

BMWi- Verbundprojekt

**Energycap**

Hochleistungsspeicher für Anwendungen im Bereich der  
erneuerbaren Energieversorgung, mobilen Bordnetzen und  
Traktionsanwendungen.

Teilvorhaben:

Separatoren auf Vliesstoffbasis für  
Doppelschichtkondensatoren hoher Energiedichte

FKZ: 0327822E

**Schlussbericht**

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

Berichtersteller:

Dr. Christoph Weber  
Sigrid Geiger  
Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG  
69465 Weinheim  
Weinheim, den 25.09.2013

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Vertraulich

BMW-Verbundvorhaben

**„Energycap“  
Schlussbericht**

Zuwendungsempfänger:	Förderkennzeichen:
Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG (vormals: Freudenberg Vliesstoffe KG)	0327822E
Titel des Vorhabens:	
<p>Energycap- Hochleistungsspeicher für Anwendungen im Bereich der erneuerbaren Energieversorgung, mobilen Bordnetzen und Traktionsanwendungen</p> <p>Teilvorhaben:</p> <p>Separatoren auf Vliesstoffbasis für Doppelschichtkondensatoren hoher Energiedichte</p>	
Projektleiter:	Tel.:
Dr. Christoph Weber	06201- 80 4964
Laufzeit des Vorhabens:	
von:01.07.2009	bis:31.03.2013

## Inhalt

	<b>Seite</b>
I Kurzdarstellung	
1. Aufgabenstellung .....	4
1.1. Aufgabenstellung des von Freudenberg geführten Teilvorhabens.....	5
2. Vorhabensvoraussetzungen .....	6
3. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	8
3.1. F&E Unterauftragnehmer .....	9
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens..	10
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	11
II Eingehende Darstellung	
1. Zuwendungsverwendung und erzielte Ergebnisse.....	12
2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	37
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	38
4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse, fortgeschriebener Verwertungsplan.....	39
5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei Dritten.....	40
5.1. Veröffentlichte oder bekanntgewordene relevante Schutzrechte Dritter	40
5.2. Veröffentlichte oder bekanntgewordene Fortschritte Dritter	40
6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	41

## I Kurzdarstellung

### 1. Aufgabenstellung

#### **Arbeitsziele „Energycap“:**

Ziel des Verbundprojektes „Energycap“ war eine schrittweise Erhöhung der Energiedichte, letztlich eine Verdoppelung, sowie eine Erweiterung der oberen Einsatztemperatur auf möglichst 80 °C für Hochleistungsenergiespeicher (Supercaps). Dieses Ergebnis sollte durch den Einsatz verbesserter Materialien (Elektroden, Elektrolyt, Separatoren) und optimierter Prozesse erreicht werden. In der Gesamtvorhabensbeschreibung (GVB) des Projektantrages „Energycap“ werden detailliert die verschiedenen Aspekte beleuchtet, die zur Formulierung der Arbeitsziele des Industriekonsortiums geführt haben.

## 1.1. Aufgabenstellung des von Freudenberg geführten Teilvorhabens AP4000

### Produkteigenschaften

Das primäre technische Ziel des Teilvorhabens AP4000 war die Erarbeitung von Separatoren, die die Herstellung von Doppelschichtkondensatoren mit verdoppelter Energiedichte im Vergleich zum Stand der Technik ermöglichen sollte. Hierzu war die Leistungsfähigkeit des Separators nachzuweisen.

Weitere technische Ziele waren eine erhöhte Temperaturbeständigkeit des Separators im Produkteinsatz sowie die Erhöhung der Trocknungstemperatur im Herstellprozess des Kondensators.

### Prozesstechnologie

Ein Separator mit den oben beschriebenen Produkteigenschaften sollte mittels einer zweistufigen Technologie hergestellt werden. Diese besteht aus der geeigneten Vliesstofflegung und anschließender Beschichtung zur Einstellung der geforderten Porenstruktur, für die ein auch unter wirtschaftlichen Aspekten realisierbares Fertigungskonzept dargestellt werden sollte.

### Verbesserung des wissenschaftlichen Verständnisses

Die wissenschaftliche Arbeitsziele dieses Teilvorhabens umfassten das Herausarbeiten der entscheidenden Zusammenhänge der Separatorchemie hinsichtlich der Medienstabilität, bspw. in ionischen Flüssigkeiten, sowie der elektrochemischen und thermischen Beständigkeit im Bauelementeeinsatz.

## 2. Vorhabensvoraussetzungen

Die Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG (FV, vormals: Freudenberg Vliesstoffe KG) leitete das Teilprojekt „Separator AP4000“ des Energycap Projekts. Die weiteren Partner waren:

- **BMW** Forschung und Technik GmbH,  
Hanauer Straße 46, 80992 München,
- **Fraunhofer Institut für Silicatforschung** (FhG-ISC),  
Neunerplatz 2, 97082 Würzburg,
- **Liebherr-Werk Biberach GmbH**,  
Hans-Liebherr-Straße 45, 88400 Biberach an der Riß
- **Merck KGaA**,  
Frankfurter Straße 250, D-64293 Darmstadt
- **RWTH Aachen**,  
Jägerstraße 17-19, 52066 Aachen
- **SGL Carbon GmbH**,  
Werner von Siemensstraße 18, 86405 Meitingen,
- **Siemens AG**,  
Mozartstr. 33b, 91052 Erlangen
- **Wilhelm Westermann GmbH & CoKG (Wima)**,  
Gradestr. 35, 12347 Berlin
- **ZSW Ulm**,  
Helmholtzstr.8, 89081 Ulm

Assoziierter Partner:

- **ENERCON** Electric Schaltanlagenfertigung GmbH mit Sitz in 26607 Aurich,  
Dornumer Straße 20

Das Konsortium zeichnete sich durch einen hohen Anteil von Kondensatoranwendern aus. Dies führte während des Projektes zu den gewünschten Diskussionen, um die Beiträge der Material- und Zellentwicklung möglichst nahe an zukünftige kommerzielle Anwendungen zu führen. Die erfolgte Zusammenarbeit ist im Netzplan in Abb. 1 dargestellt.

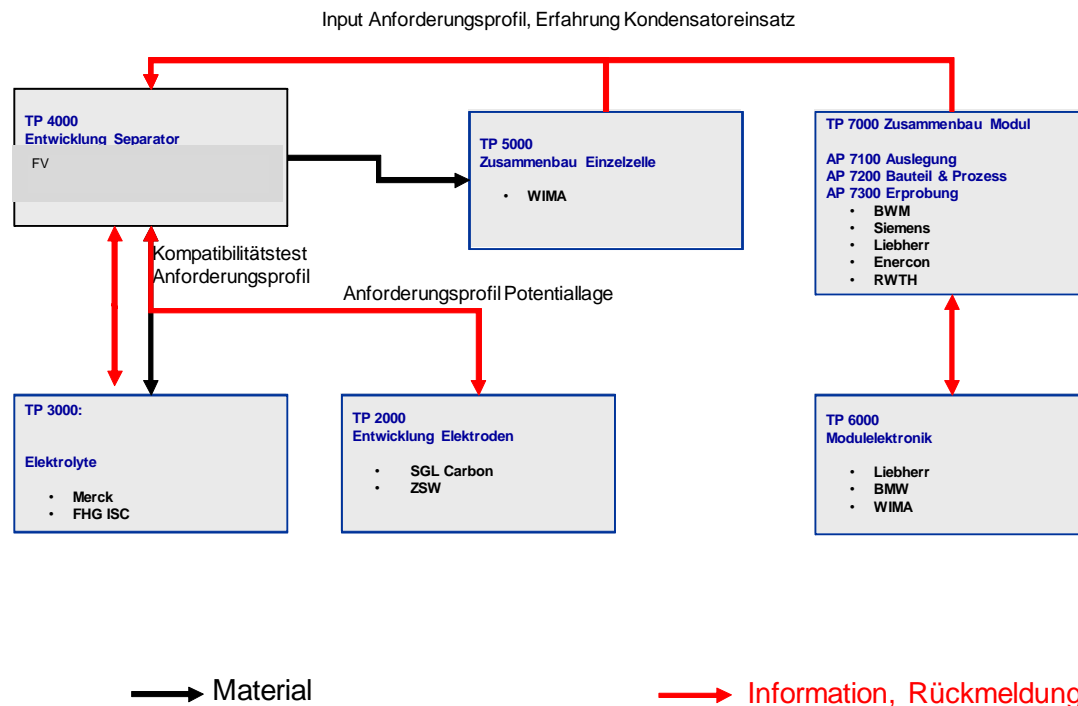


Abb. 1: Material- und Informationsfluss Separatoren im Energycap Projekt.

Die Partner brachten ihre vorhandene und relevante Kompetenz zur Erreichung der Ziele in das Vorhaben mit ein.

FV entwickelt, produziert und vertreibt Produkte aus Vliesstoff für viele Anwendungen, zum Beispiel für die Filtration, als Einlagestoffe in der Bekleidung, als Trägermaterialien für Teppiche sowie in Kabel-, Elektro-, Hygiene- und Medikal-Anwendungen. Die beiden letztgenannten Aktivitäten gehören zum Geschäftsfeld Industrielle Vliesstoffe, dem auch die Separatoren zugeordnet sind. Freudenberg Separatoren gibt es seit den 70er Jahren. Trotz weltweitem Wettbewerb und der Abwanderung der Batterieindustrie nach Asien gelang es Freudenberg bis heute seine Entwicklungs- und Produktionsstandorte von Vliesstoffen für Separatoren in Weinheim, Kaiserslautern und Neuenburg, sowie ein Werk in Swindon (GB) zu halten. FV sieht im Bereich der Separatoren einen strategischen Wachstumsmarkt, der schon heute Arbeitsplätze in diesen Zukunftstechnologien schafft und nachhaltig sichert. So ist FV ein Materiallieferant für moderne Blei-Batterien in Start/Stop-Anwendungen. Der Separatoren-Bereich von FV verfolgt seit mehreren Jahren die Entwicklung des Superkondensatormarktes als potentiellen komplementären Markt zu den bisherigen Batterieaktivitäten. Der technische Projektleiter bei FV verfügt über 8 Jahre Berufserfahrung in der Entwicklung und Fertigung von Superkondensatoren.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Zur Durchführung des Vorhabens wurde ein Projektplan erstellt, der der Projektsteuerung und Verzahnung zu den Arbeitspaketen der anderen Teilnehmer insbesondere der Fa. WIMA diene. Dieser ist in Abb. 2 gezeigt.

	Projektjahr 1				Projektjahr 2				Projektjahr 3			
	PJ1Q1	PJ1Q2	PJ1Q3	PJ1Q4	PJ2Q1	PJ2Q2	PJ2Q3	PJ2Q4	PJ3Q1	PJ3Q2	PJ3Q3	PJ3Q4
	2008		2009				2010				2011	
	08Q4	09Q1	09Q2	09Q3	09Q4	10Q1	10Q2	10Q3	10Q4	11Q1	11Q2	11Q3
AP4110												
AP4120												
AP4130												
AP4140												
AP4150												
AP4160												
1. Meilenstein	Definition Produkt/Prozesskonzept *											
AP4210												
AP4220												
AP4230												
AP4240												
AP4250												
AP4260												
2. Meilenstein					Separator aus Technikumslinie. Einbau in Gen2 Kondensatoren *							
AP4310												
AP4320												
AP4330												
AP4340												
AP4350												
3. Meilenstein									Separatoren für Abschlussmuster erzeugt. Prozesstechnik beschrieben *			

Abb. 2 Projektplan Separator zu Beginn des Projektes.

