

Abschlussbericht 2020

Verbundvorhaben

Feststoff-Kathoden für zukünftige Hochenergie-Batterien (FesKaBat)

Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi)

Zuwendungsempfänger: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig	Förderkennzeichen: 03ET6092D
Titel des Teilvorhabens: Feststoff-Kathoden für zukünftige Hochenergie-Batterien	
Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade	Tel.: +49 531 391-9610 Fax: +49 531 391-9633 Email: a.kwade@tu-braunschweig.de
Laufzeit des Vorhabens: von: 01.11.2016 bis: 31.12.2019	
Berichtszeitraum: von: 01.11.2016 bis: 31.12.2019	Datum: 29.06.2020

Projektbeteiligte Institute der TU Braunschweig:

Institut für Partikeltechnik (iPAT)

Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF)

Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik (InES)

Unterschrift Projektleiter:

Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	II
1 WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE ERGEBNISSE UND EREIGNISSE	3
1.1 PROZESSTECHNISCHE UNTERSUCHUNG	3
1.2 SIMULATIONSBASIERTE UNTERSUCHUNG	4
1.3 AUFBAU UND EVALUIERUNG EINES QUASI-BERÜHRUNGSLOSEN GREIFSYSTEMS FÜR DIE ELEKTRODENHANDHABUNG	5
1.4 ZUSAMMENARBEIT MIT DER INDUSTRIE	5
2 VERGLEICH DES VORHABENSTANDS MIT DER URSPRÜNGLICHEN (BZW. MIT ZUSTIMMUNG DES ZG GEÄNDERTEN) ARBEITS-, ZEIT, UND KOSTENPLANUNG	7
3 HABEN SICH BEIM ZIEL/ERGEBNIS BZW. LÖSUNGSWEG/VORGEHENSWEISE ÄNDERUNGEN ERGEBEN?. 10	10
4 SIND INZWISCHEN VON DRITTER SEITE F + E ERGEBNISSE BEKANNT GEWORDEN, DIE FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DES VORHABENS RELEVANT SIND?	10
5 SIND ODER WERDEN ÄNDERUNGEN IN DER ZIELSETZUNG NOTWENDIG?	10
6 JÄHRLICHE FORTSCHREIBUNG DES VERWERTUNGSPLANS	10
6.1 ERFINDUNGEN / SCHUTZRECHTE.....	10
6.2 WIRTSCHAFTLICHE ERFOLGSAUSSICHTEN.....	11
6.3 WISSENSCHAFTLICH/TECHNISCHE VERWERTUNG	11
6.4 WISSENSCHAFTLICHE/WIRTSCHAFTLICHE ANSCHLUSSFÄHIGKEITEN	12
7 KURZBESCHREIBUNG WICHTIGSTE WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE ERGEBNISSE	13
7.1 PROZESSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN	13
7.2 SIMULATIONSBASIERTE UNTERSUCHUNG	77
7.3 AUFBAU UND EVALUIERUNG EINES QUASI-BERÜHRUNGSLOSEN GREIFSYSTEMS FÜR DIE ELEKTRODENHANDHABUNG	99
8 AUßENDARSTELLUNG	103
8.1 JOURNAL BEITRÄGE.....	103
8.2 POSTER	103
8.3 VORTRÄGE	104
8.4 CONFERENCE PAPER.....	105
9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS	106
10 TABELLENVERZEICHNIS	111
11 LITERATUR	112

1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und Ereignisse

Ziel und Inhalt des Verbundvorhabens ist die funktionsseitige und verfahrenstechnische Entwicklung einer Feststoff-Kathode für Hochenergie-Batteriezellen. Dies beinhaltet die Konditionierung (z.B. mehrstufige Vor-Agglomeration, Granulierung, Oberflächenbeschichtung, etc.) der Kathodenkomponenten ebenso wie die strukturelle und elektrochemische Analyse der erzeugten Komposite, deren Daten in ein Strukturmodell einfließen. Das angestrebte Zelldesign und gleichzeitig Testaufbau ist ein hochvoltstabiler und zu hohen Lade-/Entladeraten fähiger Kathoden-Komposit in Kombination mit einer Li-Metallanode.

1.1 Prozesstechnische Untersuchung

- Wichtige Grundlagen zur Bildung von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für All-Solid-State Batterieelektroden wurden geschaffen
- Durch tiefgehende Untersuchungen des Granulationsprozesses wurden Referenzprozessparameter identifiziert. Die Auswirkung der Eduktmaterialeigenschaften auf die Granulateigenschaften wurden gezielt untersucht, sodass sich elektrochemische (ionische und elektrische Leitfähigkeit der Kathode) und mechanische Eigenschaften (Dichte) einstellen lassen
- Prozesse zur Beschichtung von Granulaten wurden evaluiert. Diese wurden auf Basis der unzureichenden Beschichtung oder aufgrund mangelnder Wirtschaftlichkeit als ungeeignet identifiziert
- Stattdessen wurde ein neuartiger Trockenbeschichtungsschritt durch eine Prozessintegration von Granulation und Beschichtung erfolgreich etabliert. Der Prozess ist skalierbar und ein grundsätzliches Verständnis der Zusammenhänge zwischen verwendeten Parametern, eingesetzten Keramikpartikeln und den Lager- sowie elektrischen Eigenschaften der beschichteten Granulate wurde erreicht.
- Ein lösemittelfreier, kontinuierlicher und skalierbarer Extrusionsprozess zur Herstellung von Festkörperbatteriekomponenten wurde grundlegend entwickelt und eine Korrelation zwischen Extrusionsprozessparametern und Extrudateigenschaften hergestellt
- Ein Kalandrierprozess als Dreiwalzenprozess bestehend aus Glättwalze und Laminationswalze wurde zur Kathodenverdichtung und direkten Beschichtung auf den Stromsammel entwickelt. Der Prozess wurde systematisch auf Polymerkettenabbau, Restporosität, Polymerdegradation und Leitpfadausbildung in Abhängigkeit von Prozessparametern und Eduktmaterialien untersucht
- Additive zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit lassen sich durch den innovativen, neu entwickelten Prozess ohne Fremdstabilisatoren trocken bis in den zweistelligen Nanometerbereich dispergieren/zerkleinern. Die Performance der Batteriekomponenten lässt sich durch diese neu entwickelte gezielte Materialveredelung einstellen
- Methode und Messaufbau zur Bestimmung der prozessbeeinflussten ionischen Leitfähigkeit wurden entwickelt, sowie ein Analyse-Setup zur Charakterisierung des Granulatverhaltens während des Verdichtungs-/Beschichtungsprozesses

- Die entwickelte Prozesskette wurde genutzt, um aus einem PEO-basierten Blockcopolymer einen geeigneten Separator mit den benötigten mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften zur elektrochemischen Charakterisierung (Schichtdicke kleiner 50 μm und Schmelztemperatur $> 100\text{ }^\circ\text{C}$) zu fertigen.
- Die Fertigung von Pouchzellen zur elektrochemischen Charakterisierung von Feststoffzellen wurde etabliert. Hierfür wurden geeignete Laminationsparameter identifiziert. Eine Verpressvorrichtung zur Verbesserung der Kontaktierung während der Zyklisierung wurde entwickelt und evaluiert.
- Pouchzellen bestehend aus dem Basismaterialsystem erreichen bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ und 1C Entladestrom, je nach Prozessweg, eine Entladekapazität von 30 – 77 % der theoretischen Kapazität.
- Ein Prozess zu Herstellung von Feststoffkathoden mittels skalierbarer Aggregate wurde für das Basismaterialsystem etabliert und liefert kontinuierlich hergestellte Batteriekomponenten. Durch tiefgehend verstandene Misch- und Extrusions- und Kalandrierprozesse lassen sich gezielt elektrochemische Materialeigenschaften einstellen.
- Ein Kryomahlprozess zur trockenen Verarbeitung des Hochenergiematerialsystems wurde etabliert und auf die Prozessierungsfähigkeit zur Vorzerkleinerung von Polyethylencarbonat (PEC) und Polypropylencarbonat (PPC) untersucht.
- Nach festgestellter Zersetzung unter Temperaturbehandlung von PEC in Kombination mit LiTFSI zu flüssigem Ethylencarbonat wurde dieses Materialsystem als nicht geeignet identifiziert.
- Prozessparameter und Kathodenrezepturen wurden für das Hochenergiematerialsystem auf Basis von Polypropylencarbonat als Festelektrolyt identifiziert, sowie deren Einfluss auf die Elektrodeneigenschaften systematisch untersucht.
- Granulations-, Extrusions-, Knet- und Kalandrierprozesse wurden auf die Verarbeitung von PPC übertragen. Die Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von Additiven zur Verbesserung sowohl der Transporteigenschaften als auch mechanischer Eigenschaften sowie die Auswirkung der Prozesse auf die elektrische Leitpfadausbildung wurde systematisch untersucht.
- Der etablierte trockene Beschichtungsprozess mit keramischen Partikeln wurde auf die Verarbeitung von PPC-basierten Granulaten übertragen und dabei in die Prozesskette integriert. Eine Verbesserung der Lagerstabilität der Zwischenprodukte konnte durch den Einsatz einer geringen Menge hydrophobem TiO_2 erreicht werden.
- Die Auswirkung der Prozessierung auf die elektrochemische Performance wurde gleichermaßen anhand des Hochenergiematerialsystems untersucht. Durch Anpassung der Prozesstemperatur konnte die Entladekapazität gesteigert werden, diese lag jedoch mit $60\text{ mAh g}_{\text{AM}}^{-1}$ deutlich unterhalb der des Basismaterialsystems.

1.2 Simulationsbasierte Untersuchung

- Ein elektrochemisches Modell wurde implementiert und an Messungen aus Münster (ACM) parametrisiert und validiert für das Materialsystem LFP/PEO/LiTFSI/SC65

- Ein Agglomerat- und ein Core-Shell-Modell wurden auf Basis von Elektrodenstrukturen und Morphologien der am iPAT gefertigten Elektroden entworfen
- Die Optimierung der Elektrodenstrukturen wurde durchgeführt.
- Ein 3D-Mikrostrukturmodell zur Abbildung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurde entwickelt und die effektiven ionischen und elektrischen Leitfähigkeiten sowie die Grenzflächen wurden analysiert.
- Ein neues Aktivmaterial NCM und ein neuer Festelektrolyt PPC wurden mithilfe von PAT-Cells und rhd-instruments TSC-Battery vermessen und für die Parametrierung der elektrochemischen Modelle verwendet.

1.3 Aufbau und Evaluierung eines quasi-berührungslosen Greifsystems für die Elektrodenhandhabung

- Ermittlung der Haftneigung des Feststoffkathodenverbunds an industriell etablierten Greifermaterialien unter Variation der Prozessatmosphäre (Feuchtigkeitsgehalt und Temperatur) zur Auswahl geeigneter Greifermaterialien
- Simulationsbasierte Entwicklung eines Strömungsgreifers, der sowohl ein homogenes Haltekraftprofil unter minimalem Einsatz von Prozessmedien erzeugt, als auch partikuläre Kontaminationen der Elektrodenoberflächen vermeidet
- Experimentelle Evaluation des prototypischen Strömungsgreifers in einem Stapelprozess von Feststoffkathodenverbund und Lithium-Metall-Anode sowie Vergleich mit industriell etablierten Greifsystemen
- Elektrochemische Charakterisierung von gezielt kontaminierten Testzellen (Kupfer- und Aluminiumpartikel verschiedener Partikelgrößen) mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie

1.4 Zusammenarbeit mit der Industrie

- Es wurden Kampagnen mit den Partnern Bosch, Lödige, Coperion und Saueressig an der Battery Labfactory Braunschweig durchgeführt.
- In Versuchskampagnen mit dem Partner Lödige und Bosch wurden eine Zugabestrategie der Materialkomponenten sowie geeignete Startparameter identifiziert und festgelegt.
- Eine angepasste Düsengeometrie für den Extruder wurde in Zusammenarbeit mit dem Partner Coperion entwickelt, weiterhin wurden innerhalb mehrerer Versuchskampagnen mit Coperion und Bosch die Extrusionsparameter für das Basis- und Hochenergiesystem untersucht.
- Gemeinsam mit dem Partner Saueressig wurde ein Dreiwalzwerk zur Verdichtung und direkten Laminierung entwickelt.

- Die Bestimmung des Molekulargewichts der gekneteten Polymermischungen wurde beim Partner Bosch durchgeführt. Zudem wurden zu Beginn des Projektes an der BLB gefertigte Elektroden vom Partner Bosch zu Testzellen verbaut.
- Im Austausch mit Bosch wurden Proben des Feststoffelektrolyten mittels dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Anhand der Ergebnisse konnte ein Temperaturfenster ermittelt werden, das die Haftneigung der Materialien im Handhabungsprozess signifikant reduziert.

2 Vergleich des Vorhabenstands mit der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des ZG geänderten) Arbeits-, Zeit, und Kostenplanung

Bearbeitete Arbeitspakete des Arbeitsplans

AP	Titel	Kurzbeschreibung	Partner
NES-AP1	Modellbildung und Analyse von Elektrodenstrukturen	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Implementierung einer Größen-/Wahrscheinlichkeitsverteilung in das Modell ▪ Untersuchung einer inerten Schutzschicht um Aktivmaterialpartikel ▪ Implementierung eines Agglomeratmodells 	BOS / iPAT / ACM
NES-AP2	Modellgestützte Identifikation verbesserter Elektrodenmorphologie	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ermittlung der optimalen Elektrodenmorphologie und -zusammensetzung ▪ Durchführung einer Sensitivitätsanalyse bezüglich einstellbarer Parameter (Partikelgröße, Stoffanteile, Elektrodendicke) 	BOS / iPAT
NES-AP3	Modellierung der Elektrode unter Berücksichtigung von Kompositpartikeln	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Modularer Aufbau der Kompositelektrode aus 20 – 50 µm großen Agglomeraten ▪ Systematisch rigorose mathematische Optimierung 	BOS / iPAT
NES-AP4	Übertragung Modellbildung und Morphologie-Identifikation auf neues Materialsystem	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Leitfähigkeit des organischen PEOs mithilfe von Additiven erhöhen ▪ Implementation eines anorganischen Festelektrolyten (optional) 	ACM / BOS / iPAT
PAT-AP1	Erarbeitung eines Referenzsetups für die Herstellung der Granulate	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Untersuchung lösemittelfreie Verarbeitbarkeit ▪ Eruierung verschiedener Prozesswege ▪ Festlegung einer Referenzstrategie 	BOS / LOE / iPAT
PAT-AP2	Evaluation und Etablierung von Beschichtungsverfahren zum Beschichten von Kompositpartikeln	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ggf. Etablierung, Durchführung und Vergleich verschiedener Prozessoptionen zur Beschichtung von Kompositpartikeln ▪ Bewertung und Festlegung auf einen Referenzprozess zur Beschichtung 	
PAT-AP3	Optimierung der Beschichtung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Detaillierte Untersuchung zur Optimierung des festgelegten Referenzprozesses ▪ Scale up in kg-Maßstab 	
PAT-AP4	Erprobung eines Referenzsetups für die Herstellung von Elektroden aus Granulaten	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Entwicklung Referenzsetup zur reproduzierbaren Weiterverarbeitung von Granulaten ▪ Zuführung von Granulaten in einen kontinuierlichen Kalandrierprozess 	SEG / BOS
PAT-AP5	Prozessstudien für Misch- und Granulierprozesse	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Variation von Prozessparametern zur Verbesserung der Homogenität der Granulate ▪ Variation der Materialzusammensetzung und Integration des Leitsalzes ▪ Betrieb der Anlagen im Trockenraum 	LOE / COP / ACM

PAT-AP6	Prozessstudien für die gezielte Einstellung der Kompositgranulatgröße	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gezielte Einstellung der Granulatpartikelgröße ▪ Physikalische und mechanische Charakterisierung der Granulate 	
PAT-AP7	Prozessstudien für Elektrodenherstellungsprozesse	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Untersuchung des Einflusses von Kalandrierparametern auf die Elektroden Eigenschaften ▪ Zugabe von Granulaten und Extrudat in den Kalanderspalt ▪ Ableitung von Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen 	SEG
PAT-AP8	Verfahrenstechnische Anpassung der Misch-, Granulier- und Zerkleinerungsprozesse an das neue Materialsystem	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Anpassung der Prozesstechnik an Anforderungen des Hochenergiematerialsystems ▪ Überprüfung der Prozesszierbarkeit und Identifizierung einer geeigneten Prozesskette 	LOE
PAT-AP9	Übertragung des Beschichtungsverfahrens auf neues Materialsystem	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Identifizierung der notwendigen Veränderungen des Beschichtungsprozesses ▪ Übertragung und Überprüfung des angepassten Prozesses 	
PAT-AP10	Verfahrenstechnische Anpassung des Filmherstellungs- und Laminierprozesses an das neue Materialsystem	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tiefgehende verfahrenstechnische Prozessuntersuchung für die Verarbeitung von Precursorpartikeln zu Elektroden ▪ Erweiterung der entwickelten Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen auf das neue Materialsystem 	COP / SEG
PAT-AP11	Charakterisierung der Komposite und Elektroden, insbesondere physikalisch und mechanisch	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Charakterisierung der Zwischen- und Endprodukte des Basismaterialsystems zur Bewertung der verfahrenstechnischen Untersuchungen 	BOS / NES
PAT-AP12	Charakterisierung der Komposite und Elektroden auf Basis verbessertes Materialsystem, insbesondere physikalisch und mechanisch	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Analytische Untersuchung der Zwischen- und Endprodukte des Hochenergiematerialsystems ▪ Anpassung der Charakterisierungsmethoden an Anforderungen des Materialsystems 	NES
PAT-AP14	Anpassung des Mischprozesses, Übertragung neuer Rezepturen	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Systematische Evaluation der Trockengranulation im Mischer zur Aufbringung einer Schutzschicht 	LOE
PAT-AP15	Anpassung des Extrusionsprozesses auf neue Rezepturen und Granulateigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Minimierung der Restporosität sowie der Polymerdegradation ▪ Anpassung der Düsengeometrie auf die Anforderungen des Kalandrierprozesses 	COP
PAT-AP16	Erweiterung des Kalandrierprozesses, Anpassung der Kalandereigenschaften auf die Produkteigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Entwicklung eines skalierbaren Rolle-zu-Rolle Prozesses ▪ Weiterführende tiefgehende Studie zum Einfluss der Material- und Prozessparameter auf die Elektroden Eigenschaften 	SEG
PAT-AP17	Aufbau von Testzellen (Fortführung des BOS-AP12)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Entwicklung eines Testzellsetups ▪ Ermittlung der realen Kapazität und der Raatenfähigkeit 	BOS
PAT-AP18	Aufbau von Testzellen (neues-Materialsystem)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Übertragung des Testzellsetups auf das neue Materialsystem 	

		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Charakterisierung der Testzellen hinsichtlich Ratenfähigkeit und real erreichter Kapazität 	
IWF-AP1	Aufbau und Evaluierung eines quasi-berührungslosen Greifsystems für die Elektrodenhandhabung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Die handhabungsrelevanten Materialeigenschaften des Feststoffkathodenverbunds wurden analysiert und zur Ableitung von Anforderungen an ein materialangepasstes Greifsystem genutzt. ▪ Mit Hilfe von Strömungssimulationen wurde ein quasi-berührungsloses Greifsystem entwickelt, das mechanische Beschädigungen und Partikelkontaminationen während der Handhabung vermeidet. ▪ Das Greifsystem wurde in einem Stapelprozess experimentell evaluiert. 	iPAT, BOS

Erläuterungen zur obigen Tabelle

- Arbeitspakete PAT-AP1, PAT-AP4 bis PAT-AP8, PAT-AP10, PAT-AP14 bis PAT-AP16 wurden erfolgreich und rechtzeitig abgeschlossen.
- Arbeitspakete PAT-AP2 wurde um fünf Monate verlängert bearbeitet, weil ein zusätzlicher Prozess (Trockengranulation) etabliert wurde, dies führte zu einer ebenso langen Verschiebung von PAT-AP3
- Arbeitspaket PAT-AP11 wurde um 13 Monate verlängert bearbeitet, da durch das Hinzufügen von PAT-AP15 und PAT-AP16 eine weitere Charakterisierung des Basismaterialsystems notwendig war.
- Die Arbeitspakete PAT-AP9, PAT-AP12, PAT-AP17 und PAT-AP18 wurden um zwei Monate entsprechend der kostenneutralen Projektlaufzeitverlängerung auf den 31.12.2019 (geplant 31.10.2019) verzögert abgeschlossen.
- Alle Arbeitspakete von NES-AP1 bis NES-AP4 sind rechtzeitig und erfolgreich abgeschlossen worden.
- Arbeitspaket IWF-AP1 wurde erfolgreich und rechtzeitig abgeschlossen.

3 Haben sich beim Ziel/Ergebnis bzw. Lösungsweg/Vorgehensweise Änderungen ergeben?

- Durch den Ausstieg der BOSCH GmbH aus der Batterieforschung wurde der Testzellaufbau PAT-AP17 und PAT-AP18 sowie die Konsortialführung vom Institut für Partikeltechnik übernommen.
- Da für das Hochenergiematerialsystem geringere Materialmengen zur Verfügung standen, wurde die Forschung am Basismaterialsystem mit PAT-AP15 und PAT-AP16 ausgeweitet.
- Aufgrund der Änderung der Arbeitspakete von BOS-AP9 und BOS-AP12 von der BOSCH GmbH, die sich auf Rezepturenentwicklung und Messung von Zellen bezog, hat sich die Parametrierung des zweiten Materialsystems leicht verzögert.

4 Sind inzwischen von dritter Seite F + E Ergebnisse bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind?

Im Oktober 2019 ist ein Paper zur Depolymerisation von Polyethylencarbonat und Polypropylencarbonat erschienen [1]. Die darin publizierten Erkenntnisse unterstützen die innerhalb des Projektes beobachteten Effekte der Depolymerisation zu Flüssigelektrolyt von Polycarbonaten in Kombination mit dem Leitsalz LiTFSI.

5 Sind oder werden Änderungen in der Zielsetzung notwendig?

Keine vorhanden

6 Jährliche Fortschreibung des Verwertungsplans

6.1 Erfindungen / Schutzrechte

Keine Schutzrechte oder Erfindungen angemeldet

6.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die Realisierung von Feststoffkathoden ist für die Lithium-Ionentechnologie ein großer Schritt in Richtung erhöhte Sicherheit und Energiedichte. Der Aufbau einer Prozesskette über lösemittelfreie Verfahren besitzt das Potential, die Fertigungskosten für die Elektrode deutlich zu senken (Lösemittelleinsparung, keine energie- und zeitaufwändige Trocknung der Elektroden) und gleichzeitig die ökologischen Auswirkungen zu verringern. Parallel dazu ermöglichen die neuen Verfahrenstechniken eine Steigerung der Kathoden-Performance in dem Maße, wie sie die Steuerung bzw. Kontrolle der Elektrodenmorphologie ermöglichen. Die gewonnenen Kenntnisse und Fähigkeiten aus diesem Projekt können Eingang in eigene Entwicklungsprojekte der Partner finden, die die wirtschaftliche Verwertung (Herstellung von Materialien und Zellen, Verkauf von Anlagen) zum Ziel haben. Sie dienen damit dem Aufbau von material- und produktionstechnischem Know-how für Feststoff-Batterien in Deutschland und sichern die Innovationsfähigkeit des Industriestandortes Deutschland für den sich schnell entwickelnden Markt der Elektromobilität und der stationären Speicher. Die weitere Hochskalierung der entwickelten Prozesskette könnte beispielsweise in der Forschungsfertigung Batteriezelle fortgeführt werden. Diese Infrastruktur bietet die Schnittstelle, die im Projekt entwickelte Technologie auf eine industrielle Großserie zu übertragen. Zudem können die Ergebnisse Grundlage für weitere Forschungsarbeiten innerhalb des Festbatt-Clusters sein.

6.3 Wissenschaftlich/technische Verwertung

Innerhalb des Projektes wurde eine Prozesskette zur skalierbaren lösemittelfreien Herstellung von Feststoffkathoden und -separatoren entwickelt. Für jeden Prozessschritt wurden umfassende Parameterstudien durchgeführt, die ein tiefgehendes Prozessverständnis erzeugt haben. Durch die etablierte Messmethodik konnten Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet werden und durch gezielte Strukturbildung gewünschte Elektrodeneigenschaften eingestellt werden. Die geschaffenen Prozessgrundlagen können auf weitere Materialkombinationen, die als Mechanik-bestimmendes Material ein thermoplastisches Polymer enthalten, übertragen werden. Die in diesem Projekt generierten Ergebnisse wurden in verschiedenen Fachzeitschriften veröffentlicht, sowie auf Konferenzen vorgestellt (s. Kapitel 8). Weitere Veröffentlichungen werden kurzfristig eingereicht. Den entsprechenden Industrieunternehmen steht somit der innerhalb des Projektes erzielte Fortschritt für eine technische Verwertung zur Verfügung.

Im Laufe des Projektes wurden Modelle entwickelt, die zur Beschreibung von Prozessen und Strukturen in Festkörperbatterie dienen. Hierzu zählen das *Single Ion Conducting* elektrochemische Modell, das Agglomeratmodell und das Mikrostrukturmodell, mit denen die physikochemischen Eigenschaften von verschiedenen Materialkombinationen untersucht werden können. Auf Basis dieser Modelle können Produktionsprozesse näher untersucht werden und die Struktur und Zusammensetzung der Batteriezelle hinsichtlich höchster Energiedichte optimiert werden.

Das im Projekt entwickelte Handhabungssystem ermöglicht eine beschädigungsfreie Handhabung von Feststoffkathodenverbunden im Stapelprozess. Aufgrund des geringen Prozessmedienverbrauchs zur Erzeugung der Haltekraft ist ein wirtschaftlicher Einsatz des Handhabungssystems in speziell konditionierten Atmosphären (z. B. Trockenraum, Glovebox mit Inertgas) umsetzbar. Der im Projekt aufgebaute Stapelprozess schafft, basierend auf der flexiblen Infrastruktur (Industrieroboter, Bilderfassungssystem), Anknüpfungspunkte zu den vor- und

nachgelagerten Prozessschritten, wie z. B. der Einhausung. Die sowohl im Stapelprozess als auch in spezifischen Experimenten ermittelten Material- und Zelleigenschaften (z. B. Einfluss partikulärer Kontaminationen auf die Zellperformance) bilden ein grundlegendes Verständnis der Prozess-Produkt-Eigenschaftsbeziehungen im Stapelprozess von Feststoffkathodenverbunden.

6.4 Wissenschaftliche/wirtschaftliche Anschlussfähigkeiten

Der im Laufe des Projektes entwickelte lösemittelfreie Prozessweg zur skalierbaren Herstellung von Feststoffkathoden und -separatoren wird in einem Folgeprojekt auf eine Hybridanwendungen erweitert. Das geschaffene Prozessverständnis kann auf Anforderungen neuer Materialkombinationen angepasst werden und Vorstrukturierungsmethoden übertragen werden. Eine wirtschaftliche Anschlussfähigkeit ist durch das Einsparpotential an Infrastruktur und umweltschädlichem Lösemittel sowie durch die kontinuierliche Prozessführung gegeben.

Die innerhalb des Projektes entwickelten Modelle können nachfolgend sowohl wissenschaftlich als auch produktionsspezifisch weiterverwendet werden. Hierfür können neue Materialkombinationen aus dem Produktionsprozess auf ihre optimale Morphologie und Struktur untersucht werden. Ebenfalls sollen die Modelle in nachfolgenden wissenschaftlichen Analysen noch weiterentwickelt werden um ein tieferes Verständnis von Festkörperbatteriezellen zu erhalten.

Der im Projekt eingerichtete Stapelprozess wird in Folgeprojekten um weitere Prozessschritte, wie z. B. das Einhausen, erweitert. Der Stapelprozess schafft damit die Grundlage für einen materialangepassten Zellbau von polymerbasierten Feststoffbatteriezellen. Zudem werden mit den aufgebauten Charakterisierungsmethoden neben den polymerbasierten Feststoffkathodenverbunden alternative Materialsysteme für Kathoden und Anoden hinsichtlich der handhabungsrelevanten Materialeigenschaften untersucht.

7 Kurzbeschreibung wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse

7.1 Prozesstechnische Untersuchungen

Für das Projekt FesKaBat wurde im Trockenraum der Battery LabFactory Braunschweig ein eigener Versuchsbereich definiert, der für den Verlauf des Projektes für Versuchskampagnen allen prozesstechnischen Partnern zur Verfügung stand und für die Versuchskampagnen genutzt wurde (vgl. Abbildung 1 links). In dem gezeigten Bereich herrschten während der Versuchszeiten konstante Temperaturen von 20 °C bei einem Taupunkt von -60 °C. Maschinen und Anlagen konnten flexibel ein- und ausgebracht werden, was eine Vielzahl an Versuchsvariationen zuließ.

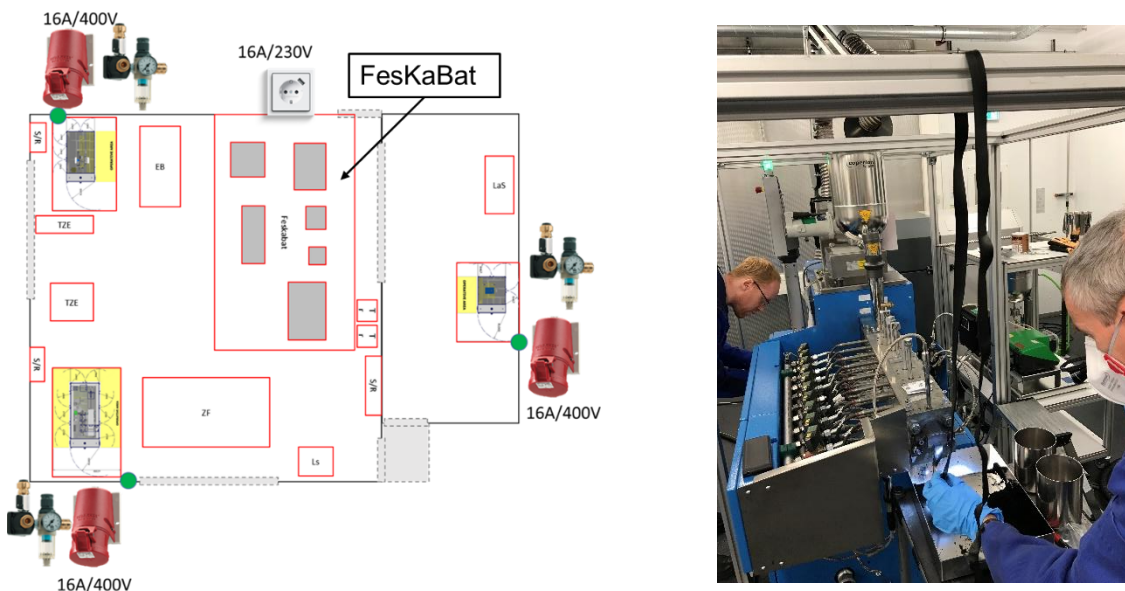


Abbildung 1: Impressionen einer FesKaBat Kampagne im Trockenraum der Battery LabFactory Braunschweig; links: Stellplan für das FesKaBat Projekt; rechts: Extruderversuche während einer FesKaBat Kampagne

PAT-AP1 Erarbeitung eines Referenzsetups für die Herstellung der Granulate

In diesem Arbeitspaket sollte zunächst die grundsätzliche Prozessierbarkeit der Einsatzstoffe des Basismaterialsystems (PEO als Elektrolyt) über eine lösemittelfreie Prozessroute untersucht werden. Sinnvolle Prozesswege und Geräte sind nach Abschluss der Untersuchungen in diesem Arbeitspaket identifiziert und ausgewählt. Eine Referenzstrategie ist damit festgelegt.

Prozesstechnische Beeinflussung der Rohstoffe PEO und LiTFSI

Für die tiefgehende Untersuchung der prozessinduzierten mechanischen und thermischen Beanspruchung des fragilen Festkörperelektrolyten wurden zunächst Prozessuntersuchungen an

dem Mechanik-bestimmenden Material PEO mittels eines Messkneters (vgl. Abbildung 2) durchgeführt.

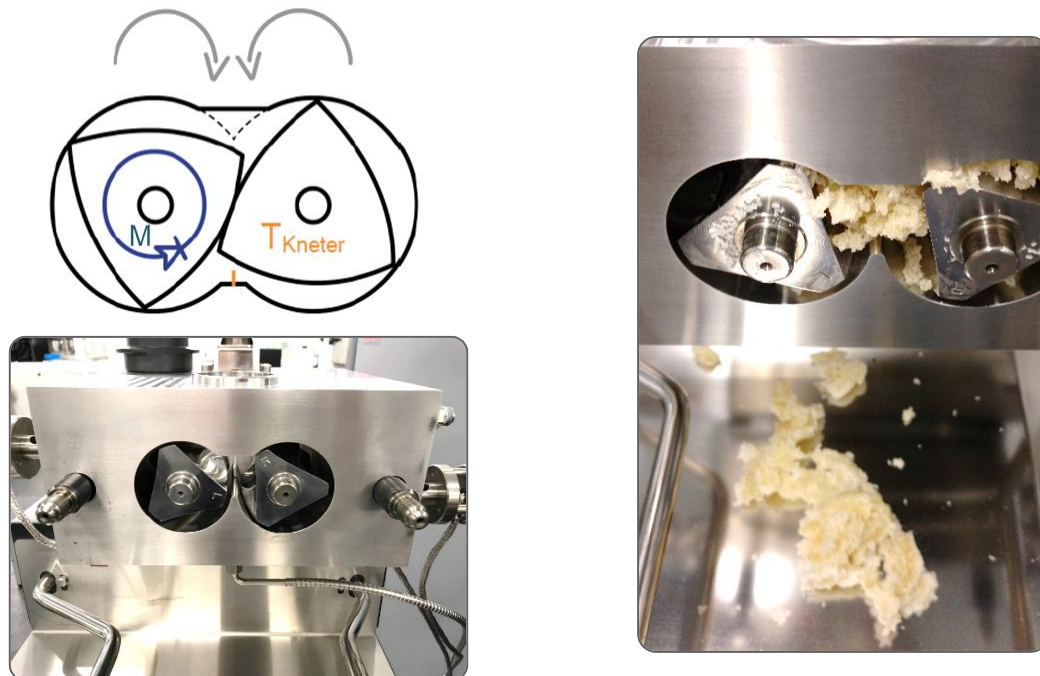


Abbildung 2: links oben: Beanspruchungsprinzip Kneter; links unten: leere Knetkammer und Walzenschaufeln; rechts: Knetraum mit beanspruchtem PEO

Dazu wurden der Einfluss der Kühlmitteltemperatur (Abbildung 3), der Knetgeschwindigkeit (Abbildung 4) und des Füllgrades (Abbildung 5) im Messkneter untersucht und die Drehmomente des Kneters über eine Beanspruchungszeit von 35 Minuten aufgenommen. Zusätzlich wurde jeweils die Produkttemperatur (hier nur dargestellt für die Untersuchung der Kühlmitteltemperatur in Abbildung 3 rechts) und die Schmelzpunkte des beanspruchten Materials (Abbildung 4 und Abbildung 5) gemessen.

Für alle Drehmomentverläufe zeigt sich zunächst ein Anstieg des Drehmomentes in den ersten Minuten, was auf einen Homogenisierungsvorgang zurückzuführen ist. Nach dem Erreichen eines Maximums stellt sich ein konstanter Gleichgewichtszustand ein, in dem das PEO demnach konstant fließt. Ein starkes und striktes Abfallen des Drehmomentes deutet auf eine Degradation der Polymerketten hin, welche sowohl mechanisch als auch thermisch bedingt sein kann (in den Graphen gekennzeichnet). Den Verlauf der Produkttemperatur zeigt beispielhaft Abbildung 3 rechts und steht stellvertretend für die weiteren erhobenen Daten. Durch höhere thermische oder mechanische Beanspruchung steigt die Produkttemperatur, da es zu einem höheren Energieeintrag kommt. Der Abfall der Produkttemperatur korreliert mit der Degradation der Polymerketten, da weniger Energie in die Produktmasse eingebracht werden kann.

Die Kettendegradation kann auch anhand der mittels DSC bestimmten Schmelzpunkte der Knetprodukte gezeigt werden (vgl. Abbildung 4 und Abbildung 5). Mit höherer Beanspruchung sinkt der Schmelzpunkt. Bei sehr hohen Beanspruchungen und einer starken Degradation kann ein leichter Anstieg des Schmelzpunktes beobachtet werden (z.B. 100 rpm in Abbildung 4 und 80 % Füllgrad in Abbildung 5). Wir führen dies auf eine Peroxidbildung zurück, die eine stärkere Quervernetzung der Polymerketten bewirkt.

