

Schlussbericht

zum Teilvorhaben:

Dünnschicht-Polymerelektrolyt

im Verbundprojekt:

Erforschung photonischer Prozess- und Anlagentechnik für die industrielle Realisierung von Lithium- Festkörperbatterien in Dünnschichttechnik (ProSoLitBat)

**Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung aufgrund eines
Beschlusses des Deutschen Bundestages**

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Autoren:

Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer

Dipl.-Chem. Thorsten Diedam

Dr. Eva Cznotka

Münster, den 28.10.2016

Zuwendungsempfänger: Westfälische Wilhelms-Universität Münster Institut für Anorganische und Analytische Chemie Arbeitsgruppe Prof. Dr. Hans-Dieter Wiemhöfer Corrensstr. 28/30, 48149 Münster	Telefon: (0251) 83 33115 Fax: (0251) 83 33193 Email: hdw@uni-muenster.de
Förderkennzeichen: 13N13240	Universitätsinterne Kennung: 3120037600
Laufzeit des Vorhabens:	01.09.2014 - 30.04.2016
Berichtszeitraum:	01.09.2014 - 30.04.2016

Inhaltsverzeichnis

A. Kurzübersicht.....	3
1. Aufgabenstellung	3
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
3. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	5
4. Anknüpfung an wissenschaftlichen und technischen Stand	7
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	8
B. Eingehende Darstellung.....	9
1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele.....	9
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	22
2.1 Personal- und Verbrauchsmittel.....	22
2.2 Geräte über 410 EUR.....	22
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	23
4. Voraussichtlicher Nutzen im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans ...	23
5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	24
6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen.....	24
6.1 Tagungsbeiträge	24
6.2 Publikationen	24

A. Kurzübersicht

1. Aufgabenstellung

Ziel des Teilvorhabens der Arbeitsgruppe Wiemhöfer war die Auswahl, Herstellung, Analyse und Erprobung einer Lithiumionen-leitenden Polymerelektrolytschicht als integraler Bestandteil der in diesem Verbundprojekt geplanten Dünnschicht-Lithiumionenbatterie. Die Polymerelektrolytschicht sollte, neben ihrer unmittelbaren Elektrolytfunktion, Kathodenmaterial und Festelektrolyt elastisch verbinden und durch Ausgleich von Unebenheiten und *Pinholes* der Kathodenschicht einen stabilen und optimalen Kontakt zur Anbindung der Festelektrolytschicht gewährleisten. Sie sollte darüber hinaus eine wichtige zweite Sicherheitsstufe für die Zellen gegen Kurzschlüsse durch Lithiummetall über die sehr dünne Festelektrolytschicht darstellen und so eine hohe Lebensdauer garantieren.

Der wesentliche Teil des Lösungswegs in diesem Teilprojekt betraf die Auswahl, Synthese und den Aufbau einer als Dünnschicht präparierbaren Polymerelektrolytschicht. Optimierungsfaktoren waren neben Leitfähigkeit, Lithiumüberführungszahl und Stabilität insbesondere die chemische Modifizierung und Zusammensetzung des Polymernetzwerks sowie die Vernetzung und deren Kontrolle. Hinzu kam die Auswahl optimaler Lithiumsalze und Additive, die sich für die Prozessierung der Dünnschichtherstellung eignen.

Eine wesentliche Innovation gegenüber bisherigen Dünnschichtbatterien war das vorgesehene Hybridelektrolyt-Konzept aus einer Festelektrolyt- und einer Polymerelektrolytschicht, das einen wesentlichen Teil der Sicherheit und Langlebigkeit garantieren und andererseits die Volumeneffekte bei Lade-Entladezyklen wirksam puffern sollte. Hierzu gab es bis Projektbeginn keine Erkenntnisse aus der Literatur, so dass Forschung und Innovation im Vordergrund standen. Kerngedanken waren dabei die enge Kombination aus chemischer Entwicklung und einem direkten Feedback über die elektrochemische Funktion sowie die Optimierung der chemischen Rezeptur für eine optimale Prozessierung der Dünnschichtherstellung. Dabei waren neue Detaillösungen notwendig.

Wichtige Schritte dieses Teilvorhabens sollten durch Schutzrechtsanmeldungen gesichert werden. Neue wissenschaftliche Erkenntnisse waren zum elektrochemischen Verhalten polymerbasierter ionenleitender Dünnschichten und den Ionentransport-

Mechanismen im Volumen und an den Grenzen zu Festelektrolyt- und Kathodenschichten zu erwarten. Diese sollten nach Prüfung auf Schutzrechtsanmeldung in wissenschaftlichen Publikationen zugänglich gemacht werden.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Arbeiten der AG Wiemhöfer mit direktem Bezug zu den Verbundzielen betreffen die Synthese, Elektrochemie und Anwendungsaspekte von kristallinen und polymeren Elektrolyten und Elektrodenmaterialien.

Im Bereich Elektrolyte ist das Gebiet anorganisch-organischer (Hybrid-) Polymer-Systeme systematisch ausgebaut und für die Erforschung von Batterieelektrolyten eingesetzt worden [1-8]. Schwerpunkt war bisher die Einsatzmöglichkeit von Polymer- oder Polymergelelektrolyten in klassischen Lithiumionenbatterien als Ersatz für Flüssigelektrolyte. Dies beinhaltete auch die Beschichtung von Elektrodenmaterialien wie Graphit-Anoden oder Lithiumeisenphosphat-Kathoden mit Polymer-in-Salz-Membranen. Die dabei erzielten Einzel-Fortschritte in Leitfähigkeit, Zyklisierbarkeit sowie thermischer, chemischer und elektrochemischer Stabilität machen Polymere wie Polysiloxane mit anorganischer Hauptkette attraktiv für die Elektrolytentwicklung. Jedoch mussten diese Fortschritte im vorliegenden Teilprojekt in einem einzigen Polymerelektrolyten vereint werden. Deshalb beschränkte dieses Teilprojekt die möglichen Polymere nicht mehr auf die ausschließliche Verwendung der Polysiloxane oder klassischer Polyethylenoxide.

Neben der Materialerforschung wurden Messmethoden der Elektrochemie in vollem Umfang eingesetzt [9], ergänzt durch Mikro- und Nanosondenmethoden mit hoher lateraler Auflösung zur Untersuchung von lokalen elektrochemischen Vorgängen (Rasterkraftmikroskopie AFM [10]) und Rasterelektronenmikroskopie (REM).

Eigene Publikationen zum Thema dieses Teilprojekts

- [1] J. Paulsdorf, M. Burjanadze, K. Hagelschur, H.-D. Wiemhöfer, *Ionic Conductivity in Polyphosphazene Polymer Electrolytes Prepared by the Living Cationic Polymerization*, *Solid State Ionics* **169** (2004) 25-33.
- [2] Y. Karatas, N. Kaskhedikar, M. Burjanadze, and H.-D. Wiemhöfer, *Synthesis of Cross-linked Comb Polysiloxane for Polymer Electrolyte Membranes*, *Macromol. Chem. Phys.* **207** (2006) 419-425.

- [3] J. Paulsdorf, N. Kaskhedikar, M. Burjanadze, S. Obeidi, N. A. Stolwijk, D. Wilmer, H.-D. Wiemhöfer, *Synthesis and ionic conductivity of polymer electrolytes based on a polyphosphazene with short side groups*, Chem. Mater. **18** (2006) 1281-1288.
- [4] N. Kaskhedikar, J. Paulsdorf, M. Burjanadze, Y. Karatas, D. Wilmer, B. Roling, H.-D. Wiemhöfer, *Ionic conductivity of polymer electrolyte membranes based on polyphosphazene with oligo(propyleneoxide) side chains*, Solid State Ionics **177** (2006), 703-707.
- [5] N. Kaskhedikar, M. Burjanadze, Y. Karatas, H.-D. Wiemhöfer, *Polymer electrolytes based on crosslinked cyclotriphosphazenes*, Solid State Ionics **177** (2006) 3129-3134.
- [6] Y. Karatas, R. D. Banhatti, N. Kaskhedikar, M. Burjanadze, K. Funke, H.-D. Wiemhöfer, *Synthesis and Modeling of Polysiloxane-Based Salt-in-Polymer Electrolytes with Various Additives*, J. Phys. Chem. B **113** (2009) 15473-15484.
- [7] M. Burjanadze, Y. Karatas, N. Kaskhedikar, L.M. Kogel, S. Kloss, A.-C. Gentschev, M.M. Hiller, R.A. Müller, R. Stolina, P. Vettikuzha, H.-D. Wiemhöfer, *Salt-in-Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries Based on Organo-Functionalized Polyphosphazenes and Polysiloxanes*, Z. Phys. Chemie-Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys. **224** (2010) 1439-1473.
- [8] S. Jeschke, A.-C. Gentschev, H.-D. Wiemhöfer, *Disiloxanes with cyclic or non-cyclic carbamate moieties as electrolytes for lithium-ion batteries*, Chem. Commun. **49** (2013) 1190-1192.
- [9] M.M. Hiller, M. Joost, H.J. Gores, S. Passerini, H.-D. Wiemhöfer, *The influence of interface polarization on the determination of lithium transference numbers of salt in polyethylene oxide electrolytes*, Electrochimica Acta **114** (2013) 21-29.
- [10] K. Schmale, J. Barthel, M. Bernemann, M. Grünebaum, S. Koops, M. Schmidt, J. Mayer, H.-D. Wiemhöfer, *AFM investigations on the influence of CO₂-exposure on Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}*, Journal of Solid State Electrochemistry **14** (2013) 2897-2907.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die geplanten Arbeitspakete der Arbeitsgruppe Wiemhöfer thematisieren drei aufeinander aufbauende Schwerpunkte.