Wie später in den AP4250 und AP4260 dargestellt, wurde frühzeitig ein Investentscheid für eine dedizierte Beschichtungsanlage notwendig und erfreulicherweise auch bewilligt. Die Beschaffung und der Aufbau der Anlage führten zu einer Verzögerung von etwa 12 Arbeitsmonaten, die nur teilweise durch externe Technikumsversuche aufgeholt werden konnte. In Abstimmung mit den anderen Konsortialpartnern wurde daher eine kostenneutrale Verlängerung beantragt, die zu dem hier dargestellten aktualisierten Projektplan führte (Abb. 3).

	Projektjahr 1				Projektjahr 2				Projektjahr 3				Projektjahr 4		
	PJ1Q1	PJ1Q2	PJ1Q3	PJ1Q4	PJ2Q1	PJ2Q2	PJ2Q3	PJ2Q4	PJ3Q1	PJ3Q2	PJ3Q3	PJ3Q4	PJ4Q1	PJ4Q2	PJ4Q3
	2009		2010				2011				2012			2013	
	09Q3	09Q4	10Q1	10Q2	10Q3	10Q4	11Q1	11Q2	11Q3	11Q4	12Q1	12Q2	12Q3	12Q4	11Q1
AP4110															
AP4120															
AP4130															
AP4140															
AP4150															
AP4160															
1. Meilenstein	Definition Produkt/Prozesskonzept *														
AP4210															
AP4220															
AP4230															
AP4240															
AP4250															
AP4260															
2. Meilenstein					Separator aus Technikumslinie. Einbau in Gen2 Kondensatoren *										
AP4310															
AP4320															
AP4330															
AP4340															
AP4350															
3. Meilenstein									Separatoren für Abschlussmuster erzeugt. Prozesstechnik beschrieben *						

Abb. 3 Aktualisierter Projektplan Separator inklusive der gelb markierten Verlängerung.



### 3.1 F&E Unterauftragnehmer

Als Unterauftragnehmer wurden vor allem die Freudenberg Forschungsdienste SE & Co KG für Analytik-Aufgaben beauftragt.

FV wurde durch das rechtsverschiedene aber über die Muttergesellschaft zu 100 % indirekt verbundene Schwesterunternehmen Freudenberg Forschungsdienste SE & Co KG (FFD), Weinheim, im Rahmen von Unteraufträgen unterstützt. FFD ist der konzernübergreifende, hochqualifizierte Forschungs- und Entwicklungs (F&E)-Dienstleister der Freudenberg-Gruppe und verfügt über sehr leistungsfähige und umfangreiche Messtechnik für die Mikroskopie, chemische Analytik, physikalische Prüfungen und Schadensanalyse. FFD arbeitet seit Jahrzehnten mit FV zusammen und war daher in idealer Weise in der Lage aussagekräftige Analysen für dieses Projekt auszuführen. Durch die Zusammenarbeit mit FFD wurden Analytik-Leistungen erbracht, die der Antragsteller FV in seiner Organisation nicht zur Verfügung stellen kann.

Darüber hinaus wurden unter Leitung von FV bei verschiedenen potentiellen Maschinenlieferanten Versuche zur Prozess- und Produktentwicklung durchgeführt.

#### 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand der Technik

Über verschiedene Materialeigenschaften des Separators lassen sich Herstellung, Leistungsdaten, Lebensdauer und Sicherheit des Bauelementes entscheidend beeinflussen. Tab. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen Separatorparametern und ihren Einfluss auf die Kondensator-eigenschaften.

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Separator- und Kondensatoreigenschaften. (gelb = geringer Einfluss, orange = mittlerer Einfluss, rot = hoher Einfluss)

KONDENSATOR-EIGENSCHAFTEN	SEPARATOR-EIGENSCHAFTEN										
	Materialstärke	Flächengewicht	Porosität	max. Porengröße	Zugfestigkeit	Penetrationsbeständigkeit	Benetzbarkeit	Restwassergehalt nach Trocknung	Chemisch inert	Elektrochemisch inert	Schmelzpunkt
Wickeln											
Trocknen											
Imprägnieren											
Nennspannung											
Kapazität											
ESR											
Selbstentladung											
Volumen											
Gewicht											
Untere Einsatztemperatur											
Obere Einsatztemperatur											
Lebensdauer Kapazität											
Lebensdauer ESR											
Lebensdauer SD											
Lebensdauer Gasentwicklung											
Vibration/Schock											
Nageltest											
Entw./Ausw. Interner Kurzschluss			E	E		E			E/A	E/A	E/A

Nach dem Stand der Technik vor Beginn des Vorhabens werden fast ausschließlich Papierseparatoren eingesetzt. Diese bestehen aus sehr spezialisierten Cellulosematerialien höchster Reinheitsstufen. De facto existiert ein Marktmonopol eines japanischen Spezialpapierherstellers. Papiere werden genutzt, da sie oberhalb des Siedepunktes von Wasser getrocknet werden können, eine gute Benetzbarkeit gegenüber hochpolaren Elektrolyten aufweisen und hierdurch auch zu niedrigen ohmschen Verlusten beitragen. Nachteilig ist bei Papieren, dass die Trocknungstemperatur auf <120 °C begrenzt ist. Ferner werden Papierseparatoren im Laufe des Kondensatorlebens durch Temperatur- und Spannungsbelastung brüchig und zersetzen sich, letztlich unter Verlust der Erfüllung seiner Grundfunktionen. Als chemische Ursache hierfür wird angenommen, dass die zunehmende Acidität des Elektrolyten im Alterungsprozess des Kondensators den Separator zerstört. Im Zuge dieser Zersetzungsreaktionen entstehen gasförmige Produkte, die zum Öffnen und damit zum Ausfall des Kondensators führen können.

## **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Die Vernetzung innerhalb des Konsortiums war sehr gut, so dass für die erfolgreiche Bewältigung der Aufgaben nur im Hinblick auf die o.g. F&E-Auftragnehmer zurückgegriffen werden musste.

Insbesondere ist hier die offene, konstruktive Zusammenarbeit mit dem Zellhersteller Fa. WIMA zu nennen, die eine für den Freudenberg Separator geeignete Prozessführung zuließ und über das Projekt hinaus fortduert.

Auch zu Siemens, Liebherr, Enercon, RWTH Aachen, ISC Würzburg, SGL Carbon und dem ZSW entwickelte sich eine vertrauensvolle Zusammenarbeit durch die „auf dem kleinen Dienstweg“ gegenseitige Unterstützung und Beratung zur Erreichung der Ziele im Sinne des Projektes zur Verfügung gestellt wurde.

## II Eingehende Darstellung

### 1. Zuwendungsverwendung und erzielte Ergebnisse

Im Arbeitspaket 4000 sollte von FV ein neuartiger, auf Vliesstoffen basierender Separator für Doppelschichtkondensatoren entwickelt werden.

#### AP 4100 Produktanforderung und –konzept

##### ■ **Quantitative Zielspezifikation für den Separator definieren (AP4110):**

In enger Abstimmung mit dem Projektpartner WIMA wurden die Zielanforderungen für den Separator definiert. Diese umfassten:

- Dicke 30 – 40  $\mu\text{m}$ .
- Porosität 50 %.
- Chemisch stabil und unlöslich im verwendeten Elektrolyten.
- Niedriger Gehalt an ionischen Verunreinigungen.
- Voller Funktionserhalt und Schrumpf  $<3\%$  nach Trocknung.
- Voller Funktionserhalt im imprägnierten Zustand zwischen min/max Betriebstemperatur des Kondensators.
- Wasserfreiheit/ wasserabweisende Eigenschaften.
- Elektrodentrennende Funktion auch unter mechanischem Druck.
- Geringe Elastizität, um Einschnüren beim Wickeln zu vermeiden.
- Geringe Weiterreißfähigkeit.

##### ■ **Aufbau Messmethoden (AP4120):**

Zur Erfüllung der Zielspezifikation wurden die notwendigen, z. T. noch nicht vorhandenen, Messmethoden entwickelt.

Dickenmessung: Die gängige Art Materialstärken von Separatoren zu bestimmen, liegt in der Verwendung eines Messtasters, bspw. von Mitotoyo. Allerdings liegt die Auflösung mit  $1\ \mu\text{m}$  so hoch, dass keine Messmittelfähigkeit erzielt werden kann.

Aus diesem Grund wurde nach alternativen Messverfahren gesucht und eine Methode gefunden, die in der Lage ist, eine Prüfmittelfähigkeitsanalyse zu bestehen. Ein entsprechendes Gerät wurde beschafft.

Die Porosität wurde rechnerisch unter Kenntnis der Dichte und Anteile der eingesetzten Materialien bestimmt. Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch die RWTH Aachen, die exemplarische Messungen mittels Quecksilber-Porosimetrie durchgeführt haben.

Zur Durchführung der Elektrolytlagerungen musste zunächst die Möglichkeit für ein absolut wasserfreies Laborumfeld geschaffen werden. FV investierte u. a. auch für dieses Projekt in eine professionelle Handschuhbox, die Arbeiten bei Wasser- und Sauerstoffgehaltswerten von wenigen ppm zulässt.

Zur Bestimmung der Wasserfreiheit wurde die head space Karl-Fischer-Titration als geeignete und notwendige Methode identifiziert und auch hier in ein geeignetes Gerät investiert. Erhebliche Arbeitszeit wurde für den Aufbau und die Zuverlässigkeit dieser komplexen und gegenüber Störungen empfindlichen Messmethode eingebracht und die Erfahrungen in einer Prüfanweisung festgehalten.



*Abb. 4a: Karl-Fischer-Titrationsstand zu Beginn (links) und Abb. 4b: zum Abschluss (rechts) des Projektes.*

Abb. 4a zeigt ein Bild des Messstandes, der im Laufe der Arbeiten aufgrund der hohen Bedeutung dieser Methode für die Prozessentwicklung in der Zellfertigung noch weiter ausgebaut wurde (Abb. 4b).

Zur Bestimmung der isolierenden Eigenschaften unter Druck wurden mechanische Stapelversuche durchgeführt. Wie sich später jedoch zeigte, korrelieren diese nicht mit den Erfahrungswerten aus den Kondensatoren.

Mechanische Zug- und Weiterreißfestigkeiten wurden nach gängigen Verfahren im Haus durchgeführt. Zudem wurde für Mikroskopie, Ionenanalytik und physikalische Sonderprüfungen auf das spezielle Analytik Know-how der FFD, analog der Planung des Vorhabens, zugegriffen.

#### ■ **Materialscreening (AP4130):**

Es gibt eine Vielzahl von Materialien in Faser-, Partikel- oder löslicher Form sowie verschiedene Produktionsverfahren zur Herstellung von Vliesstoffen, die als potentielle Ausgangsmaterialien untersucht wurden.