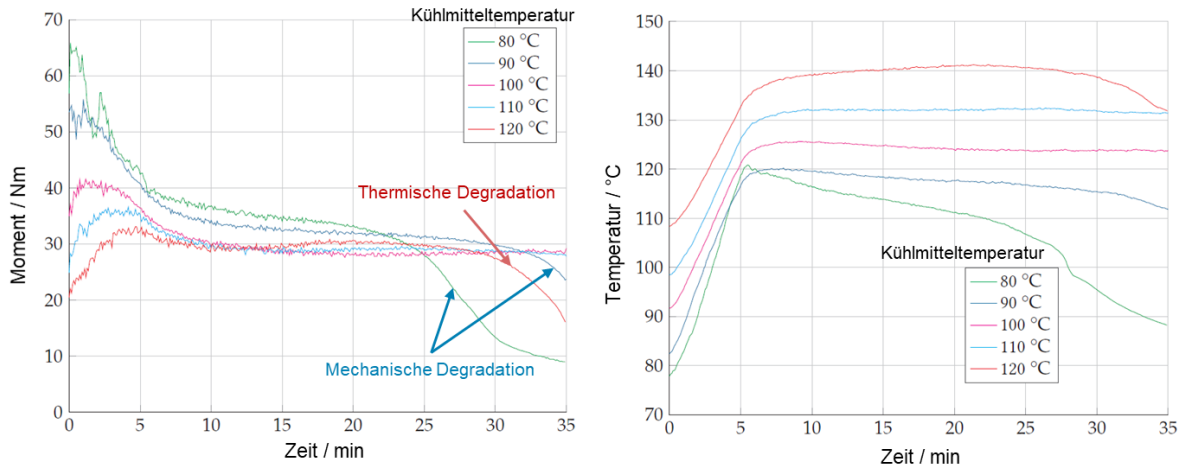


Abbildung 3: Einfluss der Kühlmitteltemperatur auf das Polymer PEO; links: Drehmoment; rechts: Produkttemperatur im Kneiter; Drehzahl = 60 rpm, Füllgrad = 70 %

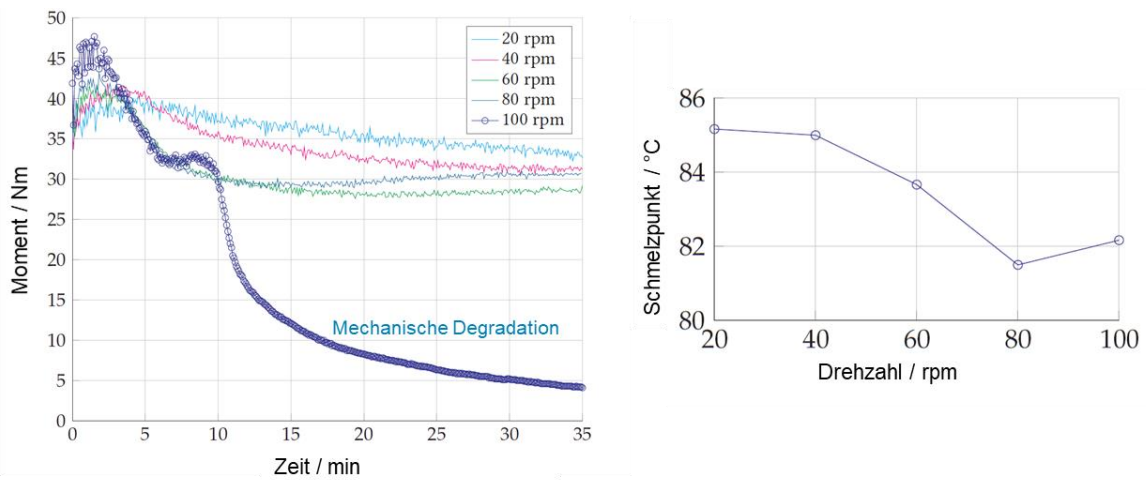


Abbildung 4: Einfluss der Knetgeschwindigkeit auf das Polymer PEO; links: Drehmoment; rechts: Schmelzpunkt des beanspruchten PEO; Kühlmitteltemperatur = 100 °C, Füllgrad = 70 %

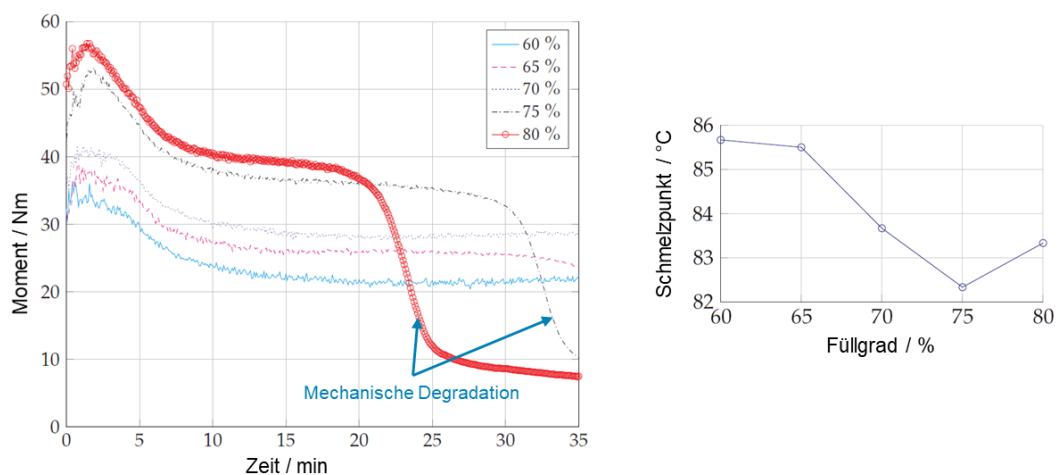


Abbildung 5: Einfluss des Knetfüllgrades auf das Polymer PEO; links: Drehmoment; rechts: Schmelzpunkt des beanspruchten PEO; Drehzahl = 60 rpm, Kühlmitteltemperatur = 100 °C

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Beanspruchungsintensität auf die ionische Leitfähigkeit werden Mischungen aus PEO/SiO₂/LiTFSI (SiO₂ dient als Fließhilfsmittel) verarbeitet und neben dem Drehmomentverlauf (vgl. Abbildung 6 links) die ionische Leitfähigkeit bei 80 °C (vgl. Abbildung 6 rechts) des gekneteten Festkörperelektrolyten gemessen. Die Zugabe von SiO₂ bzw. LiTFSI wirkt generell plastifizierend auf das rheologische Verhalten des PEO, zu erkennen an den deutlich geringeren Drehmomenten im Vergleich zu den vorherigen Untersuchungen. Höhere Füllgrade führen auch bei dem ionisch leitfähigen Festkörperelektrolyten zu höheren Beanspruchungen (= höheres Drehmoment) und wirken sich negativ auf die ionische Leitfähigkeit aus, die mit höherem Füllgrad bis zu einem bestimmten Punkt (> 75 % Füllgrad) sinkt (vgl. Abbildung 6 rechts). Die schlechtere ionische Leitfähigkeit wird in diesem Fall dem Kettenabbau zugeschrieben.

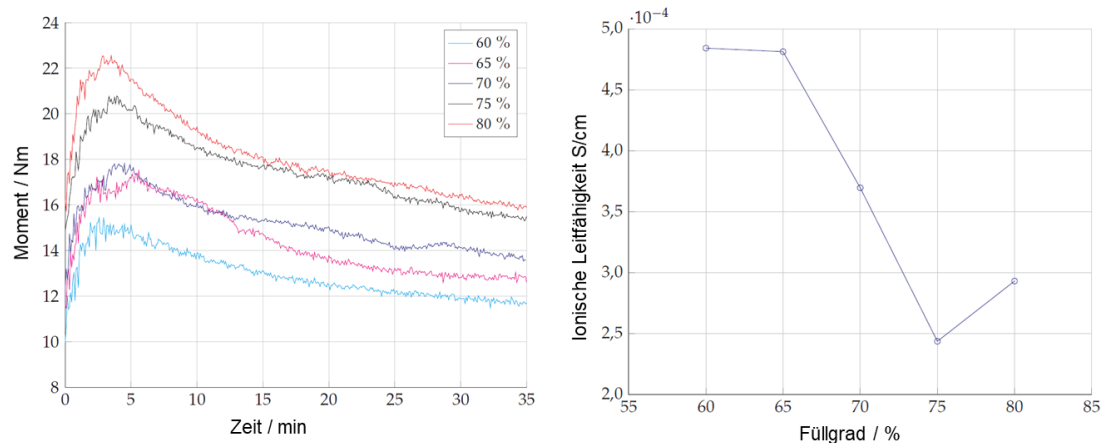


Abbildung 6: Einfluss des Knetfüllgrades auf den Festkörperelektrolyten; links: Drehmoment; rechts: ionische Leitfähigkeit des beanspruchten Festkörperelektrolyten; Drehzahl = 60 rpm, Kühlmitteltemperatur = 100 °C

Alle Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die zu wählenden Prozessfenster zur Verarbeitung von polymerbasierten Festkörperelektrolyten sehr klein sind. Es kommt schnell zu einem Kettenabbau und damit zu einer negativen Beeinflussung des verwendeten Materials (ungeordnete Quervernetzung, schlechtere mechanische Eigenschaften, in manchen Fällen schlechtere Ionenleitfähigkeit).

Entwicklung von elektrisch leitfähigen Kompositen als Precursor für die Herstellung von Granulaten

Die vorherigen Untersuchungen zeigen die kleinen Prozessfenster, in denen das zwingend notwendige Polymer PEO verarbeitet werden darf, ohne dass es degradiert und in seinen elektrochemischen Eigenschaften verschlechtert wird. Die für die elektrische Leitfähigkeit zwingend notwendigen Leitfähigkeitsadditive müssen auf Grund ihres stark aggregierten Zustandes ($x_{90} > 10 \mu\text{m}$) mit einer hohen Beanspruchungsintensität dispergiert werden, um in sinnvollen Zielgrößen ($< 500 \text{ nm}$) homogen und fein verteilt in der späteren Elektrode vorzuliegen. Die gleichzeitige Verarbeitung des mechanisch empfindlichen Festkörperelektrolyten und des zu dispergierenden Leitfähigkeitsadditivs ist demnach schwierig.

Prozessuntersuchungen zeigen, dass eine rein trockene Beanspruchung des Leitfähigkeitsadditivs mittels eines Hochintensivmischers Nobilita mit verschiedenen Beanspruchungsintensitäten (vgl. Abbildung 7) nicht ausreichend ist, um einen Großteil der Agglomerate auf eine Zielgröße von unter 500 nm zu bringen. Eine Drehzahl von 3000 rpm zeigt den besten Aufschlussgrad (= kleinste Partikelgröße), woraufhin diese als Standardsetup für weitere Untersuchungen genutzt wird. Der erreichte Medianwert liegt bei etwas über 1 μm , etwa 35% der Agglomerate sind aufgeschlossen und damit kleiner als 500 nm.

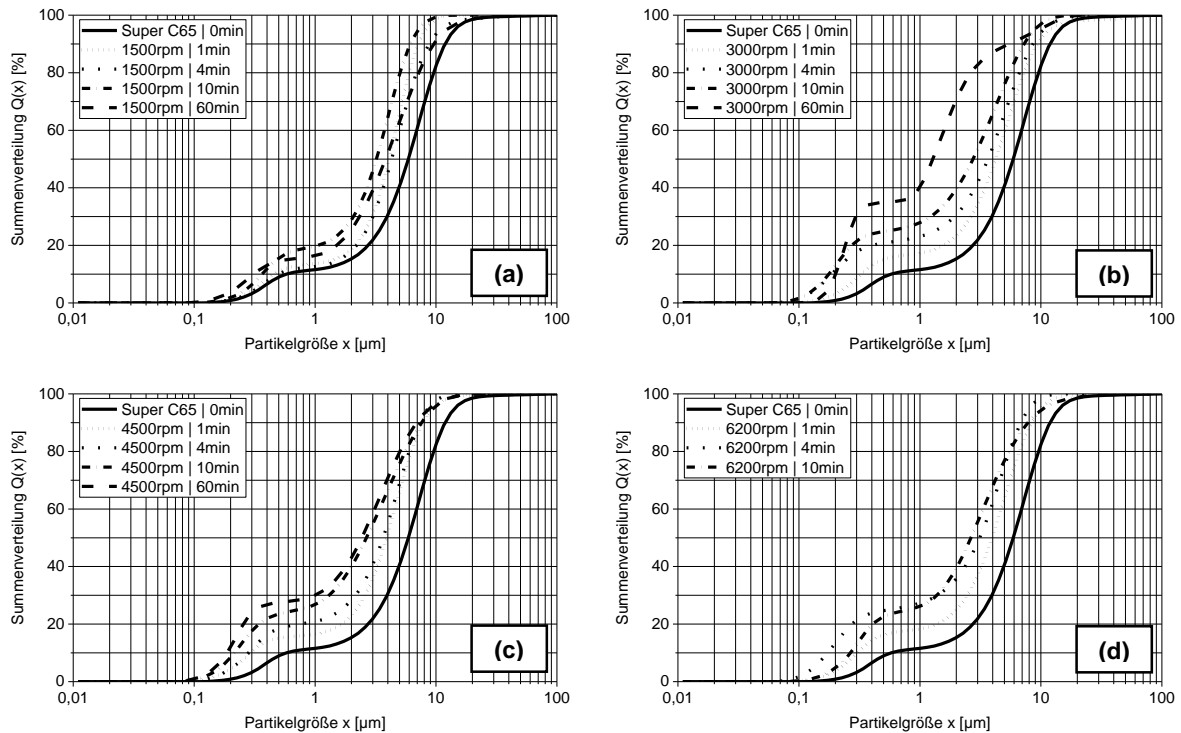


Abbildung 7: Summenverteilung der Partikelgröße des beanspruchten Leitfähigkeitsadditivs in Abhängigkeit der Beanspruchungszeit und der Beanspruchungsintensität: (1500 rpm, a)), (3000 rpm, b)), (4500 rpm, c)), (6200 rpm, d))

Um trockene Agglomerate aufzuschließen, werden in der Verfahrenstechnik häufig Dispergierhilfsmittel wie Alkohole verwendet. Da die elektrochemische Beständigkeit dieser Stoffe jedoch häufig nicht gegeben ist, wurde eine Prozessvariante entwickelt, in dem der Standardelektrolyt PEO als Stabilisierungsadditiv für das Leitfähigkeitsadditiv genutzt wird. Durch die Zugabe von reinem PEO zum Leitfähigkeitsadditiv und einer intensiven Beanspruchung in einem Hochintensivmischer Nobilita ist es möglich, das PEO partiell aufzuschmelzen, welches sich daraufhin in die Poren zwischen den Leitfähigkeitsadditiven sowie auf die Oberflächen der Leitfähigkeitsadditive setzt. Das Verhalten bei verschiedenen PEO Konzentrationen ist den REM-Aufnahmen in folgender Abbildung 8 zu entnehmen. Besonders deutlich wird die Veränderung der Leitfähigkeitsadditive in d) und e). Ab einer Massenkonzentration von 60 % PEO schlägt das Verhalten jedoch um und die PEO Partikel werden mit Leitfähigkeitspartikeln beschichtet (h).

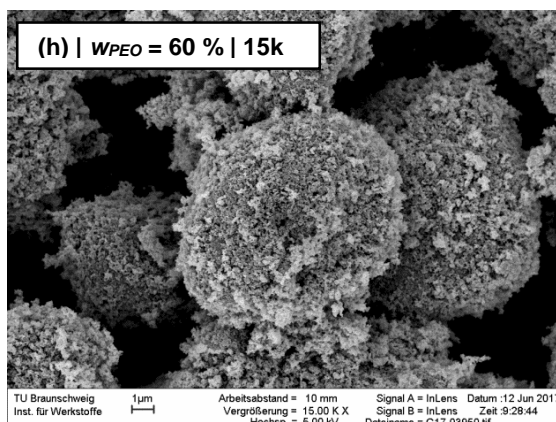
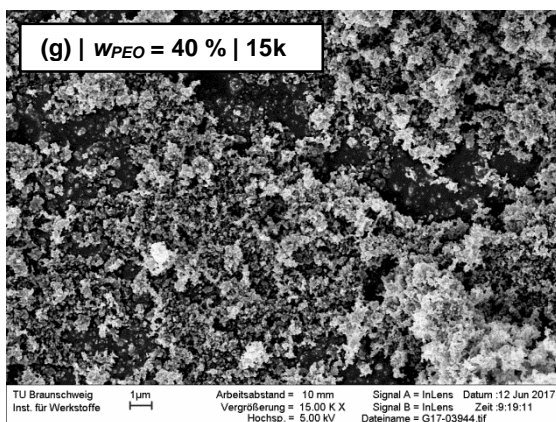
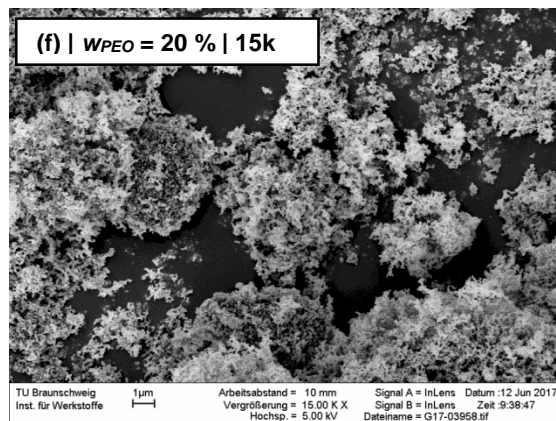
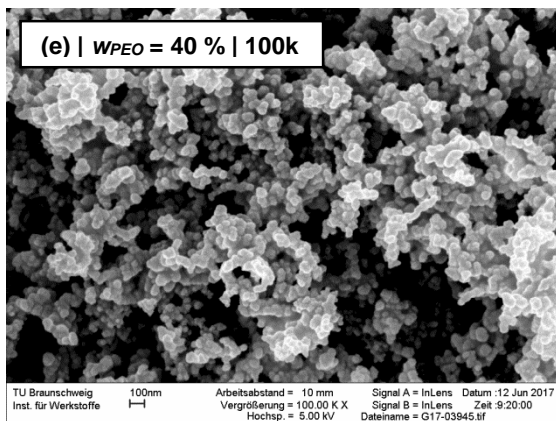
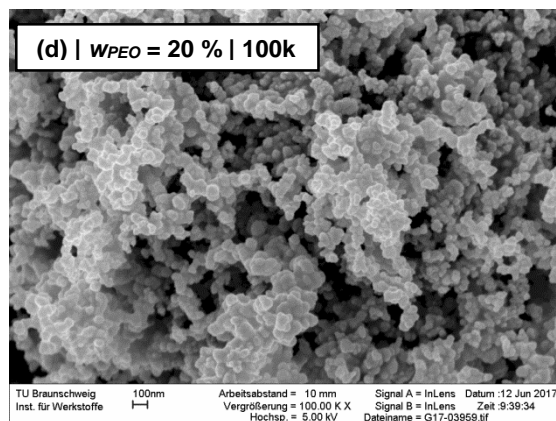
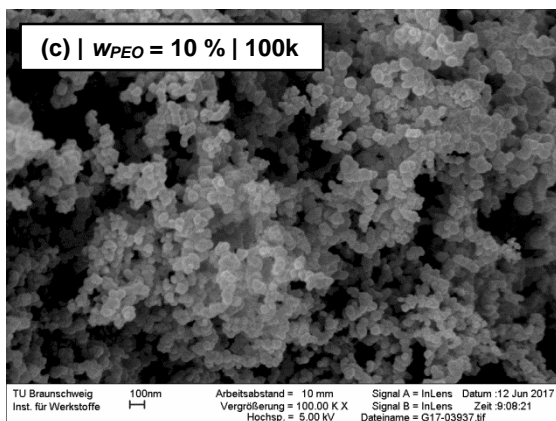
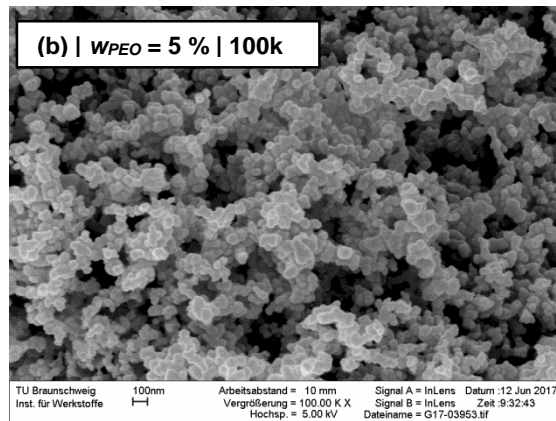
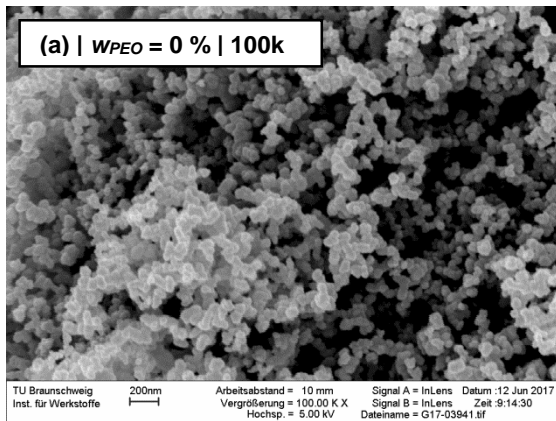


Abbildung 8: REM-Aufnahmen für verschiedene Massenkonzentrationen an PEO für $n_{NOB} = 3000$ rpm und $t_{NOB} = 60$ min, Ausgangsmaterial Super C65 (a), $w_{PEO} = 5\%$ (b), $w_{PEO} = 10\%$ (c), $w_{PEO} = 20\%$ (d), $w_{PEO} = 40\%$ (e). 15k: $w_{PEO} = 20\%$ (f). $w_{PEO} = 40\%$ (g), $w_{PEO} = 60\%$ (h)

Die Infiltration der Poren der Leitfähigkeitsadditive sowie die Benetzung derer Oberflächen mit PEO zeigt großen Einfluss auf die finalen Agglomeratgrößen (Abbildung 9). Mit einer Massenkonzentration von 40 % PEO, einer Beanspruchungsdrehzahl von 3000 rpm und einer Beanspruchungszeit von 60 min werden Anteile von Partikelgrößen < 500 nm von ca. 70 % erreicht. Weiterhin sind keine Agglomerate > 3 µm mehr im Produkt enthalten. Diese Agglomeratgröße wird als mindestens ausreichend für die weitere Verwendung in Festkörperelektroden angesehen. Eine weitere Beanspruchung der Leitfähigkeitsadditive im Beisein des fragilen Festkörperionenleiters ist demnach nicht mehr notwendig, was ein großer Fortschritt ist.

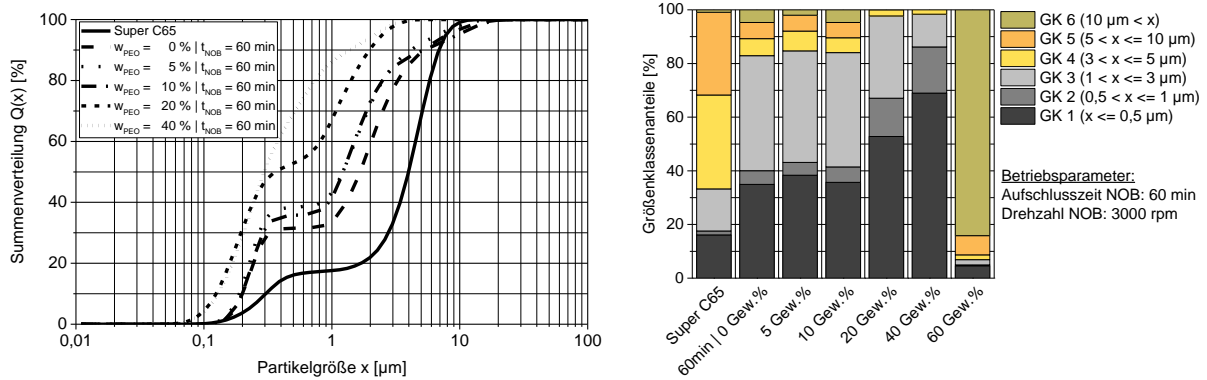


Abbildung 9: Einfluss verschiedener PEO Konzentrationen auf das Mischergebnis (bei 3000 rpm und 60 min Beanspruchungszeit); links: Summenverteilung der Partikelgrößen; rechts: Größenklassen

Der entwickelte Prozess wirkt sich auch auf die Handhabbarkeit der Leitfähigkeitsadditive aus. Das vorbehandelte Leitadditiv zeigt eine deutlich verbesserte Fließfähigkeit und eine geringere Staubentwicklung. Die Herabsetzung der Partikelwechselwirkungen lässt sich auch mit der Steigerung der Schüttdichten zeigen (vgl. Abbildung 10).

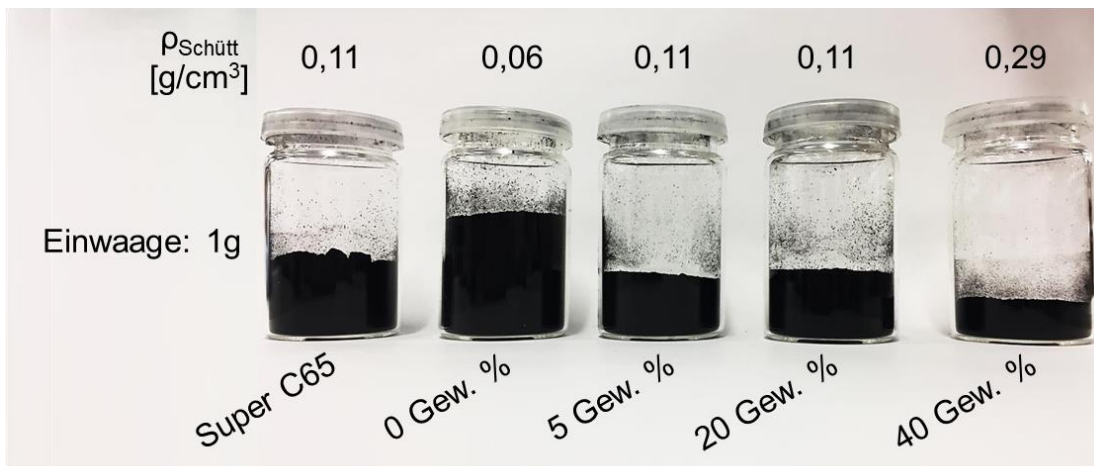


Abbildung 10: Steigerung der Schüttdichte von 1 g Leitfähigkeitsadditiv durch die Additivierung mittels PEO und Hochintensivbeanspruchung für 60 min bei 3000 rpm

Entwicklung eines Referenzprozessweges für die Herstellung von Granulaten

Ziel der ersten Versuchskampagne war es, eine Granulierung nach dem Extrusionsprozess zu ermöglichen.

Für diese Versuchsreihen sind Materialmischungen ohne LFP (Lithiumeisenphosphat) eingesetzt worden. Hintergrund war die Annahme, dass diese Material-zusammensetzung noch leicht handhabbar ist. Es kam gelegentlich zu Verstopfungen der verwendeten 2-Loch-Düse (vgl. Abbildung 11). Insgesamt lässt sich jedoch festhalten, dass eine Granulation der Extrudate mittels Granulator möglich ist. Zur Erstellung des granulierbaren Strangs wird bei derzeitiger Extruderkonfiguration ein Druck im Bereich der Düsen > 100 bar erreicht. Dieser Druck sowie die resultierende Produkttemperatur am Austritt (i.d.R. > 150 °C) belasten das Produkt und führen zu stark erhöhtem elektrischem Durchgangswiderstand, welches sich in ersten 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen zeigt, bei denen Widerstände von ca. 20 M Ω gemessen wurden.

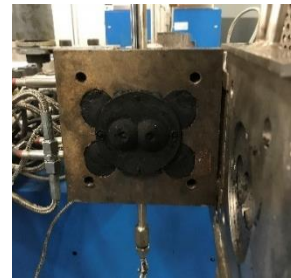


Abbildung 11: Verstopfter Extruder-ausgang bei geöffneter 2-Loch-Düse

Eine Definition der Aufgabe des Extruders ist an dieser Stelle zwingend erforderlich, um dessen Konfigurationen (Schnecke, Gehäusetemperatur, etc.) näher eingrenzen und optimieren zu können.

Als alternativen Prozessweg empfahl sich die Granulierung der Materialien LFP, PEO, Leitfähigkeitsadditiv und LiTFSI im Lödige Labormischer L5 (vgl. Abbildung 12 links).

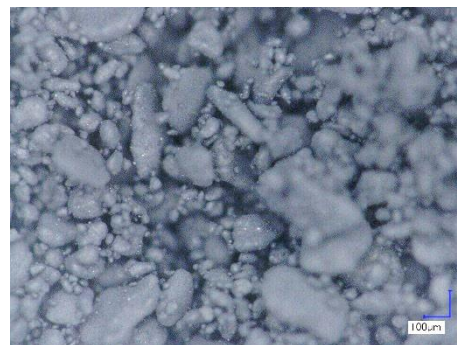








Abbildung 12: links: Lödige Pflugscharmischer, rechts: hergestellte Granulate aus Lödige Mischer

In Kampagne 1 zeigten sich bei Betrachtung mittels Auflichtmikroskop gute Durchmischungen der Materialien und Granulate als Ergebnis (Abbildung 12 rechts).

In Kampagne 2 wird der Mischraum (wie in Kampagne 1) auf 90 °C temperiert, das Material in der Reihenfolge PEO, Super C65 (unbehandelt (V23) oder als Komposit (V21 und V22; im Hochintensivmischer mit PEO vorbehandeltes SuperC65, vgl. Abbildung 9)), LFP und LiTFSi eingefüllt und für 30min gemischt. Dabei sind die Drehzahlen zwischen maximaler Geräteleistung (V21; SL 4500 min^{-1} , LL 250 min^{-1}) und halber Geräteleistung (V22; SL 2250 min^{-1} , LL 125 min^{-1}) variiert worden.

Aus den verschiedenen konfektionierten Pulvern wurden Presslinge erstellt. Optisch konnten an den Pulvern und Presslingen bereits Unterschiede bezüglich der Schüttdichte, sowie der (in-)homogenen Verteilung der Pulverbestandteile festgestellt werden (Tabelle 1). Die Presslinge mit vorbehandeltem Super C65 (V21 und V22) sind ca. zweimal dichter und deutlich homogener als die Presslinge mit unbehandeltem Russ. Die Pulver mit vorbehandeltem SuperC65 sind deutlich fließfähiger als die unbehandelte Variante.

Tabelle 1: Pulver und Presslinge aus Lödige Prozess mit und ohne vorbehandeltem Leitfähigkeitsadditiv

	Pulver	Pressling
V21		
V22		
V23		

In REM-Aufnahmen (Abbildung 13) zeigt sich der Grund für die unterschiedliche Dichte. In der linken Abbildung ist zu erkennen, dass sich das unbehandelte SuperC65 deutlich voluminöser, ugs. „fluffiger“ um die einzelnen Granulate legt. Abbildung 13 rechts verdeutlicht hingegen, wie sich das vorbehandelte SuperC65 deutlich dichter um die einzelnen Partikel legt.

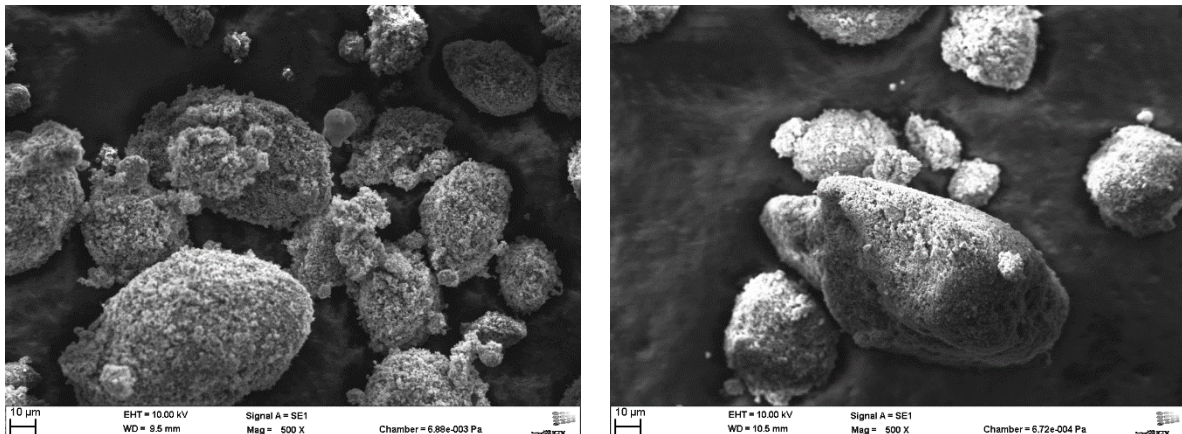


Abbildung 13: REM Aufnahmen der hergestellten Granulate nach der Referenzrezeptur; links: ohne vorbehandelte Leitfähigkeitsadditive, rechts: mit vorbehandelten nanoskaligen Leitfähigkeitsadditiven

Die gezeigten Untersuchungen führen zu der in Abbildung 14 dargestellten Referenzprozesskette zur lösemittelfreien skalierbaren Herstellung von Festkörperbatterien. Die Materialvorbehandlung wird als mögliche Option in die Prozesskette integriert. Zudem wird jedes Material, Gerät oder auch Transportgefäß für mindestens 4 h bei 40 °C und Unterdruck getrocknet, um einen möglichst wasserfreien Zustand gewährleisten zu können.



Abbildung 14: Entwickelte Referenzprozesskette in FesKaBat

PAT-AP2 Evaluation und Etablierung von Beschichtungsverfahren zum Beschichten von Kompositpartikeln

In diesem Arbeitspaket soll ein Beschichtungsverfahren zur Herstellung homogener Schutzschichten auf den Kompositen II bzw. Granulaten (vgl. PAT-AP1) etabliert werden. Die Schutzschicht soll hierbei die bessere Verarbeitbarkeit der Granulate hinsichtlich Rieselfähigkeit, Stabilität gegenüber Feuchte sowie eine damit einhergehende verbesserte Lagerungsfähigkeit unter gleichbleibender bzw. optimierter Ionen- und Elektronenleitfähigkeit ermöglichen.

Für die Evaluation und Etablierung eines geeigneten Verfahrens zur Beschichtung von Kompositpartikeln bzw. Granulaten wurden TiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 als Beschichtungsmaterialien ausgewählt. Die Eignung wurde jeweils für die unterschiedlichen als Kandidaten ausgewählten Verfahren teils an Modellpartikeln untersucht und eine Bewertung vorgenommen.

Evaluation der Wirbelschichtgranulation

Für die Wirbelschichtgranulation wurden die kommerziellen Beschichtungsmaterialien in wasserfreiem Ethanol in einer Rückwerkskugelmühle dispergiert bzw. zerkleinert. Der Massenanteil der Nanopartikel wurde zunächst auf 5 Gew.-% konstant gehalten. Hier zeigt sich ein möglicher Ansatzpunkt, um die Effizienz der Wirbelschichtgranulation mit ggf. höheren Massenkonzentrationen zu steigern. Für die Nanopartikel in der Al_2O_3 -Suspension konnte eine Partikelgröße von 171 nm erzielt werden, für die SiO_2 -Suspension eine Partikelgröße von 100 nm. Die Al_2O_3 - und SiO_2 -Suspensionen müssen aufgrund ihrer Instabilität unter ständigem Rühren verarbeitet werden, damit eine gleichbleibende Massenkonzentration gewährleistet ist. Mit den TiO_2 -Nanopartikeln konnten deutlich kleinere Partikelgrößen erzielt werden. Mit einer Endpartikelgröße von 20-30 nm und einem Zetapotential von 35 mV lassen sich ohne die Zugabe weiterer Additive stabile Partikeldispersionen herstellen. Es wurden zudem TiO_2 -Nanopartikelsuspensionen mit unterschiedlichen Partikelgrößen hergestellt, um den Einfluss der Partikelgröße auf die Beschichtungsqualität zu betrachten.

Nanopartikuläre Beschichtungen konnten mit den unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien durch die Wirbelschichtgranulation realisiert werden. Dabei wurden zwischen 0,5 g und 7,5 g der keramischen Partikel auf das Komposit (25 g bzw. 50 g) aufgetragen. Diese wurden mittels TGA und REM-EDX (Abbildung 15) nachgewiesen.

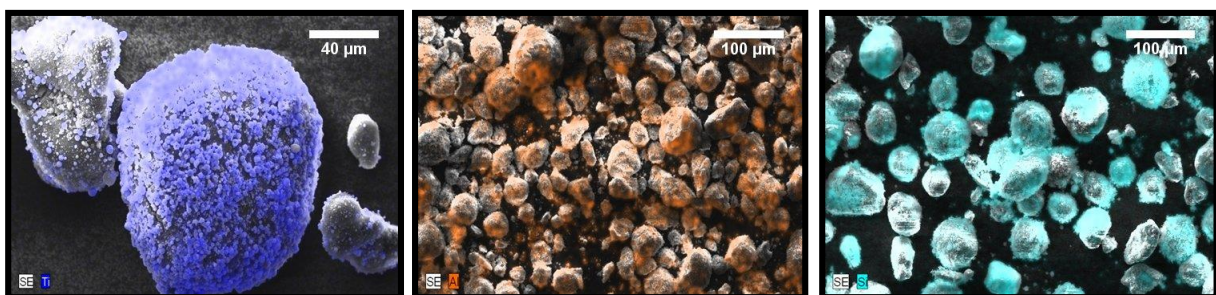


Abbildung 15: REM-EDX-Aufnahmen von beschichteten Kompositen mit eingefärbtem Beschichtungsmaterial TiO_2 -Beschichtung (links), Al_2O_3 -Beschichtung (mitte) sowie SiO_2 -Beschichtung (rechts)

Auch die unterschiedlichen Betriebsmöglichkeiten des Verfahrens der Wirbelschicht-Beschichtung, wie das Top-Spray-, das Bottom-Spray- sowie das sogenannte Wurster-Verfahren wurden näher betrachtet, um mögliche Ansatzpunkte für Optimierungen zu identifizieren. Dabei wurde die Menge des Komposits systematisch erhöht. Um die Beschichtungszeit zu verkürzen und damit die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen, wurde zudem der Volumenstrom variiert und der Prozessdruck je nach Masse des Komposits angepasst. Es zeigt sich, dass eine Übertragung des Verfahrens auf unterschiedliche Partikelsysteme möglich ist, sowie definierte Mengen an

Nanopartikeln auf die Oberfläche der Komposite aufgebracht werden können. Im Vergleich der Prozessrouten in der Wirbelschicht liefert das Top-Spray-Verfahren die vielversprechendsten Ergebnisse für eine homogene Beschichtung.

Die Beschichtung mit TiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 führen zu einer Erhöhung der Fließfähigkeit im Vergleich zu dem unbeschichteten Komposit. Dabei wird vor allem beim TiO_2 die Fließfähigkeit mit geringer Beschichtungsmenge stark erhöht. Durch die Beschichtung mit Al_2O_3 steigt die Fließfähigkeit in geringerem Maße als im Fall von TiO_2 an. SiO_2 zeigt die niedrigste Steigerung. Für alle Materialien liegt das Optimum bezüglich der Fließfähigkeit des resultierenden Pulvers im Bereich von 1-3 g Beschichtungsmasse. Des Weiteren wurden Versuchsreihen zum Verhalten des Beschichtungsmaterials TiO_2 bei erhöhten Temperaturen (25°C , 30°C , 35°C , 40°C) durchgeführt. Die Fließfähigkeit des Komposits nimmt mit zunehmenden Temperaturen ab, jedoch bleiben die Werte im frei fließenden Bereich, sodass die Rieselfähigkeit und die daraus resultierende Prozessierbarkeit und Handhabbarkeit erhalten werden kann. Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit am erhaltenen Granulat zeigen eine geringe Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Materialien trotz der Zugabe des Beschichtungsmaterials. Zudem konnte in Zusammenarbeit mit der AG Wiemhöfer eine Verbesserung der ionischen Leitfähigkeit durch die Beschichtung mit TiO_2 ermittelt werden.

