

Abschlussbericht – „LiSi“ (03XP0224D)

– Teil 1: Kurzbericht –

Teilprojektleitung

Dr. Dominic Bresser / Prof. Dr. Stefano Passerini
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Helmholtz-Institut Ulm (HIU)
Helmholtzstrasse 11
89081 Ulm
0731 50 34117 (D.B.) / 0731 50 34101 (S.P.)
dominic.bresser@kit.edu / stefano.passerini@kit.edu

1.) Ausgangslage vor Projektbeginn

Die Arbeitsgruppe von Prof. Stefano Passerini und Dr. Dominic Bresser befasst sich bereits seit vielen Jahren (bis zu mehr als 30 Jahren teilweise) mit der Charakterisierung, Entwicklung und Optimierung von Polymer- und Gelpolymer-Elektrolytsystemen in Kombination mit Lithiummetall-Anoden. Diese Arbeiten umfassen insbesondere die Entwicklung von Polyether-basierten Elektrolytsystemen, beinhaltend ausschließlich ein Leitsalz [1] (i.e. sekundäre Systeme), sowie ternäre und quaternäre Systeme, beinhaltend überdies ionische Flüssigkeiten [2–12] und/oder keramische Weichmacher [13–17]. Hierfür stehen am HIU/KIT sämtliche infrastrukturellen Voraussetzungen zur Verfügung, inklusive der Laboreinrichtungen für die Synthese und Darstellung dieser Elektrolytsysteme, einer Reihe von Messinstrumenten für die elektrochemische Charakterisierung, eines Trockenraums und Argon-befüllter Glove Boxes, sowie relevanter Instrumente für die physikochemische und thermische Charakterisierung dieser Systeme (bspw. TGA, DSC, FTIR- und Raman-Spektroskopie, XPS, SEM, etc.). Seit einigen Jahren konzentriert sich die Gruppe insbesondere auch auf die Untersuchung von ionischen Polymeren und die Erforschung der zugrundeliegenden Struktur-Ladungstransport-Zusammenhänge [18–22]. Neueste Arbeiten fokussieren sich insbesondere auf einen Polymer-elektrolyten, der sich nicht nur durch eine hohe ionische Leitfähigkeit von über $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 30 °C , sondern auch eine sehr hohe elektrochemische Stabilität gegenüber metallischem Lithium und Lithiumübergangsmetalloxiden (bspw. $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y]\text{O}_2$; NMC; mit x und $y \leq 1/3$) auszeichnet. Hierbei scheint die Prozessierung einen entscheidenden Einfluss auf den Ladungsübergangswiderstand zu haben. Aufgrund dieser Vorarbeiten und der bereits vorhandenen Expertise wurden für die im Folgenden beschriebenen Arbeiten, in einem ersten Schritt, insbesondere die PEO-basierten Systeme – aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit, der leichten Modifizierbarkeit und der guten Verfügbarkeit – sowie, in einem zweiten Schritt, nanostrukturierte Einzelionenleiter ausgewählt.

2.) Ablauf des Vorhabens

Das Ziel dieses Teilvorhabens bestand darin, ein besseres Verständnis der Reaktionsmechanismen an der Grenzfläche zwischen polymeren Elektrolyten und Lithiummetall zu entwickeln, wobei der Fokus insbesondere auf dem Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Grenzphase lag. Als Referenzsystem wurde ein PEO-basierter Polymerelektrolyt hergestellt, der auch allen interessierten Partnern in ausreichendem Maße zur Verfügung gestellt wurde. Während alle elektrochemischen und ex situ physikochemischen Untersuchungen mit diesem Referenzsystem durchgeführt werden konnten, stellte die geringe Leitfähigkeit bei Raumtemperatur eine Herausforderung für die durchgeführten in situ und operando Untersuchungen dar, da diese zumeist bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, was durch eine entsprechend hohe Überspannung erschwert wurde. Daher wurde in einem nächsten Schritt ein PEO-basiertes Elektrolytsystem beinhaltend TEGDME entwickelt, das eine deutlich höhere Leitfähigkeit zeigt und somit auch bei Raumtemperatur geringe Überspannungen ermöglicht. Die Wahl fiel auf TEGDME als Weichmacher, da es chemisch PEO gleicht und somit keinen substantiellen Einfluss auf die Reaktivität an der Grenzfläche zu Lithiummetall haben sollte – oder zumindest die chemische Zusammensetzung der gebildeten Grenzphase nicht substantiell beeinflussen sollte. Es wurde eine optimierte Zusammensetzung ermittelt (50:50 TEGDME:PEO), die sich durch eine ausgewogene Kombination geeigneter mechanischer Eigenschaften bei einer hohen ionischen Leitfähigkeit auszeichnet. Das Referenzsystem und die optimierte Zusammensetzung beinhaltend TEGDME wurden ausführlich elektrochemisch und (ex situ) physikochemisch untersucht. Letzteres System zeigte dabei neben der vorteilhaften Leitfähigkeit auch eine homogenere Lithiumabscheidung und stabilere Impedanz.

Zudem wurden einzelionenleitende Elektrolytsysteme dargestellt und den Partnern für vergleichende Untersuchungen (bspw. mittels dynamischer Impedanzspektroskopie am Oak Ridge National Laboratory) zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse zeigten eine deutlich verbesserte Coulomb-Effizienz und Reversibilität der Lithiumabscheidung für diese einzelionenleitenden Systeme.

Weiterhin wurden mehrschichtige Elektrolytsysteme entwickelt und untersucht. Hierfür wurden geeignete Polymerelektrolytsysteme entwickelt und eingehend untersucht und die optimierte Zusammensetzung wurde als Zwischenschicht für anorganische Feststoffelektrolytsysteme untersucht, um den direkten Kontakt mit Lithiummetall und somit die Degradation der anorganischen Phase zu unterbinden. Diese Untersuchungen waren ebenfalls sehr erfolgreich und erlaubten die stabile Zyklisierung von Li||NMC85-Zellen über mehrere hundert Zyklen. Nicht zuletzt der Erfolg dieser Ergebnisse diente als Motivation für die entsprechende Erweiterung der Ziele im Rahmen von LiSi-2.

