

Schlussbericht

(gem. Anlage 2 zu Nr. 8.2 NKBF 98)

Förderbekanntmachung

des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit

zum 6. Energieforschungsprogramm

*Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige
und bezahlbare Energieversorgung*

vom 13. Dezember 2011

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Schlussberichts liegt beim Autor.

Zuwendungsempfänger:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten
Forschung e. V., Hansastraße 27c, 80686 München

Förderkennzeichen:

0325563A

Vorhabenbezeichnung:

Verbundprojekt: Batterie – Stationär in Sachsen (BaSta)

Teilvorhaben: FhG Dresden



Laufzeit des Vorhabens:

01.11.2012 – 31.10.2015, verlängert bis 30.04.2016

Berichtszeitraum:

01.11.2012 – 30.04.2016

Berichtersteller:

- Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik, IWS
- Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, IKTS
- Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung,
Institutsteil Dresden, IFAM-DD
Winterbergstrasse 28, 01277 Dresden
- Fraunhofer-Institut für Verkehrs- und Infrastruktursysteme, IVI
Zeunerstr. 38, 01069 Dresden

Koordinator:

Prof. Dr.-Ing. habil. Eckhard Beyer,

Fraunhofer IWS, Winterbergstraße 28, 01277 Dresden

Telefon: +49 (351) 83391 3420, E-Mail: eckhard.beyer@iws.fraunhofer.de

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzdarstellung	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	5
1.4.1	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	5
1.4.2	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	6
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
2	Eingehende Darstellung	10
2.1	Verwendung der Zuwendung, Ergebnisse im Vergleich zu den Zielen	10
2.2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	62
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	62
2.4	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	63
2.5	Fortschritte bei anderen Stellen	65
2.6	Veröffentlichungen der Ergebnisse	66

Anlage: Erfolgskontrollbericht

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieses Vorhabens soll ein neuer Batterietyp für die Anwendung in stationären Speichern entwickelt werden. Neben dem Speichervermögen, Sicherheitsaspekten und der Lebensdauer werden die Kosten des elektrischen Energiespeichers als wesentliches Kriterium erachtet.

Um Rohstofflimitierungen und damit unabsehbare und kaum beeinflussbare Kosten zu vermeiden, wird in diesem Vorhaben auf das Natrium-Schwefel-Batteriesystem gesetzt, für das die Aktivmaterialien, Natrium und Schwefel, als Hauptkomponenten nahezu unbegrenzt zur Verfügung stehen und nur minimale Rohstoffkosten verursachen.

Der Nachteil klassischer Natrium-Schwefel-Batterien ist die erhöhte Betriebstemperatur von 300 – 350 °C, die die Gesamteffizienz des Speichers drastisch verringern und die Betriebskosten deutlich erhöhen.

Der innovative Ansatz in diesem Vorhaben ist, einen neuen Batterietyp auf Basis des Natrium-Schwefel-Systems zu entwickeln, der die Vorteile bekannter Na-S-Zellen aufweist und den größten Nachteil durch ein neues Zellkonzept mit Betrieb bei Raumtemperatur umgeht. Im Projekt sollen erste Demonstratorzellen mit folgender Spezifikation entstehen:

- Betriebstemperatur: 20 - 30 °C
- Energiedichte: 150 Wh kg⁻¹
- Zyklenstabilität: 300 Zyklen mit Kapazitätsretention > 80 %
- Abgeschätzte Kosten: 400 €/kWh

1.2 Voraussetzungen zur Durchführung des Projekts

Das **Fraunhofer IWS** verfügt über langjährige Erfahrung in der industrieorientierten Technologieentwicklung auf den Gebieten der Lasermaterialbearbeitung und der Abscheidung von Schichten mit Dicken von Nano- bis Millimeter. Es wurden Laserverfahren zum Trennen und Verschweißen von Elektrodenfolien für die Energietechnik entwickelt. Elektroden auf Basis nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien wurden entwickelt und mit guten Ergebnissen für die Anwendung in Akkumulatoren getestet. Eine Beschichtungsanlage zur Elektrodenherstellung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren sowie eine Laborausstattung zur Herstellung und Charakterisierung von elektrischen Energiespeichern wurden installiert, um das Geschäftsfeld der Batterietechnik auszubauen.

Das **Fraunhofer IKTS** hat langjährige Erfahrungen in der Synthese, Charakterisierung und dem Processing von Energiespeicherwerkstoffen. Gerade bei den traditionellen Verfahren wie Folienguss oder verschiedenen Drucktechniken sind umfangreiche Kenntnisse vorhanden. Das IKTS verfügt über die komplette Wertschöpfungskette von der Pulversynthese über die Schlickertechnologie und das Foliengießen bis hin zur Fertigung kleinerer Batterien (Knopf- bzw. Pouchzelle) und die Möglichkeiten der materialanalytischen, elektrochemischen und elektrischen Charakterisierung. Die Arbeitsgruppe Simulation beschäftigt sich darüber hinaus mit der Wärmeentwicklung in Batteriezellen.

Das **Fraunhofer IFAM** Dresden verfügt über verschiedene Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler hochporöser Strukturen. So wurde ein Verfahren zur Herstellung hochtemperatur- und korrosionsbeständiger metallischer Schäume entwickelt. Ein weiteres Verfahren nutzt organische Trägerwerkstoffe, z. B. Polyurethanschäume, die mit einer Metallpulverbindersuspension beschichtet und durch thermische Weiterbehandlung hergestellt werden. So können fast alle metallischen Werkstoffe als offenzellige Metallschäume hergestellt werden. Weiterhin besteht eine umfangreiche pulvertechnologische Kompetenz, wie z. B. im Bereich der Suspensionstechnologie. Verschiedene Beschichtungsverfahren wie Nasspulversprühen, Dispens- und Folientechnologie stehen für die Elektrodenherstellung zur Verfügung.

Das **Fraunhofer IVI** ist seit vielen Jahren auf den Gebieten Verkehrssystemtechnik und Elektromobilität, hybride und vollelektrische Antriebssysteme sowie Systemintegration und Energiemanagement von Speichertechnologien tätig. Dazu betreibt das Institut Versuchsfahrzeuge wie die AutoTram. Zudem verfügt das Institut über hochauflösende Test- und Prüftechnik zur elektrischen (< 250 kW) und thermischen (< 25 kW) Charakterisierung von Batteriespeichern. Dies umfasst verschiedene Prüfstände in der Größenklasse von einzelnen Zellen bis hin zu kompletten Traktionsbatterien. In Kombination mit einer rückspeisefähigen elektronischen Last und einem Motorenprüfstand sind viele praktische Antriebskonfigurationen von Elektrofahrzeugen unter elektrischen, thermischen und sicherheitsrelevanten Gesichtspunkten abbildbar. Auf dem Arbeitsgebiet der thermisch-elektrischen Modellbildung und anwendungsnahen Simulation elektrischer Speicher und Wandler bestehen weitreichende Erfahrungen. Neben Gesichtspunkten der energieoptimalen Auslegung und Ansteuerung von Speicheranordnungen bilden Fragestellungen rund um das Thema Zuverlässigkeit einen Schwerpunkt der bisherigen Tätigkeiten.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Ziele sollten durch eine enge Zusammenarbeit von 4 Professuren der TU Dresden mit 4 Dresdner Instituten der Fraunhofer-Gesellschaft, dem Leibniz IFW Dresden und der TU Bergakademie Freiberg erreicht werden. Der Arbeitsplan sah eine "bottom up"-Strategie von der Materialentwicklung und Charakterisierung über die Werkstoffprozessierung hin zur Systementwicklung und -charakterisierung vor.

Die wissenschaftlichen Arbeiten des Verbundprojekts erfolgten in 4 Arbeitspaketen. Der Zuwendungsempfänger war an den Arbeitspaketen AP 1 und AP 2 beteiligt und verantwortete allein das Arbeitspaket AP 3:

- AP 1: Materialien und Zellchemie für die Niedertemperatur-Natrium-Schwefel-Batterie
- AP 2: Fertigungstechnologie
- AP 3: Simulationsgestützter Entwurf, prototypischer Aufbau und experimentelle Erprobung von Na-S-Speichermodulen für hochkapazitive Batterie-Speicherwerke

Nr. AP	Arbeitspakete des Zuwendungsempfängers	Institut
1	Materialien und Zellchemie für die NT-Na-S-Batterie	
1.1	Entwicklung von S/C- und Na₂S/C-Nanokompositen als Kathodenmaterialien	
1.1.2	Materialentwicklung 3D-Stromkollektor-Kathode	IFAM-DD
1.2	Entwicklung von Legierungsanoden	
1.2.2	Materialentwicklung 3D-Stromkollektor-Anode	IFAM-DD
1.3	Entwicklung von Na-leitenden Glaskeramiken	
1.3.1	Recherche geeigneter Werkstoffsysteme	IKTS
1.3.2	Werkstoffsynthese/ Charakterisierung	IKTS
1.3.3	Sinterung / Porositätseinstellung	IKTS
1.3.4	Folienentwicklung	IKTS
1.3.5	Optimierung Sinterprofile für glaskeramische Separatorfolien	IKTS
2	Fertigungstechnologie	
2.1	Elektrodenherstellung/Beschichtung	
2.1.1	Freistehende Kathoden mit kohlenstoffbasiertem 3D-Stromkollektor	IWS
2.1.2	Beschichtung von metallischen 3D-Stromkollektoren	IKTS, IFAM-DD
2.1.3	Versuchsanlage zur Elektrodenfertigung	IWS
2.2	Konfektionierung	
2.2.1	Aufbau geeigneter Systemtechnik zum Trennen unter Schutzgasatmosphäre	IWS
2.2.2	Untersuchung der Trennbarkeit des jeweiligen Werkstoffes aus AP 1 unter Nutzung genannter Trennverfahren	IWS
2.2.3	Bewertung der erzielten Schneidergebnisse und Ableitung des am besten geeigneten Trennverfahrens für jeweiligen Werkstoff aus AP 1	IWS

Nr. AP	Arbeitspakete des Zuwendungsempfängers	Institut
2.2.4	Ermittlung Schneidgeschwindigkeiten für Werkstoffe aus AP 1 für das in AP 2.2.3 gewählte Trennverfahren	IWS
2.3	Kontaktierung	
2.3.4	Umsetzung/Optimierung Kontaktierungs-Vorzugstechnologie an metallischen und an Kohlenstoff-Stromkollektoren	IWS
2.3.5	Fertigung kontaktierter metallischer und kohlenstoffbasierter Stromkollektoren	IWS
2.4	Verpackung	
2.4.1	Konzepte Verpackungs-Herausforderungen	IWS
2.4.5	Übertragung der Verpackungs-Vorzugslösungen an Realmaterialien	IWS
2.4.6	Herstellung verpackter Versuchsträger	IWS
3	Simulationsgestützter Entwurf, prototypischer Aufbau und experimentelle Erprobung von Na-S-Speichermodulen für hochkapazitive Batterie-Speicherwerke	
3.1	Na-S-Speicherezellenentwicklung	IKTS, IVI
3.2	Na-S-Speichermodul- und -Speicherbankentwicklung	IWS, IVI
3.3	Netzintegration von Na-S-Batteriespeicherwerken	IVI

Verbundtreffen wurden alle 4 bis 5 Monate durchgeführt. Sie dienten dem wissenschaftlich-technischen Austausch zwischen den Forschern und der Kontrolle des Projektfortschritts.

Ein Beirat, bestehend aus Industrievertretern, unterstützte das Vorhaben durch

- Teilnahme an Verbundtreffen, Bewertung der Ergebnisse
- Materialien, Stoffe, technische Hilfe, Hinweise zum Bedarf
- Nennung prioritärer Aufgabenstellungen aus Sicht der Industrie.

Der zeitliche Ablauf des Projekts verlief entsprechend der Planung, es gab es keine nennenswerten Abweichungen.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

1.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

AP 1.1.2 und AP 1.2.2 Materialentwicklung 3D-Stromkollektor-Kathode und -Anode

Für die Herstellung der dreidimensionalen Stromkollektoren wurde ein vom IFAM-DD mit der Fa. Alantum bzw. Inco gemeinsam patentiertes Herstellungsverfahren genutzt. Das Verfahren, welches die Herstellung und die Anpassung der Legierungszusammensetzung von metallischen Schäumen an die jeweiligen Anforderungserfordernisse ermöglicht, ist in AP 1.1.2 im Abschnitt 2.1 des Berichtes beschrieben.

- [1] A. Böhm, G. Walther, D. Naumann; Verfahren zur Herstellung von Bauteilen sowie mit diesem Verfahren hergestellte Bauteile, DE 103 46 281, Anmeldetag: 30.09.2003
- [2] G. Walther, A. Böhm, Th. Weißgärber, H.-D. Böhm, B. Engelmann, D. Naumann; Verfahren zur Herstellung eines offenporigen Formkörpers, ein solcher Formkörper sowie dessen Verwendung, DE 103 16 929 B3, Anmeldetag 07. 04. 2003
- [3] A. Böhm, G. Walther, D. Naumann, L. Timberg; Metallschaumkörper mit offenporiger Struktur sowie Verfahren zu seiner Herstellung, DE 10 2004 014 076 B3, Anmeldetag 19. 03. 2004
- [4] A. Böhm, G. Walter, D. Naumann, L. Timberg; Verfahren zur Herstellung offenporiger Metallschaumkörper, DE 10 2004 032 089 B3, Anmeldetag 25.06.2004

- [5] Böhm, G. Walther, D. Naumann, L. Timberg; Verfahren zur Herstellung eines offenporigen Metallschaumkörpers, ein so hergestellter Metallschaumkörper sowie seine Verwendung, DE 10 2005 010 248 B4, Anmeldetag 28.02.2005
- [6] G. Walther, B. Klöden, T. Büttner, B. Kieback, T. Weißgärber, J. Böhm, A. Boden, H.-D. Böhm, W. Dölling, S. Fröhlich; Offenporiger Metallschaumkörper und Verfahren zu seiner Herstellung; DE 102009015176.1, Anmeldetag: 20. März 2009

AP 1.3 Entwicklung von Na-leitenden Glaskeramiken:

Das Basis-Materialsystem $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$, welches in diesem Projekt genutzt wurde, wurde bereits von Banks et al. (1985), Alexander und Riley (1986) sowie Yamashita (1989) und Okura (2012) untersucht. Allerdings wurden dabei ausschließlich Messungen im Bereich 300 °C betrachtet. Innerhalb dieses Projekts wurde das Werkstoffsystem im Hinblick auf Niedertemperatur-Anwendungen angepasst und auf die Folientechnologie übertragen.

AP 2.1.1 Freistehende Kathoden mit kohlenstoffbasiertem 3D-Stromkollektor

- [1] P. Mitchel, L. Zhong, X. Xi, B. Zhou „Dry Particle Based Adhesive and Dry Film and Methods of Making Same“ US 7508651 B2
- [2] L. Zhong, „Dry Particle Based Capacitor and Methods of Making Same“ US 7352558 B2
- [3] T. Takamoto, T. Ishizuka, S. Kataoka “Composition, Article and their Production Method, and Film and its Production Method” US 20090029169 A1
- [4] G. J. Goller, J. R. Salonia “Dry method for making an electrochemical cell electrode” US 4313972
- [5] F. Solomon “Fibrillated matrix active layer for an electrode” US 4354958

Für den AP 2.2 wurden folgende Patente des Fraunhofer IWS genutzt:

- DE 10 2008 027 130 A1 „Verfahren zur trennenden Bearbeitung von Werkstücken mit einem Laserstrahl“
- DE 10 2009 049 762 B3 „Verfahren zur formgebenden Bearbeitung von Werkstücken“

AP 2.3 Kontaktierung und AP 2.4 Verpackung

Zur Entwicklung der Kontaktierungs- und Verpackungslösung werden zunächst die bekannten Verfahren aus der Lithium-Ionen-Zellherstellung auf deren Eignung geprüft. Zu diesen Verfahren zählen: Verpressen, Ultraschallschweißen, Schmelzschweißen, Verlöten, Kleben und Versiegeln. Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden für die kohlenstoffbasierten Stromkollektoren z.B. das Schockschweißverfahren oder andere alternative neuartige Verfahren oder Verfahrenskombinationen zur Anwendung kommen.

1.4.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Verwendete Fachliteratur IFAM-DD:

- [1] L.-P. Levebvre, J. Banhart, D.C. Dunant, “Porous Metals and Metallic foams: Current Status and Recent Developments“, Advanced Engineering Materials Vol.10-No. 09, September, 2008, S. 775-787
- [2] G. Walther, B. Klöden, T. Büttner, T. Weißgärber, B. Kieback, A. Böhm, D. Naumann, S. Saberi, L. Timberg, “A New Class of High Temperature and Corrosion Resistant Nickel-Based Open-Cell Foams”, Advanced Engineering Materials Vol.10-No. 09, September, 2008, S. 803-811

- [3] G. Walther, B. Klöden, B. Kieback, R. Poss, Y. Biennu, J.-D. Bartout, "A New PM Process for Manufacturing of Alloyed Foams for High Temperature Applications", World PM 2010, 10.-14.10.2010, Florenz, Proceedings Vol 4, 109
- [4] T. Takamura, Solid State Ionics 152 – 153 (2002), 19
- [5] N. Yan, X.-Z. Fu, J.-L. Luo, K.T. Chuang, A.R. Ranger, J. Power Sources 198 (2012), 164
- [6] L.T. Thompson, P. Rasmussen, G. Walther, B. Klöden, „Transition metal nitride or carbide or boride based supercapacitors with metal foam electrode substrate“, Patent US 2012/0087061
- [7] H. Zhang, X. Yu, P. Braun, Nature Nanotechnology 6 (2011), 277
- [8] L. Xue, Z. Fu, Y. Yao, T. HUang, A. Yu, Electrochim. Acta 55 (2010), 7310
- [9] Q. Sa, Y. Wang, J. Power Sources 208 (2012), 46
- [10] T.K. Kim et al., J. Power Sources 196 (2011), 8742
- [11] M. Yao et al., J. Power Sources 195 (2010), 2077
- [12] M. D. Eskra et al. "Using metal foam to make high-performance, low-cost lithium batteries", Patent US 2007/0248887
- [13] S. Qiao, S. Zhuo et al., J. Power Sources 196 (2011), 4123
- [14] W.-J. Zhang, J. Power Sources 196 (2011), 13
- [15] M. Yao, T. Sakai et al., J. Power Sources 173 (2007), 545
- [16] J.-M. Tarascon et al., Chem. Mater. 17 (2005), 5041
- [17] J. Kaiser, V. Wenzel, H. Nirschl, B. Bitsch, N. Willenbacher, M. Baunach, M. Schmitt, S. Jaiser, P. Scharfer, W. Schabel; Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen, Chemie Ingenieur Technik, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2014, 86, No. 5, 1–13
- [18] G.A. Nazri, G. Pistoia: Lithium-Ion Batteries – Science and Technology. Springer Verlag 2003
- [19] Schindler, J.; Hermann, M.; Weißgärber, T.; Kieback, B.; Schulte, K. et al.; Herstellung gradierter Folien mittels Naßpulversprühen, Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde 1999. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, pp. 730-735
- [20] Studnitzky, T.; Strauß, A.; Andersen, O.; Stephani, G.; Walther, G.; Quadbeck, P.; Trapp, J.; Kieback, B.; Suspensions- und Pastentechnologie zur Herstellung von PM-Werkstoffen und Bauteilen, Formgebung: Chancen der Pulvermetallurgie: Tagungsband Hagener Symposium, 25. und 26. November 2010, Hagen: Heimdall, 2010. (Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis 26), pp. 223-245
- [21] Y. Yu, C.-H. Chen, J.-L. Shui, S. Xie; Nickel-Foam-Supported Reticular CoO–Li₂O Composite Anode Materials for Lithium Ion Batteries, Angew. Chem., Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2005, Int. Ed. 2005, 44, 7085 –7089

Verwendete Fachinformationsdienste IFAM-DD:

- eLib – Fachinformation http://fhg-primo.hosted.exlibrisgroup.com/primo_library/libweb/action/search.do?
- Web of Science : [Web of Science \[v.5.16\] - All Databases Home](#)
- ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com/>
- Wiley Online Library: <http://onlinelibrary.wiley.com/>

IKTS:

AP 1.3 Entwicklung von Na-leitenden Glaskeramiken:

Glass Property Information System „Sciglass“; Version 7.11; <http://www.sciglass.info/>

1978 R. Shannon; Ionic Conductivity in Na₅YSi₄O₁₂-Type Silicates Inorganic Chemistry, Vol. 17, No. 4, S.958-964

- 1985 E. Banks und C.H. Kim, Ionic conductivity in glass and glass-ceramics of the Na₂YSi₃O₉ and Na₅YSi₄O₁₂ type materials, J. Electrochem. Soc. (1985) 132, 2617-2621
- 1986 M. G. Alexander; B. Riley; Ion conducting glasses in the Na₂O-Y₂O₃-SiO₂ and Li₂O- Y₂O₃-SiO₂; Solid state ionics; 18 & 19; S 478 - 482;
- 1989 K. Yamashita; New fast sodium-Ion conducting glass-ceramic of silicophosphates-crystallization, microstructure and conduction properties, Solid State Ionics 35, S. 299-306
- 1993 S. Suda; Synthesis of Na⁺ Superionic Conductors in the Na₂O-Y₂O₃-P₂O₅-SiO₂ System by using metal alkoxides and Crystallization Processes from Dried Gel, Phosphorus Research Bulletin Vol. 3 ,S. 97-102
- 2012 T. Okura, Preparation of Na⁺ Superionic Conductors by Crystallization of Glass; Advances in Crystallization Processes, Dr. Yitzhak Mastai (Ed.), InTech, S.83-106 , DOI: 10.5772/36374

IWS:

AP 2.1.1 Freistehende Kathoden mit kohlenstoffbasiertem 3D-Stromkollektor:

- [1] T. Oshima, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2004, 1, 269-76
- [2] C. Park, Electrochemical and Solid-State Letters 2006, 9, A123-A125
- [3] H. Ryu, Journal of Power Sources 196 2011, 5186–5190
- [4] C.-W. Park, Electrochemical and Solid-State Letters, 2006,, 9, A123-A125
- [5] G.A. Nazri: Lithium-Ion Batteries – Science and Technology. Springer Verlag 2003

AP 2.2 Konfektionierung:

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Dissertationsschrift von Dr. Matthias Lütke „Entwicklung des Remote-Laserstrahlschneides metallischer Werkstoffe“. Weiter wurden unterschiedliche Veröffentlichungen aus Fachzeitschriften und Konferenzen bezogen. Diese wurden mit Hilfe von Internetdatenbanken und Suchmaschinen (Bspw. www.sciencedirect.com) gefunden. Ferner bestand die Möglichkeit über die IWS-Bibliothek Fachliteratur mittels Fernleihe zu besorgen (Bspw. Gibson, Lorna J.; Ashby, Michael F. - Cellular solids: structure and properties, ISBN 0521499119).

IVI:

AP 3.1 Na-S-Speicherzellenentwicklung, AP 3.2 Na-S-Speichermodul- u. -bankentwicklung

Wissenschaftliche Veröffentlichungen wurden über gängige Portale wie www.sciencedirect.com abgefragt, um Informationen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von NaS-Zellen zu gewinnen.

Für die Bearbeitung des AP 3.3 Netzintegration von Na-S-Batteriespeicherwerken wurden Theorien und Modelle aus

- „Smart Grid - Technology and Applications, Janaka Ekanayake et al., Wiley, 2012“ sowie
 - „Elektrische Energieversorgung, Klaus Heuck et al., Vieweg+Teubner, 2010“
- zur Entwicklung einer netzstützenden Betriebsstrategie von NaS-Batteriespeicherwerken verwendet.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde in Zusammenarbeit mit TU Dresden, dem Leibniz-Institut IFW Dresden und der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Die Zusammenarbeit ist im Punkt 2.1 dieses Sachberichts detailliert dargestellt.

IKTS:

AP 1.3 Entwicklung von Na-leitenden Glaskeramiken

Hergestellte Festelektrolyte wurden an das IWS für Impedanzmessungen in Swagelokzellen sowie Zuschnitt per LASER weitergegeben.

Mit der TU BA Freiberg wurde eine enge Zusammenarbeit bei der Entwicklung Na-Ionenleitender Keramiken gepflegt. Proben mehrerer Zusammensetzungen wurden in systematischen Versuchsreihen Sinterungen unterzogen und der TU BA Freiberg zur Feinstruktur- und Phasenanalyse übergeben. Die Daten der Gefügeanalyse wurden zusammen ausgewertet und diskutiert und aus den Ergebnissen die Sinterregime weiterentwickelt.

IWS:

AP 2.1.1 Freistehende Kathoden mit kohlenstoffbasiertem 3D-Stromkollektor:

Kohlenstoffmaterialien und deren Erkenntnisse vom Projektpartner TU Dresden aus AP 1.1.1 wurden zur Herstellung von Kathoden genutzt. Kathoden aus AP 2.1.1 wurden für Demonstratorzellenbau des AP 2 zur Verfügung gestellt. Keramische Separatoren wurden vom Projektpartner aus AP 1 IKTS bezogen. Die in diesem AP erhaltenen Ergebnisse flossen direkt in die Arbeiten in AP 2.2 (Konfektionieren) und AP 2.3 (Kontaktierung).

Mit Partner TU BA Freiberg wurden intensive Röntgen- und elektronenspektroskopische Untersuchungen der Kathoden angestellt und ausgewertet.

AP 2.3 Kontaktierung und AP 2.4 Verpackung

Die Schaumentwicklung als Trägermaterial für die 3D-Elektroden wurde in AP 1 durchgeführt, wobei für die nachfolgende Prozessierung insbesondere die genaue Materialkonfiguration und die Schichtdicken von größerer Bedeutung waren. Daher erfolgte hier ein Austausch mit dem IKTS und dem IFAM-DD, um gemeinsam Spezifikationen für diese Zellbestandteile zu erarbeiten. Nach der Erprobung der mit der TU Dresden entwickelten Bearbeitungsprozesse wurden die Ergebnisse ausgewertet und gemeinsam weitere Optimierungsschritte beschlossen.

Für den Aufbau der verpackten Versuchsträger war die exakte Beladung der Elektroden gemeinsamer Entwicklungsschwerpunkt.

Mit dem IVI wurden im AP 3.2 u. a. sowohl die Zellgeometrie als auch die Zellenanzahl des Demonstrators abgestimmt, damit mit der Auslegung des Prototypmoduls ein funktionsfähiger Speicher aufgebaut werden kann.

Das IVI erteilte Unteraufträge für das Layout und die Fertigung diverser Platinen für Batteriemagementsysteme an die Firmen ELDEV und Basista in Höhe von insgesamt 8.601,82 €

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung, Ergebnisse im Vergleich zu den Zielen

AP 1	Materialien und Zellchemie für die NT-Na-S-Batterie
AP 1.1	Entwicklung von S/C- und Na₂S/C-Nanokompositen als Kathodenmaterialien
AP 1.1.2	Materialentwicklung 3D-Stromkollektor-Kathode (IFAM-DD)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

Offenzellige metallische Schäume werden bisher kommerziell in Nickelmetallhydrid-Batterien, in der Abgasnachbehandlung oder als Träger für funktionale Beschichtungen eingesetzt [1-4]. Weiterhin existieren Untersuchungen zum möglichen Einsatz in Superkondensatoren und Brennstoffzellen [5, 6].

Ein Konzept zur Realisierung von Batterie-Elektroden mit hoher Aktivmaterialbeladung (= hohe Energiedichte, „high energy“), und gleichzeitig dünnen Elektroden (= hohe Leistungsdichte, „high power“) beruht auf dem Einsatz dieser Metallschäume als Stromkollektoren [7-9]. Das Aktivmaterial wird in den porösen Metallschaum integriert, was im Vergleich zu Kollektorfolien eine Verbesserung der elektronischen Kontaktierung der Aktivmaterialpartikel bewirkt. Dadurch kann der Zunahme des elektrischen Schichtwiderstandes in der Elektrode bei zunehmender Schichtdicke effektiv begegnet werden. Somit wären Elektroden mit hoher Energie- und Leistungsdichte realisierbar. Weiterhin tritt bei konventionellen Stromkollektoren die Problematik der unzureichenden Haftung des Aktivmaterials infolge des aktuellen Trends der Nutzung wässriger Schlickersysteme zur Beschichtung auf. Die dabei eingesetzten Binder weisen eine geringere Haftung im Vergleich zu konventionellen PVDF-Bindern auf. Der Einsatz eines dreidimensionalen Stromsammlers führt in diesem Fall zu einer wesentlichen Verbesserung der Schichthaftung und ermöglicht potenziell die Nutzung von Schlickern mit geringerem Bindergehalt. Solche Elektroden würden sich durch einen erhöhten Aktivmaterialgehalt und dadurch eine höhere Energiedichte auszeichnen.

Ein Zellkonzept mit guter Performance beruht auf dem Einsatz von nickelbasierten Metallschäumen [10]. Diese Nickelschäume zeigen eine verbesserte elektrische Schichtleitfähigkeit und Kontaktierung der Aktivpartikel sowie eine verbesserter Haftung der Aktivpartikel in der Elektrode. Als Aktivspezies dient NiO, das durch die thermische Behandlung des Schaums gebildet wird. In einer Knopfzelle (Lithium-Blech Anode, EC/DMC/DEC-Elektrolyt, bis 3 V) konnten mit dieser Kathode hohe Kapazitäten bis ca. 700 Ah/kg gemessen werden. Vorteile ergeben sich durch die große Oberfläche des Nickelschaumes sowie eine im Vergleich zu NiO-Partikeln deutlich geringere mechanische Degradation des Nickeloxids, welche als Folge der Volumenexpansion während der Lithiumintercalation/-deintercalation auftritt.

[11] beschreibt weiterhin die Beladung von Ni-Cr-Schwämmen mit LFP als Aktivmaterial, wobei das Chrom die Korrosionsbeständigkeit der Legierung verbessert. Die Tränkung der metallischen Schwämme mit Aktivmaterial erfolgt bei 150 °C unter Vakuum. Die Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften wird in Knopfzellen (Elektrolyt: LiPF₆ in EC/DEC, Separator: Celgard®, Lithium-Blech als Anode) durchgeführt, wobei die Ergebnisse auf eine verbesserte Zyklenstabilität der Schwamm-Elektroden hindeuten.

[12] beschreibt den Einsatz von Metallschäumen als Stromsammler in Lithium-Ionen-Batterien und die Füllung der Schäume mit Aktivmaterial. Dies ermöglicht eine Steigerung der Energiedichte sowie der Leistungsdichte um 30 - 100 %, ohne die elektrische Schichtleitfähigkeit der Elektrode zu verschlechtern. Die Nutzung dickerer Elektroden stellt dabei eine

effektivere und preiswertere Methode zur Leistungsverbesserung dar als, wie bisher üblich, die Vergrößerung der Folienfläche.

Ein auftretendes Problem speziell bei Ni-Schäumen ist die Oxidbildung auf der Schaumoberfläche [13]. Speziell im Fall der Li-Ionen-Batterie ist eine Reaktion zwischen Li und Sauerstoff möglich, die zu einer Deaktivierung des Aktivmaterials und damit zu einem Verlust an Kapazität führt [14]. Eine Möglichkeit die ungewollten Oxide zu unterdrücken ist z. B. die Zugabe von Chrom, die zu einer elektrochemisch aktiven Passivierungsschicht führt und die Zyklenstabilität verbessert [15, 16].

Für die Na-S-Batterie sind 3D-Stromkollektoren, basierend auf Metallschäumen, noch nicht in kommerzieller Nutzung. Basierend auf dem Stand der Technik (insbesondere Li-Batterie) sind aber auch für diesen Batterietyp Verbesserungen im Vergleich zu Folien zu erwarten.