Anhand der dargestellten Ergebnisse bringt die Beschichtung der Komposite in der Wirbelschicht grundsätzlich ein hohes Potential mit sich. Derartige Anlagen stehen industriell zur Verarbeitung hoher Materialmengen zur Verfügung. Eine insgesamt schlechte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei den verwendeten Parametern führt jedoch zu einem Ausschluss des Verfahrens für den weiteren Projektverlauf.

Evaluation der nichtwässrigen Sol-Gel Synthese

Durch die nichtwässrige Sol-Gel-Methode können wasserfrei nanopartikuläre Schichten von Metalloxiden direkt auf der Oberfläche der Kompositmaterialien erzeugt werden. Aufgrund der Schmelztemperatur des Kompositmaterials wurden Syntheserouten im unteren Temperaturbereich ausgewählt. Als Präkursor diente u.a. Titanium(IV)isopropoxid (TTIP, Sdp, = 232°C). Als Lösungsmittel wurden Ethanol (Sdp = 78°C) sowie Isopropanol (Sdp = 83°C) eingesetzt. Als Katalysator der organischen Kondensationsreaktion wird Oxalsäure (Sdp = 102°C) eingesetzt, wobei die zugegebene Menge variiert wurde, um einen Einfluss auf die Reaktion auszuschließen. Jeweils 10 ml des Lösungsmittels wurden mit 0 g (0 mmol), 0,015 g (0,16 mmol) sowie 0,03 g (0,32 mmol) Oxalsäure versetzt und jeweils bei 70°C sowie 80°C für 3 h mit dem Kompositmaterial und 2 ml (1,92 g, 6,7 mmol) TTIP zur Reaktion gebracht. Die beschichteten Kompositpartikel wurden mittels TGA und REM-EDX charakterisiert, wobei die erfolgreiche Beschichtung mit TiO_2 -Nanopartikeln nachgewiesen werden konnte. Ein Einfluss der Oxalsäure auf den Beschichtungsgrad kann anhand der TGA-Daten (Abbildung 16 links) nicht festgestellt werden.

Die REM-EDX Aufnahmen in Abbildung 16 (rechts) zeigen die Beschichtung mit TiO_2 . Dabei ist negativ anzumerken, dass die ursprünglichen Kompositpartikel während der Kondensationsreaktion in ihrer Struktur verändert werden (vergleiche Abbildung 15 links). Darüber hinaus ist aufgrund der Lösungsmittel und der unterschiedlichen Bestandteile des Komposits eine mögliche Quellung trotz sorgfältiger Auswahl der verwendeten Lösungsmittel nicht auszuschließen.

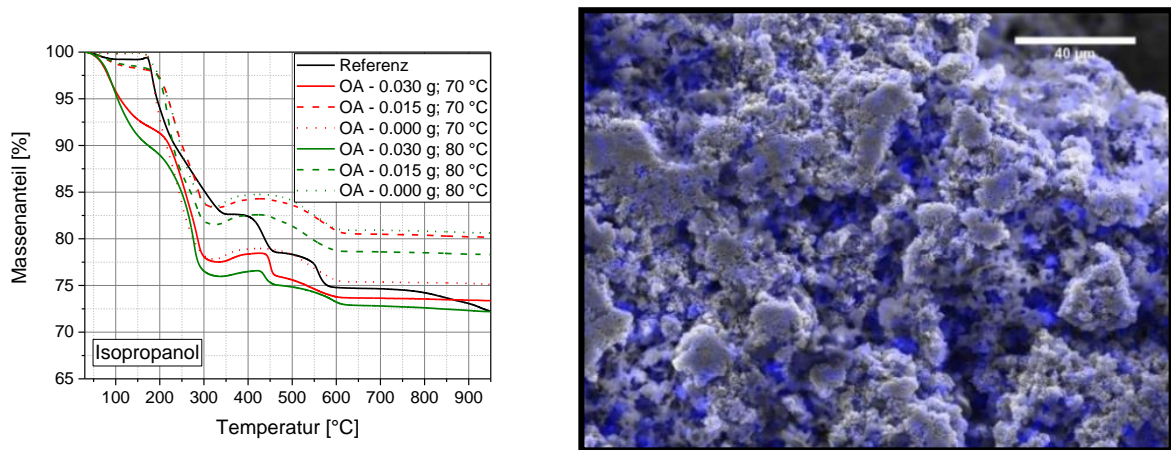


Abbildung 16 TGA-Kurven für Isopropanol (links) und REM-EDX Aufnahme des mit TiO₂ beschichteten Komposits (rechts, detektiertes Ti ist blau dargestellt)

Basierend auf den dargestellten Ergebnissen und einer wirtschaftlichen Überschlagung der Prozesskosten wird das Sol-Gel-Verfahren als Einzelmethode entsprechend des Meilensteins für die weitere Prozesslaufzeit ausgeschlossen.

Kombination von Wirbelschichtverfahren mit Sol-Gel-Verfahren

Im Rahmen weiterer Versuche wurde eine Kombination des Sol-Gel-Verfahrens mit dem Wirbelschichtverfahren untersucht, indem die für die Synthese verwendete Lösung bestehend aus TTIP in Ethanol mit einem Massenanteil von 5 Gew.-% (100 g Lösung) auf 50 g Komposit versprüht wurde. Als Massenfluss wurden 1.5 g/min gewählt. Der anschließende Trocknungsprozess wurde in der Wirbelschicht durchgeführt, wobei die Trocknungstemperatur auf 80 °C (zuvor Raumtemperatur) erhöht wurde, um eine rasche Bildung von TiO₂ auf der Oberfläche der Kompositpartikel herbeizuführen. Als Alternative Trocknungsrouten wurde die Nachtrocknung bei 60 °C im Trocknungsofen untersucht. Die Trocknung erfolgte jeweils in einem Zeitraum von 45 min. Die aufgebrachte Menge an Titanoxid wurde wiederum über REM-EDX und Thermogravimetrische Analyse (ca. 2 Gew.-%) analysiert. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 17 dargestellt. Hierbei deuten die Darstellungen auf eine etwas gleichmäßigere Beschichtung bei der Nachtrocknung hin, was möglicherweise durch geringeren mechanischen Abrieb im Gegensatz zu einer fortwährenden Wirbelschicht erklärt werden kann.

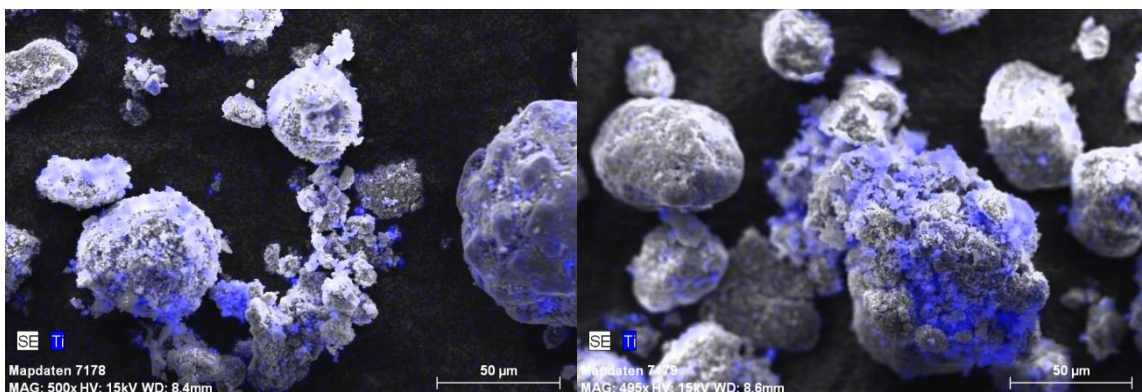


Abbildung 17: REM-EDX-Aufnahme von (links) – 60 °C/45 min Nachtrocknung und rechts 80 °C in Wirbelschichtreaktor

Der Vorteil dieser Beschichtungsrouten gegenüber dem einfachen Sol-Gel-Verfahren besteht einerseits in der Herstellung größerer Chargenmengen und andererseits in der vergleichsweise geringen Menge an Titan-Vorstufe, die für die Beschichtung benötigt wird. Darüber hinaus ist kein vorgeschalteter Zerkleinerungsprozess zur Aufbereitung der Partikelsuspension

notwendig sowie eine – bei angepassten Bedingungen – vollständige Belegung der Partikeloberfläche realisierbar.

Evaluation des Atomlagenabscheidungsverfahrens (ALD-Verfahren)

Um das ALD-Verfahren zur Beschichtung der Kompositpartikel evaluieren zu können, wurde zunächst die Kombination eines „Wirbelbettreaktors“ mit der beim Unterauftragnehmer bereits bestehenden ALD-Anlage konstruiert und gebaut, sodass Kompositpartikel > 5 µm in Batchgrößen von 100 cm³ mit den gewählten Beschichtungsmaterialien verkapselt werden können und eine homogene Beschichtung im Nanometerbereich aufgebracht werden kann. Die Kompositmaterialien werden vor dem Aufbringen der Beschichtung im Wirbelbett bei 70-80 °C ausgeheizt. Zur Evaluation der Schichtdickeneinstellung auf der Kompositoberfläche wurden im Rahmen systematischer Untersuchungen die Zyklenzahl und die Spülzeit variiert. Die Zykluszeit bestimmt die resultierende Schichtdicke, wohingegen durch die Spülzeit die als unerwünschter Nebenprozess mögliche Sekundärbildung von reinen Titanoxidpartikeln beeinflusst und minimiert werden kann. Basierend auf vorangegangenen Studien beim Unterauftragnehmer Fraunhofer IST führen 10 Zyklen zu einer Schichtdicke von ca. 0,5 nm, 25 Zyklen zu einer Schichtdicke von 1,25 nm und 50 Zyklen zu einer Schichtdicke von 2,5 nm. Basierend auf der aufgetragenen Schicht ändert sich u.a. die Fließfähigkeit der Materialien wie in Abbildung 18 dargestellt ist. Mit der Aufbringung der Schicht mittels ALD-Verfahren geht eine Änderung der Fließfähigkeit von kohäsiv (Referenz) zu leicht fließend (beschichtet) einher, wobei eine höhere Schichtdicke mit einer signifikanten Verbesserung der Fließfähigkeit einhergeht. Zudem sind rechts in der Abbildung ausgewählte Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analysen dargestellt. Zurückzuführen auf den Temperaturschritt vor der ALD-Behandlung für 2 h bei 80 °C tritt eine Veränderung der Temperaturverläufe im Bereich < 100 °C auf. Durch die aufgetragene und geschlossene Beschichtung an der Oberfläche der Kompositpartikel ist ein signifikanter Zersetzungsprozess bei 300 °C zu verzeichnen. Vergleichend zur Referenz ist eine signifikante Massenabnahme bei etwa 300 °C zu beobachten, welche auf das Aufplatzen der Verkapselung zurückzuführen ist, jedoch die Quantifizierung der Einzelkomponenten überlagert.

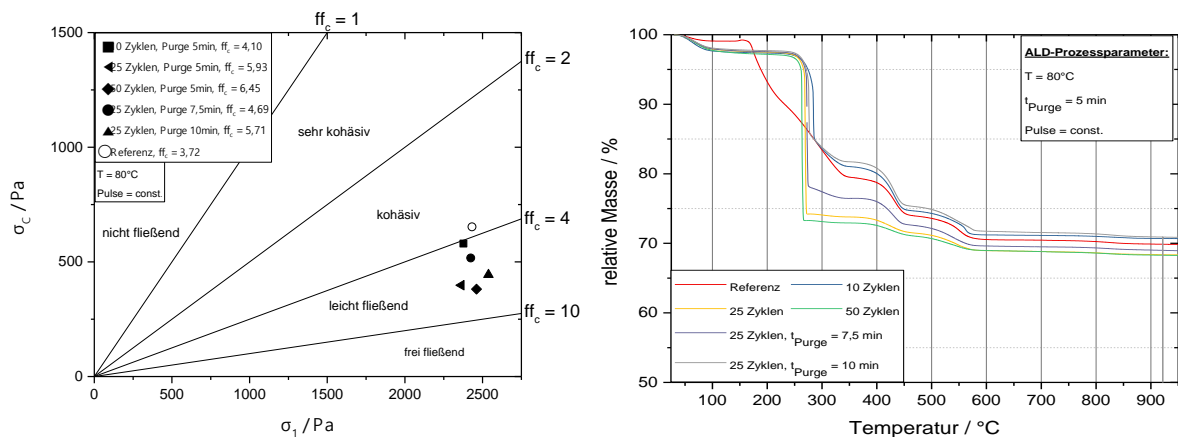


Abbildung 18: Fließfähigkeit (oben) und Thermogravimetrische Analyse (unten) von im ALD-Verfahren mit TiO₂ beschichteten Kompositpartikeln

Die erfolgreiche Beschichtung sowie die Parametereinflüsse spiegeln sich auch in den REM-EDX Messungen nach unterschiedlichen Zykluszeiten und Spülzeiten wider. Die „blaue“ Einfärbung in den Aufnahmen steht in diesem Fall für das an der Oberfläche detektierte Element (Titan). Die durchschnittliche Schichtdicke der aufgetragenen Beschichtung lag laut der Bildanalyse mit TEM teils erheblich über den erwarteten Werten (bis zu 35-fache Schichtdicke),

wobei berücksichtigt werden muss, dass das bildgebende Auswertungsverfahren nur eine eingeschränkte statistische Sicherheit bietet. Anhand der Partikelgrößenanalyse konnten zudem mittlere Granulatgrößen von 10-20 μm nach der Beschichtung detektiert werden.

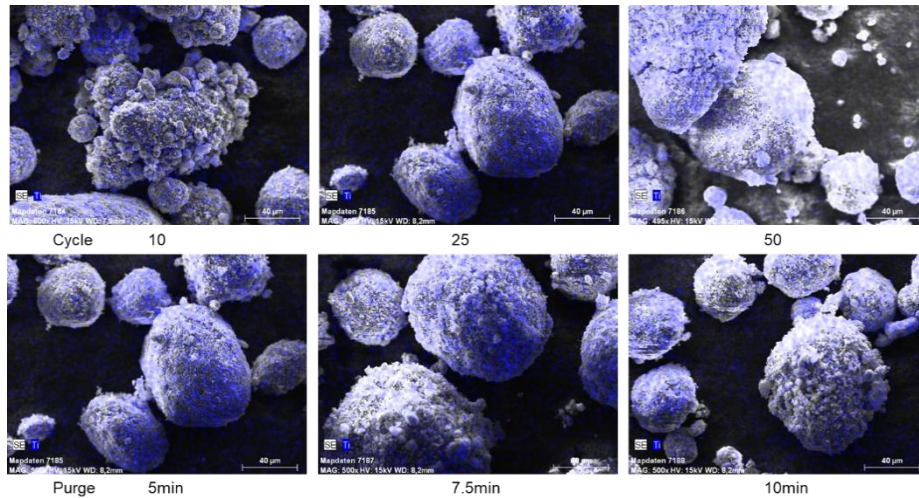


Abbildung 19: REM-EDX Ergebnisse der Beschichtung mit TiO_2 mittels ALD-Verfahren

Die geringen beschichtbaren Materialmengen und die damit einhergehende mangelnde Wirtschaftlichkeit des Prozesses führen dazu, dass das ALD-Verfahren für die weiteren Untersuchungen als ungeeignet bewertet wird.

Evaluation des Verfahrens der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD)

Bei einer Glimmentladung (DC-Plasmagenerator, Leistungsbereich typ. 100-250 W) in einem Basisvakuum von ca. 10^{-3} Pa mit dem Sputtergas Argon wurden unterschiedliche Versuche exemplarisch mit der Beschichtung von TiO_2 auf Kompositmaterial (Probenvolumen 20 ml) durchgeführt. Dazu wurden die Sputterzeiten (30, 75 und 120min) sowie die Korngröße des Komposits variiert. Die Analyse mittels TGA zeigt, dass TiO_2 in sehr geringen Mengen auf dem Kompost detektiert werden konnten. Eine Erhöhung der Beschichtungsmenge durch erhöhte Prozesszeiten hat derzeit noch zu keinem Erfolg geführt. Eine mögliche Erklärung ist die zu hohe gewählte Leistung während des Prozesses, wodurch eine Zersetzungsreaktion einzelner Bestandteile im Komposit hervorgerufen wurde. Allerdings ist zu beobachten, dass selbst geringe Mengen an Beschichtungsmaterial zu einer Verbesserung der Fließfähigkeit in den leicht fließenden Bereich hervorrufen.

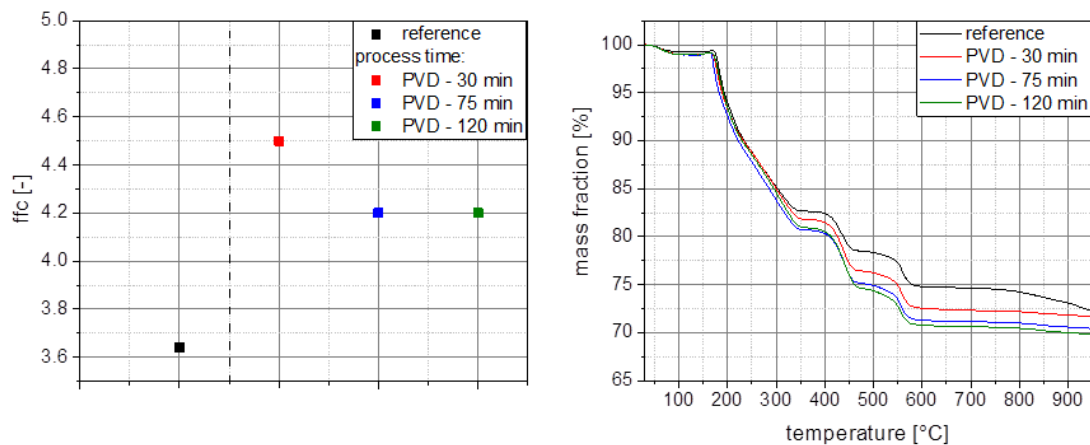


Abbildung 20: Fließverhalten und thermogravimetrische Analyse von mittels PVD-Verfahren mit TiO_2 beschichteten Kompositen

Aufgrund des hohen finanziellen Aufwands dieses Verfahrens sowie der geringen verarbeitbaren Materialmengen wird das PVD-Verfahren für den weiteren Projektverlauf ausgeschlossen.

Etablierung einer alternativen Beschichtungsroute mittels Trockengranulation

Über die im Projektantrag dargelegten Verfahren hinaus wurde nach Diskussion und Anregung der Projektpartner der Prozess der Trockengranulation im Lödige-Mischer adaptiert (vergleiche PAT-AP1) und auf dieser Basis ein Beschichtungsverfahren etabliert. Der neue Beschichtungsprozess ermöglicht die Herstellung der Komposite und die direkt anschließende Beschichtung dieser in einem einzigen zweistufigen Prozessschritt im selben Apparat, wodurch zum einen der Durchsatz erhöht und zum anderen der Arbeitsaufwand minimiert werden kann. Bei dem neu etablierten Prozess der Trockenbeschichtung im Lödige-Mischer können analog zur Trockengranulation pro Batch ca. 1 kg beschichtetes Material bereitgestellt werden. Dies ermöglicht die Weiterverarbeitung der Materialien im Extrusions- und anschließenden Kalandrierungsprozess, was bei den anderen untersuchten Beschichtungsverfahren aufgrund der deutlich geringeren erhaltenen Mengen nicht direkt möglich ist.

Die gewählten Mengen an zugegebenen Materialien (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3) wurden über die mittlere Oberfläche der Granulate, die vorgelegte Masse an Granulat sowie der Zielstellung, eine Monolage auf der Oberfläche aufzubringen, bestimmt. Zudem wurde im Rahmen der ersten Versuchsreihe der Einfluss der Partikeleigenschaften, die Menge der aufgetragenen Partikel, die Mischdauer sowie die Geschwindigkeit des Messerkopfs und des Pflugschars auf die resultierenden Ergebnisse untersucht. In Abbildung 21 ist exemplarisch die Trockenbeschichtung der Granulate mit TiO_2 dargestellt, wobei im linken Bild die zuvor berechnete Menge an TiO_2 (55 g) aufgebracht wurde, um eine Monolage auf der Oberfläche zu erzeugen, und im rechten Bild das Ergebnis nach Aufbringen einer doppelten Menge an TiO_2 dargestellt ist. Anhand der Aufnahmen wird deutlich, dass die TiO_2 Partikel homogen auf den Granulaten verteilt vorliegen und die Oberflächen aller Granulate mit TiO_2 belegt sind.

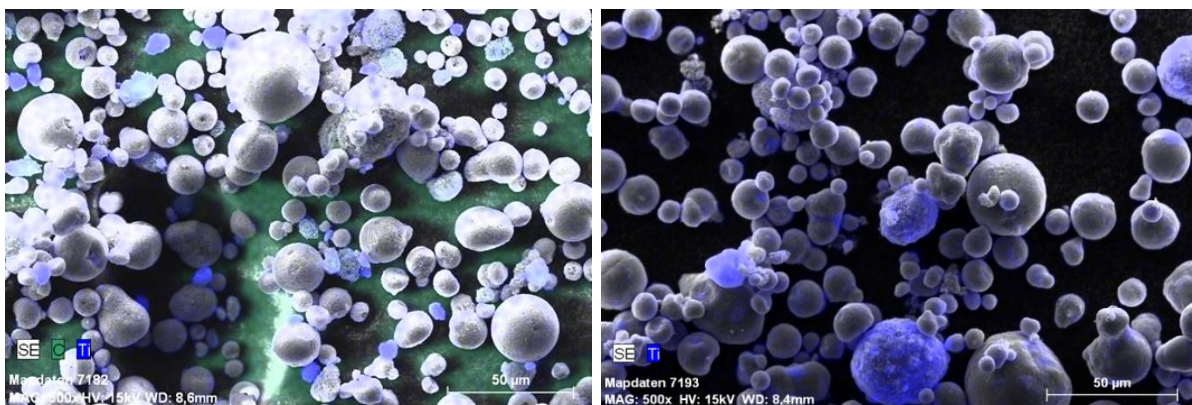


Abbildung 21: REM-EDX-Aufnahmen von Granulaten beschichtet mit 55 g TiO_2 (links) sowie mit 110 g TiO_2 (rechts). Blaue Einfärbung kennzeichnet Ti-Signale

Basierend auf den gewählten Prozessparametern führt die Aufbringung der Beschichtungen bei hohen Messerkopf-Umdrehungsraten (bis zu 3000 rpm) zudem zu einer Verringerung der Granulatgröße bzw. zur Verringerung des Grobgutanteils. Dies kann anhand der Partikelgrößenverteilung (Referenz und beschichtet mit SiO_2) in Abbildung 22 verdeutlicht werden.

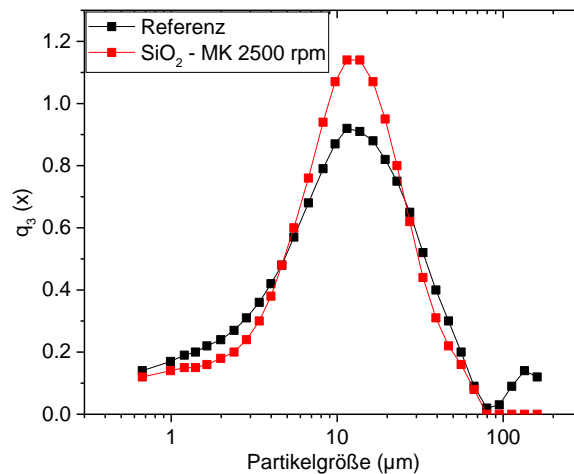


Abbildung 22: Partikelgrößenverteilung der Referenz-Granulate und der beschichteten Granulate

Da die Trockengranulation in den ersten Untersuchungen vielversprechende Ergebnisse zeigte und aufgrund der erreichbaren Materialmengen deutlich attraktiver als die anderen betrachteten Verfahren erscheint, wurde sie detailliert untersucht und hierfür die Beschichtung mittels unterschiedlicher Metalloxid-Nanopartikel sowohl im üblichen hydrophilen Zustand als auch nach einer Hydrophobisierung durchgeführt. Alle Nanopartikelsysteme führen zu einer homogenen Belegung der Kompositpartikeln. In Abbildung 23 (links) sind Messungen des Wassergehalts mittels Karl-Fischer-Titration nach Auslagerung in Umgebungsbedingungen dargestellt. Für TiO_2 und hydrophiles SiO_2 zeigt sich eine deutliche Verringerung der Wasseraufnahme gegenüber dem unbeschichteten Komposit (dieses wies nach Auslagerung einen durchschnittlichen Wassergehalt von 12.000 ppm auf). Hingegen wurde für Beschichtungen mit hydrophobem SiO_2 sowie mit Al_2O_3 eine Zunahme des Wassergehalts ermittelt. Die genauen Mechanismen hierfür konnten trotz Einsatzes weiterer Analysenmethoden nicht aufgeklärt werden und werden auf eine unterschiedliche Struktur und Geschlossenheit der Beschichtung zurückgeführt. Die Schutzwirkung durch TiO_2 sowie hydrophiles SiO_2 ist jedoch hierdurch eindeutig nachgewiesen.

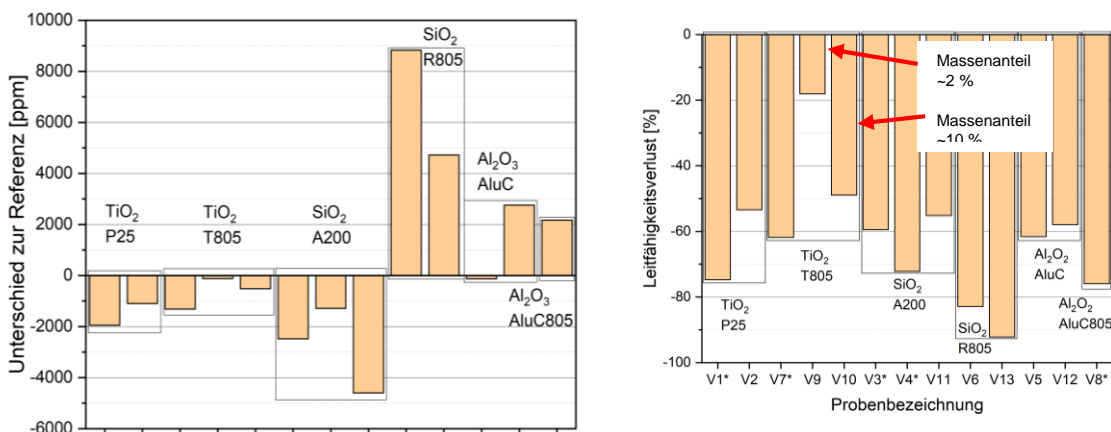


Abbildung 23: Differenz des gemessenen Wassergehalts zum Wassergehalt des unbeschichteten Granulats; Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit nach Beschichtung mit unterschiedlichen Metalloxid-Nanopartikeln

Die elektrische Leitfähigkeit der beschichteten Komposite ist aufgrund der Metalloxide stark vermindert (Abbildung 23, rechts). Dieser Effekt scheint bei hydrophobem TiO_2 (T805) am geringsten und bei hydrophobem SiO_2 (R805) am stärksten ausgeprägt; allerdings muss hier auf

starke Schwankungen der gemessenen Werte aufgrund der Heterogenität der Granulate verwiesen werden. Ein mittels FIB-REM erhaltener Querschnitt eines beschichteten Granulats (Abbildung 24 links) zeigt eine sehr feine Struktur an der Granulatoberfläche, was auf eine umhüllende Schicht aus (elektrisch isolierender) Metalloxid-Nanopartikeln zurückgeführt wird, welche den Leitfähigkeitsabfall erklärt und bestätigt. Im Inneren des Granulatpartikels ist zudem eine teilweise Entmischung von Aktivmaterial und Polymerelektrolyt erkennbar.

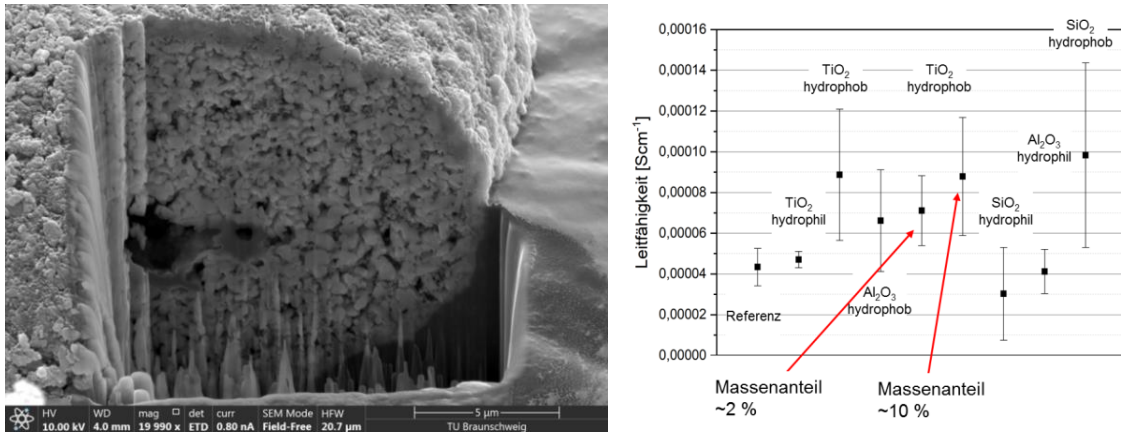


Abbildung 24: REM-Aufnahme mit FIB-Schnitt eines beschichteten Kompositgranulats (links); Einfluss von unterschiedlich oberflächenmodifizierten Metalloxid-Nanopartikeln auf die elektrische Leitfähigkeit von kalandrierten Elektroden (rechts)

Durch die anschließende Prozessierung (Extrusion und Kalandrierung; vgl. Referenzprozesskette PAT-AP1) der Granulate sollte die Beschichtung aufgebrochen werden und somit keine elektrische Isolierung der Granulate mehr erkennbar sein. Dies kann durch Leitfähigkeitsmessungen an kalandrierten Elektroden bestätigt werden (Abbildung 24, rechts). Hierbei werden keine Verschlechterungen der Leitfähigkeit im Vergleich zur Referenz (unbeschichtetes Material) festgestellt, sondern teilweise sogar eine Erhöhung der Leitfähigkeit insbesondere durch die hydrophoben Materialien erzielt. Dies wird durch eine veränderte Struktur des Polymerelektrolyten sowie der Rußagglomerate und damit der Leitpfade erklärt. Eine Charakterisierung der mit TiO₂ beschichteten Materialien mittels Impedanzmessungen an der AG Wiemhöfer ergab auch eine deutlich höhere ionische Leitfähigkeit im Vergleich zur unbeschichteten Referenz. Zudem zeigte das bei höheren Drehzahlen in der Trockengranulation beschichtete Material eine stärkere Verbesserung der Leitfähigkeitseigenschaften, was auf eine homogenere Verteilung der Materialien oder einen stärkeren Amorphisierungsgrad des Polymers zurückgeführt wird. Die erste elektrochemische Charakterisierung von Pouchzellen ergab für Kathoden aus dem mit TiO₂ beschichteten Kompositmaterial eine Kapazität von etwa 85 % der theoretischen Kapazität. Allerdings muss hier angemerkt werden, dass die Prozessierung zu Pouchzellen noch zu optimieren ist, da starke Schwankungen bei einer hohen Versagensrate der Zellen beobachtet wurden und die Kapazität nur bei langsamen Lade- bzw. Entladeraten erreicht wird.

Die Beschichtung mit den drei genannten Materialien SiO₂, TiO₂ und Al₂O₃ wurde mit der Trockenbeschichtung erfolgreich durchgeführt. Basierend auf den erzielten Ergebnissen wird die Beschichtung der Komposite mittels Trockengranulation daher als bevorzugtes Verfahren definiert, wie in Abbildung 25 dargestellt, in den Referenzprozess integriert und im weiteren Projektverlauf optimiert.



Abbildung 25: Modifizierte FesKaBat-Prozesskette inklusive Trockenbeschichtung

PAT-AP3 Optimierung der Beschichtung

Nach Auswahl der Trockengranulation als dem bevorzugten Verfahren zur Beschichtung des Kathodenkompositmaterials werden die vorangegangenen Versuchsreihen mit dem etablierten Materialsystem erweitert. Der etablierte Prozess der integrierten Trockengranulation und –beschichtung ist aufgrund seiner Integration in die Referenzprozesskette bereits auf Produktmengen im Kilogrammmaßstab ausgelegt bzw. kann das im vorangegangenen Prozessschritt hergestellte Material ohne Verlust weiterverarbeiten. Eine Maßstabsübertragung für diesen Prozess ist daher nicht notwendig. Zur Prozessoptimierung werden ausgehend von den vorhandenen Ergebnissen die vielversprechendsten Beschichtungsmaterialien ausgewählt, um die Wahl der Parameter des Beschichtungsprozesses zu verifizieren und das Verständnis zu ihrem Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Granulate zu verfeinern. Als vielversprechende Beschichtungskeramiken werden besonders TiO_2 aber auch SiO_2 identifiziert, da sie eine deutliche Reduktion der Wasseraufnahme gewährleisten und auch bezüglich der elektrischen Eigenschaften sowohl der Kompositpartikel (Reduzierung der Leitfähigkeit aufgrund der isolierenden Wirkung der Keramiknanopartikel) als auch der kalandrierten Elektroden (vergleichbare bzw. verbesserte Leitfähigkeit nach Aufbrechen der Metalloxid-Schichten) die gewünschten Eigenschaften bewirken. Die gewählten näher zu untersuchenden Prozessparameter beziehen sich auf die Kombination von Massenanteil der zugefügten Beschichtungskeramik sowie der Beschichtungsprozessintensität.

Hierbei werden eine Standardprozessintensität (standard, std) mit einer Langsamläuferdrehzahl (LL) von 150 rpm und eine Schnellläuferdrehzahl (SL) von 2250 rpm sowie eine intensive Prozessvariante (intensiv, intens) mit LL von 200 rpm und einer SL von 3000 rpm definiert. Die erhöhte Intensität der Beschichtungsvorgänge führt zu teils sehr kleinen Granulatfragmenten (Abbildung 26, links) die nur eine schwache Beschichtung aufweisen. Dies kann durch Bruchvorgänge der Granulate und daraus resultierende neu generierte Partikeloberfläche erklärt werden, welche im weiteren Prozessverlauf nicht mehr vollständig beschichtet wird. Diese Ergebnisse weisen somit darauf hin, dass eine Beschichtung bei der bisherigen, etwas geringeren Standardintensität (LL 150 rpm, SL 2250 rpm) zu bevorzugen ist.

Bei hoher Massenbeladung wurden besonders bei hydrophobem TiO_2 noch unaufgeschlossene Agglomerate des kommerziellen Beschichtungsmaterials detektiert (Abbildung 26, rechts). Dies kann darauf hindeuten, dass für dieses Material die gewählte Prozesszeit nicht hinreichend für die vollständige Desagglomeration ist.

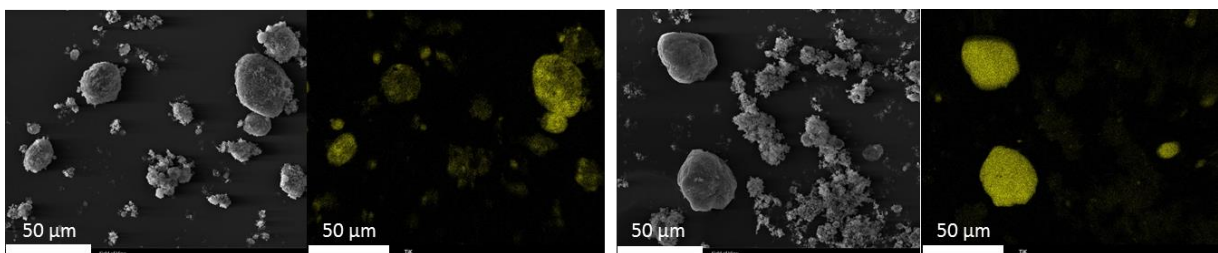


Abbildung 26 Elektronenmikroskop- sowie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Aufnahmen von hochintensiv beschichteten Kompositen mit (links) 10 % TiO_2 ,hydrophil sowie (rechts) 5 % TiO_2 ,hydrophob. Titan-Mapping gelb dargestellt.

Der Wassergehalt von beschichteten Kompositen direkt nach der abgeschlossenen Beschichtung sowie nach einer Auslagerungszeit von 24 h außerhalb der trockenen Atmosphäre, unter der die Herstellung stattfindet, wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Vorversuche hatten gezeigt, dass die Feuchteaufnahme während einer Auslagerungszeit von einer Woche gegenüber einem Tag nicht signifikant steigt. Während die vorherigen Untersuchungen ein etwas besseres Verhalten (geringere Wasseraufnahme) der mit hydrophilen Partikeln beschichteten

Komposite gezeigt hatten, ist nunmehr der Wassergehalt bei den mit hydrophoben TiO_2 -Partikeln beschichteten Kompositmaterialien sowohl direkt nach der Beschichtung als auch nach 24-stündiger Auslagerungszeit niedriger (Abbildung 27). Allerdings zeigt sich bei genauerer Betrachtung, dass die relative Zunahme der Feuchtigkeit bei hydrophilem TiO_2 geringer ist (ca. 10-fach ggü. 13-fach bei hydrophobem TiO_2). Es muss von einem komplexen Einfluss der Hydrophilie/Hydrophobizität der für die Beschichtung verwendeten Nanopartikel ausgegangen werden, welche zusätzlich auf unterschiedliche strukturelle Eigenschaften der Beschichtungen zurückgeführt werden können. Bei hydrophilem TiO_2 zeigt sich durch eine Erhöhung der Beschichtungsintensität kein Einfluss direkt nach der Beschichtung, allerdings ist der Wassergehalt nach der Auslagerungszeit höher. Dies könnte durch eine verstärkte Beschädigung der Granulate hervorgerufen werden, wobei die zusätzlich generierte Oberfläche nicht hinreichend mit Keramiknanopartikeln belegt wird (siehe oben). Eine Erhöhung der Massenbeladung von hydrophobem TiO_2 jeweils im intensiven Beschichtungsprozess führt zu einem vergleichbaren Wassergehalt. Die deutlich geringere Standardabweichung bei 10 % Massenanteil deutet allerdings trotz der zuvor detektierten TiO_2 -Agglomerate auf eine insgesamt homogenere Beschichtung der gesamten Probe hin. Es zeigt sich also, dass eine höhere Massenbeladung günstig ist, allerdings ist für eine vollständige Desagglomeration eine längere Prozesszeit zu erwägen. Die hohe Beschichtungsintensität hingegen zeigt somit bezüglich der Wasseraufnahme keine verbesserten Eigenschaften. Die deutliche Zunahme des Wassergehalts bei hydrophobem SiO_2 wird durch veränderte Prozessparameter nicht reduziert. Ein höherer Anteil an Beschichtungskeramiknanopartikeln führt zu einer zusätzlichen leichten Erhöhung der Wasseraufnahme, sodass hier keine verbesserte Produkteigenschaft konstatiert werden kann. Die Ursachen für diese deutliche Verschlechterung des Wasseraufnahmeverhaltens bei Beschichtung mit hydrophobem SiO_2 im Gegensatz zu hydrophobem TiO_2 konnte nicht endgültig aufgeklärt werden.