Zur Erläuterung der verschiedenen Vliesbildverfahren werden diese kurz in Abb. 5 skizziert:

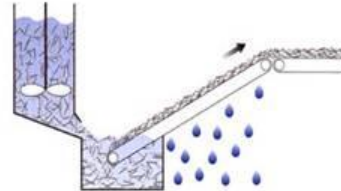
### Trockenvliesverfahren

Vlies aus Stapelfasern; Produktion in Krempelmaschine mit rotierenden Walzen



### Nassvliesverfahren

Im Wasser verteilte Fasern werden auf einem umlaufenden Siebband abgelegt



### Spinnvliesverfahren/Meltblown

Kontinuierlicher Produktionsprozess vom Granulat zum Vlies

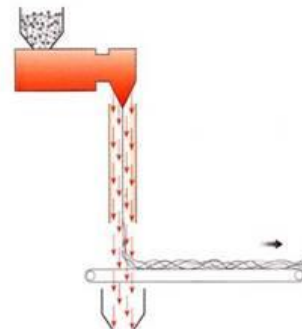


Abb. 5: Skizzierung verschiedener Produktionsverfahren der Vliesstoffherstellung.

Verschiedene Musterkandidaten wurden identifiziert und für die Untersuchungen beschafft. Diese sind in Tab. 2 zusammengefasst:

Tab. 2: Zusammenstellung verschiedener Materialmusterkandidaten

Typ	Material	Technologie	Dicke µm	Gewicht g/cm <sup>3</sup>
A	PET	Nassvlies	20	11
B	PET	Nassvlies	27	15
C	PET/filler	Nassvlies/ beschichtet	30	30
D	PAN/PE	Nassvlies	50	20
E	PO/F	Nassvlies fluoriert	100	
F	PO	Nassvlies	100	30
G	PA	Nassvlies	90	30
H	PVA/synth. Cellulose	Nassvlies	40	24
I	PET	Meltblown	60	25
J	PET	Nassvlies	250	25
K	PET/Glas	Nassvlies	250	30
L	PET	Trockenvlies	28	15
M	PET	Trockenvlies	34	20
N	PET	Trockenvlies	45	30
O	PET	Trockenvlies	51	35
P	PET	Trockenvlies	44	24

Auf diese Kandidaten wurden sukzessive die erarbeiteten Messmethoden angewendet und im Vergleich zu Wettbewerbsmaterialien (Papier- und PP-Membran) bewertet. Die erzielten Ergebnisse wurden im Vergleich mit dem als „neutral“ angesehenen Papier in Tab. 3 bewertet:

Tab. 3: Bewertung verschiedener Materialmusterkandidaten und Wettbewerbsmuster in Screeningtests. WL = Nassvlies, WLC= Nassvlies beschichtet, DL= Trockenvlies

	Material	Dicke (µm)	Technologie	Acetonitril Lagerung (56d/75°C)				Elektrolyt Lagerung (56 d/75°C)				Widerstand	Kontaktfrei ab
				Schrumpf	Zugfestigkeit	Elastizität	Flächengewicht	Schrumpf	Zugfestigkeit	Elastizität	Flächengewicht		
A	PET	20	WL	-	+	+	o	o	+	+	o	+	~ 70 µm
C	PET/Filler	30	WLC	o	+	+	o	o	+	+	o	-	~ 30 µm
F	PO	100	WL	+	+	+	-	+	-	-	o		~ 190 µm
G	PA	90	WL	o	+	+	-	+	+	+	-		~ 100 µm
N	PET	45	DL	-	+	+	o	o	+	+	o		~ 80 µm
1	Papier	45		o	o	o	o	o	o	o	o	o	
2	PO Membran (RT)	25		-			o	-----nicht beständig -----				-	
3	PO Membran (100C)	25		+	o	+	o	(+)	(o)	(o)	(o)		

Polyester (PET)-Materialien zeigten die vergleichsweise besten Medienbeständigkeiten in Acetonitril sowie in Elektrolyt. Polyolefine (PO) reagierten empfindlich gegenüber Feuchte bei Elektrolytlagerungen. Dieses Ergebnis war etwas überraschend und sollte in weiterführenden Untersuchungen verifiziert werden. Polyamid (PA) zeigte deutlichen Flächengewichtsverlust und ist in der notwendigen Feinheit der Materialien nur bedingt verfügbar.

Somit zeichnen sich für den angezielten, verbesserten Separator folgende Entwicklungsrichtungen ab:

- PET-Vliesstoff
- PO-Vlies
- „gefüllter“ PET-Vliesstoff

Diese Materialien wurden in den Arbeitspaketen 4150 und 4160 hinsichtlich ihrer weiteren Eignung und eines umsetzbaren, realistischen Materialkonzeptes geprüft.

■ **Verfolgung und Analyse aktueller Literatur und Patente (AP4140):**

Durch die gute Verknüpfung innerhalb des Konsortiums wurden uns gealterte Kondensatoren weiterer Hersteller zur Analyse zur Verfügung gestellt. So konnten wir den tatsächlichen Stand der kommerziell verfügbaren Technik überprüfen und auch Hinweise auf die unterschiedliche Alterungsmechanismen aufnehmen. Abb. 6 – 8 zeigen verschiedene zerlegte Kondensatoren von drei Herstellern (M, N, L):





Abb. 6-8: Aufgewickelte Kondensatoren. Separatoren gealterter Kondensatoren. N, M, L identifizieren verschiedene Hersteller.

Die Materialstärke der eingesetzten Separatoren betrug 26 – 45  $\mu\text{m}$ . Soweit beurteilbar wurde bei allen Kondensatoren Papier eingesetzt, das in bekannter Weise seine mechanische Stabilität im Laufe des Alterungsprozesses verliert. Die zur Anode gerichtete Separatorseite zeigte bei allen eine bräunliche Verfärbung, bei manchen Produkten war auch eine massive Verklebung des Separators mit dem + Pol zu beobachten (siehe Abb. 9 (M)).

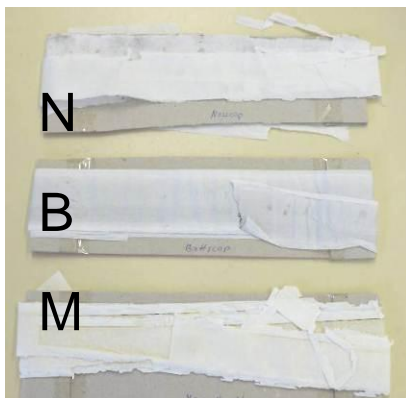


Abb. 9: Separatoren gealterter Kondensatoren. N, B, M identifizieren verschiedene Hersteller.

Im Laufe des Projektes wurden die Aktivitäten der amerikanischen Start-up Firma „Dreamweaver“ u. a. für Supercap-Kondensatoren bekannt. Es wurden Muster beschafft und analysiert. Die Materialien bestehen aus einer Mischung von gemahlene Fasermaterialien und beinhalten Aramide, Cellulose und in manchen Fällen auch Polyethylen. Patente wurden der Firma noch nicht erteilt.

Li-Ionen Batterieseparatoren sind derzeit ein hochaktuelles Forschungs- und Entwicklungsgebiet, das wir in der Gesamtheit unserer Aktivitäten über das Energycap-Projekt hinaus weiter verfolgen.

■ **Material- und Prozesskonzept für Vliesstoff entwickeln (AP4150) sowie geeignete Füllmaterial/Bindemittel (AP4160):**

In AP4130 wurden Polyester- und Polyolefinmaterialien als die am besten geeignete Faserchemie identifiziert. Um bei der geforderten Dicke auch eine realistische Aussicht auf eine umfassende Separierung bei gleichzeitig geringer



Faserdicke zu haben, wurde das Nassvliesverfahren unter Nutzung von Mikrofasern als der vielversprechendste Materialansatz erkannt.

Da zwischenzeitlich Polyolefinmembranen als weitere Separatoroption durch die Fa. WIMA getestet wurden, konnten die Limitierungen dieser Materialchemie abgeschätzt werden. Um die Differenzierung sowohl zum Papierseparator als auch zum Membranseparator zu erhalten, wurde in der Folge die Entwicklungsarbeit vollständig auf Polyester-basierte Materialien konzentriert.

Da reine PET-Vliesstoffe erst ab Dicken deutlich über 30  $\mu\text{m}$  eine zuverlässig elektrisch isolierende Trennschicht zwischen den Elektroden ausbilden, wurde ein zweiter Materialansatz als vielversprechende Alternative identifiziert. Durch das Füllen der Poren mit anorganischen Partikeln im  $\mu\text{m}$ -Bereich sollte es möglich sein, die finale Materialdicke ohne Nachteile in der Trennfunktion deutlich zu reduzieren. Materialstärken von ca. 25  $\mu\text{m}$  wurden anvisiert, um damit identische Werte erreichen zu können wie die der PO-Membranen.

Hierzu wurden Pasten aus Partikeln und Bindern in Stichversuchen im Labor entwickelt und behelfsmäßig in dünne Polyestervliese eingearbeitet.

Als erster Meilenstein wurde somit die Definition eines Produkt- und Prozesskonzeptes zur Herstellung der Separatoren formuliert. Dieses Ergebnis wurde plangemäß nach 12 Monaten Projektlaufzeit erreicht.

### **AP 4200 Darstellung Mustermaterialien**

#### **■ Herstellung und Charakterisierung Stützvliese (AP4210):**

Die prinzipielle Eignung feinfaseriger, nassgelegter Faservliesstoffe als Stützvliese wurde durch deren Charakterisierung überprüft. Im DSC-Verfahren wurden Temperaturbereiche identifiziert, die zu Differenzen im Wärmetönungssignal im Sinne des Messverfahrens führen. Diese weisen somit die Schmelzbereiche der beteiligten Komponenten aus.

Abb. 10 DSC–Analyseprotokoll.

Mittels des Karl-Fischer(KF)-Verfahrens wurde der temperaturabhängige Wassergehalt im ppm-Bereich durch Temperaturscans bis 250 °C sowie nach definierter Trocknung und anschließender Ausheizung bei 200 °C bestimmt. Abb. 11 zeigt einen typischen KF-Scan des Polyester-Stützvlieses.

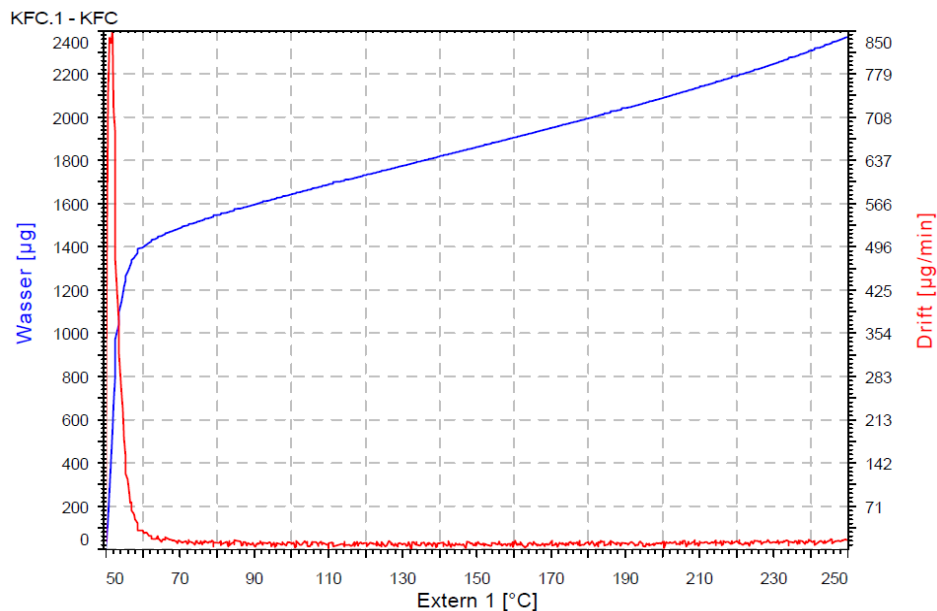


Abb. 11: Karl-Fischer-Scan von Polyester-Vliesstoff.