- [1] L.-P. Levebvre, J. Banhart, D.C. Dunant, Adv. Eng. Mater 10 (2008), 775
- [2] G. Walther, B. Klöden, T. Büttner, T. Weißgärber, B. Kieback, A. Böhm, D. Naumann, S. Saberi, L. Timberg, Adv. Eng. Mater 10 (2008), 803
- [3] G. Walther, B. Klöden, B. Kieback, R. Poss, Y. Bienvenu, J.-D. Bartout, "A New PM Process for Manufacturing of Alloyed Foams for High Temperature Applications", World PM 2010, 10.-14.10.2010, Florenz, Proceedings Vol 4, 109
- [4] T. Takamura, Solid State Ionics 152 – 153 (2002), 19
- [5] N. Yan, X.-Z. Fu, J.-L. Luo, K.T. Chuang, A.R. Ranger, J. Power Sources 198 (2012), 164
- [6] L.T. Thompson, P. Rasmussen, G. Walther, B. Klöden, „Transition metal nitride or carbide or boride based supercapacitors with metal foam electrode substrate“, Patent US 2012/0087061
- [7] H. Zhang, X. Yu, P. Braun, Nature Nanotechnology 6 (2011), 277
- [8] L. Xue, Z. Fu, Y. Yao, T. HUang, A. Yu, Electrochim. Acta 55 (2010), 7310
- [9] Q. Sa, Y. Wang, J. Power Sources 208 (2012), 46
- [10] T.K. Kim et al., J. Power Sources 196 (2011), 8742
- [11] M. Yao et al., J. Power Sources 195 (2010), 2077
- [12] M. D. Eskra et al. "Using metal foam to make high-performance, low-cost lithium batteries", Patent US 2007/0248887
- [13] S. Qiao, S. Zhuo et al., J. Power Sources 196 (2011), 4123
- [14] W.-J. Zhang, J. Power Sources 196 (2011), 13
- [15] M. Yao, T. Sakai et al., J. Power Sources 173 (2007), 545
- [16] J.-M. Tarascon et al., Chem. Mater. 17 (2005), 5041

2. Aufgaben/Ziele

Die Einsatzmöglichkeiten eines metallischen Schaums als Stromkollektor für die Kathodenseite sollen geprüft werden. Als Aktivmaterial sollen Nanokomposite der Kombinationen S/C und Na₂S/C zur Anwendung kommen. Der Schwerpunkt in diesem Arbeitspaket liegt auf der Wahl und dem Test geeigneter Legierungssysteme, die folgende Voraussetzungen erfüllen:

- 3D-Stromkollektor ist inert gegenüber Aktivmaterial (Gewährleistung der Zyklenstabilität)
- Möglichkeiten der Passivierung des 3D-Stromkollektors (Vermeidung der Deaktivierung des Aktivmaterials)
- breites Stabilitätsfenster in entsprechenden Elektrolyten (→ elektrochemische Tests)

Folgende Meilensteine wurden gesetzt:

- 18 Monate: Legierung für 3D-Stromkollektor für Kathode finalisiert
- 24 Monate: optimierte Passivierung abgeschlossen

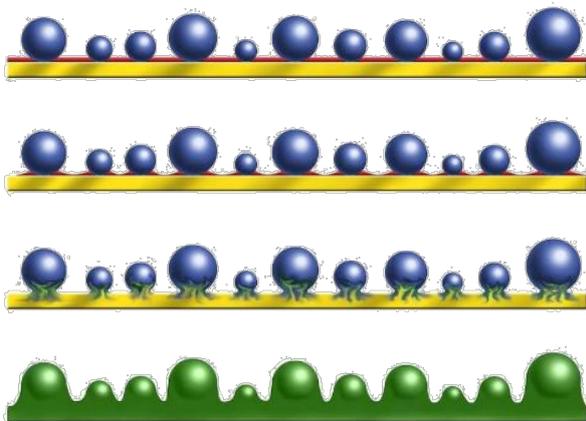
3. Arbeitsbeschreibung

Dreidimensionale Schaumstrukturen bieten den Vorteil der bestmöglichen Ausnutzung von hoher Substratoberfläche und entsprechend hoher Kontaktfläche von Aktiv- und Stromableitmaterial. Randbedingungen für die Entwicklung dieser dreidimensionalen Schaumstrukturen waren:

- Herstellung von Schaummaterial in verschiedenen Qualitäten (Zusammensetzung, Geometrie)
- Elektrische Leitfähigkeit durch Schaumstruktur nicht beeinträchtigt
- Stabilität der metallischen Schaumstruktur gegenüber Aktivmaterial
- Möglichkeit der Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht
- Elektrische Leitfähigkeit wird durch Oxidschicht nicht beeinträchtigt

Nickel- und Eisenschäume als Materialbasis bieten den Vorteil einer variablen Legierungsbildung durch Beschichten mit pulverbasierten Methoden und damit eine entsprechend große Variationsmöglichkeit ihrer chemischen Zusammensetzung hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften. Die in Tabelle 1 aufgeführten Zusammensetzungen basieren auf Nickel- (IN625) bzw. Eisenschäumen (316L, 310, FeCrAl).

Für die Herstellung der Legierungsschäume (siehe Abbildung 1a) werden die Schaummatten mit einer Binderlösung besprüht und anschließend mit Pulvern beschichtet. In einer Wärmebehandlung wird zunächst der Binderanteil entfernt und anschließend in einem Sinterschritt die Legierungsbildung erreicht. Durch die Pulverbeschichtung werden die Oberflächen im Vergleich zu den Rohschäumen deutlich vergrößert. Herstellungsverfahren und Schaummaterialien für Probenlieferungen für AP 2 (Fertigungstechnologien) sind in der Abbildung 1 gezeigt.



Blau: Pulver
Rot: Binder
Gelb: metallischer Basisschaum

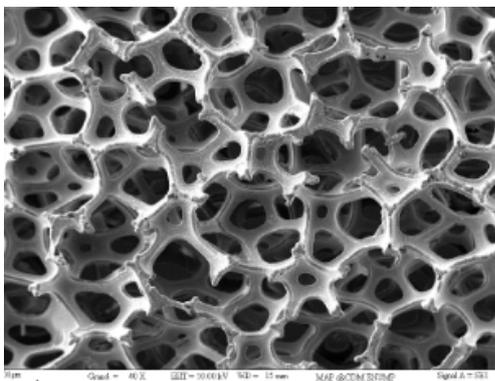
Binder wird entfernt

Wärmebehandlung (Sintern)

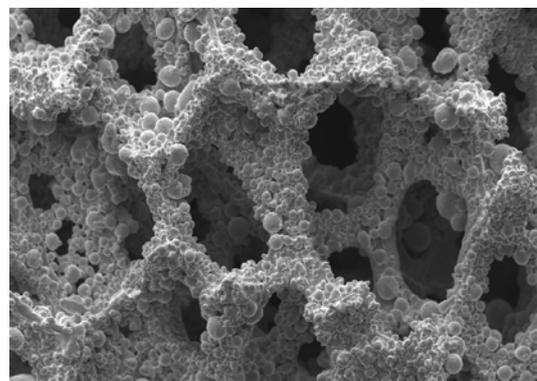
Legierungsschaum

a) Herstellungsprozess für legierte Schäume als 3D-Stromableiter

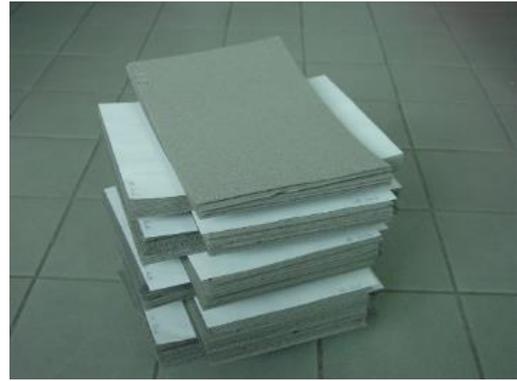
Schaumsubstrat:



Legierungsschaum:



b) Oberflächentopographie vor und nach dem Legierungsprozess



c) Schaumblätter 200 x 300 mm² verschiedener Qualität mit Porengrößen von 450, 580, 800, 1200 µm in Dicken zwischen 1,6 und 3 mm bzw. auf 900 µm kalandriert

Abbildung 1: Herstellungsverfahren, Oberflächentopografie und hergestellte Proben für Charakterisierungsaufgaben und Weiterverarbeitung in AP 2 (Fertigungstechnologie)

Im AP wurden Literaturrecherchen bezüglich möglicher chemischer Wechselwirkungen zwischen den Aktivmaterialien (basierend auf C, S, Na, Sb, Sn, Al, Si, B) und Schaumbestandteilen (z.B. Ni, Fe, Cr, Mo) durchgeführt. Folgende Schaumqualitäten wurden entwickelt und hinsichtlich ihrer Prozessierung, Oxidation und Leitfähigkeit evaluiert.

Tabelle 1: Schaumqualitäten, die im Rahmen des Projektes entwickelt, evaluiert und an Projektpartner geliefert wurden.

Werkstoffbezeichnung	Zusammensetzung (M%)						Schaumqualitäten (µm)
	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb/Ta	weitere	
IN625	Bal.	20 - 23	< 5	8 - 10	3.15 - 4.15	Mn: < 0.5	450, 580, 800, 1200
316L	10.5 - 13	16.5 - 18.5	Bal.	2 - 2.5	-		450, 580, 800, 1200
310	19 - 22	24 - 26	Bal.	-	-	Mn: < 2	450, 1200
FeCrAl*	-	22	72	-	-	Al: 6	450, 800

* Die Entwicklung dieser Zusammensetzung wurde nach Abschluss der Oxidationsversuche nicht weiter verfolgt.

Alle gewählten Zusammensetzungen zeichneten sich durch einen Cr-Anteil aus, der für die Ausbildung einer Cr-Oxidschicht ausreicht. Diese Oxidschicht ist lt. Literaturangaben elektrisch leitfähig. Im Rahmen des Projektes wurden daher Leitfähigkeitsanalysen an nativen und oxidierten Blech- bzw. Schaumproben durchgeführt. Um den Einfluss der Schaumqualität und damit der Porosität auf die Leitfähigkeit des Materials zu ermitteln, wurden zudem die in der Tabelle aufgeführten Schaumqualitäten durch Pressen bearbeitet. Die Porenräume wurden durch das Pressen verkleinert und die Varianz der Porosität entsprechend erhöht. An dieser Stelle sei an die Zusammenstellung der Ergebnisse zu AP 2.1.2 verwiesen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Porengröße dargestellt.

Während der Herstellung von Nickel- und Eisenschäumen im Rollenverfahren entstehen zudem gestreckte Porenräume und damit unterschiedliche Porosität in transversaler (quer) oder longitudinaler (längs) Richtung. Diese Porosität bleibt auch nach dem Beschichten und der Ausbildung der Zielzusammensetzung erhalten. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden Proben entsprechend dieser beiden Richtungen von den Schaumblättern abgetrennt.

Im Rahmen des Projektes wurde eine Vierleitermess- und Auswertemethodik entwickelt, die es erlaubt, den spezifischen Widerstand des metallischen Stegmaterials auf Basis des gemessenen Widerstandes des porösen Schaummaterials zu berechnen. Die Ergebnisse der

Messung und die Anpassung dieser Daten mit einem geometrischen Modell sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die Messdaten vor und nach Ausbildung einer dünnen Cr-Oxidschicht wichen geringfügig voneinander ab, durch die Oxidschicht wird demnach keine geringere elektrische Leitfähigkeit erwartet. Erst bei einer – nicht erwünschten – Ausbildung einer dickeren Oxidschicht (ab 2 µm) deutete sich eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes an.

Für den Aufbau von Test- und Referenzzellen wurden die Schaummaterialien auf eine Dicke von 900 µm gepresst, was einer Porosität – abhängig vom Material – von etwa 80 – 90 % entspricht.

Die durchgehende Linie entspricht dem Verlauf der Messwerte unter Beachtung des geometrischen Modells bzw. der Berücksichtigung der Porenräume. In der zugrunde liegenden Formel sind θ die Porosität des Schaummaterials und ρ_0 der spezifische Widerstand des Blechmaterials (bei Porosität $\theta = 0$):

$$\rho = \left[1 - 0,121 \cdot (1 - \theta)^{1/2} \right] \cdot \frac{3}{1 - \theta} \cdot \rho_0$$

Eine vereinfachte Gleichung der Art: $\rho = \frac{4}{1 - \theta} \cdot \rho_0$ wurde speziell für Nickelschäume in der

Literatur beschrieben. Allerdings ergaben sich bei dieser Gleichung besonders im Bereich Porosität über 80 % deutliche Abweichungen, weshalb auf die komplexere Gleichung, die allgemein für Schäume gilt, zurückgegriffen wurde.

Für die Gültigkeit dieses Modells galten folgende Randbedingungen:

- Die Porenräume waren regelmäßig, nahezu kugelig geformt.
→ Diese Bedingung war unabhängig von der Walzrichtung der Schaumblätter erfüllt.
- Die Porosität der Stege θ' lag bei maximal 5 Vol%. Damit wurde die Porosität als Gesamtwert θ , bestehend aus Hohlräumen in den Stegen θ' und offenen Poren θ , angegeben.
→ Diese Randbedingung war erfüllt, der Anteil der Hohlräume in den Stegen betrug etwa 2 Vol%.

Die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Porosität konnte mit diesem Modell sehr gut beschrieben werden.

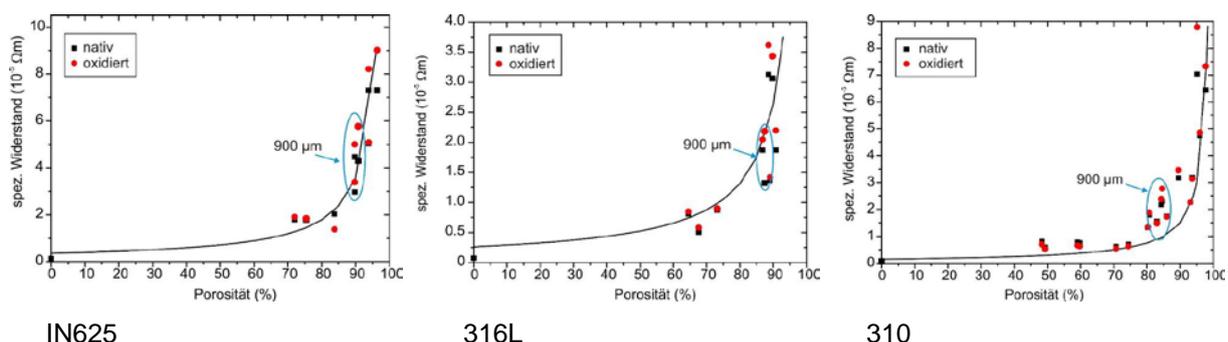


Abbildung 2: Verlauf der gemessenen spezifischen elektrischen Widerstände mit der Porosität. Die Abhängigkeit des Widerstands wurde mittels eines geometrischen Modells basierend auf der oben genannten Gleichung beschrieben. Die für den Einsatz in Demonstratorzellen relevante Porosität ist markiert.

Basierend auf den Ergebnissen konnten folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Der Widerstand des Schaummaterials sinkt scheinbar mit fallender Porosität. Die Leitfähigkeit nahm entsprechend scheinbar zu. Dies ist jedoch kein Materialeffekt, sondern ein Struktureffekt. Je geringer die Porosität ist, desto mehr Volumen an leitfähigem Stegmaterial ist vorhanden. Um jeweils die theoretisch mögliche Leitfähigkeit der unterschiedlichen Legierungen in Abhängigkeit der Porosität zu ermitteln und mit dem realen Schaummate-

rial vergleichen zu können, wurde ein geometrisches Modell genutzt, das die Porenräume, die für die Stromleitung im Material fehlen, berücksichtigt.

- Das Stegmaterial wies demnach eine Leitfähigkeit auf, die dem Volumenmaterial entspricht. **Das Herstellungsverfahren der legierten Schäume hat keinen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Legierung.**
- Die Probennahme in Abhängigkeit von der Herstellungsrichtung führte zu unterschiedlicher Porosität. Die Leitfähigkeit des Stegmaterials wurde nicht beeinflusst.
- Die für eine Passivierung des Stegmaterials notwendigen dünnen Cr-Oxidschichten hatten keinen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Stromableiters.

Für elektrochemische Analysen (Cyclovoltammetrie, Impedanzspektroskopie, Ruhepotenzial) wurden Blechmaterialien der Zusammensetzung IN625, Ni20Cr und 316L sowie kalandrierte gepresste Schaummaterialien (IN625, 316L) an den Projektpartner IKTS geliefert. Die Blechmaterialien wurden zudem voroxidiert, um den Einfluss der passivierenden Oxidschicht auf die elektrochemischen Kennwerte zu ermitteln. Die Messungen erfolgten im Elektrolyten TEG/DME mit Natrium als Gegenelektrode.

Anhand der ermittelten Daten konnten folgende Schlussfolgerungen formuliert werden:

- Der Elektrolyt zeigte während und nach den Messungen keine Verfärbung. Die Blechmaterialien waren demnach stabil gegenüber diesem Elektrolyten.
- IN625 stellte sich als besonders geeignet dar, da die Messkurven in der CV-Anordnung auf eine sehr gute Zyklrierbarkeit schließen ließen. Zudem konnte auf IN625 besonders gut eine dünne und homogene Cr-Oxidschicht aufgebracht werden. Dies führte zu entsprechend stabileren Verhalten dieser Materialien in den elektrochemischen Messungen.

Mit dem Meilenstein 1 wurde die Legierungszusammensetzung mit IN625 finalisiert. Für die im weiteren Verlauf durchgeführten Versuche zur Infiltration (AP 2) sowie Konfektionierung (AP 2) wurde zudem die Schaumqualität mit einer Porengröße von 450 µm in gepresster Form, entsprechend einer Schaumdicke von 900 µm, verwendet.

Anhand der erzielten Ergebnisse konnte folgendes Fazit gezogen werden:

- Schaummaterialien in den untersuchten Zusammensetzungen und Qualitäten waren prinzipiell für den Einsatz als Kathode geeignet. Besonders IN625 stellte eine geeignete Legierungszusammensetzung für poröse Stromableitermaterialien dar. Die Cr-Oxidschichtbildung war besonders homogen möglich, wobei die Schichtdicke maximal 1 µm betrug.

Das auf Basis von IN625 entwickelte Schaummaterial ist für den Einsatz als Stromableitermaterial für die Kathodenseite geeignet. Die Flächenkapazität, die in Verbindung mit den Aktivmaterialien auf Basis von sodiiertem Hard Carbon auf der Kathodenseite realisiert werden kann, ist jedoch wesentlich höher als auf der Anodenseite. Um eine symmetrische Flächenkapazität auf Anoden- und Kathodenseite zu erreichen, kamen in den Referenz- und Demonstratorzellen zunächst poröse Kohlenstoffvliese mit 100 µm Dicke als Anoden-Stromableiter (siehe AP 2.1.1) und 3D-Stromableiter auf Basis von IN625 auf der Anodenseite zum Einsatz. Schaummaterialien auf der Kathodenseite werden erst dann notwendig, wenn mit den neuartigen Na-basierten Anodenmaterialien höhere Flächenkapazitäten als mit Hard-Carbon erreicht werden.

4. Ergebnisse

Es wurden erfolgreich homogen legierte Schäume auf Basis der Legierungen IN625, 316L, 310 und FeCrAl mit verschiedenen Porengrößen zwischen 450 und 1200 µm hergestellt. Mittels eines erarbeiteten selektiven Oxidationsprozesses konnten stabile und homogene Chromoxidschichten als Passivierungsschicht erzeugt werden, ohne dass die elektrische Leitfähigkeit beeinträchtigt wird.

Für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes an Schaummaterialien wurde eine Vierleiter-Messapparatur aufgebaut und ein Berechnungsmodell zur Ermittlung der Leitfähigkeit der Legierung poröser Materialien weiterentwickelt.

Mittels Zyklovoltammetrie wurde bei der Legierung IN625 die höchste Zyklenbeständigkeit festgestellt. Die Ergebnisse wurden gleichzeitig für die Entwicklung der Stromableiter für die Anodenseite (AP 1.2.2) verwendet.

Damit wurden die geplanten Meilensteine erreicht:

- M1 (18 Monate) Legierung für 3D-Stromkollektor für Kathode finalisiert:
Als Alternative zu den freistehenden 3D-Kohlenstoffelektroden (siehe AP 2.1) wurde als metallischer Stromableiter für die Kathode die Legierung IN625 evaluiert
- M2 (24 Monate) optimierte Passivierung abgeschlossen:
Für die Ausbildung einer homogenen, geschlossenen Cr-Oxidschicht mit der Dicke von etwa 1 µm wurden als Voroxidationsparameter 950 °C unter Cronigon S1, Haltezeit 1,5 h ermittelt

5. Zusammenarbeit mit Dritten/Vernetzung

Schaumproben der Legierungen IN625 und 316L mit einer Größe von 200 x 300 mm² und Dicke von 1,6 mm (450 µm Porengröße) bzw. 3 mm (1200 µm Porengröße sowie kalandriert bis 900 µm Dicke) wurden für Schneidversuche (AP 2.2 Konfektionierung) und an die TUD für Untersuchungen zur Kontaktierung (AP 2.3) von porösen Schaumelektroden geliefert.

Das Probenmaterial wurde weiterhin für Oxidationsversuche für Anodenmaterial (AP 1.2.2, IFAM-DD) sowie Beschichtungsversuche mit Aktivmaterial (AP 2.1.2) eingesetzt.

Blechmaterialien der Zusammensetzung IN625, Ni-20Cr und 316L wurden der TUD (AP 1.4) für elektrochemische Referenz-Untersuchungen (Evaluierung geeigneter Legierungen) zur Verfügung gestellt.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten (auch außerhalb von BaSta)

Die vielfältigen Möglichkeiten, metallische Schäume hinsichtlich ihrer Morphologie und Legierungszusammensetzung variieren und damit an die Anforderungen hinsichtlich der elektrochemischen Stabilität anpassen zu können, eröffnen weitere Anwendungsfelder in der Energietechnik, z. B. für den Einsatz in Brennstoffzellen, als Elektrolyseure zur Wasserstoffherzeugung sowie in unterschiedlichen Batterie- und Superkondensator-Konzepten.

AP 1.2 Entwicklung von Legierungsanoden

AP 1.2.2 Materialentwicklung 3D-Stromkollektor-Anode (IFAM-DD)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

Siehe AP 1.1.2

2. Aufgaben/Ziele

Es sollen die Einsatzmöglichkeiten eines metallischen Schaums als Stromkollektor für die Anodenseite geprüft werden. Als Aktivmaterial soll eine auf Natrium basierte Legierung mit Legierungselementen wie Zinn und Antimon zur Anwendung kommen.

Der Schwerpunkt in diesem Arbeitspaket liegt auf der Wahl und dem Test geeigneter Legierungssysteme, die folgende Voraussetzungen erfüllen:

- 3D-Stromkollektor ist inert gegenüber Aktivmaterial (Gewährleistung der Zyklenstabilität)
- Möglichkeiten der Passivierung des 3D-Stromkollektors (Vermeidung der Deaktivierung des Aktivmaterials)
- breites Stabilitätsfenster in entsprechenden Elektrolyten

Folgende Meilensteine wurden gesetzt:

- 18 Monate: Legierung für 3D-Stromkollektor für Kathode finalisiert
- 24 Monate: optimierte Passivierung abgeschlossen

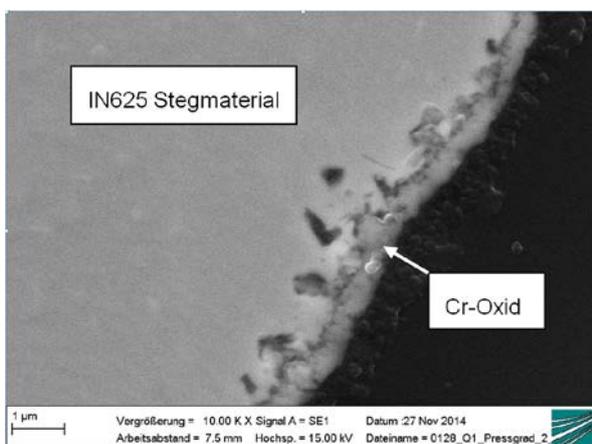
3. Arbeitsbeschreibung

Die unter AP 1.1.2 angeführten Randbedingungen und die Vorteile von dreidimensionalen Schaumstrukturen als Elektrodenmaterialien waren ebenso für die Anodenseite zu betrachten. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden zunächst anhand von Recherchen zu binären und ternären Phasendiagrammen die eventuell zu erwartenden Reaktionen zwischen Stromkollektor und Anode abgeschätzt. Anhand der binären und ternären Phasendiagramme für Stoffsysteme bestehend aus Stromkollektor (im Wesentlichen Nickel, Chrom und Eisen) sowie den aktiven Na-basierten Materialien ließ sich folgende Aussage treffen: In dem für Natrium-Schwefel-Batterien relevanten Temperaturbereich (Raumtemperatur wurde angestrebt) waren keine Reaktionen zwischen den einzelnen Elementen zu erwarten. Die anhand dieser Recherche ausgewählten Zusammensetzungen wurden bereits in der Tabelle unter AP 1.1.2 dargestellt. Zudem weisen diese Legierungen den Vorteil des hohen Chromanteils auf. Eine durch Oxidation auf dem Schaummaterial erzeugte elektrisch leitfähige Chromoxidschicht diente der Vorpassivierung des Stromkollektors und damit der Verhinderung von chemischen Reaktionen gegenüber dem aktiven Material und Elektrolyt, welche Degradationserscheinungen bzw. Verminderung der Zyklenstabilität mit sich führen können. Die elektrische Leitfähigkeit des Stegmaterials und der Einfluss der Chromoxidschicht wurden ebenfalls unter AP 1.1.2 in der Abbildung 2 dargestellt.

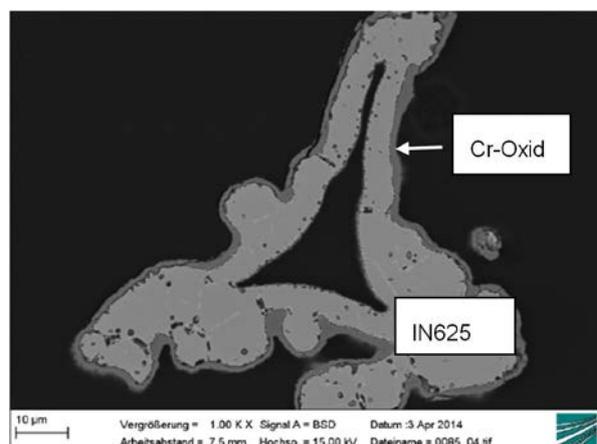
Zur Bestimmung der Oxidationsparameter wurden zunächst Vollmaterialien (IN 625, 316L, Ni20Cr, FeCrAl, 310) hinsichtlich ihrer Oxidschichtbildung untersucht. Anschließend wurden diese Parameter auf die Schaumproben übertragen. Dabei ist zu beachten, dass sowohl Temperatur als auch Haltezeit einen Einfluss auf die Qualität der Schicht sowie deren Dicke hatten und die Parameter entsprechend eingestellt werden mussten. Außerdem war zu beachten, dass die Porenräume gleichmäßig durchströmt sein mussten, um eine homogene Oxidschichtbildung zu erreichen.

Auf 316L konnte eine Cr-Oxidschicht ausgebildet werden. Allerdings wurde auch Fe-Oxid beobachtet (siehe Abbildung 1 und 2). Bei Legierungen mit höherem Chromanteil (Tabelle in AP 1.1.2), insbesondere bei IN625 konnten reine Cr-Oxidschichten ohne Eisenoxidanteil ausgebildet werden.

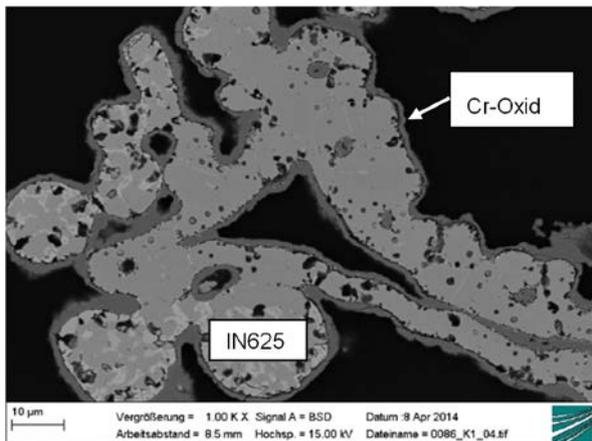
In der folgenden Abbildung ist die Oxidschichtbildung auf IN625 in Abhängigkeit von der Haltezeit bei 950 °C in Cronigon S1 dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem eine Mischoxidschicht auf 316L-Schaum dargestellt.



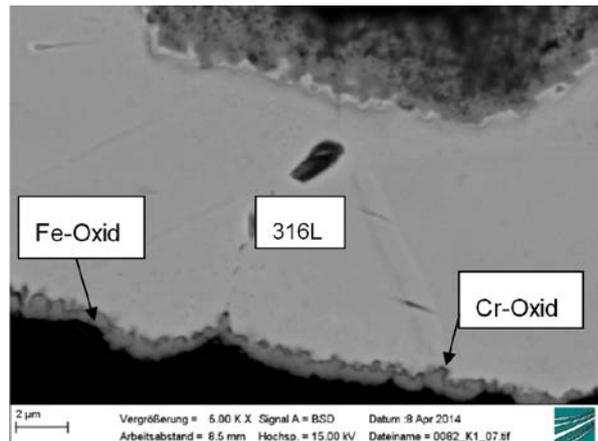
950 °C, 1 h



950 °C, 2 h



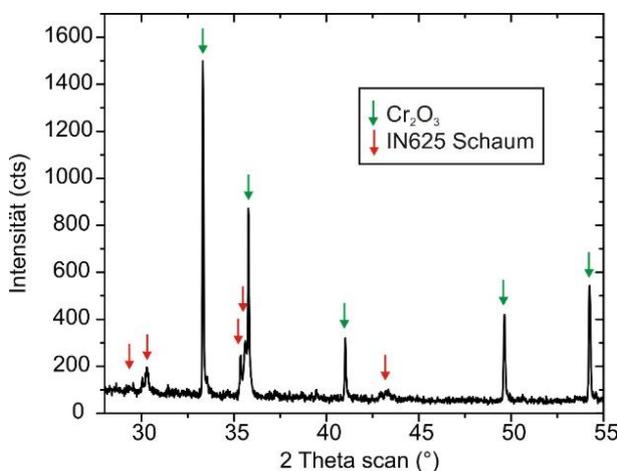
950 °C, 5 h



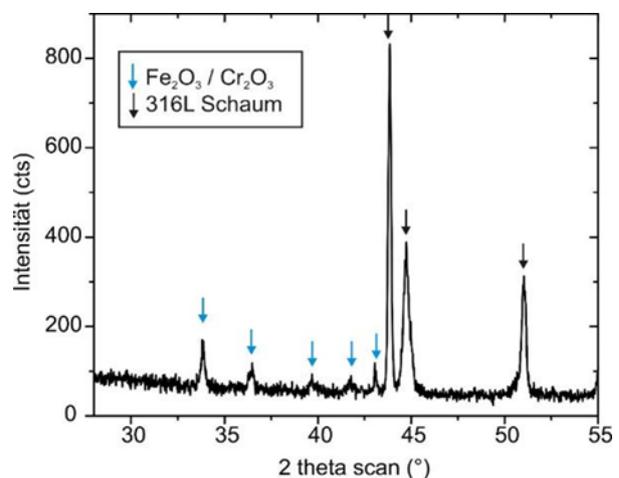
950 °C, 2 h

Abbildung 1: links: Cr-Oxidschicht auf IN625-Schaummaterial in Abhängigkeit von Haltezeit bei 950 °C (Cronigon S1).
rechts: 316L-Schaum mit Cr-Oxidschicht im direkten Kontakt zu Schaum und Fe-Oxidschicht außenliegend.

Die Identifizierung der Cr-Oxidschicht gelang mittels REM/EDX-Analyse sowie mit XRD-Untersuchungen (Abbildung 2). Zu beachten ist, dass Cr_2O_3 - und Fe_2O_3 aufgrund ähnlicher Gitterparameter schwierig zu unterscheiden waren. Durch Kombination von REM/EDX und XRD konnte das Vorhandensein von Fe- und Cr-Oxid auf 316L bestätigt werden, während bei IN 625 reines Chromoxid und kein Eisenoxid nachgewiesen wurde. In Abbildung 2 sind Diffraktogramme von IN625 und 316-Schaumproben nach jeweils Oxidation unter Cronigon S1, bei 950 °C und einer Haltezeit von 2 h gezeigt.



N625-Schaum, 950 °C, 2 h, Cronigon S1



316L-Schaum, 950 °C, 2 h, Cronigon S1

Abbildung 2: XRD-Analyse von voroxidiertem IN625-Schaum mit reiner Chromoxidschicht und 316L-Schaum mit Mischoxidschicht aus Chrom- und Eisenoxid

Mit dem Meilenstein M1 wurde anhand verschiedener Evaluierungsparameter (u. a. Schaumqualitäten, elektrochemische Beständigkeit, Leitfähigkeiten, mechanische Eigenschaften, Konfektionierung) die Legierung IN625 festgelegt. Auf diesen Schaummaterialien konnten Cr-Oxidschichten unterschiedlicher Dicke ausgebildet werden (siehe Abbildung 1). Für die Ausbildung einer homogenen, geschlossenen Cr-Oxidschicht mit der Dicke von etwa 1 µm wurden folgende Parameter ermittelt:

- 950 °C, Cronigon S1 (entspricht einer Mischung aus Argon und 1 Vol% Sauerstoff), Haltezeit 1,5 h, Aufheizen und Abkühlen unter Argon

Diese passivierende Cr-Oxidschicht ist vorteilhaft, wenn durch die Na-basierten Aktivmaterialien oder den Elektrolyten eine Degradierung bewirkt werden. Anhand elektrochemischer Untersuchungen an Blechmaterialien (TUD in AP 1.4) konnte nachgewiesen werden, dass IN625 stabil gegenüber dem Elektrolyten ist. Nach einer Vorpassivierung des Blechmaterials und Ausbildung einer Cr-Oxidschicht wurden die elektrochemischen Parameter erneut bestimmt. Die Oxidschicht deutete auf eine ausgeprägte Verbesserung der Stabilität insbesondere in den ersten 50 Zyklen gegenüber dem Elektrolyten hin (Abbildung 3).

