie des Zentralbereichs „Forschung und Voraentwicklung“ zusammen mit der Tochter SEEO, in der ebenfalls die Verwendung einer Li-Anode vorgesehen ist. Die dort gewonnenen Erkenntnisse und aufgebauten Methoden zur Untersuchung des Versagensverhaltens eines Separators gegenüber Li-Anoden beschleunigen einer der zentralen Aufgaben des ARTEMYS-Projektes: die Entwicklung eines Separators aus sulfidischen Gläsern.

Für die Lambdasonde und Zündkerze gibt es langjährige Erfahrung zu keramischen Pastenprozessen in der Serienfertigung. Dieses Know-How wird auf die Schlickerentwicklung für die sulfidischen Glas-keramiken übertragen.

Aus dem laufenden Aufbau einer Pilotfertigungslinie auf dem Bosch Battery Campus in Feuerbach können wichtige Anforderungen an die Serienfertigung von Elektrodenschichten abgeleitet werden, um von Beginn an die Wirtschaftlichkeit der angestrebten Prozesse zu gewährleisten.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

AP1: Ableitung Anforderungen, Auslegung Zell- und Stackkonzept
Ziel Erstellung des Lastenhefts auf Komponentenebene/Elektrodenebene für eine Batterie für Elektrofahrzeuge
Beschreibung Das Arbeitspaket 1 setzt die Rahmenbedingungen für die Aktivitäten im Projekt ARTEMYS. Es beschäftigt sich mit der Anforderungsableitung, der Erstellung des Lastenhefts, sowie der Auslegung des Zell- und Stapelkonzepts.

<p>Im ersten Schritt erfolgen im AP1 die Ableitung von Anforderungen sowie die Erstellung eines Lastenhefts für automotiv taugliche Festkörperzellen, um eine zielgerichtete Optimierung der bereits existierenden Materialkomponenten und den damit verbundenen (skalierbaren) Fertigungsprozessen zu gewährleisten. Zusätzlich wird für Festkörperzellen sowohl eine Konstruktion als auch ein Verschaltungskonzept vorgeschlagen.</p> <p>Als Grundlage und Orientierung dafür dienen die Daten, die von der Nationalen Plattform Elektromobilität (NPE) angegeben werden (ca. 400 Wh/kg, 800 Wh/L). Weiterhin ergänzt BMW als Automobilhersteller diese Anforderungen. Diese Anforderungen auf Batteriepackebene werden von Bosch auf die Einzelkomponenten hinsichtlich ihrer Performance heruntergebrochen und in einem Lastenheft zusammengefasst.</p> <p>Bosch wird dazu Berechnungen anstellen, die als Designparameter die Schichtdicken des Separators, der Kathode, der Li-Anode und der Stromsammler aufweisen. Hierfür wird eine Abschätzung der Anteile der Komponenten des Separators und der Kathode vorausgesetzt. Diese stellen zunächst Grenzgrößen zur Erreichung der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte dar und müssen mit zunehmendem Erkenntnisgewinn im Projekt mit den erreichbaren Raten abgeglichen werden.</p>	
<p>Arbeitsetappen</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ausarbeitung der Anforderungen auf Batteriepackebene mit BMW • Herunterbrechen der Anforderungen auf Komponentenebene • Zusammenfassen der Arbeitsergebnisse in einem Lastenheft für die Komponenten 	
<p>Zusammenarbeit mit anderen AP</p> <p>Das erstellte Lastenheft definiert das Zieldesign für die Komponenten, die mit den in AP 3 und 5 zu entwickelnden Prozessen gefertigt werden. Das Stackkonzept bildet die Grundlage für den in AP 7 angestrebten Demonstrator.</p>	
<p>Meilensteine:</p> <ul style="list-style-type: none"> • M1 Technische Anforderungen für die Gesamtzelle definiert und auf die einzelnen Komponenten als Basis für die Prozessentwicklung heruntergebrochen. • M2 Automotive Zell-/Stackkonzept als Grundlage für Komponentenentwicklung und Bewertung der Fertigungskonzepte definiert. 	
<p>Personal (PM)</p>	<p>9</p>
<p>AP3: Kompositkathode basierend auf sulfidischem Festelektrolyten</p>	
<p>Ziele</p> <p>Entwicklung eines skalierbaren Foliengießprozesses für eine Kompositkathode basierend auf sulfidischem Festelektrolyten sowie Bewertung des Prozessergebnisses anhand der Mikrostruktur und elektrochemischer Charakterisierung</p>	
<p>Beschreibung</p> <p>Das Materialsystem aus sulfidischem Festelektrolyten, Kathodenaktivmaterial (BASF) und weiteren Bestandteilen wird mit DSC-Messungen auf thermodynamische Kompatibilität untersucht und an trocken gepressten Zellen elektrochemisch validiert (Bosch). Für das validierte Materialsystem wird ein Schlicker durch u.a. Variation der Mischmethodik, Herstellparameter, Partikelgrößen, Lösungsmittel (-anteile) und Binder (-anteile) entwickelt, mit dem rissfreie und dicke oder mehrlagige</p>	

Folien herstellbar sind. Die so variierten Schlicker werden rheologisch charakterisiert (Viskosität und Viskoelastizität), um den Einfluss der Schlickerzusammensetzung und des Herstellprozesses auf die Deagglomeration und das Rakelverhalten u.a. bzgl. Lochbildung, Rakelgeschwindigkeit und Benetzung besser zu verstehen. Mit den so hergestellten Kompositkathoden werden weiterführende Analysen durchgeführt, um den Zusammenhang zwischen Schlickerzusammensetzung, -verarbeitung und Funktionalität zu untersuchen

Um die nach dem Trocknen vorhandene Porosität zu reduzieren, werden Pressversuche an den Kompositkathoden durchgeführt. Dabei wird neben dem Einfluss der Schlickerzusammensetzung ebenfalls der Einfluss von Temperatur (Wechselwirkung mit Bindemitteltyp und -gehalt) auf das Verdichtungsverhalten betrachtet (**Bosch, IKTS**).

Die Aufklärung der Mikrostruktur an un- bzw. gepressten Schichten gibt Aufschluss über Homogenität der Kathodenschicht, Deagglomeration im Mischprozess und Porosität.

Zum tieferen Verständnis des Zusammenhangs zwischen der elektrochemischen Funktion und den Prozessparametern werden weiterführende Analysen an der Kathode (REM, EDX, FIB-SEM) angefertigt. (Weitere Charakterisierungen laufen bei Projektpartnern.)

Arbeitsetappen

- Voruntersuchungen zur Materialauswahl
 - Löslichkeitsversuche von Lösungsmittel und Binder
 - Reaktivität des Lösungsmittel und Binders mit sulfidischen Gläsern
 - Bewertung des Festelektrolyts in Kombination mit Kathodenaktivmaterial in Pelletzellen
- Entwicklung eines Schlickers und Foliengießprozesses
 - Einfluss des Energieeintrags auf die Deagglomeration
 - Rheologie des Schlickers
 - Benetzung des Substratmaterials
 - Trocknungsverhalten in Abhängigkeit der Schichtdicke und Schichtanzahl
- Charakterisierung der Struktur der Kathode
 - Kontakt zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt
 - Homogenität der Kathodenbestandteile im Komposit
- Funktionstests in Vollzellen

Zusammenarbeit mit anderen AP

Die in AP2 hergestellten sulfidischen Gläsern und Kathodenaktivmaterialien werden für die Kathode eingesetzt.