Im Vergleich hierzu wurde der Wettbewerbsseparator aus Papier charakterisiert und ist in Abb. 12 dargestellt.

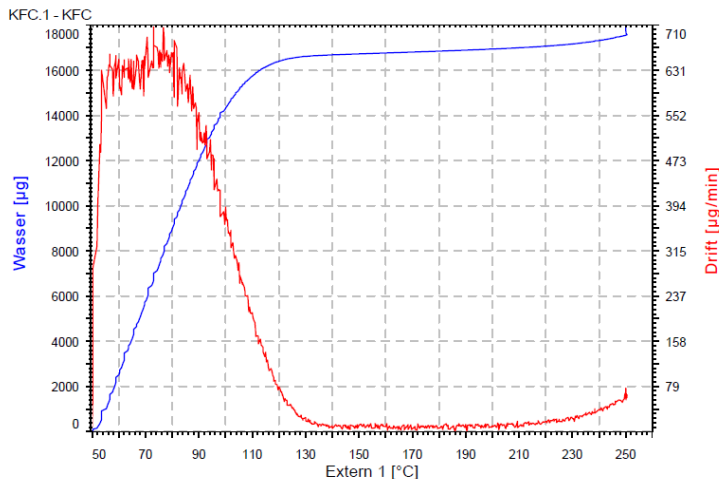


Abb. 12: Karl-Fischer-Scan Papierseparator.

Die Unterschiede zwischen beiden Materialien sind deutlich. Während der Papierseparator über einen weiten Temperaturbereich von Raumtemperatur (RT) bis 130 °C Wasser freisetzt und anschließend ab 210 °C die Wasserfreisetzung aus vermutlich chemisch gebundenem Wasser neu einsetzt, sind beim Vliesstoff nur bis 70 °C Wasserspuren detektierbar. Dieser niedrige Temperaturbereich der Wasserabgabe bei den Vliesstoffen ist ein wesentlicher Vorteil für die Anwendung als Separator in Supercaps.

In Tab. 4 sind die wichtigsten Eigenschaften des Papierseparators sowie einer Auswahl verschiedener Stützvliese, die während des Projektes im Nassvliesverfahren hergestellt wurden, zusammengefasst. Diese Vliesstoffe wurden sukzessive dem Projektpartner WIMA für erste Fertigungsversuche und Grundcharakterisierungen zur Verfügung gestellt.

Tab. 4: Eigenschaften unbeschichteter Vliesstoffe

	Papier	B-1	B-2	B-4	B-6	B-7	B-8	B-6+1
		Jul 10	Sep 10	Jan 11	Jul 11	Jul 11	Aug 11	Jul 11
Technologie	WL	WL	WL	WL	WL	WL	WL	WL
Material	Cellulose	PET	PET	PET	PET + DI Wasser	PET + DI Wasser	PET + DI Wasser	PET
Materialstärke Einzel (µm)	46	28	37	49	19	32	17	n.r.
Flächengewicht Einzel (g/m²)	22	17	30	32	11	25	10	11+17
Materialstärke i. Wickel (µm)	46	56	37	49	38	32	34	19+28 = 47
Luftdurchlässigkeit 100 mPa (l/m² s) 1-lagig	1,5	550	66	94	1100	140	1300	
Luftdurchlässigkeit 100 mPa (l/m² s) 2-lagig	n.r.	205	26	37	420	n.r.	520	
Theo. Porosität (%)	68	60	43	54	60	45	60	60
Materialstärke im Wickel (µm)/theo. Porosität (%)	0,68	0,93	0,86	0,91	0,63	0,71	0,57	0,78

Manche Vliesstoffe (B1, B6) zeigen eine so hohe Luftdurchlässigkeit, dass die mechanische Separierung bei einfacher Lage nicht gewährleistet werden kann. Diese sollten von vorne herein doppellagig verarbeitet werden, um sicherzustellen, dass potentielle Löcher von der zweiten Lage abgedeckt werden. Nach den gesammelten Erfahrungen sind Luftdurchlässigkeiten von maximal 200 l/m<sup>2</sup> s zulässig, um bei der gegebenen Rauigkeit und der Wickelhärte einen Kurzschluss zu vermeiden.

Die Daten zeigen, dass Materialstärken deutlich unterhalb des Papierstandards möglich sind. Unter Betrachtung des Separators als ohmscher Leiter - berechenbar aus Materialstärke und Porosität (unter Vernachlässigung der Tortuosität) - zeigt sich, dass trotz dieses Vorteils der Effekt der hohen Porosität des Papiers kaum ausgeglichen werden konnte.

Eine für die Produktion und hohe Lebensdauer wichtige Eigenschaft ist die Temperaturbeständigkeit unter erhöhten Temperaturen. Abb. 13 zeigt ein im Original 5 x 15 cm großes Stück PET-Vliesstoff nach Trocknung über 1 hrs bei 160 °C. Die Originalfläche ist blau hinterzeichnet. Durch die Lagerung verliert der Separator <3 % in Maschinenrichtung (MR) und <1 % in Querrichtung (QR). Dieser Befund zeigt die deutlichen Vorteile dieses Kunststoffseparators aus PET-Fasern im Vergleich zu gereckten Polyolefinmembranen, die unter diesen Bedingungen ~ 40 % Schrumpf aufweisen und unter den für die Materialtrocknung relevanten Temperaturen nicht eingesetzt werden können. Dies ist ein entscheidendes Differenzierungsmerkmal, der in Energycap neu erarbeiteten Separatoren gegenüber anderen Produkten.

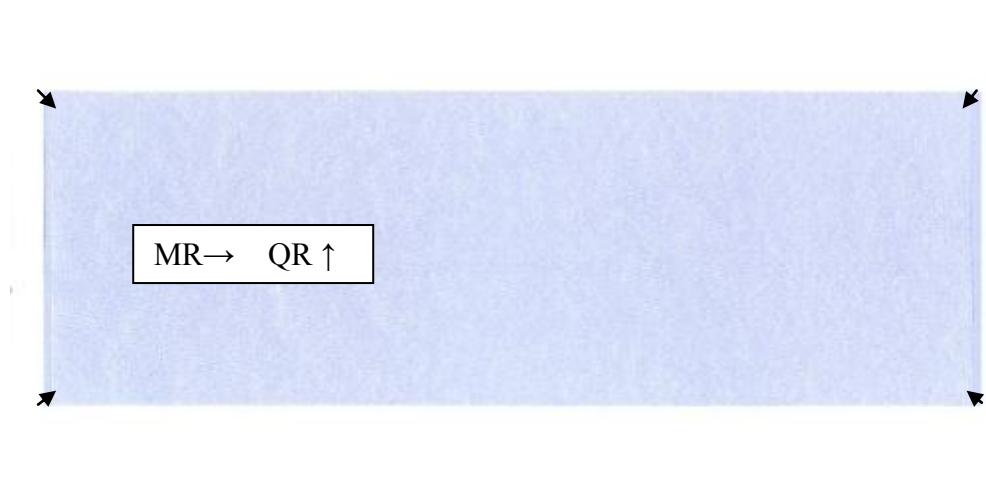


Abb. 13: PET-Vliesstoffseparator (teiltransparent) nach 160 °C/1 hrs Lagerung im Vergleich zu seiner Ursprungsgröße (blaues Feld, Original 5 x 15 cm). Die Pfeile markieren den schwach ausgeprägten Schrumpf.

#### ■ Herstellung Labormuster (AP4220):

Zur Beschichtung der in AP4210 hergestellten Vliesstoffe wurde eine Laborbeschichtungsvorrichtung aufgebaut. Dieses stellt das geplante Verfahren zur

Beschichtung im Kleinen dar. Hiermit konnten orientierende Prinzipversuche zur Darstellung von Blattmustern durchgeführt werden.

Um auch erste Rollenwaren für Kondensatorversuche bei WIMA herzustellen, wurden Beschichtungsanlagen im Konzern umgebaut sowie extern provisorisch für Beschichtungsversuche hergerichtet.

Die Ergebnisse der Charakterisierung so hergestellter, exemplarischer Materialien sind in Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5: Eigenschaften beschichteter Vliesstoffe

	Papier	C-K	C-K2	C-K3	C-G	C-G2	C-G3
		Jul 10	Jan 11	Jan 11	Jul 10	Jan 11	Jan 11
Technologie	WL	WLC	WLC	WLC	WLC	WLC	WLC
Material	Cellulose	PET/ Anorg.	PET/ Anorg.	PET/ Anorg.	PET/ Anorg.	PET/ Anorg.	PET/ Anorg.
Materialstärke Einzel ( $\mu\text{m}$ )	46	35	28	28	35	30	33
Flächengewicht Einzel ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	22	31	29	33	31	30	34
Materialstärke i.Wickel ( $\mu\text{m}$ )	46	35	29	33	35	29	33
Luftdurchlässigkeit 100 mPa ( $\text{l}/\text{m}^2 \text{ s}$ ) 1-lagig	1,5	0	0	0	0	0	0
Luftdurchlässigkeit 2400 mPa ( $\text{l}/\text{ms}^2$ ) 1-lagig	37	6	2,73	1,59	6	9,03	7,49
Theo. Porosität (%)	68	60	67	65	60	61	59
Materialstärke im Wickel ( $\mu\text{m}$ )/theo. Porosität (%)	0,68	0,58	0,43	0,51	0,58	0,48	0,56

Die Charakterisierung der dargestellten Materialien zeigt, dass mit Hilfe der Beschichtung Materialdicken von 30 – 35  $\mu\text{m}$  eingestellt werden konnten. Um erste Erfahrungen dieser Materialien in realen Kondensatoren zu sammeln, wurden im Technikmaßstab Pasten gemahlen und gemischt. Anschließend wurden damit die Vliesstoff-Rollenware beschichtet, getrocknet und in einem separaten Arbeitsschritt auf die geforderten Abmaße für die Kondensatoren zugeschnitten. Danach erfolgte die Bemusterung des Projektpartners WIMA mit den so erhaltenen FV-Separatoren.

Zur Unterstützung der Prozesstechnik bei WIMA wurde das Trocknungsverhalten der FV-Separatoren nach 24 Std. Heißlagerung bei 120 °C bzw. 150 °C untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 14 dargestellt.

Es zeigte sich, dass diese starke Trocknung von freiliegendem Material (zum damaligen Entwicklungsstand) die Restfeuchte bei 120 °C Trocknung auf 10 % des Anfangswertes und bei 150 °C auf <3 % gesenkt werden kann.