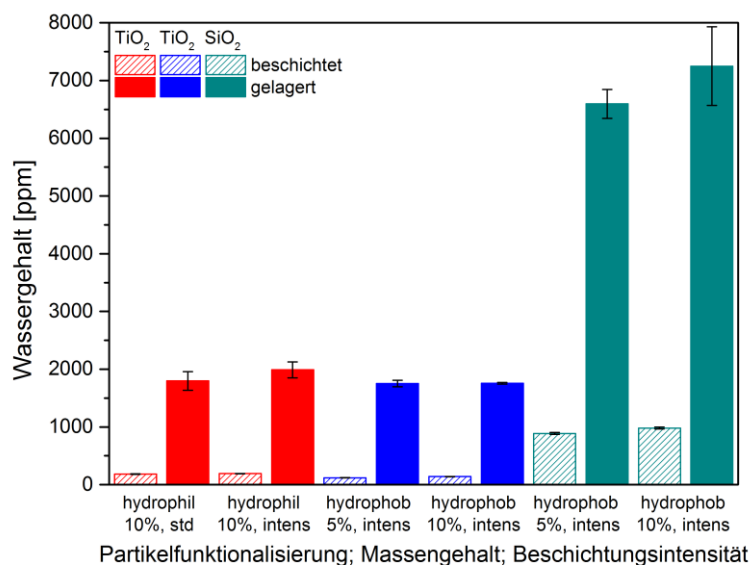


Abbildung 27 Wassergehalt von mit TiO_2 unter verschiedenen Prozessparametern beschichteten Kompositpartikeln mit und ohne Auslagerung von 24h.

Die Beobachtungen werden unterstützt durch die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Abbildung 28), bei der derselbe Massenanteil von hydrophilem TiO_2 mit erhöhter Beschichtungsprozessintensität zu höheren Werten führt, was wiederum auf eine inhomogenere unvollständige Beschichtung hinweist. Bei hydrophoben TiO_2 führt die höhere Beladung ebenfalls zu einer Verbesserung der Pulverleitfähigkeit. Hieraus kann abgeleitet werden, dass

durch die zusätzliche Masse der Prozess gegebenenfalls durch eine unzureichende Prozesszeit nicht ausreicht, um die Agglomerate der Keramiknanopartikel aufzuschließen und auf die Oberfläche der Kompositpartikel zu beladen. Hierdurch bliebe weitere Oberfläche unbelegt, wodurch etwas mehr elektrische Kontakte und Leitpfade innerhalb des gemessenen Pulverbetts zur Verfügung stehen. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit deutet bezüglich der Beschichtung mit Silikapartikeln zu besseren Ergebnissen. Hierbei ist besonders die Abnahme der Leitfähigkeit durch zusätzliches Material bei hydrophobem SiO_2 signifikant, was auf ein zusätzliches Unterbinden von Leitpfaden hinweist. Der größte Effekt ist allerdings mit hydrophilem SiO_2 zu erreichen, bei dem bereits der Prozess unter Standardintensität auszureichen scheint. Im Gegensatz zu vorangegangenen Versuchen führt also die Verwendung von hydrophilem SiO_2 , allerdings mit erhöhtem Anteil, zur deutlichsten Abnahme der Pulverleitfähigkeit, was auf eine homogenen Beschichtung hindeutet.

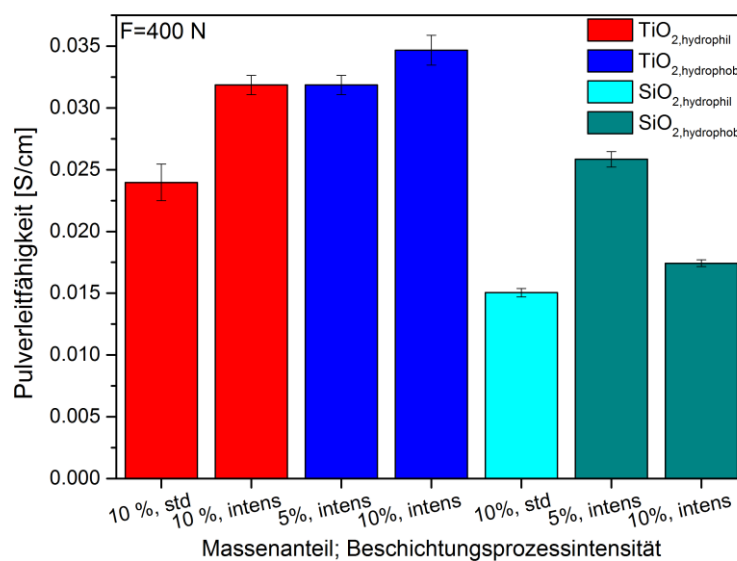


Abbildung 28 Pulverleitfähigkeit von mit TiO_2 oder SiO_2 unter verschiedenen Prozessparametern beschichteten Kompositpartikeln

Die thermogravimetrische Analyse zeigt, dass besonders der intensive Beschichtungsprozess insgesamt zu einer geringeren thermischen Stabilität führt, was sich in einer größeren Massenabnahme in zwei Stufen im Temperaturintervall bis 100 °C sowie von ca. 200 °C bis 350 °C äußert. Dieses Verhalten kann auf die zusätzliche Beanspruchung der Granulate mit einer Abnahme der Partikelgröße und der damit einhergehenden Zunahme von Oberfläche erklärt werden. Dies kann einerseits zu einer Oberflächenaktivierung und damit zusätzlicher Anlagerung von leicht flüchtigen Molekülen und andererseits zu mehr freiliegenden, leichter zersetzlichen, Polymeranteilen führen.

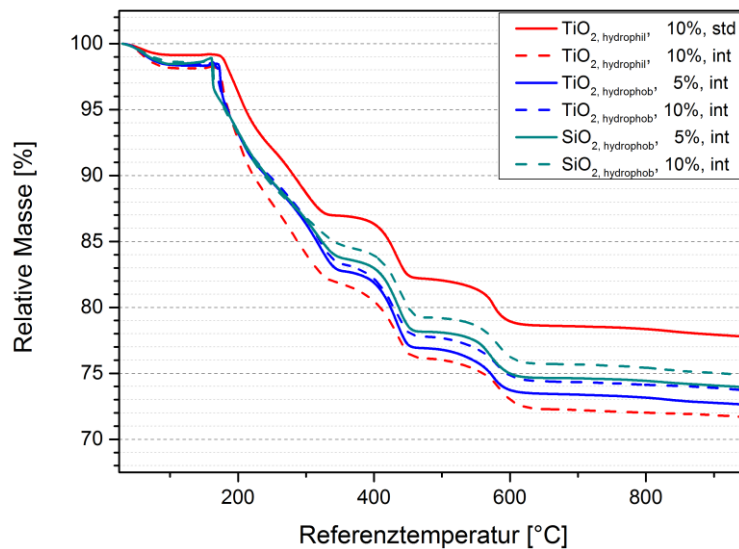


Abbildung 29 Thermogravimetrische Analyse von mit TiO₂ oder SiO₂ unter verschiedenen Prozessparametern beschichteten Kompositpartikeln

Die Herstellung von Elektroden und die Herstellung von Knopfzellen erweist sich als Herausforderung. Die Kalandrierparameter wurden entsprechend der unbeschichteten Referenzmaterialien gewählt. Auf Basis der Vorergebnisse wurden Zellen aus Komposit mit 10 Gew% TiO₂, hydrophil unter Standardintensität beschichtetem sowie mit 5 Gew% TiO₂, hydrophob im Beschichtungsprozess mit intensiven Parametern getestet.

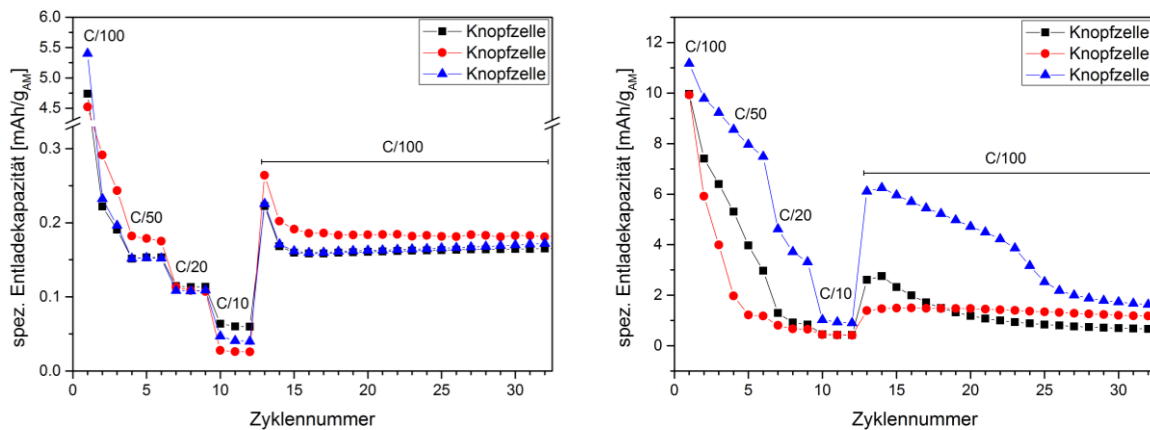


Abbildung 30 Zyklisierung von Knopfzellen aus mit TiO₂-beschichtetem Material (links 10 Gew % TiO₂, hydrophil unter Standardbeschichtungsintensität; rechts 5 Gew% TiO₂, hydrophob intensiv beschichtet)

Die Knopfzellen wurden bei 80 °C zyklisiert und zeigen mit hydrophilem TiO₂ eine etwas bessere Zyklenstabilität allerdings mit einer geringeren Entladekapazität. Insgesamt ist die spezifische Entladekapazität um mehrere Größenordnungen schlechter als die Referenzzellen mit unbeschichtetem Granulat, was auf eine schlechte elektrische Kontaktierung und damit elektrochemisch unzugängliche Volumina innerhalb der Elektroden-schicht hindeutet.

PAT-AP4 Erprobung eines Referenzsetups für die Herstellung von Elektroden aus Granulaten

In diesem Arbeitspaket war ein Referenzsetup zur lösungsmittelfreien Elektrodenschichtherstellung zu erarbeiten. Das Referenzsetup sollte dabei auf zwei Verarbeitungsskalen festgelegt werden: zum einen als Laborpressenprozess zur schnellen Charakterisierung geringer Probenmengen in Film- und Elektrodenform, zum anderen in einem kontinuierlichen Laborkalander in Zusammenarbeit mit Saueressig. Ein Laborpressen- und Laborkalander-Referenzprozess sind nach Abschluss der Untersuchungen entwickelt, um die in den Arbeitspaketen PAT-AP1, PAT-AP5 und PAT-AP6 hergestellten Granulate zu standardisierten, reproduzierbaren und charakterisierbaren Elektroden weiter zu verarbeiten.

Für die Erprobung des Referenzsetups zur Herstellung von Elektroden aus Granulaten wird ein zweistufiges Verfahren angewandt. Für die schnelle Herstellung von Elektrodenpellets wurde die Laborpresse MP250 der Firma Maassen in Betrieb genommen und ein Kaltpressreferenzprozess etabliert. Bei diesem Prozess werden bei einer Spannung von 732 MPa Pulver kalt zu Elektrodenpellets bzw. Pulverpellets gepresst (vgl. auch Tabelle 1). Diese Pellets können mittels eines Laborkalanders zu dünnen Elektroden auskalandriert werden.

Weiterhin wird das Verdichtungsverhalten der Rohmaterialien und der Komposite bzw. Granulate untersucht. Dazu wurde ein Messverfahren entwickelt, welches zum aktuellen Zeitpunkt das Verdichtungsverhalten von Pulvern bis 100 N charakterisieren kann, in der weiteren Entwicklung jedoch bis zu 400 N abbilden wird. Die nähere Beschreibung des Messverfahrens kann Kapitel PAT-AP11 entnommen werden.

Untersuchung des Verdichtungsverhaltens verschiedener Pulverkomponenten zur Korrelation der Prozessparameter mit Produkteigenschaften

Zur Untersuchung des Verdichtungsverhaltens der Rohmaterialien bzw. der bisher hergestellten Komposite und Granulate aus PAT-AP1 wird die in PAT-AP11 beschriebene Methode verwendet. Das für die Dichte der Elektroden entscheidende Leitfähigkeitsadditiv Super C65 (vgl. PAT-AP1) wird mit verschiedenen Beanspruchungsenergien (= Funktion der Beanspruchungszeit) bei konstanter Beanspruchungsintensität (3000 rpm) im Nobilta-Mischer behandelt und stellvertretend für die Rohmaterialien untersucht. Der massenspezifische Verdichtungsweg ist Abbildung 31 zu entnehmen.

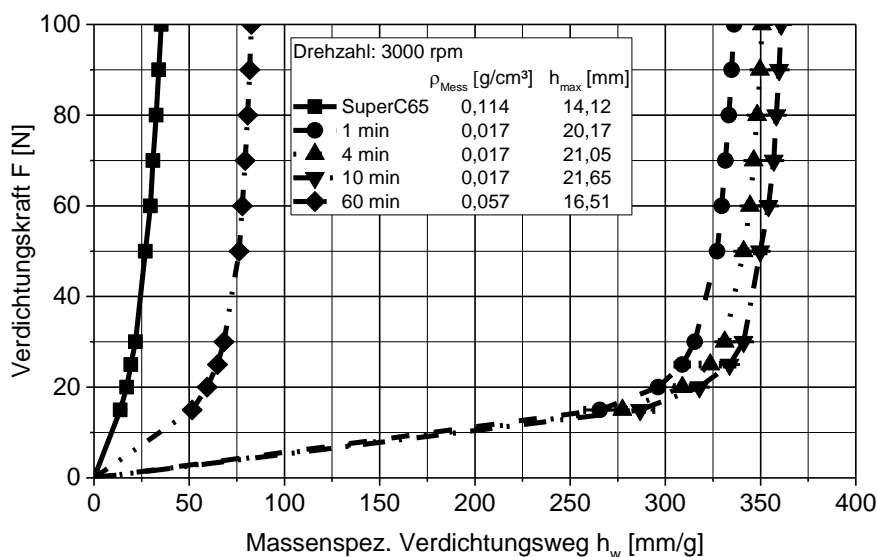


Abbildung 31: Verdichtungsverhalten der mit variierender Beanspruchungsenergie hochintensiv und trocken beanspruchten Leitfähigkeitsadditive

Das unbeanspruchte Leitfähigkeitsadditiv weist eine relativ hohe Schüttdichte von $0,114 \text{ g/cm}^3$ auf und zeigt gleichzeitig einen geringen massenspezifischen Verdichtungsweg. Bis zu einer Beanspruchungszeit von 10 min wird die Schüttdichte um den Faktor 10 verringert und der massenspezifische Verdichtungsweg massiv erhöht. Durch die Dispergierung der Pulver werden die Volumenausfüllung der Leitfähigkeitsadditive sowie die repulsiven Wechselwirkungen signifikant erhöht. Erst mit einer sehr langen Beanspruchungszeit von 60 min steigt die Schüttdichte wieder an bzw. sinkt der massenspezifische Verdichtungsweg trotz kleiner werdender Partikelgröße (vgl. Abbildung 7 b), was für eine Umordnung der Agglomeratstruktur spricht.

Die mittels variierender Beanspruchungsintensität behandelten Leitfähigkeitsadditive (vgl. Abbildung 32) weisen niedrigere Schüttdichten und höhere massenspezifische Verdichtungswege mit steigender Beanspruchungsintensität auf. Dieses Verhalten korreliert nicht mit der eingestellten Partikelgröße (vgl. Abbildung 7), was ebenfalls für eine Umstrukturierung der trocken behandelten Agglomerate während der Beanspruchung spricht. Die Agglomeratstruktur beeinflusst das Verdichtungsverhalten demnach deutlich stärker als die eingestellte Partikelgröße.

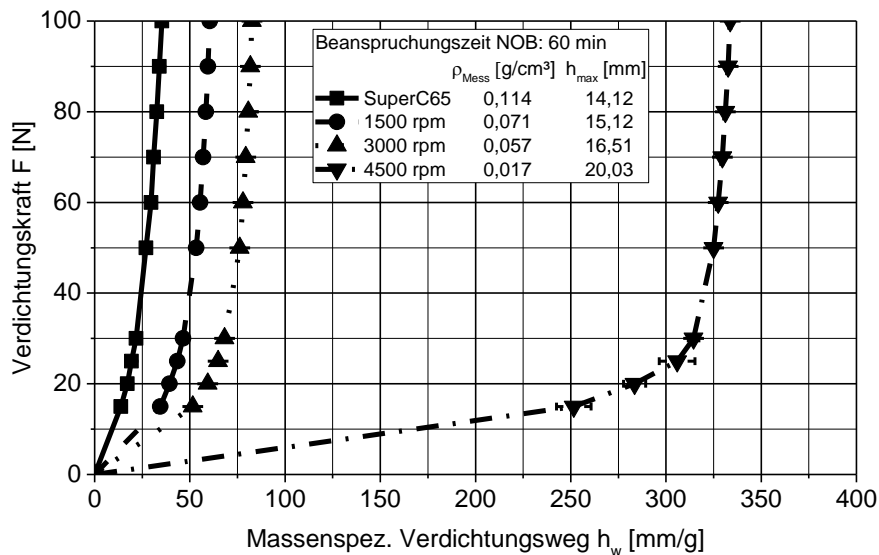


Abbildung 32: Verdichtungsverhalten der mit variierender Beanspruchungsintensität hochintensiv und trocken beanspruchten Leitfähigkeitsadditive

Das Verdichtungsverhalten der mittels Feststoffelektrolyt PEO stabilisierten Leitfähigkeitsadditive (vgl. PAT-AP1) ist Abbildung 33 zu entnehmen. Mit steigendem PEO Anteil kann die Schüttdichte deutlich gesteigert und der massenspezifische Verdichtungsweg stark verringert werden. Mit einem PEO Gewichtsanteil von 5, 10 und 20 % erreichen die beanspruchten Composite ähnliche physikalische Eigenschaften wie das unbeanspruchte Leitfähigkeitsadditiv SuperC65. Der trockene Stabilisierungsprozess ermöglicht demnach sowohl eine feine Verteilung der Leitfähigkeitsadditive durch sehr kleine Partikelgrößen als auch eine positive Beeinflussung des Verdichtungsverhaltens durch die Herabsetzung der partikulären Wechselwirkungen.

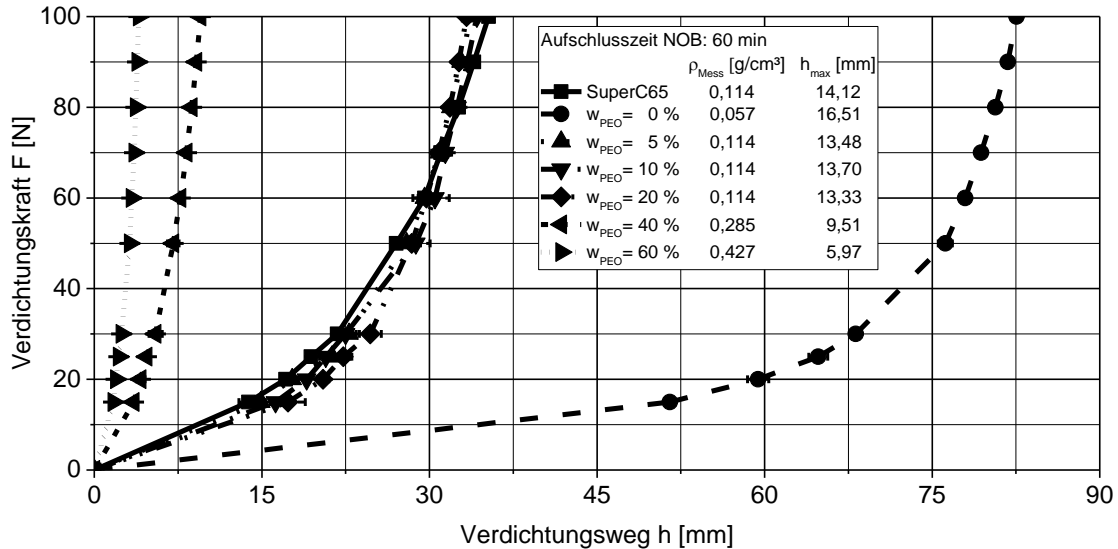


Abbildung 33: Verdichtungsverhalten der mit variierenden Massenanteilen des Feststoffelektrolyten PEO hochintensiv (3000 rpm) und trocken beanspruchten Leitfähigkeitsadditive

Die elektrische Leitfähigkeit der trocken stabilisierten Leitfähigkeitsadditive sowie die nach dem Verdichtungsverfahren vorliegenden Presslingsdichten (Presslinge am Ende des Verdichtungsverganges bei 100 N, vgl. PAT-AP11) sind der folgenden Abbildung 34 zu entnehmen. Ein steigender Gewichtsanteil des Festkörperelektrolyten zur stärkeren Stabilisierung des Leitfähigkeitsadditivs führt zu einer generell höheren Presslingsdichte. Dieses Verhalten wird auf die Reduzierung der interpartikulären Wechselwirkungen zurückgeführt. Weiterhin kann die elektrische Leitfähigkeit der Komposite im Gegensatz zum unbehandelten Leitfähigkeitsadditiv trotz Zugabe des elektrischen Isolators PEO zunächst deutlich gesteigert werden, liegt aber auch bis zu einem Massenanteil von 20 % weiterhin oberhalb der elektrischen Leitfähigkeit für das reine Leitfähigkeitsadditiv (d.h. ohne PEO). Selbst mit 40 % des Isolators PEO liegt noch eine ähnliche Leitfähigkeit im Vergleich zum Ausgangsmaterial vor, was auf eine deutliche Verbesserung der elektrischen Eigenschaften hinweist.

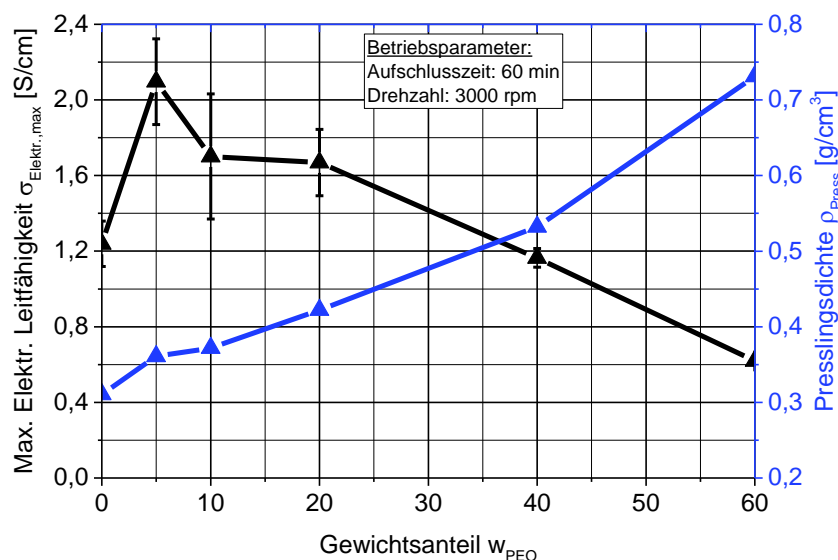


Abbildung 34: Elektrische Leitfähigkeit der trocken stabilisierten Leitfähigkeitsadditive sowie resultierende Presslingsdichten

Alle bisher erhobenen Daten zur Charakterisierung des Verdichtungsverhaltens lassen sich durch die Korrelation des massenspezifischen Verdichtungsweges mit der Schüttdichte

zusammenfassen (Abbildung 35). In dieser Abbildung sind alle unbehandelten und nicht behandelten Leitfähigkeitsadditive mit ihren finalen physikalischen Eigenschaften zusammengefasst.

Es zeigt sich eindeutig, dass das Verdichtungsverhalten vorrangig von der Agglomeratstruktur abhängt (bedingt die Schüttdichte). Die Agglomeratgröße (hier nicht dargestellt) beeinflusst indes das Verdichtungsverhalten nicht, da die eingestellte Schüttdichte nicht mit der Agglomeratgröße korreliert.

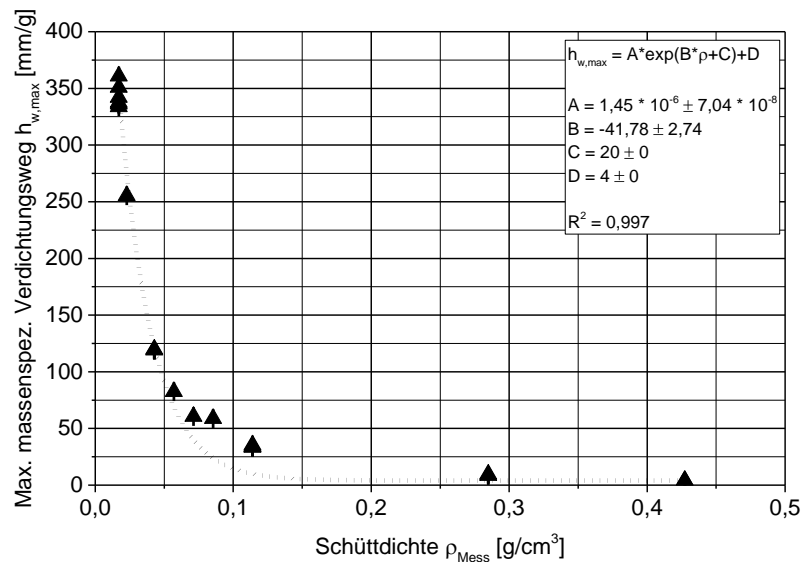


Abbildung 35: Modellhafte Beschreibung des Verdichtungsverhaltens der behandelten und nicht behandelten Leitfähigkeitsadditive

Der in diesem Arbeitspaket entwickelte Laborpressenprozess zur Weiterverarbeitung von Granulaten zu Elektroden kann im weiteren Verlauf genutzt werden, um reproduzierbare Elektroden zu fertigen und diese zur Charakterisierung zu nutzen.

PAT-AP5 Prozessstudien für Misch- und Granulierprozesse

Alle Prozesswege, die in PAT-AP1 als zielführend identifiziert worden sind, sollen hier im Detail prozesstechnisch untersucht werden. Dabei steht die Variation von Prozessparametern zur Verbesserung der Homogenität der Granulate im Vordergrund. Ziel ist es, Granulate verschiedener Zusammensetzungen herzustellen, die eine homogene Verteilung der Komponenten aufweisen.

Die Batteriematerialien (Aktivmaterial, elektrisches Leitfähigkeitsadditiv, Polymer, Leitsalz) können ohne zusätzliche Hilfsstoffe kombiniert werden, sofern für den Granulationsvorgang das Polymer und das Leitsalz voneinander getrennt werden, bis sie im Beisein von Leitfähigkeitsadditiv und Aktivmaterial gemeinsam granuliert werden.

Korrelation von Mischaggregaten und deren Prozessparameter mit den resultierenden Granulateigenschaften

Die minimale Granulationszeit (vgl. Abbildung 36) ist abhängig vom Gehalt des Leitfähigkeitsadditives und beträgt 10 Minuten für die Referenzrezeptur (3,7 wt.% Leitfähigkeitsadditiv) und steigt mit höherem Anteil des Elektronenleiters.

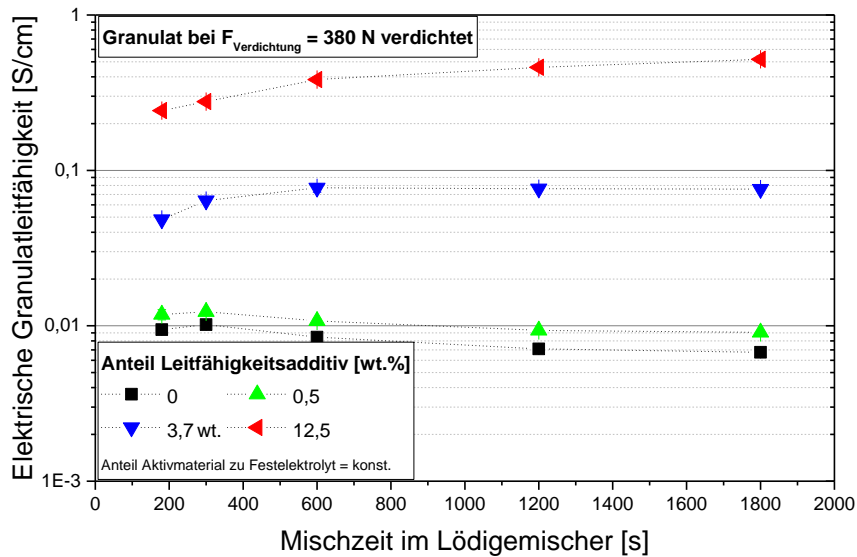


Abbildung 36: Entwicklung einer minimalen Granulationszeit für die Granulatherstellung

Eine systematische Untersuchung des Granulationsprozesses im Pflugscharmischer (Lödige) zeigt eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit für geringe Mischwerkdrhzahlen (100 – 150 rpm). Im Gegensatz dazu führt eine erhöhte Drehzahl für den Schnellläufer zu einem besser ausgebildeten Rußnetzwerk (2250 rpm). Ein reproduzierbares Ergebnis (Granulatgröße) kann bei einer Mischzeit von 10 min erzielt werden.

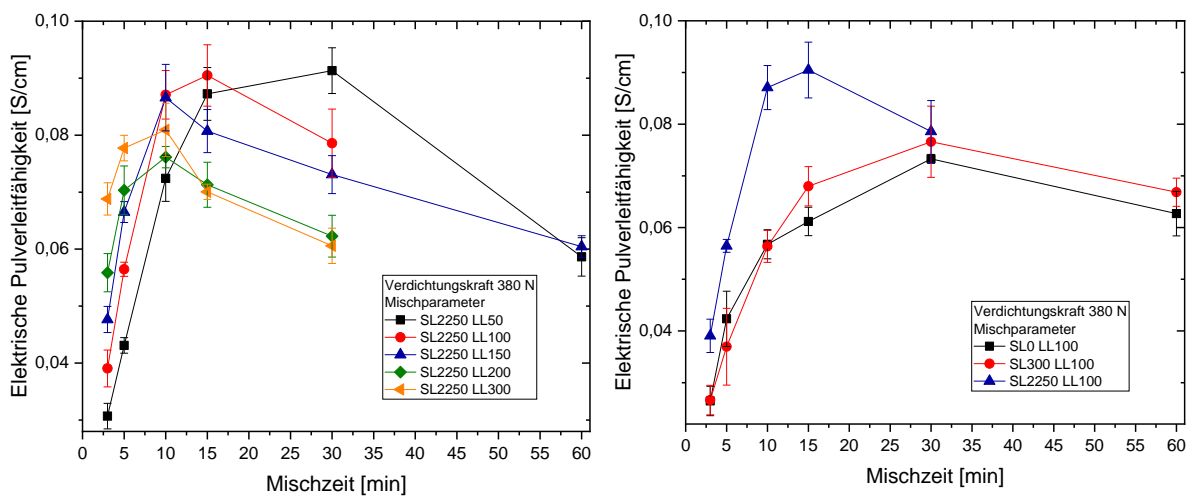


Abbildung 37: Elektrische Pulverleitfähigkeit bei 380 N in Abhängigkeit der Granulationszeit für verschiedene Mischwerkdrhzahlen links und verschiedene Messerkopfdrehzahlen rechts

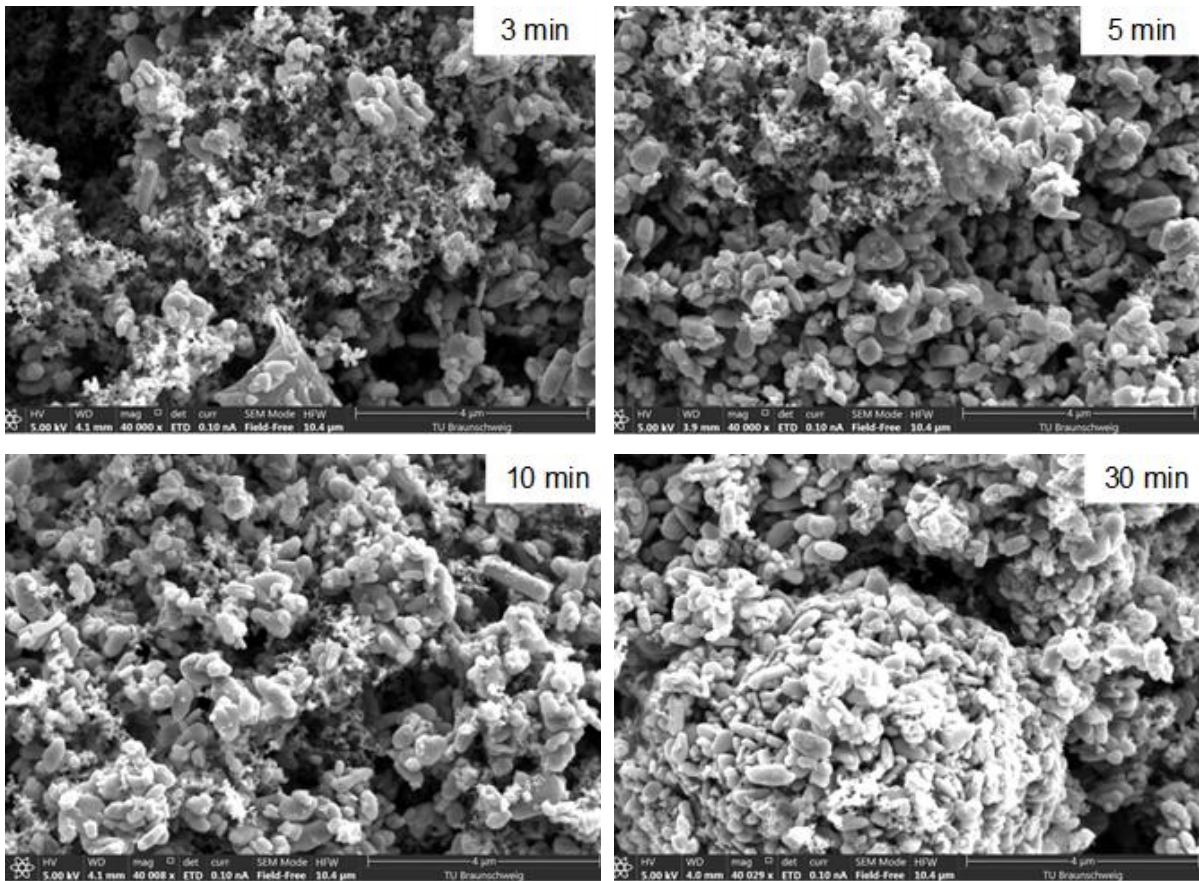


Abbildung 38: Elektrodenkomposit nach verschiedenen Mischzeiten bei SL 2250 rpm und LL 100 rpm

Als Alternative zur Schmelzgranulation mittels des Pflugschmischers von Lödige wurde ein Mischgranulationsprozess mittels eines Intensivmischers von Eirich untersucht. Der Einfluss sowohl der Mischwerksdrehzahl als auch des Mischerfüllgrades in Abhängigkeit der Mischzeit auf die Verdichtbarkeit und die ausgebildeten Rußleitpfade wurden intensiv betrachtet. Der verwendete Leitruß wurde nach dem in AP 1 entwickelten Hochintensivmischverfahren vorbehandelt.