3.) Wesentliche Ergebnisse des Projekts

Die wesentlichen Ergebnisse des Projektes können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die erfolgreiche Darstellung verschiedener PEO-basierter Elektrolytsysteme und deren umfangreiche elektrochemische und (ex situ) physikochemische Charakterisierung – auch durch verschiedene Partnereinrichtungen.
- Bereitstellung von ausreichenden Mengen der verschiedenen Elektrolytsysteme für die Partnereinrichtungen zur Untersuchung mittels komplementärer ex/in situ und operando Charakterisierungsmethoden.
- Wichtige Erkenntnisse zur Ausbildung der Grenzphase mit Lithiummetall und der Reversibilität der Lithiumabscheidung in Abhängigkeit vom gewählten Elektrolytsystem.
- Entwicklung eines neuen mehrschichtigen polymeren/anorganischen Feststoffelektrolytsystems, das die stabile Zyklisierung von Li | NMC85-Zellen über mehrere hundert Zyklen ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- [1] W.A. Henderson, S. Passerini, Ionic conductivity in crystalline–amorphous polymer electrolytes – P(EO)₆:LiX phases, *Electrochemistry Communications*. 5 (2003) 575–578. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(03\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(03)00131-0).
- [2] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes, *Electrochemistry Communications*. 5 (2003) 1016–1020. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.09.017>.
- [3] J.-H. Shin, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini, Recent developments in the ENEA lithium metal battery project, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 3859–3865. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.049>.
- [4] G.B. Appetecchi, G.T. Kim, M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, Room temperature lithium polymer batteries based on ionic liquids, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 6703–6709. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.070>.
- [5] M. Wetjen, G.-T. Kim, M. Joost, M. Winter, S. Passerini, Temperature dependence of electrochemical properties of cross-linked poly(ethylene oxide)–lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide–N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide solid polymer electrolytes for lithium batteries, *Electrochimica Acta*. 87 (2013) 779–787. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.034>.
- [6] M. Wetjen, G.-T. Kim, M. Joost, G.B. Appetecchi, M. Winter, S. Passerini, Thermal and electrochemical properties of PEO–LiTFSI–Pyr14TFSI-based composite cathodes, incorporating 4 V-class cathode active materials, *Journal of Power Sources*. 246 (2014) 846–857. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.037>.
- [7] G.T. Kim, G.B. Appetecchi, M. Carewska, M. Joost, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 6130–6137. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.079>.
- [8] J.-H. Shin, W.A. Henderson, C. Tizzani, S. Passerini, S.-S. Jeong, K.-W. Kim, Characterization of Solvent-Free Polymer Electrolytes Consisting of Ternary PEO–LiTFSI–PYR14 TFSI, *Journal of The Electrochemical Society*. 153 (2006) A1649–A1654. <https://doi.org/10.1149/1.2211928>.
- [9] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, An Elegant Fix for Polymer Electrolytes, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 8 (2005) A125–A127. <https://doi.org/10.1149/1.1850387>.

- [10] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Passerini, PEO-Based Polymer Electrolytes with Ionic Liquids and Their Use in Lithium Metal-Polymer Electrolyte Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*. 152 (2005) A978–A983. <https://doi.org/10.1149/1.1890701>.
- [11] J.-H. Shin, F. Alessandrini, S. Passerini, Comparison of Solvent-Cast and Hot-Pressed P(EO)20LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ Polymer Electrolytes Containing Nanosized SiO₂, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A283–A288. <https://doi.org/10.1149/1.1846713>.
- [12] I. Osada, J. von Zamory, E. Paillard, S. Passerini, Improved lithium-metal/vanadium pentoxide polymer battery incorporating crosslinked ternary polymer electrolyte with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(perfluoromethanesulfonyl)imide, *Journal of Power Sources*. 271 (2014) 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.019>.
- [13] M.C. Borghini, M. Mastragostino, S. Passerini, B. Scrosati, Electrochemical Properties of Polyethylene Oxide - Li [(CF₃SO₂)₂N] - Gamma - LiAlO₂ Composite Polymer Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*. 142 (1995) 2118–2121. <https://doi.org/10.1149/1.2044260>.
- [14] J.H. Shin, S. Passerini, PEO - LiN (SO₂CF₂CF₃)₂ Polymer Electrolytes: V. Effect of Fillers on Ionic Transport Properties, *Journal of The Electrochemical Society*. 151 (2004) A238–A245. <https://doi.org/10.1149/1.1636737>.
- [15] M. Wetjen, M.A. Navarra, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati, J. Hassoun, Composite Poly(ethylene oxide) Electrolytes Plasticized by N-Alkyl-N-butylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide for Lithium Batteries, *ChemSusChem*. 6 (2013) 1037–1043. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300105>.
- [16] M. Keller, G.B. Appetecchi, G.-T. Kim, V. Sharova, M. Schneider, J. Schuhmacher, A. Roters, S. Passerini, Electrochemical performance of a solvent-free hybrid ceramic-polymer electrolyte based on Li₇La₃Zr₂O₁₂ in P(EO)₁₅LiTFSI, *Journal of Power Sources*. 353 (2017) 287–297. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.014>.
- [17] V. Sharova, G.-T. Kim, G.A. Giffin, A. Lex-Balducci, S. Passerini, Quaternary Polymer Electrolytes Containing an Ionic Liquid and a Ceramic Filler, *Macromolecular Rapid Communications*. 37 (2016) 1188–1193. <https://doi.org/10.1002/marc.201600025>.
- [18] V. Delhorbe, D. Bresser, H. Mendil-Jakani, P. Rannou, L. Bernard, T. Gutel, S. Lyonnard, L. Picard, Unveiling the Ion Conduction Mechanism in Imidazolium-Based Poly(ionic liquids): A Comprehensive Investigation of the Structure-to-Transport Interplay, *Macromolecules*. 50 (2017) 4309–4321. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00197>.
- [19] D. Bresser, D. Buchholz, A. Moretti, A. Varzi, S. Passerini, Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage – The transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers, *Energy Environ. Sci*. 11 (2018) 3096–3127. <https://doi.org/10.1039/C8EE00640G>.
- [20] X. He, B. Yan, X. Zhang, Z. Liu, D. Bresser, J. Wang, R. Wang, X. Cao, Y. Su, H. Jia, C.P. Grey, H. Frielinghaus, D.G. Truhlar, M. Winter, J. Li, E. Paillard, Fluorine-free water-in-ionomer electrolytes for sustainable lithium-ion batteries, *Nature Communications*. 9 (2018) 5320. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07331-6>.
- [21] Y. Zhang, Y. Chen, Y. Liu, B. Qin, Z. Yang, Y. Sun, D. Zeng, Alberto varzi, S. Passerini, Z. Liu, H. Cheng, Highly porous single-ion conductive composite polymer electrolyte for high performance Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 397 (2018) 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.007>.
- [22] C. Li, B. Qin, Y. Zhang, A. Varzi, S. Passerini, J. Wang, J. Dong, D. Zeng, Z. Liu, H. Cheng, Single-Ion Conducting Electrolyte Based on Electrospun Nanofibers for High-Performance Lithium Batteries, *Adv. Energy Mater.* (2018) 1803422. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803422>.

Abschlussbericht – „LISI“ (03XP0224D)

– Teil 2: Eingehende Darstellung –

Teilprojektleitung

Dr. Dominic Bresser / Prof. Dr. Stefano Passerini
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Helmholtz-Institut Ulm (HIU)
Helmholtzstrasse 11
89081 Ulm
0731 50 34117 (D.B.) / 0731 50 34101 (S.P.)
dominic.bresser@kit.edu / stefano.passerini@kit.edu

1.) Beschreibung der durchgeführten Arbeiten

Folgend den Zielen des Gesamtvorhabens und in Übereinstimmung mit dem Rahmenplan für das bilaterale Forschungsvorhaben insgesamt war das Hauptziel dieses Teilvorhabens eine Aufklärung der spontanen und elektrochemisch induzierten Reaktionen an der (chemisch modifizierten) Grenzfläche zwischen der Lithiummetall-Anode und einem Polymer-basierten Elektrolyten. Die Arbeiten am HIU/KIT haben sich hierbei insbesondere auf die Darstellung, Charakterisierung und Bereitstellung von Polymerelektrolyten basierend auf (i) Polyethern und (ii) Einzelionenleitern konzentriert (AP 3.3), deren detaillierte elektrochemische Charakterisierung (AP 3.7) und die Entwicklung von Multischicht-Systemen (AP 3.4). Eine Übersicht des Personaleinsatzes nach AP ist in **Tabelle 1** dargestellt.