Aus der Prozessentwicklung entstehenden Materialanforderungen und -anpassungen z.B. zu Korngrößenverteilungen, Partikeloberfläche werden an das AP2 zurückgemeldet.

Herstellung von Kathodenschichten für AP7 und AP5.

Meilensteine:

- **M3** Über in M2 identifizierte Verfahren hergestellte Demonstrator-Elektroden (Kathodenkomposite und Separatoren) liegen vor. Potenzial zur Erreichbarkeit der technischen Anforderungen dargestellt und Risiken abgeleitet. Bewertung der Kompatibilität

unterschiedlicher Komponentenlösungen, basierend auf sulfidischen Ionenleitern, liegt vor und erfolgversprechendste Varianten sind identifiziert.

Personal (PM)

60

AP5: Festelektrolyt-Separator auf Kompositkathode

Ziele

Ziel ist die Entwicklung eines Beschichtungsprozesses für dichte Festelektrolytseparatoren auf einem Kathodenkomposit.

Beschreibung

Für die Entwicklung eines Beschichtungsprozesses für dichte Festelektrolytseparatoren auf einem Kathodenkomposit werden ein Foliengießprozess (**Bosch**) und die aerosolbasierte Kaltabscheidung (**UniBay**) als skalierbare Herstellverfahren verfolgt. Für den Foliengießprozess wird analog zu AP3 die chemische Kompatibilität der verwendeten Stoffe untersucht (**Bosch**) und anschließend ein Schlicker entwickelt. Durch Auftrag auf die Kompositkathode muss zusätzlich das Benetzungsverhalten sowie die mechanische Haftung untersucht und falls erforderlich durch Oberflächenmodifikationen beeinflusst werden. Des Weiteren ist der Trocknungsprozess im Mehrschichtsystem genau einzustellen. Eine besondere Bedeutung kommt der Verdichtung des Separators zu (geringe Porosität), um Kurzschlüsse durch Dendritenwachstum zu unterbinden. Hierzu wird sowohl der Einfluss von Pressbedingungen (Kraft/Temperatur) als auch die Zugabe von Bindern und ggfs. Additiven sowie eine multimodale Partikelgrößenverteilung auf das Verdichtungsverhalten untersucht (**Bosch**).

Ebenso wie in Arbeitspaket 3 erfolgt eine Charakterisierung der Mikrostruktur der Schichten.

Arbeitsetappen

- Entwicklung eines Foliengießprozesses für den Festelektrolyt-Separator
- Sicherstellen der chemischen Kompatibilität der Kathode mit dem Separatormaterial und den Prozessmitteln
- Entwicklung eines Schlickers für die Separatorschicht (analog zur Kathodenkompositentwicklung)
- Untersuchung und Einstellung der mechanischen Haftung und des Benetzungsverhalten der Separatorschicht auf der Kathode
- Einstellung des Trocknungsprozesses des Mehrschichtsystems
- Erzielen der Dichtheit des Separators durch
- Verdichtung unter Einstellung der Presskraft und -temperatur
- Variation von Bindermaterial und/oder Binderanteil und Additiven sowie multimodalen Partikelgrößenverteilungen
- Vergleich einer gemeinsamen vs. getrennten Verdichtung von Kathode und Separator
- Laminierverhalten

Zusammenarbeit mit anderen AP

- Innerhalb des AP5 wird mit der Uni Bayreuth zusammengearbeitet. Fertige Kathodenschichten aus AP3 werden von Bosch an die Uni Bayreuth zur Beschichtung mit der aerosolbasierte Kaltabscheidung gegeben. Als Materialien werden sulfidische Gläser und Granate für die ADM verwendet. Die Kathoden-Separator-Systeme werden bei Bosch mit Li-Anoden zu Batterien aufgebaut und elektrochemisch charakterisiert.
- Herstellung von Separatoren für AP7

Meilensteine:

- **M3** Über in M2 identifizierte Verfahren hergestellte Demonstrator-Elektroden (Kathodenkomposite und Separatoren) liegen vor. Potenzial zur Erreichbarkeit der technischen Anforderungen dargestellt und Risiken abgeleitet. Bewertung der Kompatibilität unterschiedlicher Komponentenlösungen, basierend auf sulfidischen Ionenleitern, liegt vor und erfolgversprechendste Varianten sind identifiziert.

Personal (PM)

72

AP7: Zellentwicklung und Test

Ziele

Aufbau und Test von Stacks und Zellen basierend auf den in den Arbeitspaketen 3, 5 und 6 entwickelten Komponenten mit Lithium-Metall-Anode

Beschreibung

Bosch assembliert in diesem Arbeitspaket Festkörperzellen mit sulfidischen Kathodenkompositen (aus AP3), verschiedenen Separatoren (oxidisch aus AP6, sulfidisch aus AP5) und Li-Anoden. Als Zellaufbau wird eine Einzellagenbatterien als Pouchzelle mit einer Größe im Bereich 20-30 cm² angestrebt.

Diese Zellen werden zyklisiert und mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Weiterhin wird Materialanalytik durchgeführt (z.B. Schnittbilder im REM, CT, ...), wobei sowohl frische Komponenten aber auch elektrochemisch charakterisierte Zellen in post mortem Analysen untersucht werden.

Daraus wird die Komponentenkompatibilität zwischen Kompositkathode / Elektrolytseparator / Lithiumanode hinsichtlich elektrochemischer Eigenschaften und Kompatibilität der Herstellprozesse abgeleitet.

Verschiedene Möglichkeiten um die entwickelten und hergestellten „Einzelzellen“ zu größeren Einheiten („Stacks“) zusammenführen, sollen konzeptionell erarbeitet und verglichen werden. Zu untersuchende Fragestellungen sind die elektrische Verschaltung sowie die Kontaktierung (Ableiter) der Einzelzellen. Hieraus wird ein Stackkonzept erarbeitet, welches mit dem Fertigungskonzept in AP8 abgestimmt wird und die Grundlage für den Aufbau des Demonstrators liefert.

Abschließend wird die ausgewählte Technologie in einer Batterie (>1 Ah) demonstriert. Diese Batterie wird elektrochemisch charakterisiert.

Arbeitsetappen

- Aufbau von Einzellagenbatterien als Pouchzellen
- Charakterisierung der Einzellagenbatterien

- Auswahl eines oder mehrerer Kombinationen der Komponenten aus AP3 und AP5 für den Demonstrator
- Entwicklung eines mehrlagigen Stackkonzeptes
- Aufbau der gewählten Komponenten zu einem mehrlagigen Stack mit einer Kapazität > 1Ah
- Charakterisierung des Demonstrators

Zusammenarbeit mit anderen AP

Für die aufzubauenden Batterien wird die Kathode aus AP3 und der Separator aus AP5 bzw. AP6 verwendet. Umgekehrt fließen die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung in die Auslegung und die Prozessierung der Komponenten in die jeweiligen Arbeitspakete zurück.

Meilensteine:

- **M5** Es liegt eine Demonstrator-Festkörperzelle mit einer Kapazität von ca. 1 Ah vor (Testzellendesign kann vom finalen automotive Design (AP1) abweichen). Die verwendeten Fertigungstechnologien sind bezüglich Kosten und Funktion auf ihre Skalierbarkeit (>1 GWh/a Produktionsvolumen) hin bewertet.