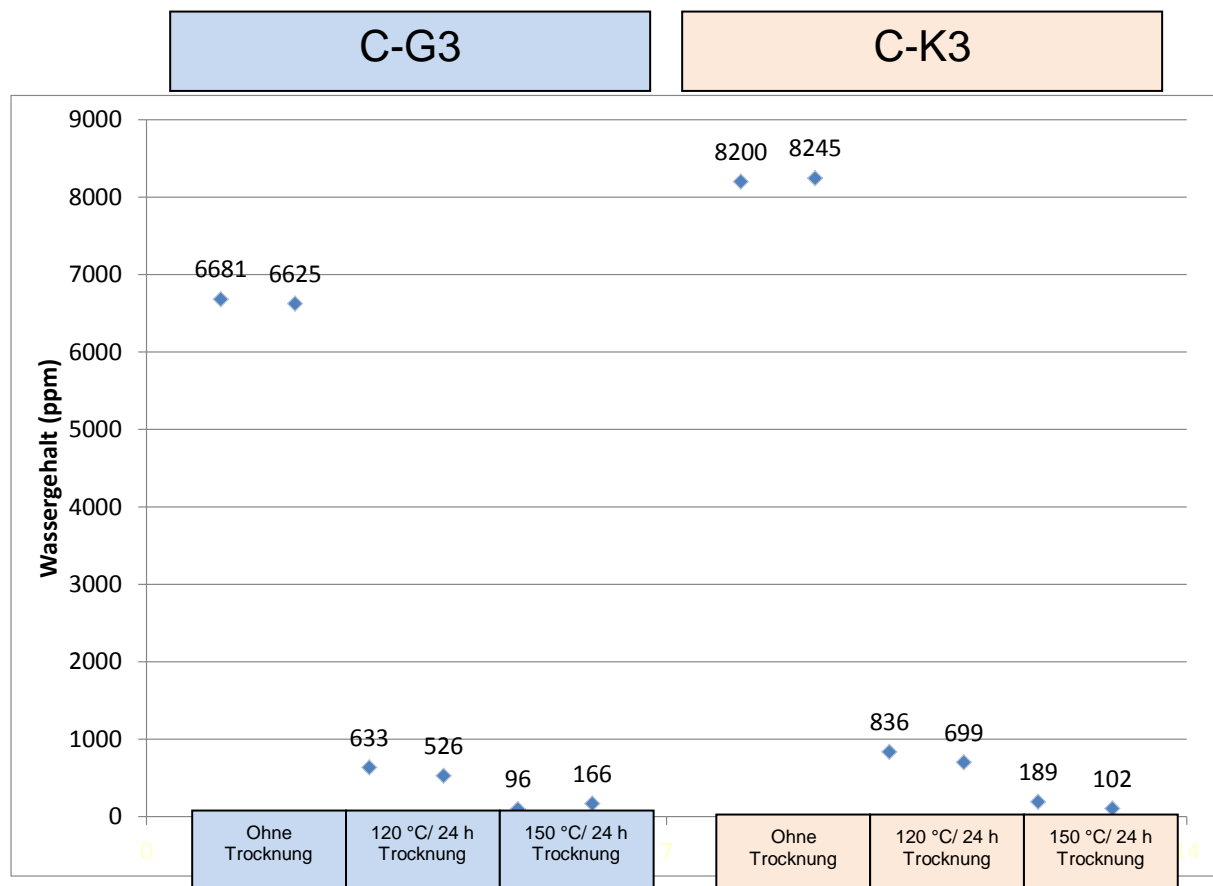


Abb. 14: Ergebnisse Trocknungsverhalten verschiedener FV-Separatoren bei verschiedenen Temperaturen.

#### ■ Prüfung Separatormuster in Kondensatoren bei WIMA (AP4230):

Die erfolgsversprechendsten Muster wurden zur Kondensatorerprobung durch den Projektpartner WIMA in Musterzellen verbaut und dort charakterisiert. Teilweise wurden auch erste Dauerbelastungsversuche durchgeführt.

Die Erfahrungswerte und quantitativen Ergebnisse sind dem Abschlussbericht der Fa. WIMA zu entnehmen. Kurzgefasst ergab sich zu diesem Projektstand folgende qualitative Rückmeldung bzgl. der beschichteten und unbeschichteten Kondensatoren.

Produktion:

Wickeln: Ausreichende Spulgüte und Gleichmäßigkeit der Separatorrollen. Verbesserung an Warenbahnverzug und Rollenhärte erwünscht. Bei beschichteten

Materialien ist auf spurenfreie Beschichtung zu achten. Gut ausreichend hinsichtlich der Zugfestigkeit.

Trocknen: Gute Verarbeitbarkeit beim Trocknen. Auch unter erhöhten Trocknungstemperaturen robustes Verhalten. Separator zeigt auf dem speziellen Wickelkern wie auch im Kondensatorwickel keinen Trocknungsschrumpf, der zu Materialspannungen und evtl. auch Aufreißen des Materials führen kann.

Imprägnieren: Scheinbar in Ordnung. Definitiv besser imprägnierbar im Vergleich zu Membranen. Z. T. massiv erhöhter Widerstand eventuell wegen ungleichmäßiger oder unvollständiger Imprägnierung, was nicht eindeutig erkennbar war.

Performance:

Selbstentladung: Aus den Selbstentladungsergebnissen lässt sich auf mechanischen Kurzschluss abhängig vom Separator schließen. Unbeschichtete Separatoren benötigen ein Mindestgewicht von 25 g/m<sup>2</sup> der eingesetzten Fasern. Beschichtete Separatoren zeigen keine Auffälligkeiten, bei erhöhter Trocknung ist eine leichte Verbesserung gegenüber dem schon gut ausreichendem Wert zu beobachten.

Kapazität: Zielkapazität basierend auf der Menge des eingesetzten Kohlenstoffs wird erreicht. Aufgrund des allgemein hohen Widerstandes jedoch nur bei schwacher Belastung.

ESR: Der ESR (equivalent series resistance)-Wert summiert die ohmschen Widerstände des Kondensators bei gegebener Messfrequenz (Details siehe WIMA-Bericht). Die Werte liegen sowohl für unbeschichtetes als auch für beschichtetes Material hoch, zum Teil auch deutlich zu hoch.

Lebensdauer: WIMA und die RWTH Aachen begannen mit der Analyse der Lebensdaueruntersuchungen. Die unbeschichteten Separatoren zeigten eine eher mäßige Lebensdauer (gemessen durch den prozentualen ESR-Anstieg ausgehend von der Erstmessung). Beschichtete Separatoren zeigten gute Lebensdauern auch im Vergleich zu anderen Separatoren. Allerdings begannen die Dauerversuche mit einem hohen anfänglichen Widerstand.

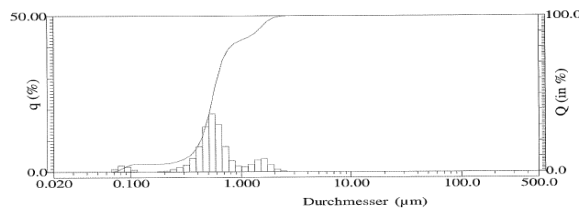
Gasung: Keine Aussagen möglich. Relativ viele Zellen fielen wegen Undichtigkeiten im Zellbau aus.

#### ■ **Wareneingangsprüfungen und Prozesskontrollen definieren (AP4240):**

Zu diesem Zeitpunkt wurde mit dem Aufbau der Materialeingangsprüfungen und Prozesskontrollen begonnen und im Laufe des Projektes schrittweise ausgebaut.

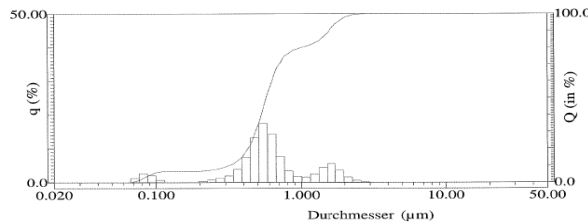
Die Prozesskontrollmethoden der Paste durch scherungsabhängige Viskositätsbestimmung, Feststoffgehalt, Glühverlust und Partikelgrößenbestimmung wurden durchgeführt und in der Herstellung angewendet. Beispielhaft ist hier die Partikelgrößenverteilung dargestellt, die bei externen Mahlversuchen erreicht wurde. Im Vergleich hierzu die Partikelgrößenverteilung gegenübergestellt, die nach diversen Prozessentwicklungsschritten bei Folgeversuchen mit Ausrüstung der FFD erzielt wurden (Abb. 15).

Extern:



Probe	Ø bei 10 % [µm]	Ø bei 50 % [µm]	Ø bei 90 % [µm]	Durchschnitt [µm]	Ø bei max. Häufigkeit [µm]	Maximale Grössenklasse [µm]
Probe 2 (130-779/2)	0,3525	0,5806	1,4602	0,7148	0,5506	2,599
Probe 2 (130-779/2 *)	0,3370	0,5608	1,3888	0,6763	0,5472	2,599
Probe 2 (130-779/2 **)	0,3071	0,5479	1,3570	0,6535	0,5449	2,599

Intern:



Probe	Ø bei 10 % [µm]	Ø bei 50 % [µm]	Ø bei 90 % [µm]	Durchschnitt [µm]	Ø bei max. Häufigkeit [µm]	Maximale Grössenklasse [µm]
Probe 1 (130-779-002)	0,1375	0,5709	1,5659	0,7283	0,5480	2,976
Probe 1 (130-779-002*)	0,2250	0,5386	1,4365	0,6501	0,5435	2,599
Probe 1 (130-779-002**)	0,1078	0,5274	1,3938	0,6275	0,5414	2,599

Abb. 15: Partikelgrößenverteilungen nach Mahlversuchen extern und intern bei der FFD.

#### ■ Übertragung Herstellung Separator auf Pilotlinie (AP4250):

Soweit möglich sollten die Prozesse auf den hausintern verfügbaren Technikumslinien erprobt und umgesetzt werden. Obwohl bei Freudenberg ein hausinternes Technikum mit einer gewissen Basisausrüstung zur Verfügung steht, wurde bald deutlich, dass die vorhandenen Möglichkeiten unzureichend sind, um die angezielten Musterrollen einigermaßen reproduzierbar darstellen zu können. Um trotzdem den Anforderungen der Anwendung gerecht zu werden, musste die Prozessentwicklung und eine Vielzahl der Versuche extern bei diversen Maschinen- und Anlagenherstellern durchgeführt werden.

Vor dem Hintergrund der FV-Aktivitäten im Li-Ionen Bereich gelang es, eine erhebliche Investition für eine den Li-Ionen Batterien und Superkondensatoren fest zugeordnete Beschichtungsanlage zu erwirken. Dieser Komplettneubau unter Reinraumproduktionsbedingungen nahm im Großen und Ganzen etwa ein Jahr in Anspruch. Dieser Zeitverlust gegenüber dem ursprünglichen Energycap Plan konnte nur teilweise durch das Ausweichen auf externe Anlagen kompensiert werden. In Summe ergab sich für die Abarbeitung der Aufgaben des vorliegenden Teilvorhabens eine Verzögerung von neun Monaten. Mithin ist es als absoluter Erfolg zu betrachten, dass diese Investition vorzeitig getätigt wurde und es nicht erst zum Projektabschluss zu der angedachten Investitionsvorbereitung mit offenem Ausgang kam.