Tabelle 1: Übersicht über den Personaleinsatz am HIU/KIT.

AP	Arbeitspaket	Projektdauer												Gruppe
		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	PM
3.3	Preparation of polyether-based electrolytes and derivatives thereof													12
3.4	Multi-layer structured polymer electrolytes													4
3.7	Electrochemical characterization													8
Summe													24	

Berichtsteil 2 – Eingehende Darstellung

Das Ziel dieses Vorhabens war die Entwicklung eines besseren Verständnisses der chemischen Prozesse an der Grenzfläche zwischen Polymerelektrolyten (PEs) und Lithiummetall. Als Ausgangsmaterial und Referenz diente Polyethylenoxid (PEO), ein in der Batterieforschung gängiges Polymer, welches sich durch seine hervorragende Eigenschaft, eine Vielzahl von Lithiumsalzen zu lösen, auszeichnet [1-3]. Das im Projekt verwendete Lithiumleitsalz war Lithium-bis(trifluorocarbonsulfonyl)imid (LiTFSI). Mischungen aus PEO und LiTFSI sind gängige, klassische und sehr einfach herzustellende Polymerelektrolyt-Referenzsysteme [4-6]. Bei der näheren Untersuchung der Grenzfläche bzw. Grenzphase („solid electrolyte interphase“, kurz SEI) und deren Zusammensetzung sollte herausgefunden werden, inwieweit physikalische Parameter wie Stromdichte oder Temperatur die Zusammensetzung und Morphologie der SEI beeinflussen. Außerdem sollte eruiert werden, welche Beiträge das reine Inkontaktbringen des Polymerelektrolyten mit Lithiummetall und das anschließende Zyklisieren in symmetrischen Li||Li-Zellen zur Bildung und Zusammensetzung der SEI leisten. Zur Untersuchung der Grenzfläche wurden insbesondere ex situ Oberflächencharakterisierungsmethoden herangezogen, inkl. Röntgenphotoelektronenspektroskopie („X-ray photoelectron spectroscopy“, kurz: XPS), Energiedispersive Röntgenspektroskopie („energy-dispersive X-ray spectroscopy“, kurz: EDX) und Rasterelektronenmikroskopie („scanning electron microscopy, kurz: SEM). Als Polymerelektrolyt-Referenzsystem diente eine Mischung aus PEO und LiTFSI im molaren Verhältnis 10:1. Als Quervernetzer diente Benzophenon (BP), welches unter Einwirkung von UV-Licht die Vernetzung der PEO-Polymerketten bewirkt. **Abbildung 1a** zeigt die chemische Struktur der Einzelkomponenten, **Abbildung 1b** ein Schema des Mechanismus der Quervernetzung und **Abbildung 1c** ein Foto einer solchen Polymermembran (im Folgenden auch als „PEO-trocken“ bezeichnet).

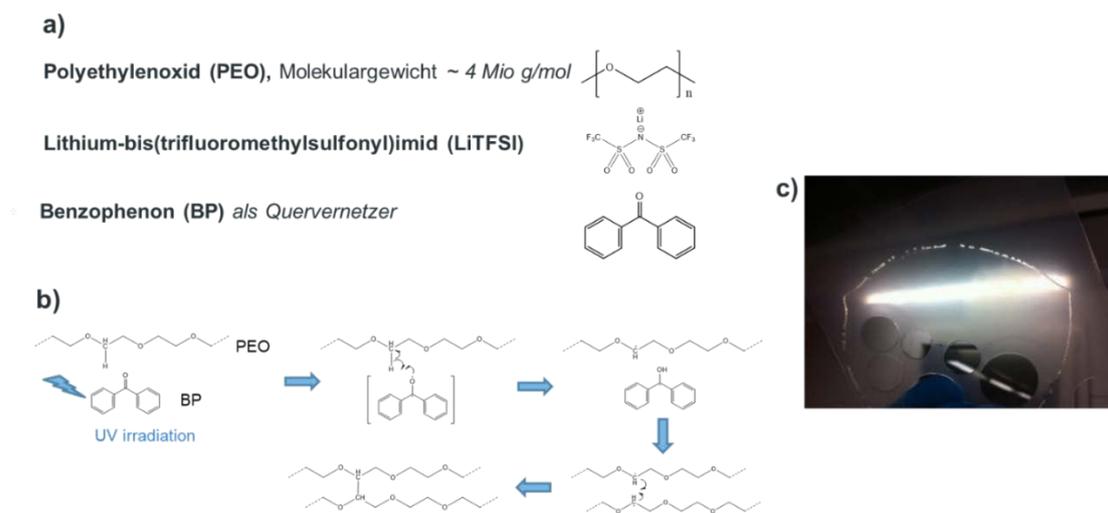


Abbildung 1. (a) Vollständiger Name und chemische Struktur der einzelnen Komponenten. (b) Reaktionsmechanismus der Quervernetzung der Polymerketten unter Einwirkung von UV-Licht. (c) Fotografie der erhaltenen Polymermembran.

Berichtsteil 2 – Eingehende Darstellung

Die Herstellung von PEO-trocken ist sehr einfach und gut reproduzierbar, was für die geplanten Arbeiten (auch bei den Partnern) fundamental ist. Da die ionische Leitfähigkeit für Experimente bei Raumtemperatur allerdings recht gering ist, haben wir parallel hierzu ein zweites Elektrolytsystem untersucht, in dem zusätzlich noch Tetraethylenglykoldimethylether (TEGDME) in variierenden Anteilen enthalten ist (**Abbildung 2**), was chemisch quasi identisch ist mit dem PEO und somit die grundsätzlichen Reaktionen an der Grenzfläche nicht substantiell beeinflussen sollte, aber durch den flüssigen Charakter die Leitfähigkeit signifikant steigert (auf ca. $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$), wie in **Abbildung 3** dargestellt.

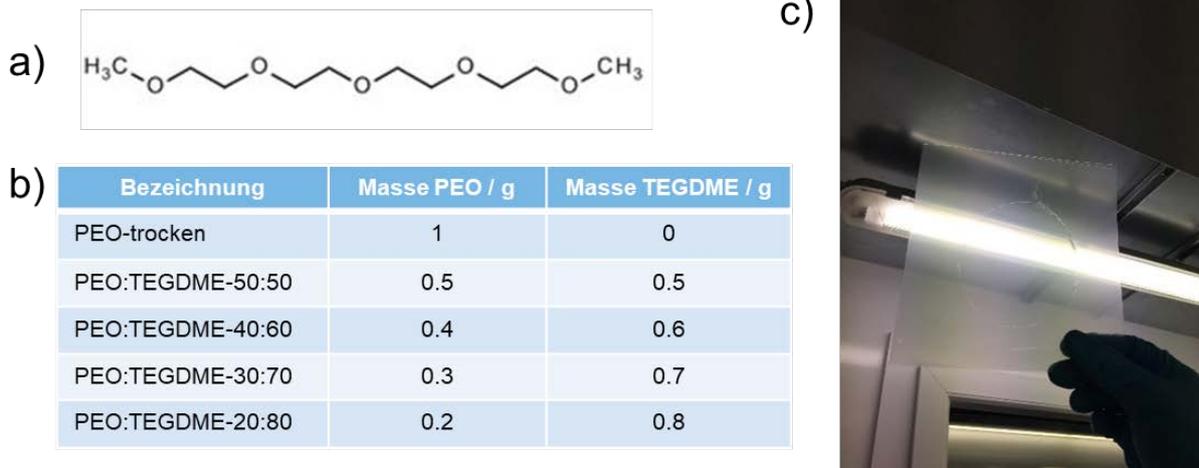


Abbildung 2. (a) Chemische Struktur von Tetraethylenglykoldimethylether (TEGDME). (b) Tabellarische Übersicht der Bezeichnung der PEO-basierten Polymerelektrolyten mit TEGDME und den entsprechenden Massenanteilen. (c) Foto von PEO:TEGDME-50:50.