Arbeitspaket 1 (WWU AP1): Synthese und Modifikation von Polymerelektrolyten (geplant für die Projektmonate 1-18)

Das erste Arbeitspaket beinhaltet die Synthese, Modifikation und Charakterisierung eines Polymerelektrolyten aus kommerziell leicht verfügbaren Ausgangskomponenten unter Einhaltung verschiedener Grundanforderungen, welche sich aus den Spezifikationen und den Produktionsprozessen der geplanten Dünnschichtbatterie ergeben. Dazu zählt unter anderem eine zum späteren Herstellungsprozess der Dünnschichtbatterie kompatible Vernetzungsart.

Arbeitspaket 2 (WWU AP2): Elektrochemische Charakterisierung und Kompatibilität der Polymer-Elektrolytschicht; Upscaling (geplant für die Projektmonate 7-36)

Das zweite Arbeitspaket untersucht die Kompatibilität und Elektrochemie der Polymerelektrolytschicht im Verbund mit den direkt kontaktierten Zellkomponenten der Dünnschichtbatterie. Im Fokus stehen hier vollständige und ebene Benetzung der Polymerschicht auf der Aktivmaterial-Dünnschicht der Kathode, Optimierung einer skalierbaren Beschichtungstechnik des Polymers, Haftung der LiPON- oder LiSON-Zwischenschicht auf der Polymerschicht und optimale Grenzflächenkinetik. Des Weiteren beinhaltet das Arbeitspaket ein Hochskalieren der herzustellenden Elektrolytmenge im Labormaßstab, um auch den Projektpartnern ausreichend Material zur Verfügung zu stellen.

Arbeitspaket 3 (WWU AP3): Vollzellen – Optimierte Elektrolytfunktion für Zellfunktion und Lebensdauer (geplant für die Projektmonate 19-36)

Das dritte Arbeitspaket beinhaltet die Fertigung und Charakterisierung der kompletten Schichtabfolge, d.h. Vollzellen. Hier soll die Langzeitstabilität, d.h. Zyklfestigkeit, unter möglichst realen Bedingungen untersucht werden (hohe C-Raten). Der dafür genutzte Polymerelektrolyt soll eine gute mechanische Pufferwirkung zwischen den Kathoden- und LiPON-/LiSON-Schichten im Verbund bieten.

Ablauf und Abschluss

Verzögerungen gegenüber dem Arbeitsplan der Teilvorhabenbeschreibung entstanden im ersten Arbeitspaket aufgrund der geringen Erfahrung im Verbund mit den verschiedenen Sputter-Depositionen des Festelektrolyten LiPON auf den zu

entwickelnden Polymeren bzw. Polymerelektrolyten. Eine große Anzahl an Elektrolyten wurde in Kooperation mit den entsprechenden Partnern (SES, JLU) getestet, um Polymerelektrolyte, welche kompatibel zu den Sputter-Prozessen sind, zu finden und die Ursachen für mögliche Inkompatibilitäten zu klären und auszuschließen. Aufgrund dessen wurde dieses Arbeitspaket, teilweise auch aufgrund technischer Ausfälle (Trockenraum), bis zum vorzeitigen Projektende (Projektmonat 20) durch den Ausstieg des Partners SES weiter fortgeführt.

Das zweite Arbeitspaket war eng mit dem ersten Arbeitspaket verzahnt, dort gab es aufgrund temporärer Ausfälle technischer Anlagen bzw. Geräte (Trockenraum, Glovebox, Impedanz-Messanlage) nur geringfügige Verzögerungen, die sich allerdings nicht negativ auf den Zeitplan der Teilvorhabenbeschreibung auswirkten. Bis zum Projektende konnte allerdings aufgrund der auftretenden Inkompatibilitäten mit den Festelektrolyt-Sputter-Verfahren von SES und JLU kein vollständig-kompatibler Polymerelektrolyt für die geplante Dünnschicht-Batterie gefunden bzw. für den Verbund freigegeben werden. Die bis dato genutzten Prozesse unterscheiden sich jedoch im großen Maße vom geplanten Prozess des thermischen Verdampfens von Lithiumphosphat im Stickstoff-Plasma. Dieser finale Prozess konnte bis zum verfrühten Laufzeitende nicht getestet werden, sodass eine abschließende Aussage über die Nutzbarkeit der verschiedenen Polymerelektrolyte nicht gemacht werden kann.

Das dritte Arbeitspaket war zu Beginn von Projektmonat 19 geplant, aufgrund der Verzögerungen in Arbeitspaket 1 und 2 wurden jedoch noch keine Vollzellen hergestellt.

4. Anknüpfung an wissenschaftlichen und technischen Stand

Im Bereich der Polymerelektrolyte gab es seit der Entdeckung des ersten Polymerelektrolyten durch Wright [11] eine größere Zahl von Patenten, wobei sich die meisten mit Polyethylenoxid als Basispolymer beschäftigen. Zu Polysiloxan-basierten Polymerelektrolyten sind Patente mit Schwerpunkt auf solchen mit Oligoethylenoxid-Seitenketten bekannt [z.B. US4250074 (1979), US5112512 (1990), US6447952 (2000), US8124283 (2006), US20120029099A1 (2009) u.a.]. Bei all diesen Patenten handelt es sich größtenteils um Variationen der chemischen Struktur und funktioneller Gruppen am Polymer.

Die von der WWU Münster vorgesehenen, neueren Vernetzungs- und Beschichtungstechniken, die Strategien der gezielten Mehrfach- und

Mischfunktionalisierung der Polysiloxane, der Einsatz angepasster Lithiumsalz-Anionen und Additive sowie der gezielte Einsatz chemischer Hybridkonzepte waren bisher in entsprechenden Konstellationen in Patenten zu Polymerelektrolytschichten auf Polysiloxanbasis nicht abgedeckt. Im geplanten Verbundprojekt sollten deshalb neue integrale Hybrid-Fest-Polymerelektrolytvarianten gezielt durch Schutzrechtsanmeldungen abgesichert werden. Schutzrechte, die einer Verwertung der Vorhabensergebnisse entgegenstehen, waren uns in diesem spezifischen Zusammenhang nicht bekannt.

[11] P. V. Wright, *Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide)*, British Polymer Journal **7** (1975) 319-327.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Arbeiten innerhalb des Projektes wurden in enger Zusammenarbeit mit den Verbundpartnern durchgeführt. Aufgrund des regen Probenaustauschs innerhalb des *Frontend*-Bereichs der geplanten Dünnschicht-Lithiumbatterie, also der Untergruppe Kathode-Hybridelektrolyt-Anode, gab es sehr enge Kontakt mit der AG Janek (Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, JLU), mit der AG Meyer bzw. im Laufe des Projekts mit der AG Polity (I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, JLU), dem Fraunhofer Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP) und der SCHMID Energy Systems GmbH (SES).

Die Abstimmungen, Planungen des Austausches von Proben und von Zwischenergebnissen wurden bei den regelmäßigen Statustreffen, Telefonkonferenzen und Email-Korrespondenzen mit den entsprechenden Partnern durchgeführt.

B. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Innerhalb des Arbeitsplans waren der Arbeitsgruppe Wiemhöfer Aufgaben im Bereich der Polymerelektrolyt-Synthese, der elektrochemischen Charakterisierung und dem Zellbau zugeordnet. Die Aufgabenbereiche wurden in drei Arbeitspakete gegliedert.