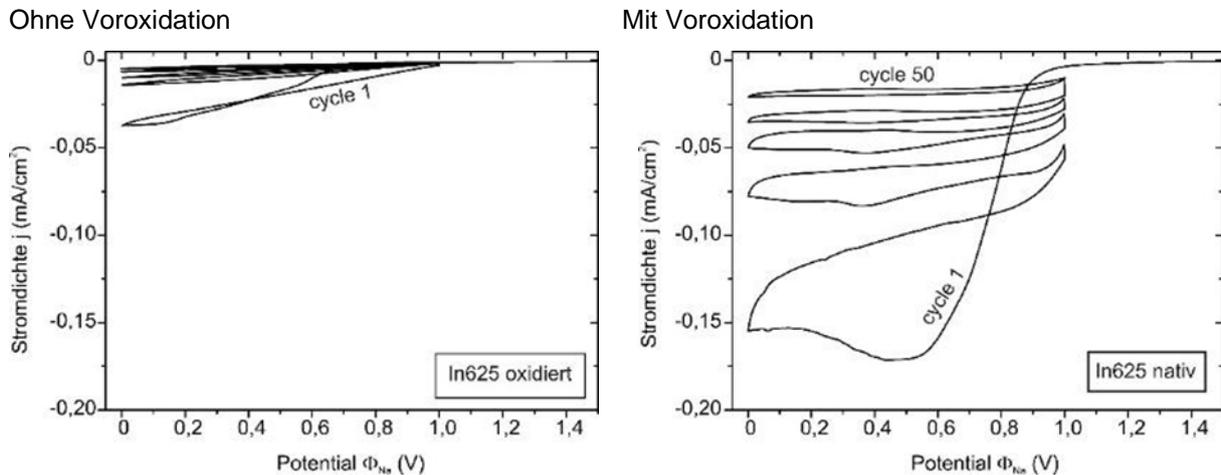


Abbildung 3: Ausgewählte Cyclovoltamogramme an IN625-Blechmaterialien mit und ohne Voroxidation. Gegenelektrode war Natrium. Der Elektrolyt war TEG/DME.

4. Ergebnisse

Folgendes Fazit konnte bezüglich Zusammensetzung der Elektrodenmaterialien auf der Anodenseite gezogen werden: Am besten geeignet für die Anwendung als Anodenmaterial war die Zusammensetzung IN625 aufgrund folgender Vorteile:

- In den elektrochemischen Untersuchungen erschien das Material stabil gegenüber dem Elektrolyten.
- Des Weiteren zeichnete sich diese Zusammensetzung durch eine besonders hohe Zyklenstabilität in den elektrochemischen Untersuchungen aus.
- Eine Cr-Oxidschicht verbesserte das elektrochemische Verhalten insbesondere während der ersten Zyklen.
- Dieses Schaummaterial konnte besonders gut mittels LASER-Verfahren zugeschnitten und kontaktiert werden (AP 2).
- Mittels Pressen konnte die gewünschte Schaumdicke eingestellt werden. Das Stegmaterial wurde dadurch nicht geschädigt. Lediglich die Porenräume wurden verkleinert, was für die Kontaktwege zwischen Aktiv- und Stegmaterial sowie für eine stabile Haftung des Aktivmaterials im Stromkollektor von Vorteil war (siehe AP 2.1.2).
- Auf diesen Schaummaterialien konnten dünne, homogene Cr-Oxidschichten ausgebildet werden.

Damit wurden die geplanten Meilensteine erreicht:

- M1 (18 Monate) Legierung für 3D-Stromkollektor für Anode finalisiert:

Für die Anode wird ein metallischer 3D-Stromableiter favorisiert. Die Legierung Inconel 625 zeigt die höchste elektrochemische Stabilität, sehr gute Verarbeitungseigenschaften hinsichtlich Konfektionierung und Kontaktierung. Sie wird deshalb für die weiteren Versuche zur Infiltration mit Aktivmaterialien und für den Zellaufbau festgelegt

- M2 (24 Monate) optimierte Passivierung abgeschlossen:

Für die Ausbildung einer homogenen, geschlossenen Cr-Oxidschicht mit der Dicke von etwa 1 µm wurden als Voroxidationsparameter 950 °C unter Cronigon S1, Haltezeit 1,5 h ermittelt

5. Zusammenarbeit mit Dritten/Vernetzung

Oxidierter Blech- und Schaummaterialien (IN625 und 316L) wurden an die TU BA Freiberg zur Materialcharakterisierung, insbesondere zur Analyse der ausgebildeten Passivierungsschichten (AP 4) übergeben.

Für die Bestimmung elektrochemischer Kennwerte und Referenzmessungen (Zyklovoltammetrie, Impedanzspektroskopie) wurden oxidierte und nicht oxidierte Blech- und Schaummaterialien der Zusammensetzung Ni, 316L, Ni-20Cr und IN625 an die TUD (AP 1.4) übergeben, um Legierungen mit der höchsten Zyklenstabilität und den Einfluss von verschiedenen Voroxidationsregimen zur Ausbildung von Passivierungsschichten zu evaluieren.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Die vielfältigen Möglichkeiten, metallische Schäume hinsichtlich ihrer Morphologie und Legierungszusammensetzung variieren und damit an die Anforderungen hinsichtlich der elektrochemischen Stabilität anpassen zu können, eröffnen weitere Anwendungsfelder in der Energietechnik, z. B. für den Einsatz in Brennstoffzellen, als Elektrolyseure zur Wasserstoffherzeugung sowie in unterschiedlichen Batterie- und Superkondensator-Konzepten. Die gesammelten Erfahrungen zur Herstellung von Passivierungsschichten durch selektive Oxidation hat auch Potenzial zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit von Legierungen sowohl auf Basis poröser als auch massiver Materialien für den Einsatz unter hohen Temperaturen z. B. in Reaktoren, Brennräumen und Katalysatoren, wobei Geschäftsfelder in der chemischen Industrie, Fahrzeugbau, Luft- und Raumfahrt erschlossen werden können.

AP 1.3 Entwicklung von Na-leitenden Glaskeramiken (IKTS)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

In der Literatur finden sich zahlreiche Berichte über sulfidische bzw. stark phosphathaltige Systeme, welche als Festionenleiter untersucht und kontrovers diskutiert werden. Diese Diskussionen resultieren aus den negativen technologischen sowie gesundheitsbeeinträchtigenden Eigenschaften dieser Werkstoffsysteme. Aufgrund der dadurch notwendigen Schutzmaßnahmen wird diesen Systemen lediglich geringes ökonomisches Potenzial eingeräumt.

Als vielversprechender Kandidat wird dagegen das oxidische System $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ eingestuft. Die oxidische Natur ermöglicht eine einfache Technologiekette an Luft-Atmosphäre, zudem finden keine gesundheitsgefährdenden Komponenten Anwendung.

Von gut leitfähigen Zusammensetzungen wird im System $\text{Na}_{3+3x-y}\text{RE}_{1-x}\text{P}_y\text{Si}_{3-y}\text{O}_9$ berichtet, wobei „RE“ für Elemente der Seltenerd-Gruppe, z. B. Gadolinium, Samarium oder gar Yttrium steht. In eigenen Untersuchungen wurde ebenfalls die Zugabe von Phosphor variiert. Insgesamt wurden 11 unterschiedliche Zusammensetzungen in Al_2O_3 -Tiegeln erschmolzen und auf einem Stahl- bzw. Messingblock abgeschreckt. Die zwei erfolgsversprechenden Zusammensetzungen mit den höchsten Leitfähigkeiten wurden im Weiteren grundlegend charakterisiert und bis zu einer keramischen Folie weiterverarbeitet.

2. Aufgaben/Ziele

Ziel des Projektes ist die Entwicklung neuer Zellkonzepte und innovativer Materialien und Komponenten für die Niedertemperatur-Natrium-Schwefel-Zelle. In diesem AP ist ein Festelektrolyt auf Basis Natriumionen-leitfähiger Glaskeramik, welcher als Separator zur Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum fungiert, zu entwickeln und in Niedertemperatur-Natrium-Schwefel-Zellen einzusetzen. Im Gegensatz zu bisher bekannten Lösungen auf

Aluminiumoxid-Basis, welche erst bei Temperaturen ab 300 °C eine genügend hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen, sollen die zu entwickelnden Separatoren bereits bei Raumtemperatur einsetzbar sein. Polysulfidshuttle sowie Dendritenwachstum sollen unterbunden werden. Die foliengegossenen und gesinterten Separatoren sollen folgendes Anforderungsspektrum erfüllen:

- Ionenleitfähigkeit $> 50 \text{ mS m}^{-1}$ bei Raumtemperatur
- Kostengünstige Produktion über Foliengießen mit anschließender Sinterung
- Hermetische Trennung von Anoden- und Kathodenraum

3. Arbeitsbeschreibung

Nach umfangreicher Literaturrecherche wurden 11 vielversprechende Zusammensetzungen erschmolzen und charakterisiert. Da in der Literatur nur von geringen hergestellten Mengen berichtet wird, erfolgte zudem eine Aufskalierung auf mehrere 100 g pro Schmelze. Mit dieser Technik ist die Herstellung im kg-Maßstab ebenfalls problemlos möglich.

Die Basischarakterisierung umfasste jeweils die Ermittlung des Sinterverhaltens über DTA-Analyse, Hochtemperatur-Mikroskopie und DSC-Messungen sowie weitere Messungen wie Festkörperimpedanzspektroskopie, Dichtermittlung und Gefügeanalyse in Abhängigkeit der Sintertemperatur.

An ausgewählten Pulvern erfolgte eine Variation des Mahlprozesses inkl. der Atmosphären sowie Veränderungen im Kristallisationsprozess. Es wurde festgestellt, dass sehr feine amorphe Pulver dazu neigen, mit der Umgebungsatmosphäre bzw. Mahlmedien zu reagieren und später in der zu sinternden Folie zu Blasenbildung führen können. Hier wurden die Mahlbedingungen optimiert, indem unter N_2 gemahlen wurde. Mittels Heißgasextraktion konnte nachgewiesen werden, dass die Blasenbildung und Ausgasungen dadurch minimiert wurden. Die optimierten Pulver wurden anschließend in Foliengieß-Schlicker eingearbeitet.

Nach Einstellung des optimalen Feststoffgehaltes und Viskosität waren alle hergestellten Schlicker problemlos gießbar. Das Ergebnis waren Grünfolien von ca. 120 – 150 μm Dicke, welche schneid- und stanzbar, laminierbar und flexibel sind.

Die Sinterung erforderte deutliche Entwicklungsschritte. Aufgrund der vorhandenen Glasphase besteht eine hohe Reaktivität mit den gängigen Sinterunterlagen (Settern). Zahlreiche Settermaterialien wurden auf ihre Kompatibilität getestet, wobei Anbackungen bzw. Verfärbungen der Folien eine ungenügende Eignung anzeigten. Ein geeignetes Sintermaterial wurde in glasartigen polierten Settern gefunden, mit denen planare selbsttragende Folien mit von Dicken $< 100 \mu\text{m}$ gesintert werden können. Ein weiteres auftretendes Problem während der Sinterung war die Verwölbung der Folien, besonders wenn amorphe Pulver in die Grünfolien eingearbeitet wurden. Dies konnte einerseits durch Vorkristallisation der Pulver minimiert werden bzw. andererseits durch Schaffung einer Mikroatmosphäre während der Sinterung. Eine Vorkristallisation hat außerdem den Vorteil höhere Dichten (98 % d. th. D.) und Festigkeiten realisieren zu können.

Einzelne gepresste Tabletten sowie gesinterte Folien konnten in Swagelok[®]-Zellen vermessen werden. Im Rahmen des Projektes konnte Verständnis über den Einfluss von Korn- und Korngrenzenwiderstand gewonnen werden. Durch unterschiedliche Messmethoden, wie z. B. blockende Elektroden in einer Messklemme, blockende eingebrannte Elektroden bei der Hochtemperatur-Impedanzmessung, blockende Elektroden in einer Swagelok-Zelle sowie nicht blockende Elektroden in der Swagelok[®]-Zelle konnten vorherrschende Mechanismen und Effekte differenziert betrachtet und ausgewertet werden. Es ist nun möglich, anhand kombinierter Auswertung von Bode/Nyquist-Plots Korn- und Korngrenzanteile zu separieren. Als Referenzen wurden selbst hergestelltes Nasion sowie β -Aluminat herangezogen. Die Leitfähigkeiten der hergestellten Proben liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die Referenzmaterialien. Bei Raumtemperatur besitzt das entwickelte System höhere ionische Leitfähigkeiten als die Referenzsysteme.

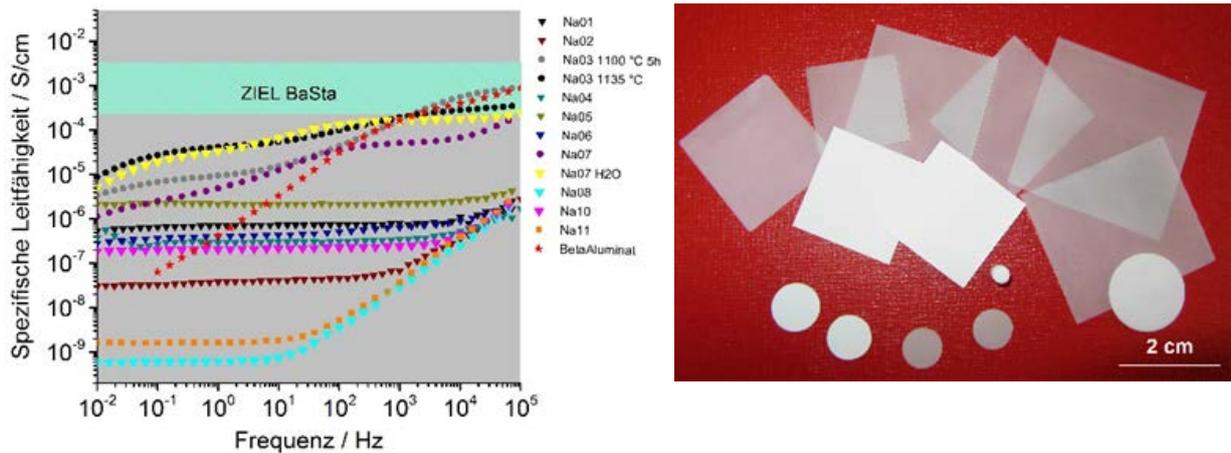


Abbildung 1: links: Ionische Leitfähigkeit der erschmolzenen Zusammensetzungen, rechts: gesinterte Folien (Dicke 90 µm)

4. Ergebnisse:

Es wurde gezeigt, dass sämtliche hergestellten leitfähigen Pulver in Foliengießschlicker überführt und zu verarbeitbaren Grünfolien gegossen werden können. Nachdem diverse Probleme beim Sinterprozess behoben wurden, können planare Folien von 90 µm Dicke zuverlässig und reproduzierbar gesintert werden. Die maximalen Abmaße betragen derzeit 7 x 7 cm² (M1).

Es wurde weiterhin gezeigt, dass das vorliegende Materialsystem Leitfähigkeiten > 50 mS/m bei Raumtemperatur aufweist (Meilenstein 2). Die Leitfähigkeit ist dabei abhängig von der Probendicke. Je dünner der Separator (< 200 µm), desto größer wird der Einfluss der Elektrode (Grenzflächenwiderstand). Die Stabilität des Separators in Flüssigelektrolyt (DC:EC/TEGDME NPC) wurde durch Langzeitauslagerungen nachgewiesen.

5. Zusammenarbeit

Es erfolgte die Bereitstellung von natriumionenleitfähigem Probenmaterial an die Kooperationspartner des AP 2.2 Fertigungstechnologie, zusätzlich an die Kollegen des AP 1.1 Materialien und Zellchemie zum Aufbau von Swagelok[®]-Zellen sowie an die Kollegen des AP 2.4 Verpackung. Weiterhin fand eine enge Zusammenarbeit mit der TU BA Freiberg im AP 4.2 Multiskalen Betrachtung für dedizierte ressourceneffiziente Materialkonzepte statt, vergl. Kap. 1.5.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Der in diesem Projekt entwickelte natriumionenleitende Festelektrolyt kann, neben dem Einsatz in besagtem Niedertemperatur-Na-S-Batteriekonzept, ebenfalls als Ersatz für Natrium-β"-Aluminat in Hochtemperatur-Na-S-Zellen verwendet werden. Aufgrund der anwendbaren Foliengießtechnologie wären hier ebenfalls planare Batteriekonzepte denkbar. Die Synthese ist wesentlich kostengünstiger, da für das vorliegende System nur ca. 1000 °C Sintertemperatur nötig sind, wohingegen beim β"-Aluminat über 1600 °C notwendig sind und zudem eine Inert-Atmosphäre sowie spezielle Ofenauskleidungen.

Weiter wäre der Einsatz in AMTEC's (Alkali Metal Thermo-Electric Converters) denkbar, die Abwärme in nutzbare elektrische Energie umwandeln, basierend auf Phasenumwandlungen im flüssigen Metall (Natrium).

AP 2 Fertigungstechnologie

AP 2.1 Elektrodenherstellung/Beschichtung

AP 2.1.1 Freistehende Kathoden mit kohlenstoffbasiertem 3D-Stromkollektor (IWS)

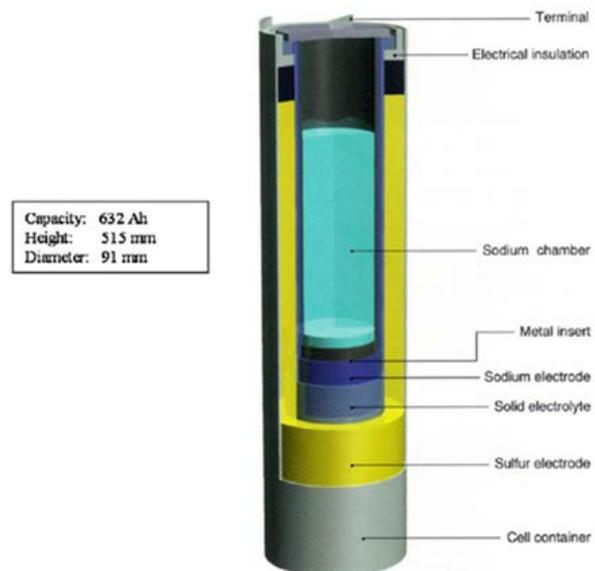
1. Stand von Wissenschaft und Technik

Zu Beginn des Projektes beinhaltete der Stand der Technik kommerzielle Hochtemperatur-Natrium-Schwefel-Batteriemodule, die vor allem in Japan zur Abpufferung von Leistungsspitzen des Stromnetzes eingesetzt werden. Diese bestehen aus bis zu 1 m hohen Zellen, in denen bei 300 °C erhitztes flüssiges Natrium und Schwefel durch einen keramischen Elektrolyten aus Na-β'-Al₂O₃ voneinander getrennt sind. Die Keramik weist bei dieser Temperatur eine ausreichende Natriumionen-Leitfähigkeit auf, dass solch eine Zelle dazu genutzt werden kann, um aus der Reaktion von Natrium mit Schwefel Energie bereitzustellen.

Vorteile dieser Technologie sind gegenüber handelsüblichen in diesem Bereich eingesetzten Blei-Schwefelsäure-Batterien eine höhere Energiedichte und Zyklenfestigkeit. Die Nachteile sind durch die benötigte hohe Temperatur von mindestens 300 °C zu begründen. Natrium und Schwefel liegen in flüssiger Phase vor, welches ein hohes Sicherheitsrisiko solch einer Zelle bei Austreten der beinhaltenen Stoffe beherbergt. Zudem muss die Zelle immer bei diesen Temperaturen gehalten werden, damit die Zellreaktion stattfindet, da die Entladeprodukte der Zelle, sogenannte Polysulfide, bei niedrigeren Temperaturen als Feststoff ausfallen und nicht mehr weiter entladbar oder wieder aufladbar sind. Zudem ist die praktische maximale Entladekapazität auf ein Drittel der theoretischen Kapazität des enthaltenen Schwefel begrenzt, da bei tieferer Entladung Polysulfide mit Schmelzpunkten über der Betriebstemperatur entstehen und als Feststoff ausfallen würden. Es fallen damit Teile der Aktivmasse weg und können nicht wieder reaktiviert werden.

Der Stand der Wissenschaft zu Natrium-Schwefel-Batterien beinhaltete 3 Publikationen zu bei Raumtemperatur betriebenen Batterien. Diese bestehen aus einer Kathode, bei der Schwefel mit Kohlenstoff als elektrisch leitfähige Hoststruktur eingesetzt wird, einem flüssigen Elektrolyten für erhöhte Natriumionen-Leitfähigkeit gegenüber einer festen keramischen Trennschicht und einem für den Elektrolyten porösen Separator. Diese ersten Arbeiten zeigen eine eher schlechte Ausnutzung der Aktivmaterialien (200 mAh g⁻¹ Schwefel) und sehr geringe Zyklenfestigkeiten^{2,3,4}. Das Phänomen des Polysulfid-Shuttles ist hierbei, wobei nicht immer begründet, das Hauptproblem: Im flüssigen Elektrolyten lösliche Polysulfide, stammend von der Entladereaktion der Kathode, reagieren mit der Natrium-Anode zu kürzerkettigen Polysulfiden. Da diese Entladereaktion an der Kathode statt an der Anode stattfindet verbraucht sie nutzbare Energie.

- [1] T. Oshima, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2004, 1, 269-76
- [2] C. Park, Electrochemical and Solid-State Letters 2006, 9, A123-A125
- [3] H. Ryu, Journal of Power Sources 196 2011, 5186–5190
- [4] J. Wang, Electrochemistry Communications 2007, 9, 31–34



Hochtemperatur-Na-S-Modul (Akihiro Bito, NGK Insulators, Ltd., Overview of the Sodium-Sulfur Battery for the IEEE Stationary Battery Committee)

2. Aufgaben/Ziele

Das Ziel dieses Arbeitspunktes war es, zu freistehenden lösungsmittelfreien Kathoden und deren Prozessverfahren zu kommen. Vom Partner TU Dresden wurden Schwefel-Kohlenstoff-Komposite ausgewählt, die sich als Kathodenmaterial einsetzen lassen. Aus Kompositen sollen mit Hilfe von PTFE als Binder und eventuellen Leitfähigkeitsadditiven in einem innovativen lösungsmittelfreien Ansatz Kathoden hergestellt werden. Dazu wird ein Kalanderverfahren angewendet, um kostengünstig größere Mengen an Kathoden auch für die Partner anzufertigen.

Weitere Ziele sind die Herstellung und Untersuchung von verschiedenen dicken Kathoden und der Generierung von zusammenhängenden Kathoden in einer Größe von 200 x 200 mm².

3. Arbeitsbeschreibung

Komposite werden mit PTFE und optionalem Leitfähigkeitsadditiv vermengt und vermischt. Danach werden über Kalanderrollen Scherkräfte auf das Pulvergemenge aufgebracht, wobei PTFE fibrillenartige Strukturen ausbildet und einzelne Komposit-Agglomerate mechanisch verbindet. Das Kalandrieren wird solange durchgeführt, bis die gewünschten Dicken erreicht sind. Je mehr kalandriert wird, desto dünner sind die resultierenden Schichten.

4. Ergebnisse

Freistehende Kathoden wurden über einen trockenen Verfahrensschritt aus Schwefel/Kohlenstoff-Kompositen, MWCNT und PTFE hergestellt, wobei der Meilenstein 1 erreicht werden konnte. Dabei wurden die drei Einzelkomponenten in einem Mörser oder einer Mörsermühle erst bei Raumtemperatur, später bei 125 °C vermengt. Es wurde herausgefunden, dass die beim Mörsern bildenden PTFE-Fibrillen das Pulver aus Komposit und MWCNT zu einem zusammenhängenden Blatt werden lässt. Dieses Blatt wurde nachträglich auf Dicken von 50 bis 100 µm ausgewalzt.

Es wurden drei verschiedene Kohlenstoffe als Hostmaterial zuerst ausgetestet: Super C65 Ruß von Timcal Ltd, YP50F Aktivkohle von Kuraray Chemical Co., Ltd und Printex XE2-B von Evonik Degussa GmbH. Es stellte sich heraus, dass von den genannten Kohlenstoffen nur YP50F und Printex XE2-B sich über die lösungsmittelfreie Methode verarbeiten ließen, Super C65 nicht. Dies liegt vermutlich daran, dass C65 kaum Porenvolumen besitzt und beim Kalandrieren zu dichte Schichten entstehen. Nach eigenen Erfahrungen kann ein Elektrodensheet, welches eine Dichte von über 0,8 g/cm³ besitzt (2/5 der Bulk-Dichte), nicht weiter kalandriert werden. Intrinsisch hoch poröse Materialien wie XE2B lassen sich daher einfacher zu dünnen Schichten per Kalandrieren verarbeiten.

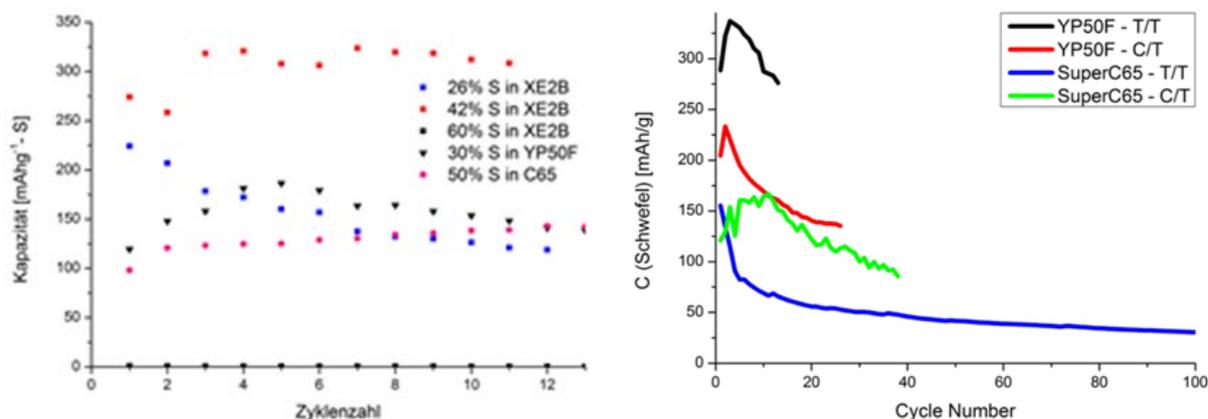
Kathode	Dicke [µm]	S-Beladung [mg/cm ²]
30 % S – YP50F	50	0,9
26 % S – XE2B	94	1,5
42 % S - XE2B	83	2,6
60 % S - XE2B	119	8,4

Alle freistehenden Kathoden bestehen zu 85 Masse-% aus S/C-Komposit, 12 % MWCNT (Bay Tubes) und 3 % PTFE.

Zwischen beiden verarbeitbaren Materialien stellte sich heraus, dass der Ruß Printex XE2-B die höchste Schwefel-Ausnutzung zeigt. Dies ist mit einem größeren Porenvolumen (mehr Platz für die Volumenausdehnung des Aktivmaterials) zu erklären, aber auch durch eine hierarchische Porenstruktur, wie im AP 1.1.1 festgestellt wurde.

Da es essentiell ist, ein funktionierendes Elektrolytsystem zu entwickeln, wurden in einem

ersten Ansatz verschiedene Ether-basierte Elektrolyte ausgetestet. 1 M NaCF₃SO₃ in TEG-DME (T/T) und 1 M NaClO₄ in TEGDME (C/T). 1 M NaCF₃SO₃ in TEGDME hat sich in den ersten Untersuchungen als der Elektrolyt ausgewiesen, mit dem die höchsten Entladekapazitäten sich erreichen lassen.



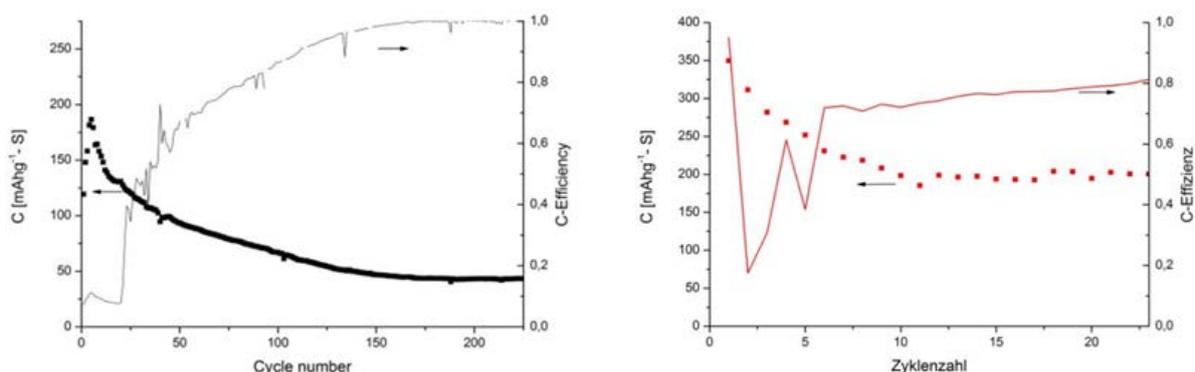
Elektrochemische Kapazität verschiedener kommerzieller Ruße und Aktivkohlen mit variierenden Schwefelgehalten und Elektrolyten.

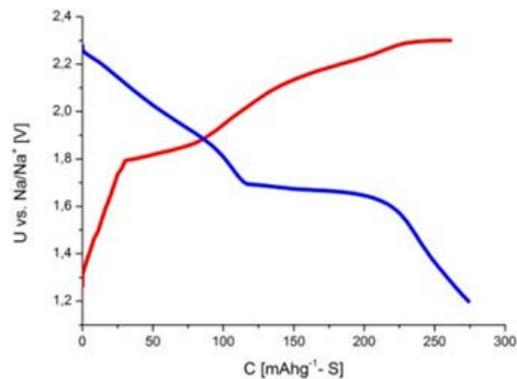
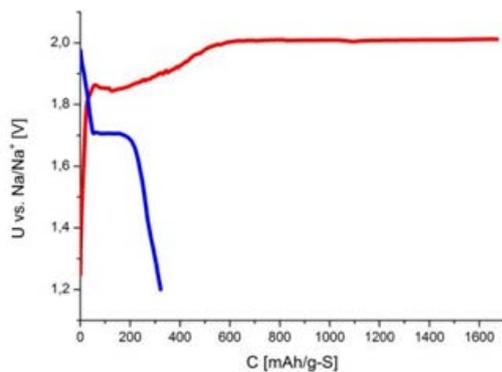
Kathoden aus Printex XE2-B wurden bis zu Dicken von 400 µm verarbeitet, wobei sich herausstellte, dass die Kathoden nur bis zu einer Dicke von 200 µm Kapazität aufweisen.

Kathode	Dicke [µm]	Kapazität [mAh/g-S] 2. Entladung
42 % S – XE2B	100	252
42 % S – XE2B	150	198
42 % S – XE2B	200	163
42 % S – XE2B	250	20

Da bei allen Elektrolyt/Kathoden-Kombinationen ein sehr starker Polysulfid-Shuttle gemessen wurde, wurden zudem Polysulfid-abweisende Separatoren untersucht. Diese Separatoren besitzen eine nicht-poröse Schicht von sodiiertem Nafion (sulfoniertes PTFE), um elektrisch negativ geladene Polysulfid-Anionen abzuweisen und nicht von der Kathode zur Anode zu lassen.

Es konnte gezeigt werden, dass eine 2 µm dicke Schicht von Nafion auf kommerziellen Standard-Polyolefin-Separatoren zu einer Limitierung des, jedoch nicht komplett verhinderten, Polysulfid-Shuttle führt. Mit einer Nafion-Schicht auf dem Separator lässt sich die thermodynamisch benötigte Spannungsgrenze der Schwefeloxidation erreichen, die Coulombefizienz steigt sowie die Ausnutzung an Schwefel.



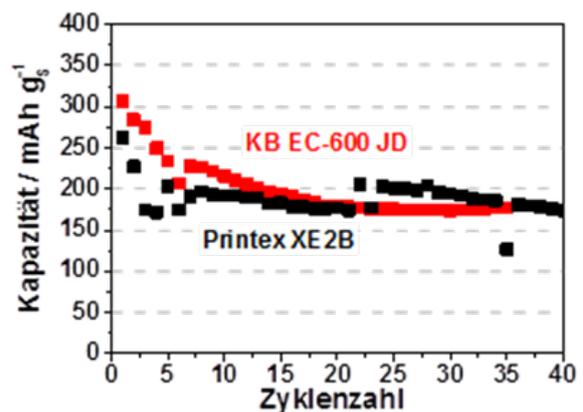
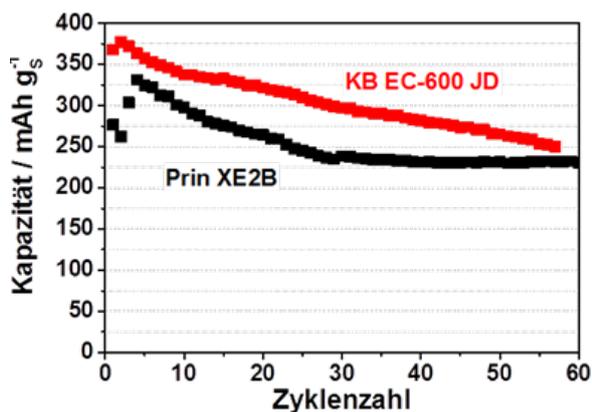


Elektrochemische Kapazität, Coulombeffizienz und Spannungsprofile (Laden + Entladen) von 42 % S + XE2B Kathoden mit Celgard 2500 (linke Spalte) und Nafion-beschichteten Celgard 2500 (rechte Spalte) Separatoren.