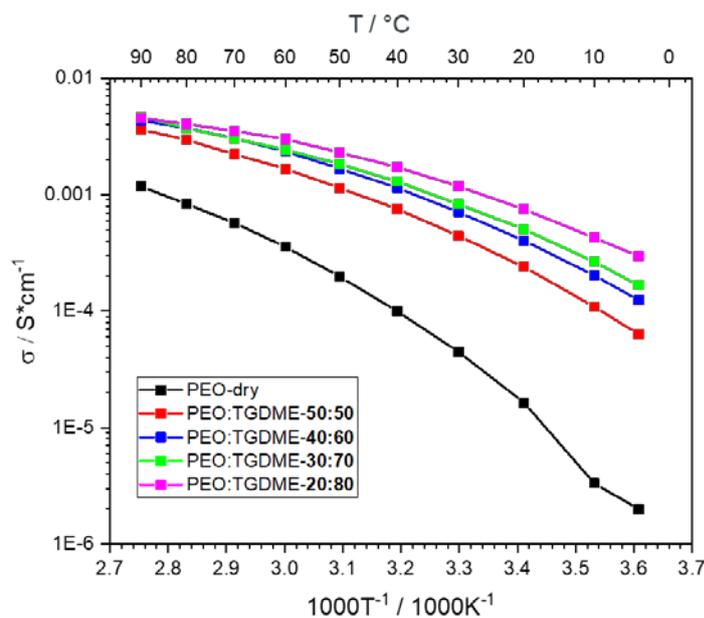


Abbildung 3. Arrhenius-Plot zur Darstellung der ionischen Leitfähigkeit: Vergleich von PEO-trocken und den verschiedenen PEO:TEGDME-Elektrolyten.

Weiterhin wurden die Polymerelektrolytsysteme mittels Thermogravimetrie (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht (**Abbildung 4**). Die erste Stufe der Zersetzung in der TGA am Beispiel von PEO-trocken ab ca. 250 °C stellt die Zersetzung des PEO dar und bestätigt das Massenverhältnis des Ethylenoxidanteils zum Anteil an LiTFSI, welcher bei allen PEs gleich ist. Auch zeigt sich, dass die thermische Stabilität mit zunehmendem TEGDME-Anteil abnimmt und bei der Zersetzung des Ethylenoxidanteils zwei voneinander unterscheidbare Stufen erkennbar sind. Zudem wurde beobachtet, dass das TEGDME in der Membran gebunden ist, da die Zersetzung bzw. Verdampfung im Vergleich zu reinem TEGDME verzögert auftritt.

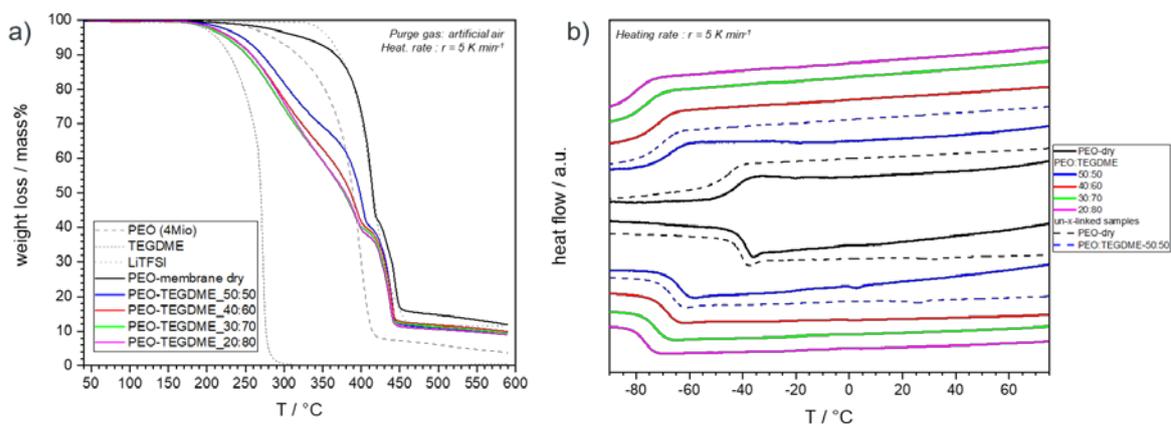


Abbildung 4. Thermische Charakterisierung der Polymerelektrolytsysteme PEO-trocken und PEO:TEGDME: (a) Thermogravimetrische Analyse (TGA); (b) dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).

Ebenso geht der Ersatz von PEO und die Erhöhung des TEGDME-Anteils mit einer signifikanten Verringerung der Glasübergangstemperatur (T_g) einher, was sich im Rahmen der DSC als Versatz der Stufe in den Heiz- bzw. Kühlkurven bemerkbar macht. Außerdem ist kein Schmelz- bzw. Kristallisationspeak erkennbar, was dafürspricht, dass alle PEs vollständig amorph sind und weder freie TEGDME-Domänen noch PEO-Kristallite vorliegen. Die Senkung der T_g korreliert mit der Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit.

Da die Substitution von PEO durch TEGDME bei hohen TEGDME-Konzentration zu Lasten der mechanischen Eigenschaften geht, wurde für die weiteren Arbeiten PEO:TEGDME-50:50 als ein Kompromiss ausgewählt.

In einem nächsten Schritt wurde dann die elektrochemische Stabilität von PEO-trocken und PEO:TEGDME-50:50 bestimmt, um zu sehen, ob die Zugabe von TEGDME einen Einfluss hierauf hat (**Abbildung 5a**). Beide PEs sind bis etwa 4,8 V stabil gegen eine Nickel-Elektrode und es konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

