

gefördert vom:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

BRÜCKNER
MASCHINENBAU 

A Member of Brückner Group

Schlussbericht

Forschungsvorhaben: 03XP0031D

Zuwendungsempfänger: Brückner Maschinenbau GmbH & Co. KG (BM)
Förderkennzeichen: 03XP0031D
Vorhaben: SepaLiS - Neue Separatorbeschichtungen und adaptiertes Zeldesign für zyklenstabile Lithium-Schwefel-Zellen
Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2016 – 31.12.2018
Berichtszeitraum: 01.01.2016 – 31.12.2018

Inhalt

I.	Kurzdarstellung.....	2
I.1.	Aufgabenstellung.....	2
I.2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	2
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	3
I.4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projekts.....	3
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	4
II.	Eingehende Darstellung.....	5
II.1.	Ergebnisse und Verwendung der Zuwendung.....	5
II.1.1.	Referenzmaterial und generelle Eignung der Evapore® Membran.....	5
II.1.2.	Steigerung des Molekulargewichts.....	7
II.1.3.	Prozessverbesserungen Evapore®.....	9
II.1.4.	Keramisch beschichtete Membranen und Rolle-zu-Rolle Verfahren.....	11
II.2.	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	13
II.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	14
II.4.	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit.....	14
II.4.1.	Fortschritt auf dem Gebiet.....	15
II.4.2.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen.....	15

I. Kurzdarstellung

I.1. Aufgabenstellung

Ziel des Gesamtvorhabens war es, durch neue Komponenten und ein innovatives Zelldesign Lithium-Schwefel-Zellen mit deutlich erhöhter Stabilität zu entwickeln. Am Ende sollte ein Prototyp mit 400 Wh/kg über 500 Zyklen für automobiler Anwendungen als finales Projektergebnis demonstriert werden.

Dabei wurden drei wesentliche Innovationen für die Zielerreichung angestrebt:

- Ionenselektive Membran
- Fertigungskonzept für Separator/Anoden-Verbund
- Auslegung der Zellkomponenten für flächigen Druck

In den Verantwortungsbereich der Firma Brückner fiel die Entwicklung eines geeigneten Polyolefin-Separators (Trägermembran) für den Einsatz in den Testzellen. Die Trägermembran sollte von ihren Eigenschaften so angepasst werden, dass eine Weiterverarbeitung durch Beschichtung möglich und mechanische Stabilität unter Druck gewährleistet ist. Das dafür notwendige Eigenschaftsprofil sollte innerhalb des Projekts definiert werden. Das finale Separatorkonzept sollte in einen Rolle-zu-Rolle Prozess überführt werden.

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

Das Verbundvorhaben „SepaLiS“ startete am 01.01.2016 und endete am 31.12.2018. Die Firma Brückner Maschinenbau erhielt eine Zuwendung in Höhe von 283,108.64 €.

Die Leitung unterlag dem Fraunhofer IWS, welches über langjährige Erfahrung in der Erforschung von Innovationen im Bereich der Lithium-Ionen-Zellen und im speziellen Lithium-Schwefel-Zellen verfügt.

In Zusammenarbeit mit der Gasanalytik des Fraunhofer ICT und der Kompetenz zur Fertigung von Gehäuseteilen durch EiringKlinger sollte das Gesamtkonzept abgesichert werden. Die Anwenderseite für den Einsatz im Automobil wurde durch BMW abgebildet.

Eine Sicherheitsbewertung des Zellkonzepts erfolgte bei SGS durch gemeinsam erarbeitete Testprozeduren, die die Auswirkung einzelner Änderungen und Innovationen hervorheben sollten.

Im Bereich der Trägermembran galt es Zusammenhänge zwischen strukturellen und mechanischen Eigenschaften der Folie und der Performance in der Zelle aufzuklären und einen Separator für die Anwendung im Zellkonzept des Projekts zu „designen“.

Die Brückner Maschinenbau verfügt über langjähriges Know-How bei der Verstreckung von Kunststoffen und unterhält ein Technologiezentrum, in dem Verfahrens- und Produktentwicklung stattfinden können. Als Herstellungsverfahren wurde der proprietäre, umweltfreundliche Evapore®-Prozess der Firma Brückner zur Produktion von porösen Polyethylenfolien verwendet. Obwohl Brückner kein Folienhersteller ist, können auf einer in Siegsdorf verfügbaren Laboranlage Folien für Bemusterungen produziert werden. Im Vergleich zu industriellen Produktionslinien ist hier eine variable Eigenschaftsanpassung des Endfilms möglich, da keine konkreten Lieferaufträge verfolgt werden müssen.

Die Anforderungen an den Separator wurden zu Beginn folgendermaßen definiert und entsprechen marktüblichen Eigenschaften von Separatoren zu diesem Zeitpunkt.

- Dicke der Membran < 20 µm
- Zugfestigkeit: > 120 N/mm² in MD und TD
- Porosität > 50 %

Darüber hinaus wurden Zielgrößen für Verarbeitung und Anwendung festgelegt:

- Minimale Dicke bei ausreichend hoher mechanischer Festigkeit
- Geringe Dicke
- Optimierte Oberfläche für die Beschichtung
- Ausgewogene Porosität und Porengröße

Die Stärke des Konsortiums liegt in der Anwendungsnähe. Gleichzeitig ist dies aber auch ein Nachteil, da eine mögliche Eignung von Innovationen für andere Anwendungen oder Bereiche nicht direkt betrachtet werden konnte.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Projektkoordination erfolgte durch das Fraunhofer IWS, wobei ein separates Arbeitspaket für die Koordination und Öffentlichkeitsarbeit vorgesehen war.

Das Projekt gliederte sich darüber hinaus in 7 Arbeitspakete:

- AP1 – Zelldesign und Zielvorgaben
- AP2 – Kathodenentwicklung
- AP3 – Separatorentwicklung
- AP4 – Anodenentwicklung
- AP5 – Entwicklung Gehäuse
- AP6 – Zellbau
- AP7 – Tests und Evaluierung

Die Arbeitspakete waren zumeist multilateral und erforderten die Zusammenarbeit und Abstimmung der Projektpartner. Die Bearbeitung der Tätigkeitsfelder erfolgte gleichzeitig, um die Zielvorgaben in der vorgegebenen Zeit erreichen zu können. Einige Arbeitspakete erforderten jedoch die Erfüllung von Zielen aus anderen Paketen (z.B. Materialentwicklung vor Zelltests).

Ein Meilenstein nach zwei Jahren war wie folgt definiert:

- Verfügbarkeit einer geeigneten Kathodenrezeptur mit
 - Spezifische Kapazität: > 1.100 mAh/g Schwefel
 - - Flächenbeladung von mind. 3 mg Schwefel pro cm²
 - - Schwefel-Gewichtsanteil in der Kathode von mind. 60%
 - - Funktionsfähigkeit unter flächigem Druck
- Skalierbares und geeignetes Separatorkonzept mit
 - - Spez. Lithium-Ionenleitfähigkeit von mind. 10⁻⁴ S/cm
 - - Stabilität und Dichtheit gegenüber Elektrolyt und Lithium
- Verfahrens- und Anlagenkonzept für die Fertigung von Anoden/Separator-Assemblies
- Geeignetes Zellgehäusekonzept entwickelt
- Untersuchungsergebnisse zur Sicherheit von Li-S-Zellen, um die Schutzmaßnahmen wirtschaftlich zu dimensionieren und die Prüfverfahren für Lithium-Ionen-Zellen anzupassen. Testmethoden unter berücksichtigen der Risiko-Situation sollen erarbeitet sein, die Schutzmaßnahmen sollen auch auf der Ebene des Zellverbundes definiert sein.