Im Verlaufe des Projekts wurde vom Partner aus AP 1.1.1 Ketjenblack EC-600 JD als Ruß vorgeschlagen, der im Rahmen von AP 2.1.1 zu freistehenden Schichten verarbeitet wurde. Dieser besitzt höhere spezifische Porenvolumen und -oberfläche als Printex XE2B.

	XE2B	KB EC-600JD	C65
Porenvolumen [cm ³ /g]	1,23	4	-
BET Oberfläche [m ² /g]	905	1400	65

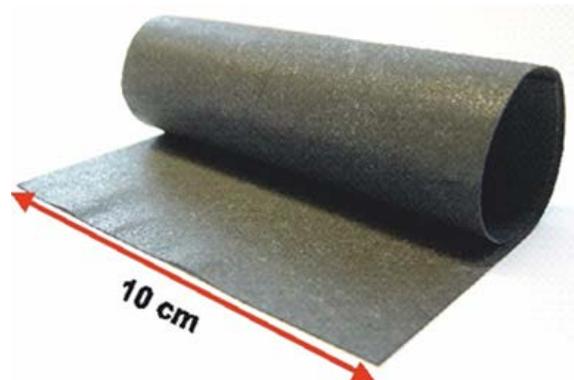
Ketjenblack EC-600 JD weist eine um mehr als 50 – 100 mAh/g-Schwefel höhere Ausnutzung auf. Dies kann vermutlich mit der höheren spezifischen nach BET errechneten Oberfläche begründet werden. Eine größere Oberfläche führt zu einer Verringerung der effektiven Stromstärke, die das Kathodenmaterial aufbringt und damit zu einer Verbesserung der Kinetik und einer höheren Kapazität, bevor die Spannung der Kathode unter das gesetzte Spannungslimit von in diesem Fall 1,2 Volt fällt.



Elektrochemische Kapazität von Printex XE2B und Ketjenblack EC-600 JD in einer Halbzelle mit metallischem Natrium und 1 M NaCF₃SO₃ TEGDME Elektrolyt. Verglichen sind zudem lösungsmittelhaltige (links) und –freie (rechts) Kathodenprozessierungsmethoden.

Ein direkter Vergleich zwischen lösungsmittelfreier und –haltiger (Schlickerverfahren) Herstellung von Elektroden zeigt, dass die erstgenannte zumindest mit diesen Kohlenstoffen und Schwefelgehalten und Elektrolyten zu besseren Ergebnissen (höhere Entladekapazitäten) führt als die Schlicker-Methode. Dies kann vermutlich damit begründet werden, dass der zur lösungsmittelfreien Methode verwendete Binder PTFE keine Poren des Kohlenstoffes blockieren kann, während SBR/CMC-Binder (Styrolbutadien rubber/Carboxymethylcellulose)

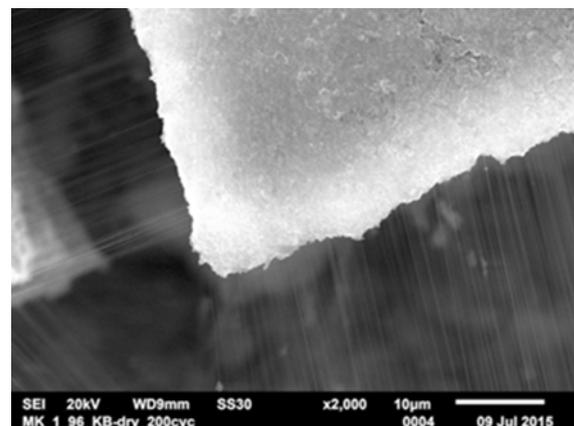
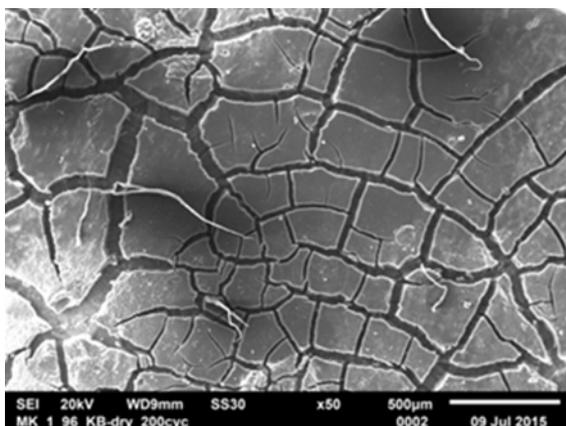
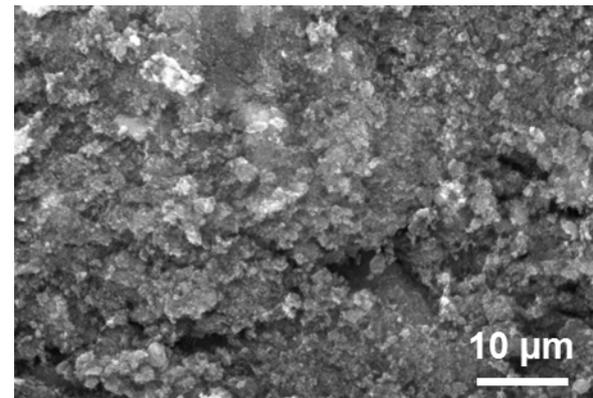
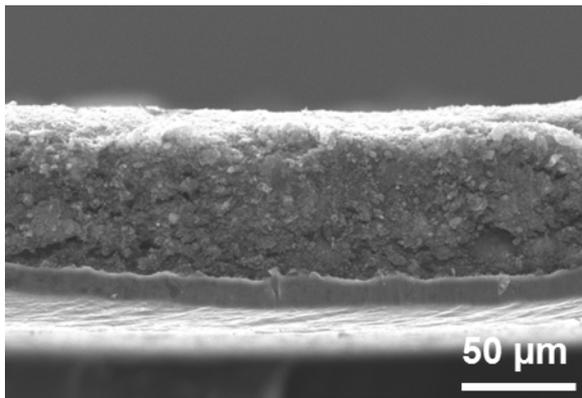
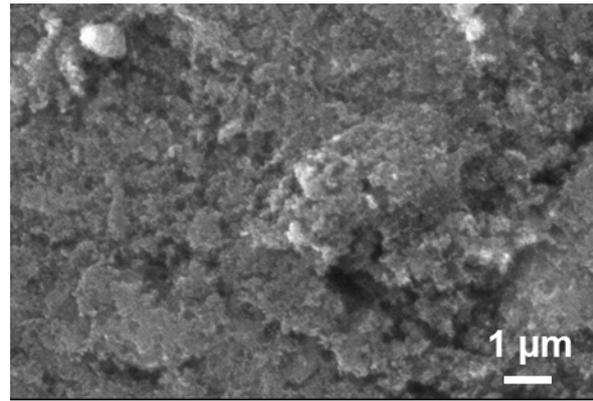
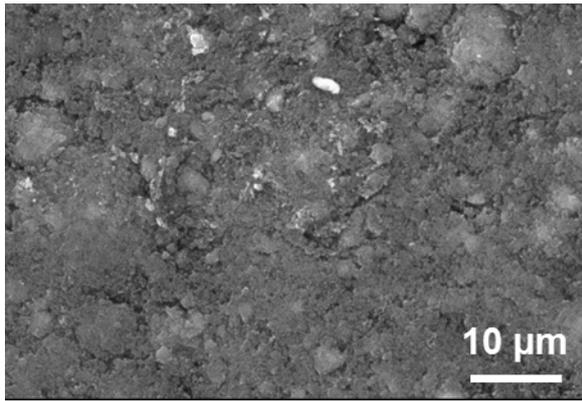
dies aus dem im Wasser dispergierten Zustand können. Eine Infiltration der Poren mit Binder führt zu einer Passivierung der Oberfläche des Kohlenstoffes, an der keine elektrochemische Reaktion mehr stattfinden kann, und somit steigt die effektive Stromstärke. Zudem kann Aktivmaterial inaktiviert werden, wenn es in TEGDME nichtlöslichem Binder umschlossen wird.



Vergleich lösungsmittelhaltige (links) und –freie (rechts) Elektrodenherstellung.

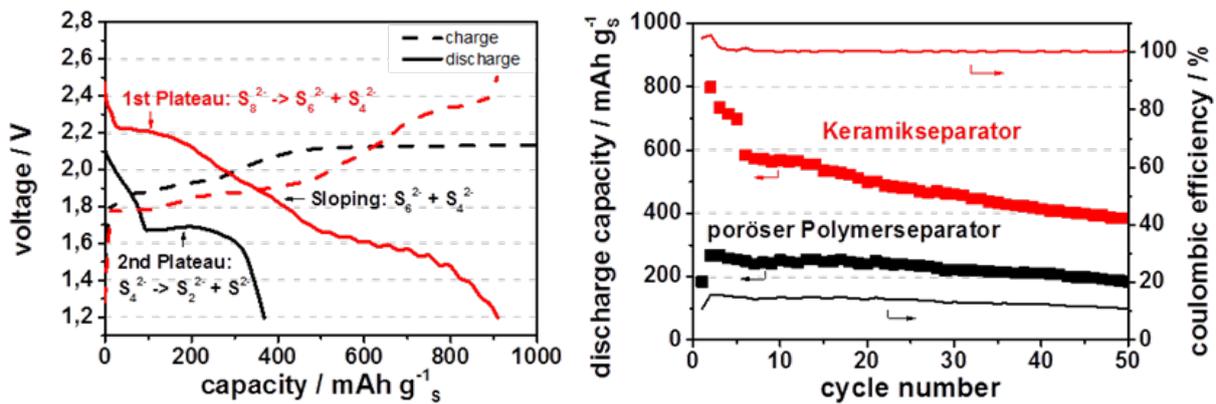
Ein potenzieller Nachteil der lösungsmittelfreien Prozessierung von Elektroden ist die Herstellung großer zusammenhängender Schichten. Der Meilenstein 2 in AP 2.1.1 war daher die Realisierung eines 200 x 200 mm² großen zusammenhängenden freistehenden Vlies. Dieser wurde erreicht, in dem eine 185 x 435 mm² große freistehende Elektrode hergestellt wurde.

REM-Aufnahmen von lösungsmittelfrei hergestellten Kathoden zeigen kompakte zusammenhängende Schichten, in der Draufsicht wie auch im Querschnitt. Besonders im Querschnitt ist bei genauer Betrachtung fibrillisiertes PTFE zu sehen, welches die Komposit-Agglomerate mechanisch verbindet. REM-Aufnahmen nach 200 Zyklen in einem TEGDME-basierten Elektrolyten demonstrieren, dass einzelne Stellen in den Elektroden, vermutlich aufgrund der zyklischen Volumenausdehnung des Aktivmaterials, Inseln ausbilden. Diese Inseln sind bei mechanischen Kratztests jedoch noch ausreichend an dem Stromableiter mechanisch gebunden. Bei genauerer Betrachtung wird ersichtlich, dass einzelne Inseln über lange, parallel ausgerichtete PTFE-Fibrillen miteinander mechanisch verbunden sind. Diese Fibrillen bilden sich vermutlich nicht während der Prozessierung der Kathoden sondern während dem Auseinanderdriften der Inseln aus. Es zeigt jedoch, dass Kathoden aus lösungsmittelfreier Herstellung auch bei starker Beanspruchung des Materials, mechanisch stabil bleiben und nicht pulverisieren.



REM-Aufnahmen von lösungsmittelfreier Kathode bestehend aus KB EC-600JD+Schwefel (1:1 Gemisch) und 3 % PTFE Draufsicht (obere Reihe), Querschnitt (mittlere Reihe) und nach 200 Zyklen in TEGDME basierten Elektrolyt Draufsicht (untere Reihe).

Eine große Erhöhung der Kathodenkapazität konnte mit dem Einbau von nicht-porösen keramischen Festionenleitern erzielt werden, wie sie im Rahmen von BaSta vom Projektpartner IKTS entwickelt wurden. Da diese Festionenleiter Natriumionen jedoch keine Polysulfide hindurchlassen, kann der Polysulfid-Shuttle komplett unterdrückt werden und die wahre Leistungsfähigkeit der Kathoden ohne ständige Entladereaktion an der Anode ermittelt werden. Daran wird bewiesen, dass Zellen aus diesen Kathoden komplett ladefähig sind, zwei Polysulfid-typische Spannungsplateaus ausbilden und anfänglich Entladekapazitäten von über 900 mAh/g Schwefel aufweisen.



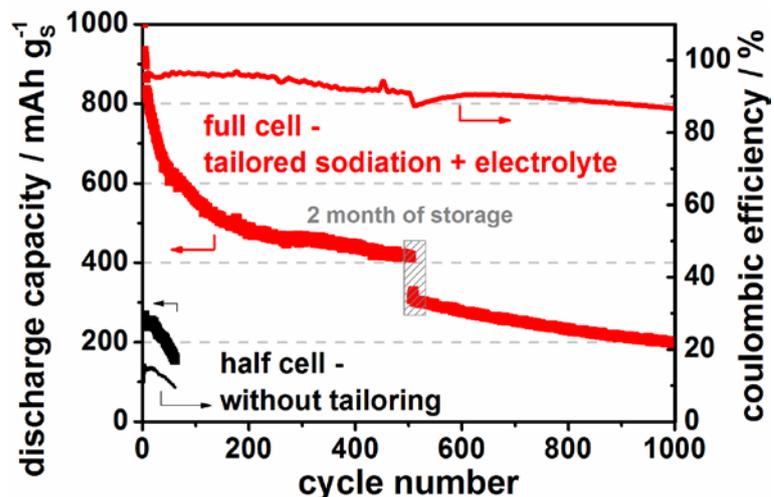
Spannungsprofile und Entladekapazität, aufgetragen über Zyklenzahl von Zellen mit keramischem Festelektrolyt (rote Kurven) und Celgard 2500 Separator (schwarze Kurven).

Davon ausgehend, dass diese Kathoden sehr leistungsfähig sind, wurde neben dem Keramik-Separator-Konzept ein Zelltyp mit alternativen Kohlenstoff-Anoden mit einer passivierenden SEI (solid electrolyte interphase), TEGDME-basierter Elektrolyt und standardporösem Separator entwickelt. Die SEI ist notwendig, da sie die Reduktion von Polysulfiden verhindert bzw. limitiert und somit erst den Einsatz eines Standard-Separators und TEGDME-basiertem Elektrolyten möglich macht.

Die Präsoziation und SEI-Formierung von Kohlenstoff-Anoden wurde in einem Karbonat-(Kohlensäureester)-haltigen Elektrolyten durchgeführt. Beim anschließenden Vollzellbau mit Schwefel-Kohlenstoff-Kathode und präsoziiertes Kohlenstoff-Anode wurde ein TEGDME-basierter Elektrolyten mit 1 M NaClO₄ und 0,2 M Na₂S/P₂S₅ Additiv, welches die Löslichkeit von kurzkettigen Polysulfiden im Elektrolyten erhöht, eingesetzt. Dabei konnte herausgestellt werden, dass in einer Vollzelle mit nichtmetallischer natriumhaltiger Anode Entladekapazitäten von über 1000 mAh g⁻¹-Schwefel möglich sind, welches einer Aktivmaterialausnutzung von über 60 % entspricht. Damit einhergehend konnte eine höhere Stabilität der Coulomb-Effizienz erreicht werden, welches auf eine höhere Reversibilität der Zellreaktion hinweist. Eine höhere Reversibilität kommt der Eigenschaft, die prinzipiell kommerzielle Batterien haben sollten, zugegen, eine möglichst hohe Nutzungsdauer zu besitzen. Speziell, wenn die Kapazität und Coulomb-Effizienz solch einer, im Rahmen von BaSta angepassten, Zellchemie mit einer vom Anfang des Projektes in der eine Zellchemie nahezu identischen mit der damaligen Literatur verglichen wird.

Entladekapazität und Coulomb-Effizienzen, aufgetragen über der Zyklenzahl

- von Zellen mit speziell angepasster SEI, Anode und Vollzell-Elektrolyt (rote Kurven) und
- einer Halbzelle mit metallischem Natrium und nicht angepassten Elektrolyten ähnlich zur Literatur Stand 2013 (schwarze Kurven).



5. Zusammenarbeit mit Dritten

Kohlenstoffmaterialien und deren Erkenntnisse vom Projektpartner TU Dresden aus AP 1.1.1 wurden zur Herstellung von Kathoden genutzt.

Kathoden aus AP 2.1.1 wurden für Demonstratorzellenbau des AP 2 zur Verfügung gestellt. Keramische Separatoren wurden vom Projektpartner aus AP 1 IKTS bezogen. Die in diesem AP erhaltenen Ergebnisse fließen direkt in die Arbeiten in AP 2.2 (Konfektionieren) und AP 2.3 (Kontaktierung).

Mit dem Partner TU BA Freiberg wurden intensive Röntgen- und elektronenspektroskopische Untersuchungen der Kathoden durchgeführt.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Die Kernkomponenten können zusammengefasst werden: Es wurde ein angepasstes Kohlenstoff-Schwefel-Komposit hergestellt, welches aus einem 1:1-Masseverhältnis zwischen Schwefel und Ketjenblack EC-6000JD besteht. Dieses besitzt ausreichend hohe Schwefelausnutzungen von 980 mAh/g Schwefel und Stabilitäten von 1000 Zyklen.

Dazu wurde ein passender Elektrolyt entdeckt und eingesetzt, da Kathode und Elektrolyt stark miteinander wechselwirken. Der Stand der Wissenschaft betrug zu Beginn des Projektes mit einem ähnlichen Elektrolyten auf TEGDME-Basis nur ein Drittel der Schwefelausnutzung bei maximal 50 Zyklen.

Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich nach Projektverwertungsplan in der Herstellung solcher Zellen zur stationären Energiespeicherung. Die Kathoden könnten auch für Lithium-Schwefel-Zellen in Betracht gezogen werden, da die Ausdehnung des Aktivmaterials bei Kontakt mit Lithiumionen noch geringer ausfällt als bei Reaktion mit Natrium.

Alternativ kann auch der hier entwickelte Elektrolyt in Lithium-Schwefel (bestehend aus den äquivalenten Lithiumsalzen) oder in Natrium-Ionen-Batterien eingesetzt werden.

Die hier betrachteten Ruße können aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit ebenso als Leitfähigkeitsadditive für Kathoden von Natrium-Ionen-Batterien eingesetzt werden. Diese leiden normalerweise auch unter einer schlechten elektrischen Leitfähigkeit und könnten somit in ihren Eigenschaften verbessert werden.

AP 2.1.2 Beschichtung von metallischen 3D-Stromkollektoren

(IFAM-DD, IKTS)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

Zur Herstellung von Batterieelektroden werden die Aktivmaterialien vorwiegend als Suspension bzw. Paste auf Stromkollektorfolien aufgetragen. Dazu werden die Komponenten, die im Wesentlichen aus dem Aktivmaterial, Leitadditiv, Binder und Lösemittel bestehen, vermischt und zu einer Suspension dispergiert [1]. Als Auftragsverfahren werden Rakeln, Rolle-zu-Rolle- oder Siebdruck-Technologien eingesetzt [2]. Weiterhin können Sprühverfahren wie das Nasspulversprühen eingesetzt werden [3, 4].

In [5] wird über die Abscheidung von CoO-Li₂O-Schichten über Electrostatic Spray Deposition (ESD) auf Ni-Schäume berichtet, wobei nur die Metallstege beschichtet, nicht aber der Porenraum gefüllt wird.

Zur Erreichung hoher Energiedichten der Na-S-Zelle wird eine hohe Beladung mit Aktivmaterial angestrebt, weshalb Suspensionstechnologien, welche eine vollständige Infiltration der 3D-Sromableiterstruktur ermöglichen, im Projekt zum Einsatz kommen sollten.

- [1] J. Kaiser, V. Wenzel, H. Nirschl, B. Bitsch, N. Willenbacher, M. Baunach, M. Schmitt, S. Jaiser, P. Scharfer, W. Schabel; Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen, Chemie Ingenieur Technik, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2014, 86, No. 5, 1–13
- [2] G.A. Nazri, G. Pistoia: Lithium-Ion Batteries – Science and Technology. Springer Verlag 2003
- [3] Schindler, J.; Hermann, M.; Weißgärber, T.; Kieback, B.; Schulte, K. et al.; Herstellung gradierter Folien mittels Naßpulversprühen, Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde 1999. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, pp. 730-735
- [4] Studnitzky, T.; Strauß, A.; Andersen, O.; Stephani, G.; Walther, G.; Quadbeck, P.; Trapp, J.; Kieback, B.; Suspensions- und Pastentechnologie zur Herstellung von PM-Werkstoffen und Bauteilen, Formgebung: Chancen der Pulvermetallurgie: Tagungsband Hagener Symposium, 25. und 26. November 2010, Hagen: Heimdall, 2010. (Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis 26), pp. 223-245
- [5] Y. Yu, C.-H. Chen, J.-L. Shui, S. Xie; Nickel-Foam-Supported Reticular CoO–Li₂O Composite Anode Materials for Lithium Ion Batteries, Angew. Chem., Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2005, Int. Ed. 2005, 44, 7085–7089

2. Aufgaben/Ziele

Ein erstes Ziel beim Aufbringen des Aktivmaterials auf 3D-Stromkollektoren (aus AP 1) besteht im Erreichen einer hohen Beladung, um den Porenraum möglichst vollständig zu füllen und eine maximale volumetrische Energiedichte zu erreichen.

Ein zweites Ziel ist, die optimale Morphologie der 3D-Stromkollektoren zu evaluieren, um eine optimale Anhaftung und homogene Verteilung des Aktivmaterials zu erreichen. Dazu sollten geeignete Beschichtungsverfahren getestet werden. Als Aktivmaterialien waren Na-basierte Legierungen aus AP 1.2.1 (TUD/L-IFW) sowie sodiiertes Hard Carbon (AP 1.1.1, TUD) vorgesehen. Während erstere wegen der hohen Reaktivität inert verarbeitet werden müssen, ist Hard Carbon an Luft sowie mit wässrigen Suspensionen verarbeitbar.

Folgende Zielstellungen wurden zu Beginn des Projektes definiert.

- Das Schaummaterial ist inert gegenüber dem Aktivmaterial.
- Die Zielbeladung von > 60 Vol% Aktivmaterial wird erreicht (Meilenstein M1).
- Das Schaummaterial kann mittels skalierbarer Technologien reproduzierbar infiltriert werden (Meilenstein M2).
- Es können Zielbeladungen variabel eingestellt werden.
- Der Kontakt zwischen Aktivmaterial und Schaumelektrode ist über den gesamten Querschnitt gegeben.
- Das Schaummaterial kann homogen infiltriert werden.

Folgende Meilensteine wurden gesetzt:

- M1 (18 Monate): erste 3D-Stromkollektoren mit volumetrischer Beladung an aktivem Material von > 60 %
- M2 (24 Monate): finale Spezifikation für Beschichtungstechnologie erstellt, Beginn Lieferung reproduzierbarer Proben an AP 2.2 bis AP 2.4

3. Arbeitsbeschreibung

Bereits unter AP 1.1.2 und AP 2.1.2 wurde erwähnt, dass zu Beginn des Projektvorhabens anhand von Literaturrecherchen abgeschätzt wurde, welche Wechselwirkungen zwischen den Aktivmaterialien und Schaumelektroden zu erwarten sind. Basierend auf diesen Recherchen wurden IN625-Schaummaterialien für die Infiltrationsversuche verwendet.

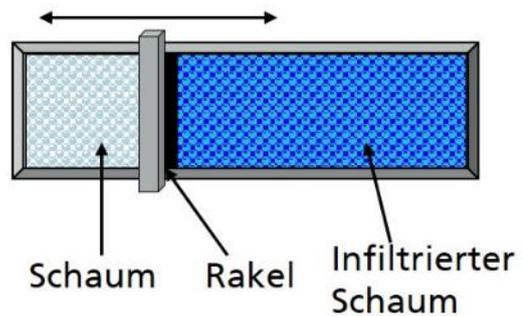
Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Aktivmaterialien verwendet. Für erste Untersuchungen zum Zellaufbau und Evaluierung der Flächenkapazitäten, sowie zum Entwickeln der Trenn- und Fügeuntersuchungen wurde Hard Carbon als Aktivmaterial verwendet, das von der TUD (AP 1.1.1) zur Verfügung gestellt wurde. In diesen Pasten waren die Bestandteile kommerziell erhältlich, und mit den entsprechenden Untersuchungen zur Abschät-

zung der Beladungen, zum Entwickeln der Beschichtungstechnologien konnte zu Beginn des Projektes begonnen werden. Die im Projektantrag angestrebten Na-basierten Legierungen der Zusammensetzung NaSbSn bzw. NaAlSiB aus AP 1.2.1 (IFW/TUD) waren erst im späteren Projektverlauf zugänglich.

Wasserbasierte Hard-Carbon-Pasten konnten mittels Rakeltechnologie oder Nasspulververfahren aufgebracht werden. Die Abbildung 1 gibt einen Überblick über beide Verfahren. Beim Rakelverfahren wird die Paste mittels einer Rakel gleichmäßig in das Schaum-Substrat eingedrückt. Die Fließfähigkeit der Paste hat demnach einen maßgeblichen Einfluss auf die Qualität der Infiltration. Die wasserbasierten Pasten wurden mehrfach aufgebracht. Zwischen den einzelnen Rakelschritten wurde das Schaumsubstrat getrocknet. Anhand des Wassergehaltes in der Paste und dem damit zu erwartenden Masseverlust beim Trocknen konnten die Zielbeladungen sehr gut eingestellt werden.

Beim Nasspulververfahren wird die Paste im Vorratsgefäß vorgehalten und mittels Druckluft in Form eines feinen Sprühnebels auf das Schaumsubstrat gebracht. Durch beidseitiges Beschichten und Anblasen des beschichteten Schaumsubstrates wird eine gleichmäßige Beschichtung erreicht. Auch bei diesem Verfahren ist die Fließfähigkeit der Paste entscheidend für die Beschichtungsqualität. Durch Zwischentrocknen und wiederholtes Beschichten ist die Einstellung der Zielbeladung möglich.

Prinzip Rakeltechnologie:



Prinzip Nasspulververfahren:

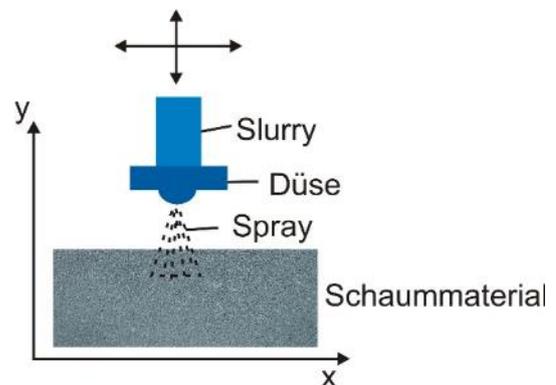


Abbildung 1: Prinzipskizzen zu Rakeltechnologie und Nasspulversprühen.

Wie im späteren Verlauf gezeigt wird, konnten die Na-basierten Legierungen nur unter Inertgasbedingungen verarbeitet werden. Eine entsprechende Beschichtung war mit der Rakeltechnologie möglich. Im Folgenden werden die beiden im Rahmen des Projektvorhabens evaluierten Aktivmaterialien vorgestellt.

Sodiiertes Hard Carbon als Aktivmaterial

Da die ternären / quaternären Legierungen der Zusammensetzung NaSbSn und NaAlSiB vom Projektpartner IFW/TUD (AP 1.2.1) im Rahmen des Projektes entwickelt werden sollten, wurden für die ersten Untersuchungen wasserbasierte Pasten der Zusammensetzung Hard Carbon, Leitadditiv und Binder (Styrolbutadien-Rubber, SBR) verwendet. Diese Pasten wurden durch die Projektpartner TUD und IWS zur Verfügung gestellt. Bei den Pasten (bezogen auf die Einwaagen ohne Wasser) wurden folgende Variablen gesetzt:

- Anteil Hard Carbon zwischen 80 M% und 93,5 M%.
- Variation Leitadditiv zwischen 5 M% Ruß bzw. Carbon Nanotubes oder 15 M% Carbon Nanotubes
- Anteil Binder (Styrolbutadien-Rubber, SBR) bei 1,5 M% bzw. 5 M%.

Für die Infiltrationsversuche wurden IN625-Schaumblätter der Qualität 450 µm (Porenräume) mit einer Dicke von 900 µm (nach dem Infiltrieren und Kalandrieren) verwendet, von denen nach dem Trocknungsprozess durch Ausstanzen von Schaumscheiben (Durchmesser 10 mm) herausgetrennt wurden. Diese Schaumscheiben wurden für den Aufbau von Referenzzellen (durchgeführt am IWS) verwendet. Das Aktivmaterial wurde dafür sodiiert und als Halbzelle im Swagelogk-Design hinsichtlich Kapazität und Zyklenstabilität evaluiert. In Abbildung 2 sind Schaumscheiben (Durchmesser 10 mm, Dicke 900 µm) nach dem Beschichten mit Hard-Carbon-Pasten dargestellt. Zunächst wurden verschiedene Zielbeladungen eingestellt: 10 M%, 25 M%, 40 M% und 50 M% (bezogen auf gesamte Paste). Diese Schaumscheiben wurden in Halbzellen integriert, sodiiert und die Flächenkapazitäten sowie die Zyklenbeständigkeit bestimmt. Ziel dieser Messungen war eine Abschätzung der optimalen Beladung in Abhängigkeit von der Pastenzusammensetzung.

Schaumscheiben, beschichtet mittels
Rakeltechnologie



Schaumscheibe, beschichtet mittels
Nasspulververfahren



Abbildung 2: In625 Schaumscheiben (Durchmesser 10 mm, Dicke 900 µm) nach Infiltration mit Hard Carbon mittels Rakeltechnik (links) bzw. Nasspulversprühen (rechts).

Im Projekt wurde ein Meilenstein M1 bezüglich erreichbarer Beladung mit Aktivmaterial definiert. Demzufolge sollten mehr als 60 Vol% Aktivmaterial in den Schaum infiltriert werden. Die volumetrische Beladung kann mittels Gravimetrie und die Homogenität anhand optischer Auswertungen am Querschliff bestimmt werden.

Bestimmung des gravimetrischen Volumenanteils:

- (1) Auswiegen der unbeschichteten Schaumsubstrate $\rightarrow m_0$
- (2) Bestimmung des Massezuwachses $\rightarrow \Delta m$
- (3) Berechnen der Beladung M% über folgende Gleichung:

$$M\%(Paste) = \frac{\Delta m}{\Delta m + m_0} \cdot 100$$

Je nach Pastenzusammensetzung (siehe Tabelle 1) ergaben sich daraus die Massenanteile und damit Beladungen an Aktivmaterial (Hard Carbon). Für die Berechnung der jeweiligen

Volumenanteile wurden die entsprechenden Dichten der Materialien verwendet und gemäß der folgenden Gleichung aus den Masseanteilen ermittelt:

$$V_1 = \frac{M_1 \cdot \rho_2}{M_1 \cdot \rho_2 + M_2 \cdot \rho_1}$$

Die jeweiligen Dichten laut Literatur sind: IN625 (8,4 g/cm³), Hard Carbon (1,5 g/cm³), Leitadditiv Ruß (1,86 g/cm³), Leitadditiv Nanotubes (1,4 g/cm³), Binder (0,97 g/cm³), Paste inklusive aller Anteile (1,4 bis 1,5 g/cm³).

Abschätzungen zu Beladungen gemäß Meilenstein M1:

Fazit aus „Volumenanteil – gravimetrisch“:

Je nach Pastenzusammensetzung und damit einhergehender Dichte bzw. Gewichtsanteil an Hard Carbon waren für ein Erreichen der Mindestbeladung von 60 Vol% Aktivmaterial etwa 25 M% Zielbeladung bezogen auf gesamte Paste notwendig. Dieser Wert wurde erreicht. Zur Evaluierung wurden verschiedene Zielbeladungen eingestellt, da auch ein Mindestporenvolumen für die Benetzung mit Elektrolyt gewährleistet sein muss, um eine optimale Kapazität erreichen zu können. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die gravimetrische Beladung keine Aussage bezüglich Verteilung im Schaummaterial zulässt und dies nur anhand von metallografischen Untersuchungen am Querschliff möglich ist.