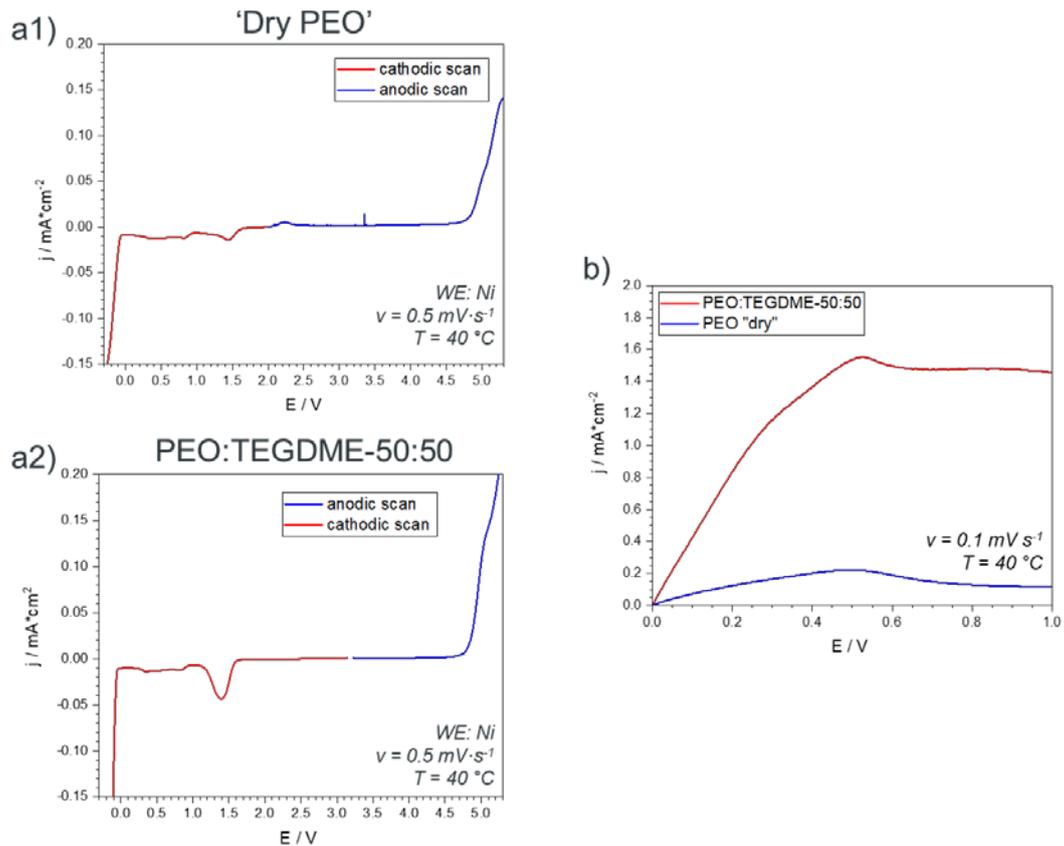


Abbildung 5. Elektrochemische Stabilität von (a1) PEO-trocken und (a2) PEO:TEGDME-50:50. (b) Bestimmung der limitierenden Stromdichte von PEO-trocken und PEO:TEGDME-50:50.

Um die limitierende Stromdichte zu bestimmen, wurden symmetrische Li|PE|Li-Zellen gefertigt. PEO:TEGDME-50:50 zeigte eine deutlich höhere limitierende Stromdichte als PEO-trocken, was in gutem Einklang ist mit der deutlich höheren ionischen Leitfähigkeit. Weitere symmetrische Zellen wurden mittels chronopotentiometrischer Messungen und Impedanzspektroskopie untersucht. Anschließend wurde die Zelle geöffnet und der PE vom Li-Metall getrennt, um die Li-Oberfläche mittels SEM zu untersuchen (**Abbildung 6**).

Beim Vergleich beider Chronopotentiogramme fällt sofort auf, dass die Überspannung für PEO:TEGDME-50:50 fast um das 10-fache reduziert ist im Vergleich zu PEO-trocken. Auch wird dies in den zugehörigen Impedanzspektren bestätigt, die für PEO:TEGDME-50:50 einen deutlich geringeren Grenzflächenwiderstand zeigen. Bei Betrachtung der SEM-Aufnahmen fällt auch die glattere und viel homogenere Lithiummetalloberfläche im Falle von PEO:TEGDME-50:50 auf, wohingegen sich die Li-Oberfläche in Kontakt mit PEO-trocken nach dem Experiment durch eine sehr raue und wie mit einer Kruste überzogenen Oberfläche auszeichnet, die durchaus für den hohen Grenzflächenwiderstand verantwortlich sein kann. Alles in Allem scheinen die mechanischen Eigenschaften in puncto Adhäsion und Benetzbarkeit auf Lithiummetall von PEO:TEGDME-50:50 im Vergleich zu PEO-trocken deutlich vorteilhafter zu sein.

Berichtsteil 2 – Eingehende Darstellung

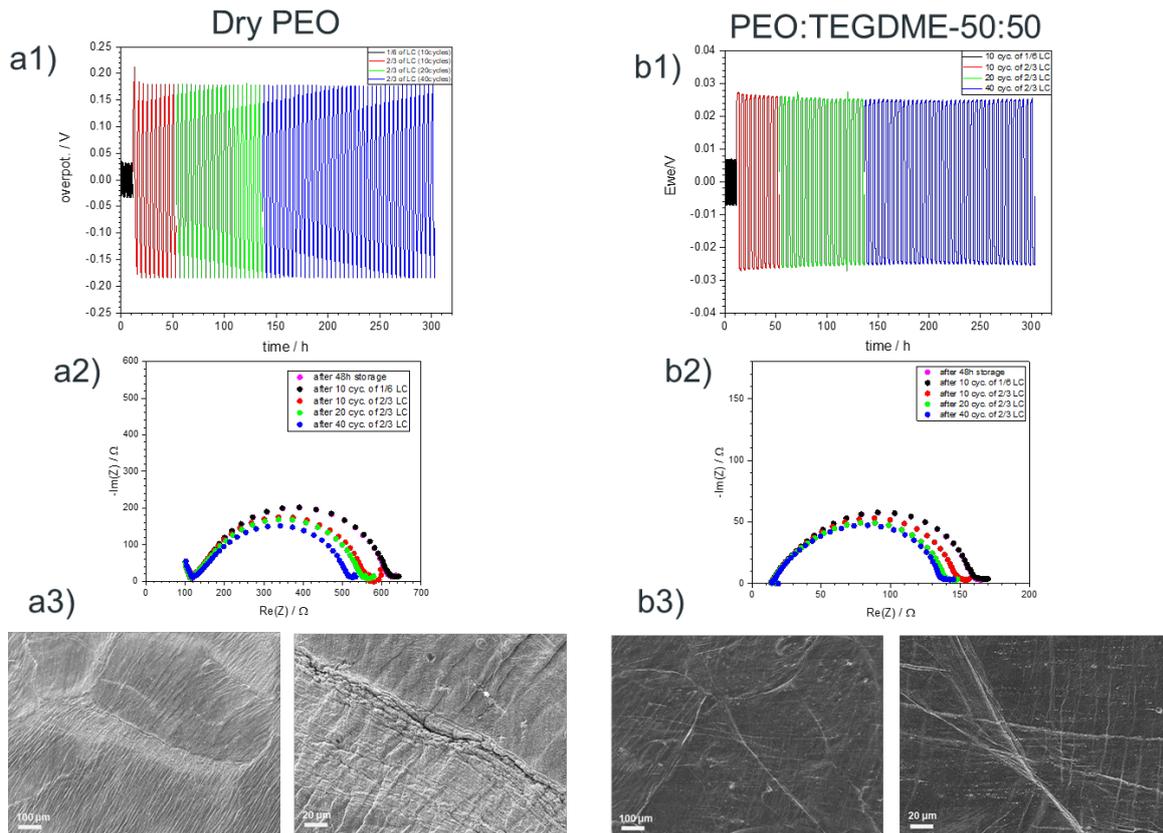


Abbildung 6. Chronopotentiogramme von (a1) PEO-trocken und (b1) PEO:TEGDME-50:50 (je Schritt 1 h bei 0.1 mA cm^{-2}) und die dazugehörigen Impedanzspektren von (a2) PEO-trocken und (b2) PEO-TEGDME. SEM-Aufnahmen in unterschiedlicher Vergrößerung von (a3) PEO-trocken und (b3) PEO:TEGDME-50:50 nach der Zyklisierung.