#### ■ Charakterisierung Separatoren von Pilotlinie (AP4260):

Wie oben dargestellt, wurden die Separatoren mit den erarbeiteten Methoden charakterisiert. Die hierbei zusammengefassten Ergebnisse sind in Tab. 6 dargestellt.



Tab. 6: Zusammenstellung Separatoreigenschaften. (\* bei 200 °C ca. 2.5 % Schrumpf, bei 240 °C ca. 7 % Schrumpf)

	Papier	Unbeschichteter Vliesstoff	Beschichteter Vliesstoff
Dicke (µm)	45	30 - 40	20 – 30
Porosität (%)	68	45 - 60	40 - 55
Theo. Ohmscher Widerstand	Referenz	Ähnlich Referenz	Bisher höher als Referenz
Chemische Beständigkeit	Referenz	Verbessert	Verbessert
Trocknungs-temperatur (Celsius)	Max. 110	Max. 240 *	Max. 200
Zugfestigkeit	Referenz	Ähnlich/besser Referenz	Ähnlich Referenz
Imprägnierbarkeit	Referenz	Ähnlich/besser Referenz	Ähnlich Referenz
Schmelzbar	nein	Ja (>260C)	Nein/ Option für Shut down? Hochohmiger Ausfall
		<b>Gen 1b</b>	Muster Feb 12

Die unbeschichteten Separatoren zeigten nach Dauerversuchen bei WIMA eine deutliche Materialdegradation. Wie in doppellagigen Versuchen gezeigt werden konnte, stammt diese aus dem unmittelbaren Kontakt zwischen der Anode und dem Vlies. Die zweite Materiallage, die die Kathode berührt, bleibt trotz Dauerversuchsbelastung intakt, wie in Tab. 7 dargestellt ist.

Tab. 7: Übersicht Dauerversuche bei WIMA

Daraufhin wurde in Abstimmung mit dem Projektpartner WIMA die weitere Entwicklungsarbeit auf beschichtete Separatoren konzentriert, so dass eine keramische Lage den zentral gelagerten Vliesstoff umhüllt.

Mit dem Abschluss des AP4260 wurde der nächste Meilenstein der Separatorentwicklung für die unbeschichteten Separatoren erfüllt und 24 Monate nach Beginn

des Projektes erreicht. Durch den notwendigen Aufbau der speziellen Beschichtungsanlage zur Herstellung beschichteter Separatoren ergab sich an dieser Stelle eine zeitliche Verzögerung von 12 Monaten, die zu einer Verlängerung der Einzelvorhabensdauer um neun Monate geführt hat.

### **AP 4300 Erprobung und Auswertung**

#### ■ **Prüfung Separatormuster in Kondensatoren (AP4310):**

Die in AP4260 hergestellten Pilotlinienseparatoren wurden in Musterzellen erprobt. Die Anfangscharakterisierung und Durchführung von Dauerversuchen wurde ähnlich wie in AP4230 gestaltet und werden von WIMA beschrieben. Die Erprobung fand iterativ statt, insbesondere um einen ausreichend niedrigen Widerstand zu erreichen.

Parallel hierzu fand – über den ursprünglichen Antragsvorgang hinaus - eine sehr enge Zusammenarbeit mit WIMA dahingehend statt, dass bei WIMA teilgefertigte Kondensatoren bei Freudenberg in Glovebox-Atmosphäre (<2 ppm H<sub>2</sub>O-Gehalt) kontrolliert geöffnet wurden. Anschließend wurde der Wassergehalt von Separatoren und Elektroden nach finaler Trocknung quantitativ bestimmt. Hierbei wurde auf die Position der entnommenen Materialproben im Wickel und im Bezug auf das Imprägnierloch geachtet, um so eine lokale Verteilung des Wassergehaltes definieren zu können. Diese umfangreichen Untersuchungen wurden neben optimal getrockneten Kondensatoren mit FV- und Papierseparatoren auch mit Membranseparatoren durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 dargestellt.

*Tab. 8: Übersicht Wassergehalt in kontrolliert geöffneten Kondensatorzellen*

Es konnte so gezeigt werden, dass der Wassergehalt von „Papier“-Kondensatoren deutlich oberhalb dessen von Membran- oder FV-Separatoren ist. Durch die hohe Temperaturbeständigkeit von Papier ist es zwar möglich, die Elektroden relativ intensiv zu trocknen, doch der verbleibende Restwassergehalt der Separatoren dominiert das Ergebnis. „Membran“-Kondensatoren lassen sich aufgrund ihres Schrumpfverhaltens nur bei vergleichsweise geringer Temperatur trocknen. So bleibt die Elektrode relativ nass. Beim FV-Separator hingegen lässt sich die Elektrode sehr gut trocknen, gleichzeitig trägt der Separator unter diesen Trocknungsbedingungen nur mäßige Anteile von Wasser in den Kondensator hinein. So zeigt diese Betrachtung, dass durch die Nutzung des FV-Separators Restwassergehalte um ca. 20 % unterhalb des Niveaus der Membran-Separatoren zu erreichen sind. Die Analyse der lokalen Verteilung des Wassers weist nur geringfügige Variationen auf, die durchaus im Streubereich der Messmethode liegen.

Die dargestellten Ergebnisse wurden mit Kondensatoren erzeugt, die unter realen Fertigungsbedingungen hergestellt waren. In Ergänzung hierzu wurden auch die Wassergehalte der Elektroden und Separatoren bestimmt, wenn diese als freiliegendes Material vorhanden sind und für einen fiktiven Kondensator umgerechnet den gemessenen Ergebnissen in Tab. 9 gegenübergestellt().

*Tab. 9: Grüner Bereich: Werte realer Kondensatoren aus Tab. 8. Rote Schrift: gemessene Wasserwerte freiliegendes Material. Blauer Bereich: fiktiver Kondensator*

Die Differenzen der Wassergehalte sind der individuellen Prozessführung geschuldet. Abhängig vom individuellen Design des Kondensators würde bei optimaler Prozessführung der Wassergehalt nur 7 % gegenüber dem schon sehr niedrigen Ausgangswert erreichen. Es ist somit offensichtlich, dass mit Hilfe des FV-Separators ein erhebliches Ausmaß an Prozessoptimierungspotential konkret aufgezeigt werden konnte.

#### ■ **Post-mortem Analyse Separator (AP4320):**

Die Firma WIMA führte mit Kondensatoren mit verschiedenen Separatoren beschleunigte Alterungstests (2,85 V, 75 °C) durch, die dann gemeinsam auf Alterungseffekte hin geprüft wurden. Mit Abstand am schlechtesten schließen hierbei die Papierseparatoren ab, die durch die Alterung vollständig an die Anode anhafteten und von ihr nicht mehr zu trennen waren. Deutlich besser verhielten sich die Kondensatoren mit Membranen und FV-Separatoren (Abb. 16).

Auf der linken Seite der Abb. 16 ist ein brauner Belag auf beiden Separatoren (oben FV, unten Membran) ersichtlich. Dieser stammt von den Alterungsprozessen der Anode und führt zu dem Verkleben wie oben für Papierseparatoren benannt. Im Vergleich der beiden Separatoren ist deutlich das unterschiedliche Alterungsverhalten der Kathode zu beobachten. Bei FV-Separatoren bleibt die Kathode vollständig intakt und weist keine Schädigung auf. Hingegen wird die Kathode im „Membran“-Kondensator massiv angegriffen, so dass es zum flächigen Abfall der Kathodenbeschichtung kommt. Da davon ausgegangen wird, dass sich das Membranseparatormaterial gegenüber dem Elektrolyten und den Elektroden inert verhält, kann geschlussfolgert werden, dass entweder der hohe Restwassergehalt in der Kathode das Verhalten verursacht, oder der FV-Separator sich in einer weiter nicht definierten Art positiv auf die sich an der Kathode ablaufenden Alterungsprozesse auswirkt.



*Abb. 16: Oben: FV-Separator, sowie Anode (links) und Kathode (rechts). Unten: Membran-Separator, sowie Anode (links) und Kathode (rechts).*

Die in Abb. 17 und 18 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen, dass der FV-Separator auf beiden Seiten weitestgehend unverändert bleibt, während sich auf der anodenseitig angebrachten Membran ein brauner Film entsteht (Abb. 16 links unten).

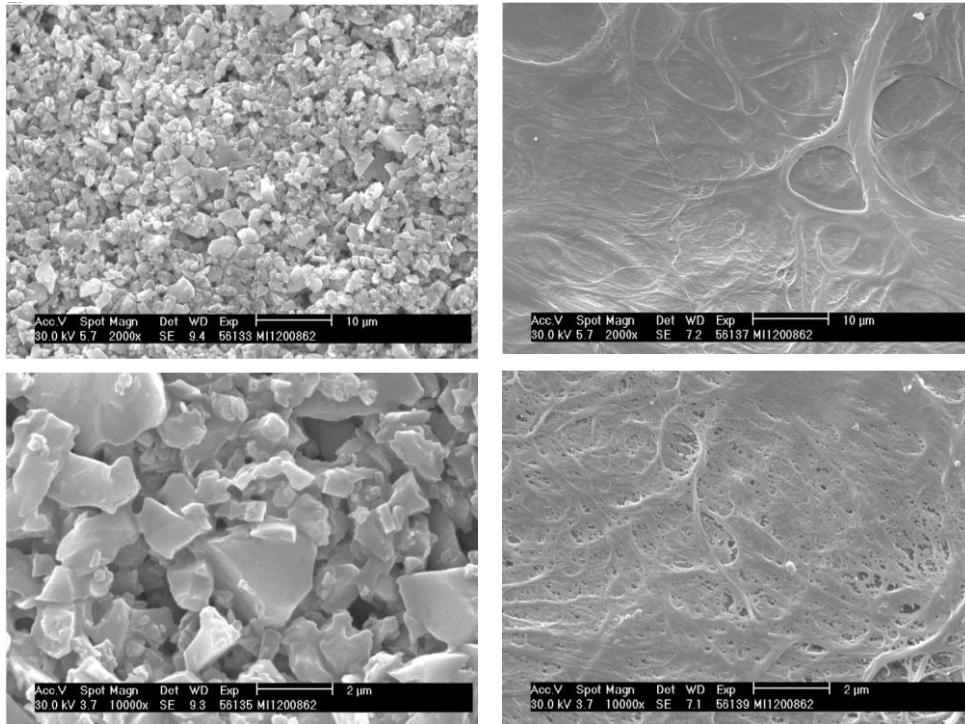


Abb. 17: Separatoroberfläche auf der zur Anode zugewandten Seite nach Dauerversuch (links FV, rechts Membran).