Personal (PM)

48

AP8: Technologiebewertung und Fertigungskonzept

Ziele

Ziel des AP8 ist Überführung der Projektergebnisse in ein Konzept für eine Feststoffbatteriezellfertigung im industriellen Maßstab.

Beschreibung

Dazu stellt **tk SY** ein Grobkonzept der Fertigung auf, anhand dessen eine Bewertung der einzelnen Prozesstechnologien im Fertigungskontext und eine erste Kostenschätzung möglich werden.

Aufstellung einer modellhaften Prozesskette für die Herstellung von FK-Batterien mit sulfidischen Ionenleitern, inklusive erster Prüfkriterien zur Qualitätssicherung.

Bosch wird die Erkenntnisse zu den Herstellprozessen der Schichten und der Zellen aus den Arbeitspaketen AP3, AP5 und AP7 in die Diskussion

Arbeitsetappen

- Unterstützung von **tk SY** in der zweiten Projekthälfte mit den bei Bosch im Projekt gewonnenen Erkenntnissen

Zusammenarbeit mit anderen AP

Die entwickelten skalierbaren Prozesse aus AP 3 und 5 sowie des Zellbaus aus AP7 dienen als Grundlage für die Bewertung der Modellprozessfolge für Festkörperbatterien, die auf sulfidischen Gläsern beruhen.

Meilensteine:

- **M4** Skalierbare Herstellungsverfahren für Kathodenkomposit und Separatorschicht für sulfidische Festelektrolyten hinsichtlich Kosten und Funktion plausibilisiert.

<ul style="list-style-type: none"> • M5 Es liegt eine Demonstrator-Festkörperzelle mit einer Kapazität von ca. 1 Ah vor (Testzellendesign kann vom finalen automotive Design abweichen). Die verwendeten Fertigungstechnologien sind bezüglich Kosten und Funktion auf ihre Skalierbarkeit (>1 GWh/a Produktionsvolumen) hin bewertet. 	
Personal (PM)	9

Zeitplanung mit Meilensteinen

Für das Teilvorhaben wurden keine gesonderten Meilensteine ausgewiesen, sondern die aus der Gesamtvorhaben übernommen, mit der Einschränkung, dass Bosch nur für die entsprechenden Komponenten und Batteriezellen aus sulfidischem Festelektrolyt verantwortlich ist.

Arbeitspaket	Projektjahr 1			Projektjahr 2			Projektjahr 3		
AP1.1 Anforderungsmanagement									
AP3.1 Voruntersuchungen, Pelletzellen			M1			M2			
AP3.2 Foliengießprozess									
AP3.3 Mikrostrukturcharakterisierung									
AP5.1 Foliengießprozess									
AP7.1 Komponentenauswahl									
AP7.2 Entwicklung Zellkonzept und Zellaufbau									
AP7.3 Entwicklung Demonstrator									
AP7.4 Charakterisierung									
AP8.1 Modellprozess									M5 

Das Projekt beinhaltet einen zentralen Meilenstein (Abbruchmeilenstein). Bis zum Ablauf des 18 Projektmonats soll die Umsetzbarkeit der zentralen Arbeitsziele nachgewiesen werden. Diese bilden die Grundlagen für die Arbeiten in der zweiten Projektphase.

M1 (AP1; Monat3): Technische Anforderungen für die Gesamtzelle definiert und auf die einzelnen Komponenten als Basis für die Prozessentwicklung heruntergebrochen

M2 (AP1, Monat12): Automotive Zell-/Stackkonzept als Grundlage für Komponentenentwicklung und Bewertung der Fertigungskonzepte definiert

M3 (AP3-6, Monat18): Abbruchmeilenstein: Über in M2 identifizierte Verfahren hergestellte Demonstrator-Elektroden (Kathodenkomposite und Separatoren) liegen vor. Potenzial zur Erreichbarkeit der technischen Anforderungen dargestellt und Risiken abgeleitet. Bewertung der Kompatibilität unterschiedlicher Komponentenlösungen, basierend auf sulfidischen Ionenleitern, liegt vor und erfolversprechendste Varianten sind identifiziert und werden im Projekt weiter verfolgt.

M4 (AP8, Monat30): Skalierbare Herstellungsverfahren für Kathodenkomposit und Separatorschicht für sulfidische Festelektrolyten hinsichtlich Kosten und Funktion plausibilisiert.

M5 (AP7-8, Projektende): Es liegt eine Demonstrator-Festkörperzelle mit einer Kapazität von ca. 1 Ah vor (Testzellendesign kann vom finalen automotive Design abweichen). Die verwendeten Fertigungstechnologien sind bezüglich Kosten und Funktion auf ihre Skalierbarkeit (>1 GWh/a Produktionsvolumen) hin bewertet.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Für den Einsatz in vollkeramischen Festkörperbatterien kommen als Elektrolyte verschiedene Materialklassen in Frage, dazu gehören Sulfide, Oxide (Granate, Perowskite), Phosphate und Thiophosphate verschiedener Zusammensetzung [1, 2, 3]. Die Arbeiten bei der Robert Bosch GmbH an Festkörperbatterien im Rahmen des ARTEMYS-Projektes fokussieren sich auf sulfidische Glaskeramiken. Daher bezieht sich der folgende Überblick im Gegensatz zum entsprechenden Kapitel in der Gesamtvorhabensbeschreibung auf diese Materialklasse.

Üblicherweise sind ausgeprägt hohe Li-Ionen Leitfähigkeiten auf Flüssigelektrolytsysteme beschränkt. Für sulfidische Glaskeramiken konnte allerdings eine ähnlich hohe Leitfähigkeit von 10⁻² S/cm bei Raumtemperatur gezeigt werden. Diese hochleitenden Verbindungen weisen allerdings einen hohen Anteil von Germanium auf, welcher die Verwendung unwirtschaftlich macht. In der gleichen Materialklasse findet man mit Ge-freien Gläsern des Typs Li₂S-P₂S₅ und den Argyroditen Festelektrolyten, die mit einer Leitfähigkeit von 10⁻³ S/cm einen attraktiven und wirtschaftlichen Li-Ionen Leiter darstellen.

Unter hohen Drücken ist diese Materialklasse plastisch verformbar. Daher wurde in der akademischen Forschung nicht an Formgebungs- und Beschichtungsprozessen geforscht, da komplette Batterien über einfaches Pressen eines Schichtstapels aufgebaut werden können [4]. Dieser Prozess lässt sich nicht auf eine Serienfertigung übertragen.

In diesem Pressprozess entstehen mehrere 100µm dicke Separatoren, die gegenüber Lithium nur wenige Zyklen stabil sind. Zum einen liegt dies am Wachstum von Dendriten durch das Material, zum anderen an der chemischen Stabilität gegenüber Lithium. Viele Publikationen demonstrieren daher Festkörperzellen mit sulfidischen Gläsern mit einer Anode aus Graphit, Indium bzw. Lithium-Indium-Legierung. Für die Materialentwicklung ist daher die Spannungsstabilität gegenüber Lithium ein wichtiges Ziel.

Auf Kathodenseite konnte bereits gezeigt werden, dass bei Kathodenaktivmaterialien (NCM, NCA, LiCoO₂) mit Beschichtung (NbO, ZrO₂) ungewünschte Nebenreaktionen mit dem sulfidischen Festelektrolyten erfolgreich unterbunden werden können und dadurch mehrere hundert Zyklen erreichbar sind. Offen bleibt welche Partikelgrößen und -morphologien optimal für eine Kompositelektrode zu wählen sind.