Die zyklisierten Lithiummetall-Elektroden wurden zudem mittels ex situ XPS untersucht, um die Zusammensetzung der gebildeten Grenzphase zu untersuchen. Parallel hierzu wurden mit den Kollegen am Oak Ridge National Laboratory (ORNL) dynamische Impedanzspektroskopie-Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden aktuell noch ausgewertet und gemeinsam in Kürze veröffentlicht und bieten einen guten Einblick in die Reaktionen an der Grenzfläche – auch im Vergleich zu ausgewählten Einzelionenleitern.

Ebenso untersucht wurden im Projekt mehrschichtige Festelektrolytsysteme beinhaltend zusätzlich eine anorganische Phase. Die hierfür verwendeten Elektrolytsysteme wurden hinsichtlich ihrer thermischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

Um die Stabilität der verschiedenen PEs gegenüber Lithiummetall zu untersuchen, wurden zudem chronopotentiometrische Tests („Stripping-Plating Tests“) in symmetrischen Li||Li-Zellen durchgeführt. Für einen ersten Test wurden stufenweise ansteigende Stromdichten ange-

Berichtsteil 2 – Eingehende Darstellung

legt, bis eine endgültige Abschalt-Überspannung erreicht wurde, wodurch das Experiment beendet wurde. Jeder Schritt umfasste drei Zyklen, beginnend bei einer Stromdichte (CD) von $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$. Nach jedem Zyklus wurde die Stromdichte um $0,01 \text{ mA cm}^{-2}$ erhöht.

Um die Langzeitzyklenstabilität zu untersuchen, wurde in einem nächsten Schritt ein entsprechendes Langzeit-CP-Experiment durchgeführt. Zur Vergleichbarkeit wurde für alle PEs die gleiche Stromdichte von $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ verwendet. Zwei Dinge fielen bei diesem CP-Test deutlich auf: (i) Alle PEs der ersten Gruppe der PEs versagen in einem sehr frühen Stadium des Experiments. Im Vergleich zeigte die zweite Gruppe der PEs eine geringere Überspannung. Zusätzlich zeigten diese PEs eine verbesserte Zyklenstabilität und für das beste System blieb das Überspannungsniveau über 400 h unverändert.

Parallel zu diesen Arbeiten haben wir ein dotiertes anorganisches Feststoffelektrolytsystem synthetisiert. Der Arrhenius-Plot in **Abbildung 7** zeigt deutlich einen Anstieg der ionischen Leitfähigkeit für alle dotierten Proben. Die höchsten Leitfähigkeiten konnten für die mit 1 Gew.-% und 2 Gew.-% dotierten Proben erreicht werden. Beispielsweise können bei 40 °C $0,5 \text{ mS cm}^{-1}$ im Vergleich zum undotierten ($0,3 \text{ mS cm}^{-1}$) erreicht werden.

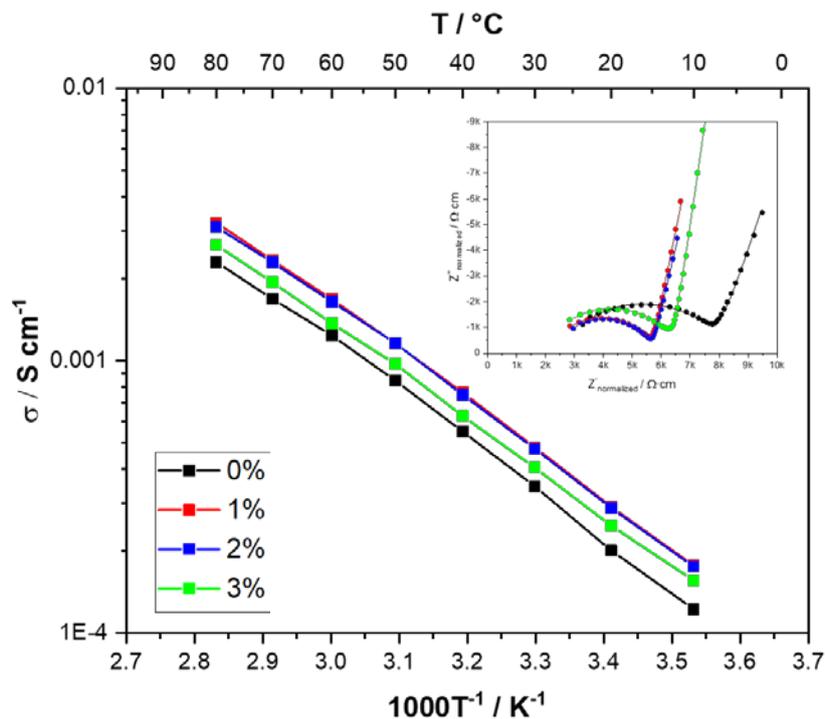


Abbildung 7. (a) Arrhenius-Plot zur Darstellung der ionischen Leitfähigkeit der dotierten Feststoffelektrolytsysteme inklusive der zugehörigen Impedanzspektren bei 10 °C .

Die normierten Widerstandswerte zeigten, dass der positive Einfluss der Dotierung auf einer Verringerung des Korngrenzenwiderstands beruht, was dann letztendlich zur gesteigerten

Berichtsteil 2 – Eingehende Darstellung

Leitfähigkeit beiträgt. Da das mit 1 Gew.-% dotierte Material die höchste Leitfähigkeit aufwies, wurde dieses für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Um die Schutzwirkung der polymeren Zwischenschicht für den anorganischen Festelektrolyten zu demonstrieren, wurden galvanostatische Messungen in symmetrischen Li||Li-Zellen durchgeführt. Die Chronopotentiogramme der symmetrischen Zellen zeigten eine konstante Überspannung von +/- 0,5 V.

Um die vorteilhafte Wirkung der PE-Zwischenschicht weiter zu belegen, wurden Vollzellentests mit Li-Metall als Anode und NMC85 als Kathode durchgeführt (**Abbildung 8**). Die Kapazität betrug mehr als 200 mAh g⁻¹ bei einer C-Rate von 0,1C und immer noch mehr als 150 mAh g⁻¹ für eine höhere C-Rate von 0,5C (**Abbildung 8a**).