Dieser wurde nach 24 Projektmonaten erfolgreich erreicht und eine Fortführung des Projekts beschlossen.

Brückner trug maßgeblich zur Erreichung des Meilensteins im Arbeitspaket 3 bei, indem dem Fraunhofer IWS Trägermembranen für das skalierbare Separatorkonzept bereitgestellt wurden. Diese Membranen bestanden aus einem Polyethylen mit einem mittleren Molekulargewicht von ~600.000 g/mol. Aus den Ergebnissen erster Sicherheitstests bei SGS wurden notwendige Änderungen am Separator abgeleitet. Entscheidend war dabei ein geringer thermischer Schrumpf, der durch eine einseitige keramische Beschichtung (Stand der Technik) erreicht werden konnte.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Projekts

Über den in der Gesamtvorhabenbeschreibung erläuterten wissenschaftlich-technischen Stand hinaus, stellte sich das Themenfeld zu Beginn des Projekts folgendermaßen dar:

Das kommerzielle Umfeld der Separatorherstellung ist stark durch einen Trend zu dünneren Trägermembranen gekennzeichnet. Um die Energiedichte der Zellen zu erhöhen, ist die Dicke der standardmäßig in Zellen eingesetzten Membranen in den letzten 5 Jahren von 25µm auf bis

unter 12µm gesunken. Im Bereich portabler Anwendungen (Smartphones, Tablets) werden sogar geringere Dicken eingesetzt. Gleichzeitig ist der Kostendruck gestiegen, weshalb die Hersteller auf eine Maximierung der Produktivität der Anlagen achten. Dabei spielen Produktionsgeschwindigkeit, Rohstoffkosten und Arbeitsbreite eine entscheidende Rolle. Für Anwendungen mit hohen Energiedichten wird häufig das konventionelle Nass-Verfahren zur Membranherstellung eingesetzt.

Das von Brückner zur Produktreife gebrachte Evapore[®]-Verfahren ist durch die Vermeidung eines energieintensiven Auswaschprozesses prädestiniert für eine kostengünstige Produktion. Evapore[®] Folien wurden bereits in Automobilzellen evaluiert, jedoch noch nicht in anderen Zelltechnologien wie Li-S, eingesetzt. Auch ein Trend zu höherem Molekulargewicht des Polyethylens, wie es im Nass-Prozess üblich ist, um bessere mechanische Eigenschaften zu erzielen, wurde für den Evapore[®] Prozess nur im Labormaßstab geprüft.

Im Bereich der Wissenschaft steht weniger der Herstellungsprozess der Membran im Detail, sondern die Funktionalisierung durch Oberflächenbehandlung, Beschichtung oder Rohstoffmodifikation im Vordergrund. Sogenannte keramische Beschichtungen mit anorganischen Partikeln und einem meist organischen Binder sind fester Bestandteil der Industrie. Andere Ansätze, die auf eine Verbesserung der Lebensdauer (zum Beispiel durch HF-Fänger) abzielen oder im Speziellen für Li-S-Zellen das Polysulfid-Shuttle unterbinden sollen, wurden noch nicht im großindustriellen Maßstab umgesetzt.

Der Durchführung des Projekts standen keine Schutzrechte Dritter entgegen.

Folgende Literatur wurde eingangs über die Verlage direkt oder den Informationsdienst „Deepdyve“ für die Erarbeitung der Trägermembranherstellung eingesetzt:

- H. Lee et al., Energy Environ. Sci. 7 (2014) 3857
- J. Nunes-Pereira, C.M. Costa, S. Lancers-Méndez, J. Power Sources 281 (2015) 378
- I. Bauer et al., J. Power Sources 251 (2014) 417
- Cannarella et al., J. Electrochem. Soc., 161 (11) F3117-F3122 (2014)
- G.Y. Gor et al. J. Electrochem. Soc., 161 (11) F3065-F3071 (2014)
- G.Y. Gor et al. J. Power Sources 294 (2015) 167
- M. Yang, J. Hou, Membranes 2012, 2, 367

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Über die Schnittstellen zu den Projektpartnern hinaus wurde mit folgenden Firmen zusammengearbeitet:

- Kampf Schneid- und Wickeltechnik GmbH & Co. KG
Zuschnitt von Rollenware auf das vom Fraunhofer IWS benötigte Format
- Xinxiang Zhongke Science And Technology Co., Ltd.
Kunde von Brückner im Bereich Evapore[®]. Bereitstellung von Produktionsmustern und keramische Beschichtung von Trägermembranen im Rolle zu Rolle Verfahren

II. Eingehende Darstellung

II.1. Ergebnisse und Verwendung der Zuwendung

II.1.1. Referenzmaterial und generelle Eignung der Evapore® Membran

Bisherige Arbeiten des Fraunhofer IWS zur Beschichtung von Trägerfolien mit dem Funktionspolymer Nafion wurden auf Basis eines kommerziell erhältlichen Polypropylen-Separators der Firma Celgard durchgeführt. Diese Trägerfolie diente als Referenz für die im Projekt eingesetzten Evapore® Membranen.

Um eine grundsätzliche Eignung der Evapore® PE-Folie zu bestätigen, wurden bei Brückner bereits vorliegende Muster ausgewählt, beim IWS mit Nafion beschichtet und anschließend in Knopfzellen elektrochemisch charakterisiert. Bei allen ausgewählten Brückner-Folien handelte es sich um biaxial verstreckte high-density Polyethylen (HDPE) Membranen. Die Eigenschaften in Längs- und Querrichtung sind daher ausgewogen. Die Celgard Folie (Celgard 2500) wird aus Polypropylen (PP) in einem monaxialen Reckverfahren hergestellt, wodurch sich anisotrope Eigenschaften ergeben. Für Stapelprozess und Pouch-Zellen sind isotrope Eigenschaften, insbesondere auch beim thermischen Schrumpf, von Vorteil. Auch die reduzierte Dicke der Evapore® Membran bringt einen Vorteil in der Energiedichte des Systems mit sich, da der Anteil inaktiver Komponenten reduziert werden kann. In Hinblick auf den Einsatz im Automobil ist das ein wichtiges Kriterium.

Allerdings ist zu beachten, dass der Schmelzpunkt des Polyethylens etwa 30 K niedriger als der des Polypropylens ist.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der Membranen gegenübergestellt.

Tabelle 1 - Eigenschaften der Membranen zu Beginn des Projekts.