Arbeitspaket 1 (WWU API)

Ziel des ersten Arbeitspakets war die Erforschung und Optimierung eines Polymerelektrolyten unter Einhaltung einiger Grundanforderungen für den erfolgreichen Einsatz in der geplanten Dünnschichtbatterie.

Leitsalz und genutzte Polymerelektrolyt-Konzepte

Als kommerziell erhältliches Leitsalz des Polymerelektrolyten wurde zunächst Lithium-bis(oxalato)borat (LiBOB) gewählt. Es hat deutliche Vorteile gegenüber dem oft bei Lithium-Ionen-Batterien verwendeten Lithium-hexafluorophosphat (LiPF_6), da letzteres bei schon relativ geringer thermischer Belastung (ca. $100\text{ }^\circ\text{C}$) zu Lithium-Fluorid (LiF) zerfällt und bei Wasserkontakt Flusssäure (HF) bildet. Neben sich daraus ergebenden relevanten Sicherheits- und Umweltaspekten ist eine Fluorid-Freisetzung auch für die Auswahl an Polymeren kritisch, da beispielsweise vielversprechende Polysiloxane durch Fluorid angegriffen werden. Gegenüber Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) hat das Leitsalz LiBOB den Vorteil der möglichen Nutzung von Aluminium-Stromkollektoren bei der Dünnschicht-Batterie, da LiTFSI keine Passivierung bei Aluminium ermöglicht und es so zu „Lochfraß“ (*pinholes*) und damit zu einer Degradation der ganzen Zelle kommt. Im ersten Projekttreffen in Freudenstadt wurde besprochen, dass die Nutzung von Stahlfolien als Stromsammler vorgesehen ist und bisher Nickel-beschichtete Aluminium-Folien zum Einsatz kommen. Daher wurde LiTFSI als weitere vielversprechende Leitsalz-Option offen gelassen, da in einigen Systemen dieses besser löslich ist als LiBOB und dadurch zumindest teilweise bessere Leitfähigkeiten erzielt werden können. Dies muss jedoch von Elektrolyt zu Elektrolyt geprüft werden und kann nicht verallgemeinert werden.

Bei der Erforschung und Entwicklung eines geeigneten Polymerelektrolyten wurden zwei verschiedene Konzepte verfolgt. Zum einen das Konzept des

Festpolymerelektrolyten, auch Salz-in-Polymer-Konzept genannt, bei dem ein Leitsalz mit einem Polymer in fester Phase gemischt wird. Die feste Phase des Polymers wird entweder durch lange Ketten und entsprechende inter- und intramolekulare Kräfte oder eine kovalente Vernetzung der Polymerketten erreicht. Bei hohen Anteilen an Leitsalz spricht man auch vom Polymer-in-Salz-Konzept.

Bei dem weiteren genutzten Konzept handelt es sich um Polymerblends und *semi-interpenetrating networks* (semi-IPNs). Bei den beforschten Polymerblends bilden die Gerüst-Polymere allein durch ihre hohe Kettenlänge eine feste Phase, bei dem semi-IPN-Konzept durch Vernetzung des Polymers zu einem Netzwerk bzw. einer Matrix. Die Hauptfunktion des festen Polymers liegt in der mechanischen Stabilität späterer Beschichtungen. Innerhalb der jeweiligen Polymergerüste befinden sich weitere unvernetzte Oligomere bzw. Polymere, die maßgeblich einen hohen Ladungstransport und eine Flexibilität der Membranen ermöglichen. Im Gegensatz zu klassisch genutzten Gel-Elektrolyten für Lithiumionen-Batterien gibt es bei den genutzten Systemen jedoch keine leicht-flüchtigen Komponenten. In unseren Versuchen nutzen wir chemisch-modifizierte Siloxan-Kamm-Oligomere mit einer Kettenlänge von etwa dreißig Einheiten. Durch Nutzung dieser Mehrkomponenten-Systeme soll die Fähigkeit des Polymerelektrolyten, Unebenheiten, Löcher und Risse in der Aktivmaterial-Dünnschicht auszufüllen, verbessert werden. Haftung und Kontaktierung zwischen den Aktivmaterial- und LiPON- bzw. LiSON-Festelektrolyt-Schichten werden erhöht und Übergangswiderstände gesenkt. Ein weiterer Vorteil des Blend-Konzepts ist der Wegfall eines Vernetzungsschritts bei der Herstellung der späteren Dünnschichtzelle.

Ergebnisse

Bei den Salz-in-Polymer-Elektrolyten wurden verschiedene Synthesen von Kamm-Oligomer- bzw. -Poly-Siloxanen durchgeführt. Die dabei genutzten, mit Ethergruppen und Vernetzungsgruppen modifizierten, Seitenketten sind dabei statistisch verteilt. Die bisher beforschten Vernetzungsarten konnten im Berichtszeitraum nicht für die Anwendung in der geplanten Dünnschichtbatterie optimiert werden. Die Vernetzungen sind entweder nicht mit dem Aktivmaterial Lithiumcobaltoxid kompatibel (radikalische Vernetzung von Vinyl-Gruppen, Vernetzung via Trimethoxysilyl-Seitenketten (siehe Abbildung 1, links) oder die Vernetzung zu einer Polymermembran ist noch nicht reproduzierbar durchführbar (Diels-Alder-Vernetzung).

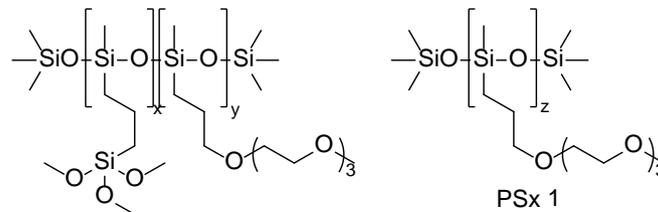


Abbildung 1: Links: Beispielhafte Polysiloxan-Struktur des Salz-in-Polymer-Konzepts mit statistisch verteilten Seitenketten für Vernetzung (Trimethoxy-Silyl-modifiziert) und Ladungstransport (Ether-modifiziert). Rechts: Polysiloxan 1 (PSx 1) für das Polymerblend-Konzept mit ausschließlich Ether-modifizierten Seitenketten für den Ladungstransport (mit $z \approx 30$ Wiederholungseinheiten).

Für das Polymerblend-Konzept wurde das bei Raumtemperatur flüssige, Ether-modifizierte Polysiloxan 1 (PSx 1, Abbildung 1, rechts) synthetisiert und charakterisiert. Es zeichnet sich durch skalierbare Synthesemöglichkeiten, gute Vakuum-Stabilität (10^{-5} mbar) und hohe Leitfähigkeit aus. Durch Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie konnte eine Gesamtleitfähigkeit von $1.3 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 20°C gezeigt werden (15 Gew.% LiTFSI als Leitsalz). PSx 1 wurde als erfolgversprechende Komponente in den folgenden Polymerblend-Systemen weiter genutzt.

Bei Mischungsversuchen von PSx 1 mit Polyacrylnitril (PAN) als Gerüst-Polymer blieb ein sichtbarer Rückstand von PSx 1 zurück. Beide Komponenten sind daher nicht vollständig mischbar, das System wurde verworfen. Mischungsversuche von PSx 1 mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) zeigten ebenfalls einen Rückstand der Siloxan-Komponente. Aufgrund der unvollständigen Mischbarkeit wurde auch dieses System verworfen.

Ein vollständig mischbarer Polymerblend aus PSx 1 und Polymethylmethacrylat (PMMA) ist möglich und freitragende Elektrolytmembranen konnten präpariert werden. Die mittels Impedanzspektroskopie gemessenen ionischen Leitfähigkeiten sind nicht ausreichend für den im Projekt benötigten Polymerelektrolyten. Das Leitfähigkeitsmaximum der optimierten Mischung von 34 Gew.% PMMA, 51 Gew.% PSx 1 und 15 Gew.% LiTFSI als Leitsalz bei 20°C lag bei $3.1 \cdot 10^{-6}$ S/cm. Das PMMA-Polysiloxan-System wurde daher verworfen.

Der nachfolgend entwickelte Polymerblend 1 (siehe Abbildung 2) bestehend aus PSx 1, Polyvinylidenfluorid-*co*-Hexafluorpropylen (PVdF-HFP) und Lithium-bis(oxalato)borat (LiBOB) zeigte dagegen vielversprechende Eigenschaften. Die Materialien konnten in leicht flüchtigem Aceton gelöst und freistehende Membranen bzw. Beschichtungen reproduzierbar präpariert werden.