Insgesamt zeichnet sich das Bild einer attraktiven Festkörperbatterietechnologie ab, das bei Raumtemperatur eine sehr gute Ratenfähigkeit aufweist. Der Schlüssel zu einer Industrialisierung der Technologie liegt in der Verwendung einer Li-Anode zur Erreichung wettbewerbsfähiger Energiedichten und daher in einem skalierbaren Herstellungsprozess eines dünnen und Li-Dendriten stabilen Separators.

Die Patentlandschaft im Bereich Festkörperzellen beinhaltet hauptsächlich die Beschreibung des Festelektrolyten (sowohl sulfidische Gläser und Glaskeramiken als auch oxidische Materialien, wie beispielsweise Granate und NASICON-abgewandelte Verbindungen). Obwohl sich die Anmeldungen von Patenten in den letzten 20 Jahren zum Thema verfünffacht haben, sind die Patente, die sich mit mehr als nur einer Komponente oder gar der gesamten Zelle befassen überwiegend konzeptioneller Natur. Im internationalen Wettbewerb finden sich die meisten Patente zu Festkörperzellen im asiatischen Raum, wobei hier vor allem japanische Firmen (z.B. Hitachi, Toyota) und auch koreanische Firmen vorne liegen. Des Weiteren finden sich viele Aktivitäten hierzu in den USA, wohingegen die Patentsituation in Deutschland noch ausbaufähig ist und einzig die Robert Bosch GmbH deutlich in Erscheinung tritt.

Die Schutzrechtstrategie des vorliegenden Vorhabens bezieht sich hauptsächlich auf fertigungstechnische sowie Elektroden-, Stack- und Zelldesignaspekte und damit auch auf die Überführung geeigneter Materialkombinationen in Vollzellen.

- [1] Fergus, J. W. 2010. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources 195, 15, 4554–4569
- [2] Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, Y. Zhang und C. Nan, Oxide Electrolytes for Lithium Batteries, J. Am. Ceram. Soc., 98 [12] 3603–3623 (2015)
- [3] Philippe Knauth, Inorganic solid Li ion conductors: An overview, Solid State Ionics 180 (2009) 911–916
- [4] A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Sulfide Solid Electrolyte with Favorable Mechanical Property for All-Solid-State Lithium Battery, SCIENTIFIC REPORTS (3) 2261, 1-5 DOI: 10.1038/srep02261

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.

Die Zusammenarbeit in den APs und die Interaktion der verschiedenen AP ist im Detail in der GVB dargestellt. An dieser Stelle wird ein kurzer Überblick zur Zusammenarbeit mit den Projektpartnern gegeben.

AP	Partner / Zusammenarbeit
1	Zusammenarbeit zwischen Bosch und BMW bei der Entwicklung der Anforderungen mit dem Ziel diese für die Komponenten der Batterie in einem Lastenheft zusammenzufassen
2	Bosch arbeitet mit den Materialherstellern BASF und Glatt beratend zusammen, um die Entwicklung der Separator- und Kathodenmaterialien mit den Komponenten- und Prozessanforderungen in Einklang zu bringen.
3	Bosch bezieht von der BASF sulfidischen Festelektrolyten und Kathodenaktivmaterial. An die Uni Bayreuth werden Kathodenschichten geliefert, damit diese dort mit einem Separator über die aerosolbasierte Kaltabscheidung beschichtet werden. Das IKTS unterstützt Bosch beratend bei der Prozessentwicklung und aktiv mit Charakterisierungen der Komponenten. Bosch gibt Kathodenkomposite zur Charakterisierung an das KIT:
4	X
5	Bosch bezieht von der BASF sulfidischen Festelektrolyten. Das IKTS unterstützt Bosch beratend bei der Prozessentwicklung und aktiv mit Charakterisierungen der Komponenten. Ebenso werden am KIT Charakterisierungen der Kathoden durchgeführt.
6	X
7	Bosch bezieht von der Uni Bayreuth Schichtstapel aus Kathode und Separator.
8	Unterstützung von tk SY in der zweiten Projekthälfte mit den bei Bosch im Projekt gewonnenen Erkenntnissen zu Prozesstechnik und Zellbau.

II. Eingehende Darstellung

II.1. Der Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen

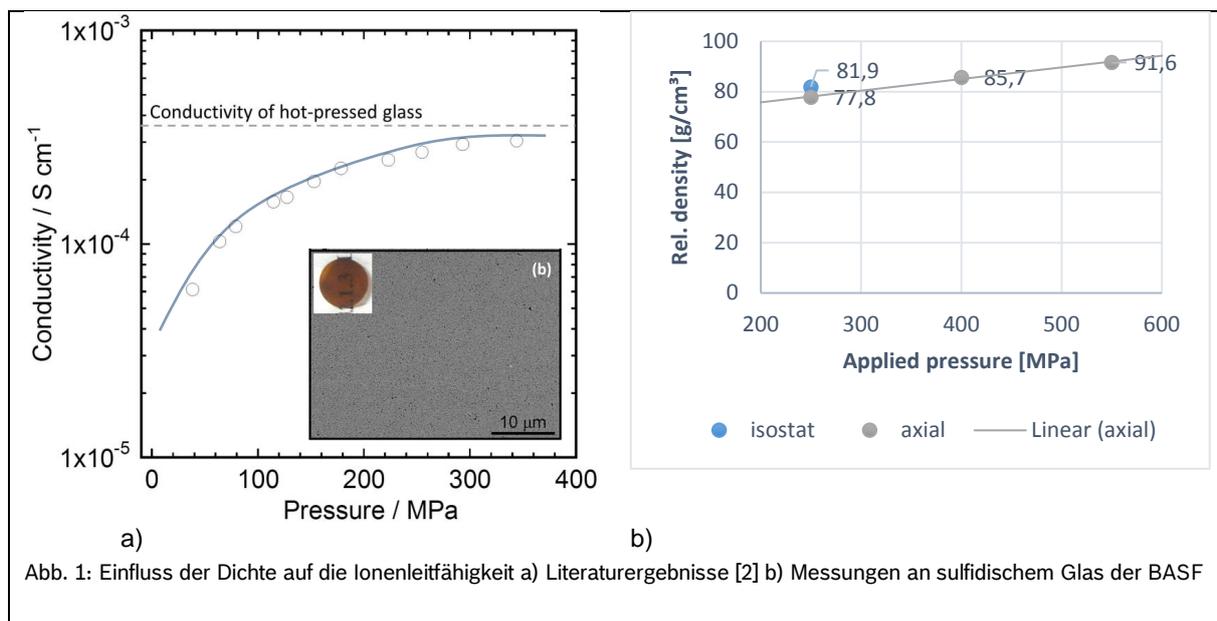
AP 1: Ableitung Anforderungen, Auslegung Zell- und Stackkonzept

Bosch hat mit dem Projektpartner BMW auf Komponenten heruntergebrochene Spezifikationen erarbeitet und in einem Lastenheft dokumentiert. Diese sind in den fristgerecht abgeschlossenen Meilenstein MS1 eingegangen.