Eigenschaft	Celgard 2500 PP	Evapore I 1637-HDPE	Evapore II 0343-HDPE	Evapore III 1936-HDPE
Dicke [μm]	25	22	15	10
Gurley [s/100cc]	274	391	400	300
Zugfestigkeit MD [MPa]	120	105	132	149
Zugfestigkeit TD [MPa]	12	78	-	-
Puncture [g]	287	462	453	344
Porosität [%]	55*	56	42	39
Porengröße [nm]	57	48	50	54
Schrumpf MD [%, 105°C/1hr]	8	4,3	4	4,7
Schrumpf TD [%, 105°C/1hr]	0	8,6	1	0
* Werte aus Datenblatt entnommen				

Im Rasterlektronenmikroskop sind die Unterschiede der Herstellung in der Porenform erkennbar. PE-Membranen haben ein feines Porennetzwerk, wohingegen uniaxial verstreckte Folien schlitzförmige und häufig größere Poren aufweisen.

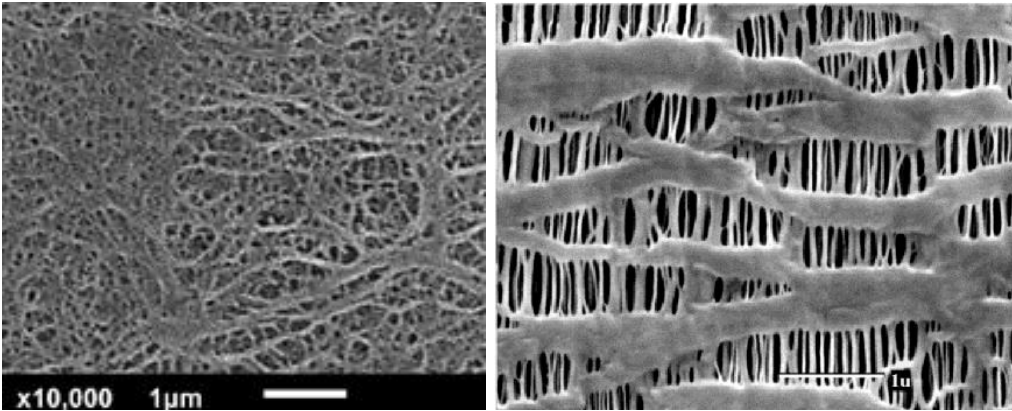


Abbildung 1 - REM-Aufnahmen der Oberfläche. Links: Evapore PE-Membran. Rechts: Celgard PP-Membran.

Der Einsatz einer Nafion-Beschichtung auf der Trägerfolie sollte das Polysulfid-Shuttle unterbinden. Die Evapore®-Folien konnten gleichermaßen erfolgreich mit Nafion beschichtet werden, wie die Celgard Folien. Nach Trocknung bildet das Nafion eine luftundurchlässige Schicht auf der Membran. Die Gurley-Zahl (Durchlässigkeit für Gase) steigt von ca. 400s/100ml auf >9999s/100ml. Im Elektrolytsystem EC/DMC mit 1M LiClO₄, wie er bei BM standardmäßig für die Analyse des Flächenwiderstandes der getränkten Membran eingesetzt wird, wurde ein Absinken der ionischen Leitfähigkeit auf die Hälfte des Wertes der unbeschichteten Membran beobachtet. Der Li-Ionen-Transport im Elektrolyt bleibt somit auch mit Nafion-Beschichtung erhalten.

Der im Projekt vorgesehene Systemdruck von 3,14 kg/cm² ist eine Anforderung, die bei Separatoren für konventionelle Lithium-Ionen-Zellen bisher kein direktes Auswahlkriterium darstellt. Daher wurde eingangs das Verhalten der Membranen unter flächigem Druck untersucht. Dies geschah im trockenen Zustand in einer Zugprüfmaschine beim Fraunhofer IWS.

Weder bei Celgard noch bei Evapore®-Membranen konnte ein kritisches Kollabieren der Poren innerhalb des festgelegten Arbeitsfensters beobachtet werden. Bei sehr hohen Drücken (>> 10-facher Systemdruck) traten am Rand der Evapore®-Proben transparente Bereiche auf, die auf einen Verlust der Porosität hinweisen. Dieser Effekt wurde bei Celgard-Proben so nicht beobachtet und könnte mit dem Herstellungsverfahren zusammenhängen. Beim monoaxialen Recken von PP entstehen schlitzförmige Poren, die von breiten Stegen (siehe Abbildung 1) umrandet sind. Diese Stege bieten auch in z-Richtung einen zusätzlichen Widerstand gegen Druck. Biaxiale Polyethylen Separatoren hingegen verfügen über ein feines Netzwerk von Poren, ähnlich einem Schwamm, welches an sich empfindlicher gegen Druckbelastung ist. Die Celgard Membranen wiederum zeigen unter Druck eine anisotrope Verformung, die in Querrichtung stärker ausgeprägt ist als in Längsrichtung.

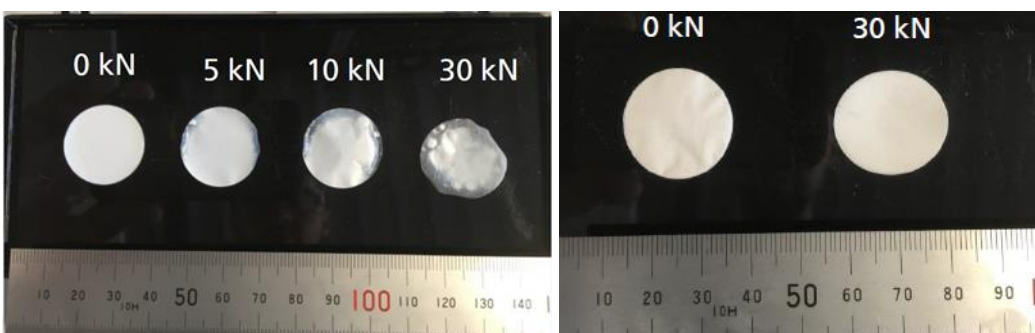


Abbildung 2 - Druckstabilität Separatoren. Links: Evapore. Rechts: Celgard. Bilder vom Fraunhofer IWS.

Auch Zelltests an Knopfzellen des IWS zeigten, dass sich die Brückner Folien für dieses Projekt sehr gut eignen.

Die Auswirkung des unterschiedlichen Materials auf die Zellsicherheit wurde bis hierher noch nicht untersucht.

⇒ Eignung der Evapore® Membran für Einsatz in Lithium-Schwefel Zellen nachgewiesen.

II.1.2. Steigerung des Molekulargewichts

Höhermolekulare Polymere haben häufig den Vorteil verbesserter mechanische Eigenschaften. Auch im Bereich der Polyethylen-Separatoren werden Materialien mit Molekulargewicht von bis zu 1.5 Mio g/mol verarbeitet. Zum Beginn des Projekts war der Evapore®-Prozess auf ein High density PE (HDPE) mit einem mittleren Molekulargewicht von 300.000 g/mol optimiert.

Aus den Messungen der Druckstabilität und dem generellen Trend der Industrie ging hervor, dass auch für Evapore® ein Übergang zu höheren Molekulargewichten („UHMW-PE“) sinnvoll ist.

In zwei Versuchsblöcken an der Pilotanlage in Siegsdorf und der Laborextrusion in Siegsdorf wurden Rohstoffe mit höherem Molekulargewicht (~600.000 g/mol bis 1,5 Mio. g/mol) verarbeitet.