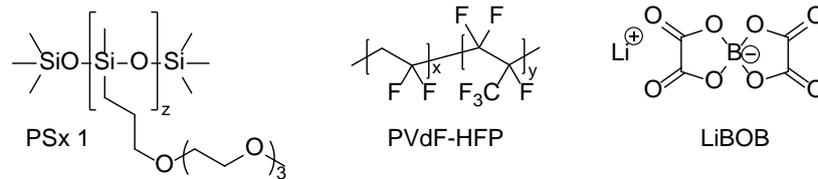


Abbildung 2: Optimierter Polymerblend 1 aus PSx 1, PVdF-HFP (3:2 w/w) und LiBOB als Leitsalz (10 Gew.%).

Verschiedene Zusammensetzungen wurden getestet um das optimale Verhältnis zwischen der matrixbildenden-Phase (PVdF-HFP) und der ionenleitenden Phase (PSx 1) zu ermitteln. Das Gewichtsverhältnis von 2:3 (PVdF-HFP zu PSx 1) ergab den besten Kompromiss aus mechanischer Stabilität und hohem PSx 1-Anteil für hohe ionische Leitfähigkeiten. Abbildung 3 zeigt die temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeiten dieser Materialkombination mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen LiBOB-Leitsalz.

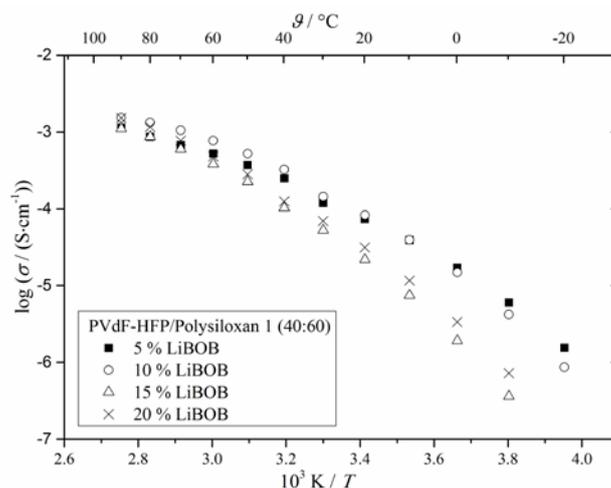


Abbildung 3: ARRHENIUS-Auftragung der ionischen Leitfähigkeiten der Mischungen aus PVdF-HFP und PSx 1 (2:3 w/w) mit variierenden Gew.% LiBOB.

Die Membran mit 10 Gew.% LiBOB zeigte die beste Entwicklung über den gesamten Temperaturbereich mit einer ionischen Leitfähigkeit von $8.3 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei $20^\circ C$, $1.4 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei $30^\circ C$ und einem Leitfähigkeitsmaximum von $1.5 \cdot 10^{-3}$ S/cm bei $90^\circ C$.

Die präparierten Polymerblend 1-Membranen zeigten in Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) gekoppelt mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) eine homogene Elementverteilung, sowohl bei Ober- und Unterseiten der Membranen (siehe Abbildung 4). Die in rot hervorgehobene Silizium-Verteilung des PSx 1 und die in grün hervorgehobene Fluor-Verteilung des PVdF-HFP-Gerüsts verdeutlichen die gewünschte Homogenität beider Komponenten innerhalb der Membranen.

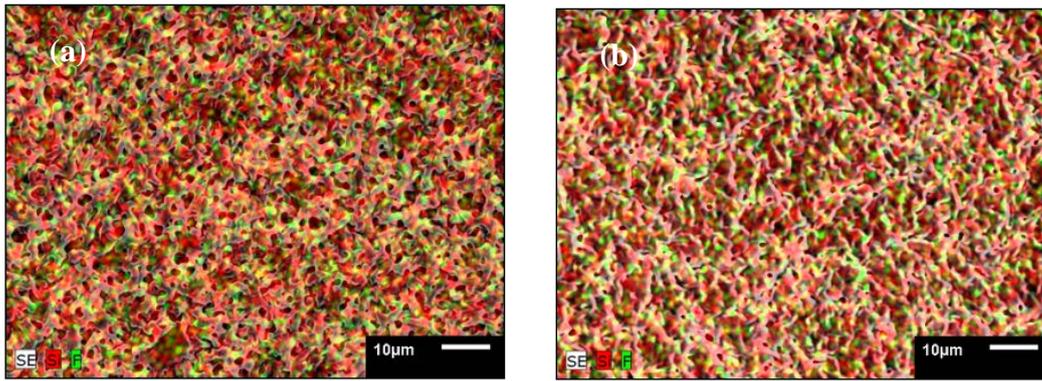


Abbildung 4: REM-EDX-Aufnahmen der präparierten Membran aus Polymerblend 1 mit Visualisierung der Elemente Silizium (rot; PSx 1) und Fluor (grün; PVdF-HFP) der a) Ober- und b) Unterseite.

Für das weitere Vorgehen wurde LiTFSI anstatt LiBOB als Leitsalz verwendet (Polymerblend 2, siehe Abbildung 5).

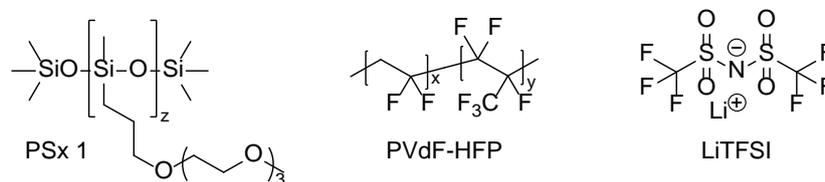


Abbildung 5: Optimierter Polymerblend 2 aus PSx 1, PVdF-HFP (3:2 w/w) und LiTFSI als Leitsalz (15 Gew.%).

Der Austausch des Leitsalzes wurde durch die einfachere Handhabung, gerade bei den Projektpartnern, begründet. Bei den später beschriebenen Sputter-Versuchen mit LiPON (Arbeitspaket 2) konnten selten nahtlose Übergänge von in Schutzgasatmosphäre bzw. im Trockenraum verpackten Membranen in die Sputter-Kammern der Projektpartner gesichert werden. LiBOB hatte gegenüber LiTFSI den Nachteil bei Wasser-Kontakt, beispielsweise hoher Raumluftfeuchte, Borsäure bilden zu können, was ausgeschlossen werden musste. Mit dem optimierten Polymerblend 2, bestehend aus einer Mischung von PVdF-HFP, PSx 1 (2:3 w/w) und 15 Gew.% LiTFSI, konnten bei gleichbleibender Präparation und Qualität der erhaltenen Membranen ebenfalls hohe ionische Leitfähigkeiten erreicht werden (Abbildung 6). Untersuchungen mittels Impedanzspektroskopie ergaben eine ionische Leitfähigkeit von $7.7 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei 20 °C (vgl. 10 % LiBOB: $8.3 \cdot 10^{-5}$ S/cm), $1.4 \cdot 10^{-4}$ S/cm bei 30 °C und ein Leitfähigkeitsmaximum von $1.2 \cdot 10^{-3}$ S/cm bei 90 °C.

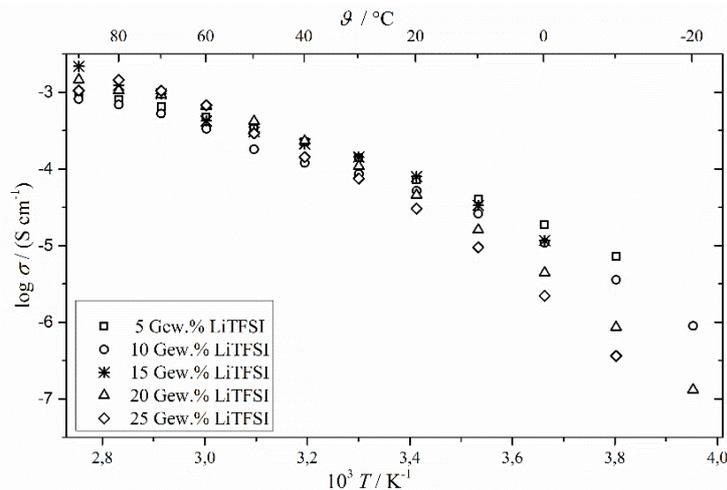


Abbildung 6: ARRHENIUS-Auftragung der ionischen Leitfähigkeiten der Mischungen aus PVdF-HFP und PSx 1 (2:3) mit variierenden Gew.% LiTFSI.

Mit Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) konnten die Glasübergangstemperatur T_g von PSx 1 und der Schmelzpunkt T_m von PVdF-HFP nachvollzogen werden (Abbildung 7). Abhängig vom LiTFSI-Anteil schmolz das PVdF-HFP im Temperaturbereich von 125-134 °C.