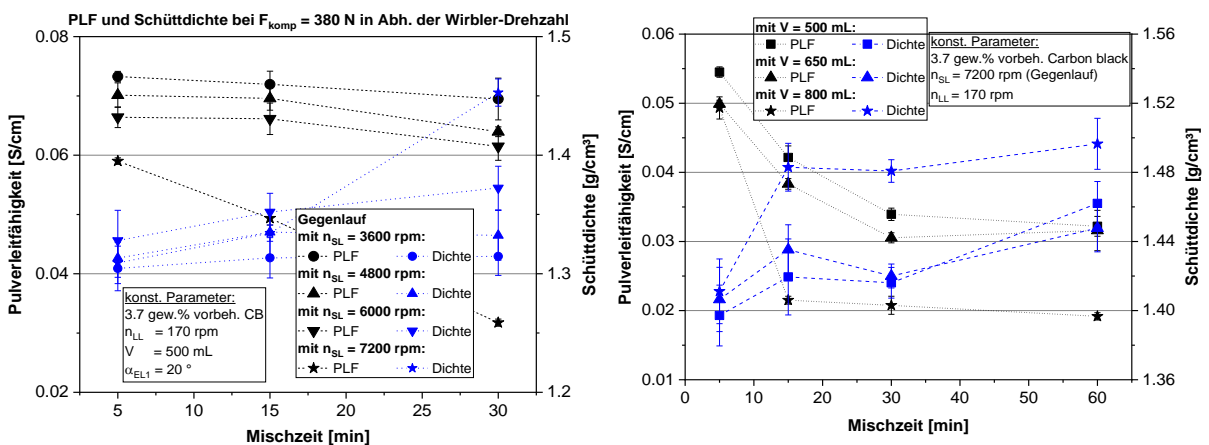


Abbildung 39: Verlauf der PLF und Schüttdichte nach der Mischzeit in Abh. der Wirblerdrehzahl der Eirich-Mischergranulation links und des Füllgrades der Eirich-Mischergranulation

Es zeigt sich, dass mit steigender Wirbler-Drehzahl die Pulverleitfähigkeit abnimmt und die Dichte zunimmt. Daraus ist abzuleiten, dass es mit steigender mechanischer Beanspruchung zu einer zunehmenden Aufschmelzung des Bindemittels und somit zu einer Kompaktierung

des Materials kommt (PEO besetzt Hohlräume des Komposits). Gleichzeitig werden durch die Ausbildung des Bindernetzwerks und die Veränderung der Mikrostruktur des Leitrußes die Elektronenpfade über die Leitruße behindert (verringerte Kontaktflächen zwischen Rußpartikeln und zwischen Leitruß- und LFP-Partikeln). Aufgrund dessen wird für die anschließende Mischergranulation zur Variation der Rußkonzentration eine Wirblerdrehzahl von 6000 min^{-1} verwendet, die einen geeigneten Kompromiss zwischen Leitfähigkeit und Schüttdichte aufzeigt. Mit steigendem Füllgrad wird die Mischintensität erhöht und folglich primär die Aufschmelzung und Ausbildung des Bindernetzwerks gefördert, sodass die Polymerpartikel das Hohlraumvolumen des Haufwerks besetzen und somit die Ausbildung eines durchgehenden Leitrußnetzwerks zunehmend blockieren. Im weiteren Verlauf wird daher ein Füllvolumen von 500 mL verwendet. Beim dem im Folgenden beschriebenen Vergleich des Pflugscharmischers mit dem Intensivmischer wurde ebenfalls ein vorbehandelter Ruß eingesetzt.

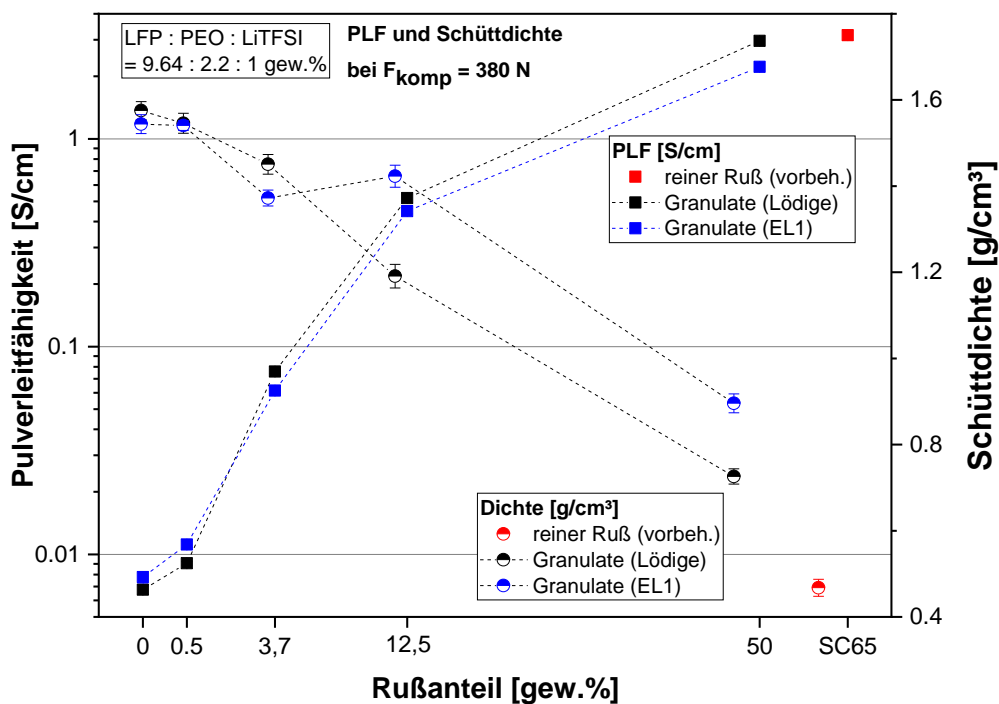


Abbildung 40: Vergleich der Pulverleitfähigkeit der Granulate über dem Rußanteil in Abhängigkeit des Granulationsprozesses.

Bei geringen Rußanteilen weisen die mittels Eirich Mischer hergestellten Granulate eine höhere elektrische Leitfähigkeit auf. Erst bei Rußanteilen $> 3,7 \text{ wt.-%}$ zeigt sich eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit für die mittels Lödige Mischer hergestellten Granulate. Dies kann auf ein Aufschmelzen des Polymers und die damit einhergehende Einlagerung der Rußpartikel und somit die Ausbildung einer blockierenden PEO-Schicht bei geringen Rußanteilen zurückgeführt werden. Erst bei höheren Rußanteilen führt der strukturierte Granulataufbau zu einer kompakten Verteilung der Leitrußpartikel und einem verbesserten Rußnetzwerk. Zudem weisen die durch Schmelzgranulation hergestellten Granulate eine verringerte Kompressionsdichte bei Rußanteilen $\geq 12,5 \text{ wt.-%}$ auf. Dieses Verhalten lässt auf einen zu geringen Anteil an Bindemittel schließen, sodass zwischen den Granulaten aufgelockerte Rußagglomerate vorliegen können. Im Eirich Mischer entstehen durch die hohe mechanische Beanspruchung sehr breit verteilte Rußpartikelgrößen, sodass sich durch die Anordnung der feinen Rußpartikel in den Hohlräumen der Grobgutfraktion eine höhere Packungsdichte ergibt. Da im weiteren

Verlauf geringe Rußanteile um 3,7 wt.-% verwendet werden und in diesem Bereich der Pflugscharmischer ein verbessertes Mischergebnis zeigt, wird dieser für folgende Untersuchungen eingesetzt.

Entwicklung eines Plastifizierungsverfahrens und Identifizierung eines geeigneten Prozessfensters zur Verarbeitung von Polymer-Leitsalz-Gemischen

Durch die Untersuchungen in PAT-AP1 wurde bereits der Zusammenhang der Knetparameter wie Drehzahl, Temperatur und Füllgrad auf den Polymerkettenabbau ermittelt. Der Kettenabbau ist für diese Parameter in Abbildung 41 dargestellt. Es zeigte sich für die

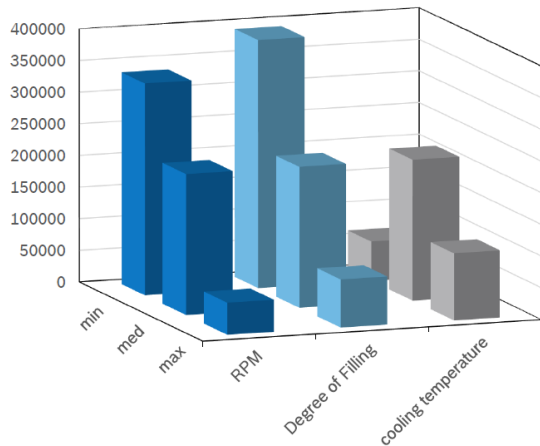


Abbildung 41: Molare Masse von PEO in Abhängigkeit der Knetdrehzahl, dem Füllgrad und der Prozessstemperatur

Verarbeitung von reinem PEO ein sehr begrenztes Prozessfenster. Bei einer maximalen Drehzahl von 100 rpm wird das PEO mit einem Ausgangsmolekulargewicht von $600.000 \text{ g mol}^{-1}$ bereits auf ein Molekulargewicht von ca. $35.000 \text{ g mol}^{-1}$ degradiert. Bei einer mittleren Drehzahl von 60 rpm hingegen wird ein Molekulargewicht von ca. $200.000 \text{ g mol}^{-1}$ erreicht. Wie in Abbildung 42 links dargestellt steigt jedoch mit dem Füllgrad der Energieeintrag. Eine mittlere Drehzahl von 60 rpm (min.=20 rpm, max.=100 rpm) und ein mittlerer Füllgrad von 70 % (min.=60 %, max.=80 %) stellt einen guten Kompromiss aus geringer mechanischer Degradation und möglichst hohem Energieeintrag dar. Ein Temperaturoptimum bezüglich mechanischer und thermischer Degradation liegt bei einer Produkttemperatur von $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$. In Abbildung 42 rechts ist der

Einfluss der Leitsalzkonzentration auf das Drehmoment dargestellt. Ein steigender LiTFSI-Anteil zeigt eine plastifizierende Wirkung, welches sich in einer Drehmomentabnahme widerspiegelt.

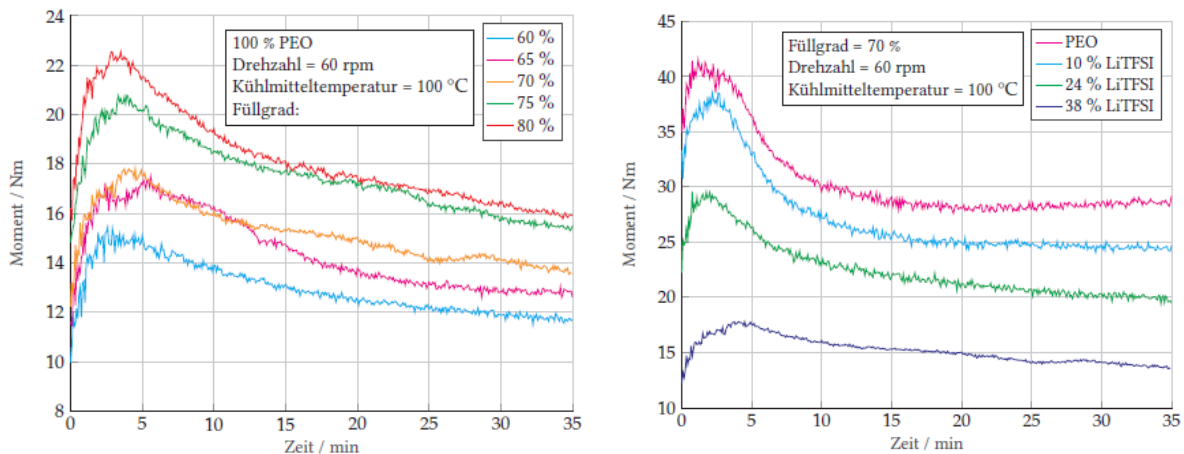


Abbildung 42: Drehmoment über der Knetzeit in Abhängigkeit des Füllgrades für reines PEO (links), Drehmoment über der Knetzeit in Abhängigkeit des Leitsalzgehaltes (rechts)

Grundsätzlich führen ein erhöhter Füllgrad und eine steigende Drehzahl zu einer Versteifung der Polymermatrix und können eine mechanische Degradation zur Folge haben. Eine Erhöhung der Temperatur oder des Leitsalzgehaltes hat eine plastifizierende Wirkung, kann aber

zu einer thermischen Degradation führen. Da durch die Projektpartner aus Münster ein optimales Leitsalz-Polymerverhältnis $n_{\text{PEO}}:n_{\text{Li}}$ von 1:14 (7,6 wt.-% LiTFSI) ermittelt wurde, wird dies im Folgenden verwendet. Zudem werden für weitere Versuche eine Drehzahl von 60 rpm, ein Füllgrad von 70 % und eine Temperatur von 100 °C konstant gehalten (Molekulargewicht ca. 200.000 g mol⁻¹ nach dem Knetprozess). Im weiteren Verlauf des Projektes wurde anhand des Knetprozesses der Einfluss der Beanspruchungsenergie durch die Variation der Knetzeit auf die ionische Leitfähigkeit und die Dichte des Festelektrolyten untersucht. Die Impedanzmessung wurde bei verschiedenen Auslagerungszeiten durchgeführt, um die Auswirkung einer temperaturbedingten Homogenisierung (s. PAT-AP11) zu beurteilen.

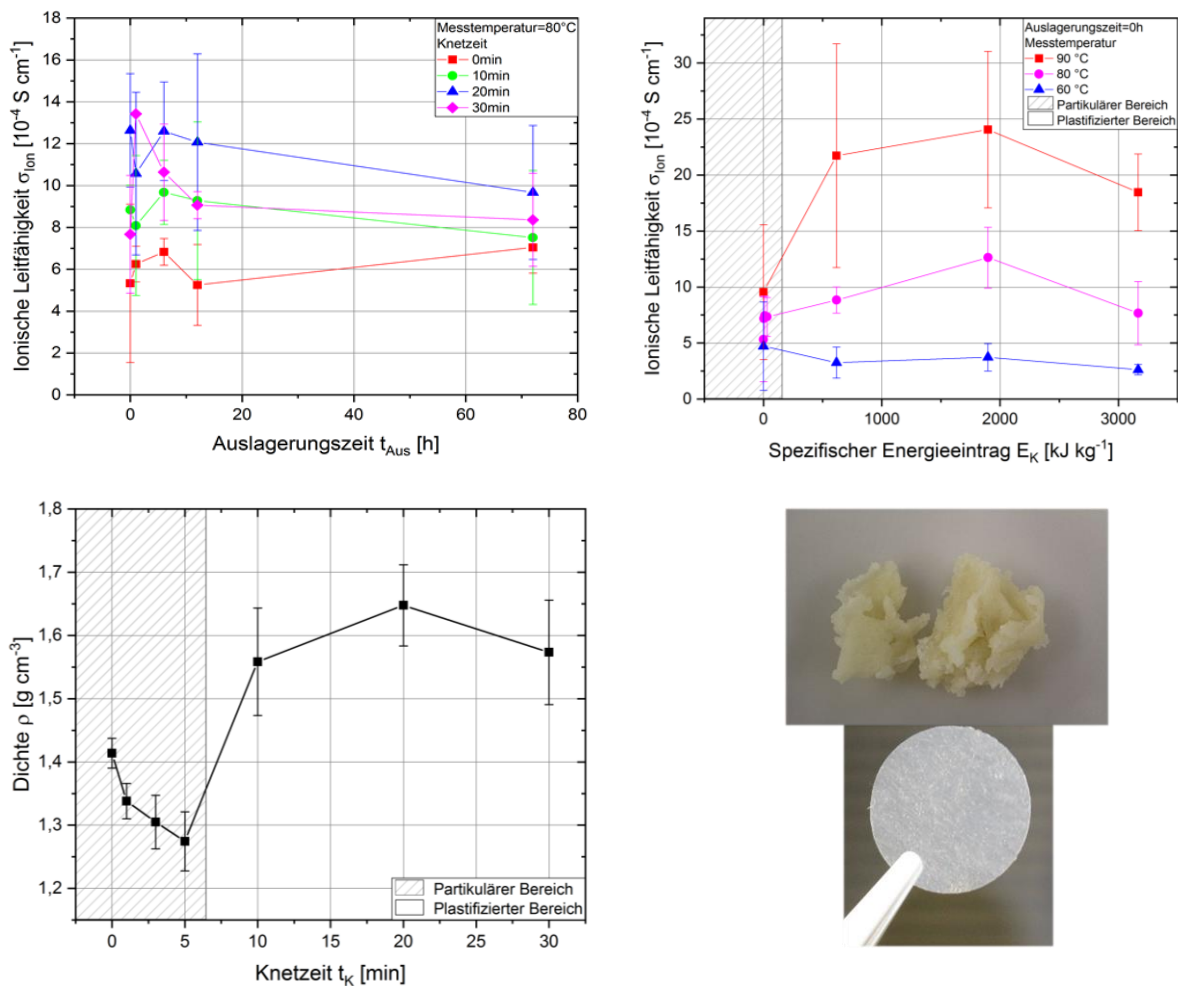


Abbildung 43: Auswirkung der Auslagerung auf die ionische Leitfähigkeit abhängig von der Knetzeit (links), Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von dem spez. Energieeintrag im Knetprozess bei verschiedenen Messtemperaturen (rechts), Abhängigkeit der Dichte von der Knetzeit (unten links), Bild eines PEO/LiTFSI Festelektrolyt Knet und Stanzlings (unten rechts)

Die höchste ionische Leitfähigkeit bei einer Messtemperatur von 80 °C mit $1,263 \cdot 10^{-3}$ S/cm wurde für eine Beanspruchungsenergie von 1898,07 kJ/kg und einer Mischzeit von 20 min erreicht. Diese Probe weist gleichzeitig die höchste Dichte mit 1,65 g/cm³ auf, daher sollte eine möglichst geringe Restporosität angestrebt werden, um eine hohe ionische Leitfähigkeit zu erreichen. Bei einer Knetzeit von 0 min zeigt sich eine verbesserte Leitfähigkeit durch eine Temperaturbehandlung bei 80 °C. Bei allen weiteren Festelektrolytmischungen führte eine Auslagerung zu keiner Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit, da das Leitsalz durch den Knetprozess bereits homogen im Polymer gelöst wurde. Es zeigt sich also, dass keine temperaturbedingte Homogenisierung erforderlich ist, womit eine Prozesszeitersparnis von 72 h erreicht

wird. Die ionische Leitfähigkeit des mittels lösemittelfreiem Knetprozess prozessierten Festelektrolyt liegen im Bereich der ionischen Leitfähigkeit von Festelektrolyten aus lösemittelbasierten Herstellungsverfahren, wie beispielsweise von Teran et al. publiziert [2].

Untersuchung einer kontinuierlichen lösemittelfreien Plastifizierung mittels Extrusion

Für den Extrusionsprozess wurden zwei Werkzeuge (Schneckenkonfigurationen S3 und S4 s. Abbildung 45) entwickelt, die sehr milde Plastifizierungsbedingungen und somit eine gute Dispergierung aber gleichzeitig schonende Verarbeitung der Komponenten gewährleisten.

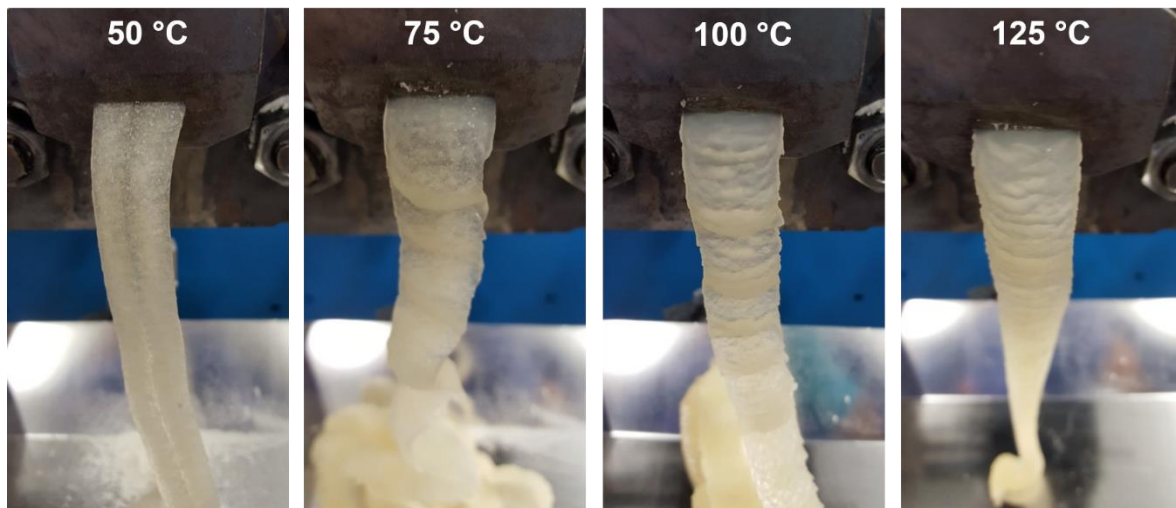


Abbildung 44: Extrusion von PEO/LiTFSI Mischungen bei verschiedenen Temperaturen

Nach der tiefgehenden Untersuchung sind Prozesstemperaturen zwischen 100 °C und 125 °C empfehlenswert mit einer Schneckenkonfiguration, die nur an einer Stelle intensive, mechanische Beanspruchungsintensitäten gewährleistet und ansonsten nur mischt bzw. homogenisiert (S3 und S4). Bei niedrigeren Beanspruchungsintensitäten (zum Beispiel S1 und S2) ist die Homogenisierungswirkung zu gering, bei höheren Beanspruchungsintensitäten kommt es zu einer Materialzersetzung (nicht dargestellt). Durch die zusätzliche Nutzung einer Düse kann weiterhin noch mehr Mischenergie in die extrudierten Massen eingebracht werden, was zu einer weiteren Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit führt (vgl. Abbildung 45 rechts).

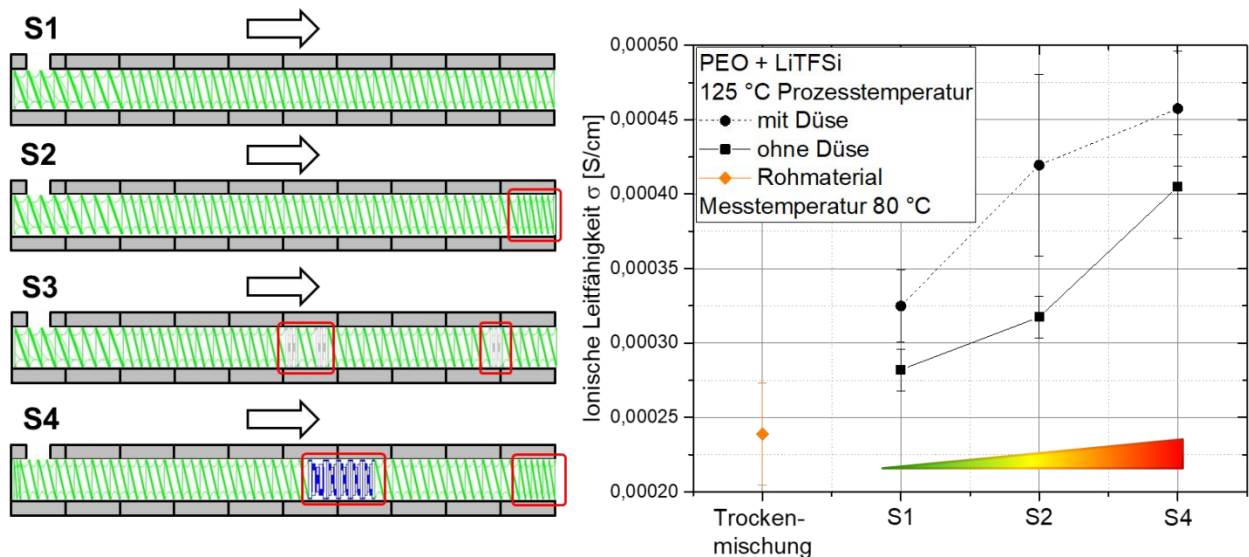


Abbildung 45: In FesKaBat entwickelte Schneckenkonfigurationen und Auswirkungen auf die ionische Leitfähigkeit

Als Alternative zu einem Extrusionsprozess wurde ein Trockenmischprozess untersucht (Abbildung 46 links). Durch eine Mindestmischzeit (ca. 8 Minuten) lässt sich eine homogene und stationär verlaufende ionische Leitfähigkeit erreichen. Jedoch sind die ionischen Leitfähigkeiten mit max. 3×10^{-4} S/cm signifikant geringer als bei plastifizierenden Verfahren (ca. 5×10^{-4} S/cm). Letzteres kann auch durch einen im Projekt FesKaBat beschafften Kneiter gezeigt werden, in dem auch der Einfluss zu hoher Beanspruchungsintensitäten durch einen zu hoch gewählten Füllgrad simuliert werden können (Abbildung 46 rechts). Zu hohe Beanspruchungsintensitäten führen zu einer Degradation der Materialien und somit zu einer Verringerung der ionischen Leitfähigkeit. Es ist demnach zu empfehlen, die Homogenisierung der Materialien immer kurz vor der Zersetzung der Materialien durchzuführen. So können sehr gute Transporteigenschaften bei gleichzeitig hohen mechanischen Festigkeiten durch nicht abgebaute Polymerketten erreicht werden.

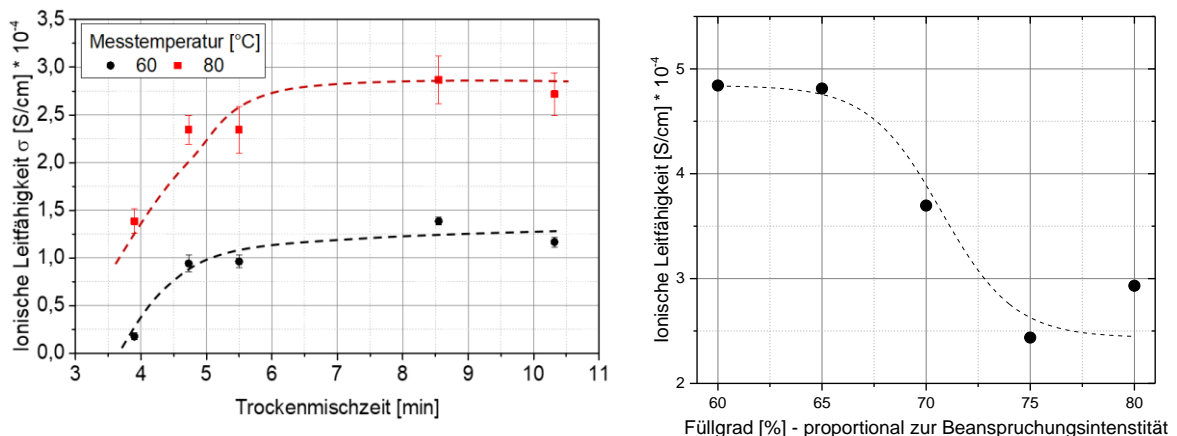


Abbildung 46: (links) Einfluss der Trockenmischzeit auf die ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten, (rechts) Degradation des Festelektrolyten durch zu hohe mechanische Beanspruchungsintensitäten während eines Knetprozesses

Die Schnecke 4 mit der besten Dispergierwirkung wurde ebenfalls zur Produktion von Kathoden verwendet. Das eingesetzte Temperaturprofil ist in folgender Abbildung dargestellt.

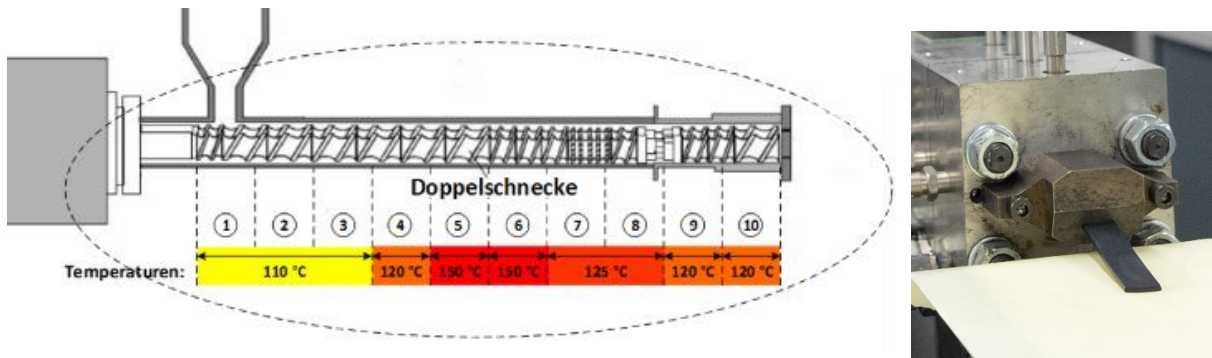


Abbildung 47: Temperaturprofil für den Extrusionsprozess von Kathoden (links), Kathodenextrudat am Ausgang der Düse (rechts)

Bei einer Drehzahl von 150 rpm und einem Massenstrom von 0,5 kg/h wurden Granulate aus dem Lödige Pflugscharmischer zu einem dichten Compound mittels kontinuierlicher Extrusion weiterverarbeitet. Im ersten Teil dieses APs wurden Granulate mit verschiedener Mischzeit hergestellt. Die Auswirkung des Rußaufschlusses im Granulationsschritt auf die plastifizierten Extrudate ist in Abbildung 48 dargestellt.

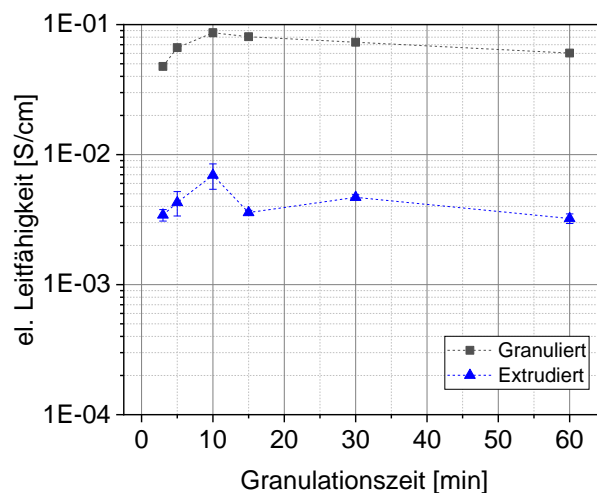


Abbildung 48: Einfluss der Granulationszeit auf die elektrische Leitfähigkeit von Granulaten und weiterverarbeiteten Extrudaten

Es zeigt sich durch den Extrusionsprozess eine Abnahme der el. Leitfähigkeit um eine Größenordnung von 10^{-1} S/cm auf ca. 10^{-2} S/cm. Dies ist auf das vollständige Aufschmelzen des Polymers zurückzuführen, welches Oberflächen vom Ruß belegt und damit den interpartikulären Kontaktwiderstand des Rußes erhöht. Der Rußaufschluss im Granulationsschritt wirkt sich auch auf die Eigenschaften des Extrudates aus. Es zeigt sich eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit sowohl des Granulats als auch des weiterverarbeiteten Extrudats bei 10 min Granulationszeit. Daher kann eine Mischzeit von 10 min bei einer Schnellläuferdrehzahl (SL) von 2500 rpm, einer Langsamläuferdrehzahl (LL) von 150 rpm und einer Temperatur von 90 °C beibehalten werden.

Innerhalb dieses Arbeitspaketes ist es gelungen Mischprozesse zu identifizieren, mit denen homogene Granulate produziert werden können. Darüber hinaus wurden ein Knetprozess und ein kontinuierlicher Extrusionsprozess als skalierbare lösemittelfreie Prozessroute entwickelt und evaluiert. Die Auswirkungen des Mischprozesses und der Plastifizierung in Abhängigkeit der Kompositzusammensetzung, sowie der Prozessparameter auf die resultierende Struktur

wurden untersucht. Sowohl elektrochemische Eigenschaften wie die ionische und elektrische Leitfähigkeit als auch mechanische Eigenschaften wie die Polymerdegradation wurden analysiert und Zusammenhänge hergeleitet.

PAT-AP6 Prozessstudien für die gezielte Einstellung der Kompositgranulatgröße

In diesem Arbeitspaket soll ein Zerkleinerungsschritt genutzt werden, um eine gezielte Einstellung der Kompositpartikelgröße zu erreichen. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Komposite sollen bestimmt werden.

Im folgenden Kapitel werden die mit vorbehandeltem Leitruß hergestellten Granulate bei einer Mischzeit von 30 min mit Granulaten aus unbehandeltem Leitadditiv verglichen (bei ansonsten gleichen Parametern und Rezepturen). Dazu werden die elektrischen Leitfähigkeiten der Granulate über der Verdichtungskraft in Abhängigkeit der Rußkonzentration analysiert, die in Abbildung 49 dargestellt sind.

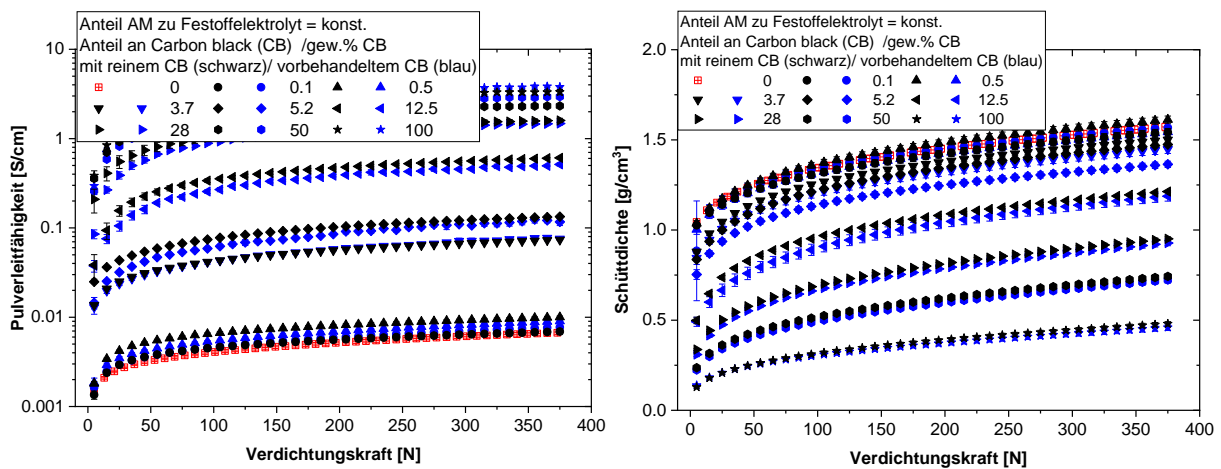


Abbildung 49: Pulverleitfähigkeit und Dichte der Komposit-Elektrodenmischung bestehend aus LFP, LiTFSI, PEO und SC65 in Abhängigkeit der Verdichtungskraft bei verschiedenen Leitrußkonzentrationen nach 30 min im Lödige-Mischer

Der Vergleich der Granulate zeigt, dass bei einem Rußanteil von bis zu 28 Gew.% eine tendenziell geringere PLF bei den Granulaten mit vorbehandeltem Leitadditiv zu beobachten ist, wobei der Unterschied zwischen den Versuchsreihen mit gleichem Rußanteil sehr gering ausfällt. Bei den Versuchsreihen mit 3,7 Gew.% CB ist eine minimal höhere Leitfähigkeit der Granulate mit vorbehandeltem SC65 zu erkennen. Ab einem Rußgehalt von 50 Gew.% zeigen die Granulate mit unbehandeltem Leitruß hingegen eine schlechtere PLF, vor allem im Bereich höherer Verdichtungen. Im Hinblick auf die Schüttdichte ist festzustellen, dass diese, wie bereits vorher diskutiert, mit steigendem Rußgehalt tendenziell abnimmt. Zudem ist diese bei den Granulaten mit vorbehandeltem Leitruß leicht verringert.

Die entwickelten Granulate wurden mittels Knetter, Extrusion und Kalandrierung in Elektrodenform ($< 100 \mu\text{m}$ Schichtdicke) gebracht. Die durch die Leitfähigkeitsaggregate gebildete Mikrostruktur (Abbildung 50 rechts) kann die elektrochemische Kapazität stark reduzieren (Abbildung 50 links). Dieses wird auf die mit steigendem Leitfähigkeitsadditiv sinkende Kontaktfläche zwischen Festelektrolyt und Aktivmaterial und dem dadurch erhöhten Übergangswiderstand der Lithium-Ionen zurückgeführt.

Bei geringen Rußanteilen kann vermutet werden, dass durch die Verkleinerung der Partikelgrößen des Leitrußes und der entsprechend geringeren Massen bzw. Gewichtskräfte diese während des Granulationsprozesses breiter in der Polymermatrix verteilt werden, sodass die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung eines Elektronenpfades geringer ist. Auf der anderen Seite

kann bei einer hohen Konzentration an Rußpartikeln die Polymermatrix kleinere Partikel besser aufnehmen und verteilen, sodass auch kleinere Hohlräume innerhalb der Granulat Körner besetzt werden können. Entsprechend ergibt sich eine höhere massenspezifische Aufnahme der Rußpartikel durch den Binder und die einzelnen Rußpartikel können vermehrt Kontaktstellen untereinander ausbilden. Folglich wird auch der Elektronentransport innerhalb der Granulat Körner verbessert. Die leicht verringerte Schüttdichte der Granulate mit vorbehandeltem Ruß basiert ebenfalls auf der Änderung der Partikelgrößen und der daraus resultierenden Auflockerung der Rußstrukturen.

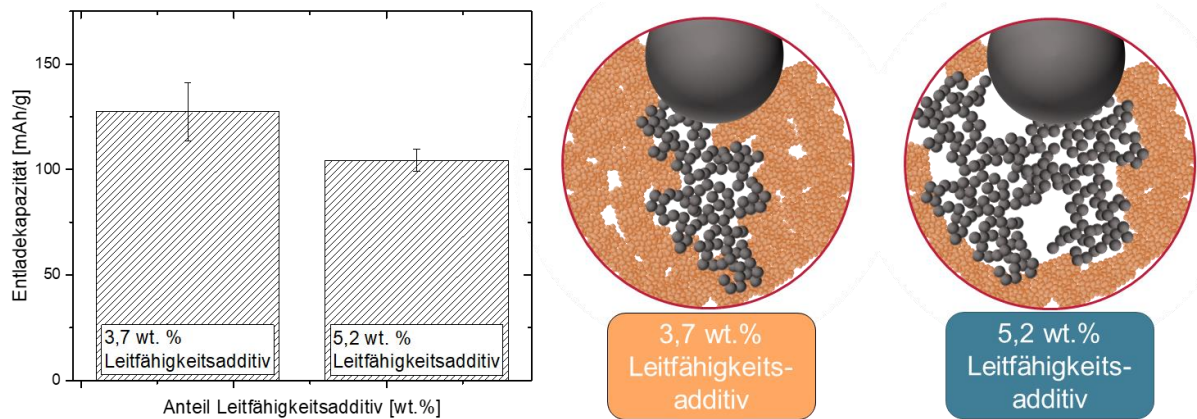


Abbildung 50: (links) Entladekapazität der entwickelten Zellen bei 3,7 und 5,2 wt.% Leitfähigkeitsadditiv, (rechts) Ionische Kontaktierung innerhalb der Elektrode auf Grund verschiedener Leitfähigkeitsadditivanteile

Die bereits in PAT-AP1 gezeigten neu entwickelten Elektronen-/Ionenleiter-Hybridmaterialien lassen sich hingegen zu deutlich höheren Elektrodendichten verarbeiten und erreichen somit homogenere Grenzflächen zwischen Aktivmaterial und Festelektrolyt. In weiteren elektrochemischen Messungen (siehe PAT-AP11) zeichnet sich eine höhere Stromfestigkeit bei den Elektroden mit dem neu entwickelten Material ab.