Es galt anhand der Messungen an Halbzellen und den Ergebnissen aus den Beschichtungsuntersuchungen einen geeigneten Beladungswert zu finden. Die höchsten Flächenkapazitäten wurden demnach bei mittleren Beladungen zwischen 20 M% und 25 M% (bezogen auf gesamte Paste im trockenen Zustand) erreicht, was bei einer Verwendung von Pastenzusammensetzung „Charge 6“ (s. u.) einem Volumenanteil an Hard Carbon von etwa 53 Vol% bis 63 Vol% entspricht. Der Zusatz von 15 M% Carbon Nanotubes anstelle von Ruß als Leitadditiv in der Paste hatte einen positiven Effekt auf die ermittelte Flächenkapazität. Damit verringerte sich der Anteil an Hard Carbon auf 80 M%. Außerdem ließen sich die Pasten mit einem Binderanteil von 5 M% am besten verarbeiten. Geringere Binderanteile führten zu schlechtem Fließverhalten und ungleichmäßigen Beschichtungsergebnissen. Dazu wurde die Zusammensetzung der Suspension hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften optimiert. Für die Pastenaufbereitung wurde ein Speedmixer eingesetzt, der mit einer Drehzahl von 2500 U/min in 30 s eine sehr homogene und agglomeratfreie Suspension erzeugt, die mit Rührwerken so nicht herstellbar sind.

Zielführend erwies sich auch die Befeuchtung des Stromableitermaterials in einem wässrigen Sprühnebel vor der Beschichtung. Dabei zeigte sich eine wesentlich bessere Benetzung der metallischen 3D-Struktur mit der aufgetragenen Suspension.

Im Ergebnis der Entwicklungsarbeiten wurde folgende Suspensionszusammensetzung (Charge 6) für die Beschichtungen zum Aufbau von Demonstratorzellen verwendet:

Komponente	Funktion	Anteil mit Wasser [M%]	Anteil ohne Wasser [M%/Vol%]
Hard Carbon	Aktivmaterial	36,4	80/75,9
CNT (Carbon Nanotubes)	Leitfähigkeitszusatz	6,8	15/15,2
15 %ige wässrige SBR-Lösung (Styrene-Butadiene Rubber)	Binder	2,3	5/8,9
Wasser	Lösemittel	54,5	0

Während des Projekts wurde neben der Rakeltechnik auch das Nasspulversprühen als alternatives Beschichtungsverfahren untersucht. Vor allem bei den Pasten mit geringerem Hard Carbon-Anteil und entsprechend höheren Leitadditiv-Anteilen kam es zu ungleichmäßigen Beschichtungsergebnissen durch die Notwendigkeit der Wasserzugabe zur Verringerung der Viskosität und damit Verbesserung der Sprühbarkeit, allerdings auch zu einer Verringerung der Beladung mit Hard Carbon aufgrund des höheren Wasseranteils. Daher wurde für die Lieferung von beschichteten 3D-Elektroden für den Aufbau von Demonstratorzellen auf die Rakeltechnik zurückgegriffen.

Die infiltrierten Schaumproben wurden nach dem Kalandrieren und Trocknen im Querschliff mittels Lichtmikroskopie untersucht. Zusätzlich wurden an ausgewählten Proben die Porenräume mittels Hg-Porosimetrie quantifiziert, um die Gewährleistung der Benetzung mit Elektrolyt abzuschätzen.

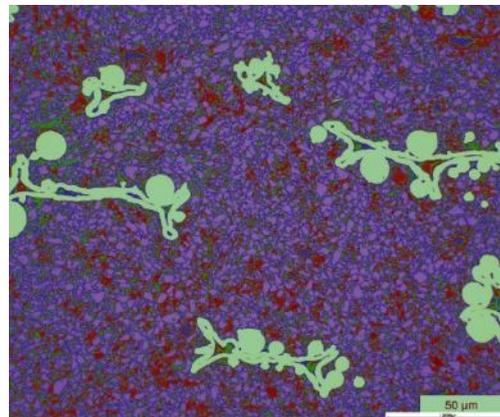
In Abbildung 4 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von mit Hard Carbon mittels Rakeltechnik beschichtete Schäume gezeigt. Der Querschliff zeigt eine homogene Verteilung des Aktivmaterials und eine allseitig gute Anbindung an den metallischen Ableiter. Deutlich zu erkennen sind die Schaumstrukturen (hell) mit den charakteristischen Hohlstegen sowie der Hard-Carbon-Anteil im Aktivmaterial (Partikel).

Sowohl Leitadditiv als auch Binder konnten mit dieser Methode nicht vom Einbettmittel (Epoxidharz) unterschieden werden. Auch mittels Rasterelektronenmikroskopie konnten aufgrund des nicht ausreichenden Elementkontrastes keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen konnten für die Bestimmung der Volumenanteile des Hard Carbons und metallischen Stege der 3D-Struktur der Stromableiter herangezogen werden. Dabei konnten die Kontraste von Hard Carbon und Schaumanteilen sehr gut unterschieden werden. Fehlerbehaftet waren die Porenräume (gefüllt mit Epoxidharz), Binder und Leitadditiv. Diese Anteile sind in allen Auswertungen als „Porenraum“ aufgrund des geringen Kontrastes erfasst worden.



Mikroskopische Aufnahme einer Probe der Serie „Rakel 1“ mit 39 M% gravimetrische Beladung (35 M% Hard Carbon)



Unterscheidung der Phasenanteile zur Bestimmung der Vol%. Der Hard-Carbon-Anteil ist blau (61 Vol%), Poren + Binder + Leitadditiv sind rot und Schaumstege grün (11 Vol%).

Abbildung 4: Mikroskopische Aufnahme einer infiltrierten Schaumscheibe und Bestimmung von Volumenanteilen der Pastenbestandteile.

Neben der optischen Analyse an eingebetteten Schaumproben wurden Schaumscheiben mit Hg-Porosimetrie untersucht. Dabei konnten die Porenräume sehr gut hinsichtlich Größe und Häufigkeit quantifiziert werden. Untersucht wurden IN625-Schäume vor und nach dem Pressen (1600 bzw. 900 µm Dicke), sowie infiltrierte IN625-Schäume mit der Dicke 900 µm. Die großen Poren (450 µm), die in nicht bearbeiteten Schaumblättern vorhanden waren, sind in den gepressten Proben nicht mehr nachzuweisen. Nach dem Pressen hatten die Porenräume

me eine mittlere Größe von etwa 150 μm . Dies entspricht gleichzeitig dem mittleren Abstand zwischen den stromleitenden Schaumstegen. Nach dem Infiltrieren und Füllen der Porenräume ergab sich demnach ein mittlerer Abstand zwischen Aktivmaterial und Schaumsteg von maximal etwa 70 - 80 μm (Radius der Porenräume). Durch das Infiltrieren ergaben sich Porenräume im Aktivmaterial von etwa 2 - 3 μm , die mit Elektrolyt gefüllt werden können. Außerdem waren Porenräume von < 1 μm vorhanden. Beide Porenräume können mit dem Elektrolyten gefüllt werden. Demnach waren nach dem Infiltrierschritt keine blockierten Porenräume zu erwarten.

In Abbildung 5 sind Auswertungen an verschiedenen Schaumscheiben dargestellt.

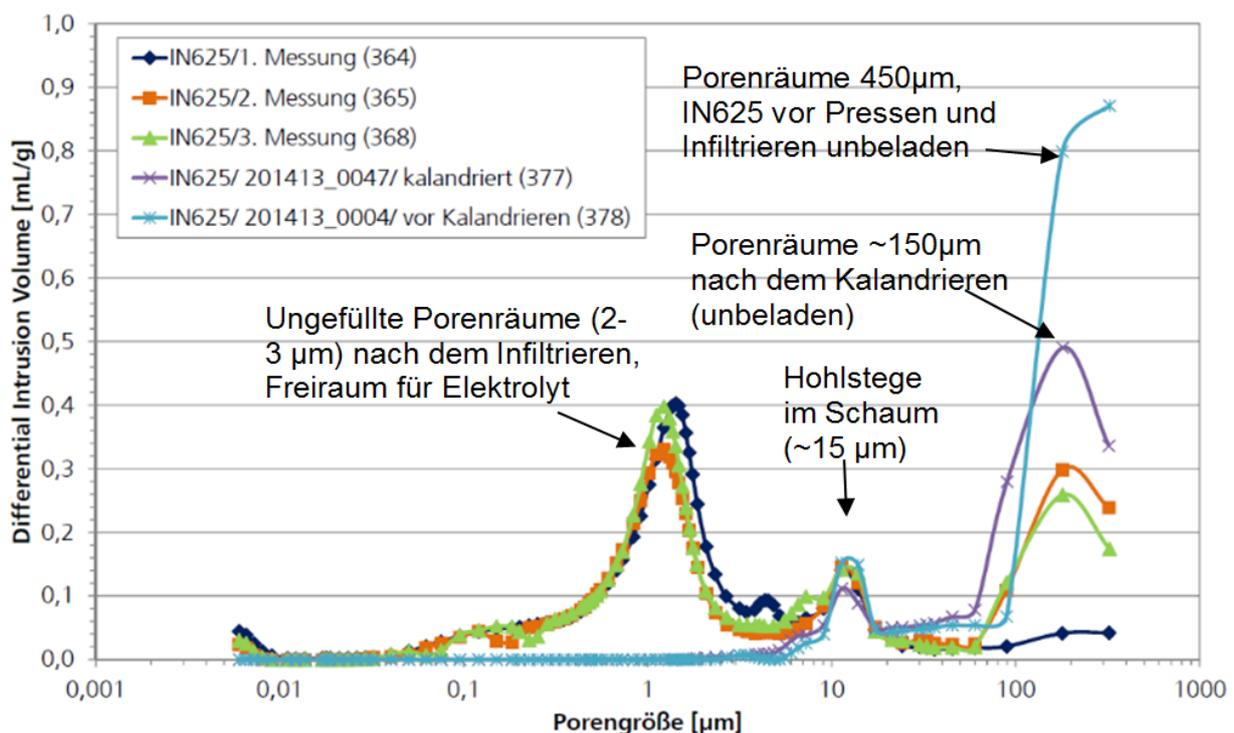


Abbildung 5: Ergebnisse der Hg-Porosimetrie an verschiedenen Schaumproben.

Anhand der Hg-Porosimetrie konnte folgendes Fazit gezogen werden.

- Das Kalandrieren der Schaumproben auf 900 μm reduzierte die Porenräume und damit den mittleren Abstand der elektrisch leitenden Schaumstege zum Aktivmaterial auf etwa 70 - 80 μm .
- Durch das Infiltrieren mit Aktivmaterial ergaben sich Porenräume, die gut mit Elektrolyt gefüllt werden können. Eine Blockade einzelner Bereiche war nicht zu erwarten.
- Die Hohlstege im Schaummaterial blieben erhalten. Das Schaummaterial wurde demnach durch das Verdichten nicht zerstört.

An den mit Hard Carbon infiltrierten Schaumscheiben wurde durch den Projektpartner IWS eine ca. vierfach höhere Flächenkapazität gegenüber konventionellen Folienstromableitern ermittelt.

Prinzipiell waren zwei Designs für den Aufbau von Demonstratorzellen realisierbar. Beim Aufbau im Knopfzellen-Design waren Schaumscheiben stapelbar, jeweils getrennt durch keramische Separatoren, wobei sich durch die paarweise Anordnung eine Modulbauweise ergab. Die Schaumscheiben hatten den Vorteil, dass sie gleichzeitig die Keramikseparatoren durch das direkte Aufliegen mechanisch stabilisieren. Eine weitere Designmöglichkeit war die Pouchzelle, bei der die Schaumelektroden in Form von Blättern verbaut wurden. Auch in dieser Anordnung waren die Schaumblätter stapelbar, jeweils getrennt durch kommerziell erhältliches Celgard als Separatormaterial.

Für den Aufbau von Demonstratorzellen wurden IN625-Schaumblätter mit Hard-Carbon-Paste der Zusammensetzung „Charge 6“ mittels Rakeltechnik beschichtet. Zielbeladungen waren 20 bis 25 M% (bezogen auf gesamte Paste), da mit dieser Beladung die höchsten Kapazitäten ermittelt wurden. Weil die Schaumblätter gestapelt und mit einer zwischenliegenden Ableiterfahne versehen werden sollten, musste ein Streifen unbeschichtet bleiben. Dieser Streifen musste für die Kontaktierung verpresst und mittels LASER-Verfahren (IWS) zur Ableiterfahne kontaktiert werden. Hard-Carbon-Material hätte dieses Kontaktieren erheblich erschwert.

Für die Beschichtungen wurden Schaumblätter mit den Maßen 55 x 90 mm² verwendet. Mittels 10 mm breiten Klebestreifen wurde ein unbeschichteter Bereich entlang der kurzen Kante eingestellt (siehe Abbildung 6).



Abbildung 6: Unbeschichtete Schaumblätter maskiert (links) sowie beschichtete Schaumproben (rechts) zum Aufbau von Demonstratorzellen im Pouch-Design.

Die beschichtete Fläche wies Beladungen von 22 bis 28 M% (Mittelwert 24,5 M%), bezogen auf gesamte Paste nach dem Trocknen, auf. Durch den Hard-Carbon-Anteil von 80 M% in der Paste ergaben sich entsprechend Hard-Carbon-Beladungen zwischen 18 und 23 M% (Mittelwert 20 M%).

Bezüglich der Beschichtung mit Hard Carbon als Aktivmaterial waren demnach die Schlussfolgerungen zu ziehen:

- Die Beschichtung war mittels Rakeltechnik oder Nasspulversprühen möglich. Homogene Beschichtungsergebnisse wurden unabhängig von der Pastenzusammensetzung mittels Rakeln erreicht. Beim Nasspulversprühen waren hohe Anteile an Leitadditiv und niedrige Anteile an Binder nachteilig und führten zu ungleichmäßigen Beschichtungsergebnissen.
- Das Rakelverfahren war skalierbar für das Beschichten größerer Blätter zum Aufbau von Demonstratorzellen.
- Die wasserbasierten Pasten ließen sich gut verarbeiten. Durch mehrmaliges Rakeln und kurzes Zwischentrocknen konnten Zielbeladungen reproduzierbar eingestellt werden.
- Anhand der Messungen an Zellen im Swagelock-Design wurden die Zielbeladungen im Bereich 25 M% (bezogen auf gesamte Paste) festgelegt und entsprechend für den Aufbau von Demonstratorzellen im Hard-Case- bzw. Pouch-Design verwendet.
- Carbon Nanotubes als Leitadditiv führten zu besserer Performance.
- Die Porenräume, die infiltriert werden konnten, waren, bedingt durch das Pressen der Schaumblätter, 150 µm groß, was einem mittleren Abstand von Aktivmaterial und Schaumsteg von maximal 70 bis 80 µm entsprach.
- Die Porenräume, die nach dem Beschichten und Verpressen für den Elektrolyten zugänglich waren, hatten eine Größe von 2 bis 3 µm sowie < 1 µm.

Legierungen der Zusammensetzung NaSbSn und NaAlSiB als Aktivmaterial

Die durch den Projektpartner Leibnitz IFW entwickelten Legierungen der Zusammensetzungen NaAlSiB und NaSbSn wurden am IFAM-DD auf IN625 beschichtet. Beide Legierungen

waren luftempfindlich, bedingt durch die hohe Oxidationsneigung von Na. Daher wurden alle Beschichtungsversuche unter Schutzgas (Argon) durchgeführt.

Das NaAlSiB wurde über Hochenergiemahlen hergestellt.

Die Legierung NaSbSn wurde schmelzmetallurgisch eingestellt und anschließend gemahlen. Es galt, geeignete Beschichtungsverfahren zu finden, mit denen die gewünschten Beladungen in entsprechender Homogenität erreicht werden konnten. Dazu wurden zunächst Binder- und Leitadditivanteile zugesetzt. Nach Untersuchungen an Halbzellen am IFW wurde die Zusammensetzung der Pulvermischung wie folgt festgelegt:

- 80 M% NaSbSn bzw. NaAlSiB
- 10 M% Binder (PVDF)
- 10 M% Leitadditiv, Zunächst wurde Ruß verwendet, aufgrund der Ergebnisse an Hard-Carbon-Pasten wurde Ruß ersetzt und 10 M% Carbon Nanotubes verwendet.

Diese trockene Pulvermischung wurde durch Einprägen in die IN625-Schaumscheiben (Durchmesser 10 mm) infiltriert. Nach dem Pressen auf 900 µm Dicke war jedoch die Haftung der Pulvermischung nicht ausreichend, und das infiltrierte Material rieselte aus den Schaumscheiben. Es galt daher, eine geeignete Pastenzusammensetzung zu finden, um die Na-basierten Legierungen nebst Leitadditiv und Binder homogen und dauerhaft im Schaum zu verteilen. Als Lösemittel wurden Isooktan bzw. NMP (N-Methylpyrrolidon), welches bereits im Zusammenhang mit Batterien zum Einsatz kommt, verwendet. Isooktan hatte den Vorteil, dass es sich leicht durch Verdampfen in der Handschuhbox entfernen ließ. Außerdem konnten homogene Pasten hergestellt werden. Mittels NMP-Zusatz kam es zu Agglomeratbildung in der Paste. Ein Auftragen der Paste war jedoch weiterhin möglich. Zum Abtrennen des NMP war im Vergleich zu Isooktan eine wesentlich längere Trocknungsdauer notwendig.

Es sollten verschiedene Beladungen eingestellt werden, um die erreichten Flächenkapazitäten entsprechend zu evaluieren. Pro Probennummer wurden vier IN625 Schaumscheiben (Durchmesser 10 mm) beschichtet. Die Paste wurde mittels Spatel in die Schaumscheiben durch beidseitiges Auftragen eingepreßt. Die infiltrierte Schaumscheiben wurden anschließend gepresst (900 µm), getrocknet und luftdicht verpackt bzw. unter Schutzgas gelagert. Die erreichten bzw. eingestellten Gewichtsbeladungen und die daraus resultierenden Gewichts- bzw. Volumenanteile der Na-basierten Legierungen lagen zwischen 25 und 70 Vol%. Für die Berechnung der Volumenanteile wurden mittlere Dichten von 2,1 g/cm³ (NaAlSiB) und 6,5 g/cm³ (NaSbSn) angenommen.

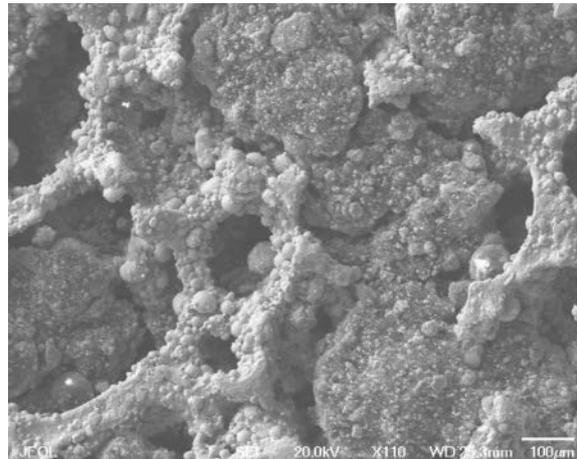
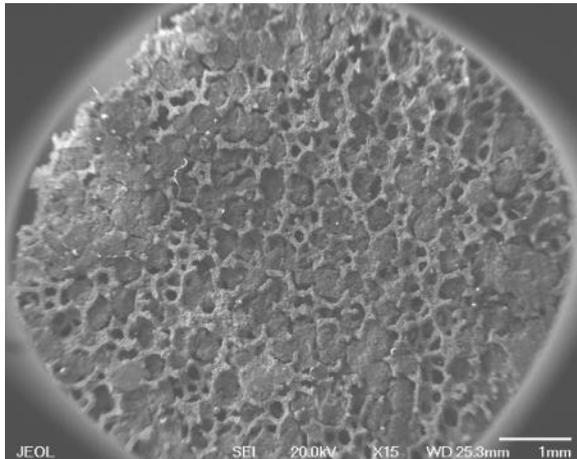
In den Messungen der Flächenkapazitäten an NaAlSiB- und NaSbSn-Zusammensetzungen wurden am Leibniz IFW für die quaternäre Legierung deutlich geringere Werte bestimmt. Die Optimierung der Pastenherstellung und die Beschichtung von IN625-Schaumscheiben erfolgten daher nur für NaSbSn.

Die so beschichteten Scheiben wurden mittels mikroskopischer Aufnahmen hinsichtlich Anbindung des Aktivmaterials an die Schaumstruktur, Homogenität und Verteilung über die Tiefe untersucht. Es ergab sich das in Abbildung 7 gezeigte Bild.

Um einen Eindruck bzgl. der Tiefenverteilung zu erhalten, waren metallographische Schliffbilder von Interesse. Aufgrund der Reaktivität der Na-basierten Legierungen konnte kein geeignetes Einbettmittel gefunden werden. Während des Präparierens wurde entweder das Aktivmaterial durch das Einbettmittel aus den Schaumscheiben geschwemmt, oder es kam während des Aushärtens zu Bläschenbildung. Für Übersichtsbilder ohne metallographische Bearbeitung wurde daher eine Schaumscheibe mittig geteilt und über die Tiefe mittels REM/EDX analysiert. Die Schaumstege wurden durch das Trennen angeschnitten. Diese Bereiche erschienen mit hellem Kontrast in den entsprechenden Aufnahmen. Das Aktivmaterial erschien dunkler mit einzelnen helleren Einlagerungen. Das ist in Abbildung 8 beispielhaft gezeigt. Untersucht wurde eine Probe nach dem Beschichten mit NaSbSn (Beladung ca. 27 M% NaSbSn-Anteil) unter Verwendung einer Mischung aus Isooktan und NMP im Verhältnis 1:1.

NaAlSiB

Beladung ca. 10 M%, Isooktan



Beladung ca. 25 M%, NMP

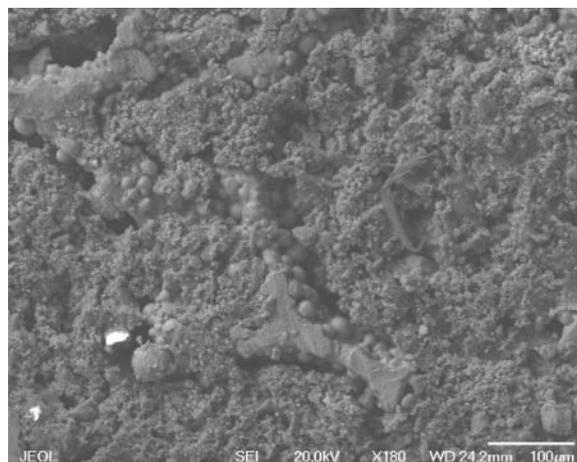
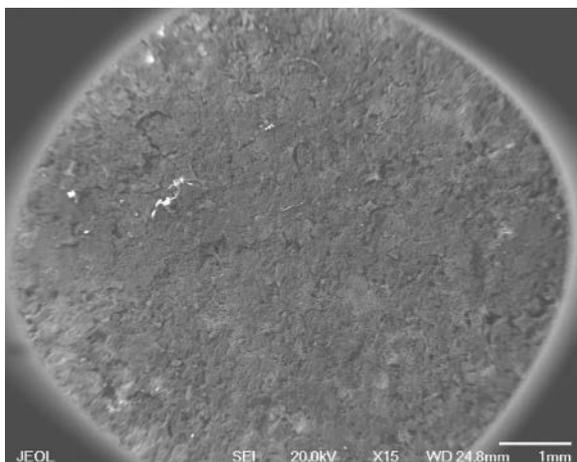
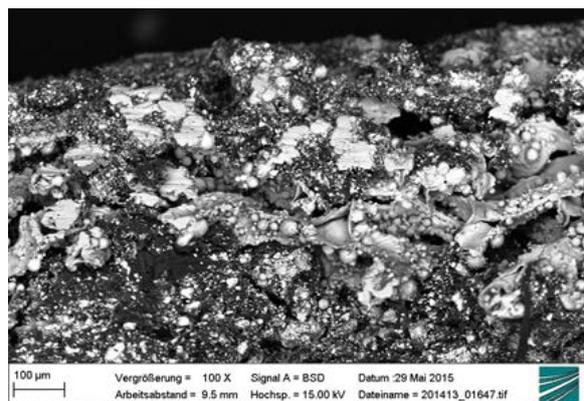


Abbildung 7: Beschichtete IN625-Schaumscheiben in der Draufsicht (REM-Aufnahmen).

Abbildung 8:

Mit NaSbSn beschichtete IN625-Schaumscheibe im Querschnitt (REM-Aufnahme).



Bezüglich Infiltration mit Na-basierten Legierungen wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Alle Arbeiten mussten unter Schutzgas erfolgen.
- Es konnten Pulvermischungen aus Na-basierten Legierungen, Leitadditiv und Binder hergestellt werden.
- Das Beschichten erfolgte mittels Pastentechnologie durch Zugabe von Isooktan, NMP oder einer Mischung aus beiden Lösemitteln.

- Es konnten verschiedene Beladungen eingestellt werden. Durch mehrmaliges Auftragen waren auch Beladungen von mehr als 40 M% möglich.
- Der Zusatz von Isooktan resultierte in Pasten, die leicht und homogen aufgetragen werden konnten. Das Isooktan konnte durch Verdampfen (Dampfdruck im Vakuum reicht aus) unter Schutzgas entfernt werden. Nach dem Trocknen zeigte sich in den Mikroskopaufnahmen eine Spaltbildung zwischen Aktiv- und Stegmaterial.
- Der Zusatz von NMP führte zu Agglomeration in der Paste. Ein Beschichten war dennoch möglich. Das Verdampfen benötigte längere Zeit (etwa dreifach länger als Isooktan). Es kam zu keiner Spaltbildung zwischen Aktiv- und Stegmaterial.
- Eine Mischung aus Isooktan und NMP führte zu keiner Verbesserung hinsichtlich Verhindern der Agglomeratbildung.
- Die Paste konnte über die gesamte Schaumtiefe verteilt werden.

4. Ergebnisse

Durch Suspensions- und Technologieoptimierung konnten die 3D-Elektroden homogen mit Aktivmaterial mittels Rakeltechnik beschichtet werden. Es zeigte sich, dass auch das Innere der dreidimensionalen metallischen Struktur vollständig infiltriert wurde, was mit der Nasspulversprühtechnik nicht in dem Maße erreicht werden konnte.

Das Aktivmaterial auf Hard-Carbon-Basis lässt sich unter normalen Umgebungsbedingungen und in wässrigen Suspensionen gut verarbeiten. Die Rakeltechnologie oder ein Rolle-zu-Rolle-Verfahren wären großtechnisch effektiv umsetzbar.

Die Na-basierten Legierungen sind an Luft sehr reaktiv und müssen unter inerten Bedingungen (Argonatmosphäre) und unter Verwendung organischer Lösungsmittel verarbeitet werden. Dabei wurde mit NMP die besten Ergebnisse hinsichtlich Homogenität erzielt. Eine Rakeltechnologie unter inerter Atmosphäre wäre anwendbar, erfordert aber großtechnisch erheblichen Aufwand.

Insgesamt wurden mit Beschichtungen auf Basis von sodiiertem Hard Carbon die besten Beschichtungen hinsichtlich Homogenität, Beladung und Verarbeitbarkeit erzielt.

Damit wurden die geplanten Meilensteine erreicht:

- M1 (18 Monate) 3D-Stromkollektoren mit volumetrischer Beladung an aktivem Material > 60 %:

Die Beladung der 3D-Stromkollektoren mit sodiiertem Hard Carbon (Aktivmaterial) erfolgte als Suspension mit Binder und Leitfähigkeits-Additiv. Dabei wurde eine volumetrische Beladung von 73 % Aktivmaterial (Hard Carbon) bezogen auf das Elektrodenmaterial erreicht.

- M2 (24 Monate) finale Beschichtungstechnologie festgelegt und Beginn Lieferung reproduzierbarer Proben an AP 2.2 und AP 2.4:

Durch Suspensions- und Technologieoptimierung konnten die 3D-Elektroden homogen mit Aktivmaterial mittels Rakeltechnik reproduzierbar beschichtet werden. Es zeigte sich, dass auch das Innere der dreidimensionalen metallischen Struktur vollständig infiltriert wurde.

Damit konnten Proben für Konfektionierung (AP 2.2) und Verpackung (AP 2.4) gefertigt und geliefert werden.

5. Zusammenarbeit mit Dritten/Vernetzung

Zum Start des AP 2.1.2 hat das IKTS notwendige Spezifikationen der Rohstoffe, Bandbreite der Aufbereitungsmethoden sowie Beispiele der Zusammensetzung möglicher Beschichtungsschlicker zusammengestellt und mit dem IFAM-DD abgestimmt.

Die 3D-Stromkollektoren auf Basis von IN625-Schäumen, die mittels Rakeltechnik mit Hard Carbon infiltriert wurden, wurden vom IFAM-DD an das IWS für den Aufbau einer Referenzzelle übergeben (AP 2.1).

Des Weiteren wurden die Schaumelektrodenmaterialien an das IKTS (Hg-Porosimetrie zur Porengrößenbestimmung) und mit Na-basierten Legierungen, wie NaSbSn infiltrierte 3D-Elektroden, an das Leibniz IFW und TUD für REM/EDX-Analysen, elektrochemische sowie Tomographieuntersuchungen (Porenverteilung) im Rahmen des AP 1.2.1 und an die TU BA Freiberg (REM-Analyse) zur Ermittlung der Phasenanteile, AP 4) für ergänzende Analysen übergeben.

Die beschichteten Elektrodenmaterialien wurden zudem an die Projektpartner zur Weiterverarbeitung zu Pouchzellen bzw. Demonstratorzellen für AP 2.2 (Konfektionierung, IWS), AP 2.3 (Kontaktierung, IWS und TUD) und AP 2.4 (Verpackung, IWS und TUD) geliefert.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Mittels Rakeltechnik lassen sich poröse 3D-Strukturen vollständig und mit hoher Beladung infiltrieren. Dies ist auch auf die Beschichtung mit Aktivmaterialien anderer Batterie- und Kondensator-Systeme sowie Brennstoffzellen mit 3D-Elektroden übertragbar.

Das Nasspulversprühen ist vor allem für die Beschichtung von 3D-Strukturen, in denen nur die Stegoberflächen beschichtet werden sollen und eine offene Porosität der Gesamtstruktur gefordert ist, geeignet. Dies bedeutet für Anwendungen außerhalb des Batteriebereiches, z. B. für die Herstellung von Katalysatorstrukturen mit einer katalytischen Schicht, ein hohes Potenzial für den Einsatz in der heterogenen Katalyse.

AP 2.1.3 Versuchsanlage zur Elektrodenfertigung (IWS)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

Die lösungsmittelfreie Herstellung von Elektroden mittels Fibrillierung von PTFE als Binder wird von der Fa. Maxwell Technologies, Inc. zur Herstellung von Supercap-Schichten eingesetzt. Die Fibrillierung findet hier nach der Patentanmeldung US20060133013 A1 in einer sogenannten Jetmill statt. Das so erzeugte Pulvergemisch aus Aktivmaterial und Binder wird anschließend mittels Kalander zu einem freistehenden Film verpresst und auf einen Stromableiter auf laminiert.

Aufgrund der Neuheit des lösungsmittelfreien Ansatzes sind darüber hinaus keine weiteren Produktionstechniken bekannt.

2. Aufgaben/Ziele

Für die lösungsmittelfreie Herstellung von Elektroden (AP 2.1.1) soll eine Anlage aufgebaut werden, mit der reproduzierbar Elektroden mit Abmessungen von mind. 200 x 200 mm² und gegebenenfalls als kontinuierliches Band gefertigt werden können. Die Prototypanlage soll am IWS aufgebaut und im Projekt für die Herstellung von Na-S-Kathoden evaluiert werden. Dazu sollen die Spezifikationen für die zu konstruierende Anlage gefunden werden. Nach dem Aufbau der Anlage soll diese zur Herstellung von lösungsmittelfreien Kathoden eingesetzt werden.