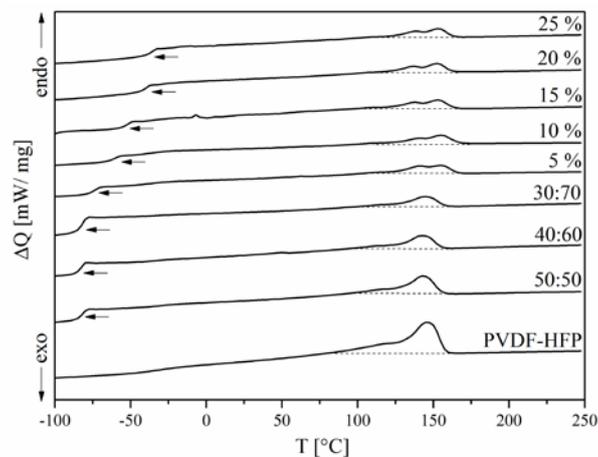


Abbildung 7: DSC-Thermogramme von reinem PVdF-HFP, Polymerblends aus PVdF-HFP und PSx 1 in verschiedenen Gewichtsverhältnissen (50:50, 40:60, 30:70) und Mischungen aus PVdF-HFP, PSx 1 (2:3 w/w) und verschiedenen LiTFSI-Gewichtsanteilen.

Aufgrund der in Arbeitspaket 2 (s.u.) aufgeführten Ergebnisse des LiPON-Beschichtungsprozesses wurden zusätzlich weitere alternative Polymerelektrolyte, in denen keine Ethylenoxid-Funktionalitäten vorkommen sollten, entwickelt, synthetisiert und charakterisiert.

Als Polymerelektrolyt vom Typ Festpolymerelektrolyt (Polymer-in-Salz) wurde Polyethylencarbonat in einer LiTFSI-Mischung verwendet (Abbildung 8) und erfolgreich Dünnschichten hergestellt.

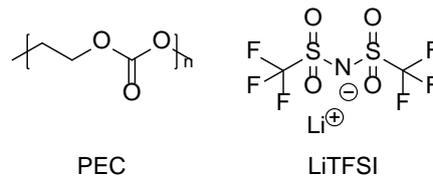


Abbildung 8: Festpolymerelektrolyt (Polymer-in-Salz) aus Polyethylencarbonat (PEC) und LiTFSI.

Mittels DSC konnte nachgewiesen werden, dass das Polyethylencarbonat in reiner Form thermisch bis etwa 180 °C stabil ist. Diese Stabilität nimmt bei Zusatz von Leitsalz jedoch deutlich ab. Mittels 1H -Kernspinresonanzspektroskopie konnte ein Zerfall zum Monomer Ethylencarbonat unter anderem bei Mischungen mit 66 Gew.% LiTFSI nachgewiesen werden. Bei 60 °C zerfällt das Polymer innerhalb von Tagen bis Wochen, bei 100 °C innerhalb von Stunden und bei 180 °C innerhalb von einer Stunde nahezu vollständig. Aufgrund dieser Eigenschaft und den Ergebnissen der LiPON-Beschichtung (siehe Arbeitspaket 2) wurde das System als ungeeignet für die geplante Dünnschicht-Batterie innerhalb des Projekts klassifiziert.

Weiterhin wurde ein neuartiger Polymer-in-Salz Festpolymerelektrolyt, bestehend aus PVdF-HFP und dem neuartigen Leitsalz Lithium-[5-(perfluorobutyl)-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-trifluorborat-Salz (LiPFAPB14), hergestellt (Abbildung 9).

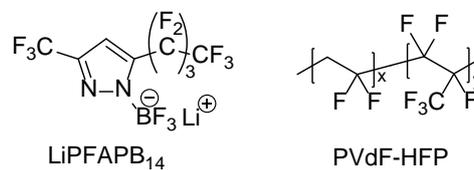


Abbildung 9: Festpolymerelektrolyt (Polymer-in-Salz) aus Lithium-[5-(perfluorobutyl)-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-trifluorborat-Salz (LiPFAPB14) und PVdF-HFP.

Membranen mit bis zu 80 Gew.% Salzanteil ergaben mechanisch stabile Dünnschichten und zeigten die höchste ionische Leitfähigkeit von $1.4 \cdot 10^{-4} S/cm$ bei 90 °C (siehe Abbildung 10). Die Raumtemperatur-Leitfähigkeiten waren jedoch nicht ausreichend für die weitere Nutzung als Polymerelektrolyt innerhalb des Projekts.

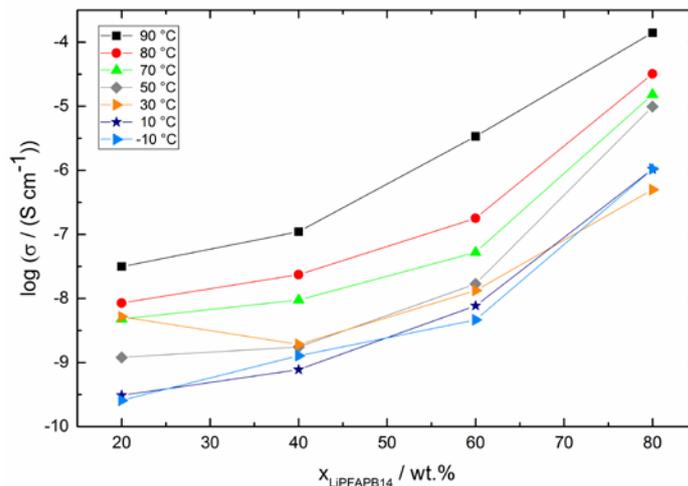


Abbildung 10: Isotherme Leitfähigkeiten als Funktion des LiPFAPB14-Gewichtanteils in PVdF-HFP.

Aufgrund der hohen zu erwartenden thermischen Stabilitäten war weiterhin geplant lithiiertes Nafion™ (LITHion™) und das polymerisierte *ionic liquid* Polydiallyldimethylammonium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (PDADMATFSI) als Polymeralternativen zu charakterisieren und im Projekt nutzen (Abbildung 11).

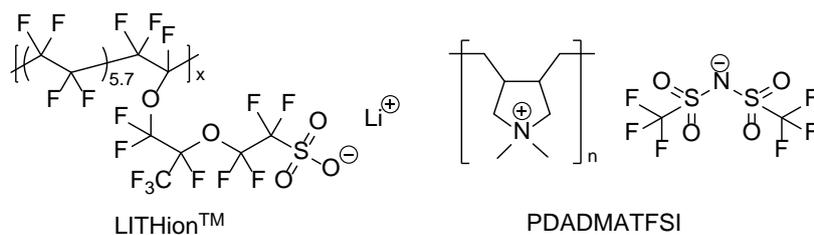


Abbildung 11: Lithiiertes Nafion™ (LITHion™) und Poly(diallyldimethylammonium)-bis(trifluoromethansulfonyl)imid (PDADMATFSI).

Aufgrund von Verzögerungen durch einen technischen Defekt an der Impedanzspektroskopie-Anlage des Arbeitskreises und des vorzeitigen Projektendes konnte die Charakterisierung und die weitere Nutzung im Projekt nicht abgeschlossen werden.

Arbeitspaket 2 (WWU AP2)

Das Ziel des zweiten Arbeitspakets befasste sich mit der Beschichtung ausgewählter Polymerelektrolyte auf dem Aktivmaterial der Kathode, Lithiumcobaltoxid (LCO), der nachfolgenden LiPON-Abscheidung auf dem Polymerelektrolyten und der Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften und der Wechselwirkungen mit der kontaktierten Kathode und dem Festelektrolyten LiPON.

Polymerelektrolyt-Beschichtung der LCO-Kathode

LCO-Kathoden wurden von SES bereitgestellt (100 μm Aluminium-Folie mit 4 μm LCO-Schichtdicke). REM-Aufnahmen der bereitgestellten Kathoden zeigten eine annähernd ebene LCO-Aktivmaterial-Schicht, jedoch mit zahlreichen „Defekten“ (siehe Abbildung 12). Diese müssen komplett mit Polymerelektrolyt beschichtet werden, damit es in der späteren Batterie nicht zu Kurzschlüssen kommt.