Darüber hinaus wurde die PEO-Partikelgröße mittels Luftstrahlsiebung gezielt in Fraktionen kleiner 20 µm, von 20 – 50 µm und von 50 – 100 µm eingeteilt. Der Einfluss der Ionenleiter-Partikelgröße auf die resultierende Granulatpartikelgröße ist in folgender Abbildung aufgeführt. Die Ausgangspartikelgröße der PEO-Siebschnitte, sowie die resultierende Granulatpartikelgröße ist für eine mittlere PEO-Partikelgröße dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die Granulatpartikelgröße als auch die Verteilungsbreite durch die PEO Ausgangspartikelgröße stark beeinflusst werden kann. Der Anteil der kleinen und großen Granulatpartikelfraktion konnte verringert und somit ein homogeneres Produkt erzeugt werden.

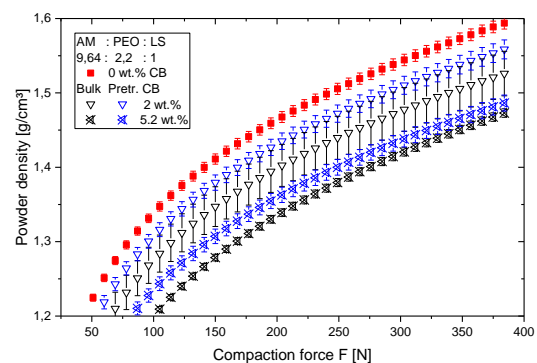


Abbildung 51: Verdichtbarkeit der Kathoden in Abhängigkeit der Materialvorbehandlung und Kompaktierungskraft

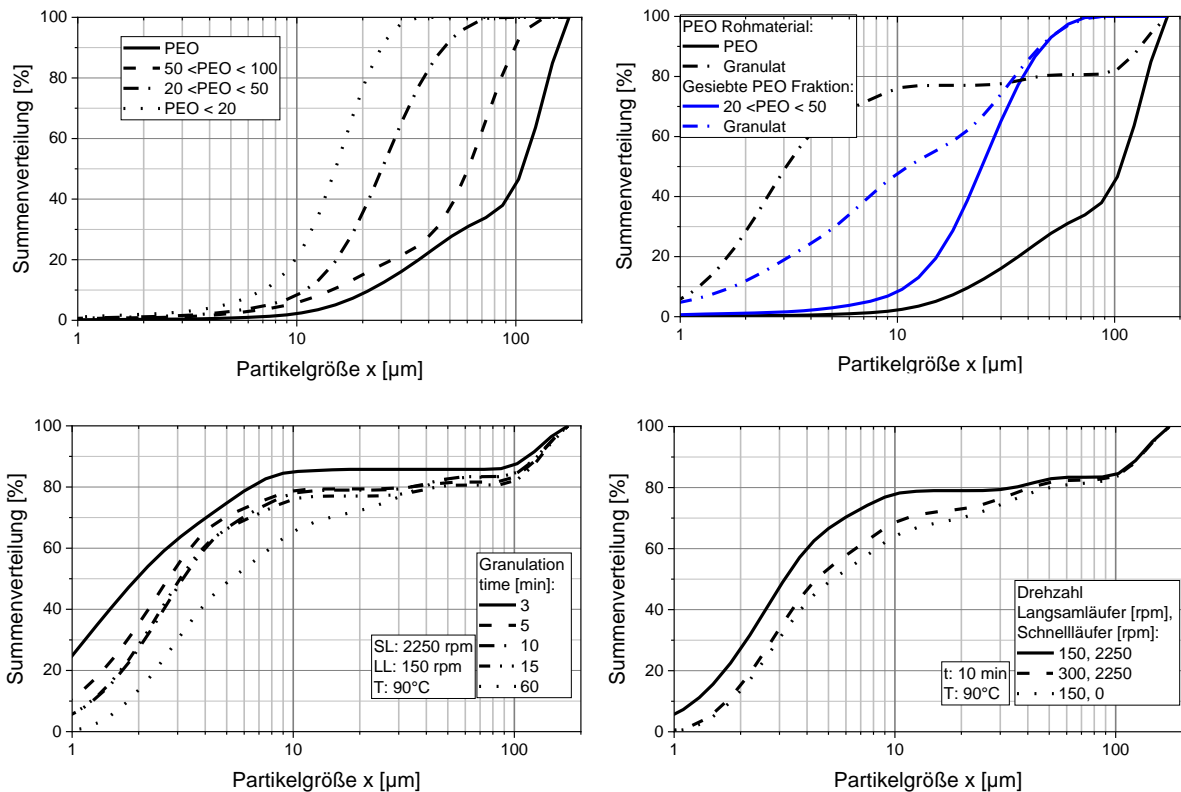


Abbildung 52: Summenverteilung der Partikelgröße der PEO-Ausgangsmischung und verschiedener Siebschnitte (oben links), Summenverteilung des Granulats in Abhängigkeit von der PEO-Ausgangspartikelgröße (oben rechts), Partikelgröße in Abhängigkeit von der Granulationszeit (unten links), Partikelgröße in Abhängigkeit von der Granulationsdrehzahl (unten rechts)

Darüber hinaus ist aber auch eine Einstellung der Granulatgröße über die Granulationszeit möglich, da mit steigender Granulationsdauer die Granulatgröße hin zu größeren Granulaten verschoben wird. Zudem können durch eine erhöhte Mischwerksdrehzahl ein Anstieg der Granulatgröße erzielt werden, oder durch eine Verringerung der Messerkopfdrehzahl. Die Verwendung des Messerkopfes führt zu sphärischeren Granulaten, wie in den REM Aufnahmen zu sehen ist.

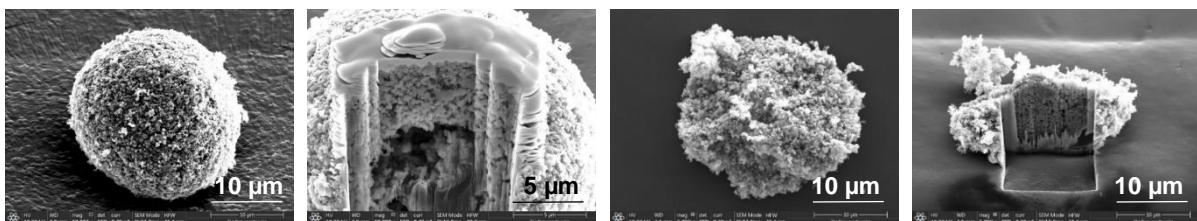


Abbildung 53: REM-Aufnahme und FIB-Schnitt eines Granulates aus gesiebtem 20 μm < PEO < 50 μm (links), REM-Aufnahme und FIB-Schnitt eines Granulates welches ohne Verwendung des Messerkopfes hergestellt wurde (rechts)

Nach Abschluss dieses Arbeitspaketes ist es möglich, die Granulatpartikelform, -größe und Dichte durch den Granulationsprozess oder vorgeschaltete Zerkleinerung der Ausgangsmaterialien zu beeinflussen. Durch einen vorgeschalteten Siebprozess des Polymers konnte eine engere Granulatpartikelgrößenverteilung erreicht und ein direkter Zusammenhang der eingesetzten Polymerpartikelgröße auf die Granulatpartikelgröße identifiziert werden. Zudem

konnte durch einen vorgeschalteten Rußaufschluss in einem Hochintensivmischprozess die Verdichtbarkeit der Granulate und die Partikelgröße des Rußes beeinflusst werden.

PAT-AP7 Prozessstudien für Elektrodenherstellungsprozesse

Dieses Arbeitspaket dient der intensiven und detaillierten Untersuchung des trockenen Kalandrierprozesses in Hinblick auf die Verarbeitung der in PAT-AP5 und PAT-AP6 hergestellten Granulatvarianten. Ziel ist der Aufbau eines Prozessverständnisses für die Verarbeitung von Feststoffelektrolytkompositpartikeln zu Separatoren und darauf aufbauend zu Elektroden mittels eines lösemittelfreien Kalandrierprozesses.

Untersuchung des Separatorverdichtungsverhaltens

Für den Kalandrierprozess wurde der Einfluss der Walzengeschwindigkeit und der Spalthöhe auf die Dichte des Separators untersucht. Die Geschwindigkeit zeigt keinen signifikanten Einfluss, wohingegen die Spalthöhe die Dichte maßgeblich beeinflusst. In Richtung geringerer Spalthöhen steigt sowohl die Dichte als auch die Standardabweichung, da stärkere Kräfte auf den Kalanderspalt wirken. Die ionische Leitfähigkeit sinkt mit steigendem Kalandriergrad, also einer geringeren Zielschichtdicke. Es zeigt sich ein Optimum für das Verhältnis von Schichtdicke zu ionischer Leitfähigkeit bei einer Separatordicke von 80 μm . Die mit erhöhtem Kalandriergrad steigenden Scherkräfte wirken sich daher negativ auf die Kettenbeweglichkeit und damit die Transporteigenschaften des Polymers aus. Bei einem zu geringen Kalandriergrad wirkt sich die verringerte Verdichtung negativ auf die ionische Leitfähigkeit aus, sodass das Verhältnis aus Schichtdicke zu Leitfähigkeit steigt. Gemeinsam mit dem Kalenderhersteller Saueressig wurde zur Verarbeitung des Separator- und Kathodenmaterials eine Antihafbeschichtung aus Silikon für die Kalenderwalzen entwickelt. Zudem wurde auf Basis der systematischen Charakterisierung ein Lastenheft für den Laborkalender und die Laminiereinheit in Zusammenarbeit mit der Firma Saueressig erarbeitet.

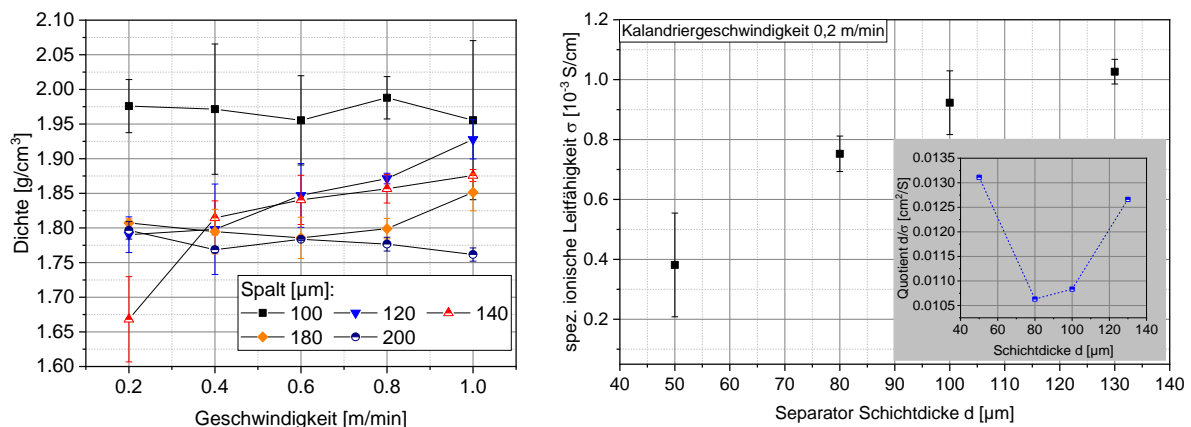


Abbildung 54: Dichte über der Walzengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Walzenspalthöhe (links), ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zielschichtdicke, sowie der Quotient aus Schichtdicke und Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Kalandrier-Schichtdicke (rechts)

Die Prozesskette zur Herstellung von PEO-Separatoren wurde zudem auf die Verarbeitung eines PEO-basierten Blockcopolymers übertragen. Die erhöhte mechanische Stabilität dieses Polymers lässt geringere Separatorschichtdicken zu, welches zu einem geringeren Widerstand der Zelle führt.

Untersuchung des Kathodenverdichtungsverhaltens

Der Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten, zum einen die spezifische Pulverleitfähigkeit der Granulate und zum anderen die spezifische Leitfähigkeit der mittels Extrusion und Kalandrierung weiterverarbeiteten Kathoden, ist in Abbildung 55 dargestellt.

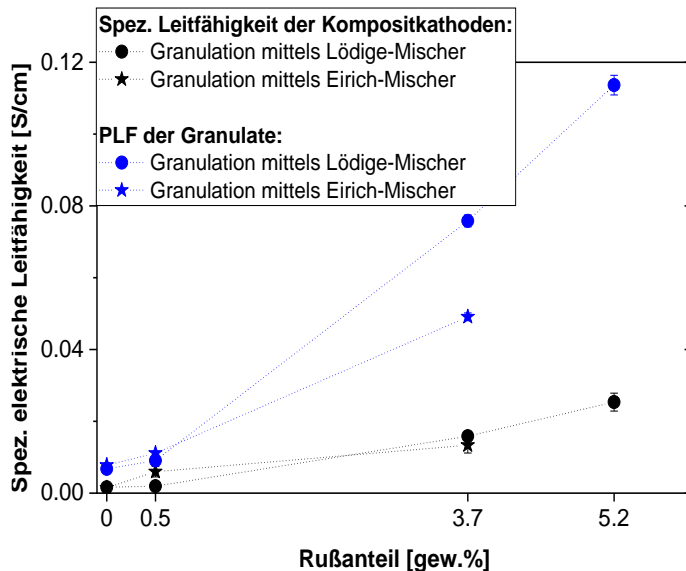


Abbildung 55: Elektrische Leitfähigkeit der Granulate als auch der Elektroden in Abhängigkeit des Mischprozesses für verschiedene Rußanteile

Anhand der Ergebnisse kann eine deutlich höhere Leitfähigkeit für die Granulate ermittelt werden. Die Abnahme der Leitfähigkeit durch den Extrusions- und Kalandrierprozess kann auf das erneute Aufschmelzen mit einer einhergehenden strukturellen Umordnung bei einer gleichzeitig abnehmenden Kettenlänge durch die Scherbeanspruchung im Prozess zurückgeführt werden.

Durch die Drehung des Walzenstuhls um 90° war es möglich, die Granulate direkt in den Kalanderspalt zuzuführen. Um das Material im Kalanderspalt zu kneten, wurden die Kalandrierwalzen auf 130 °C aufgeheizt und durch Einstellung einer Friktion von 20 % konnte das Elektrodenmaterial auf einer Walze geführt werden. Die Elektrode wurde anschließend auf einen Aluminiumstromableiter laminiert. Im Vergleich zu einer zuvor im Extrusionsprozess plastifizierten Elektrode zeigt sich eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von $7,1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ auf $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$. Die Kompositgranulate weisen eine Core-Shell-Struktur auf, die im Knetprozess aufgebrochen werden muss, damit sich ionische und elektrische Leitpfade um die Aktivmaterialpartikel ausbilden können. Es zeigt sich, dass die verringerte Intensität des Knetens im Kalanderspalt zu einem besser ausgebildeten Rußleitnetzwerk führt. Simulationsuntersuchungen vom Projektpartner INES zeigen jedoch auch, dass das geringere Plastifizieren im Vergleich zum Extrusionsprozess zu einer geringen ionischen Leitfähigkeit der Kathode und somit zu Transportlimitierungseffekten führt. Daher wurden die in PAT-AP5 verschieden hergestellten Granulate mittels Direktkalandrierung und Extrusion weiterverarbeitet. Ein Vergleich der ionischen und elektrischen Leitfähigkeit ist in folgender Abbildung aufgeführt.

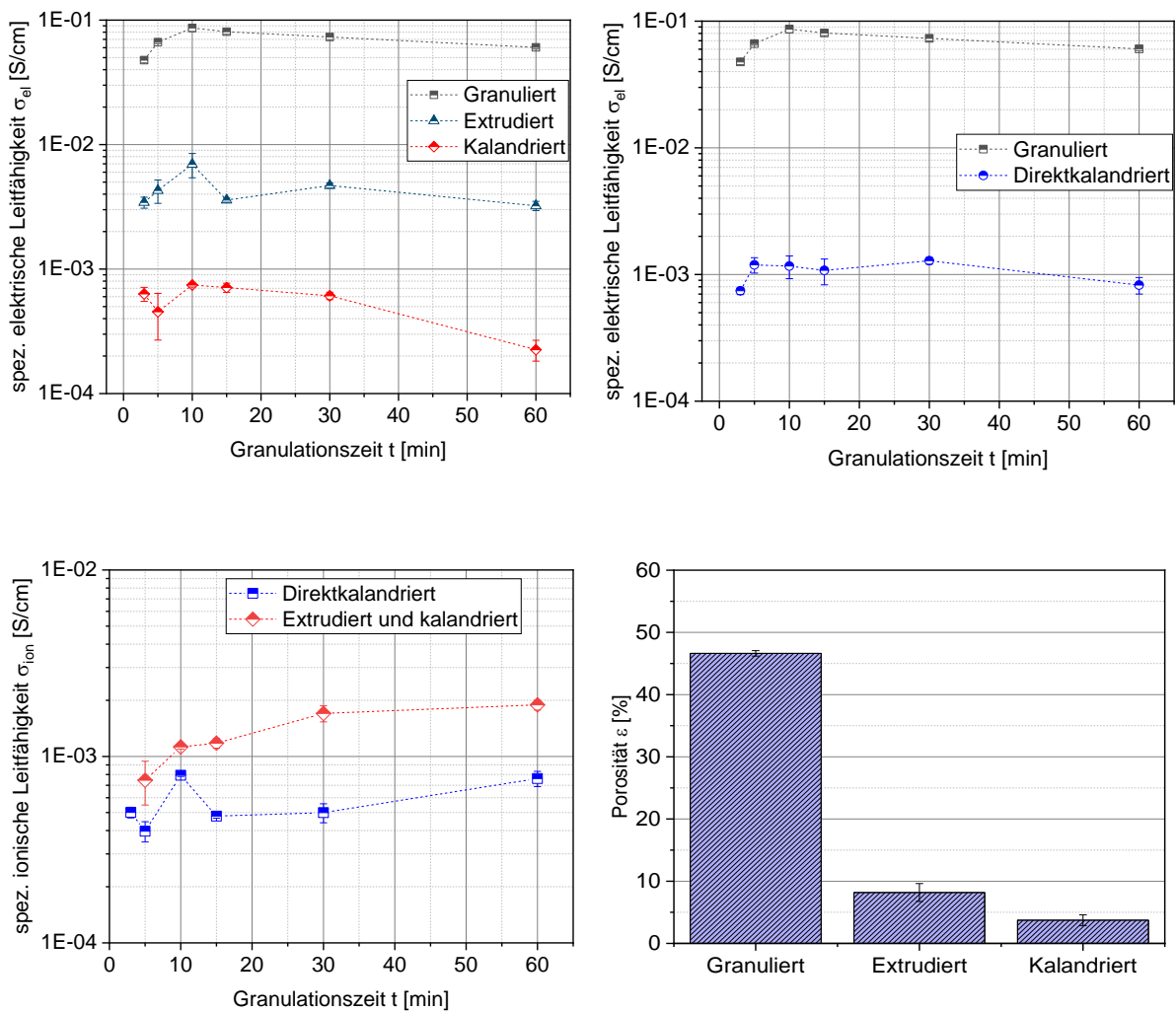


Abbildung 56: Elektrische Leitfähigkeit von Granulaten, Extrudaten und kalandrierten Elektroden in Abhängigkeit der Granulationszeit (oben links), elektrische Leitfähigkeit von Granulaten und direktkalandrierten Elektroden in Abhängigkeit der Granulationszeit (oben rechts), ionische Leitfähigkeit von direktkalandrierten und extrudiert-kalandrierten Elektroden in Abhängigkeit der Granulationszeit (unten links), Porosität in Abhängigkeit der Prozessstufe (unten rechts)

Der Einfluss des Rußaufschlusses im Granulationsprozess ist, wie in PAT-AP5 erläutert, anhand der Änderung der elektrischen Pulverleitfähigkeit über der Granulationszeit zu sehen. Um zu untersuchen, ob die Strukturänderungen während des Extrusionsschrittes so stark sind, dass die Granulationszeit keinen Einfluss mehr zeigt, wurden die verschiedenen Granulate weiterverarbeitet. Die elektrische Leitfähigkeit der Extrudate zeigt ebenfalls eine erhöhte Leitfähigkeit, wenn die verarbeiteten Granulate eine Mischzeit von 10 min aufweisen. Der Rußaufschlussgrad, der innerhalb des Granulationsschrittes erreicht wird, ist somit auch für die Extrudatleitfähigkeit entscheidend. Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit durch die Plastifizierung im Extrusionsprozess um ca. eine Größenordnung, lässt sich durch das vollständige Aufschmelzen und Homogenisieren des Polymers erläutern. Freie Rußoberflächen werden durch das homogen verteilte Polymer belegt, welches zu einer Abnahme der Porosität führt. Durch das Kalandrieren auf Zielschichtdicke wird eine weitere Verdichtung der Elektrode auf ca. 4 % Restporosität erreicht, welches ebenfalls zu einer weiteren Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit führen kann. Während des Kalandrierens werden aber auch starke Scherkräfte auf das Material ausgeübt, wodurch es zu Degradation des Polymers kommen kann. Da der Ruß

in das Polymer eingebettet ist, könnte eine zu starke Belastung des Polymers zu einer Dekontaktierung der Rußpfade führen. Die Direktkalandrierung führt zu einer inhomogeneren Festelektrolytverteilung und damit zu einer geringeren Rußbelegung mit Polymer, siehe Abbildung 57.

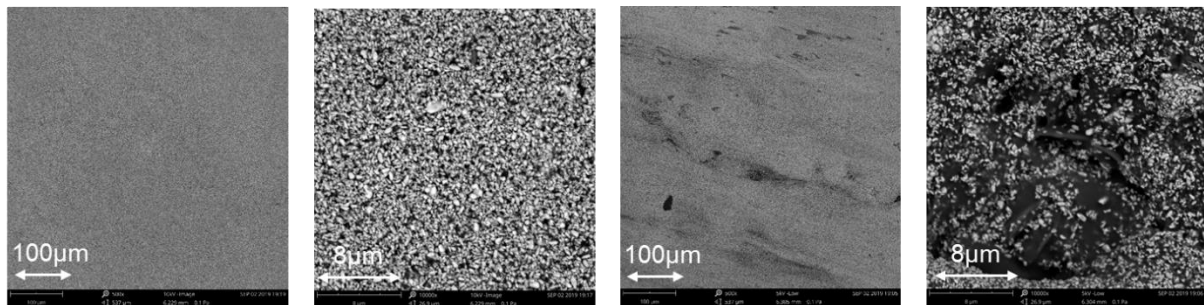


Abbildung 57: REM-Aufnahmen einer extrudierten und kalandrierten Elektrode in zwei Vergrößerungen (links), REM-Aufnahmen von einer direktkalandrierten Elektrode in zwei Vergrößerungen (rechts)

Ein weiterer Unterschied besteht in der Eingangsdicke und damit dem nötigen Kalandriergrad bzw. den auftretenden Scherkräften. Das Extrudat hat eine Eingangsdicke von 3 mm, wodurch in diesem Prozess eine stärkere Scherung im Vergleich zu den Mikrometer großen Granulaten erwartet wird. Die gemessene molare Masse einer direktkalandrierten Elektrode beträgt ~56 kg/mol, wohingegen eine extrudierte und kalandrierte Elektrode eine molare Masse von ~46 kg/mol aufweist. Die Direktkalandrierung wirkt sich zwar positiv auf die elektrische Leitfähigkeit, jedoch negativ auf die ionische Leitfähigkeit aus. Es zeigt sich, dass eine Mischzeit von 10 min ausreichend ist, jedoch für die direktkalandrierten Elektroden nur eine ionische Leitfähigkeit von $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ im Vergleich zu 10^{-3} Scm^{-1} erreicht wird. Ein C-Ratentest zeigt, dass der Ionentransport in der Elektrode limitierend wirkt und daher eine möglichst homogene Verteilung des Ionenleiters essentiell ist. Es wird daher weiter die Referenzprozesskette mit einer Granulationszeit von 10 min empfohlen. Um das eingesetzte Rußadditiv auch nach der Kalandrierung vollständig an das Aktivmaterial anzubinden und eine Dekontaktierung durch diesen Prozessschritt zu minimieren, wurde die Walzentemperatur variiert. Zudem wurde in PAT-AP15 die Extruderdüsengeometrie variiert, um mit einer geringeren Extrudatdicke die Scherung im Kalandrierprozess zu verringern. Um die Auswirkungen des Kalandrierprozesses auf die Elektrode besser zu verstehen, wurde eine Variation der Prozesstemperatur während des Kalandrierens und Laminierens durchgeführt. Die Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit, sowie für den Laminationsprozess der Einfluss der Walzentemperatur auf die resultierende Haftfestigkeit sind in Abbildung 58 aufgeführt.

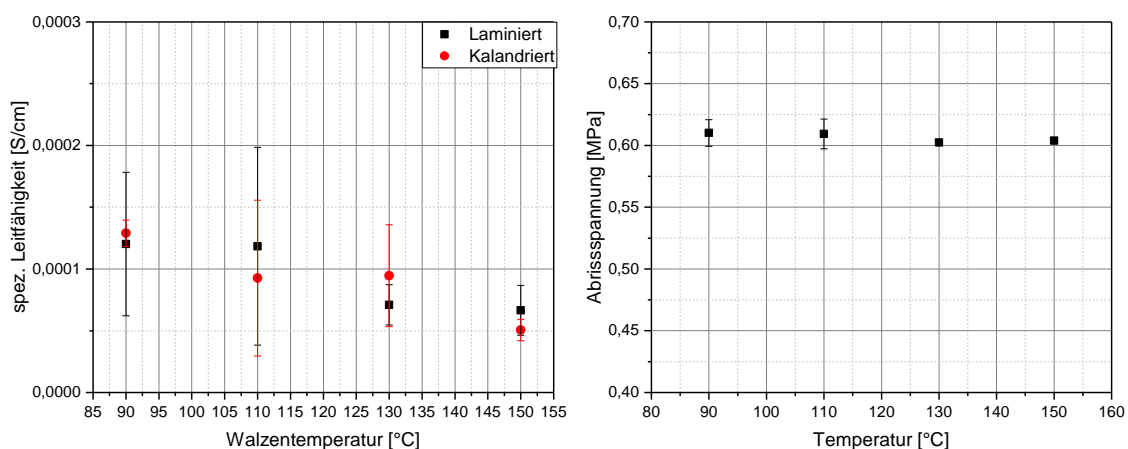


Abbildung 58: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Haftfestigkeit von der Laminationstemperatur

Mit erhöhter Temperatur ist PEO also Thermoplast leichter verformbar. Daher sollte die mechanische Degradation von PEO und die damit einhergehende mögliche Dekontaktierung von Rußketten verringert sein. Für eine Walzentemperatur von 90 °C liegt die elektrische Leitfähigkeit bei $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$. Mit steigender Temperatur sinkt die Leitfähigkeit auf $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ ab. Es konnte also kein klarer Zusammenhang auf Basis dieser Ergebnisse erarbeitet werden. Folglich wurde in einem weiterführenden Arbeitspaket PAT-AP16 der Einfluss der PEO-Kettenlänge auf die Kalandrierkraft sowie die Degradation und resultierende Leitfähigkeit untersucht. Der Laminationsprozess bewirkt keine signifikante Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zur reinen Kathode. Die Laminationstemperatur zeigt zudem keinen Einfluss auf die Haftfestigkeit der Kathoden und liegt im Mittel zwischen 0,6 und 0,61 MPa.

Ein elektrochemischer Vergleich der Performance für die verschiedenen Elektroden ist in folgender Abbildung aufgezeigt. Die Pouchzellen mit verschiedenen Rußanteilen wurden vom

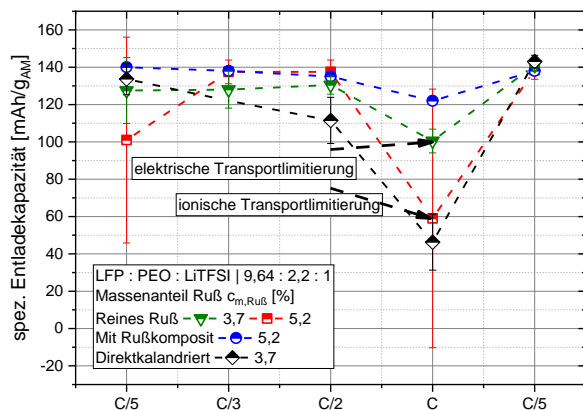


Abbildung 59: Elektrochemischer Ratentest an Pouchzellen mit direktkalandrierten Elektroden, Elektroden mit verschiedenem Rußanteil und Elektroden mit Rußkomposit

Projektpartner Bosch getestet. Der Ratentest zeigt einen Abfall der Leistungsfähigkeit bei Erhöhung des Rußanteils auf 5,2 Gew.-% und somit eine ionische Transportlimitierung. Ebenso zeigt sich diese Limitierung bei direktkalandrierten Elektroden, die eine geringere ionische Leitfähigkeit durch verringerte Homogenisierung aufweisen. Eine weitere Erhöhung der Leistungsfähigkeit lässt sich durch den Einsatz des entwickelten Rußkomposits erreichen bei erhöhtem Rußanteil von 5,2 wt.-%. Bei der Verwendung von reinem Ruß mit 3,7 wt.-% handelt es sich somit um eine elektrische Limitierung.

Innerhalb dieses APs ist es gelungen, lösemittelfrei Elektroden auf eine Restporosität von ca. 4 % zu verdichten. Zudem wurde ein Aufbau zur direkten Kalandrierung von Granulaten erarbeitet und die resultierende Elektrodenstruktur auf Restporosität und ausgebildete Leitpfade hin untersucht. Ein Vergleich zu der Referenzprozesskette zeigt eine verbesserte Strukturausbildung und damit verbundene erhöhte Ratenfähigkeit für extrudiert-kalandrierte Elektroden.

PAT-AP8 Verfahrenstechnische Anpassung der Misch-, Granulier- und Zerkleinerungsprozesse an das neue Materialsystem

In diesem Arbeitspaket soll zunächst die Prozessierbarkeit des weiterentwickelten Materialsystems überprüft werden, um eine geeignete Prozessroute zu identifizieren. Ziel ist es auch, für das neue Materialsystem eine Strategie zur Verarbeitung zu homogenen Kompositpartikeln mit für eine Weiterverarbeitung geeigneten mechanischen Eigenschaften zu entwickeln. Der polymere Elektrolyt für das Hochenergiematerialsystem wird im ersten Prozessschritt zerkleinert. Hierfür wird das vom Projektpartner WWU Münster empfohlene Polyethylencarbonat (PEC) sowie das Polypropylencarbonat (PPC) unter Flüssigstickstoff vorzerkleinert und einer Ultrazentrifugalmühle zugeführt. Diese wird mit Flüssigstickstoff betrieben, sodass die Polymere bei 8000 rpm durch Sprödbbruch auf eine Partikelgröße von circa 80 µm zerkleinert werden. Durch starke Anziehungskräfte der µm-großen Partikel lagert sich das PEC und PPC erneut zusammen. Es ist somit notwendig, Nanopartikel im Zerkleinerungsprozess zuzugeben, die sich auf der Partikeloberfläche anlagern und für eine Verringerung der Partikel-Partikel-Anziehungskräfte sorgen. Die Zugabe von Siliziumdioxid oder Leitruß führt zu einer Stabi-

lisierung der PEC und PPC Partikel. Die Polymere werden im Anschluss im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Wasserabgabe in $\mu\text{g}/\text{min}$ ist in Abbildung 60 für PEC über der Mess-temperatur aufgetragen. Bei einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ wird bereits das Oberflächenwasser abgegeben und ab $150\text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Wasserabgabe erneut an, was auf Desorption aus Mikroporen hindeutet; allerdings beginnt bei diesen Temperaturen auch bereits der Zersetzungsprozess von PEC. PEC wird daher bei einer Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Abhängigkeit der Restfeuchte in Abhängigkeit der Trocknungszeit ist in Abbildung 60 im rechten Diagramm aufgeführt. Die Restfeuchte sinkt zunächst stark ab und nähert sich einem Grenzwert von 130 ppm an. Nach 6 h ist die Restfeuchte bereits von 2900 ppm auf 190 ppm gesunken, sodass eine Trocknungszeit von 6 h für die weiteren Versuche festgelegt wird.

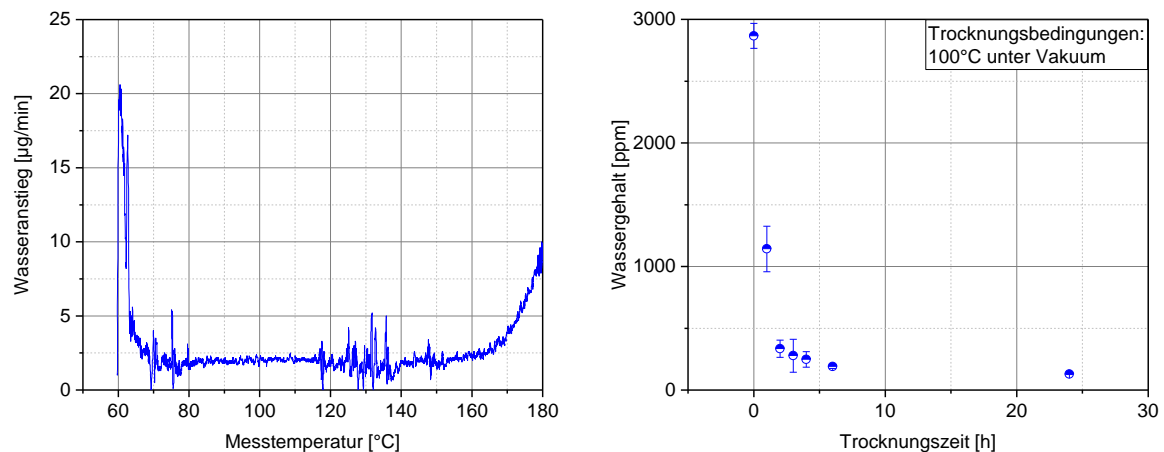


Abbildung 60: Wasserabgabe über der Trocknungstemperatur und Abhängigkeit der Restfeuchte von der Trocknungszeit bei einer Trocknungstemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Für PEC wurde zudem der Einfluss der Leitsalzkonzentration auf die ionische Leitfähigkeit untersucht. Hierfür wurden Elektrolytmischungen mittels Picoline-Hochintensivmischer hergestellt. Wie in Abbildung 61 dargestellt, wurde der Leitsalzanteil zwischen $0,07$ bzw. $0,1$ und $0,2\text{ mol}_{\text{Li}}/\text{mol}_{\text{O}}$ variiert.

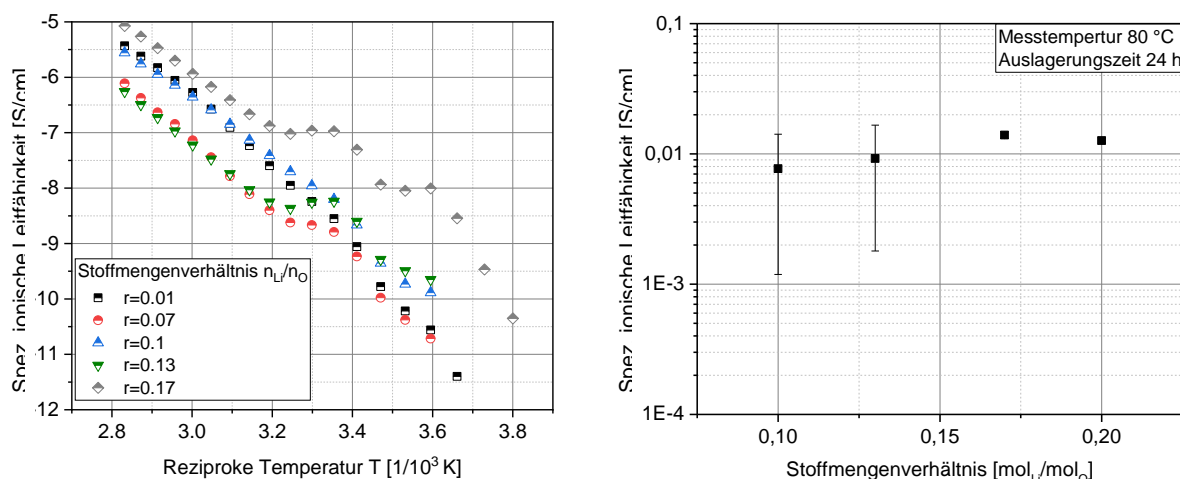


Abbildung 61: Ionische Leitfähigkeit von PEC in Abhängigkeit des Stoffmengenverhältnisses $n_{\text{Li}}/n_{\text{O}}$ sowie nach Auslagerung für 24 h bei $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Leitfähigkeit steigt mit erhöhter Temperatur sowie erhöhtem Leitsalzgehalt an. Bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ Messtemperatur wird eine ionische Leitfähigkeit von $8,4 \cdot 10^{-5}\text{ S}/\text{cm}$ für ein Stoffmengenverhältnis von $0,17\text{ mol}_{\text{Li}}/\text{mol}_{\text{O}}$ erreicht. Für den PEO/LiTFSI Elektrolyten wurden hingegen bereits bei einem Stoffmengenverhältnis von $0,07\text{ mol}_{\text{Li}}/\text{mol}_{\text{O}}$ deutlich höhere Leitfähigkeiten im Bereich

10^{-3} S/cm erreicht. Nach einer Auslagerung von 24 h bei 80 °C weist der PEC-Elektrolyt eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^{-2}$ S/cm auf.