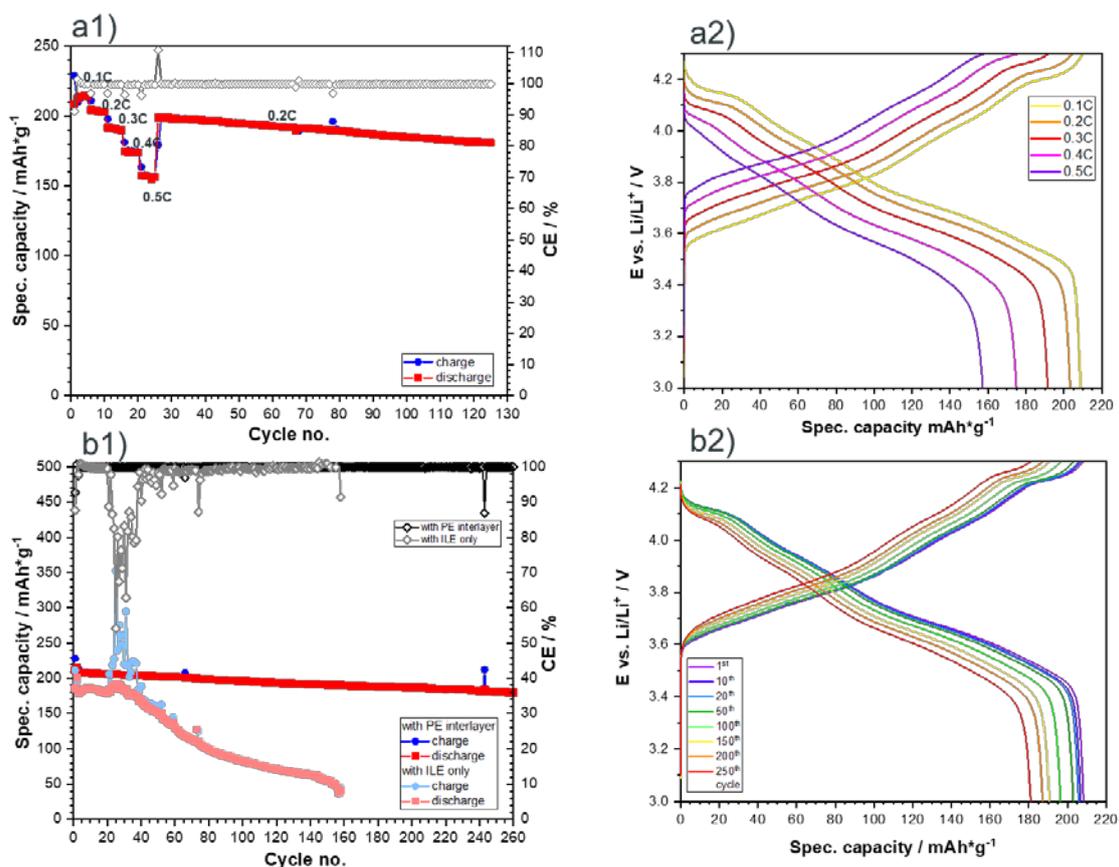


Abbildung 8. Galvanostatische Zyklisierung von Li||NMC85-Zellen mit (a1) C-Raten-Test und (a2) den entsprechenden Lade- und Entladeprofilen. (b1) Langzeitzyklisierungstest im Vergleich mit einem Referenzsystem und (b2) die entsprechenden Lade- und Entladeprofile.

Für Langzeit-Zyklentests wurde eine mittlere C-Rate von 0,2C gewählt und die entsprechende Zelle zeigte eine hervorragende Zyklenstabilität (**Abbildung 8b**) bei nur leichtem Kapazitätsverlust entsprechend einem Kapazitätserhalt von 86% nach 260 Zyklen.

2.) Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Neben den Personalkosten (Position 0837, 193.947,28 €) sind Material (Position 0813, 27.588,19 €), Investment (Position 0847, 6.090,00 €) und Reisekosten (Position 0838, 6.229,06 €) die einzigen Positionen im zahlenmäßigen Verwendungsnachweis. Die Materialkosten setzen sich im Wesentlichen aus Komponenten, Chemikalien und Ausgangsmaterialien für die Durchführung des Projektes zusammen. Hier fallen insbesondere die Ausgangsprodukte für die verschiedenen Feststoffelektrolytsysteme und die entsprechenden Weichmacher ins Gewicht, deuterierte Lösungsmittel für deren Charakterisierung, Utensilien für die Polymersynthese, ein sogenannter Glovebag für den Probentransfer unter inerten Bedingungen für die ex situ Charakterisierung der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben sowie die Kosten für die Lithiummetallfolie. Das Investment bezieht sich auf eine elektrochemische Messzelle zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit der verschiedenen Elektrolytsysteme, die eine nahezu automatisierte Auswertung der Messergebnisse erlaubt und damit die Arbeiten deutlich erleichtert hat. Die Reisemittel wurden für die Vorstellung und Dissemination der erzielten Ergebnisse auf renommierten internationalen Konferenzen verwendet (siehe Reiseberichte) – teilweise auf Einladung durch die Organisatoren. Diese fallen aufgrund der COVID19-Pandemie geringer aus als ursprünglich geplant, wobei die Ergebnisse auch auf verschiedenen virtuellen Konferenzen vorgestellt wurden, um trotz der pandemiebedingten Einschränkungen eine möglichst hohe Reichweite zu erzielen, und die Reisetätigkeit sobald wie möglich wiederaufgenommen wurde (bspw. der ECS 2022 in Vancouver und Atlanta), da die Reichweite bei den in persona stattfindenden Konferenzen i.d.R. doch größer war.

3.) Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die geleistete Arbeit war angemessen und notwendig, um die hierin beschriebenen Ergebnisse zu erzielen, welche direkt und unmittelbar auf die Erreichung der in der Teilvorhabenbeschreibung aufgeführten (Teil-)Ziele ausgerichtet waren.

4.) Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Folgend einer wesentlichen Ausrichtung des gemeinsamen Vorhabens sind die erhaltenen Ergebnisse v.a. auch grundlegender Natur und tragen zu einem besseren Verständnis der Reaktionen bei, die an der Grenzfläche zwischen den polymeren Elektrolytsystemen und Lithiummetallelektroden ablaufen. Gleichzeitig ist offensichtlich jedweder Erkenntnisgewinn auch potentiell gewinnbringend für die Entwicklung verbesserter Polymerelektrolytsysteme und hybrider Feststoffelektrolytsysteme. Zudem haben die Ergebnisse – gerade auch solche, die in Kooperation mit den Partnern in den USA und Deutschland erhalten wurden – wesentlich zu einer Neubewertung der spontan ausgebildeten Grenzphase zwischen Lithiummetall und

Berichtsteil 2 – Eingehende Darstellung

polymeren Elektrolytsystemen geführt und weitere Arbeiten im Verbund motiviert. Somit haben die Arbeiten auch maßgeblich zur Gestaltung von LISI-2 beigetragen, im Rahmen dessen die bereits sehr erfolgreichen gemeinsamen Arbeiten nun fortgeführt werden sollen – inklusive der (Weiter-)Entwicklung fortschrittlichster Charakterisierungsmethoden.

Darüber hinaus werden die hinzugewonnenen Erkenntnisse unmittelbaren Eingang in die Lehre und Ausbildung von Studierenden und Doktoranden finden sowie in die Schulung von Fachpersonal aus der Industrie. Nicht zuletzt auf diesem Wege leistet das Projekt auch im Nachgang noch einen wichtigen Beitrag zur Behebung des Fachkräftemangels auf dem Gebiet der elektrochemischen Energiespeicherung in Deutschland. Konkret konnte bereits ein Master-Student erfolgreich seine Arbeit im Rahmen dieses Projektes abschließen, der nun für einen europäischen Batterieproduzenten arbeitet. Ebenso wird im Laufe des aktuellen Jahres 2023 der beteiligte Doktorand seine Promotion abschließen.