AP 3: Kompositkathode basierend auf sulfidischem Festelektrolyten

Für die grundlegende Charakterisierung des Elektrolytmaterials und die Untersuchung der Kompatibilität dieses Elektrolytmaterials mit Kathodenmaterialien wurde eine Pressmatrize sowie ein Pressverfahren entwickelt, um pulvergepresste Zellen aufzubauen.

Da aus der Literatur [2] bekannt ist, dass die Dichte der pulvergepressten Separatoren einen hohen Einfluss auf die Li-Ionenleitfähigkeit hat (siehe Abb. 1), wurden die Dichten von pulvergepressten Separatoren aus dem sulfidischen Glas der BASF nach der Auftriebsmethode (Archimedes) in Abhängigkeit des Pressdruckes untersucht. Dabei zeigte sich, dass durchaus Proben mit einer Dichte >90% der theoretischen Dichte erreichbar sind, was für eine grundlegende Charakterisierung des Materials ausreichend ist.



Die pulvergepressten Separatoren wurden zu symmetrischen Zellen mit nicht-blockierenden Elektroden aufgebaut und die Widerstände mittels Impedanzspektroskopie untersucht (siehe Abb. 2). Dabei zeigte sich eine tendenzielle Steigerung aller Widerstandsbeiträge über die Messdauer.

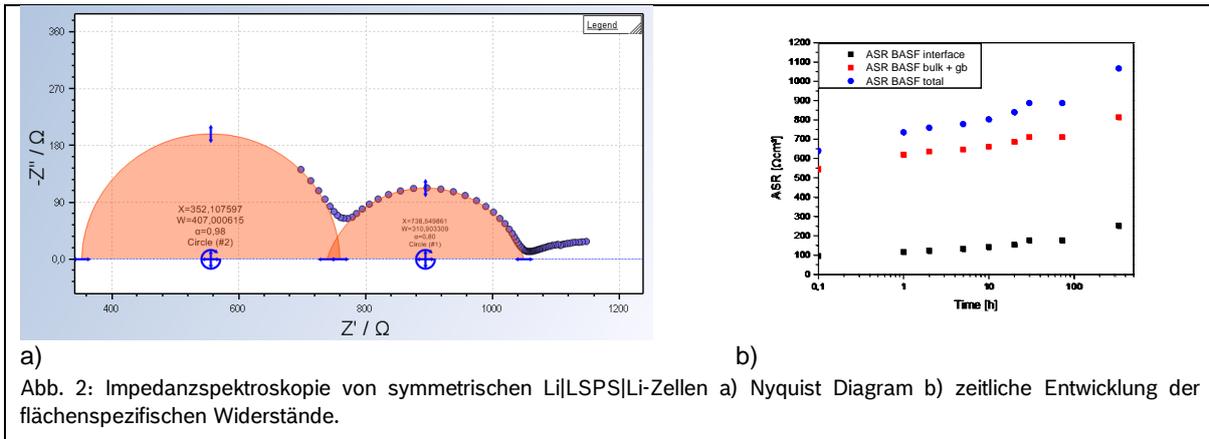


Abb. 2: Impedanzspektroskopie von symmetrischen Li|LSPS|Li-Zellen a) Nyquist Diagram b) zeitliche Entwicklung der flächenspezifischen Widerstände.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der elektrochemischen Lebensdauer von der mechanischen Verpressung untersucht. Ziel ist es, ein reproduzierbares Charakterisierungsverfahren zu erreichen. Dabei wurden die in Abb. 3 gezeigten Zellaufbauten verwendet. Mit diesen beiden Messaufbauten kann ein breites Spektrum mechanischer Drücke getestet werden, von kleinen Drücke, die über eine einzelne Feder aufgebracht werden (Abb. 3 a), bis hin zu hohen mechanischen Drücken im Bereich mehrerer Megapascal (Abb. 3 b).

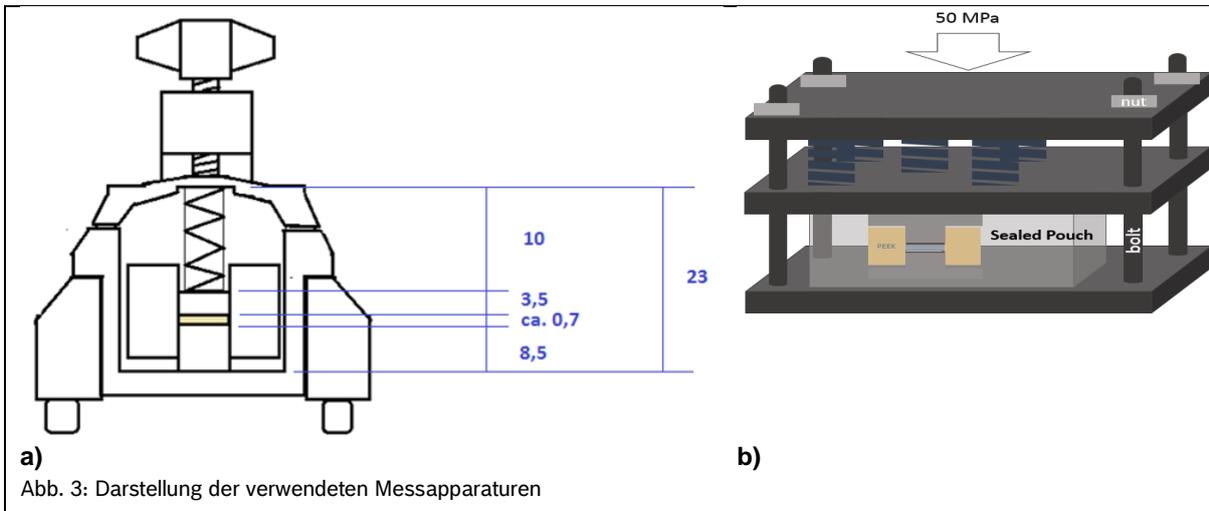
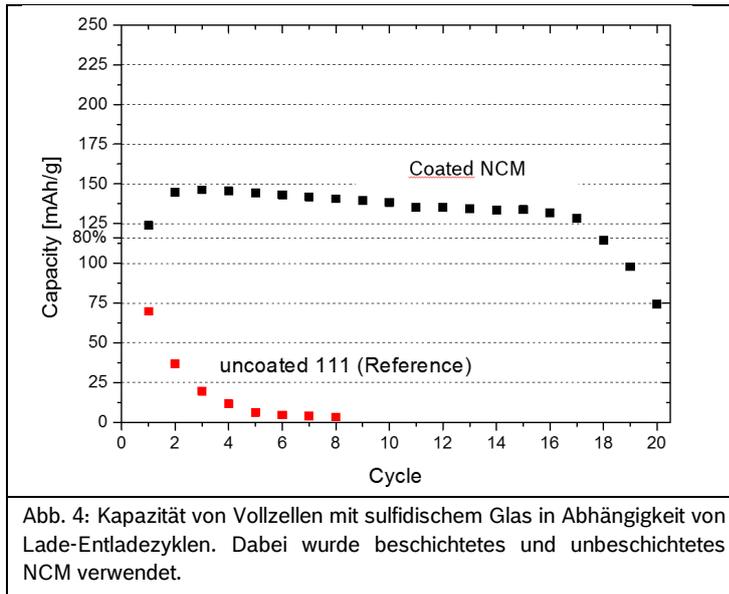