Post-mortem-Analysen zeigten aber schließlich, dass der signifikante Anstieg der ionischen Leitfähigkeit auf die Zersetzung des Polyethylencarbonats zu Ethylencarbonat zurückzuführen

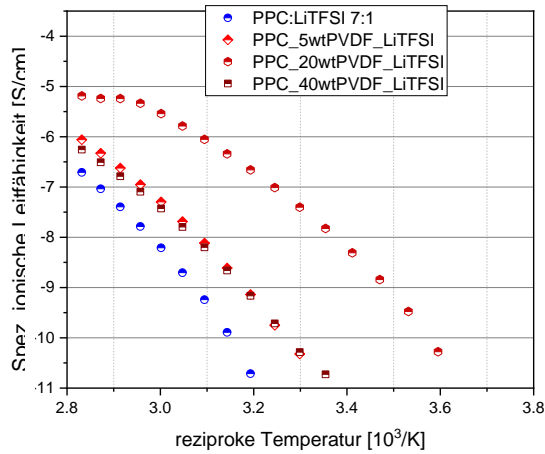


Abbildung 62: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit der Granulate vom PVDF-Anteil

20 wt.-% PVDF im Lödige-Granulator bei LL 75 rpm und SL 1125 rpm gemischt. Die Zugabe von PVDF führt zu einer erhöhten mechanischen Festigkeit, sowie einer verbesserten ionischen Leitfähigkeit für einen PVDF-Anteil von 20 wt.-% (s. Abbildung 62).

Weiterhin wurde der Granulationsprozess des Kathodenmaterials auf die Verarbeitung von PPC übertragen. Das Granulat setzt sich aus PPC, LiTFSI, LFP, Ruß, sowie 5 wt.-% PVDF zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit, zusammen. Da es sich bei PPC um ein vollständig amorphes Polymer handelt, weist es keinen Schmelzpunkt auf. Bedingt durch den geringeren Aufschmelzgrad wurde der Energieeintrag im Granulationsprozess erhöht durch eine Verdopplung der Schnellläuferdrehzahl auf 4800 rpm und der Langsamläuferdrehzahl auf 300 rpm. Um die homogene Verteilung der Komponenten im Granulat zu überprüfen, wurden Proben an verschiedenen Stellen im Granulator entnommen und mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht.

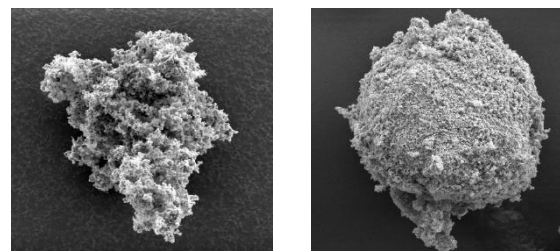
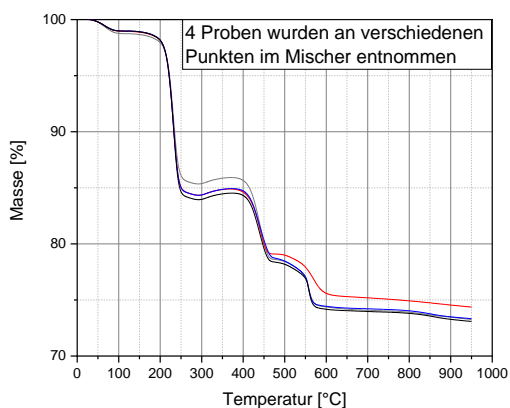


Abbildung 63: Thermogravimetrische Analyse des Kathodengranulats nach 30 min Mischzeit. Rechts dargestellt Elektronenmikroskopaufnahme eines Kathodenkompositgranulats nach 5 min (Mitte) und 30 min (Rechts) Mischzeit.

Wie in Abbildung 63 dargestellt, zeigt sich eine homogene Verteilung der Komponenten nach einer Mischzeit von 30 min. Des Weiteren sind Elektronenmikroskopaufnahmen nach 5 min und 30 min Mischzeit aufgezeigt, wodurch deutlich wird, dass mit einer Mischzeit von 5 min noch kein dichtes Granulat erzeugt wird. Eine Variation der Mischzeit ist in Abbildung 64 aufgeführt. Mit der Granulationszeit steigt die Dichte des Granulats an. Dieser Zusammenhang wurde bereits für die PEO-basierten Granulate beobachtet. Zudem zeigt sich, dass die höchste elektrische Pulverleitfähigkeit für eine Mischzeit von 10 min erreicht wird. Eine weitere Granulation und der damit verbundene Rußaufschluss führen zu einer verschlechterten Leitpfadausbildung. Daher wurde im weiteren Verlauf eine Mischzeit von 10 min verwendet.

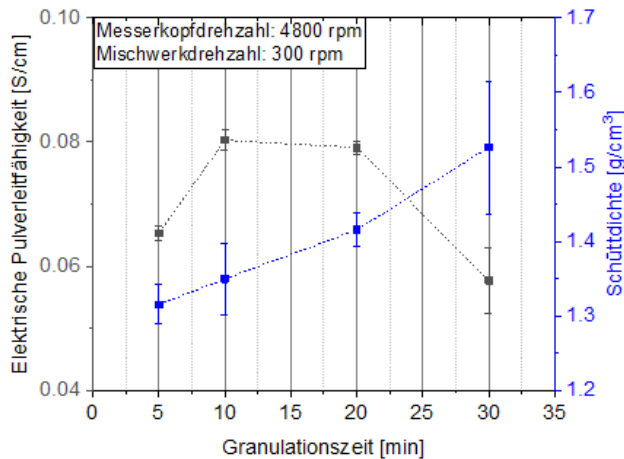


Abbildung 64: Pulverleitfähigkeit und Dichte über der Granulationszeit für ein PPC-basiertes Kathodengranulat

In einer gemeinsam mit Coperion durchgeführten Kampagne wurde das Granulat extrudiert und sowohl der Durchsatz (0,5–1,5 kg/h), die Schneckendrehzahl (120–250 rpm), die Temperatur (60–140 °C), als auch die Schneckengeometrie (Transport-Knet-schnecke) variiert. Das Kathodenkomposit ließ sich jedoch mit keiner Parameterkombination zu einem verdichteten Extrudat verarbeiten. Da die ionische Leitfähigkeit des Separators bei 80 °C Messtemperatur mit 10^{-5} S/cm deutlich unterhalb der Leitfähigkeit des Basismaterialsystems mit 10^{-3} S/cm liegt und aufgrund des geringen Aufschmelzgrades keine Extrudate prozessiert werden konnten, wurde im weiteren Verlauf die direkte Zugabe von Flüssigelektrolyt (Ethylencarbonat) und Weichmacher (Polypropylenesuccinate) und deren Auswirkung auf die ionische Leitfähigkeit untersucht (s. Abbildung 65).

Die Zugabe von 5 Gew.-% Polypropylenesuccinate (PPSu) führt zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit auf 10^{-6} S/cm, liegt aber unterhalb der erreichten Ionenleitfähigkeit mit 20 Gew.-% PVDF von 10^{-5} S/cm. Durch eine Erhöhung des Weichmacheranteils wird die Leitfähigkeit bei 80 °C nicht verbessert, es steigt aber die Ionenleitfähigkeit bei geringeren Temperaturen. Die

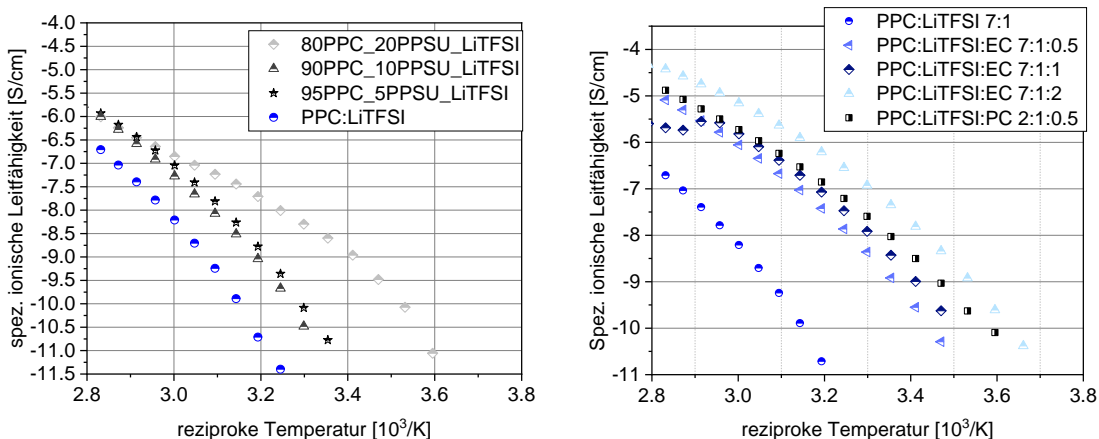


Abbildung 65: Einfluss des PPSu-Anteils auf die ionische Leitfähigkeit, (links) sowie die Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit vom EC-Anteil (rechts)

Die Zugabe von 5 Gew.-% Polypropylenesuccinate (PPSu) führt zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit auf 10^{-6} S/cm, liegt aber unterhalb der erreichten Ionenleitfähigkeit mit 20 Gew.-% PVDF von 10^{-5} S/cm. Durch eine Erhöhung des Weichmacheranteils wird die Leitfähigkeit bei 80 °C nicht verbessert, es steigt aber die Ionenleitfähigkeit bei geringeren Temperaturen. Die

Zugabe von Ethylencarbonat (EC) führt zu einer deutlichen Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit und erreicht bei 80 °C Messtemperatur und einem Verhältnis von PEO:LiTFSI:EC 7:1:2 ein Maximum von $4,4 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Um trotz Einsatz des Flüssigelektrolyten EC eine ausreichende mechanische Festigkeit zu erreichen, wurde der Separatormischung zur Herstellung von Kathodenkompositen zudem 20 wt.-% PVDF zugegeben. Die Zugabe von EC erfolgte im Extrusions- oder Knetprozess, sodass die Granulationsparameter beibehalten wurden.

Wird das Aktivmaterial LFP gegen NMC ausgetauscht, sind formulierungs- und verfahrenstechnische Anpassungen notwendig. Im Gegensatz zu dem Aktivmaterial LFP, welches eine mittlere Partikelgröße von 500 nm aufweist, besteht das Aktivmaterial NCM-622 aus mehrere Mikrometer großen Aggregaten, die eine brombeerartige Struktur aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit des NCMs liegt unterhalb der des im Projekt eingesetzten LFPs, welches mit Kohlenstoff beschichtet ist.

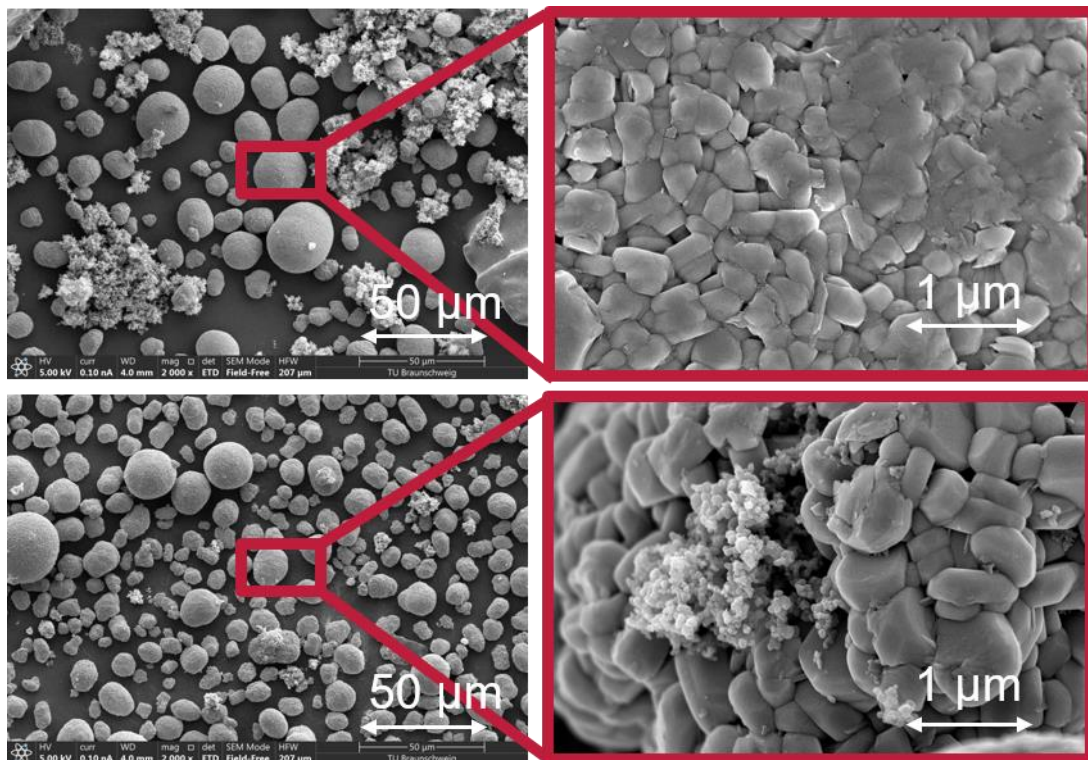


Abbildung 66: Elektronenmikroskopaufnahmen nach NCM-Granulation mit 10 m/s in zwei Vergrößerungen (oben), sowie nach NCM-Granulation mit 24 m/s in zwei Vergrößerungen (unten)

Nach Granulation mit geringer und hoher Intensität zeigt sich eine nicht ausreichende Rußverteilung auf den NCM-Partikeln. Mit steigender Intensität lässt sich Ruß auf der NCM-Oberfläche anbinden, ein hoher Rußanteil wird jedoch auf der Polymerpartikeloberfläche gebunden. Der Kohlenstoffanteil in der Rezeptur wird daher nach systematischer Untersuchung von 3,7 Gew.-% auf 7,4 Gew.-% erhöht, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Kathode zu gewährleisten. Während die spez. elektrische Leitfähigkeit bei 3,7 Gew.-% Ruß nach dem Extrudieren auf Werte unterhalb $< 1 \mu\text{S/cm}$ abfällt, liegt diese bei dem höheren Rußanteil von 7,4 Gew.-% bei bis zu 1 mS/cm , wodurch sich elektrische Transportlimitierungen minimieren lassen. In diesem AP konnten Prozessparameter zur homogenen Verarbeitung des neuen Materialsystems zu Kompositgranulaten identifiziert werden. Mit einer erhöhten Messerkopfdrehzahl von 4800 rpm und einer erhöhten Mischwerksdrehzahl von 300 rpm konnten bereits nach 10 min Mischzeit dichte Granulate hergestellt werden. Gezielte Materialunterstudien zeigen, dass eine erhöhte ionische Leitfähigkeit durch Zugabe des Weichmachers EC erreicht

werden kann. Da die Zugabe des Weichmachers im Plastifizierungsschritt erfolgt, werden geeignete Prozessparameter für diesen Schritt im folgenden AP diskutiert.

PAT-AP9 Übertragung des Beschichtungsverfahrens auf neues Materialsystem

Analog zu PAT AP 8 wurden zunächst Kathodenkompositgranulate hergestellt, wozu eine Kryozerkleinerung von PPC unter Zugabe von nanoskaligem SiO_2 vorgeschaltet wurde. Anschließend wurden Untersuchungen zur Beschichtung mit unterschiedlichen Nanopartikeln zur Beschichtung durchgeführt. Auf Basis der vorherigen Ergebnisse bezüglich beschichteter Kathodenkomposite wurden hierzu Titandioxid und Siliziumdioxidnanopartikel ausgewählt, da hier die besten Ergebnisse erzielt worden waren. Als Prozess wurde die etablierte Methode der prozessintegrierten Granulation mit anschließender Trockenbeschichtung angewendet (vgl. PAT AP3).

Bei der Zugabe von TiO_2 führt der zusätzliche Prozess der Beschichtung zu einer Abnahme der mittleren Partikelgröße (Abbildung 67 links). Ein höherer Massenanteil führt dabei jeweils zu einer stärkeren Abnahme. Durch den erhöhten Füllgrad des Lödgemischers wird davon ausgegangen, dass die Partikel insgesamt stärker beansprucht werden, sodass es zu einer Degradation des Kompositgranulats kommt. Die Funktionalisierung des TiO_2 mit hydrophoben Gruppen führt zu einer Verbesserung des Ergebnisses mit den geringsten Änderungen gegenüber dem Ausgangsmaterial. Bei der Beschichtung mit SiO_2 kommt es zu einer deutlichen Zunahme der Partikelgröße. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass SiO_2 -Agglomerate mit einer Größe $\geq 100 \mu\text{m}$ nicht vollständig aufgebrochen werden, was beispielhaft im Elektronenmikroskop nachgewiesen werden kann (Abbildung 67, rechts). Die Zugabe von 10 Gew % führt jeweils zu einer Verstärkung des Effekts, was aufgrund des erhöhten Anteils von SiO_2 zu einer Verschlechterung der Desagglomeration führt.

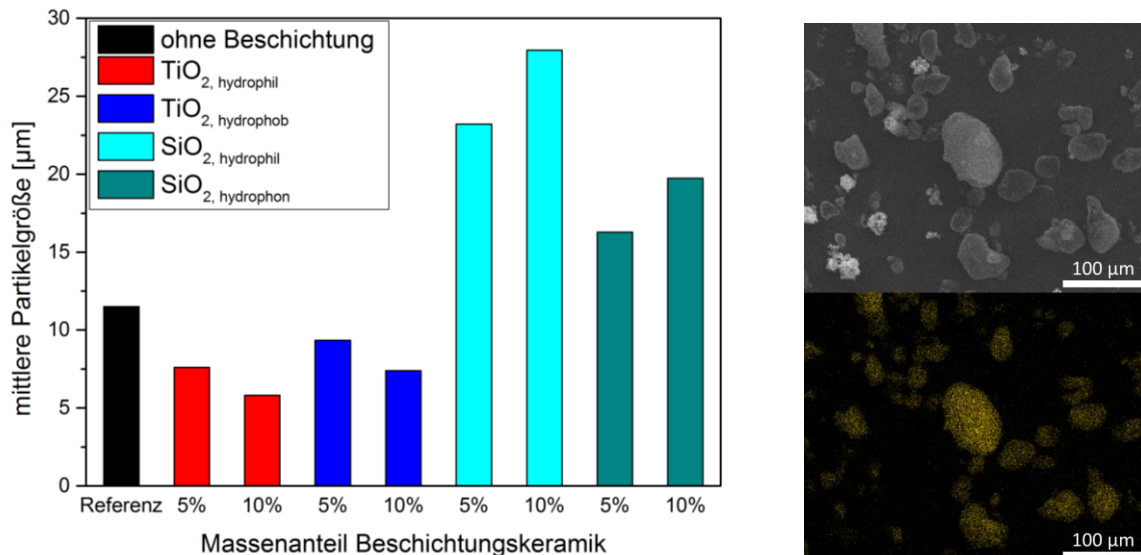


Abbildung 67 Mittlere Partikelgröße von mit TiO_2 oder SiO_2 beschichteten PPC-Kompositpartikeln (links); Elektronenmikroskopaufnahme (oben rechts) sowie EDX-Signal von Si (unten rechts, gelbe Färbung) von mit 5 % SiO_2 beschichtetem PPC-Kathodenkomposit

Die thermogravimetrische Analyse (Abbildung 68) der beschichteten Composite zeigt bei der Verwendung von TiO_2 keinen signifikanten Einfluss. Im niedrigen Temperaturfenster bis circa $200 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einer stärkeren Masseabnahme, was auf leicht gebundene Lösemittelspezies (z.B. Wasser) hindeutet, was mit der Lagerung unter Umgebungsbedingungen vor

der Messung zusammenhängt. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist das Material mit hydrophilem TiO_2 stabiler, was zu einer höheren anorganischen Gesamtmasse führt. Die Beschichtung mit SiO_2 führt zu einem vergleichbaren Anteil an leichtflüchtigen Stoffen, zeigt im weiteren Verlauf jedoch Schwankungen. Diese Schwankungen sind mit der Inhomogenität der Probe aufgrund von vorhandenen SiO_2 -Agglomeraten zu erklären, was bei der geringen Probengröße zu Messungenauigkeiten führen kann.

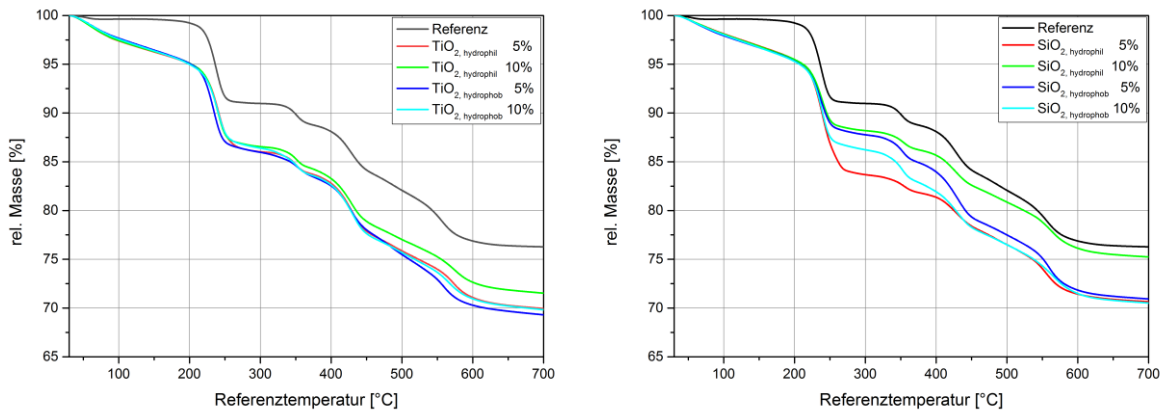


Abbildung 68 Thermogravimetrische Analyse von mit TiO_2 (links) oder SiO_2 (rechts) beschichteten PPC-Kompositpartikeln

Der Wassergehalt ist bei allen beschichteten Proben nach der Herstellung in Trockenraum-atmosphäre im Mittel geringer und zeigt eine deutliche höhere Homogenität als in der unbeschichteten Referenzprobe. Hier ist besonders hydrophobes SiO_2 hervorzuheben, welches zu einer Halbierung des Wassergehalts führt. Nach der Lagerung unter Umgebungsbedingungen ist der Wassergehalt der beschichteten Proben vergleichbar oder erhöht gegenüber dem unbeschichteten Material, was auf die Anbindung von Wasser an die durch die Nanopartikel vorhandene zusätzliche Oberfläche zurückgeführt wird. Der geringste Wassergehalt in Umgebungsbedingungen wird mit 5 % hydrophobem TiO_2 erreicht und stellt eine geringe Abnahme gegenüber der Referenz dar.

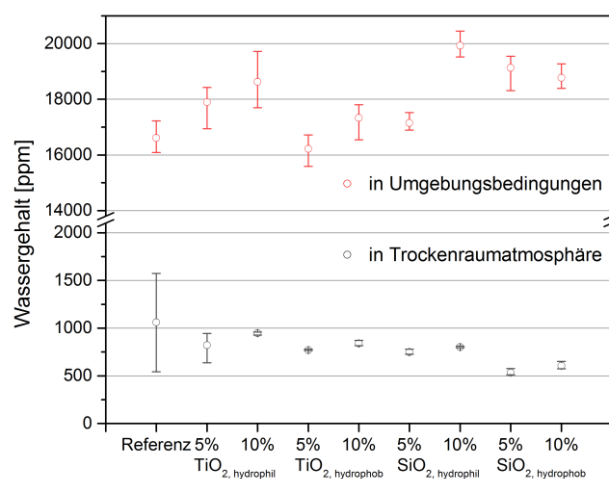


Abbildung 69 Wassergehalt von mit TiO_2 oder SiO_2 beschichteten PPC-Kompositpartikeln nach Herstellung in Trockenraum-atmosphäre sowie nach Lagerung unter Umgebungsbedingung

In der Gesamtbetrachtung der thermogravimetrischen Analyse sowie der Bestimmung des Wassergehalts kann damit gezeigt werden, dass die Beschichtung mit den untersuchten keramischen Nanomaterialien nicht geeignet ist, um die Lagerstabilität unter Normalbedingungen zu erhöhen.

Die Beschichtung mit Keramikananopartikeln führt insgesamt zu einer Abnahme der elektrischen Pulverleitfähigkeit (siehe Abbildung 70), welche auf die zusätzlichen nichtleitenden Bestandteile und die damit verbundene Unterbrechung von elektrischen Leitpfaden zurückzuführen ist. Mit einem erhöhten Anteil an keramischem Material nimmt die Leitfähigkeit weiter ab, was aufgrund des zusätzlichen Isolatormaterials erwartet werden kann. Die Verwendung von hydrophobem TiO_2 zeigt die geringste Abnahme. Die Zugabe von Silikananopartikel führt zu einer insgesamt stärkeren Abnahme, was mit der unvollständigen Desagglomeration erklärt werden kann, welche die Kontaktierung innerhalb der Pulverschüttung negativ beeinflusst.

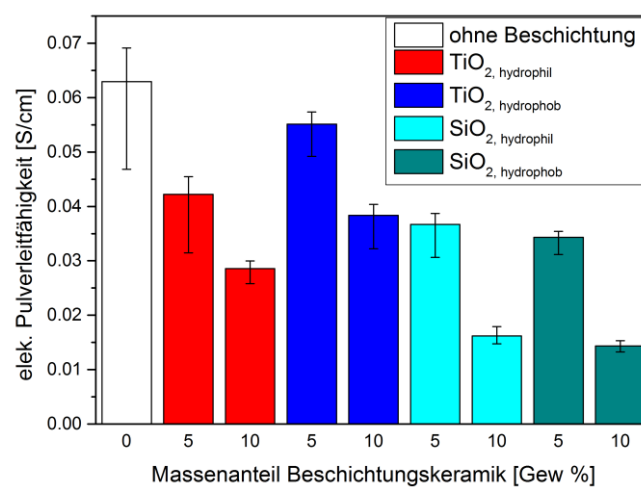


Abbildung 70 Elektrische Leitfähigkeit von beschichteten PPC-Kompositpartikeln in Abhängigkeit vom Beschichtungsmaterialtyp und -massenanteil

Das granulare Produkt, welches mit SiO_2 beschichtet wurde, kann im Anschluss nicht mehr entsprechend der etablierten Prozesskette zu Elektroden weiterverarbeitet werden, da es nach dem Kneten weiterhin als inhomogenes Pulver vorliegt. Somit ist SiO_2 für den Gesamtprozess ungeeignet, um Granulate über Trockenbeschichtung zu modifizieren.

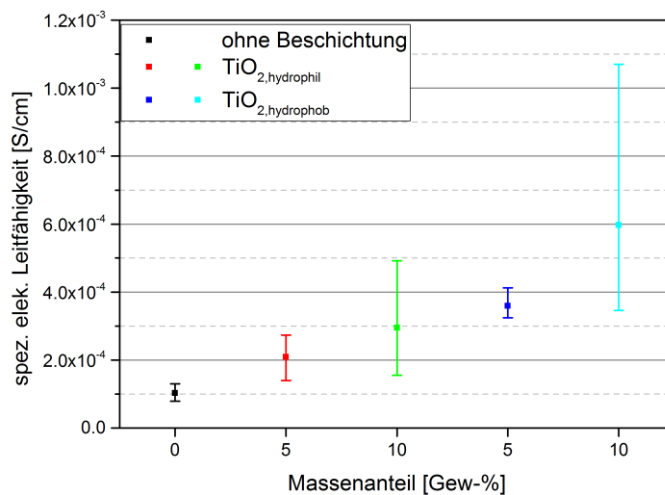


Abbildung 71 Spezifische elektrische Leitfähigkeit von PPC-Kompositkathoden aus mit TiO₂ beschichteten Granulat

PPC-Kompositkathoden, welche aus TiO₂-beschichtetem Granulat hergestellt wurden, zeigen gegenüber der Referenz aus unbeschichtetem Granulat eine verbesserte spezifische elektrische Leitfähigkeit. Somit ist auch hier nachgewiesen, dass die mechanische Prozessierung der Granulate (Kneten, Kalandrieren) zu einem Aufbrechen der isolierenden Oxidschicht führt. Besonders hydrophobes TiO₂ ist vielversprechend für eine weitergehende Evaluierung, weil es einerseits zu einer Erhöhung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit um den Faktor 3,5 - 6 führt als auch im Fall von 5 Gew% Beschichtung anhand einer relativ geringen Standardabweichung guten Homogenität der Kathodenschicht führt.

Der Prozess der Trockenbeschichtung wurde erfolgreich auf das neue Materialsystem übertragen. Dabei weist hydrophob funktionalisiertes TiO₂ insgesamt die besten Ergebnisse auf und sollte mit einem Massenanteil von 5 % als Beschichtung zugesetzt werden. Das so hergestellte trockene Granulat weist aufgrund seiner Beschichtung unter Trockenraumbedingungen eine reduzierte Wasseraufnahme auf, wobei auch eine leicht verbesserte Lagerstabilität unter Normalbedingungen erreicht werden kann.

PAT-AP10 Verfahrenstechnische Anpassung des Filmherstellungs- und Laminierprozesses an das neue Materialsystem

Analog zu PAT-AP8 sollen mit dem neuen Materialsystem eine grundlegende Studie über die Prozessierbarkeit der Precursorpartikel zu Elektroden und nachgeschaltet eine tiefergehende verfahrenstechnische Prozessuntersuchung durchgeführt werden. Nach Abschluss dieses Arbeitspakets besteht ein Prozessverständnis für die Verarbeitung des weiterentwickelten, verbesserten Materialsystems zu Elektroden.

In einer systematisch durchgeführten Knetstudie wurden zunächst Prozessparameter für die Verarbeitung eines PPC-basierten Separators identifiziert. Der Einfluss der Knettemperatur auf die ionische Leitfähigkeit des Separators ist in Abbildung 72 dargestellt. Es zeigt sich sowohl für die symmetrische Messung mit Lithium-Elektroden als auch gegen Platin eine erhöhte ionische Leitfähigkeit für eine Knettemperatur von 110 °C. Bei geringen Temperaturen kommt es nicht zur Plastifizierung, da das Material nicht ausreichend viskos ist. Mit steigender Temperatur steigt die Homogenisierungswirkung, bis die Abnahme der Viskosität zu einer zu geringen Beanspruchungsintensität führt und die Ionenleitfähigkeit wieder sinkt.

Es zeigt sich zudem eine verbesserte Ionenleitfähigkeit der Separatoren gegen Lithium-Elektroden. Dies ist nach Stabilitätsmessungen vom Projektpartner WWU Münster auf eine Depolymerisation an der Separatormembran-Grenzfläche zum Lithium zu Flüssigelektrolyt zurückzuführen. Die Messmethode wurde daher auf die Verwendung von Platinelektroden angepasst.

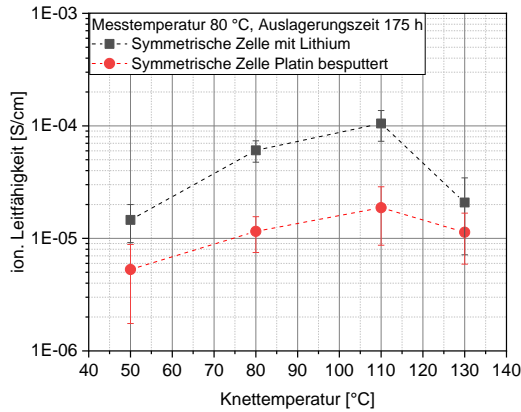


Abbildung 72: Einfluss der Knettemperatur auf die ionische Leitfähigkeit von PPC, PVDF und LiTFSI Separatoren

Des Weiteren wurde die Auswirkung des plastifizierenden Prozessschritts auf Kathodenkomposite untersucht. Die prozessierten Knetkomposite wurden durch einen Kalandrierschritt bei 90 °C Walztemperatur auf 60 µm verdichtet und direkt auf einen Stromsammelner laminiert, sodass die Durchgangsleitfähigkeit analysiert werden konnte. Tiefgehende Knetuntersuchungen am Kathodenkomposit zeigten, dass eine Erhöhung der Knettemperatur auf 110 °C sich ebenfalls positiv auf die homogene Verteilung von Rußleitpfaden auswirkt. Eine maximale elektrische Leitfähigkeit konnte für eine Knetzeit von 30 min bei einer Drehzahl von 100 rpm und einer Temperatur von 110 °C erreicht werden. Für verschiedene Knettemperaturen wurde die elektrochemische Performance durch einen C-Ratentest untersucht. Da die hergestellten PPC-Separatoren gegen Lithium nicht stabil waren, wird der zuvor eingesetzte Blockcopolymer-Separator verwendet. Es zeigt sich, dass nur eine sehr geringe Kapazität aus den PPC basierten Elektroden abgerufen werden kann (s. Abbildung 73). Bereits für C/10 liegt die Kapazität zwischen 40 und 60 mAh und damit deutlich unterhalb der für das Basismaterial PEO erreichten Kapazität. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass mit einer erhöhten Knettemperatur die ionische Leitfähigkeit verbessert (s. Abbildung 72) und damit auch eine erhöhte Entladekapazität erreicht werden kann. Zudem wird für die gekneteten Elektroden eine erhöhte Entladekapazität im Vergleich zur extrudierten Elektrode erreicht, welches auf eine erhöhte Verweilzeit im Knetter und damit verbesserten Homogenisierungswirkung auf den Ionenleiter, zurückgeführt werden kann. Des Weiteren zeigt sich ein Anstieg der Entladekapazität über die Zyklenzahl, welches nach Untersuchungen der Projektpartner in Münster eine langsame Zersetzung des Polymerelektrolyten bedeutet. Ein Austausch des Leitsalzes wäre erforderlich, um den Polymerelektrolyten zu stabilisieren. Da das vom Projektpartner in Münster verwendete Leitsalz nicht in den erforderlichen Mengen zur Verfügung stand, konnten diese Versuche nicht mit der entwickelten skalierbaren Prozesskette durchgeführt werden.

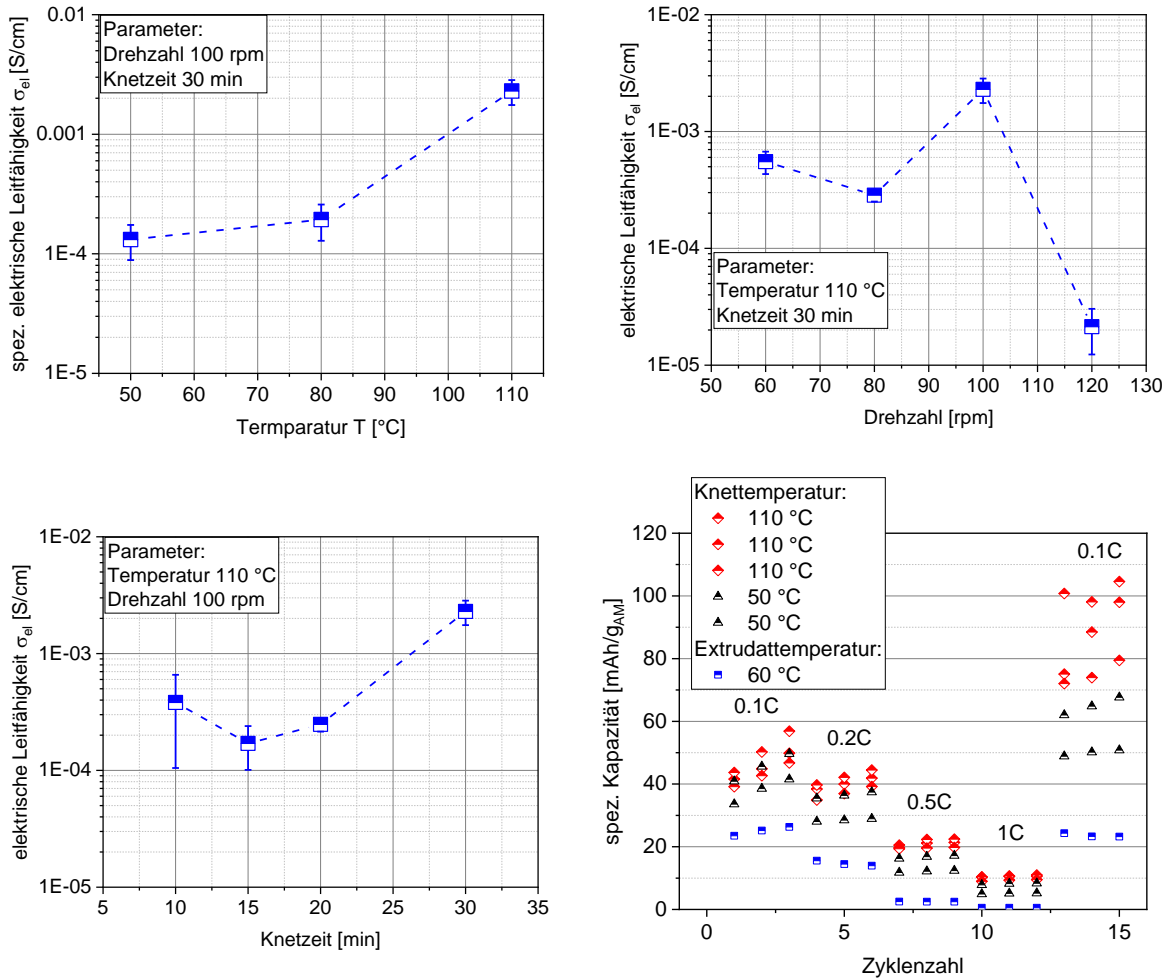


Abbildung 73: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Knettemperatur (oben links), elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Knetdrehzahl (oben rechts), elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Knetzeit (unten links), erreichte spez. Kapazität bei verschiedenen C-Raten bei 80 °C Zyklierstemperatur für verschiedene Knet- und Extrusionsparameter

In diesem AP konnten Elektroden unter Einsatz von PPC als alternativem Festelektrolyten mit der für das Basismaterial entwickelten lösemittelfreien Prozesskette hergestellt werden. Es konnten geeignete Parameter identifiziert werden und die Elektroden Eigenschaften, sowie die elektrochemische Performance durch ein angepasstes Prozessfenster positiv beeinflusst werden. Der geringen Stabilität des Polymerelektrolyten kann durch einen Austausch des Leitsalzes entgegengewirkt werden. Da dieses Leitsalz nur in geringen Mengen zur Verfügung stand, sind entsprechende Versuche im Labormaßstab beim Projektpartner in Münster durchgeführt worden.

PAT-AP11 Charakterisierung der Komposite und Elektroden, insbesondere physikalisch und mechanisch

Dieses Arbeitspaket dient der Charakterisierung der Zwischen- und Endprodukte auf Basis von PEO. Übergeordnetes Ziel des Arbeitspaketes ist daher die sinnvolle analytische Unterstützung der übrigen Arbeitspakete PAT-AP1 bis PAT-AP7, um die Bewertung der verfahrenstechnischen Untersuchungen zu ermöglichen.