Die Folienmuster auf Basis UHMW-PE aus dem internen Versuchsblock bei Brückner im Februar 2016 erfüllten nicht die erwünschten Anforderungen an Homogenität der Eigenschaften, welche essentiell für die Reproduzierbarkeit der Beschichtungsversuche und somit für die Beurteilung der Ergebnisse ist.

Es konnte jedoch ein vielversprechender Rohstoff für den folgenden Versuchsblock Juni/Juli 2016 identifiziert werden. Die dabei hergestellten Folienmuster wurden dem Fraunhofer IWS als DIN-A4 Blätter zur Verfügung gestellt werden. Die Eigenschaften der Muster sind im Vergleich zu den Ausgangsfolien unterhalb dargestellt.

Tabelle 2 - Eigenschaften der Ausgangsmembranen und der auf der Pilotanlage hergestellten UHMW-PE Membranen.

Eigenschaft	Celgard	Evapore I	Evapore II	Evapore III	Evapore IV-I	Evapore IV-II	Evapore IV-III
	2500 PP	1637	0343	1936	1310	1353	1457
	PP	HDPE	HDPE	HDPE	UHMWPE	UHMWPE	UHMWPE
Dicke [μm]	25	22	15	10	13	12,5	14,5
Gurley [s/100cc]	274	391	400	300	410	280	120
Zugfestigkeit MD [MPa]	120	105	132	149	169	158	131
Zugfestigkeit TD [MPa]	12	78	-	-	185	152	95
Puncture [g]	287	462	453	344	523	486	364
Porosität [%]	55*	56	42	39	38,6	41,3	55,5
Porengröße [μm]	57	48	50	54	55	53	86
Schrumpf MD [%; 105°C/1hr]	8	4,3	4	4,7	4,6	4	2,2
Schrumpf TD [%; 105°C/1hr]	0	8,6	1	0	1,7	2,1	3,3
		Erfolgreich getestet			High tensile	High puncture	Low Gurley

Bei den Versuchen auf der Pilotanlage in Siegsdorf, wurden verschiedene Eigenschaftsprofile eingestellt, um Kriterien für eine optimale Funktion der im Projekt geplanten Li-S-Zelle zu finden. Drucktests an diesen Membranen zeigten, dass eine hohe Porosität und Permeabilität zwar gut für die elektrochemische Zyklisierung der Zellen ist, die Membran bei Flächendruck jedoch eine deutlich höhere plastische Verformung zeigt (Abbildung 3: Kraft-Weg-Diagramm. Die höher poröse Membran „1457“ (grün) weist eine größere Hysterese des Weges auf als die anderen Kurven). Es muss hierfür also ein Kompromiss gefunden werden.

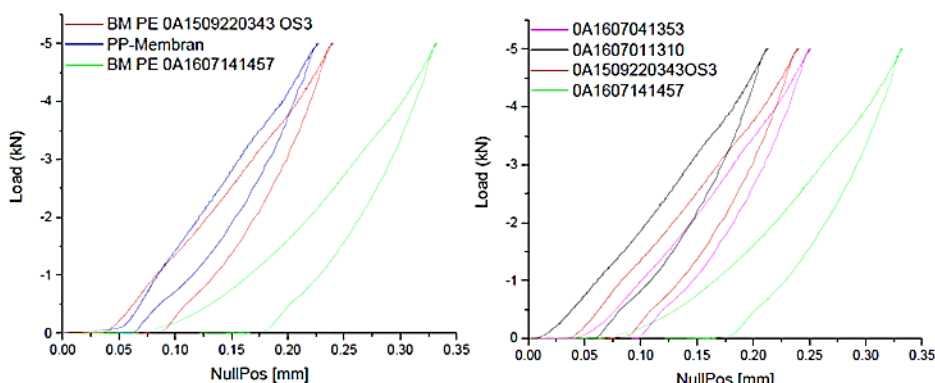


Abbildung 3 - Drucktest an verschiedenen Membranen. Messungen wurden am Fraunhofer IWS durchgeführt.

Grundsätzlich zeigte sich bei der Erhöhung des Molekulargewicht um den Faktor 2 eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie in Abbildung 4 beispielhaft für Durchstoßfestigkeit und Zugfestigkeit in Längsrichtung dargestellt ist.

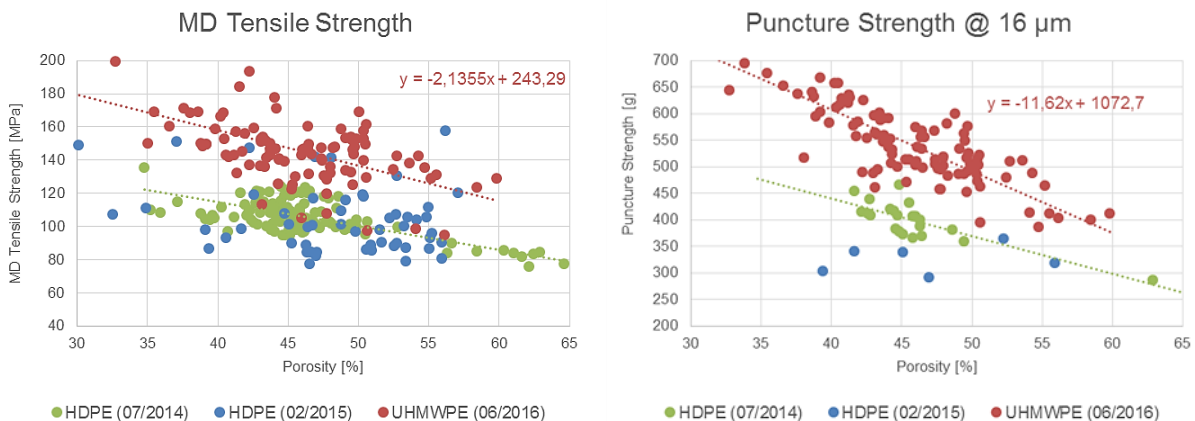


Abbildung 4 - Steigerung der mechanischen Eigenschaften durch Erhöhung des Molekulargewichts.

Allerdings steigt durch das höhere Molekulargewicht des Polymers auch die Viskosität der Schmelze. Insbesondere am Düsenaustritt, wo sich die Fließbedingungen der Schmelze ändern, kommt es zu Schmelzeinhomogenitäten, die sowohl im Durchlicht als eine Überstruktur, als auch im Rasterelektronenmikroskop als eine V-Struktur zu erkennen sind (Abbildung 5). Es handelt sich um Bereiche veränderter Kristallisation und Verstreckung, weshalb nicht ausgeschlossen werden kann, dass Porosität und Permeabilität an diesen Stellen unterschiedlich sind.

In unabhängig vom Projekt durchgeführten Batterietests an konventionellen Lithium-Ionen-Zellen konnten jedoch keine Hinweise auf Nachteile beim elektrochemischen Verhalten gefunden werden.