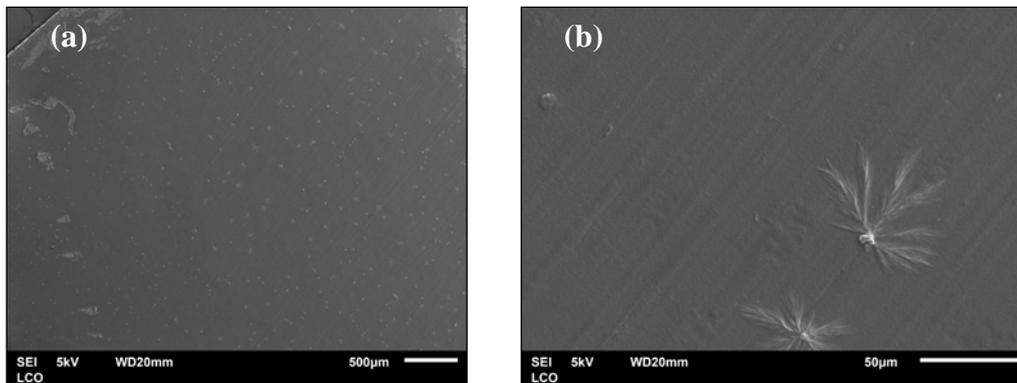


Abbildung 12 a) REM-Aufnahme der bereitgestellten LCO-Kathoden mit b) Vergrößerung der vorkommenden „Defekt“-Strukturen auf dem Kathoden-Aktivmaterial.

Die bereitgestellten LCO-Kathoden lassen sich mit Aceton-Lösungen des Polymerblends 1 reproduzierbar beschichten. Es konnten Beschichtungen mit Schichtdicken kleiner als 5 μm präpariert werden (siehe Abbildung 13).

Wie die REM-EDX-Aufnahmen zeigen, ist der Polymerblend 1, durch die in grün hervorgehobene Silizium-Verteilung visualisiert, homogen und sehr dünn auf dem in blau hervorgehobenen Cobalt des Aktivmaterials der Kathode verteilt (Abbildung 13).

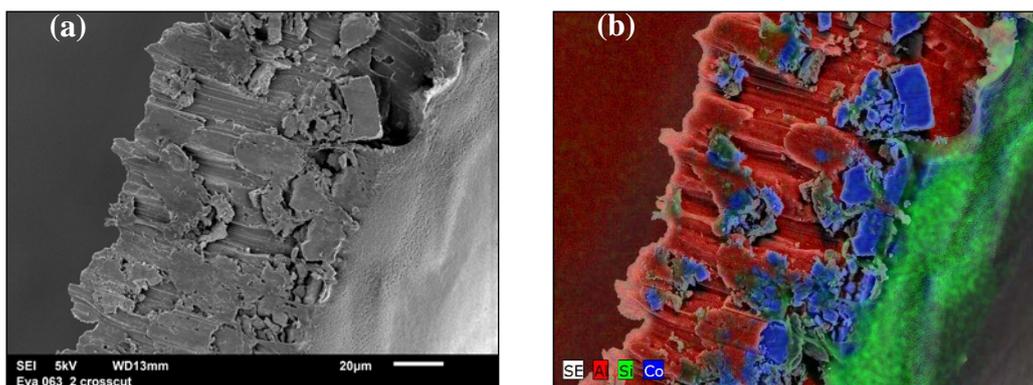


Abbildung 13: a) REM-Aufnahme des Querschnitts der Polymerblend 1-beschichteten LCO-Kathode und b) zugehörige Element-Visualisierung mittels EDX (rot: Aluminium des Stromkollektors (100 μm); blau: Cobalt der LCO-Aktivmaterial-Schicht (4 μm); grün: Silizium des PSx 1 des Polymerblends 1 (< 5 μm)).

Durch AFM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass geringe Rauigkeitsmaxima von etwa 400 nm innerhalb eines 25 μm x 25 μm Ausschnitts einer Polymerblend 1-beschichteten LCO-Kathode möglich sind (siehe Abbildung 14).

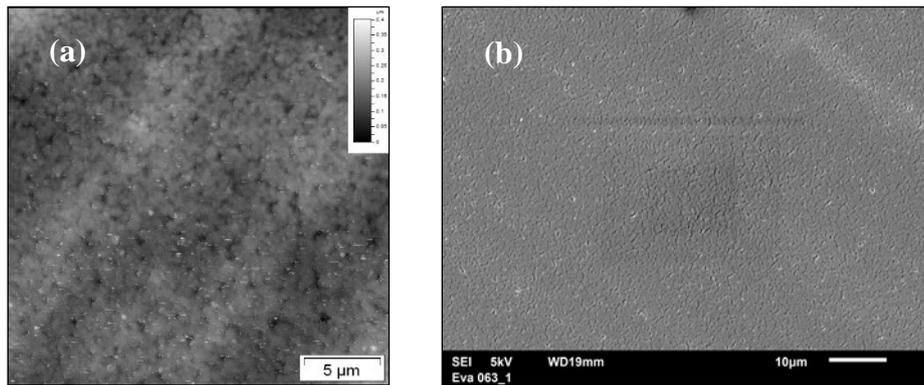


Abbildung 14: a) AFM-Aufnahme einer Polymerblend 1-beschichteten LCO-Kathode (Amplitudenmaximum = 402 nm, RMS-Oberflächenrauigkeit = 33 nm). b) REM-Aufnahme der Polymerblend 1-beschichteten LCO-Kathode.

Abscheidung einer LiPON-Festelektrolyt-Dünnschicht

Den Projektpartnern (SES und JLU) wurden Polymerelektrolytproben des Polymerblends 2 zur Verfügung gestellt, um Beschichtungsversuche mit LiPON durch verschiedene Sputterprozesse durchzuführen.

Die Proben wurden von SES bei unterschiedlichen Sputterleistungen behandelt, zeigten jedoch auch bei 50 W (1/10 der typischen Leistungsdichte beim LiPON Sputtern) eine ausgeprägte Blasenbildung (Abbildung 15).

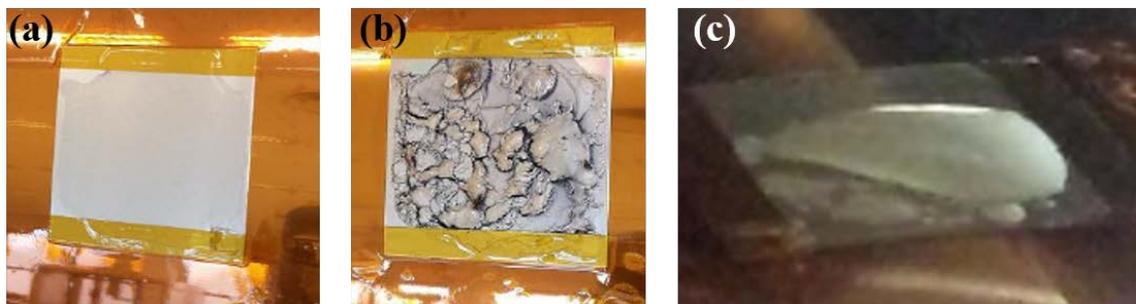


Abbildung 15: a) Polymerblend 2 auf Stahl (auf Kühlwalze befestigt) vor der LiPON-Beschichtung, b) nach der LiPON-Beschichtung mit einer Leistung von 500 W über 70 min und c) nach der LiPON-Beschichtung mit einer Leistung von 100 W über 30 min (SES).

Um die Ursache der Blasenbildung aufklären zu können wurde der Polymerblend 2 in seine einzelnen Komponenten zerlegt, d.h. PVdF-HFP mit und ohne LiTFSI bzw. PSx 1 und zusätzlich direkt auf Stahl statt LCO-Aktivmaterial beschichtet. Die Sputterleistung wurde in etwa 30-minütigen Abständen von 50 W auf 100 W, 200 W und 500 W gesteigert. Wie aus Abbildung 16a hervorgeht waren bei der Membran aus PVdF-HFP mit LiTFSI keine Blasen erkennbar, allerdings wirkte die Schicht verbrannt und ausgehärtet. Die Beschichtung des PVDF-HFPs mit PSx 1 und ohne LiTFSI führte allerdings wieder zu einer Blasenbildung (Abbildung 16b).