Meilenstein M1 (18 Monate): Anlagenkonzept entwickelt

Meilenstein M2 (24 Monate): Demonstratoranlage aufgebaut und getestet

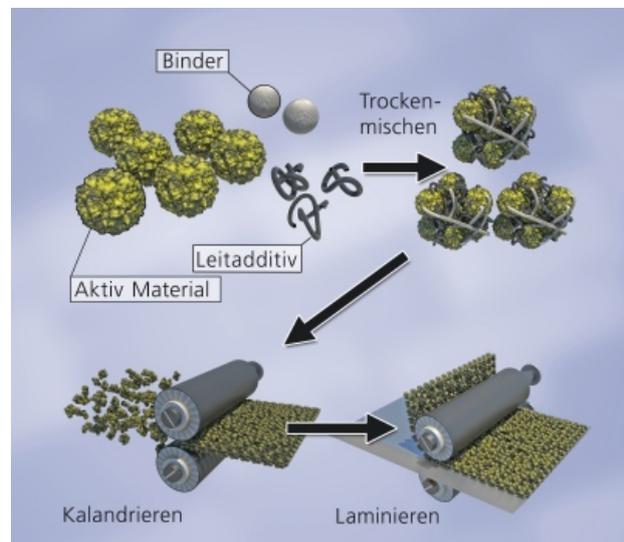
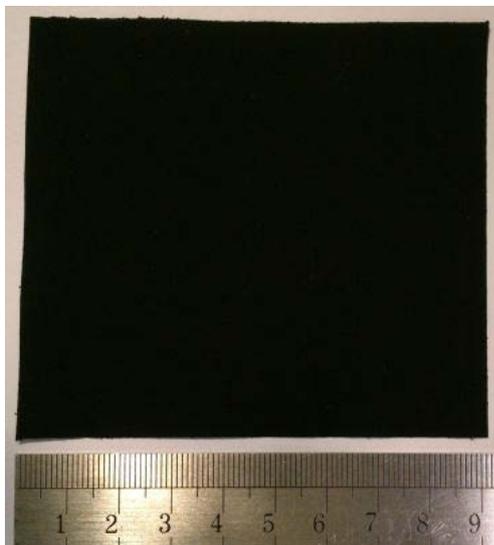
3. Arbeitsbeschreibung

Dem in der Arbeitsbeschreibung von AP 2.1.1 beschriebenen Verfahren der Herstellung von lösungsmittelfreien Elektrodenfilmen aus fibrillisiertem Material liegt ein händisches Verfah-

ren zu Grunde, welches in seinen Einzelschritten analysiert und quantifiziert (Kräfte, Temperaturen) wurde. Konzepterstellung sowie Konstruktion und Aufbau des Anlagensystems erfolgten im IWS. Es wurde sich gegen eine externe Vergabe der drei genannten Punkte entschieden, um maximale Flexibilität, zeitnahe Fehlerbehebung und Anpassung an neue Anforderungen des Prozesses zu gewährleisten. Zudem war zu Projektbeginn eine für die entsprechenden Versuche relevante Laboranlage nicht als Serienanlage am Markt erhältlich. Nach Aufbau des neuen Kalandersystems erfolgte eine Parameterstudie mit einem Standardmaterial.

4. Ergebnisse

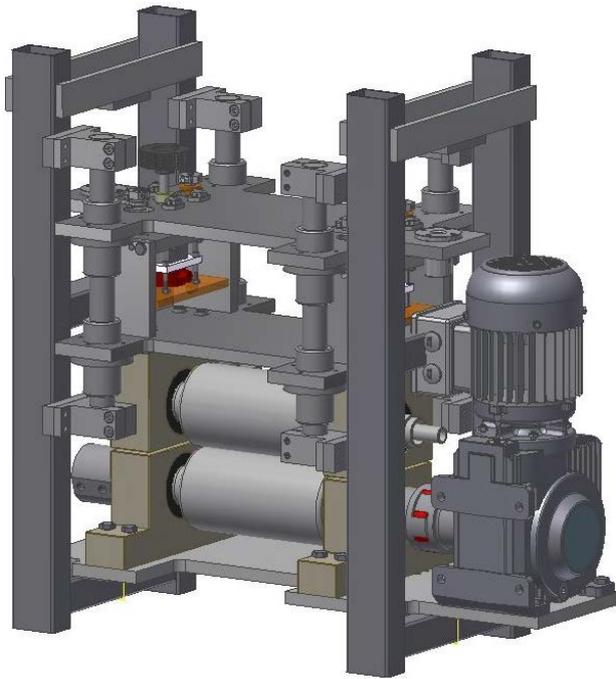
Ausgangspunkt der Entwicklung eines Anlagenkonzeptes war ein am IWS entwickelter Herstellungsprozess für freistehende Elektroden. Dieser umfasste die Herstellung eines fibrillierten Ausgangsmaterials mit einem geeigneten Binder (z. B. PTFE), das Auswalzen des Materials im Rollpressverfahren sowie der Auflaminierung der fertigen Elektrode auf einen Stromableiter, ebenfalls durch Rollpressen. Die bisherige Einschränkung des händischen Verfahrens durch niedrige Produktivität und mangelhafte Reproduzierbarkeit sollte durch einen maschinengestützten Prozess verbessert werden.



Links: C/S-Kathode, händische Herstellung; rechts: Schema der Herstellung

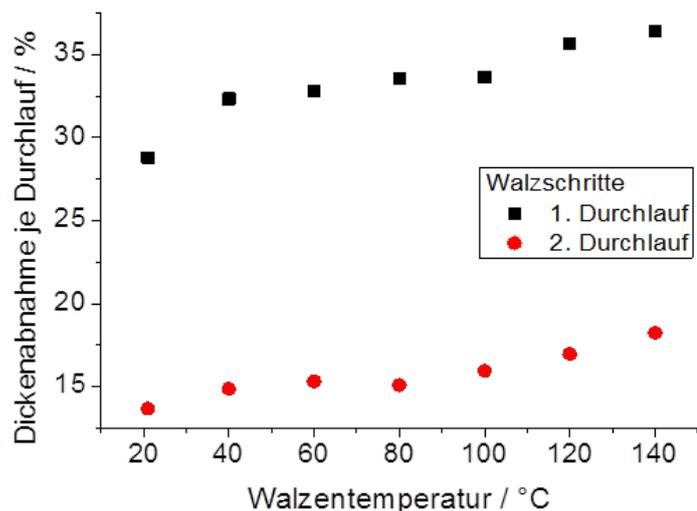
In Untersuchungen wurden die zur Verarbeitung des fibrillierten Ausgangsmaterials zu dünnen freistehenden Vliesen nötigen Presskräfte, Temperaturen, Geschwindigkeiten und Prozessabfolgen erfasst. Als Prozessbreite wurde 200 mm festgelegt und die Konstruktion entsprechend der Vorgaben ausgelegt. Weitere Vorgaben waren eine Beheizung der Walzen bis 150 °C, Umlaufgeschwindigkeit der Walzen bis 1,5 m/min sowie ein Liniendruck von bis zu 10 N/mm. Auf Wickeleinheiten zur Folienführung wurde verzichtet, da zunächst der Prozess des Auswalzens untersucht werden sollte. Der so konstruierte Heißkalender sollte in der Lage sein, zugegebenes Material innerhalb weniger Durchgänge auf die Zieldicke/Beladung der Elektrode zu walzen. Die Steuerung der Prozessparameter erfolgte über einen PC.

Konstruktion und Aufbau des Heißkalenders erfolgte im IWS, um bei zu erwartenden Anpassungen oder Fehlfunktionen schnell reagieren zu können. Angefragte Hersteller von beheizbaren Walzsystemen, wie die Firmen Dr. Collins GmbH, Exakt GmbH, Saueressig GmbH + Co. KG waren im Rahmen der Anforderungen und des Budgets nicht in der Lage, eine wunschgemäße Maschine zu liefern.



Links: Konstruktion des Walzwerkes mit beheizbaren Walzen; rechts: fertiger Aufbau

Nach der Inbetriebnahme des Heißkalenders erfolgte mit einem mit AP 2.1.1 abgestimmten Kathodenmaterial die Erfassung der Maschinenparameter auf die Eigenschaften des freistehenden Vlieses. Trotz gegenüber dem händischen Walzen deutlich erhöhten Presskräften waren auch mit dem Heißkalender mehrere Wiederholungen des Walzschrittes nötig, um die Zieldicke zu erreichen. Ein Grund dafür ist die Verdichtung des sehr porösen Materials bei jedem Durchgang, was zu einer verringerten Dickenabnahme führt. Da für die Funktionsweise der C/S-Kathode am Ende eine hohe Restporosität vorhanden sein muss, ist das Auswalzregime mit möglichst wenig Verdichtung und mehr Längenausdehnung vorzusehen. Erreicht werden kann dies durch eine hohe Temperatur der Walzen. Desweiteren hat die Art der Walzenmaterials Einfluss auf die Prozessierbarkeit. Durch Einbau von Walzenumhüllungen aus verschiedenen Materialien zeigte sich eine geringere Anhaftung von freistehenden Vliesen an glatten Metalloberflächen gegenüber Oberflächen aus Silikon oder PTFE.



Einfluss der Walzentemperatur auf die Dickenabnahme

Für das Meilensteinkriterium in AP 2.1.1 wurde eine Kathode mit den Maßen 185 x 435 mm² mittels der gewonnenen Erkenntnisse hergestellt. Am Ende des Projektes war es möglich, bis zu 120 cm lange freistehende Kathoden (Dicke 80 µm) mittels des Heißkalenders herzustellen, wobei hier die Limitierung nur die Handhabbarkeit war. Nach wie vor ist der Prozess jedoch nur zur stückweisen Herstellung der Elektroden geeignet.

Arbeiten zur Weiterentwicklung der Anlage zur kontinuierlichen Herstellung der lösungsmittelfreien Kathoden wurden im IWS als Eigenprojekt sowie aktuell im EU-Projekt *ECLIPSE* durchgeführt. Ein kostenmäßiger Vergleich der Technologie gegenüber nasschemischen Beschichtungen ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht zweckmäßig, jedoch sollte durch den Wegfall der Trocknerstrecken, der Lösungsmittelrückgewinnung- und -aufbereitung und des geringeren Platzbedarfs ein deutlicher Vorteil zu erwarten sein.



links: Freistehendes Kohlenstoff/Schwefel-Vlies, Abmaße 185 x 435mm²;
rechts: Elektrodenvlies im Kalanderspalt

5. Zusammenarbeit mit Dritten

Für die AP 2.1.1 und AP 2.2.1 wurden im Projekt zahlreiche freistehende und auflaminierte Elektroden für elektrochemische Untersuchungen bzw. Füge- und Trennversuche bereitgestellt.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Als Alternative zur kosten- und energieaufwendigen nasschemischen Beschichtung von Elektroden wird der am Fh IWS entwickelte Trockenfilmprozess seitens der Industrie stark nachgefragt. Schon während des BaSta-Projektes, aber auch danach wurde die Technologie zur Herstellung verschiedener Elektrodenmaterialien für Materialhersteller, Zellfertiger und Endanwender in mehreren Industrie-Projekten evaluiert.

Im EU-Projekt *ECLIPSE* erfolgt die Entwicklung der Trockenbeschichtung hin zu einem kontinuierlichen Prozess. Des weiteren bietet die Technik die Möglichkeit, Schichten mit höherer Beladung zu produzieren und neuartige Materialzusammensetzungen (z. B. nasschemisch schwer zu dispergierende Materialien) zu realisieren.

AP 2.2 Konfektionierung

AP 2.2.1 Aufbau geeigneter Systemtechnik zum Trennen unter Schutzgasatmosphäre (IWS)

Die chemische Beständigkeit und Luftempfindlichkeit einiger Materialien erfordert die Bearbeitung unter inerter Schutzgasatmosphäre. Dazu wurde eine Schutzgaskammer gefertigt, die folgenden Anforderungen erfüllen sollte: Dichtheit < 100 ppm O₂, flexible Handhabung durch Handschuhe, schnelle Beladung und geringe Füllzeiten.

Durch das Einkoppelfenster gelangt die Laserstrahlung an den Bearbeitungsort. Gleichzeitig kann der Prozess seitlich durch ein Sichtfenster aus Plexiglas beobachtet werden.

Die Kammer besitzt zwei Handschuhhalter, die die Bedienung und das Platzieren und Spannen der Batteriematerialien innerhalb der Kammer verbessern.

Dichtheitsüberprüfungen ergaben, dass das Ziel nicht erreicht wurde.

Jedoch zeigten die Untersuchungen zum Fügen, dass ein Sauerstoffgehalt unter 270 ppm ausreichend ist, um prozesssicher sauerstoffaffine Werkstoffe zu fügen und zu trennen.



AP 2.2.2 Untersuchung der Trennbarkeit des jeweiligen Werkstoffes aus AP 1 (IWS)

Die derzeitig dominierenden Fertigungsverfahren für Elektrodenkonfektionierung sind Scher- und Stanzverfahren. Diese besitzen aufgrund von Werkzeugverschleiß, deformierten Kanten sowie abgeplatzte Schnittkanten signifikante Fehlerquellen.

Daher sollten die Werkstoffe aus AP 1 mittels Laser getrennt werden. Die vom IFAM-DD gelieferten Proben waren Metallschäume aus Inconell, die sich durch Dicke und Porengröße unterscheiden. Zwei Lasertrennverfahren wurden angewendet (Laserrremoteschneiden (LRMS), Laserschmelzschnitten (LSS)) und die Schnittkanten lichtmikroskopisch bewertet.

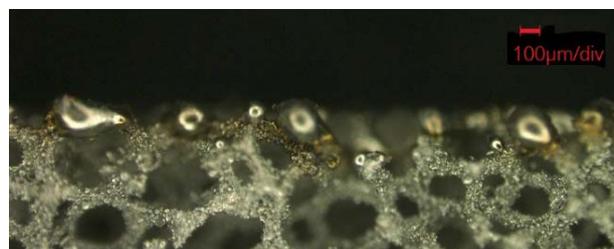
Laserschmelzschnitten

Inconell

Materialstärke: 1,57 mm

Porosität: 450 µm

V_{schneid}: 20 m/min



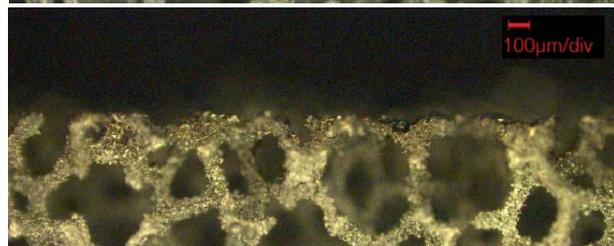
Laserrremoteschneiden

Inconell

Materialstärke: 1,57 mm

Porosität: 450 µm

V_{schneid}: 75 m/min



Die Untersuchungen weisen zwar eine Trennbarkeit mittels Laserschmelzschneiden nach; die auftretenden Defekte in Form von Schmelzperlen schließen diese Trenntechnologie als Verfahren jedoch aus.

Für die Untersuchungen mit dem Laserremoteschneiden kamen Faserlaser in Grundmodebetrieb mit einer Emissionswellenlänge von $\lambda = 1070 \text{ nm}$ zur Anwendung. Neben verschiedenen Strahlquellen und Optiken wurden unterschiedliche Strahlablesensysteme (Scanner) eingesetzt. Der Laserstrahl wird dabei durch zwei galvanometrisch angetriebene Spiegel abgelenkt. Die Größe der Spiegel limitiert dabei die maximale Schneidgeschwindigkeit sowie die maximal verwendete Laserleistung. Größere Spiegel weisen eine geringere Dynamik auf, können aber mit höheren Laserleistungen betrieben werden. Die Tabelle zeigt, welche Parameter variiert wurden.

Setup	Laserleistung / kW	Ø Laser-spot / μm	Max. Intensität / W cm^{-2}	Rayleighlänge / μm	Schneidgeschwindigkeit $v / \text{m s}^{-1}$	Max. mögliche Geometriegröße / mm^2
1	1	26	$1,77 \cdot 10^8$	440	13	100 x 100
2	1	35	$1,04 \cdot 10^8$	749	7	340 x 340
3	2	56	$7,69 \cdot 10^7$	1868	13	100 x 100
4	2	120	$1,77 \cdot 10^7$	8130	13	205 x 205
5	2	75	$4,53 \cdot 10^7$	3176	7	340 x 340
6	5	75	$1,13 \cdot 10^8$	3176	7	340 x 340

Das angewendete Laserremoteschneiden basiert auf einem zyklischen Abtrag des Materials. Um dicke Materialien prozesssicher zu trennen, sind mehrere Schneidzyklen mit der angegebenen Schneidgeschwindigkeit nötig. Dadurch ergibt sich eine effektive Schneidgeschwindigkeit v_{eff} :

$$v_{\text{eff}} = \frac{v}{n} \cdot 60 \left[\frac{\text{m}}{\text{min}} \right]$$

Dabei sind v die verwendete Schneidgeschwindigkeit und n die Anzahl der Schneidzyklen. Bei jedem Schneidzyklus wird Material aus der Schnittfuge geschleudert. Eine Querströmung über dem Bearbeitungsfeld (Crossjet) schützt dabei die Optiken. Um Streuverluste des Laserstrahls am ausgeworfenen Material zu verhindern, wurde eine prozesstechnische Wartezeit eingeführt. Dadurch kann der Crossjet das Material in die Absaugung treiben und besitzt somit zwei wichtige Prozessfunktionen (Optikschutz und Reinigung).

Die Schäume (Porengröße 450 und 1200 μm) wurden in 3 Dicken untersucht: der Ausgangsdicke 1,57 mm und auf 0,9 bzw. 0,25 mm Dicke kalandriert.

Die Schäume wurden mit Aktivmaterial befüllt. Danach wurde untersucht, wie sich die Aktivmaterialfüllung sich auf die Schneidbarkeit der Schäume auswirkt.

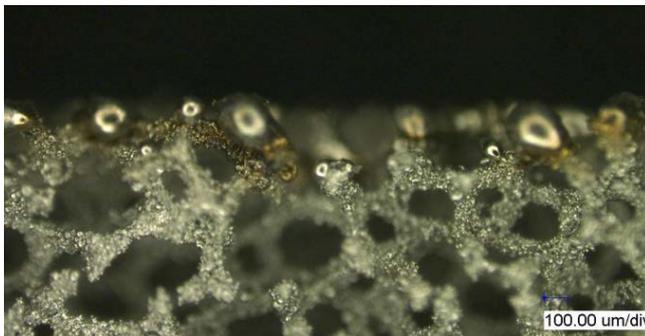
Offenporige Metallschäume aus Inconel oder Stahl wurden prozesssicher getrennt. Dabei wurde hinsichtlich der Qualität der Schnittkante eine Laserquelle mit maximal 2 kW Leistung ermittelt. Ein Fokusdurchmesser $< 60 \mu\text{m}$ ist als Optimum anzusehen.

Die Erkenntnisse trugen dazu bei, offenporige metallische Schäume für weitere Applikationsmöglichkeiten zu verarbeiten. Dazu zählen Wärmetauscher, Kühl- und Heizelemente sowie Erzeugungsmöglichkeiten diffuser Luftströmungen für Schweißprozesse.

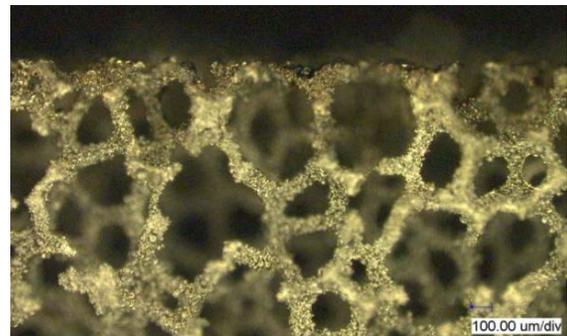
AP 2.2.3 Bewertung der Schneidergebnisse; Auswahl des Trennverfahrens für jeweiligen Werkstoff aus AP 1 (IWS)

Bei Gegenüberstellung der Trennverfahren Laserremoteschneiden und Laserschmelzschnitten wurde festgestellt, dass beide Verfahren einen Trennschnitt in den von AP 1 bereitgestellten Materialien erzeugen, diese sich in Schneidqualität sowie Quantität jedoch stark unterscheiden. Die maximal erreichbare effektive Schneidgeschwindigkeit beim Laserschmelzschnitten betrug $v_{\text{eff}} = 20 \text{ m/min}$, beim Laserremoteschneiden bis $v_{\text{eff}} = 210 \text{ m/min}$. Hinzu kommt die unterschiedliche thermische Kantenschädigung. Wie in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt, bilden sich beim Laserschmelzschnitten tropfenförmige Schmelzanhaftungen. Im Vergleich dazu ist die thermisch induzierte Schädigungszone beim Laserremoteschneiden wesentlich geringer.

Die Ergebnisse lassen schlussfolgern, dass das Laserschmelzschnitten zwar einen Trennschnitt vollzieht, aber die Anforderungen hinsichtlich Schneidqualität nicht erfüllt. Im weiteren Verlauf wurden die Untersuchungen hinsichtlich des Laserremoteschneidens intensiviert.



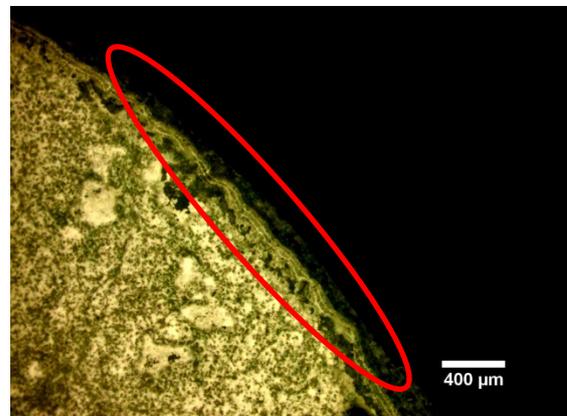
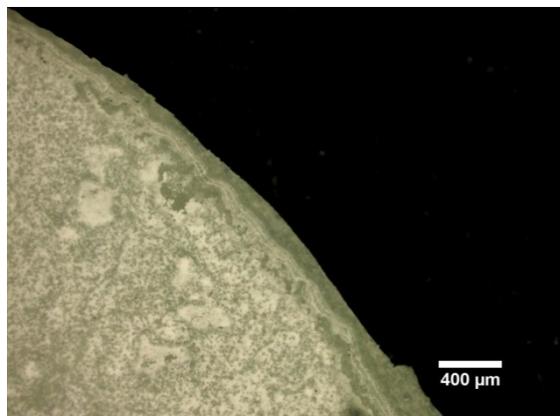
Laserschmelzschnitt, Aufsicht Schnittkante, Schädigungszone ~ 294 μm



Laserremoteschnitt, Aufsicht Schnittkante, Schädigungszone ~ 60 μm

Für jedes der einzelnen Setups und die jeweiligen Schaumwerkstoffe wurden optisch die Randschädigungen vermessen. Dabei verursacht Setup 2 die geringsten Randschädigungen bei allen untersuchten Werkstoffen. Bei allen Setups ergibt sich für Inconel625 eine signifikant geringere Schädigung. Besonders deutlich wird dies bei Setup 1, 3 und 5.

Neben den Elektrodenmaterialien wurden Untersuchungen zum Trennen von keramischen Separatoren vorgenommen. Als Schneidverfahren wurde das Laserremoteschneiden angewendet, jedoch, aufgrund besserer Absorption, mit einem CO_2 -Laser. Die Schnittkanten des Keramikseparators wurden mikroskopisch untersucht. Wie aus den Abbildungen zu entnehmen ist, besitzt die Keramik eine unregelmäßige Oberflächenstruktur sowie eine durch den Laserstrahl erzeugte Schmelzkante (rechts).

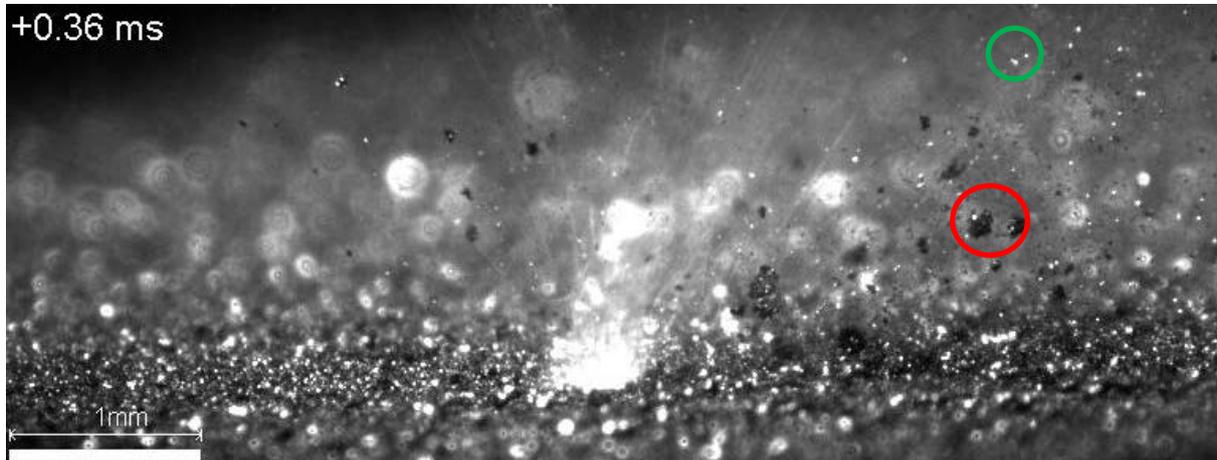


Aufsicht auf die Schnittkante des Keramikseparators

Obwohl ein Trennschnitt erreicht wurde, gibt es aufgrund der Struktur des Materials Abweichungen von der programmierten Bahn. Diese liegen jedoch in einem tolerierbaren Bereich.

In diesem Arbeitspunkt wurde intensiv mit dem IKTS zusammengearbeitet. Dabei wurden Absprachen zur Probengeometrie sowie mögliche Materialstärken getroffen.

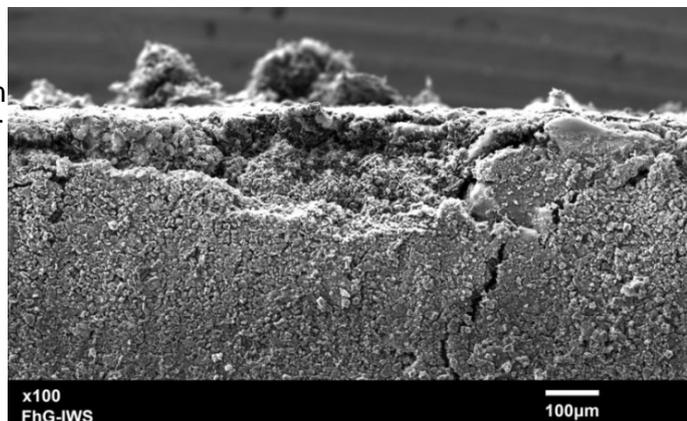
Um den Trennprozess besser zu analysieren, wurden mit einer Hochgeschwindigkeitskamera Prozessbilder aufgenommen und ausgewertet. Wie in der Abbildung dargestellt, unterscheiden sich die Partikel des aus dem Schneidspalt ausgestoßenen Materials in Größe und Stoffkombination.



Hochgeschwindigkeitsaufnahmen des Wechselwirkungsbereichs von Inconelschaum625 beim Laserremoteschneiden. Erkennbar sind Aktivmaterial (rote Markierung) und Grundwerkstoff (grüne Markierung)

Zum einem werden große Stücke des Aktivmaterial herausgerissen (rot). Zum anderen sind geschmolzene Grundwerkstoffpartikel (grün) zu erkennen, die wesentlich kleiner sind.

Die Qualität der Schnittkanten wurde mittels REM-Aufnahmen bewertet. Die Aufnahme zeigt die Trennkante. Die sich ausbildende Dampfkavität reißt nicht nur Bestandteile direkt aus dem Schnittspalt, sondern auch nicht vom Laserstrahl beeinflusste Bereiche werden geschädigt. Das führt zu einer Verringerung der Leistungsfähigkeit der Batterie.



REM-Aufnahme einer Schnittkante von Inconel625 mit Aktivmaterialbefüllung.

AP 2.2.4 Ermittlung erreichbarer Schneidgeschwindigkeiten für Werkstoff aus AP 1 für das gewählte Trennverfahren (IWS)

Die folgende Tabelle zeigt die erreichbaren effektiven Schneidgeschwindigkeiten bei den metallischen Schäumen. Wie daraus zu erkennen ist, erreichen die Schneidgeschwindigkeiten bis zu 210 m/min (Setup 4). Zusammen mit den ermittelten Randschädigungen, ergibt damit das optimale Setup für das Trennen metallischer Schäume in den angegebene Materialstärken und Porengrößen.

Erreichbare Schnittgeschwindigkeiten v_{eff} in m/min

Material –Dicke / μm	Setup 1	Setup 2	Setup 3	Setup 4	Setup 5	Setup 6
316L - 450	31	150	60	210	16	60
316L - 580	37	120	140	210	32	84
316L - 800	37	71	41	84	11	60
316L - 1200	27	86	31	105	9	38
Inc625 - 450	41	130	105	140	16	105
Inc625 - 580	35	130	85	140	16	60
Inc625 - 800	15	100	46	210	4	105
Inc625 - 1200	8	75	35	210	7	38

Für den keramischen Separator wurde eine effektive Schneidgeschwindigkeit von $v_{\text{eff}} = 30$ m/min ermittelt. Die Schnittgeschwindigkeiten für das Laserremoteschneiden liegen weit über dem, was mit konventionellen Laserfertigungsmaschinen erreichbar ist. Da die metallischen Schäume auch weitere Applikationsmöglichkeiten besitzen, in denen keine Füllung mit Aktivmaterial vorgesehen ist, kann die Schnittgeschwindigkeit erheblich gesteigert werden.

AP 2.3 Kontaktierung

AP 2.3.4 Umsetzung/Optimierung Kontaktierungs-Vorzugstechnologie an metallischen und an Kohlenstoff-Stromkollektoren (IWS)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

Nicht separat darstellbar.

2. Aufgaben/Ziele

Die 3D-Stromkollektoren sollen in einem praktisch relevanten Elektrodenmaß miteinander und mit dem Ableiterblech kontaktiert werden. Dafür ist zu untersuchen, ob durch Beladung mit Aktivmaterial die Bearbeitungsparameter anzupassen sind.

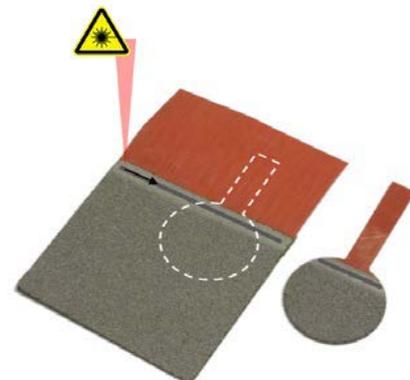
Für Kohlenstoff-Elektrodenvliese gilt es zu untersuchen, ob sie sich aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften direkt mit einem Blech kontaktieren lassen oder ob der Einsatz einer Trägerfolie, die zugleich Stromkollektorfolie ist, sinnvoller erscheint.

3. Arbeitsbeschreibung

Um eine effiziente und stabile Fertigung der Elektroden zu gewährleisten, werden die Grundwerkstoffe der Elektroden zunächst in Form von Bändern miteinander verpresst. Die so hergestellten Bänder aus Schaumelektroden und Ableiterfolien werden danach mittels Laser im komprimierten Bereich verschweißt, um letztlich über das Remote-laserstrahlschneiden die fertigen Elektroden aus dem Band zu trennen.

Der Rakelprozess zum Beladen der Elektroden mit Aktivmaterial kann vor und auch nach dem Herstellen der Schaum-Folien-Bänder erfolgen.

Zu beachten ist beim Beladen des metallischen Schaums, dass der Randbereich des Schaums im Fügebereich ausgespart wird, um eine fehlerfreie Anbindung der Fügepartner sicher zu stellen.



Laserstrahlschweißen und -schneiden der 3D-Stromkollektoren aus vorgefügten Bändern

4. Ergebnisse

Es wurden Elektrodenbahnen unterschiedlicher Materialbreiten erfolgreich mit Realmaterialien umgesetzt. Nach dem Konfektionieren standen unterschiedliche Elektrodenformate für Fügeversuche zur Verfügung. Eine Optimierung der Herstellungsprozesse stellt eine effiziente und kostengünstige Herstellung in Aussicht.

Das vor dem Kontaktieren durchgeführte Konfektionieren der Schäume erfolgt mittels Laserschneiden so, dass der Kontaktbereich der Elektroden untereinander und mit dem Ableiter im Bereich des Schaummaterials positioniert ist, an dem keine Beladung vorliegt.

Anschließend wurden bereits beladene 3D-Stromkollektoren gestapelt und kontaktiert. Beim Verpressen der Schaummaterialien untereinander bei Verwendung eines gelochten Ableiters wird ein Aufreißen der Schicht aus Hard Carbon beobachtet. Diese Risse beschränken sich jedoch auf den sich ausbildenden Radius im Übergang zum gepressten und im Betrieb der Zelle nicht aktiven Bereich. Weiterhin tritt dieser Effekt lediglich bei den äußeren Schaumelektroden auf, da hier die plastische Verformung am stärksten ausgeprägt ist.

Die Kontaktierung des Elektrodenstapels und des Ableiters erfolgt nach den beschriebenen Prozessschritten aus AP 2.3.3, die Umsetzung der Kontaktierungs-Verzugstechnologie konnte damit entsprechend dem Meilensteinplan erfolgreich umgesetzt werden.

5. Zusammenarbeit mit Dritten

Aus dem AP 1.1.2 und AP 2.1.2 wurden vom IFAM-DD und IKTS die jeweiligen Entwicklungsstufen der 3D-Stromkollektoren unbeladen und beladen bereitgestellt.

Eine enge Zusammenarbeit bestand zudem mit der TU Dresden, bei der in den Arbeitspunkten 2.3.1 – 2.3.3 der zweistufige Fügeprozess zum Kontaktieren der 3D-Stromkollektoren entwickelt und später auf die Anforderungen beladener Schaumproben angepasst wurde.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Die Ergebnisse waren Voraussetzung für die Arbeiten im folgenden Arbeitspunkt AP 2.3.5.