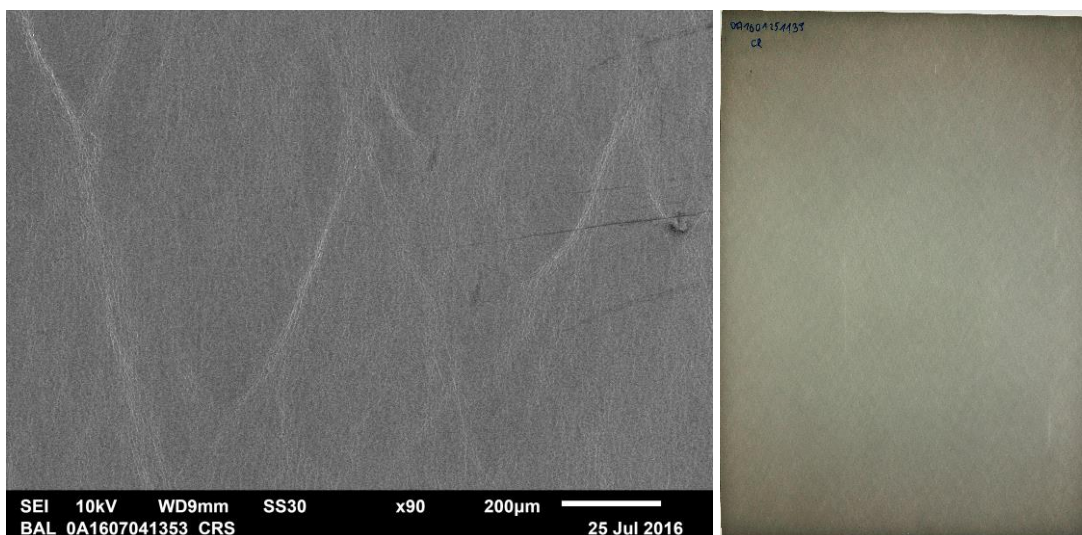


Abbildung 5 - Morphologie von Schmelzeinhomogenität. Links: REM. Rechts: Leuchttisch.

In diesem Projektabschnitt konnten folgende wesentliche Ziele erreicht werden:

- ⇒ Übertragung des Evapore® Prozess auf höhermolekulares Polyethylen im Pilotmaßstab erfolgreich
- ⇒ Steigerung der mechanischen Eigenschaften durch höheres Molekulargewicht
- ⇒ Hohe Porosität ist gegenläufig zur Druckbelastbarkeit. Membran ist für Widerstand gegen Druck nicht die limitierende Komponente
- ⇒ 10µm Dicke ist minimale Dicke, um zusätzliche Fehlerquellen bei der Handhabung zu vermeiden.

- ⇒ Bereitstellung von Folienmustern für Weiterverarbeitung im IWS.
- ⇒ Eignung für Beschichtung mit ionenselektivem Polymer

II.1.3. Prozessverbesserungen Evapore®

Mit dem Umstieg von HDPE auf höhermolekulares Polyethylen, hat sich das Prozessfenster verändert. Die Anlagenparameter zur Herstellung einer homogenen Folie müssen angepasst werden. Hierfür wurden sowohl an der Laborextrusion als auch an der Pilotanlage weitere Versuche durchgeführt. Diese Versuche zielten darauf ab, das Konzept UHMW-PE für Evapore® abzusichern, um eine Übertragbarkeit in den Produktionsmaßstab zu gewährleisten. Zum einen sollten die Oberflächeninhomogenitäten durch geeignetes Setup der Extrusion verringert werden. Zum anderen war die Untersuchung von alternativen Lösemitteln mit anderen Siedebereichen ein wichtiger Meilenstein, um das Prozessfenster von Temperaturseite zu vergrößern.

An der Laborextrusion konnte im Februar 2017 eine optimierte Schneckengeometrie gefunden werden, die eine bessere Homogenisierung der Schmelze bei reduzierter Extrusionstemperatur ermöglicht (Abbildung 6). Allerdings ließ sich diese Optimierung nicht für Polymere mit einem Molekulargewicht > 1Mio. g/mol umsetzen, da es hier trotz sehr hohem Lösemittelgehalt von bis zu 70% zu Schmelzebruch am Rand der Düse kam (Abbildung 7). Für die folgenden Versuche auf der Pilotanlage wurden daher Mischungsverhältnisse von UHMW-PE Rohstoffen (70-90% 600.000 g/mol; 30%-10% 1,15 Mio. g/mol oder 1,5 Mio. g/mol) ausgewählt, die eine homogene Schmelze erlaubten.

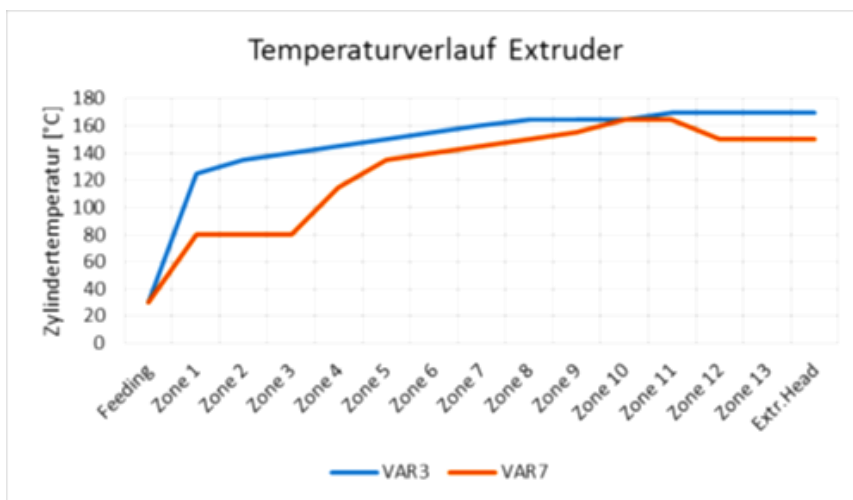


Abbildung 6 - Temperaturverlauf im Extruder bei Standard- und verbesserter Schneckengeometrie.



Abbildung 7 - Schmelzebruch bei der Verarbeitung von PE mit Molekulargewicht > 1Mio. g/mol.

Mit dem verbesserten Schneckensetup wurden an der Pilotanlage in 06/2017 auch Lösemittel mit höherem Siedepunkt verarbeitet. Anlagenbedingt war es nicht möglich, einen homogenen porösen Film herzustellen. Das Abdampfen des höhersiedenden Lösemittels war durch die kurze des Anlagenofens nicht ausreichend und führte zu transparenten (luftundurchlässigen) Stellen.

Der Lösemittelgehalt konnte jedoch nicht ausreichend weit abgesenkt werden, da damit die Schmelzeviskosität wieder zunimmt und Inhomogenitäten deutlich zunehmen würden.