5.) Fortschritt bei anderen Stellen

Das HIU-KIT gehört zu den weltweit führenden Gruppen auf dem Gebiet der Polymer-basierten Elektrolytsysteme, wie auch verschiedene Einladungen zu Vorträgen bei wissenschaftlichen Tagungen und Konferenzen (bspw. der MRS 2019 und ECS 2020 sowie der ISE 2022 und der IBA 2022, wobei letztere aufgrund der Pandemie leider abgesagt wurde) sowie Seminaren bspw. am Massachusetts Institute of Technology (MIT, USA), der Uppsala University (Schweden), der Dalhousie University (Kanada) oder der Hanyang University (Korea) zeigen.

6.) Veröffentlichungen

Die folgenden Veröffentlichungen sind aus dem Teilvorhaben heraus am HIU-KIT entstanden und bereits in wissenschaftlichen Fachzeitschriften erschienen:

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	Jahr
1	Chen, Zhen Liang, Haipeng Lyu, Ziyuan Paul, Neelima Ceccio, Giovanni Gilles, Ralph Zarrabeitia, Maider Innocenti, Alessandro Jasarevic, Medina Kim, Guk-Tae Passerini, Stefano Bresser, Dominic	Ultrathin single-ion conducting polymer enabling a stable Li $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ interface	Chemical Engineering Journal, DOI:10.1016/j.cej.2023.143530	2023
2	Wu, Fanglin Fang, Shan Kuenzel, Matthias Diemant, Thomas Kim, Jae-Kwang Bresser, Dominic Kim, Guk-Tae Passerini, Stefano	Bilayer solid electrolyte enabling quasi-solid-state lithium-metal batteries	Journal of Power Sources, 557, 232514	2023

Berichtsteil 2 – Eingehende Darstellung

3	Mayer, Alexander Steinle, Dominik Passerini, Stefano Bresser, Dominic	Block copolymers as (single-ion conducting) lithium battery electrolytes	Nanotechnology, 33, 062002	2022
---	--------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------	----------------------------	------

Zudem sind mindestens drei weitere Veröffentlichungen zu den Projektergebnissen geplant, die innerhalb der kommenden Wochen und Monate fertiggestellt und dann eingereicht werden sollen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. B. Armand, P. Bruce G., M. Forsyth, B. Scrosati, and W. Wieczorek, "Polymer Electrolytes I," *Energy Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 245–261, 2014, doi: 10.1146/annurev.ms.16.080186.001333.
- [2] B. Scrosati and C. A. Vincent, "Polymer Electrolytes: The Key to Lithium Polymer Batteries," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 3, pp. 28–30, Mar. 2000, doi: 10.1557/mrs2000.15.
- [3] W. H. Meyer, "Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 439–448, Apr. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I.
- [4] L. Edman, A. Ferry, and M. M. Doeff, "Slow recrystallization in the polymer electrolyte system poly(ethylene oxide)_n-LiN(CF₃SO₂)₂," *J. Mater. Res.*, vol. 15, no. 9, pp. 1950–1954, 2000, doi: 10.1557/JMR.2000.0281.
- [5] Y. Kim, "The effect of plasticizers on transport and electrochemical properties of PEO-based electrolytes for lithium rechargeable batteries," *Solid State Ionics*, vol. 149, no. 1–2, pp. 29–37, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00130-3.
- [6] M. Marzantowicz et al., "Crystalline phases, morphology and conductivity of PEO:LiTFSI electrolytes in the eutectic region," *J. Power Sources*, vol. 159, no. 1, pp. 420–430, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.044.
- [7] R. DeWees and H. Wang, "Synthesis and Properties of NaSICON-type LATP and LAGP Solid Electrolytes," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 16, pp. 3713–3725, Aug. 2019, doi: 10.1002/cssc.201900725.
- [8] A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, "Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 4, p. 16103, Feb. 2017, doi: 10.1038/natrevmats.2016.103.
- [9] S. Stramare, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Lithium Lanthanum Titanates: A Review," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 21, pp. 3974–3990, Oct. 2003, doi: 10.1021/cm0300516.
- [10] S.-J. Tan, X.-X. Zeng, Q. Ma, X.-W. Wu, and Y.-G. Guo, "Recent Advancements in Polymer-Based Composite Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries," *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 1, no. 2, pp. 113–138, Jun. 2018, doi: 10.1007/s41918-018-0011-2.
- [11] Y. Zheng et al., "A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: fundamentals, key materials and advanced structures," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, no. 23, pp. 8790–8839, 2020, doi: 10.1039/D0CS00305K.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN Nicht öffentlich.	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Abschlussbericht zum Teilvorhaben des HIU im Verbundvorhaben „LiSi“	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Bresser, Dominic Passerini, Stefano	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.10.2022
	6. Veröffentlichungsdatum Nicht öffentlich.
	7. Form der Publikation Nicht öffentlich.
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Helmholtz-Institut Ulm (HIU), Postfach 3640, 76021 Karlsruhe	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -
	10. Förderkennzeichen 03XP0224D
	11. Seitenzahl 4 (Kurzdarstellung) bzw. 11 (Eingehende Darstellung)
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 11 (Eingehende Darstellung)
	14. Tabellen 1 (Eingehende Darstellung)
	15. Abbildungen 8
16. Zusätzliche Angaben -	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Sämtliche Ergebnisse, die in diesem Bericht beschrieben sind, wurden bereits oder werden in naher Zukunft in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht. Eine Veröffentlichung des Schlussberichtes ist daher nicht geplant.	
18. Kurzfassung Lithiummetall-Elektroden sind eine der vielversprechendsten Alternativen zu den aktuell genutzten Graphit-Elektroden für Lithium-Batterien und versprechen eine deutlich höhere Energiedichte. Allerdings resultiert eine möglicherweise nicht perfekt homogene Lithiumabscheidung in potentiell dendritischen Lithiumstrukturen, die einen Kurzschluss verursachen können. Zudem führt die hohe Reaktivität an der Grenzfläche zum Elektrolyten zu dessen kontinuierlicher Zersetzung und somit der Anreicherung elektrochemisch nicht mehr aktiven Lithiums sowie einem ansteigenden Grenzflächenwiderstand und einem allmählichen Austrocknen der Zelle. Diese Reaktionen besser zu verstehen ist das Hauptanliegen des Gesamtvorhabens gewesen. Das Teilvorhaben am HIU-KIT konzentrierte sich insbesondere auf Entwicklung eines besseren Verständnisses der verschiedenen Reaktionsmechanismen zwischen den Lithiummetall-Anoden und polymeren Elektrolyten basierend auf Polyethern und einzelenleitenden Elektrolytsystemen. Neben einem besseren Verständnis dieser Reaktionen und der an der Grenzfläche ablaufenden Prozesse führten v.a. die Arbeiten zu den optimierten Polymerelektrolyten sowie den Einzelionenleitern zu einer deutlich homogeneren und somit reversibleren Lithiumabscheidung, wie mittels verschiedener ex/in situ und operando Methoden in Zusammenarbeit mit den Partnern nachgewiesen werden konnte. Nicht zuletzt zeigten die mehrschichten Elektrolytsysteme eine deutliche Verbesserung der Performance in Li//NMC85-Zellen.	
19. Schlagwörter Lithium-Batterie, Elektrolyt, Polymerelektrolyt, mehrschichtige Elektrolytsysteme, Lithiummetall-Elektrode	
20. Verlag Nicht öffentlich.	21. Preis -