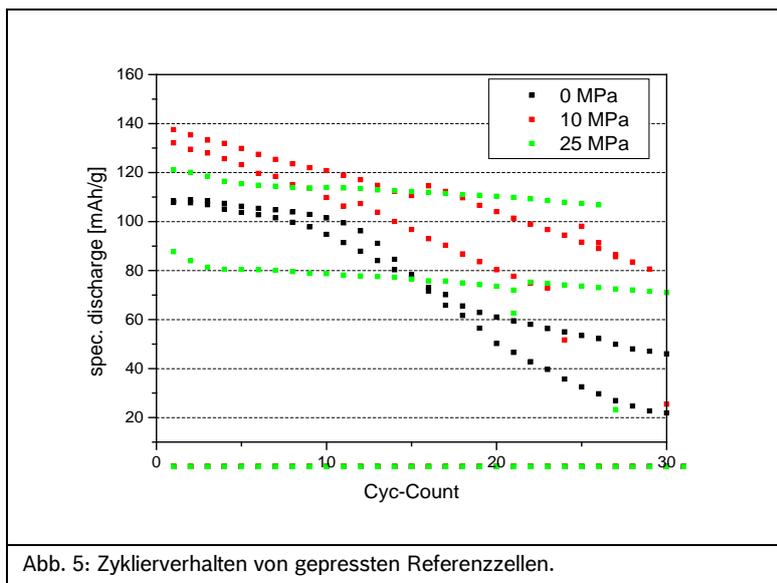
Abb. 3: Darstellung der verwendeten Messapparaturen

Weiterhin wurden zur Untersuchung des Einflusses der Beschichtung von Kathodenaktivmaterialien Vollzellen Li|LSPS|LSPS+NCM+C aufgebaut, die beschichtetes sowie unbeschichtetes NCM enthalten. Dabei wurde beobachtet, dass die Zellen mit unbeschichtetem Kathodenaktivmaterial deutlich schneller ihre Kapazität verlieren (siehe Abb. 4).



Vollzellen wurden mittels Pulverpressen hergestellt, um grundlegende Informationen über das Zyklierverhalten und den Einfluss der Messparameter zu erhalten. Die Kathodenmischung wurde dabei per Hand im Mörser hergestellt.

Die Zyklierung dieser Zellen war erfolgreich (Abb. 5). Es konnten angemessene Kapazitäten erzielt werden, die auch über etliche Zyklen stabil sind. Es wurden aber auch teilweise hohe Unterschiede zwischen baugleichen Zellen beobachtet, vermutlich durch Rissbildung in der Kathode während des Verdichtens, sowie eine Abnahme der Kapazität mit steigender Zyklenzahl. Diese Art der Abnahme wird beeinflusst durch den mechanischen Druck, der während der Messung aufgebracht wird. Die Zyklierstabilität steigt deutlich mit höherem Druck.

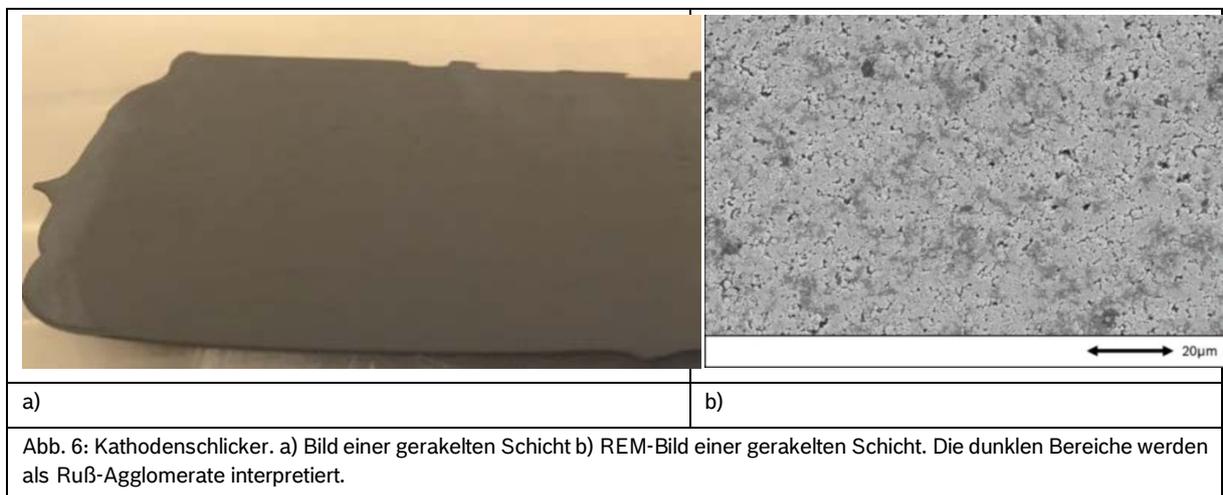


Generell wurde festgestellt, dass zur Evaluierung von Kathoden ein Zellaufbau mit Indium als Anodenmaterial gegenüber Lithium zu bevorzugen ist. Dadurch kann sichergestellt werden, dass die Separatorqualität keinen Einfluss auf die Zyklenstabilität hat.

Gemäß Projektplanung wurde Anfang 2018 mit der Entwicklung von Kathodenschlickern basierend auf sulfidischem Ionenleiter, Hochenergie-NCM und Ruß begonnen. Im Vordergrund standen dabei die Prozessierung der Mischung zu einer Agglomerat-freien, rakelfähigen Masse und die anschließende Verarbeitung zu einer dünnen Schicht.

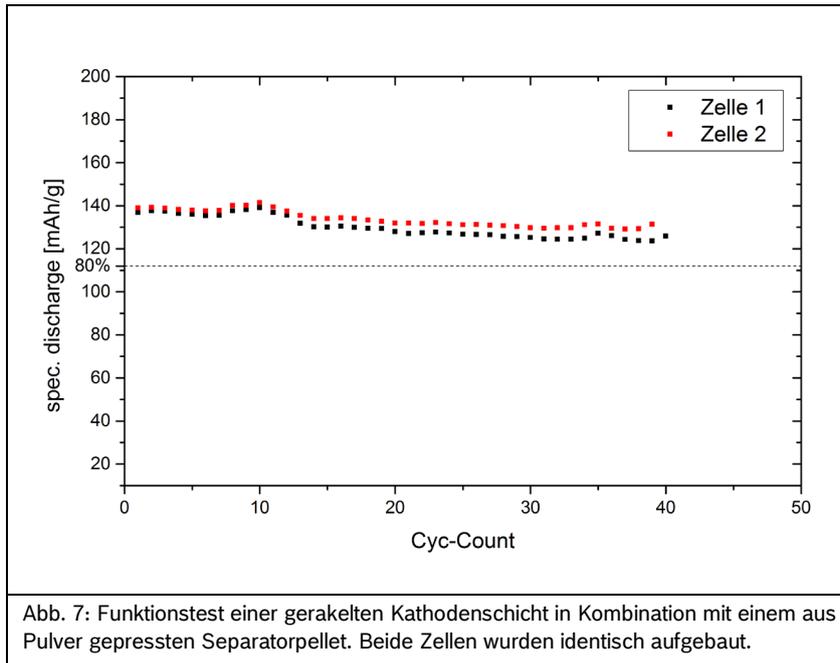
Durch das Hinzufügen von Komponenten sind die Prozessparameter für die Herstellung einer Separatorschicht, die im Arbeitspaket 5 entwickelt wurden, nur bedingt übertragbar. Die Mengen an Binder und Lösemittel hängen stark von der Oberfläche der Füllstoffe ab. Insbesondere die hohe Oberfläche von Ruß führt hier dazu, dass mehr Binder und Lösemittel ins System eingebracht werden müssen, um eine ausreichende Gießfähigkeit zu erreichen.