AP 2.3.5 Fertigung kontaktierter metallischer und kohlenstoffbasierter Stromkollektoren (IWS)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

Die Kontaktierung von metallischen 3D-Stromkollektoren ist bisher nicht Stand der Technik. Die in der Lithium-Ionen-Zellherstellung eingesetzten Kontaktierungstechnologien Verpressen, Ultraschallschweißen, Schmelzschweißen oder Verlöten können für kohlenstoffbasierte Stromkollektoren nicht ohne Weiteres angewendet werden.

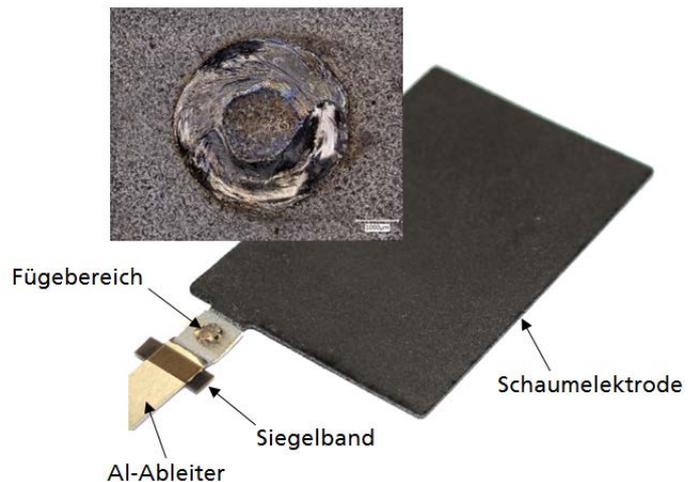
2. Aufgaben/Ziele

Die Herstellung von Stromkollektoren für den Aufbau von Musterzellen und Demonstrator-Batteriemodulen soll auf Basis der vorangegangenen APs erfolgen. Dabei sollen sowohl Stromkollektoren für zylindrische Testzellen als auch für Muster im Pouch-Zellen-Format erzeugt werden. Die Prozesstechnik ist für diese Aufgabe entsprechend zu modifizieren und anzupassen. Im Weiteren sind in ausreichender Menge Stromkollektoren für den Aufbau der Musterzellen bereitzustellen.

3. Arbeitsbeschreibung

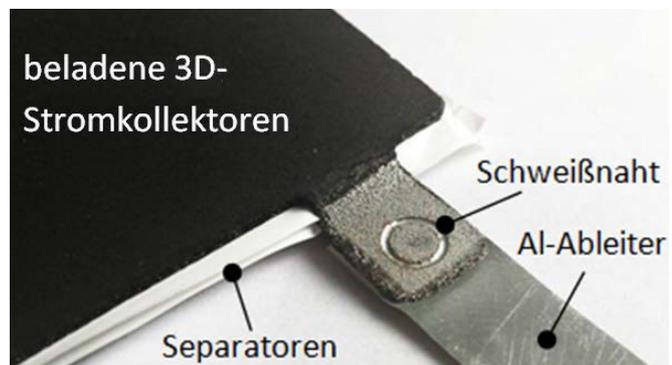
Das Konfektionieren und auch das Fügen der Einzelteile (Schaumelektroden und Ableiterfolien) werden mit den in den AP 2.2.3 und AP 2.3.4 beschriebenen Verfahrensschritten realisiert.

Die vom IFAM-DD hergestellten und beladenen Metallschäume wurden im Rahmen dieses APs mit Ableitern aus Aluminium und Nickel erfolgreich kontaktiert. Der verwendete Fügeprozess wurde in AP 2.3 von der TU Dresden entwickelt und umfasst in einem ersten Schritt das Verpressen der Schaumstrukturen und in einem zweiten Schritt das Laserstrahlschweißen dieser form-schlüssigen Verbindung.



Gefügter Zelleiter mit beladener Schaumelektrode

Bei der Umsetzung des Fügeprozesses wurden neben den in AP 1 entwickelten Metallschäumen aus Inconel 625 und 316L auch oxidierte Metallschäume derselben Werkstoffe untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass durch das Oxidieren der Metallschäume die Sprödigkeit der Schaumstruktur stark ansteigt. Die spröden Schaumstege können im Fügeprozess nicht mehr gepresst werden. Durch das Pressen der Struktur kommt es zu einem Brechen der Stege und so zur Zerstörung der Elektrode. Der unbeschichtete Fügebereich der Schaumelektrode wird hierdurch beim Pressvorgang komplett von der beladenen Schaumelektrode getrennt.



Laserstrahlgeschweißte Verbindung von beladenen 3D-Stromkollektoren und einem Ableiter aus Aluminium

Die nicht oxidierten 3D-Stromkollektoren wurden erfolgreich mit den Zelleitern kontaktiert und an AP 2.4.6 übergeben, um verpackte Versuchsträger herzustellen.

4. Ergebnis

Im Rahmen dieses APs wurden beladene und konfektionierte 3D-Strom-Kollektoren aus Inconel 625 und 316L erfolgreich mit Zelleitern aus Aluminium und Nickel kontaktiert. Die hergestellten Schaumelektroden für zylindrische Testzellen und für Muster im Pouch-Zellen-Format wurden an AP 2.4.6 übergeben, um verpackte Versuchsträger herzustellen.

5. Zusammenarbeit mit Dritten

Mit dem IFAM-DD wurden die elektrochemischen Eigenschaften beladener Schaumelektroden diskutiert. Da der Fokus auf freistehende Elektrodenvliese gerichtet wurde, erfolgte an den Schaumelektroden keine weitere Optimierung der Beladung.

In diesem Arbeitspaket bestand eine enge Zusammenarbeit mit dem IFAM-DD und dem IKTS, welche in Zusammenarbeit die beladenen 3D-Stromkollektoren lieferten. Dies betraf u. a. die Dicke der Elektroden und die Porengröße. Ebenso wurden die elektrochemischen

Eigenschaften der generierten Elektroden diskutiert. Weiterhin erfolgte eine intensiver Austausch im Rahmen der Prozessentwicklung und -optimierung mit der TU Dresden.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Die gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich Fügetechnologie und Verbindungseigenschaften für 3D-Kollektoren eine wertvolle Basis für das Fügen schaumförmiger oder poröser Metallwerkstoffe dar und können in weiteren Bereichen (z. B. Filtertechnik, Verfahrenstechnik) Anwendung finden.

AP 2.4 Verpackung

AP 2.4.1 Erstellung detaillierter Konzepte zur Lösung der Verpackungsherausforderungen (IWS)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

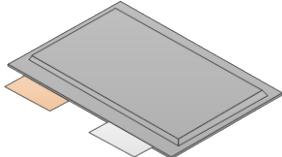
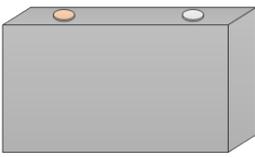
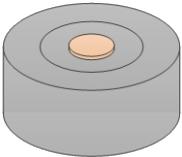
Folienbasierte Elektroden werden als Stapel flächig in Pouchfolienverpackungen oder als Elektrodenwickel (prismatisch oder zylindrisch) in metallische Gehäuse gepackt. Bei druckempfindlichen Materialien, wie z. B. den keramischen Separatoren, ist die Verpackung in flexiblen Hüllen nicht zielführend. Solche Systeme müssen starre Hüllen erhalten, welche gleichzeitig meist den Vorteil bieten, für eine seitliche Stabilisierung der Schichten, der Elektrodenstapel oder der Wickel zu sorgen. Diese metallischen Gehäuse werden primär mit Lasertechnologie verschweißt, wobei verstärkt der Einsatz von Single-Mode-Faserlasern durch die wesentlich bessere Schweißnahtgeometrie sowie den potenziell geringeren Wärmeeintrag zu beobachten ist. Für das Verschließen von Pouchverpackungen hat sich der Siegelprozess als Standardverfahren etabliert.

2. Aufgaben/Ziele

Bei der Verpackung der Batteriezellen ergeben sich für die neu zu entwickelnde Zellchemie u. a. Herausforderungen in der Abdichtung des Elektrodenraums, der elektrischen Isolation der Elektroden sowie der Druckwechselbeständigkeit durch Schichtdickenänderungen bei Lade- und Entladevorgängen. Zudem muss die Zelle geeignet und dauerhaft elektrolytbeständig nach außen abgeschlossen sein. Als Entwicklungsziele werden daher sowohl das Verpackungsmaterial als auch die Art der Elementarzellenbündelung adressiert.

3. Arbeitsbeschreibung

Für die Verpackung und Zusammenführung der Elementarzellen zu einer funktionsfähigen Batterie ergeben sich nach den Ergebnissen aus AP 1 verschiedene Verpackungskonzepte.

Pouchzelle		Hardcase-Zelle	
Elementarzellen gestapelt		Elementarzellen gewickelt	
			

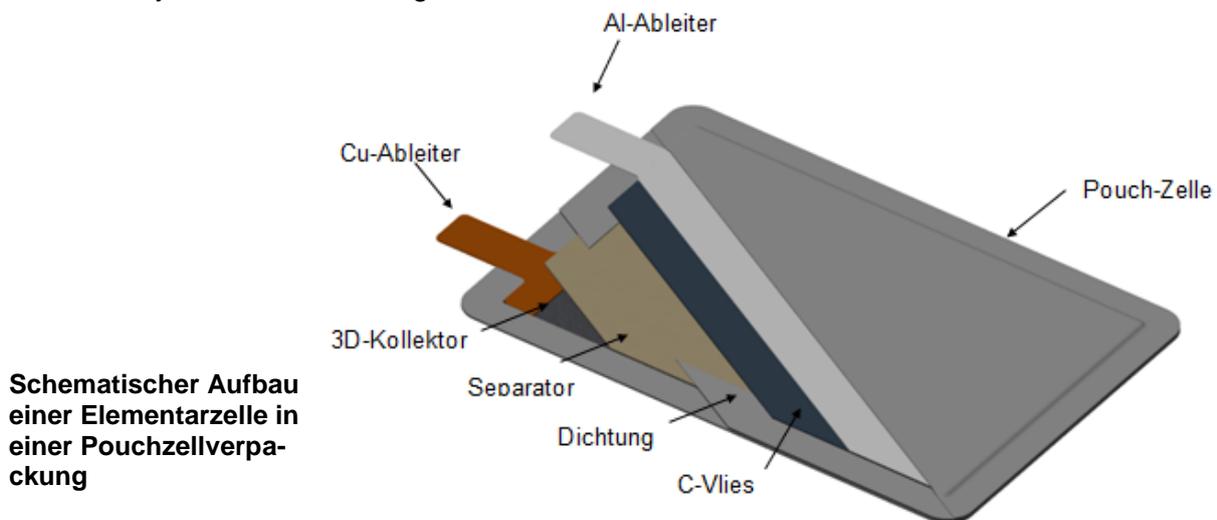
Grundlegende Verpackungskonzepte zur Erstellung einer Batteriezelle aus Elementarzellen

In Kooperation mit AP 1 wurde bei der weiteren Konzeptionierung der Zellverpackungen auf eine Stapelung der Elementarzellen gesetzt, da das Wickeln der spröden Separatoren aus Glaskeramiken zu deren Beschädigung führt.

Um die in AP 1 entwickelten Materialien zu validieren, wurden Elementarzellen im Pouchzellen-Design umgesetzt. Dies ermöglicht eine zeitsparende und kostengünstige Erprobung der Zellen ohne die Entwicklung von einem Hardcase, welches zunächst auf eine Elementarzelle ausgelegt wird.

Aufgrund des glaskeramischen Separators und der geringen Steifigkeit der Pouchzelle werden für die späteren Zellen gestapelte Elementarzellen in Hardcase-Gehäusen bevorzugt.

Um die Elementarzellen, bestehend aus Anode und Kathode im Format 50 x 80 mm², sowohl aus chemischer als auch auf fertigungstechnischer Seite zu testen, wurden diese zunächst im Pouchzellen-Design aufgebaut. Hierbei wurden Anode, Separator und Kathode gestapelt, mit Elektrolyt versehen und eingeschweißt.



Um den Shuttleeffekt zwischen Anode und Kathode zu unterbinden und um den Einsatz von zwei unterschiedlichen Elektrolyten zu ermöglichen, besteht die maßgebliche Herausforderung in einer seitlichen Abdichtung des vorzugsweise keramischen Separators (s. AP 1.3). Anodenseitig soll der Ableiter stoffschlüssig mit dem metallischen 3D-Kollektor verbunden werden. Kathodenseitig soll ein Kohlenstoff-Vlies auf ein Streckmetall oder eine Folie aus Aluminium aufgebracht und aus der Pouch-Zelle geführt werden.

4. Ergebnisse

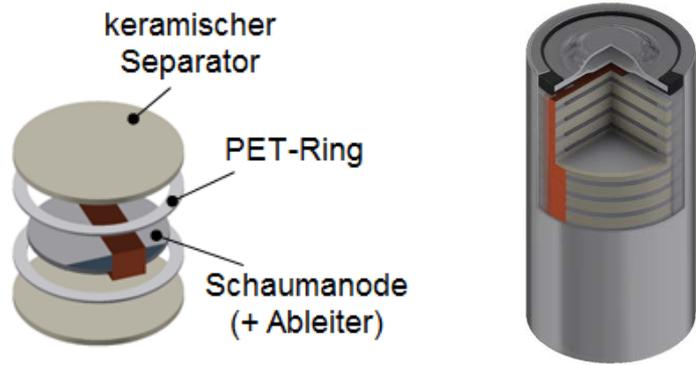
Im Projekt sollen Batterien aufgebaut werden, die aus mehreren Elementarzellen bestehen. In Hinblick auf die empfindlichen keramischen Separatoren ist hier ein Pouchzellen-Design nicht zielführend, so dass ein entsprechendes Hardcase-Zelldesign weiterzuentwickeln ist. Neben der Integration des keramischen Separators ergeben sich unter anderem explizite Herausforderungen bezüglich der Abdichtung, Isolation der Elektroden, Druckwechselbelastungen und dem Verschluss der Zelle.

Im Bild ist der Aufbau des abgeschlossenen Anodenmoduls sowie einer kompletten prismatischen Muster-Zelle auf Basis der Anodenmodule dargestellt. Die abgeschlossenen und mit Elektrolyt gefüllten Anodenmodule mit integrierten 3D-Stromkollektoren werden abwechselnd mit beschichteten Kathodenfolien in eine zylindrische Hard-Case-Zelle gestapelt und die Ableiter mit den Polen der Batterie kontaktiert. Der kathodenseitige Elektrolyt wird in die Zelle gefüllt und benetzt so die Kathoden vollständig. Die Geometrie der so aufgebauten Batteriezelle ist soweit skalierbar, wie das sichere Handling mit den porösen keramischen Separatoren gegeben ist.

Schematische Darstellung des Konzeptes der prismatischen Musterzelle

Links: Aufbau des Anodenmoduls

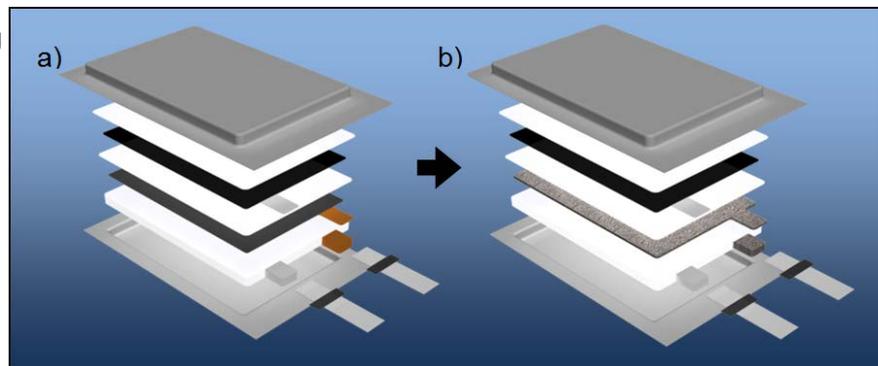
Rechts: Aufbau einer Batteriezelle mit gestapelten Anodenmodulen und Kathodenfolien



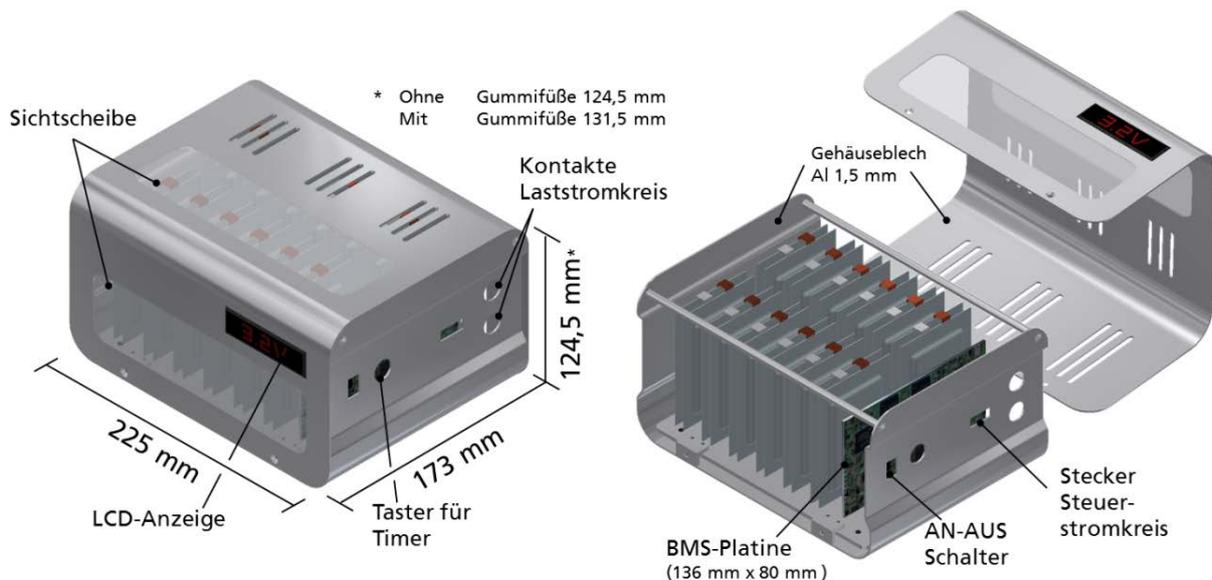
Um den Einsatz von 3D-Stromkollektoren aus Metallschaum zu validieren und dessen chemisches Verhalten im Betrieb zu erfassen, eignen sich besonders Pouchzellen, da diese in größeren Maßstäben unkompliziert umgesetzt werden können. Es handelt sich hierbei um den klassischen Aufbau einer Pouchzelle mit gestapelten Elektroden und einem ganzheitlich eingesetzten Elektrolyten. Um die 3D-Stromkollektoren zu integrieren, wird die auf Kupferfolie basierende Anode durch beladene Metallschäume aus Inconel 625 substituiert.

Schematische Darstellung der Substitution der Anoden in einer Pouchzellen-Verpackung

von a) einem konventionellen Folienstapel auf b) 3D-Stromkollektoren aus metallischen Schaumstrukturen



Da die Verpackung als Pouchzelle bereits etabliert ist, wurde für Messungen und aus Gründen der Präsentation ein komplettes Zellmodul entwickelt und aufgebaut. Das Zellmodul integriert 24 Zellen und eine Platine zur Messung und Steuerung dieser Zellen.



Konzept für ein Batteriemodul für 24 Pouchzellen mit integrierter Steuer- und Messelektronik

Um die integrierten Technologien und die Funktionen demonstrieren zu können, ist das Modulgehäuse mit Sichtscheiben, einer LCD-Anzeige sowie den benötigten Schaltern und Anschlüssen ausgestattet.

5. Zusammenarbeit mit Dritten

Eine Zusammenarbeit erfolgte in diesem AP vor allem mit den Kollegen der TU Dresden, mit denen es die Verpackungslösungen zu entwickeln galt. Die Kollegen aus AP 1 wurden bezüglich der Elektrodendicke und potenziellen Kapazitäten der zukünftigen Elektroden im Vorfeld eingebunden, um dies bei der Dicke der Zellen berücksichtigen zu können. Der Aufbau des Zellmoduls erfolgte gemeinsam mit dem IVI, welches die Entwicklung bzw. Auslegung und die Fertigung der elektronischen Bauteile einschließlich der Steuerplatine übernahm.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Die Verpackungslösung, die sich beim Einsatz keramischer Separatoren anbietet, hat durch den dichten Abschluss der Anode das Potenzial, Batteriezellen ähnlich dem Aufbau von Brennstoffzellen herzustellen. Besonders interessant ist hier die Möglichkeit, verschiedene Elektrolyte zum Einsatz zu bringen, die jeweils optimal an die Anoden- oder Kathodeneigenschaften angepasst sind.

Die Ergebnisse des Arbeitspunktes bildeten die Grundlage für die weiterführenden Arbeiten in AP 2.4.2 bis AP 2.4.6.

AP 2.4.5 Übertragung der Verpackungs-Vorzugslösungen an Realmaterialien (IWS)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

Nicht separat darstellbar.

2. Aufgaben/Ziele

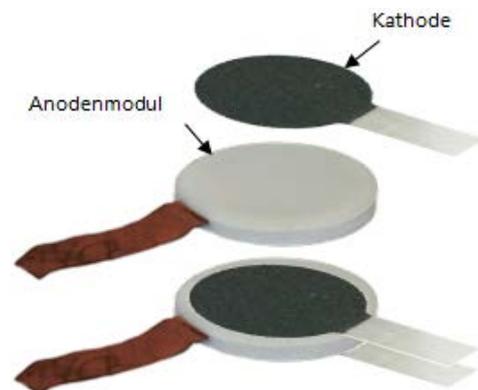
Nachdem in den vorangegangenen Arbeitspaketen die prinzipielle Nutzung der Materialien zur Elektrodengenerierung und deren Herstellprozesse betrachtet wurden, soll nun mit beladenen Materialien und unter Einsatz einer elektrolytähnlichen Flüssigkeit der Aufbau eines auf Schaumelektroden basierten Elementarzellenmoduls durchgeführt werden. Dies ist der letzte Entwicklungsschritt vor dem Aufbau eines ersten verpackten Versuchsträgers.

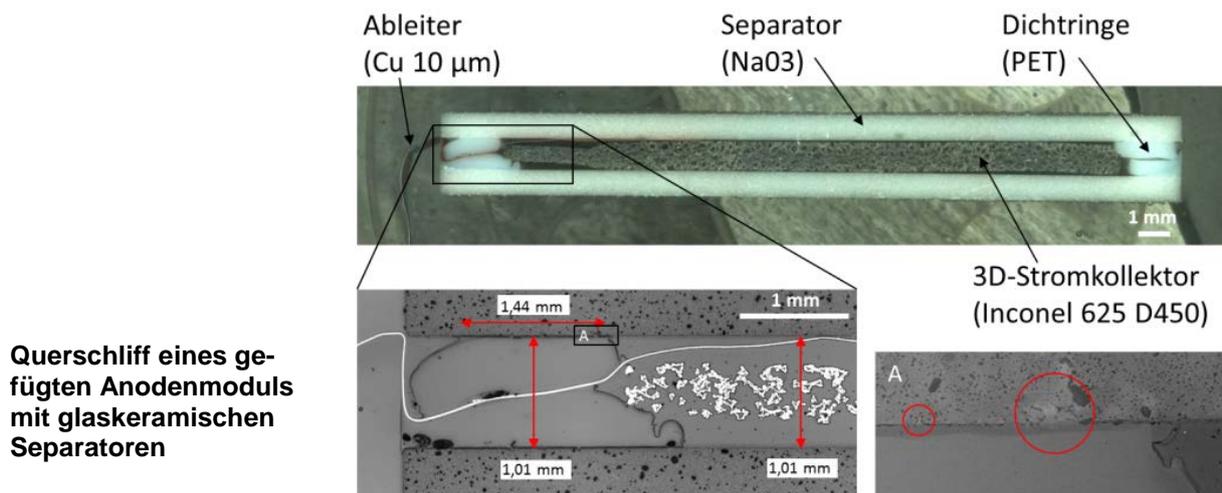
3. Arbeitsbeschreibung

Bei der Übertragung der gewählten Vorzugslösung werden der Metallschaum aus IN625, die PET-Ringe und die glaskeramischen Separatoren mit Dicken von 800 µm zu Anodenmodulen zusammengefügt. Hierbei entstehen nach Messungen mit thermo-sensitiven Indikatorscheiben im Inneren des Anodenmoduls Füge-temperaturen von 154 - 160 °C.

Um sicher zu stellen, dass der in den Schaum eingerakelte Slurry und der dort enthaltene Binder durch den thermischen Fügeprozess nicht negativ beeinflusst werden, wurden Untersuchungen zur thermischen Beständigkeit durchgeführt.

Hergestellte Anodenmodule, mit folgendem Aufbau: ein 3D-Stromkollektor mit kontaktiertem Ableiter aus Kupferfolie (10 µm), gepackt zwischen zwei glaskeramische Separatoren und zwei PET-Dichtringen, dann gestapelt mit beschichteten Kathodenfolien.





Querschnitt eines gefügten Anodenmoduls mit glaskeramischen Separatoren

Die beladenen Schaumproben zeigen in der visuellen Untersuchung keine Veränderungen in der Struktur. Die Probengewichte nehmen nach 210 s bei einer Beladung von 25 M% um 0,3 % und bei einer Beladung von 40 M% um 0,6 % ab. Diese Gewichtsreduktion ist auf den verwendeten Binder im Slurry zurückzuführen, welcher die thermisch instabilste Komponente der Probe darstellt. Es kann davon ausgegangen werden, dass ein Masseverlust des Binders in diesen Größenordnungen die Eigenschaften der 3D-Elektroden nicht verschlechtert.

Die Befüllung der Module zur Dichtheitsprüfung wird aus Kosten-, Handlings- und Sicherheitsgründen zunächst mit Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) durchgeführt. Dazu werden in die Dichtung des Moduls stirnseitig zwei Bohrungen ($\varnothing 0,75 \text{ mm}$) eingebracht und mittels einer Kanüle durch diese Bohrungen befüllt. Anschließend werden die Bohrungen mit flüssigem PET versiegelt und verschliffen. Da durch die Verwendung der porösen Keramiken das Handling erschwert wird, kommt es bei den Prozessen zur Befüllung häufig zu Rissen im Separator.

Die vom IKTS bereitgestellten Separatoren weisen eine Dicke von 800 bzw. 250 μm auf. Die Verarbeitung der dickeren Keramikscheiben ist über den kompletten Herstellungsprozess, einschließlich des Befüllens und Versiegelns unproblematisch.

Im Gegensatz hierzu ist das Handling der 250 μm dicken Separatoren anspruchsvoller. Dies zeigt sich bei der Entformung des Moduls direkt nach dem Fügeprozess und beim Befüllen der Module mit Elektrolyt mittels Spritzeninjektion. Bei diesen Arbeitsschritten besteht die Gefahr von Rissbildung der glaskeramischen Separatoren. Die teils sehr feinen Haarrisse bilden eine Undichtheit des Anodenmoduls, durch die sich das Elektrolyt verflüchtigt. Bei der Verwendung von 800 μm dicken Separatorscheiben reduziert sich gegenüber den 250 μm dicken Schichten die Verflüchtigungsgeschwindigkeit des Ethanol deutlich. Nach ca. 68 h befinden sich noch 80 % der befüllten Ethanolmenge im Anodenmodul und nach 400 h sind 100 % verflüchtigt. Dies zeigt, dass bei dieser Dicke der Keramik während des Fügeprozesses keine Risse in der Schicht entstehen, jedoch aufgrund unzureichender Anbindung der Dichtringe eine Undichtheit des Moduls bestehen bleibt.

Zur Reduzierung der Undichtheit wurden Testmodule aufgebaut, welche mittels Laserstrukturierung vorbehandelt und anschließend auf Dichtheit geprüft wurden. Durch diese Laserbehandlung wird lokal die Oberflächenrauheit des Separators erhöht, in welche das aufgeschmolzene PET gedrückt werden kann. Diese Module wurden ohne Ableiterfolie hergestellt, um die eventuell auftretenden Undichtheiten eindeutiger zuordnen zu können.

4. Ergebnisse

Im Rahmen dieses Arbeitspunktes wurden Anodenmodule mit Realmaterialien aufgebaut. Die Herstellung mit dünnen glaskeramischen Separatoren erfordert ein anspruchsvolles Handling der Keramiken, welches bei der Verarbeitung zu Rissen führen kann. Besonders Module, die feine Haarrisse aufweisen, aber auch rissfreie Module, zeigen Undichtheiten, so

dass die eingefüllte Menge von Elektrolyt stetig sinkt und sich bei maximal 400 h komplett verflüchtigt hat. Die vollständige Abdichtung der Module konnte trotz der Versuche mit der Laserstrukturierung der Separatoroberfläche zur Verbesserung der PET-Anbindung abschließend nicht erfolgreich nachgewiesen werden.

5. Zusammenarbeit mit Dritten

Mit den Kollegen vom IFAM-DD wurden die elektrochemischen Eigenschaften beladener Schaumelektroden diskutiert. Da mit Projektfortschritt der Fokus auf freistehende Elektroden-villese gerichtet wurde, erfolgte an den Schaumelektroden keine weitere Optimierung der Beladung.

Vernetzungen bestanden sowohl mit dem IFAM-DD als auch mit dem IKTS, welche Materialien zur Zellfertigung liefern. Weiter bestand eine enge Zusammenarbeit mit der TU Dresden, um die dort gewonnenen Ergebnisse in Realmaterialien umzusetzen.

6. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Wenn durch eine optimierte Laserstrukturierung eine Verbesserung der formschlüssigen Verbindung zwischen dem erkalteten PET-Ring und der Keramikoberfläche ermöglicht werden könnte, hätte dieser Na-S-Zelltyp in dieser Bauform realistische Anwendungschancen. Dies setzt jedoch auch mindestens ähnliche gute elektrochemische Eigenschaften der Batteriezellen voraus, die mit der Pouchzell-Bauweise unter Verwendung von Elektroden mit Stromkollektorfolien aufgebaut werden. Da sich die letztere Bauweise in der Praxis bereits durchgesetzt hat und herstellungstechnisch geringere Herausforderungen mit sich bringt, wird bei dem Aufbau im nachfolgenden Arbeitspunkt der Versuchsträger in dieser Bauform aufgesetzt. Die Ergebnisse des Arbeitspunktes bildeten die Grundlage für die weiterführenden Arbeiten in AP 2.4.6.

AP 2.4.6 Herstellung verpackter Versuchsträger (IWS)

1. Stand von Wissenschaft und Technik

Nicht separat darstellbar.

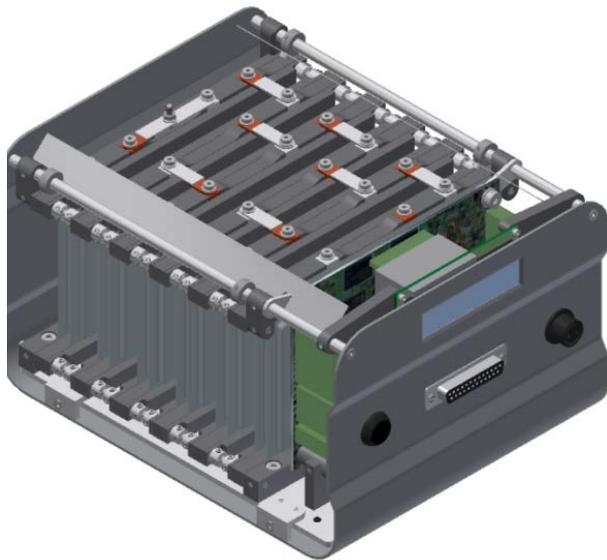
2. Aufgaben/Ziele

Im Arbeitspunkt sollen Batterieversuchsträger hergestellt, anschließend untersucht und charakterisiert werden. Da die Abdichtung des Anodenmoduls noch nicht optimal vorliegt, sollen sich die Arbeiten auf die Verpackung von Batterien in der Pouchzelle konzentrieren. Hierbei sollen sowohl Zellen hergestellt werden, deren Elektroden rein auf Folien basieren, als auch Zellen, bei denen die entwickelten 3D-Stromkollektoren zum Einsatz kommen.

3. Arbeitsbeschreibung

Im Arbeitspunkt wurde ein Batteriemodul ausgelegt, konstruiert und hergestellt. Bei der Auslegung des Zellmoduls wurden Anforderungen aus den Bereichen Montage, Herstellbarkeit, Elektronik, Packaging, Design und Sicherheit berücksichtigt. Das Batteriemodul verfügt über 24 Pouch-Zellen im A8-Format. Diese Zellen werden mittels Spannrahmen fixiert und über Bimetall-Zellverbinder kontaktiert. Diese Zellverbinder wurden durch Laserstrahlschneiden aus einem Halbzeug gefertigt. Die Herstellung des bimetalischen Halbzeuges erfolgte beim IWS mittels Laserinduktionswalzplattieren. Durch die Kombination von Aluminium und Kupfer in einem Zellverbinder kann die Kontaktierung zu den Batteriezellen jeweils sortenrein erfol-

gen. Weiterhin wurde in Zusammenarbeit mit dem IVI ein Batteriemanagementsystem (BMS) in Form einer Steuerplatine und ein Display zur Anzeige verschiedener Daten implementiert.