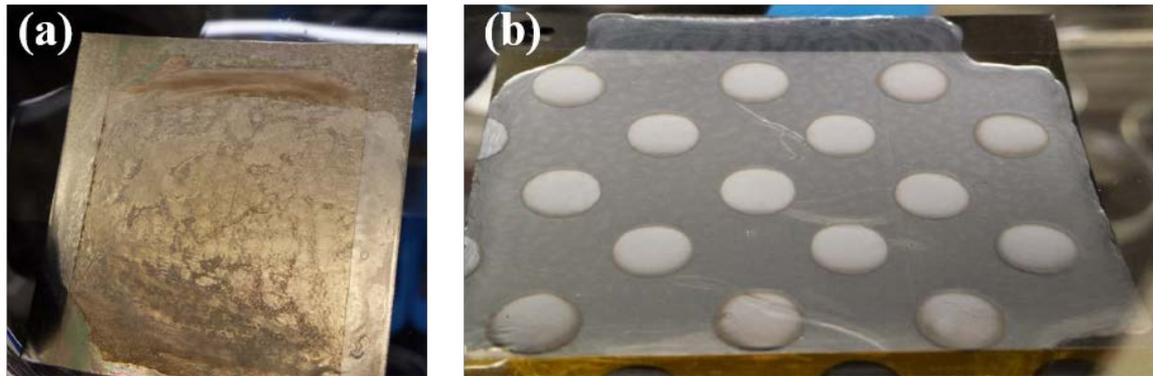


Abbildung 16: a) PVdF-HFP mit LiTFSI (ohne PSx1) und b) PVdF-HFP mit PSx 1 (ohne LiTFSI) auf Stahlsubstraten nach LiPON-Sputtern (SES).

Die Ergebnisse von SES stimmten mit weiteren Ergebnissen von JLU überein. Da eine verminderte Blasenbildung bei Nicht-Verwendung von PSx 1 beobachtet werden konnte wurde zunächst vermutet, dass die Blasenbildung hauptsächlich durch eine Zersetzung der Ethylenoxid-Funktionalität während der Sputter-Prozesse zustande kommt.

Reines Polyethylenoxid (PEO) und PEO-LiTFSI-Mischungen wurden als Referenz für die Überprüfung einer generellen Kompatibilität der Ethylenoxid-Funktion, wie bei PSx 1 aus Polymerblend 1 und 2, mit LiPON mittels Sputter-Prozess beschichtet. Auch hier bildeten sich nach wenigen Minuten Blasen aus (Abbildung 17).

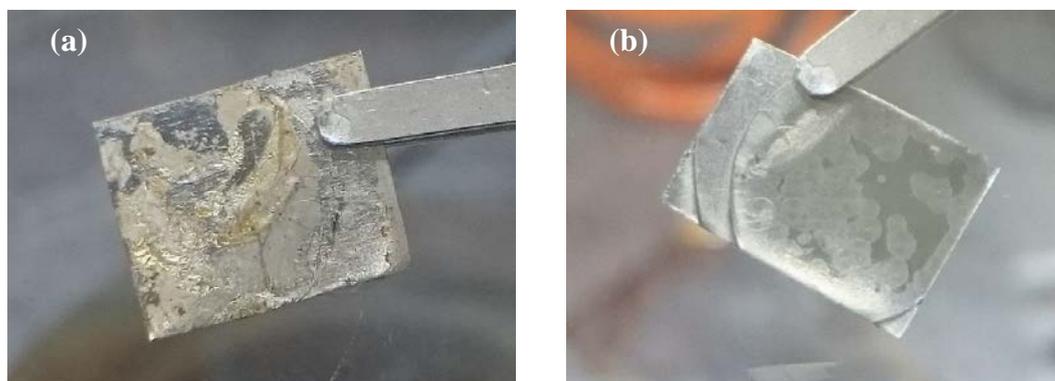


Abbildung 17: Aufnahmen der Sputter-Ergebnisse (JLU) von a) reinem PEO und b) PEO und LiTFSI auf Stahlsubstraten.

Die Ergebnisse von JLU stimmten mit weiteren Ergebnissen von SES überein. Aufgrund dessen wurde angenommen, dass die genutzten Sputter-Prozesse bei SES und JLU nicht mit den Ethylenoxid-Funktionseinheiten der bisher genutzten Polymerelektrolyte kompatibel sind.

Ob der finale LiPON-Beschichtungsprozess, das thermische Verdampfen von Lithiumphosphat im Stickstoff-Plasma, mit dieser Funktionseinheit kompatibel ist,

konnte aufgrund der Verzögerungen bei der Entwicklung des Prozesses bzw. der Anlage bei FEP nicht geklärt werden.

Parallel zu dieser Entwicklung wurden weitere Polymerkonzepte entwickelt, synthetisiert und charakterisiert (siehe Arbeitspaket 1) und eine mögliche LiPON-Beschichtung überprüft.

Das Festpolymer-System aus Polyethylencarbonat und LiTFSI zeigte, vermutlich allein aufgrund der hohen Temperaturen der Sputter-Prozesse und der daraus resultierenden Zersetzung zu Ethylencarbonat, ebenfalls eine Blasenbildung bei der Beschichtung mit LiPON via Sputter-prozess (Abbildung 18).

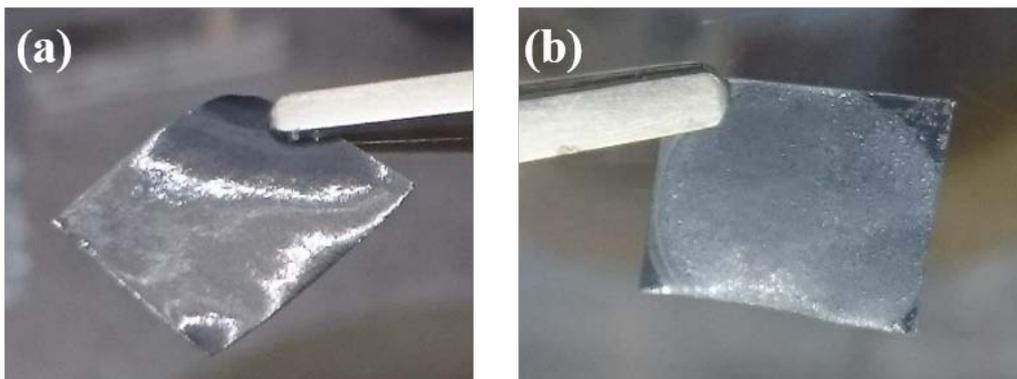


Abbildung 18: PEC-LiTFSI-Membran auf LCO-Substrat mit sichtbar-zunehmender Zersetzung nach a) 15- und b) 30-minütiger LiPON-Beschichtung bei 100 W (JLU).

Die JLU führte eine detaillierte Studie zur Bestimmung der Prozesstemperatur durch, Details dazu siehe Schlussbericht der Arbeitsgruppe Janek (JLU). Die Temperaturmessungen zeigten bei Nutzung von 100 Watt (Standardleistung) schnell Temperaturen oberhalb 250 °C (Temperatur darüber war nicht weiter messbar) und bei verminderten 15 Watt Leistung immer noch Temperaturen von 150-200 °C. Diese Erkenntnis bestätigte die Vermutung, dass die Polymere je nach Prozessführung recht hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

Hohe Temperaturen allein bewirken jedoch nicht zwangsläufig eine solch auffällige Blasenbildung und Substrat-Ablösung. Dies konnte anhand des Polymerblends 2 beispielhaft durch eigene Versuche bei vermindertem Druck ($< 10^{-5}$ mbar) und elevierter Temperatur von 250 °C gezeigt werden. Es kommt zu keiner Substrat-Ablösung oder Blasenbildung der Membran, einzig das PVdF-HFP beginnt zu schmelzen.

Vermutet wird daher, dass reaktive Spezies, die sich bei den RF/DC-Sputter-Prozessen bilden, einen Zersetzungsprozess verschiedener funktioneller Einheiten, wie dem

Ethylenoxid von PEO und PSx 1, bewirken oder deutlich beschleunigen können. Eine weitergehende Analytik, beispielsweise der Zersetzungsprodukte konnte bei den Projektpartnern nicht durchgeführt werden.

Am Physikalisch-Chemischen Institut (JLU) war es schließlich möglich ein weiteres Polymer-System erfolgreich mit LiPON via Sputter-Prozess zu beschichten (Abbildung 19). Dabei wurde eine Mischung aus Poly[bis(((methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phospazen] (MEEEP) und LiTFSI verwendet, welche mittels 5 Gew.% Benzophenon zu einer Membran vernetzt wurde.

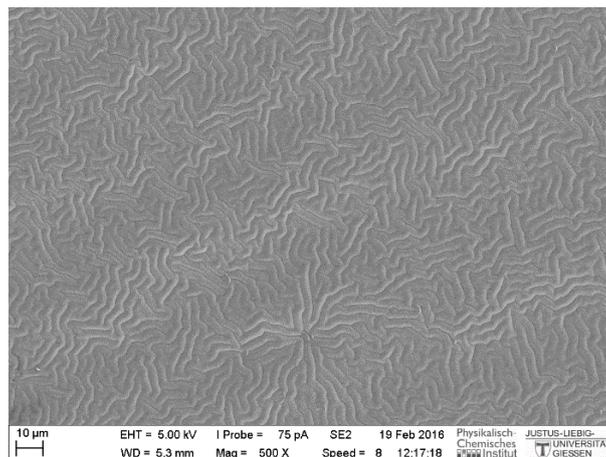


Abbildung 19: REM-Aufnahme nach LiPON-Sputtern auf einer Membran aus Poly-[bis(((methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)phospazen] (MEEEP) und LiTFSI am PCI (JLU).