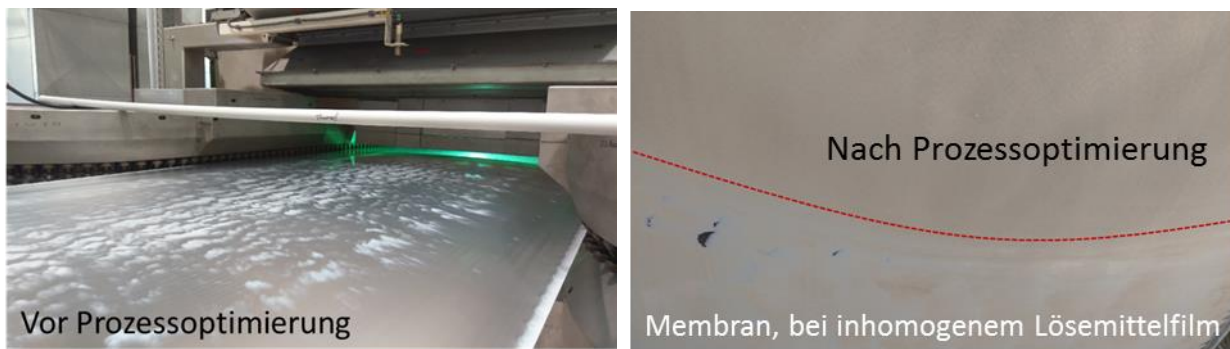


Abbildung 8 - transparente Bereich durch schlecht abdampfendes Lösemittel in Pilotanlage.

Der Einsatz o.g. Materialblends konnte mit dem Standardlösemittel hingegen erfolgreich nachgewiesen werden. Es war eine weitere Steigerung der mechanischen Eigenschaften möglich, die nun mit marktüblichen Folien aus dem PE-Wet Verfahren vergleichbar sind. Für diese Maßnahmen musste die Folie jedoch stärker verstreckt werden, was wiederum zu dünneren Trägermembranen <math>< 10 \mu\text{m}</math> führte. Die für die Verarbeitung angestrebte Membrandicke wurde im Laufe des Projekts auf 12-15 μm festgelegt. Die hergestellten Filme auf der Pilotanlage bei Brückner eigneten sich daher nur bedingt für die Weiterverarbeitung in SepaLiS-Zellen. Bedingt durch die Ofenlänge der Pilotanlage war auch der thermische Schrumpf größer als an Brückner Produktionsanlagen (Tabelle 3). Sicherheitstests bei SGS hatten zwischenzeitlich Versagen der Zellen bei erhöhter Temperatur gezeigt, was unter anderem auch durch ein Schrumpfen der Folien verstärkt werden könnte. Im Anschluss an die Versuche auf der Pilotanlage wurden zum Vergleich Muster von Produktionsanlagen und keramisch beschichtete Evapore® Folien für den Einsatz im SePaLiS Projekt untersucht. Ein Upgrade von HDPE auf UHMW-PE war bereits an einer Evapore® Produktionsanlage erfolgt.

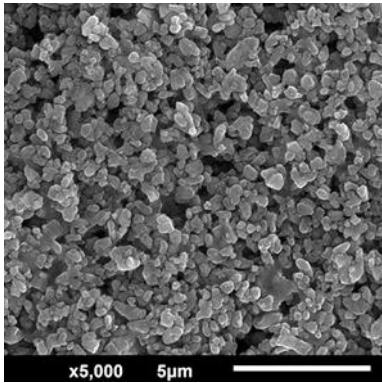
Da die keramische Beschichtung des Separators im Rolle-zu-Rolle Verfahren nicht bei Brückner abgebildet werden konnte wurde auf Folienmuster eines Brückner Kunden zurückgegriffen, der sich zur Herausgabe von Rollenware für dieses Projekt bereit erklärte (Tabelle 4).

Tabelle 3 - Eigenschaften neuer Membranen von der Pilotanlage.

Eigenschaft	Evapore VI-I	Evapore VI-II
	1432	0931
	Material blend	UHMWPE
Dicke [μm]	9	12
Gurley [s/100cc]	207	133
Zugfestigkeit MD [MPa]	186	171
Zugfestigkeit TD [MPa]	201	124
Puncture [g]	380	400
Porosität [%]	45	52
Schrumpf MD [%, 105°C/1hr]	4,2	5,2
Schrumpf TD [%, 105°C/1hr]	3,3	6,0

Tabelle 4 - Eigenschaften von Folien der Produktionsanlage vor und nach keramischer Beschichtung.

Eigenschaft	Evapore V-I 0051 B Produktionsanlage	V-I beschichtet 0051 B + 4µm Produktionsanlage
Dicke [µm]	16	20
Gurley [s/100cc]	320	220
Zugfestigkeit MD [MPa]	172	81
Puncture [g]	503	453
Porosität [%]	44,8	51
Schrumpf MD [%, 105°C/1hr]	1,6	0,5
Schrumpf TD [%, 105°C/1hr]	0	0,5
Schrumpf MD [%, 160°C/1hr]	> 15%	< 5
Schrumpf TD [%, 160°C/1hr]	> 15%	< 5



Resultate aus diesem Projektabschnitt sind demzufolge:

- ⇒ Bereitstellung von Rollenware höhermolekularen Polyethylens möglich
- ⇒ Keine Gefährdung der Projektziele durch Trägermembran, da andere Komponenten kritischer für Zielerreichung
- ⇒ Zellsicherheit in den Fokus gerückt
- ⇒ Geringer thermischer Schrumpf wichtig für Zielerreichung
 - unerwünschter Einfluss des thermischen Schrumpfes soll reduziert werden
 - Limitierte Verwendung der Muster von der Pilotanlage, da anlagenbedingt thermischer Schrumpf höher als an Produktionsanlage ist
 - Zugriff auf Muster von Produktionsanlage möglich, um bessere Homogenität und geringeren Schrumpf zu erzielen
 - Rollenware einseitig keramisch beschichteter Folien für verbesserten thermischen Schrumpf

II.1.4. Keramisch beschichtete Membranen und Rolle-zu-Rolle Verfahren

Einseitig keramisch beschichtete Separatoren wurden in Li-S Zellen hinsichtlich ihrer Sicherheit getestet. Die Verwendung eines einseitig keramisch beschichteten Separators konnte das kritische Sicherheitsevent verzögern und wurde fortan als notwendige Voraussetzung für die Trägermembran festgelegt.

Die Beschichtung des bereits keramisch beschichteten Separators mit Nafion brachte keine wesentlichen Nachteile, verbesserte sogar die Verarbeitbarkeit, da nach dem Trocken ein geringeres Aufrollen des Separators zu beobachten war. Die Undurchlässigkeit gegenüber Luft konnte auch hier nachgewiesen werden. Eine räumliche Trennung von flüssigem Schwefel und metallischem Lithium beim Zellversagen wurde vom IWS in Labortests nachgewiesen und war somit ebenfalls gewährleistet.

Das Konzept des keramischen Separators mit einer zusätzlichen Nafion-Beschichtung wurde als finales Rolle-zu-Rolle Konzept für die Herstellung der Prototypenzellen festgelegt und in Sicherheitstests überprüft.

In einem letzten, verkürzten Versuchsblock an der Brückner Pilotanlage wurden zwei Ziele verfolgt:

- 1) Evaluierung alternativer Rohstoffe bzw. Lieferanten, um Abhängigkeit von einem Material zu verringern
- 2) Herstellung von Rollenware, die im Anschluss bei einem Lohnbeschichter in Asien oder Europa einseitig keramisch beschichtet werden sollte.