CAD-Modell des Batteriemoduls mit Zellen und Elektronikbauteilen



Exponat mit Batteriemodul, Zell- und Materialproben

Zur Präsentation der Ergebnisse wurde ein Exponat erstellt. Dieses umfasst neben dem Batteriemodul verschiedene Zell- und Materialproben. Weiterhin werden die Funktionen des stationären Batteriesystems über ein beleuchtetes Haus, ein bewegtes Windrad, eine Solarzelle sowie laufende LED-Streifen dargestellt. Um die verbauten Komponenten des Batteriemoduls erkennen zu können, wurde das Gehäuse des Batteriemoduls mit Fenstern versehen und beleuchtet. Bei den verschiedenen Proben handelt es sich um Metallschäume des IFAM-DD, glaskeramische Separatoren des IKTS, Platinen und Elektronik des IVI, kontaktierte Elektroden der TU Dresden sowie aufgebaute Zellen und das Batteriemodul vom IWS.

4. Ergebnisse

Versuchsträger im Pouchzellformat konnten in diesem Arbeitspaket erfolgreich aufgebaut werden. Wegen Problemen bei der Herstellung größerer Mengen des benötigten Elektrolyts (hier kam es zu Ausflockungen, die erst nach dem Aufbau der Zellen beobachtet wurden) funktionierten die Testzellen nicht sehr stabil. Nach wenigen Zyklen hatten die Zellen keine nennenswerte Kapazität mehr, was mutmaßlich mit der beschriebenen Elektrolytinstabilität in Verbindung zu bringen ist.

Die Herstellung eines zylindrischen Anodenmoduls konnte ebenfalls erfolgreich abgebildet werden, jedoch gelang es nicht, die gewünschte Dichtheit der PET-Ringe zur Oberfläche des keramischen Separators einzustellen. Ein funktionsfähiger Aufbau einer Demonstratorzelle mit getrennten Elektrolyträumen für die Anode und die Kathode war somit nicht sinnvoll darstellbar.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde sich beim Aufbau eines Demonstrators für die verpackten Versuchsträger auf die Darstellung eines Batteriemoduls für Pouchzellen konzentriert, weil der Aufwand einer optimierten Elektrolytherstellung kurzfristig lösbar erscheint. Mit einer Vielzahl funktionsfähiger und gleichartig funktionierender Pouchzellen können diese Demonstratoren als Prototyp-Speicher aufgebaut und getestet werden.

Die Erfassung von Messwerten an Systemen, die bei hoher Temperatur arbeiten, stellte eine besondere Herausforderung dar, bei der das IKTS langjährige Erfahrung besitzt. In der Frühphase des Projektes erfolgte daher zwischen dem IVI und dem IKTS die gemeinsame Erarbeitung einer Strategie zur in-situ-Erfassung wichtiger Kenngrößen an der NaNiCl-Hochtemperatur-Batterie.

Bei den in AP 3.1 durchgeführten elektrischen Messungen an Na-S-Zellen bestand eine enge Zusammenarbeit mit den Partnern TUD und Leibniz IFW sowie den anderen beteiligten Fraunhofer-Instituten. Erkenntnisse aus den anwendungsorientierten Messungen konnten dabei die Entwicklung von Zellkomponenten und Vollzellen unterstützen.

Die in AP 3.1 erforschten Inhalte trugen wesentlich zum Bau und Betrieb des Demonstrators bei. Das Fraunhofer IVI konnte darüber hinaus bestehende Kompetenzen insbesondere im Bereich Batteriezustandsbestimmung mittels Algorithmen ausbauen. Daraus ergeben sich vielfältige Anknüpfungspunkte im Bereich der stationären und der mobilen Energiespeicher über den Projektrahmen hinaus.

AP 3.2 Na-S-Speichermodul- und –Speicherbankentwicklung (IWS, IVI)

NGK, der derzeit einzige Hersteller von Na-S-Speichersystemen, liefert aus 50 kW-Modulen aufgebaute, beliebig skalierbare Speicherbänke für stationäre Anwendungen. Mit 40 Modulen stellt die kleinste verfügbare Speicherbank 2000 kW Leistung zur Verfügung. Auch hier sind über die interne Verschaltung, Verwendung zusätzlicher sensorischer Komponenten, Sicherheitsmerkmale und thermisches Management des Gesamtsystems keine Herstellerangaben zu erhalten.

Ziel des AP 3.2 war die Aufskalierung der in AP 3.1 entwickelten Speicherzellen zu einem Batteriemodul bzw. einer Speicherbank. Dies umfasst vor allem die Auslegung und Implementierung sicherheitsrelevanter Systemkomponenten (Batteriezustandsüberwachung, Balancing, Thermomanagement, und Betriebsstrategien).

Als wesentlicher Bestandteil eines Batteriemoduls ist das Batteriemanagementsystem anzusehen, welches alle genannten Funktionalitäten vereint. Die in AP 3.2 durchgeführten Arbeiten haben sich daher im Wesentlichen auf die Entwicklung eines auf Na-S-Batterien zugeschnittenen Batteriemanagementsystems konzentriert. Dies betrifft die Überwachung von Strom, Spannung und Temperatur mit Einhaltung der jeweiligen Betriebsgrenzen.

Weiterhin wurde für eine anwendungsbezogene Kommunikation von mehreren Batteriemanagementsystemen untereinander eine CAN-Bus-Anbindung implementiert.

Darüber hinaus gewährleistet das Batteriemanagementsystem ein aktives Balancing der Module untereinander, wodurch stets eine optimale Ausnutzung der zur Verfügung stehenden gespeicherten Energie gesorgt werden kann.

Die Aufskalierung des Batteriemoduls konnte mit der Auslegung einer Speicherbank auf Basis von NaNiCl-Hochtemperaturbatterien unter Berücksichtigung der technologiespezifischen Eigenschaften gezeigt werden.

Gemeinsam mit dem IWS wurde ein öffentlichkeitswirksamer Demonstrator aus Na-S-Niedertemperaturzellen entwickelt, welcher neben den Batterien selbst auch die Anbindung an Erzeuger und Verbraucher, gesteuert über ein Batteriemanagementsystem mit den in AP 3.3 entwickelten Algorithmen zur Lastflusssteuerung, sehr anschaulich illustriert.

Beide Meilensteine (18 Monate: Verfahren und Methoden der Na-S-Speichermodul- und Speicherbankentwicklung festgelegt; 24 Monate: Spezifikation der Na-S-Speichermodul- und Speicherbankentwicklung abgeschlossen) konnten damit erfolgreich abgeschlossen werden.

Im AP 3.2 konnte die Aufskalierung von Zellen hin zum Modul bzw. zur Speicherbank zusammen mit den damit verbundenen sicherheitsrelevanten Batteriediagnosealgorithmen ge-

zeigt werden. Dies ermöglicht einen modularen Zusammenschluss von Energiespeichern, wobei die Topologie von den Leistungsanforderungen der jeweiligen Anwendung abhängt.

AP 3.3 Netzintegration von Na-S-Batteriespeicherwerken (IVI)

Der Einsatz von Natrium-Schwefel-Hochtemperatur-Batteriesystemen in Energieversorgungsnetzen wird vom japanischen Stromnetzbetreiber TEPCO bereits seit einigen Jahren und in Deutschland seit 2010 auch von der Vattenfall AG praktiziert. Ebenfalls 2010 wurde in Presidio, einer Kleinstadt im Südwesten Texas, mit dem Bau des bislang größten Na-S-Batteriespeichers begonnen, der mit einer Leistungsabgabe von mehreren Megawatt eine unterbrechungsfreie Versorgung der Stadt bis zu acht Stunden sicherstellt.

Das wesentliche Ziel von AP 3.3 war die Erarbeitung von Integrationskonzepten eines NaS-Energiespeichers in ein Stromversorgungssystem. Der Energiespeicher sollte dabei als Pufferspeicher dienen, welche die zeitliche Verzögerung zwischen Stromerzeugung (z. B. mit regenerativen Energiequellen) und Stromverbrauch ausgleicht. Dabei spielten neben Wirtschaftlichkeitsrechnungen auch Fragestellungen zum Thema Netzstabilität und Versorgungssicherheit eine Rolle.

Zur Umsetzung wurde ein typisches Niederspannungsnetz eines Dorfes simuliert, wobei hier die Anzahl der Netzknoten sowie Photovoltaikerzeugern variiert werden können. Mit Hilfe der Netzparameter (aktuelle Knotenspannung, Blindleistungsintegration, Spannungspeaks, Leistungsflüsse) konnte damit eine realitätsnahe autarke Energiespeicherführung implementiert werden, die sich völlig automatisiert an den Eigenschaften des Netzes orientiert. Es konnte gezeigt werden, dass bei hinreichend großer Anzahl derartiger Na-S-Pufferspeicher eine Stabilisierung des Netzes möglich ist. Anhand eines Teststandes, bestehend aus einer an einem Netzknoten angeschlossener NaNiCl-Hochtemperaturbatterie, konnte die Netzunterstützung demonstriert werden. Dabei wird anhand einer Verbrauchsprognose der Pufferspeicher derart genutzt, dass der Energieinhalt des Speichers möglichst auf den ganzen Tag verteilt wird, dabei aber das Netz optimal unterstützt. So kann der bestmögliche Beitrag zur Verbesserung der Versorgungssicherheit gewährleistet werden.

Weiterhin wurde die betriebswirtschaftliche Rentabilität von state-of-the-art-Batterietechnologien und der neuentwickelten NaS-Batterien in der Anwendung als Primärregelleistungsspeicher und Hausenergiespeicher berechnet. Es zeigte sich, dass der return-of-invest derzeit noch zu stark von den schwankenden Strompreisprognosen sowie den hohen Kosten für die Batterien abhängt.

Unabhängig davon konnten beide Meilensteine dieses Arbeitspaketes erfolgreich und planmäßig abgeschlossen werden (18 Monate: Verfahren und Methoden zur Netzintegration von Na-S-Batteriespeicherwerken festgelegt; 24 Monate: Spezifikation für Netzintegration von Na-S-Batteriespeicherwerken abgeschlossen).

Im AP 3.3 wurde die Einbeziehung von Na-S-basierten Pufferspeichern in lokale Energieversorgungssysteme untersucht. Es wurde ein Tool entwickelt, welches unter Berücksichtigung der Netzstruktur und der Charakteristik der Erzeuger und Verbraucher eine für den Speicher und die Stabilität des Netzes optimale Betriebsstrategie ermittelt.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die am ITKS entstandenen Kosten resultieren aus der Aufstellung in der Vorhabensbeschreibung und wurden entsprechend des zahlenmäßigen Verwendungsnachweises vom 10.06.2016 abgerechnet.

Das IWS hatte für den AP 2.1.3 den Kauf eines beheizbaren Kalanders mit getrennt regelbarer Walzen-Drehgeschwindigkeit für 30.000 € geplant.

Die Begründung für die nicht getätigte Investition ist Folgende: Zum damaligen Projektzeitpunkt konnten für die projektspezifischen Anforderungen (getrennt beheizbare Walzen bis 180 °C sowie getrennt regelbare Walzengeschwindigkeiten) keine kommerziellen Kalender-Anbieter recherchiert werden. Um die Projektziele zeitnah bearbeiten zu können, wurde sich deshalb für die Entwicklung bzw. den Aufbau einer entsprechenden Demonstratoranlage entschieden. Entsprechend ist das dafür benötigte Material gekauft worden, und es sind zusätzlich Personalkosten angefallen.

Das IVI hatte Materialkosten i. H. v. 74.800 € beantragt. Aus buchhalterischen Gründen wurden nach Abstimmung mit dem Projektträger 70.300 € in projektspezifische Investitionsmittel umgewidmet. Davon wurden 47.186 € für die Beschaffung von elektronischen Quellen und Senken für Batterietestzwecke verwendet. Der Differenzbetrag von 23.114 € war für die Beschaffung einer FIAMM-Batterie Typ 48TL200 vorgesehen.

Die Demonstration der Projektziele konnte jedoch an einer kleineren Batterie (FIAMM 48TL80) nachgewiesen werden, sodass von einer Beschaffung lediglich zum Zwecke der Aufskalierung abgesehen wurde. Die freigewordenen Mittel wurden zum Ausgleich von gestiegenen tariflichen Personalkosten verwendet.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Zu Beginn des Projektes lagen lediglich akademische Kenntnisse hinsichtlich des Werkstoffsystems und seines Eigenschaftspotenzials vor. Eine Betrachtung, inwieweit sich damit ionenleitfähige Substrate per Foliengießen herstellen lassen und sich diese nach einer Sinterung für den Einsatz in Batterien eignen, erfolgte erstmals in diesem Projekt. Die geleisteten Arbeiten sind für eine Überführung des akademischen Wissens und das Stoffsystem hin zu anwendbaren Produkten damit sowohl notwendig als auch angemessen.

Die Personal- und Sachmittel wurden gemäß der geplanten Arbeitspakete sachgerecht eingesetzt. Der hierfür geleistete Arbeitsumfang war notwendig, um die Projektziele zu erreichen.

Die durchgeführten Forschungsarbeiten waren notwendig, um die im Projektantrag beschriebenen Arbeitsinhalte, motiviert durch die Förderbekanntmachung des BMU zum „6. Energieforschungsprogramm“, vollständig und wissenschaftlich korrekt zu adressieren. Während der Projektlaufzeit wurde auf eine sorgfältige, ergebnisorientierte und wirtschaftliche Arbeitsweise Wert gelegt.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Fraunhofer IKTS:

AP 1.3 Entwicklung von Na-leitenden Glaskeramiken: Zum Projektende steht die Technologieketten zur Herstellung von Na-leitenden Glaskeramiken zum Einsatz als Festelektrolyte in Niedertemperatur-Na-Batterien zur Verfügung. Vor dem Hintergrund eines steigenden Bedarfs an mobilen wie auch stationären Stromspeichern trägt die Entwicklung von Niedertemperatur-Na-Batterien dazu bei, kostengünstige Stromspeicher zur Verfügung zu stellen.

Fraunhofer IFAM-DD:

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Aufgrund der im Projekt gesammelten Erkenntnisse sind umfangreiche Synergieeffekte zu weiteren Anwendungen entstanden. So sind in ein Projekt zur Biogasentschwefelung umfangreiche Erfahrungen zur Herstellung von Schaumsubstraten sowie zu deren Beschichtung mit eisenoxidhaltigen Suspensionen eingeflossen.

Mit der Firma Alantum und dem PU-Schaumhersteller Eurofoam werden Arbeiten zur maßgeschneiderten Herstellung von Schaumsubstraten für Anwendung in der heterogenen Katalyse und im Batteriebereich geplant. Durch Projekteinnahmen werden somit mehrere Arbeitsplätze im wissenschaftlichen und technischen Bereich am IFAM-DD bis 2019 gesichert.

Für weitere Anwendungsgebiete für 3D-Elektroden im Bereich der Elektrolyse und Brennstoffzelle wurden bereits sowohl Kontakte als auch Projekte mit Industriepartnern erschlossen. Damit besteht ein Verwertungs- bzw. Ertragshorizont bis mindestens 2021 in dem Arbeitsplätze erhalten und neu geschaffen werden.

Wissenschaftlich und/oder technische Erfolgsaussichten

Die vielfältigen Möglichkeiten, metallische Schäume hinsichtlich ihrer Morphologie und Legierungszusammensetzung variieren und damit an die Anforderungen hinsichtlich der elektrochemischen Stabilität anpassen zu können, eröffnen weitere Anwendungsfelder in der Energietechnik, z. B. für den Einsatz in Brennstoffzellen, als Elektrolyseure zur Wasserstoffherzeugung sowie in unterschiedlichen Batterie- und Superkondensator-Konzepten. Die gesammelten Erfahrungen zur Herstellung von Passivierungsschichten durch selektive Oxidation hat auch Potenzial zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit von Legierungen sowohl auf Basis poröser als auch massiver Materialien für den Einsatz unter hohen Temperaturen z. B. in Reaktoren, Brennräumen und Katalysatoren, wobei Geschäftsfelder in der chemischen Industrie, Fahrzeugbau, Luft- und Raumfahrt erschlossen werden können.

Die erarbeiteten technologischen Erfahrungen zur Beschichtung von 3D-Strukturen haben sowohl für weitere Batterieprojekte als auch andere Einsatzgebiete hohes Anwendungspotenzial. Dies bedeutet für Anwendungen außerhalb des Batteriebereiches, z. B. für die Herstellung von Katalysatorstrukturen mit einer katalytischen Schicht ein hohes Potenzial für den Einsatz in der heterogenen Katalyse, in der Biogasaufbereitung und Abgasnachbehandlung.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die Entwicklungsergebnisse zur Herstellung von 3D-Stromkollektoren bilden eine gute Basis, die bereits bestehende Zusammenarbeit auf dem Gebiet der metallischen Schäume mit der Fa. Alantum Europe und Alantum Corp. Korea zu intensivieren und auf Batterieanwendun-

gen zu erweitern. Dabei sind Arbeiten zur Legierungsentwicklung und weiterführender Prozessschritte zu begleiten.

Das Fraunhofer IFAM Dresden kann dabei durch das im Projekt gesammelte Know-how als kompetenter Entwicklungspartner für die Überführung von Werkstoffen und Technologien aus dem Labormaßstab heraus auftreten.

Die im Projekt gewonnenen Ergebnisse werden in vielfältiger Weise dem Fachpublikum, aber auch einer breiten Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt. Dafür sind Veröffentlichung in fachspezifischer Form wie wissenschaftliche Publikationen und Fachvorträge auf Tagungen geplant.

Ergebnisse und Probenmaterial werden zudem bereits in Lehrveranstaltungen am Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Dresden zur Verfügung gestellt.

Fraunhofer IWS:

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die im Rahmen des Projektes erarbeiteten Erkenntnisse zur trockenen Elektrodenverarbeitung sind aufgrund ihrer Materialunabhängigkeit und des Potenzials zur Kostenersparnis von Interesse für Batteriekomponenten- oder Zellhersteller. Aus diesen Gründen können die Chancen einer erfolgreichen Überführung des Prozesses in industrielle Prozesse als hoch eingestuft werden.

Die auf Basis dieses Verfahrens entwickelten Na-S-Batterien bieten aufgrund der geringen Materialkosten bei gleichzeitig ausgezeichneter Performance hohes Potenzial zur industriellen Fertigung. Als Basis zur Vermarktung ist eine Patentanmeldung vorgenommen worden.

Wissenschaftlich und/oder technische Erfolgsaussichten

Die Entwicklungen zur Na-S-Batterie wurden auf zahlreichen Fachveranstaltungen präsentiert und sind auf breites wissenschaftliches Interesse gestoßen.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit:

Der entwickelte Trockenbeschichtungsprozess ermöglicht ein hohes Maß an Flexibilität in Bezug auf das eingesetzte Aktivmaterial. Entsprechend wurde das Verfahren bereits während der Projektlaufzeit beworben und gemeinsam mit industriellen Partnern für andere Batteriesysteme weiter evaluiert.

Um eine kontinuierliche Verarbeitung zu gewährleisten, ist jedoch weiterer Entwicklungsbedarf nötig. Im Rahmen des EU-Projektes *ECLIPSE* wird die kontinuierliche Herstellung von C/S-Kathoden für Lithium-Schwefel-Zellen angestrebt.

Generell spielt die Aufskalierung der Prozesse eine entscheidende Rolle auf dem Weg zur industriellen Einsatzfähigkeit der entwickelten Na-S-Technologie. Entsprechende Entwicklungen werden im SAB-Projekt *NaSBattSy* vorangetrieben.

Fraunhofer IVI:

Gemäß den Rahmenbedingungen der Energiewende, die einen starken Ausbau der erneuerbaren Energien und der damit verbundenen Notwendigkeit zur Integration von Energiespeichern in das Energieversorgungssystem sind die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten für

die am Fraunhofer IVI erforschten Projektinhalte sehr gut, da die Kompetenzen im Bereich der elektrischen Energiespeicher erheblich gesteigert werden konnten.

Im Falle einer erfolgreichen Marktdurchdringung von Na-S-Niedertemperaturenergiespeichern als Pufferspeicher für Industrieanwendungen oder Regelenergieanlagen kann das für NaS-Batterien konfektionierte Batteriemanagementsystem als systemrelevante Komponente zum sicheren Betrieb des Energiespeichers an Hersteller derartiger Speicherlösungen, z. B. auf Basis eines Lizenzmodelles, vermarktet werden.

Eine weitere Dienstleistung, die an die entsprechenden Projektinhalte anknüpft, ist die Entwicklung von geeigneten Betriebsstrategien (Netzunterstützung, Wirtschaftlichkeitsrechnungen). Sie kann optimal auf die Anforderungen des Anwenders zugeschnitten werden.

Die wissenschaftlich-technischen Erfolgsaussichten im Bereich der Batteriemanagementsysteme sind weiterhin aussichtsreich. Insbesondere im Bereich der Batteriezustandsdiagnose konnten mit Hilfe von batteriemodellbasierten Algorithmen große Fortschritte erzielt werden. Derartige Algorithmen können in Folgeprojekten auch für andere innovative Batteriechemien (z. B. LiS) modifiziert und weiterentwickelt werden.

Die im Projekt weiterentwickelten Kompetenzen im Bereich der Na-basierten Energiespeicher lassen sich sowohl in Förderprojekten (Batteriediagnosealgorithmen, Netzunterstützung) als auch in Kooperationen mit Industriepartnern (Betriebsstrategien, dezidierte Batteriemanagementsysteme) verwerten und stellen damit die wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit sicher.

2.5 Fortschritte bei anderen Stellen

Die Herstellung von 3D-Stromkollektoren aus komplexen Legierungen mit Porengrößen $< 500 \mu\text{m}$ ist von anderen Stellen nicht bekannt.

So wurden in der Vergangenheit nur reine Ni-Schäume für NiMH-Batterien eingesetzt, die durch elektrolytische Ni-Abscheidung auf Polyurethanschaum hergestellt werden.

Legierungen mit mehr als 2 Elementen können nur mit der pulvermetallurgischen Beschichtungstechnologie, welche patentrechtlich geschützt ist (Mithhaber der Patente ist das IFAM-DD) hergestellt werden.

Es gibt weitere Schaumherstellungsverfahren, wie z. B. das suspensionsbasierte pulvermetallurgische Abformverfahren, die zur Herstellung von legierten Schäumen geeignet sind, jedoch lassen sich hier nur Schäume mit groben Poren herstellen, wobei die offene Porosität aufgrund geblockter Poren unter 80 % liegt und damit für die Beladung mit Aktivmaterial nicht effektiv ist.

AP 1.3 Entwicklung von Na-leitenden Glaskeramiken: Eine kontinuierliche und projektbegleitende Literaturrecherche führte zu keinen neuen, bisher nicht bekannten Ergebnissen im Hinblick auf die technische Realisation Niedertemperatur-tauglicher Na-Festelektrolyte.

AP 2.1.3 Versuchsanlage zur Elektrodenfertigung: Ein Laborkalender, wie er für die Arbeiten zur lösemittelfreien Elektrodenherstellung im Rahmen des Projektes benötigt wurde und aufgrund mangels an kommerziell verfügbaren Lösungen selbst durch Fh IWS entwickelt wurde, ist mittlerweile am Markt verfügbar. Die Firma Saueressig bietet mittlerweile entsprechende Lösungen für den Labormaßstab, aber auch für industrielle Fertigungsprozesse an.

Die vom Fraunhofer IVI bearbeiteten Fragestellungen konnten zum Aufbau weiterer Kompetenzen und besonders zur Vertiefung von Forschungsaktivitäten im Bereich Netzsimulation und -stabilisierung, Batteriecharakterisierung, Batteriemanagementsystementwicklung sowie Batteriemoduluslegung genutzt werden.

2.6 Veröffentlichungen der Ergebnisse (erfolgt oder geplant, nach Nr. 11 NKBF 98)

- Literatur:

Bauer, M. Kohl, H. Althues, S. Kaskel,
Chem. Commun. (Camb)., 2014, 50, 3208–10. DOI: 10.1039/c4cc00161c

M. Kohl, F. Borrmann, H. Althues, S. Kaskel,
Adv. Energy Mater. 2016, 6, 1502185. DOI: 10.1002/aenm.201502185

- Patente:

M. Kohl, F. Borrmann, H. Althues, S. Kaskel, Natrium-Schwefel-Batterie,
Verfahren zu deren Betrieb und Verwendung von Phosphorpolysulfid als Elektrolytzusatz in Natrium-Schwefel-Batterien 2015, submitted (Patent ID: 102015211154.7)

J. Schilm; A. Rost; M. Kusnezoff; D. Wagner:
Natriumionen leitendes Element für die An-wendung in elektrochemischen Zellen sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, 10 2015 204 465

- Dienstreisen zu Tagungen: Vorträge + Poster:

M. Fritsch; V. Sauchuk; N. Trofimenko; M. Kusnezoff; C. Bretthauer; U. Langklotz; M. Schneider; M. Fries; A. Michaelis:

Synthesis and properties of Li-NMC based cathode material for Li-ion batteries;
6th Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells, 03.06.-07.06.2013, Ulm

D. Kramer; M. Fritsch; J. Schilm; A. Rost; M. Schneider; U. Langklotz; A. Michaelis:
Glass Ceramic Separators for room temperature operating Sodium Batteries;
Kraftwerk Battie, Solid-State Batteries from Fundamentals to Application; March 20th – 26th 2014; Münster

A. Rost; J. Schilm; D. Kramer; U. Langklotz; A. Michaelis:
Glass-ceramic solid electrolytes for lithium and sodium ion batteries;
225th ECS meeting; May 11th – 16th 2014; Orlando, FL; USA

D. Wagner; A. Rost; M. Fritsch; J. Schilm; A. Michaelis:
Glass ceramic separator for room temperature sodium batteries;
November 27th – 28th 2014; House of Logistics and Mobility (HOLM); Frankfurt, Germany

D. Wagner; A. Rost; J. Schilm; U. Langklotz; M. Schneider; A. Michaelis:
Glass-ceramic solid electrolytes for room temperature sodium ion batteries;
39th ICACC Meeting; January 25th -30th; 2015; Daytona, FL, USA

T. Feustel, R. Baumann, A. Jahn, P. Thümmel, H. Althues, G. Walther, A. Wiltner;
Elektrodenmaterialien zur Anwendung in Raumtemperatur Na-S-Batterien,
Batterieforum Deutschland, Berlin 21.-23.01.2015

Pietschmann, D., Kratzing, R., Potthoff, U.:
Voltage- and State-of-Charge-Managed Storage Integration for Grid Stabilization.
Energy, Science and Technology Conference EST 2015, Karlsruhe (Poster)

M. Kohl,
Room temperature sodium-sulfur batteries for stationary energy storage in the future,
2014, Nanotage, Aachen.

- M. Kohl,
Room temperature sodium-sulfur batteries for stationary electrical energy storage,
2014, MANS, Freiberg.
- M. Kohl,
Room temperature sodium-sulfur batteries for future electrical energy storage,
2014, German-Israeli Battery School, Tel-Aviv, Israel.
- M. Kohl,
Room-temperature Sodium-Sulfur Batteries for Stationary Energy Storage,
2015, 3rd Dresden Conference „Energy in Future”, Dresden.
- M. Kohl,
Tailored electrolytes for long cycle life room temperature sodium-sulfur full cell batteries,
2016, Battery Power EU, Munster.
- M. Kohl, I. Bauer, H. Althues, S. Kaskel,
Room-temperature sodium-sulfur battery,
2nd Workshop “Lithium-sulfur”, 2013, Dresden.
- M. Kohl, F. Borrmann, H. Althues, S. Kaskel,
Room temperature sodium-sulfur batteries for electrical energy storage,
Nanofair 2014, Dresden.
- M. Kohl, H. Althues, S. Kaskel,
Room temperature sodium-sulfur batteries for future electrical energy storage,
GdCH Festkörpertagung 2014, Dresden.
- M. Kohl, F. Borrmann, H. Althues, S. Kaskel,
Room temperature sodium-sulfur batteries for stationary energy storage,
3rd Workshop “Lithium-sulfur” 2014, Dresden.
- M. Kohl, F. Borrmann, H. Althues, S. Kaskel,
Projekt BaSta: Raumtemperatur Natrium-Schwefel Batterien als zukünftige Energiespeicher,
Batterieforum Berlin 2015, Berlin.
- M. Kohl, F. Borrmann, H. Althues, S. Kaskel,
Novel long cycle life room temperature sodium-sulfur batteries,
228th Meeting of the Electrochemical Society 2015, Phoenix, Arizona.

- Vorlesungen:

Vorlesung und Übung “Modellbildung und Simulation”, TU Dresden, U. Potthoff, WS 2015/16
und SS 2016, Illustrative Nutzung für ausgewählte Modellierungsbespiele.

- Internet:

Ausgewählte Projekthighlights auf der Instituts-Homepage www.ivi.fraunhofer.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Verbundprojekt: Batterie – Stationär in Sachsen (BaSta) Teilvorhaben: FhG Dresden	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Althues, Holger; Baumann, Robert; Jahn, Axel; Kusnezoff, Mihails; Langklotz, Ulrike; Potthoff, Ulrich; Rost, Axel; Schädlich, Stefan; Socher, Sebastian; Thümmeler, Philipp; Tschöcke, Sebastian; Wagner, Dörte; Walther, Gunnar	5. Abschlussdatum des Vorhabens April 2016
	6. Veröffentlichungsdatum Oktober 2016
	7. Form der Publikation Broschüre
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) • Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik, IWS • Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, IKTS • Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Material- forschung, Institutsteil Dresden, IFAM-DD Winterbergstrasse 28, 01277 Dresden • Fraunhofer-Institut für Verkehrs- und Infrastruktursysteme, IVI Zeunerstr. 38, 01069 Dresden	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 0325563A
	11. Seitenzahl 67
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 89
	14. Tabellen 9
	15. Abbildungen 40
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Dr. A. Rakić, Projektträger Jülich, EEN 4, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich	
18. Kurzfassung Gesamtziel ist die Entwicklung und Umsetzung eines neuartigen Batteriekonzepts, das die Vorteile der bisherigen Natrium-Schwefel-Hochtemperaturbatterien (z. B. Kosten und Verfügbarkeit) mit der Performance moderner Lithium-Ionen-Batterien, jedoch auf Natriumionen-Basis, im Niedertemperaturbereich verknüpft. Dazu müssen neue Elektroden- und Separatormaterialien entwickelt und bezüglich ihrer Interaktion und Degradationsstabilität in verschiedenen neuartigen Elektrolyten untersucht werden. Darüber hinaus werden geeignete Verfahren der Werkstoffherstellung und der Fertigung dieser Komponenten zu Niedertemperatur-Natrium-Schwefel-Batterien generiert.	
19. Schlagwörter Natrium-Schwefel-Zelle; Natriumionen-leitende Keramik; Elektrode; Elektrolyt; Elektrische Batterie; Natrium; Schwefel; Degradation; Energiespeicherung	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Batteries – Stationary in Saxony (Basta)	
4. author(s) (family name, first name(s)) Althues, Holger; Baumann, Robert; Jahn, Axel; Kusnezoff, Mihails; Langklotz, Ulrike; Potthoff, Ulrich; Rost, Axel; Schädlich, Stefan; Socher, Sebastian; Thümmeler, Philipp; Tschöcke, Sebastian; Wagner, Dörte; Walther, Gunnar	5. end of project April 2016
	6. publication date October 2016
	7. form of publication Report
8. performing organization(s) (name, address) <ul style="list-style-type: none"> • Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik, IWS • Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, IKTS • Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, Institutsteil Dresden, IFAM-DD Winterbergstrasse 28, 01277 Dresden <ul style="list-style-type: none"> • Fraunhofer-Institut für Verkehrs- und Infrastruktursysteme, IVI Zeunerstr. 38, 01069 Dresden	9. originator's report no.
	10. reference no. 0325563A
	11. no. of pages 67
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. no. of references 89
	14. no. of tables 9
	15. no. of figures 40
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) Dr. A. Rakić, Projektträger Jülich, EEN 4, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich	
18. abstract Development and realization of a novel battery concept involves the combination of the advantages of the field-tested sodium-sulfur high temperature batteries (e.g. low costs and uncritical availability of raw materials) with the performance of modern lithium ion batteries. On the basis of sodium, this project focuses on a low temperature version of the sodium-sulfur battery system. For this reason new electrode and separator materials need to be developed with advantageous interaction properties and degradation stabilities in novel electrolytes. Beyond the previous scope methods for production and manufacturing of the individual components for the low temperature sodium-sulfur battery have to be engineered.	
19. keywords Sodium sulfur cell; sodium ion conducting ceramic; electrode; electrolyte; electrical battery; sodium; sulfur; degradation; energy storage	
20. publisher	21. price