Weitergehende Versuche, um zu klären, weshalb dieses Polymer, trotz seiner Ethylenoxid-Funktionalitäten erfolgreich mit LiPON beschichtet werden konnte, konnten aufgrund des vorzeitigen Projekt-Endes nicht durchgeführt werden. Möglich sind Unterschiede der verwendeten Sputter-Anlagen und -Prozesse bei den Projektpartnern und hohe Vernetzungsgrade des verwendeten MEEEP-Polymers über die Ethylenoxid-Funktionalitäten (UV-Vernetzung mittels Benzophenon).

Arbeitspaket 3 (WWU AP3)

Ziel des dritten Arbeitspakets war die Fertigung und Charakterisierung der kompletten Schichtabfolge, d.h. Vollzellen. Hier sollte die Langzeitstabilität, d.h. die Zyklenfestigkeit unter möglichst realen Bedingungen untersucht werden (hohe C-Raten). Der dafür genutzte Polymerelektrolyt sollte eine gute mechanische Pufferwirkung zwischen den Kathoden- und LiPON-/LiSON-Schichten im Verbund bieten.

Der Beginn des dritten Arbeitspakets war für Februar 2016 geplant. Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket liegen nicht vor, da bis zum vorzeitigen Projektende kein Polymerelektrolyt gefunden wurde, der sowohl mit den bis dato genutzten LiPON-Sputter-Prozessen, als auch mit dem finalen Beschichtungsprozess (thermisches Verdampfen) als vollständig kompatibel beschrieben werden konnte.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

2.1 Personal- und Verbrauchsmittel

Siehe Verwendungsnachweis für Zuwendungen auf Ausgabenbasis (VNZAP) und dessen Anlagen.

2.2 Geräte über 410 EUR

Weitergehende Nutzung

Sämtliche Geräte können auch nach Ende der Projektlaufzeit für andere BMBF-finanzierte Projekte des Arbeitskreises, beispielsweise *Insider* (Förderkennzeichen 03EK3031A) und dem nun angelaufenen *MEET Hi-EnD II* (Förderkennzeichen 03XP0084A) genutzt werden.

REM-Transfermodul, Firma KAMMRATH & WEISS GmbH

Das REM-Transfermodul ist notwendig für die Überführung von präparierten, luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlichen Proben aus einer Schutzgasatmosphäre in die REM-Apparatur der AG Wiemhöfer, um so beispielsweise die Grenzschichten oder Oberflächen zu charakterisieren. Nur mit dieser Vorrichtung kann die Beschichtungsqualität, beispielsweise die Vollständigkeit der Benetzung des Polymers zuverlässig untersucht werden. Außerdem würde die Luftfeuchtigkeit eine Untersuchung von Polymer-Grenzschichten beeinträchtigen, da Lithium-Salze beispielsweise stark hygroskopisch sind. Dies könnte zum Aufquellen der Polymerschicht der Proben führen und eine genaue Untersuchung der Grenzschichten unmöglich machen. Das Modul wurde entsprechend dem geplanten Zweck erworben, für eine Glovebox des Arbeitskreises angepasst installiert und genutzt.

PuriFlash MS inkl. Zubehör, Firma INTERCHIM SA

Durch das Massenspektrometer ist eine schnelle Analytik der Polymer-Precursor, Monomere, Oligomere, und Additive bei der Elektrolyterforschung der AG Wiemhöfer

möglich (WWU AP1). In Kombination mit dem bereits vorhandenen, automatisierten, präparativen Säulenchromatographie-Gerät (Firma INTERCHIM SA) ist zudem eine effizientere Aufreinigung bei den Syntheserouten möglich, da diese nun automatisiert erfolgen kann. Eine leicht automatisierbare Analytik & Synthese ist für die Sicherstellung eines ausreichenden Probenaustauschs zwischen den Projektpartnern nötig. Das Spektrometer wurde dem geplanten Zweck entsprechend erworben, für das Säulenchromatographie-Gerät des Arbeitskreises individuell installiert und verwendet. *Cantilever spring constant calibration module N9470A, Firma AGILENT TECHNOLOGIES SALES & SERVICE GmbH & Co. KG*

Das Cantilever-Kalibrationsmodul wurde für das bereits in der Arbeitsgruppe vielseitig genutzte Rasterkraftmikroskop benötigt. Mittels Force-Distance-Untersuchungen können so elastische Eigenschaften der vernetzten Polymerelektrolyte gemessen werden. Diese Eigenschaft ist für die mechanische Pufferwirkung des Polymerelektrolyten innerhalb des Schichtaufbaus der Dünnschichtzelle essentiell und muss daher referenzierbar untersucht werden können, was mit diesem Modul nun möglich ist. Auch dieses Modul wurde entsprechend dem geplanten Zweck erworben, in dem Rasterkraftmikroskop des Arbeitskreises installiert und genutzt.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Projekt geleistete Arbeit war notwendig und angemessen, da sie die Kompetenz des Arbeitskreises und der Projektpartner im Bereich der Polymerelektrolyte, deren Elektrochemie und Anwendung in Dünn- und Mehrschichtsystemen, insbesondere als Hybridelektrolyt im Verbund mit Festelektrolyten, gesteigert hat.

4. Voraussichtlicher Nutzen im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Aufgrund des vorzeitigen Abbruchs des Projekts konnten die Ziele, den Polymerelektrolyt betreffend, nicht erreicht werden. Dennoch ermöglichen die im Verbund erzielten Ergebnisse eine Anwendung in zukünftigen Projekten, sei es bei der Erschließung und Anwendung neuer Polymerelektrolyt-Klassen oder bei der Anwendung innerhalb von Dünn- und Mehrschichtsystemen, insbesondere im Verbund mit Festelektrolyt als Hybridelektrolyt. Gemessen an dem aktuellen Stand der Technik konnten neue Grundsteine für zukünftige Innovationen gelegt werden.

5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die internationale Entwicklung wurde anhand von relevanten Fachzeitschriften und durch Gespräche mit Fachkollegen ständig auf dem neuesten Stand gehalten. Eine vergleichbare Lösung im Bereich des Hybridelektrolyten, insbesondere der Hochraten-LiPON-Abscheidung auf einen Polymerelektrolyten ist uns bisher nicht bekannt geworden. Eine intensive Entwicklung alternativer Fest- und Polymerelektrolyte für zukünftige Batteriegenerationen mit möglichst hoher Energiedichte ist international durchaus erkennbar. Aufgrund des speziellen Projektplans und der realen Anwendung des Polymerelektrolyten innerhalb der geplanten Rolle-zu-Rolle-Produktion der Dünnschichtbatterie sind die bisherigen Veröffentlichungen nur bedingt relevant.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

6.1 Tagungsbeiträge

- E. Cznotka, S. Jeschke, P. Vettikuzha, H.-D. Wiemhöfer, *New polymer electrolyte coatings for lithium ion batteries: Tests with Semi-IPNs of PMMA and modified Polysiloxanes*. Vortrag, 11th Coatings Science International – COSI 2015, 22.-26.06.2015, Noordwijk, Niederlande. Der Reisebericht liegt bereits vor.

6.2 Publikationen

- E. Cznotka, S. Jeschke, M. Grünebaum, H.-D. Wiemhöfer, *Highly-fluorous pyrazolide-based lithium salt in PVDF-HFP as solid polymer electrolyte*, Solid State Ionics, **292** (2016) 45-51.
- E. Cznotka, S. Jeschke, H.-D. Wiemhöfer, *Characterization of semi-interpenetrating polymer electrolytes containing poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and ether-modified polysiloxane*, Solid State Ionics, **189** (2016) 35-47.
- E. Cznotka, S. Jeschke, S. Schmohl, P. Johansson, H.-D. Wiemhöfer, *3D laser scanning confocal microscopy of siloxane-based comb and double-comb polymers in PVDF-HFP thin films*, Journal of Coatings Technology and Research, **13** (2016) 1-11.
- E. Cznotka, S. Jeschke, P. Vettikuzha, H.-D. Wiemhöfer, *Semi-interpenetrating polymer network of poly(methyl methacrylate) and ether-modified polysiloxane*, Solid State Ionics, **274** (2015) 55-63.