1) Der getestete PE Rohstoff von Celanese hat großes Potential als Alternativmaterial zum vorher verwendeten VH095 der Firma KPIC eingesetzt zu werden. Lediglich die Schmelzeinhomogenität ist etwas höher, was durch eine Extrusionsoptimierung verbessert werden könnte. Der Einsatz eines Polymers mit einem mittleren Molekulargewicht von 400.000 g/mol wurde erfolgreich geprüft. Der Vorteil besteht in den geringen Rohstoffkosten bei gleichzeitig höherem Ausstoß an der Anlage, da durch das geringere Molekulargewicht und somit niedrigere Schmelzeviskosität geringere Extrusionstemperaturen möglich sind. Die Eigenschaften der Membran sind im Vergleich etwas schlechter als mit UHMWPE erfüllen aber die generellen Anforderungen an die Verarbeitbarkeit. Drei alternative Lösemittel wurden im Vergleich zum Standardmaterial getestet. Zwei davon sind sehr gut als Ersatz geeignet. Das dritte schied aufgrund auffälligen Geruchs aus.

⇒ Risiko der Abhängigkeit von einzelnen Lieferanten hinsichtlich Preis und Qualität kann reduziert werden

2) Für die Rolle-zu-Rolle Herstellung des Separator/Anodenverbunds und den Einsatz in Prototypenzellen wurde eine 500m lange Musterrolle auf der Pilotanlage hergestellt. Inhomogenität im Dickenprofil (Abbildung 9) erlaubte jedoch nur einen maximalen Nutzen von 300 mm Breite (ca. 1/3 der Gesamtbreite). Dieser konnte jedoch bei Kampf auf 3x 86mm Breite Rollen zugeschnitten werden. Das Ziel von 1 km Rollenware mit 86mm Breite für die IWS Zelle wurde somit erreicht.

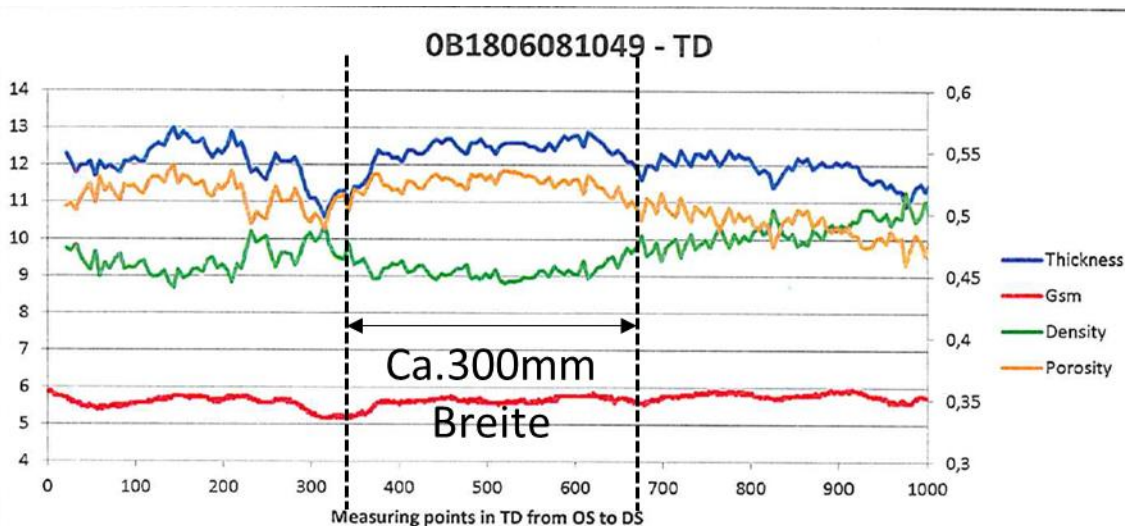


Abbildung 9 - Dickenprofil über Arbeitsbreite der Evapore-Musterrolle an der Pilotanlage.

Das Aufbringen einer keramischen Beschichtung durch einen Lohnverarbeiter wurde in Abstimmung mit den Projektpartnern nicht durchgeführt. Zum einen waren im Projekt dafür keine Kosten vorgesehen, zum anderen hatte sich in internen Screening-Versuchen gezeigt, dass die Beschichtungsqualität häufig nicht den Wünschen entspricht. Zusammen mit dem schmalen Nutzen schien eine gleichmäßige Beschichtung bei guter Wickelqualität sehr unwahrscheinlich.

Dieser Schritt wurde auch gewählt, da sich Alternativ der Bezug beschichteter und konfektio-nierter Rollen von einer Brückner Evapore® Produktionsanlage ergab. Die Eigenschaften waren nicht klar auf das Projekt optimiert, es hatte sich aber bereits gezeigt, dass insbesondere der thermische Schrumpf von Bedeutung ist und die anderen Eigenschaften keinen maßgeblichen Einfluss im Betriebsfenster der Zelle haben. Die Eigenschaften der finalen, keramisch beschichteten Evapore® Muster von der Produktionsanlage sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5 - Eigenschaften der Separatormuster für die Herstellung von Prototypenzellen.

Eigenschaft	Evapore VII-IV beschichtet -> gute Safety	Evapore VIII-II -> für Zellproduktion	Evapore IX-I beschichtet (Produktion)
Mustergröße	Rolle (85mm)	Rolle (86mm)	Rolle (86mm/300m)
Dicke [µm]	16,8 (11,2*)	14 (11*)	14,4 (11,5*)
Gurley [s/100cc]	303	290	300
Zugfestigkeit MD [MPa]	97	84	-
Schrumpf MD [%, 105°C/1hr]	0	1	<1
Schrumpf TD [%, 105°C/1hr]	0	0	<1
Schrumpf MD [%, 130°C/1hr]	1,7	4	0,8
Schrumpf TD [%, 130°C/1hr]	1,3	4,8	1,2

Zudem wurde ein Vergleich marktüblicher Vergleichsmuster (Benchmarks) in Knopfzellen durchgeführt. Hierfür wurden dem IWS Separator-Muster, die nach dem Nassprozess (PE) und dem Trockenprozess (PP) hergestellt wurden, zur Verfügung gestellt. Die PE-Wet Filme zeigten, wie zu erwarten, vergleichbare Eigenschaften in der Zelle. Bei PP-Dry wurde bereits beim Zellbau die schlechtere Benetzung mit dem Gen-I Elektrolyten bemerkt. Ein Vorteil der Verwendung von PE-Wet gegenüber Evapore® konnte nicht festgestellt werden.

II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Ein detaillierter zahlenmäßiger Nachweis über die Verwendung der bereitgestellten Fördermittel wird dem Projektträger mit dem Formular „Zahlenmäßiger Nachweis gem. Nr. 19.3 NKBF 98“ übermittelt.