Es wurden Kathodenschichten mit einer Trockenschichtdicke von ca. 130µm erreicht. Der Anteil an Kathodenaktivmaterial im getrockneten Zustand beträgt >60 gew.-%. REM-Bilder zeigen, dass die Verteilung der einzelnen Bestandteile noch nicht homogen ist. Insbesondere Ruß scheint zur Zusammenlagerung zu neigen (Abb. 6 b).



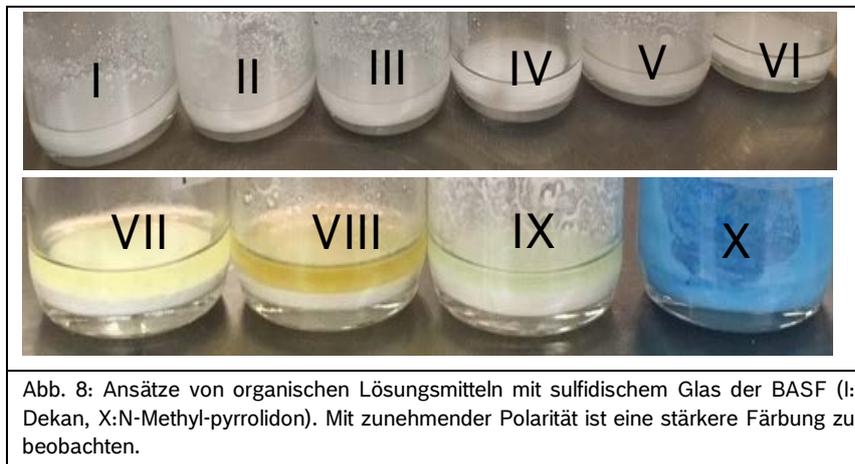
Die Funktionalitätsprüfung der hergestellten Kathodenschichten erfolgt durch Kombination einer solchen Schicht mit einem aus Pulver gepresstem Separatorpellet (Abb. 7). Dadurch kann sichergestellt werden, dass die Vergleichbarkeit mit den komplett aus Pulver aufgebauten Vollzellen gegeben ist. Dabei zeigen sich eine hohe Übereinstimmung der beiden gebauten Testzellen, eine hohe Kapazität sowie eine hohe Zyklenstabilität. Damit konnte nachgewiesen werden, dass die hergestellten Schichten funktionsfähig sind.

Stand der Zielerreichung: Es konnte gezeigt werden, dass Foliengießen als skalierbarer Prozess für die Herstellung einer Kompositkathode basierend auf sulfidischem Festelektrolyten geeignet ist. Erste mikrostrukturelle sowie elektrochemische Charakterisierungen konnten erfolgreich durchgeführt werden.

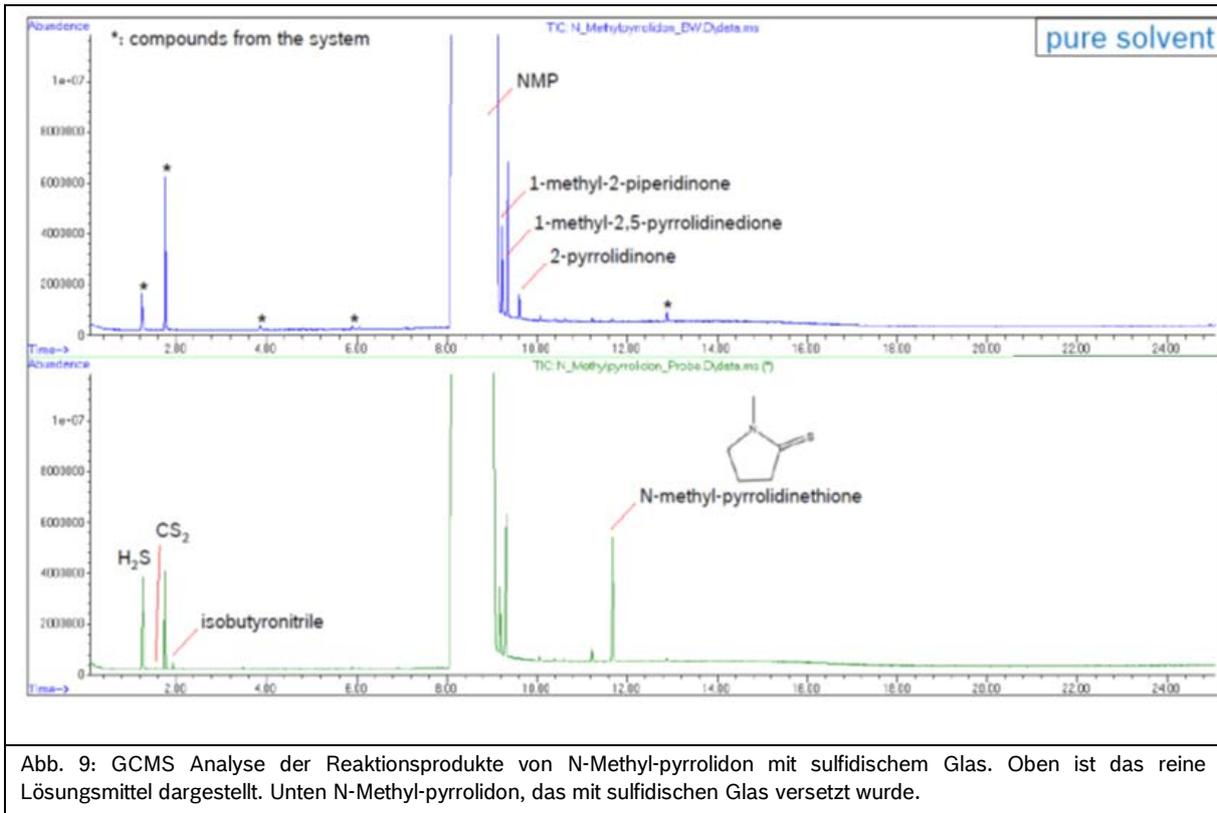


AP 5: Festelektrolyt-Separator auf Kompositkathode

Zur Vorbereitung eines Separatorschlickers wurden dessen Komponenten (Binder, Lösungsmittel und sulfidisches Glas) auf Kompatibilität untersucht. Dazu wurde zunächst die Wechselwirkung von unpolaren Alkanen über Aromaten bis hin zum schwach polaren N-Methyl-pyrrolidon als Lösungsmittelkandidaten untersucht (siehe Abb. 8).



Das überstehende Lösungsmittel wurde mittels GCMS auf mögliche Reaktionsprodukte untersucht. Solche Reaktionen sind zu erwarten, da aus der organischen Chemie bekannt ist, dass P_2S_5 , das sulfidischen Gläsern ähnlich ist, z.B. mit Ketonen zu Thioketonen reagiert.



Die so identifizierten Lösungsmittel wurden mit Bindern wie z.B. Butylkautschuk versetzt, um die Löslichkeiten zu ermitteln. Die so erhaltenen Kombinationen aus Lösungsmittel und Binder werden im Weiteren für die Entwicklung des Separator- und Kathodenschlickers verwendet.