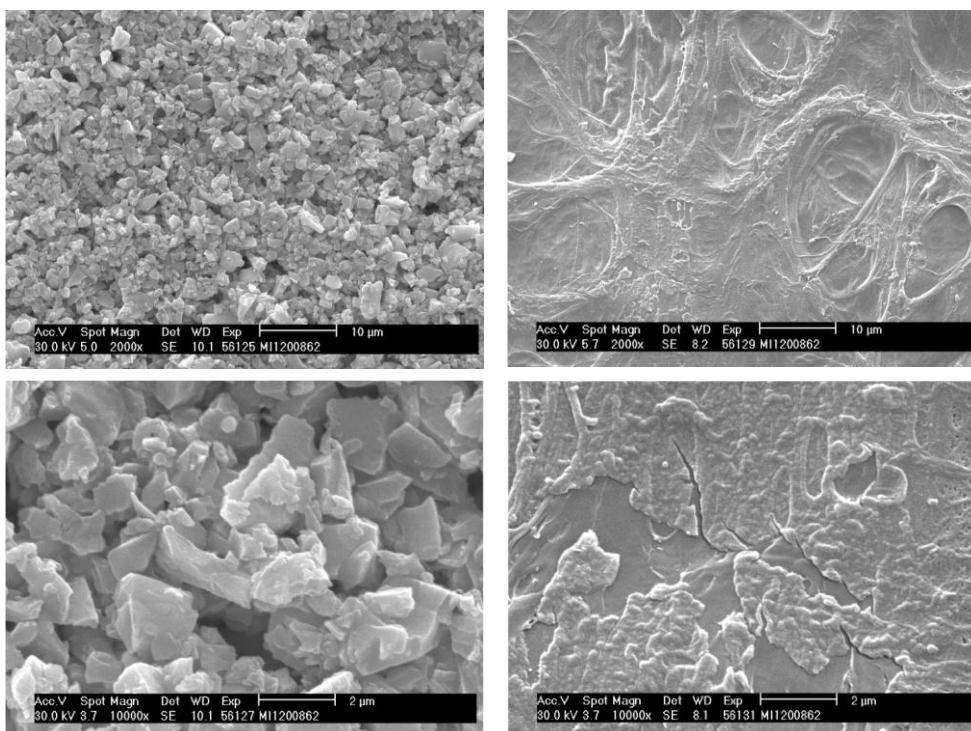


Abb. 18: Separatoroberfläche auf der zur Kathode zugewandten Seite nach Dauerversuch (links FV, rechts Membran).



In einer qualitativen Bewertung lassen sich somit folgenden Alterungsunterschiede zwischen Kondensatoren mit FV-Separatoren und Membran-Separatoren konstatieren (Tab. 11).

*Tab.11: Qualitative Bewertung der Alterungsunterschiede. \*Der untersuchte Kondensator mit FV-Separator wurde nur unzureichend getrocknet*

		Membran*	Freudenberg*
	Gesamtwassergehalt	5 mg	8 mg
Separator	Mechanisch	++	++
	Braune Seite (Anode)	+ (Belag, Farbe)	+ + (Farbe)
	Weißer Seite (Kathode)	O	O
Anode	Haftung d. Beschichtung	O	O
Kathode	Haftung d. Beschichtung	O / + (Abblättern)	+ +
		* Im Vergleich zu Papier	

#### ■ **Prozess- und Materialoptimierung (AP4330):**

Mit der Aufnahme der Ergebnisse aus AP4310 und AP4320 wurde in iterativer Arbeitsweise die Produktperformance optimiert. In den einzelnen Entwicklungsrunden wurde auf eine Reduktion des zu erwarteten ESR-Wertes hingearbeitet. Hierzu wurde die Materialstärke sukzessive reduziert und die Luftdurchlässigkeit

optimiert. Parallel wurde an der Prozesskontrolle gearbeitet, die in-line durch eine optische Inspektion und eine Flächengewichtsmessung stattfinden kann, sowie off-line durch die Prüfungen hinsichtlich Dicke, Luftdurchlässigkeit, Haftung und Trocknungsverhalten ergänzt werden.

In Abb. 19 ist eine Karl-Fischer-Titration als Scan bei steigender Temperatur aufgezeigt, der sich mit den in AP4210 dargestellten Materialuntersuchungen direkt vergleichen lässt. Gegenüber dem Papierseparator ist auch hier ein deutlich geringerer Wassergehalt bei niedrigen Temperaturen und die Abwesenheit der Freisetzung von chemisch gebundenem Wasser ersichtlich.

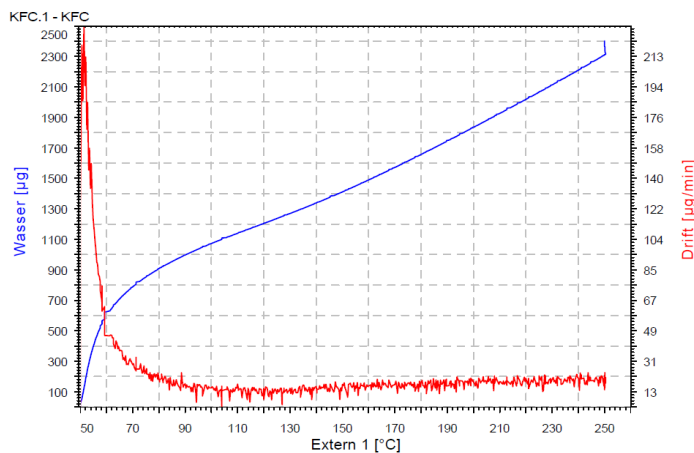


Abb. 19: Karl-Fischer-Scan eines beschichteten PET-Vliesstoff FV-Separators.

#### ■ Aufbau Prozesskontrolle u. a. Nutzung der entwickelten Labormethoden (AP4340):

Die Separatoren wurden mit den unter AP4120, AP4220 und AP4240 erarbeiteten Methoden auf ihre Streuung untersucht und die ursächlichen Materialspezifikationsstoleranzen und Prozessfenster identifiziert und verringert.

Abb. 20 zeigt das Flächengewichtsprüfung in Längsrichtung der gelieferten Musterrolle 130-858-13. Es konnte somit gezeigt werden, dass über eine Lauflänge von knapp 200 m das Flächengewicht zwischen 23-25 g/m<sup>2</sup> eingestellt werden konnte. Dies wird von uns zu dem jetzigen Zeitpunkt anhand der gesammelten Erfahrungswerte als ein gutes Ergebnis bewerten.

Abb. 20: Flächengewichtsprüfung in Längsrichtung 130-858-13.

Abb. 21 zeigt das Flächengewichtsprofil in Querrichtung derselben Rolle. Hier ist ein Trend von links nach rechts in der Warenbahn von 23 auf 25 g/m<sup>2</sup> erkennbar. Die Ursache hierfür war eine geringfügig Querstellung der Komponenten in der Anlage, die zwischenzeitlich durch sehr feinfühliges Justieren behoben werden konnte.

Abb. 21: Flächengewichtsprofil in Querrichtung 130-858-13.

Neben den Prozessparametern mussten diverse Arbeiten bei der Inbetriebnahme und Einstellung der Beschichtungsanlage durchgeführt werden. Beispielhaft sind in Abb. 22 typische Problemstellungen dargestellt. Zum einen ist es eine fortwährende Herausforderung das Beschichtungsmaterial absolut faltenfrei durch die Anlage zu führen. Zum anderen ist der Umgang mit Vliesstoff, der einen leichten Verzug hat, im Beschichtungsprozess und während der Trocknung schwierig zu führen.

*Abb. 22: Problemstellungen an der Beschichtungsanlage.*

Die aus diesen Herstellungsversuchen erzeugten Separatoren wurden zur Herstellung der Abschlussmuster des Projektes Energycap genutzt.

Den Bemusterungsabschluss, wie in Tab. 12 gezeigt, bildete das Material B8-V4, das bei WIMA ausreichende Widerstandswerte im ESR brachte und dort in Dauerversuchen abgeprüft wurde.



Tab.12: Datenblatt der finalen Energycap Bemusterung

Sample Style	Energycap B8-V4
Lot	130-866-7
Area Weight	33 g/m <sup>2</sup>
Thickness	32 µm
Porosity	57 %
Gurley Number 100 cm <sup>2</sup>	16 s
Tensile Strength MD	38 N/5 cm
Elongation	16

■ **Konzepterstellung und Erarbeitung grundlegender Prozess-Parameter für spätere Fertigung (AP4350):**

Wie unter AP4250 dargelegt, wurde dieser Arbeitsabschnitt schon frühzeitig durch Versuche in externen Einrichtungen bearbeitet und hierauf basierend eine Investitionsentscheidung bei FV vorgebracht.

Mit der Vorlage der im Teilprojekt beschriebenen Ergebnisse wurde der dritte Meilenstein innerhalb des TP 4000 erreicht. In Erwartung einer entsprechend positiven Marktentwicklung durch erhöhten Anwenderbedarf, wurden die Grundlagen geschaffen, um einen positiven Investitionsentscheid für die Umsetzung der Separatortechnologie in eine angemessene Maschinenteknik zu erzielen.

Tab. 13 zeigt einen Überblick der Materialeigenschaften bei Abschluss des Teilprojektes Separatoren im Energycap- Projekt.

Tab 13: Gegenüberstellung Separatorenperformance (\* in Dauerversuchen und Sicherheitstests weiter zu erhärten.)

	Papier	Membrane	Beschichteter PET Vliesstoff
<b>Produktion</b>			
Trocknungs-temperatur	-	--	++
Wassergehalt Separator	o	++	o
Elektrolyt-benetzbarkeit	++	--	++
<b>Produkt</b>			
Dicke	o / -	+	+
Porosität	+	-	o
Ionischer Widerstand	+	o	o
Stabilität/ Gasung	--	+	+++ *
Hochohmiger Ausfall	+	-	+++ *

Hinsichtlich der Kombination von hoher Trocknungstemperatur und hoher Elektrolyt-benetzbarkeit zeigen die FV-Separatoren die im Folgenden genannten Alleinstellungsmerkmale. Gegenüber dem Stand der Technik zu Projektbeginn unter Nutzung von Papierseparatoren konnte eine deutliche Dickenreduktion erzielt werden. Diese führt zu einem Beitrag von etwa 4 % Erhöhung der volumenbezogenen Energiedichte. Durch die konsequentere Trocknung ist der Weg frei für die Nutzung der mit 150 µm beschichteten Elektrode, was eine Erhöhung des Energieinhaltes auf 16 % zulässt.

Tab. 14: Erhöhung der volumenbezogenen Energiedichte durch den Separator

	Projektstart	März 13	Potential
Elektrode	100 µm	100 µm	150 µm
Al Folie	30 µm	30 µm	30 µm
Separator	45 µm	32 µm	23 µm
Anteil Aktivmaterial	200/275 = 73%	200/262 = 76%	300/353 = 85 %
Bezug auf Projektstart	100 %	104 %	116 %

Hinsichtlich der Spannung wird von einem direkten Zusammenhang zum Wassergehalt im Kondensator ausgegangen. Gegenüber dem Stand der Technik zu Projektstart konnte der Wassergehalt in realen Kondensatoren auf 43 % gesenkt und das Potential für die weitere Reduktion auf 7 % Wassergehalt aufgezeigt werden (Tab. 15).