Für die Herstellung von verstreckten Kunststoffen ist der Bezug von Rohstoffen und der Betrieb von Anlagen notwendig. Die Anlagen bei der Firma Brückner entsprechen nicht dem üblichen Labormaßstab. Die Laborextrusion arbeitet bei mindestens 5 kg Polymer pro Stunde. An der Pilotanlage werden pro Tag über 100 kg Polymer benötigt, wobei die Rohstoffkosten im Bereich 5 bis 20 €/kg liegen. Um einen Reibungslosen Betrieb der Anlage zu gewährleisten sind 5 Mitarbeiter notwendig. Bedingt durch das Verdampfen des Lösemittels im Evapore® Prozess sind Umbaumaßnahmen, wie Einhausungen, an der Pilotanlage in Siegsdorf notwendig, was den zeitlichen Aufwand erhöht.

Daher entfällt ein Großteil der Kosten auf Material (~10%) und Betrieb der Anlagen (>55%). Zusammen mit der Arbeitszeit für die Auswertung der Muster im Folienlabor entfallen Dreiviertel der Kosten auf die Durchführung der Versuche an der Pilotanlage.

Die Planung und Auswertung der Versuche erfolgt durch ausgebildete Ingenieure, die auch bei der Durchführung der Versuche vollzeitlich anwesend sind (~14% der Gesamtkosten).

Die generelle Foliencharakterisierung kann im gut ausgestatteten Labor bei Brückner durchgeführt werden. Untersuchungen, wie zum Beispiel die Bestimmung des Molekulargewichts, die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit der Membran im Elektrolyt und deren Porengröße mit Hg-Porosimetrie, können bei Brückner nicht abgebildet werden. Zusammen mit der Konfektionierung von Rollen auf die im Projekt gewünschte Breite bei der Firma Kampf, machen die FE-Fremdleistungen etwa 3% der Kosten aus.

Tabelle 6 gibt die wichtigsten Positionen des Kosten wider:

Tabelle 6 - wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.

Personalkosten		98.549 €
Sachmittel	<i>Materialkosten</i>	72.369 €
Kosten innerbetrieblicher Leistungen	<i>Laboranlage</i>	55.279 €
	<i>Pilotanlage</i>	401.023 €
	<i>Labor</i>	57.370 €
FE-Fremdleistungen		14.360 €

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.

Für die Zielerreichung des Projekts wurden alle notwendigen Maßnahmen ergriffen. Der damit verbundene Aufwand wurde stets in Absprache mit den Projektpartnern bewertet und in Anbetracht der durch den Fördermittelgeber genehmigten Kosten durchgeführt. Zur Herstellung von Membranen ist ein aufwändiges Vorgehen notwendig, welches nicht im Kleinstmaßstab durchgeführt werden konnte. Die Übertragung auf einen Rolle-zu-Rolle Prozess machte von Beginn an die Notwendigkeit einer vollständigen Produktionsanlage, von der Rohstoffdosierung bis zur Aufwicklung, notwendig.

Anfangs im Projekt nicht vorgesehene Tätigkeiten wie der Zuschnitt von Rollen oder die keramische Beschichtung von Membranen wurde aus bestehenden Geldern durchgeführt oder über Kundenbeziehungen unentgeltlich abgewickelt. Wiederum vorgesehene Versuch am Laborrechenrahmen mussten aufgrund der gut darstellbaren Folieneigenschaften nicht durchgeführt werden.

Dienstreisen wurden durch regelmäßig stattfindenden WebEx-Konferenzen auf das Notwendigste limitiert.

Die Tätigkeiten wurden ohne Verzögerungen und innerhalb der beantragten Zuwendung durchgeführt.

Untersuchungen, die bei Projektpartnern durchgeführt werden konnten, wurden fremden F&E-Dienstleistungen vorgezogen.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Der Bereich der Elektromobilität soll den Prognosen nach in den nächsten Jahren auch in Europa deutlich anwachsen. Hierfür ist der Aufbau einer Lieferkette notwendig. Es ist sehr wahrscheinlich, dass mittelfristig auch die Herstellung von Separator in Europa stattfinden wird. Erste Projekte asiatischer Hersteller sind offiziell bekanntgegeben.

Die Firma Brückner Maschinenbau hofft - auch aufgrund der zunehmenden Rolle ökologischer Aspekte - auf ein damit verbundenes Interesse am umweltfreundlichen Evapore® Prozess. Auch wenn das Projekt SePaLiS auf die Entwicklung von Trägermembranen für Lithium-Schwefel-Zellen abzielte, zeigte sich, dass eine gewisse Übertragbarkeit zur konventionellen Lithium-Ionen-Technologie besteht. Die Weiterentwicklung des Evapore® Prozesses setzt Brückner somit in eine gute Ausgangsposition für die kommende Wende im Automobilbereich.

Speziell für Lithium-Schwefel-Technologie ist im Markt jedoch keine Nachfrage zu erkennen. Insbesondere im Automobilsektor ist die Li-S-Technologie in den Hintergrund gerückt. Sollte durch weitere Innovationen und Entwicklungen ein großskaliger Einsatz von Li-S-Zellen erfolgen, so kann Brückner existierende Kunden für diesen Markt mit dem Wissen aus SePaLiS unterstützen. Zudem kann Brückner durch die Kenntnis der Technologie gegenüber Wettbewerbern punkten, um neue Projekte zu gewinnen.

Da es im Bereich der Polyethylen-Membranen bereits seit über 20 Jahren einen konventionellen Herstellungsprozess (PE-Wet) gibt, sind die Weiterentwicklungen, die in diesem Projekt erfolgt sind nicht von ausreichendem Neuheitswert, um eine Patentanmeldung zu ermöglichen. Der Nutzen des Evapore®-Prozess oder bestimmter Eigenschaften der Membran konnten im Projekt nicht genau herausgearbeitet werden, womit speziell auf die Li-S-Technologie gerichtete Patente nicht hervorgegangen sind.

Unabhängig davon konnte sich Brückner im Bereich Separatorherstellung im deutschen Umfeld einen Namen machen und ein wichtiges Netzwerk aufbauen, um auch in weiteren Förderprojekten mitwirken zu können.

II.4.1. Fortschritt auf dem Gebiet

Neue, kommerzielle Lösungen im Bereich der Membranen für Lithium-Schwefel-Zellen sind während des Projekts nicht bekannt geworden. In der wissenschaftlichen Literatur wurden weitere Funktionalisierungen der Membran zur Reduktion des Sulfid-Shuttles veröffentlicht, die jedoch keine Abhängigkeit von den Membraneigenschaften beschreiben. Ähnliche Konzepte wie in SePaLiS sind nach unserem Kenntnisstand nicht veröffentlicht worden.

Aus der Festkörpertechnologie wurden Konzepte beschrieben, die ebenfalls eine Verpackung des metallischen Lithiums in einer Trägermembran beschreiben. Jedoch ist auch in diesen Fällen eine Standardmembran ohne Betrachtung spezieller Eigenschaftsprofile eingesetzt worden.

II.4.2. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die Firma Brückner hat im Zeitraum des Projekts keine Veröffentlichungen oder Konferenzbeiträge zur Lithium-Schwefel-Technologie eingebracht. Derzeit sind keine weiteren Veröffentlichungen zum Verbundvorhaben und daraus gewonnenen Ergebnissen seitens Brückner geplant.

Auf Messen, bei denen Brückner mit einem eigenen Stand vertreten ist, wird die vom Konsortium geplante und von ElringKlinger hergestellte Dummy-Prototypen-Zelle ausgestellt.