Es wurden erste Schlicker mit LPS-Pulvern von BASF und einer externen Referenz hergestellt. Als Bindemittel wurden zwei unterschiedliche Kautschuktypen (Oppanol N50 von BASF und ein kommerziell erhältlicher SBR-Typ 18207 Styrene Butadiene Rubber von Sigma Aldrich) eingesetzt.

Mit dem LPS-Pulver von BASF konnten keine rakelfähigen Schlicker erzielt werden. Die Schlicker waren stark elastisch und eher gummiartig, was voraussichtlich auf die hohe Pulveroberfläche (20-40m²/g) zurückzuführen ist (s. Abb. 10) und durch Lösemittelzugabe (Abb. 10 rechtes Bild) nicht ausreichend verbessert werden kann.



Solch hohe Oberflächen erfordern erfahrungsgemäß Dispergatoren für gute Dispergierung und Deagglomeration. Die Verträglichkeit dieser Additive mit LPS muss gewährleistet sein und erfordert im Bedarfsfall intensive Untersuchungen.

Mit dem alternativen LPS Pulver konnte ein rakelfähiger Schlicker mit dem SBR-Binder erzielt werden. Die Schichtqualität ist jedoch nicht zielführend, da keine homogene Schicht erzielt werden konnte (siehe Abb. 11).

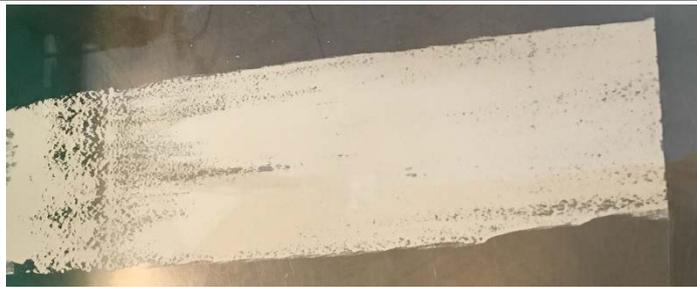


Abb. 11: Gerakelte Schicht mit einem alternativen LPS Pulver.

Nach einigen Tagen Lagerung zeigte der Schlicker Phasenseparationen, die auf mögliche Unverträglichkeiten des Binders mit dem LPS-Pulver zurückzuführen sein könnten (siehe Abb. 12).



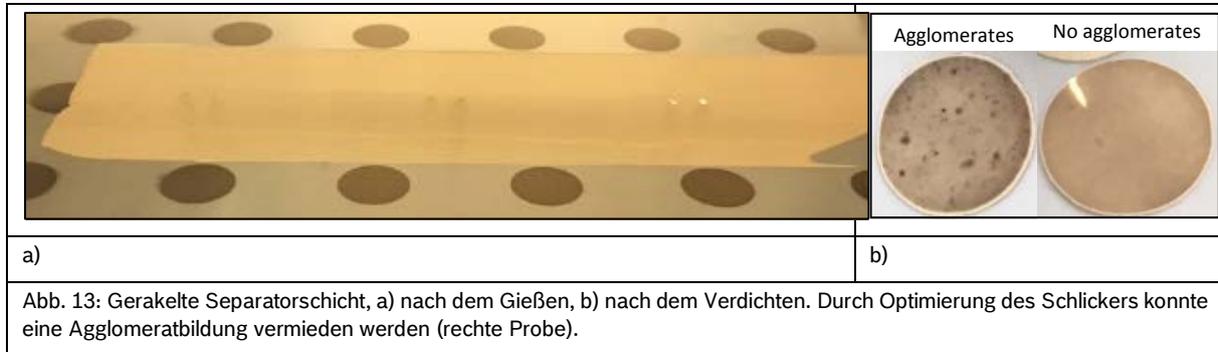
Abb. 12: Schlicker mit alternativem LSP nach einigen Tagen Lagerung. Es ist eine Phasenseparation eingetreten.

Es sollen weitere Binder-/Lösemittelkombinationen untersucht werden, um verbesserte Schichteigenschaften zu erzielen.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde, nach Abstimmung mit den Konsortialpartnern sowie dem Projektträger, vorrangig das Referenz-LSP-Material für die Entwicklung der Separatorschlicker verwendet, welches Vorteile hinsichtlich Prozessfähigkeit besitzt. Es wurden weitere Lösemittel und Binder getestet und die Kombination aus PVDF 2800-20 (Arkema) und Butylpropionat wurde als eine zielführende Kombination identifiziert.

Ausgehend von diesen Materialien wurde ein Prozess entwickelt, der die Studie zahlreicher Herstellungsparameter, wie z.B. Feststoff- und Bindergehalt, Menge an Lösemittel, Energieeintrag beim Mischprozess, Zugabereihenfolge, etc. an Kleinstmengen erlaubt und der auch für die Arbeiten in AP3 zur Anwendung kam. Dieser Prozess basiert auf der Verwendung eines Speedmixers und ist daher nicht für Upscaling-Versuche geeignet. Als Aggregat für das Upscaling bietet sich die Verwendung eines Dissolvers an, wo verschiedene Gefäßgrößen zum Einsatz kommen können. Die prinzipielle Verwendbarkeit eines solchen Aggregats konnte ebenfalls experimentell gezeigt werden.

Durch die Variation der o.g. Parameter war es möglich, rakelfähige und Agglomerat-freie Separatorschichten herzustellen (Abb. 13).



Stand der Zielerreichung: Ein Beschichtungsprozess für freistehende Folien konnte entwickelt werden. Die Übertragung dieses Prozesses auf die direkte Beschichtung von Kathodenkompositen mit einem Festelektrolytseparator wurde zum Zeitpunkt des Endes der Bosch-Beteiligung am Projekt noch nicht gestartet.

AP 7: Zellentwicklung und Test

Arbeiten am Arbeitspaket 7 wurden zum Teil vorgezogen, um die Entwicklung an den Separatorschichten zielgerichtet durchführen zu können. Planmäßiger Start von AP7 wäre mit Beginn des 2. HJ 2018 gewesen. Der Schwerpunkt der zu AP7 gehörenden Versuche lag auf der direkten Weiterverarbeitung der aus AP5 entstandenen Schichten, also in Form stanzen, Verdichten und in der Kontaktierung mit Elektroden.

Hierbei zeigt sich, dass der Bindergehalt Einfluss auf das Stanzverhalten hat, ebenso wie die Zeit, die zwischen Herstellung und Verarbeitung liegt. Lose Partikel, die auf der Oberfläche der Separatorschicht liegen, erschweren das Verdichten und Kontaktieren ungemein, da sie Ausgangspunkt für Rissbildungen sind.

Erste Vollzellen aus schlickerbasierten Kathoden- und Separatorschichten konnten aufgebaut und charakterisiert werden, allerdings ohne dass noch die Möglichkeit bestanden hätte, die gewonnenen Erkenntnisse in die Schlickerentwicklung einfließen zu lassen. Dabei konnte die Funktionalität der über den Rakelprozess hergestellten Separator- und Kathoden-Schichten nachgewiesen werden bei der Verwendung von Indium als Anode (Abb. 14).

Stand der Zielerreichung: Zellen mit Komponenten aus den Arbeitspaketen 3 und 5, die mittels skalierbarer Prozesse hergestellt wurden, konnten aufgebaut und getestet werden. Als Anode für die Demonstratoren kam bisher Indium zum Einsatz.