*Tabelle 15: Reduktion des Wassergehaltes in Kondensatoren durch den Freudenberg Separator*

	Projektstart	März 13	Potential
Spannung durch Kondensatoralterung (ESR, Gasung) begrenzt. Alterung wesentlich durch Wassergehalt (BF <sub>4</sub> - Hydrolyse) beeinflusst.			
Wassergehalt	15 mg (400 F)	6,5 mg (400 F)	1 mg (400 F) für 100 bzw. 150 µm Elektrode
Bezug auf Projektstart	100 %	43 %	7 %

Die Übertragung dieser Vorteile auf die Verbesserung der Kondensatorperformance wurde bei WIMA und der RWTH abgeprüft. Infolgedessen konnte die Zellspannung um 0,2 V erhöht werden. Ausgehend von einer Nennspannung von 2,7 V kann diese nun auf 2,9 V erhöht werden, was einer Erhöhung der Energiedichte von weiteren 15 % entspricht.

Über die Performance-Verbesserung des Kondensators hinaus bietet die Verwendung von FV-Separatoren eine deutlich bessere Benetzbarkeit in x,y-Richtung und erlaubt somit schnellere Imprägnierprozesse. Außerdem wird der FV-Separator aufgrund seiner Nicht-Schmelzbarkeit im Schadensfall zu einem hochohmigen Ausfall führen, der von der Anwenderseite her verlangt wird.

Auf Basis des Gesamtvorhabens wurden folgende Arbeitsergebnisse erzielt:

In Summe wurde die Steigerung der Energiedichte der erarbeiteten Supercaps mit Standardelektrolyt um 70 bis 80 % erreicht. Wesentliche Anteile daran hatten die Erhöhung der Kapazitätsausbeute des entwickelten Elektrodenkonzepts (ca. 30 %), die Verringerung der Separatordicke bei Erhaltung einer sehr hohen Porosität (ca. 4 %) als auch die Steigerung der anwenderspezifischen Zellspannung um mind. 0,2 V aufgrund der deutlich verbesserten Trockenbarkeit der Komponenten (ca. 28 %).

Weitere Möglichkeiten einer Verbesserung hinsichtlich höheren Temperaturen und Zellspannungen erscheinen bei neuen Elektrolyten mit höheren Anteilen ionischer Flüssigkeiten gegeben, deren Verbesserungspotential zwar aufgezeigt wurde, die jedoch im Verlauf des Projekts aufgrund der im Bauteil verbliebenen Feuchte nicht erfolgreich einsetzbar waren.

Ein sehr großes Potential für die Erhöhung der Energiedichten konnte im Labormaßstab über das Konzept der Hybridkondensatoren bestätigt werden.

Des Weiteren konnte die Erhöhung der Sicherheit des Supercaps durch höhere Temperaturstabilität unter Verwendung des neuen beschichteten Vlieseseparators gezeigt werden. Dadurch führen durch Fehlfunktionen bedingte Übertemperaturen im Bauteil nicht mehr zur direkten Energievernichtung im Kondensator, da der Separator erhalten bleibt und weder sofort aufschmilzt noch anderweitig durchbricht.

Diese Verbesserungen fließen direkt in neuere Aufbauten zur Energierückgewinnung für schwere Fahrzeuge ein, die im Projekt aufgezeigt und gleichzeitig am Markt in

Prototypen verwertet werden konnten. So erspart alleine die Anhebung der mittleren Zellspannung um 0,2 V einen Zellaufwand von ca 7 % (Zellenanzahl, verringerte Verschaltung und Überwachung).

## **2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die bei weitem wichtigste Position des zahlenmäßigen Nachweises liegt in den Aufwendungen für die Personalkosten. Nach Plan lag sie bei 78 %. Im Ist lag sie bei 82 %, da im Rahmen der notwendigen Verlängerung der Projektlaufzeit zusätzlicher Personalaufwand zum Aufbau der Pilotanlage notwendig war.

### 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Risiken von FV zur Erreichung des Projektzieles während der Materialauswahl, der Prozessentwicklungsphase und der noch unbestätigten Erwartungserhaltung der nachhaltigen Verbesserung von Kondensatoren waren erheblich. Außerdem war ein hohes Risiko an die Funktionsfähigkeit des Verbundes, insbesondere der gegenseitigen Materialabstimmung und dem gelungenen Zellenbau vorhanden. Insofern war es notwendig und sinnvoll das wirtschaftliche Risiko mittels der möglichen staatlichen Förderung zu limitieren und zu dem die synergetische und konfliktfreie Zusammenarbeit aller Verbundpartner mit einem klar definierten gemeinsamen Ziel entlang der kompletten Wertschöpfungskette zu bilden. Wie sich zeigte, gab es während der Laufzeit des Projektes signifikante Rückschläge von der Anwenderseite her (Ausstieg des Automobilisten). Weiterhin konnte die Erwartungshaltungen für verbesserte Kondensatoren durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten nicht bestätigt werden. Trotzdem hat sich auch gezeigt, dass mit der notwendigen Hartnäckigkeit im Konsortium, der konstruktiven und zielorientierten Herangehensweise des PTJ und der firmeninternen Unterstützung über den zugesagten Projektrahmen hinaus, eine erfolgreiche Separatorentwicklung umgesetzt werden konnte. Der von den im Projekt vertretenden Anwendern beschriebene Markt und dessen Anwendungen weisen nach wie vor ein attraktives Betätigungsfeld für die FV auf. FV arbeitet nun mit Nachdruck an der umfassenden Verwertung des Separators, um hiermit in der Industrie einen neuen Standard zu setzen.

Vor diesem Hintergrund, der geleisteten Arbeit und den erzielten Ergebnissen halten wir den im Energycap Projekt veranschlagten und verbrauchten Budgetrahmen für notwendig und angemessen. Aus eigenen Mitteln wurde der Rahmen in Bezug auf die erfolgten Investitionen bei FV noch erweitert, um den Projekterfolg sicherzustellen.

#### **4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse, fortgeschriebener Verwertungsplan**

Der Nutzen dieses Projektes ist aus Sicht der Unternehmensgruppe Freudenberg dahingehend gegeben, dass ein neuartiger Separator für Superkondensatoren im Rahmen des Projektes entwickelt wurde, inklusive der hierfür notwendigen Prozesstechnik und Materialkenntnisse. Auch unser anwendungstechnisches Verständnis wurde im Rahmen des vorliegenden Projektes deutlich vertieft und aktualisiert. Für FV ist das so erarbeitete Know-how ein Zukunftskapital in Form von Kompetenz und sichert ihren Personalbestand bzw. ermöglicht sein Wachstum durch Projekte im Freudenberg-Umfeld oder auch neue Reputation bei der erfolgreichen Umsetzung öffentlich geförderter Verbundprojekte.

Ausgehend von den Ergebnissen des Energycap Projektes sieht FV vor, seine Aktivitäten im Superkondensatorbereich weiter auszubauen und neuartige Vliesstoffseparatoren als Schlüssel zur Steigerung der Energiedichte von Kondensatoren im Markt zu platzieren.

Weitere Details zur Verwertbarkeit der Ergebnisse können dem Verwertungsplan im Erfolgskontrollbericht entnommen werden.

## **5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei Dritten**

### **5.1. Veröffentlichte oder bekanntgewordene relevante Schutzrechte Dritter**

Es sind keine Schutzrechte bekannt geworden, die ein Verbot des kommerziellen Einsatzes der entwickelten Separatoren erwarten lassen.

### **5.2. Veröffentlichte oder bekanntgewordene Fortschritte Dritter**

Auf der Wettbewerbsseite werden die Aktivitäten des US-amerikanischen Start-ups DreamWeaver verfolgt, deren wesentliche Neuerungen bereits unter II.1 beschrieben wurden.



## **6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse**

Im ersten Schritt werden wir das „fine-tuning“ mit WIMA fortsetzen, um die Ergebnisse innerhalb der nächsten zwei Jahre einer unmittelbar kommerziellen Verwertung zuzuführen und Reputation im Markt durch Felderfahrung zu gewinnen. Im Rahmen unserer Marketing-Aktivitäten werden wir die Ergebnisse und Erfahrungen in passenden Fachpublikationen unter Hinweis auf das Energycap Projekt präsentieren.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Finaler Report : Energycap  Hochleistungsspeicher für Anwendungen im Bereich der erneuerbaren Energieversorgung, mobilen Bordnetzen und Traktionsanwendungen.  Teilvorhaben: Separatoren auf Vliesstoffbasis für Doppelschichtkondensatoren hoher Energiedichte	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  Fr. Sigrid Geiger, Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG Dr. Christoph J. Weber, Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG	5. Abschlussdatum des Vorhabens März 2013
	6. Veröffentlichungsdatum September 2013
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG Höhnerweg 2-4 69469 Weinheim	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen FKZ: 0327822E
	11. Seitenzahl 41
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 0
	14. Tabellen 15
	15. Abbildungen 22
16. Zusätzliche Angaben --	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) --	
18. Kurzfassung  Heutige Separatoren für Superkondensatoren werden aus Spezialpapieren gefertigt. Diese Papiere tragen ein hohes Maß an Feuchte in den Kondensator ein. Die Feuchte beschleunigt die Alterungsprozesse und limitiert so die Kondensatorlebensdauer bzw. seine Zellspannung. Alternativmaterialien sind Polyolefinmembranen. Diese Materialien tragen zwar keine Feuchte in den Kondensator ein, jedoch lassen Sie eine Zelltrocknung bei nur relativ geringen Temperaturen zu. In diesem Projekt wurde ein Separator auf Vliesstoffbasis entwickelt, der bei hohen Temperaturen getrocknet werden kann und nur moderate Restfeuchte besitzt. Diese Differenzierung konnte im Projekt herausgearbeitet und gleichzeitig die anderen notwendigen Produkteigenschaften erreicht werden. Das neue Separatormaterial besteht aus keramisch-beschichtetem Polyester-Vliesstoff.	
19. Schlagwörter Superkondensatoren, Separatoren, Energiedichte	
20. Verlag ---	21. Preis ---

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title Final report : Energycap  High power cache for applications in renewable energy supply, mobile bordnets and traction applications. Subproject:  Nonwoven based separators for electric double layer capacitors of high energy density Separatoren auf Vliesstoffbasis für Doppelschichtkondensatoren hoher Energiedichte	
4. author(s) (family name, first name(s))  Fr. Sigrid Geiger, Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG Dr. Christoph J. Weber, Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG	5. end of project March 2013  6. publication date September 2013  7. form of publication report
8. performing organization(s) (name, address)  Freudenberg Vliesstoffe SE & Co. KG Höhnerweg 2-4 69469 Weinheim	9. originator's report no. ,---  10. reference no. FKZ: 0327822E  11. no. of pages 41
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMW) 53107 Bonn	13. no. of references 0  14. no. of tables 15  15. no. of figures 22
16. supplementary notes --	
17. presented at (title, place, date) --	
18. abstract  Today supercapacitors separators are made of speciality papers. Such paper separators introduce and keep a high degree of moisture in the capacitor device. Moisture is accelerating the ageing processes of the separator and is thus limiting cell voltage or life, respectively. Alternative separators are polyolefine membranes. Such materials do not introduce water into the device. However, their low drying temperature does not allow for high drying temperatures of the device at all. In this project we have developed a separator that can be dried at high temperatures and does not retain large amounts of water itself. Besides this unique feature we tailored the material to fit the other needed performance parameters. The material is a ceramically coated Polyester nonwoven.	
19. keywords Supercapacitors, Separators, Energy density	
20. publisher	21. price