Im Projekt FesKaBat wurden die unten aufgelisteten Methoden angewandt bzw. entwickelt. Die wichtigsten Messergebnisse und die daraus abgewandten Erkenntnisse sind den bereits detailliert beschriebenen Ergebnissen zu entnehmen.

Angewandte Charakterisierungsmethoden:

- Partikelgrößenanalysen mittels Doppellaserbeugung
- Fließfähigkeit von Kompositpulvern mittels Schulze-Ringschergerät
- Porenradienverteilung mittels Quecksilberporosimetrie
- Optische Messungen mittels Lichtmikroskop, REM und Mikrocomputertomographie
- Elementzusammensetzungsanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie
- Schmelzpunktbestimmung sowie (an-)organische Bestandteile mittels TGA/DSC
- Wassergehaltsbestimmung von Kompositen mittels Karl-Fischer-Titration
- Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie
- Verdichtungsverhalten mittels selbst entwickelten Messaufbaus in Materialprüfmaschine
- Elektrische Leitfähigkeit von Kompositen in Abhängigkeit der Pulverdichte mittels selbst entwickelten Messaufbaus in Materialprüfmaschine
- Ionische Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie
- Mechanische Eigenschaften mittels Nanoindentation

Das Verdichtungsverhalten bzw. die elektrische Leitfähigkeit der pulverförmigen Rohmaterialien bzw. hergestellten Granulate kann in der konstruierten Messzelle (vgl. Abbildung 74) charakterisiert werden. Die Messzelle besteht aus 5 wesentlichen Bauteilen: (1) und (2) Halterungen zum Einspannen in eine Materialprüfmaschine, (3) auf einer Feder gelagerter Kupferstempel, (4) Kupferbodenplatte, (5) Hülse zur Stempelführung und Probenaufnahme.

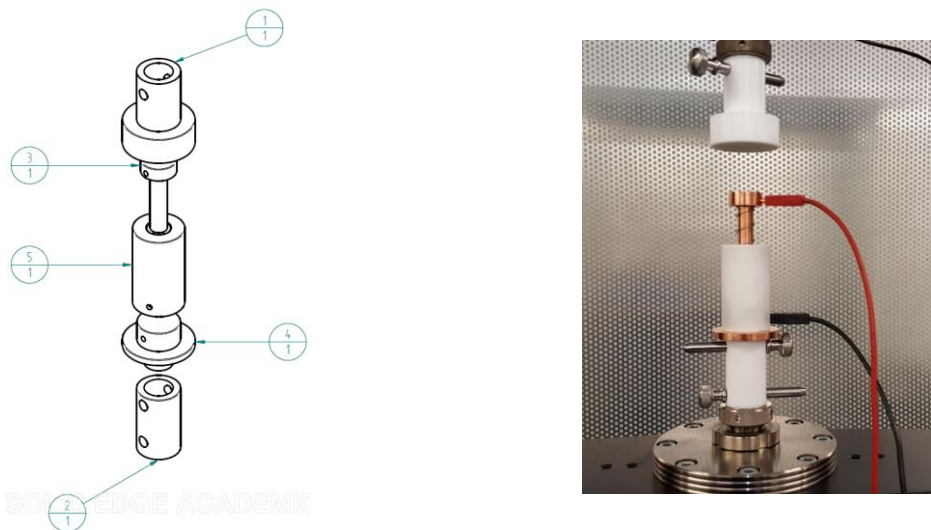


Abbildung 74: Messzelle zur Bestimmung des Verdichtungsverhaltens und der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern; links: Konstruktionszeichnung, rechts: realer Messaufbau

Die Messzelle wird in eine Materialprüfmaschine eingespannt (vgl. Abbildung 74 rechts), der Stempel (3) heraus genommen und das zu vermessene Pulver in die Hülse (5) eingefüllt. Der Stempel (3) wird in die Hülse (5) eingeführt und sowohl der Stempel (3) als auch die Bodenplatte (4) elektrisch mit einem Spannungsgeber kontaktiert. Der Stempel (3) wird anschließend bei Erreichen der Oberfläche der Pulverschüttung mit einer definierten Normalkraft nach unten gedrückt und eine Kraft-/Wegkurve aufgenommen. Aus dieser Kraft-/Wegkurve kann weiterhin der massenspezifische Verdichtungsweg h_w berechnet werden.

$$h_w = \frac{\Delta h}{m}$$

Formel 1

Die Gleichung beschreibt den zurückgelegten Weg Δh des Stempels (3) von Erreichen der unverdichteten Pulveroberfläche bis zum Erreichen einer bestimmten Kraft (100 N maximal) bezogen auf die eingewogene Pulvermasse m .

Gleichzeitig wird ein konstanter Strom über den Stempel (3) und die Bodenplatte (4) aufgegeben und die dazu benötigte Spannung gemessen. Aus der Information der Pulverhöhe und dem gemessenen Widerstand kann eine spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{Elektr.}$ berechnet werden.

$$\sigma_{Elektr.} = \frac{I * L}{U * A} \quad \text{Formel 2}$$

mit I = aufgebener Strom, L = aktuelle Höhe der Pulverschüttung, U = gemessene Spannung, A = Querschnittsfläche der Pulverprobe.

Für die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit wird ein Impedanzspektrometer der Firma Zahner, abgeschirmte Messkabel sowie ein Knopfzellenhalter verwendet (vgl. Abbildung 75).

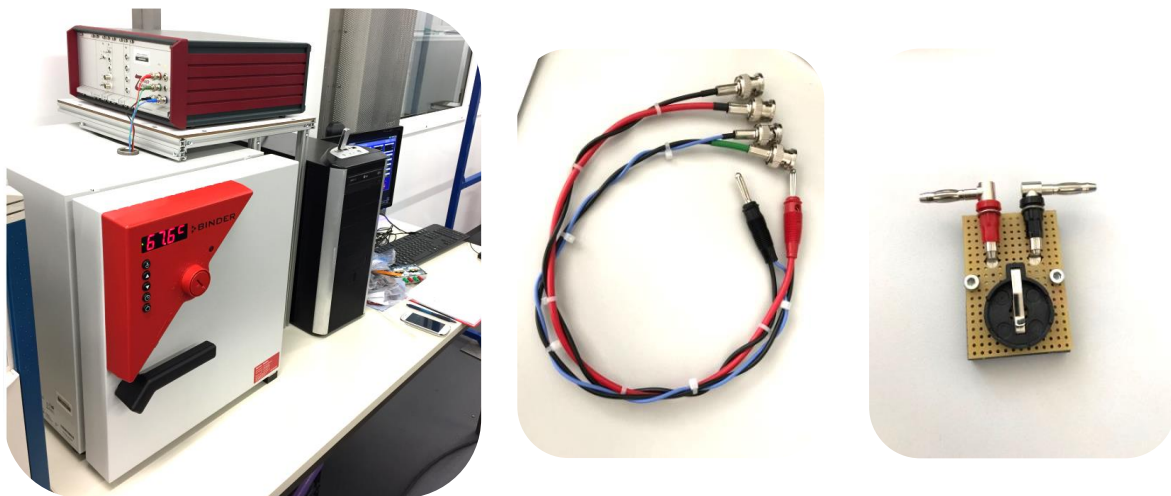


Abbildung 75: Messequipment für die elektrochemische Impedanzspektroskopie; links: Impedanzspektrometer der Firma Zahner und Thermomesskammer, Mitte: genutzte abgeschirmte Messkabel, rechts: Knopfzellenhalter

Die hergestellten Pulver und Granulate (nur PEO und LiTFSI) werden mittels Laborpresse (vgl. PAT-AP4) zu freistehenden Filmen verpresst und in eine symmetrisch aufgebaute Knopfzelle verbaut (Abbildung 76 links). Die Knopfzelle wird anschließend 72 h bei 80 °C ausgelagert, um eine gute Homogenisierung des PEO und LiTFSI Gemisches zu gewährleisten.

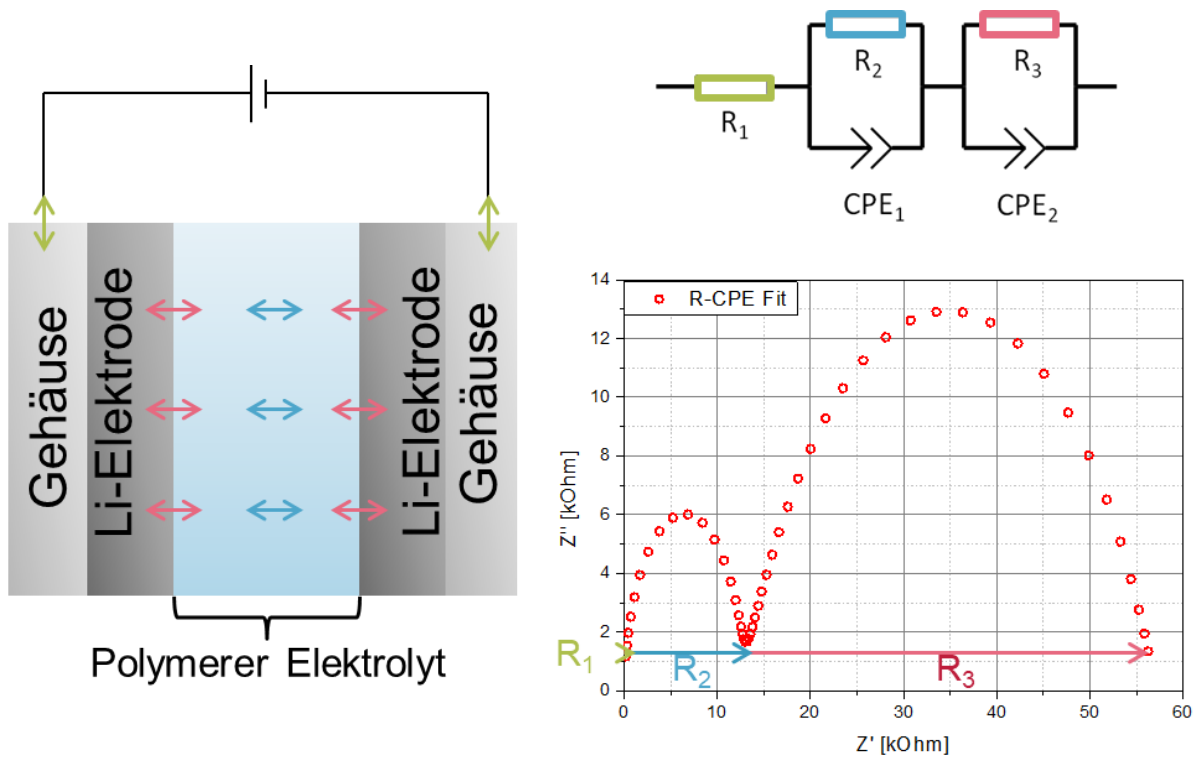


Abbildung 76: links: schematischer Aufbau des Messobjektes, rechts: Nyquist-Plot und Ersatzschaltbild einer typischen Messung zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit

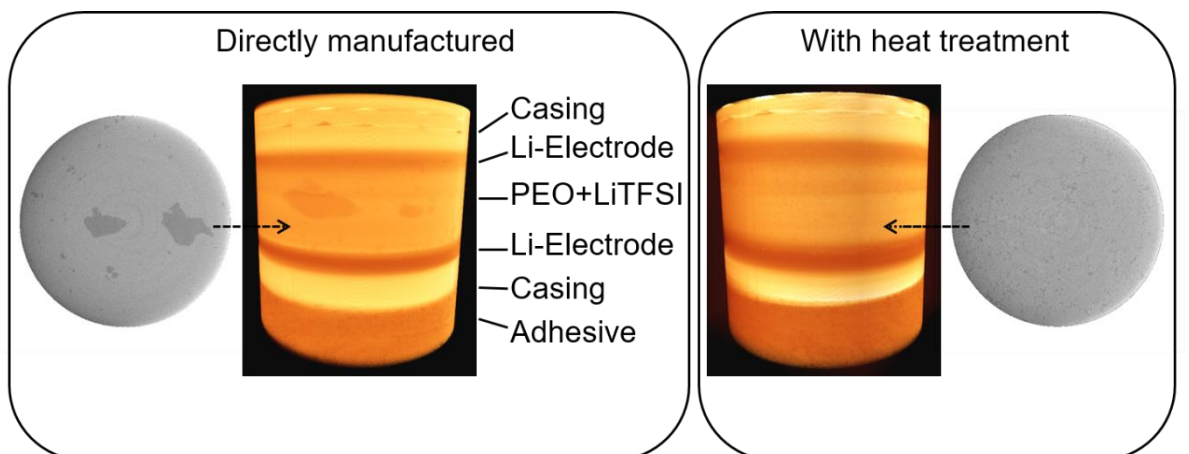
Abbildung 76 rechts zeigt ein typisches Ergebnis einer durchgeführten elektrochemischen Impedanzspektroskopie. Die zwei Polarisationsprozesse werden dem ionischen Widerstand innerhalb des Elektrolyten (0 bis ca. 12 kOhm) und dem Durchtrittswiderstand zwischen Li-Elektrode und Elektrolyt (12 bis ca. 56 kOhm) zugeordnet. Über die Breite des ersten Halbbogens (R_2) kann die spezifische ionische Leitfähigkeit $\sigma_{Ion.}$ berechnet werden.

$$\sigma_{Ion.} = \frac{\delta}{A * R_2}$$

Formel 3

mit δ = Höhe des Elektrolytfilms, A = Fläche des Elektrolytfilms, R_2 = gemessener Ionenwiderstand.

Durch eine Analyse mittels Computertomographie ist es möglich, die Auswirkung der Auslagerung auf das Separatormaterial zu untersuchen.



PEO LITFSI

PAT-AP12 Charakterisierung der Komposite und Elektroden auf Basis des verbesserten Materialsystems, insbesondere physikalisch und mechanisch

Dieses Arbeitspaket dient der Charakterisierung der Zwischen- und Endprodukte auf Basis des verbesserten Materialsystems. Übergeordnetes Ziel des Arbeitspaketes ist daher die sinnvolle analytische Unterstützung der übrigen Arbeitspakete mit dem verbesserten Materialsystem (PAT-AP8 bis PAT-AP10), um die Bewertung der verfahrenstechnischen Untersuchungen zu ermöglichen.

Für das verbesserte Materialsystem kommen die in PAT-AP11 etablierten Messmethoden zum Einsatz.

Angewandte Charakterisierungsmethoden:

- Partikelgrößenanalysen mittels Doppellaserbeugung
- Porenradienverteilung mittels Quecksilberporosimetrie
- Optische Messungen mittels Lichtmikroskop und REM
- Elementzusammensetzungsanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie
- Schmelzpunktbestimmung sowie (an-)organische Bestandteile mittels TGA/DSC
- Wassergehaltsbestimmung von Kompositen mittels Karl-Fischer-Titration
- Verdichtungsverhalten mittels selbst entwickelten Messaufbaus in Materialprüfmaschine
- Elektrische Leitfähigkeit von Kompositen in Abhängigkeit der Pulverdichte mittels selbst entwickelten Messaufbaus in Materialprüfmaschine
- Ionische Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie
- Mechanische Eigenschaften mittels Nanoindentation

Durch die nötige Zugabe von Weichmachern musste das Testsetup zur Analyse mittels Impedanzspektroskopie angepasst werden. Es wurde daher für das Projekt eine Messzelle beschafft, in der eine definierte Querschnittsfläche durch seitliche Begrenzung des Probekörpers garantiert ist. Zudem konnte der aufgebrachte Druck während der Messung variiert und gezielt eingestellt werden. Durch Verwendung der Messzelle konnten Kurzschlüsse während der Messung verhindert werden und die ionische Leitfähigkeit von Polymerelektrolyten auf PPC Basis mit verschiedenen Weichmachern erfolgreich bestimmt werden.

PAT-AP14 Anpassung des Mischprozesses, Übertragung neuer Rezepturen

In diesem Arbeitspaket soll die Übertragbarkeit des Beschichtungsverfahrens zum Aufbringen einer Schutzschicht auf den skalierbaren Lödige Pflugscharmischer untersucht werden.

Zur verbesserten Übersichtlichkeit wurden die Ergebnisse dieses Arbeitspakets bereits ausführlich in PAT-AP3 sowie PAT-AP9 beschrieben.

PAT-AP15 Anpassung des Extrusionsprozesses auf neue Rezepturen und Granulateigenschaften

Innerhalb dieses Arbeitspakets sollen die Schneckenkonfiguration des Extruders, sowie die Temperaturregime zur Minimierung des Kettenabbaus und der Restporosität für das Basismaterialsystem (PEO) angepasst werden. Zudem soll eine Düsengeometrie zur Anpassung des Extrudats auf den Kalandrierprozess entwickelt werden. Zum Abschluss des Arbeitspaketes besteht ein Prozessverständnis für den Einfluss der Extrusionsparameter auf die Restporosität. Zunächst wurde in Zusammenarbeit mit Coperion eine angepasste Düsengeometrie entwickelt. Durch die deutlich breitere Düse ist es möglich, die benötigte Elektrodenbreite für den Pouchzellbau im Kalandrierschritt zu erreichen. Zudem sollte die Scherung durch die verringerte Eingangsdicke des Extrudats im Kalanderspalt verringert werden. Die Molare Masse des

Polymers im Extrudat liegt bei der schmalen Düse (3 mm x 20 mm) bei $\sim 140 \text{ kg mol}^{-1}$, wohingegen die erhöhte Scherung und wirkende Schubspannung bei der breiten Düse (1 mm x 40 mm) zu einem Kettenabbau auf $\sim 120 \text{ kg mol}^{-1}$ führt. Durch das Breitschlitzextrudat ist es aber möglich, das Extrudat längs dem Kalanders zuzuführen und die benötigte Elektrodenbreite von min 55 mm für den Pouchzellbau zu erreichen. Weiterhin wurde der Einfluss der Extrusionsparameter wie Massenstrom und Drehzahl auf die Extrudateigenschaften mit der entwickelten Schneckenengeometrie untersucht. Die Variation des Massenstroms war nur mit einer schmalen Düse möglich, da bei hohen Durchsätzen mit der breiten Düse keine Extrusion über der vollständigen Auslassbreite erzielt werden konnte. Mit erhöhtem Massenstrom zeigt sich ein Anstieg der Restporosität. Mit sinkender Prozesszeit können also weniger Luft einschüsse aus dem Material entfernt werden. Die elektrische Leitfähigkeit steigt dagegen mit erhöhtem Massenstrom. Dies könnte auf einen erhöhten Füllgrad in der Knetzone und damit verstärkter Dispergierwirkung zurückzuführen sein. Zudem steigt mit dem Massenstrom die Degradation des Polymers. Bei $0,5 \text{ kg h}^{-1}$ wird im Extrudat eine molare Masse von $\sim 140 \text{ kg mol}^{-1}$ bestimmt und bei $1,5 \text{ kg h}^{-1}$ führt eine verstärkte Scherung zu einer Degradation auf $\sim 70 \text{ kg mol}^{-1}$. Die Drehzahlvariation konnte mittels Breitschlitzdüse durchgeführt werden. Bei gleicher Prozesseinstellung zeigt sich eine deutlich verringerte Leitfähigkeit für das Breitschlitzextrudat im Vergleich zur Verarbeitung mittels schmaler Düse. Zudem wird eine leicht geringere Restporosität mit der schmalen Düse erreicht. Eine Erhöhung der Drehzahl bewirkt zunächst keine signifikante Änderung der Porosität. Ab 300 rpm zeigt sich eine verringerte Standardabweichung. Die Leitfähigkeit steigt bis 200 rpm an und fällt bei zu starkem Energieeintrag mit 300 rpm wieder ab.

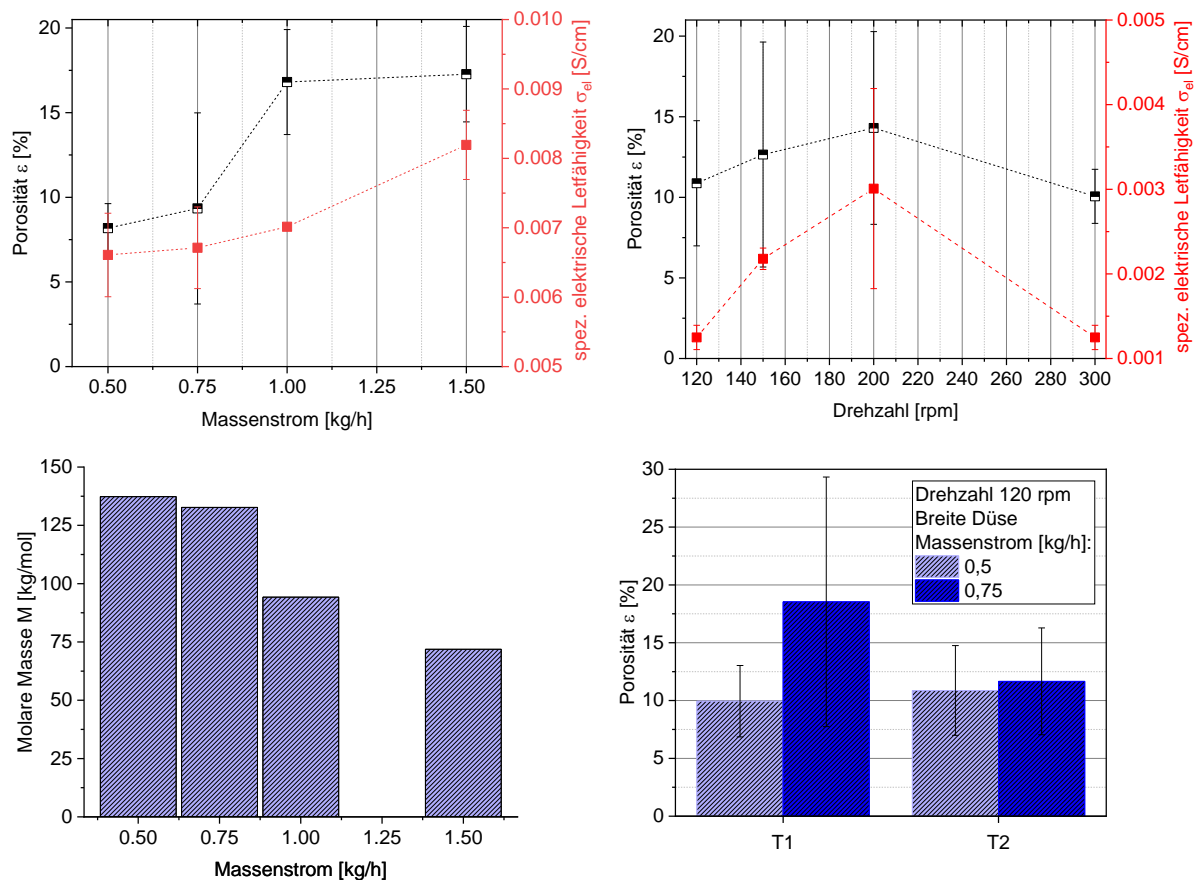


Abbildung 77: Porosität und el. Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Massenstroms (oben links), Auswirkung der Drehzahl auf Porosität und el. Leitfähigkeit (oben rechts), Molare Masse als Funktion des Massenstroms (unten links), Porosität in Abhängigkeit des Temperaturprofils (unten rechts)

Ein weiterer Prozessparameter ist der Temperaturverlauf. Um eine möglichst geringe thermische und mechanische Degradation zu erreichen, wurden zwei Temperaturprofile untersucht. Zum einen eine erhöhte Temperatur von 150 °C in der Knetzone (T1) und zum anderen eine erhöhte Temperatur von 150 °C am Auslass sowie in der Knetzone (T2). Die weiteren Temperaturbereiche wurden auf 120 °C eingestellt. Bei einem Massenstrom von 0,5 kg h⁻¹ wird keine Änderung der Porosität für eine erhöhte Temperatur am Auslass erreicht. Für einen Massenstrom von 0,7 kg h⁻¹ zeigt sich, dass eine Verringerung der Restporosität durch eine erhöhte Temperatur am Auslass möglich ist. Durch das Temperaturprofil T2 konnte eine mittlere Porosität von 11,7 % im Vergleich zu 18,5 % erreicht werden, wobei die Änderung innerhalb der Abweichung liegt. Die Standardabweichung kann durch eine erhöhte Temperatur am Auslass verringert werden. Die Temperaturerhöhung bewirkt also einen gleichmäßigeren Transport aus der Düse und somit ein Produkt mit geringeren Porositätsschwankungen. Die Bestimmung des Kettenabbaus des Polymers zeigt ~120 kg mol⁻¹ für T1 und ~80 kg mol⁻¹ für T2. Die Erhöhung der Temperatur am Auslass führt somit zu einem Anstieg der thermischen Degradation. Es wurde daher untersucht, ob eine verbesserte Leitfähigkeit durch eine Anpassung der Schneckenengeometrie erreicht werden kann. Weiterführend wurden vier verschiedene Schneckenkonfigurationen mit erhöhter Dispergierwirkung untersucht. Die Konfigurationen sind in Abbildung 78 dargestellt. S1 stellt die in PAT-AP5 entwickelte Schnecke mit einer Knetzone und einem Fördererlement mit erhöhter Steigung am Auslass dar. In S5 wird neben den verwendeten Knet und Fördererlementen zusätzlich ein Mischelement vor dem Auslass verwendet. In S6 wird die Knetintensität durch den Einsatz eines Fördererlementes mit erhöhter Steigung vor der Knetzone und eines rückführenden Elementes nach der Knetzone erhöht. Zudem wird die Steigung am Auslass noch stärker erhöht, welches zu einer erhöhten Retentionszeit vor der Düse führt. In der Schneckenkonfiguration S7 wird die Konfiguration S6 um eine zweite Knetzone erweitert. Die Schnecke S7 sollte daher die höchste Dispergierwirkung aufweisen. Der Einfluss der Schneckenkonfiguration auf die Transporteigenschaften, sowie die Restporosität und die Polymerdegradation sind im Folgenden dargestellt.

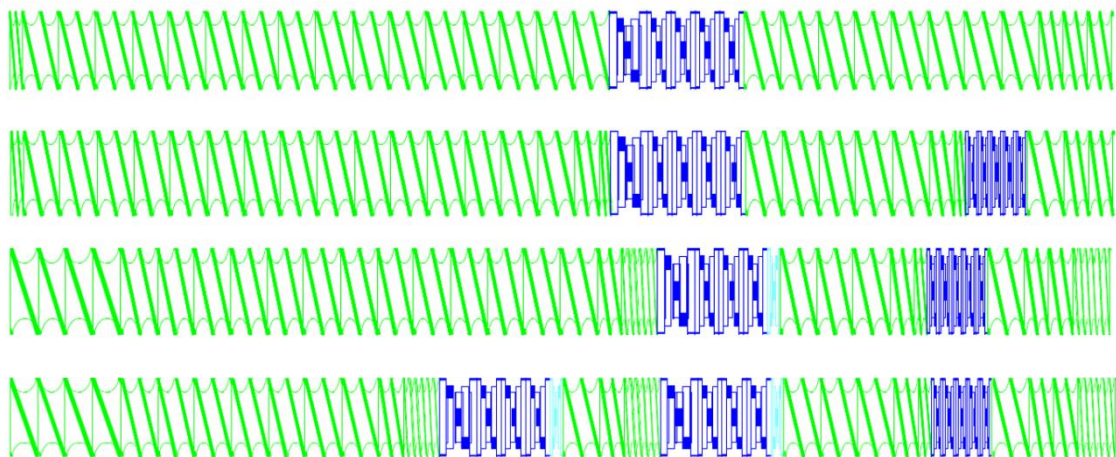


Abbildung 78: Schneckenkonfiguration S1 (oben), S5, S6 und S7 (unten)

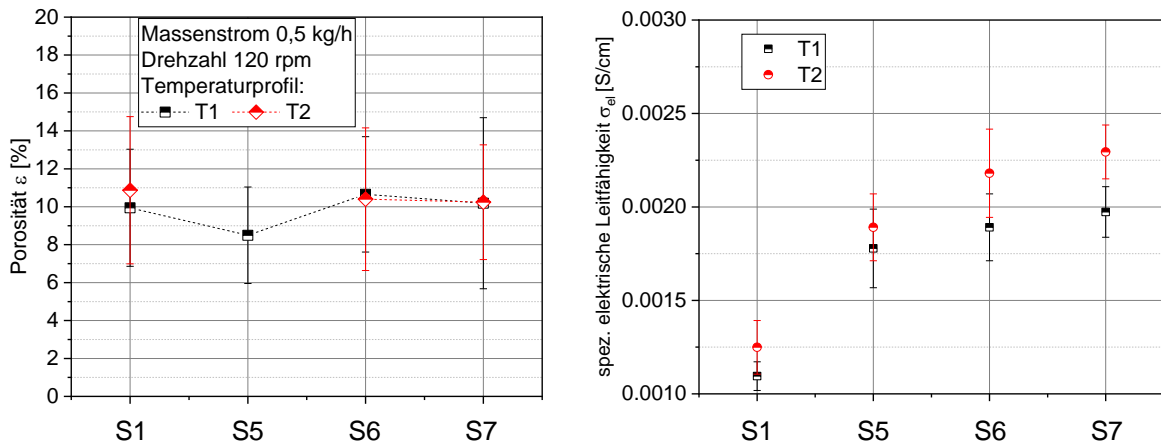


Abbildung 79: Auswirkung der Schneckenkonfiguration in Abhängigkeit des Temperaturprofils auf die Restporosität (links) und auf die el. Leitfähigkeit (rechts)

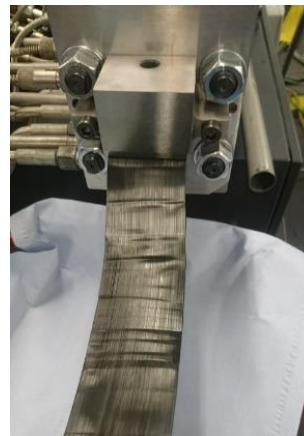
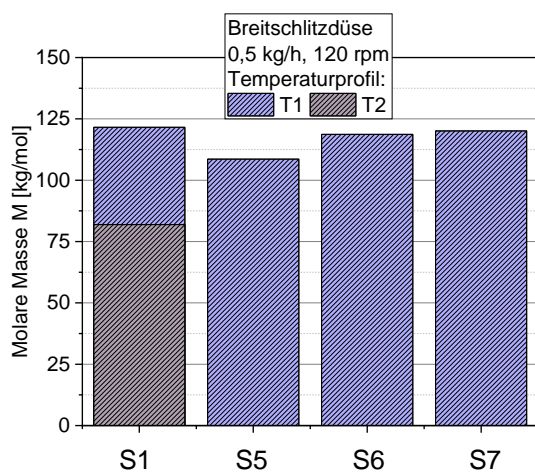


Abbildung 80: Auswirkung der Schneckenkonfiguration in Abhängigkeit des Temperaturprofils auf die molare Masse (links), Entwickelte Breitschlitzdüse zur Fertigung von Kathodenextrudat (rechts)

Die Restporosität sowie die Polymerdegradation zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Schneckenkonfiguration. Mit steigender Dispergierwirkung der Schnecke kann eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit erzielt werden. Mit erhöhter Temperatur am Auslass kann die Dispergierwirkung noch weiter gesteigert werden und eine elektrische Leitfähigkeit von $2,3 \text{ mS cm}^{-1}$ erreicht werden. Die angepassten Schnecken geometrien zeigen zwar keine erhöhte mechanische Degradation, die Anpassung der Temperatur führt aber zu einer stark erhöhten thermischen Degradation. Eine weitere Möglichkeit, die Dispergierwirkung zu verbessern, ist der Einsatz von hochmolekularem Polymer. Die Auswirkung der Polymerkettenlänge auf die Dispergierwirkung ist daher in folgender Abbildung aufgeführt.

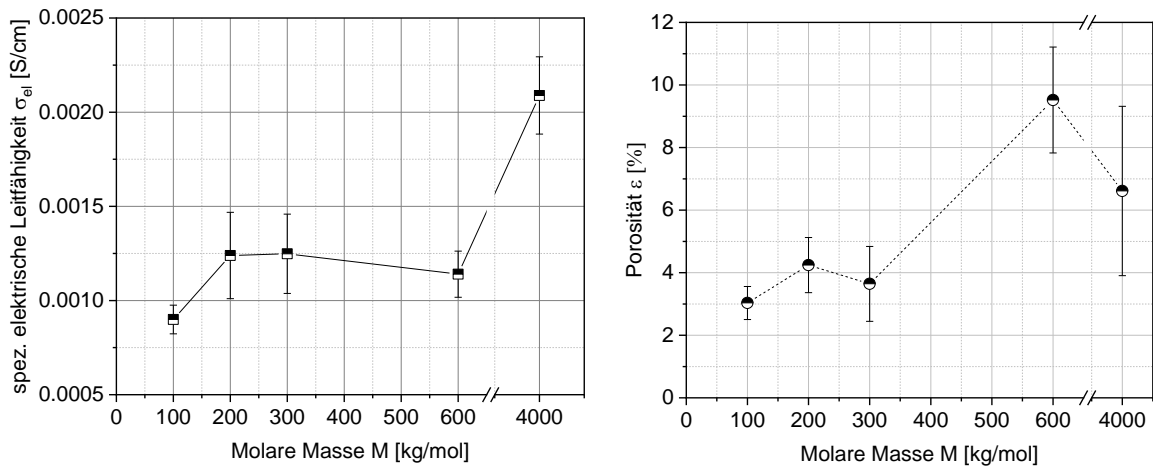


Abbildung 81: Elektrische Leitfähigkeit (links) und Porosität (rechts) in Abhängigkeit der PEO Edukt molaren Masse

Mit steigender molaren Masse des PEOs wird eine erhöhte Viskosität im Extruder und damit verbunden eine verbesserte Dispergierwirkung erreicht. Die elektrische Leitfähigkeit kann von $8 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ auf $2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ gesteigert werden. Gleichzeitig erhöht sich, bedingt durch die steigende Viskosität, die Porosität.

In diesem Arbeitspaket konnten weitere Auswirkungen von Prozess- und Materialparametern auf die Extrudateigenschaften identifiziert werden. Durch Verwendung einer Schneckengeometrie mit intensivierten Knetzonen konnte eine erhöhte Dispergierwirkung und damit verbesserte elektrische Leitfähigkeit erreicht werden. Bei erhöhten Durchsätzen kann der damit ansteigenden Porosität durch Erhöhung der Temperatur am Auslass entgegengewirkt werden. Die mechanische Degradation steigt mit erhöhtem Durchsatz, die thermische Degradation bei Erhöhung der Temperatur am Auslass. Der Einsatz von hochmolekularem Polymer führt zu einer erhöhten Dispergierwirkung und stellt eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der elektrischen Transporteigenschaften des Extrudates dar. Durch die entwickelte Breitschlitzdüse konnten die Extrudateigenschaften an die Anforderungen angepasst werden und damit im Kalandrierschritt die nötige Elektrodenbreite für den Pouchzellbau erreicht werden.

PAT-AP16 Erweiterung des Kalandrierprozesses, Anpassung der Kalandereigenschaften auf die Produkteigenschaften

Dieses Arbeitspaket dient der Evaluation der Prozessparameter in Abhängigkeit der Produkteigenschaften. Ziel ist es zudem, einen skalierbaren Rolle-zu-Rolle-Prozess zu entwickeln mit dem Bahnbreiten für kommerzielle Zellformate verarbeitet werden können.

Zunächst wurde der Einfluss der PEO-Ausgangskettenlänge auf die Degradation im Prozess und die resultierende molare Masse im Endprodukt untersucht. Ziel war es, die Abhängigkeit von Prozessparametern als auch Materialeigenschaften auf die Elektrode zu identifizieren.

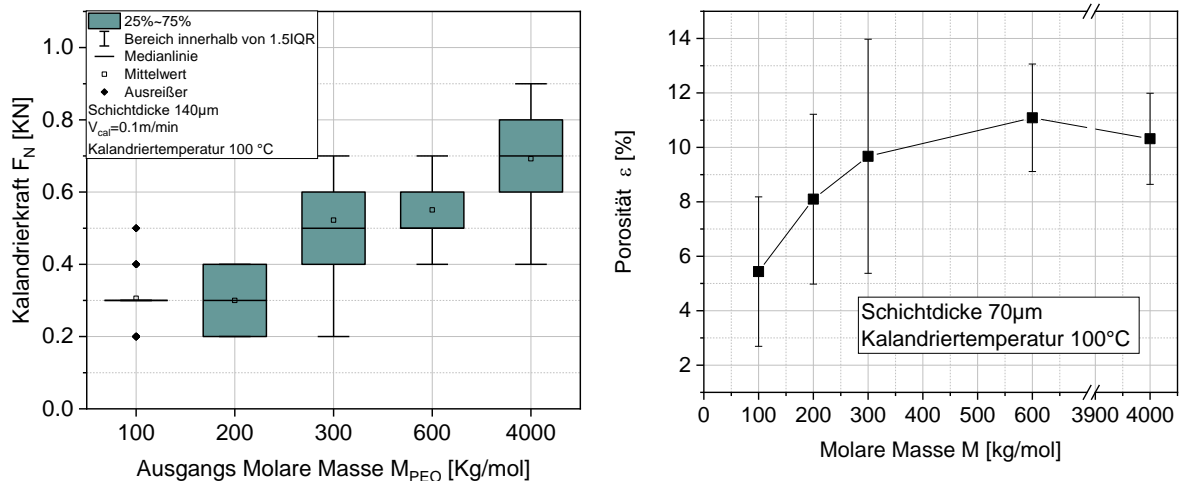


Abbildung 82: Kalandrierkraft (links) und Porosität (rechts) über der molaren Masse des Edukts

Mit steigender molaren Masse wird eine erhöhte Kraft benötigt, um die gewünschte Zielschichtdicke zu erreichen. Die molare Masse des PEO Edukts zeigt somit einen Einfluss auf die Prozessierung der Extrudate. In der Elektrode steigt die Restporosität mit erhöhter molarer Masse. Dies wird auf die erhöhte Viskosität im Plastifizierungsschritt und damit auf die bereits im Extrudat erhöhte Porosität zurückgeführt. Da eine erhöhte Kraft im Kalanderspalt zu einer Zunahme der mechanischen Degradation führen könnte, wurden die mechanischen Eigenschaften, als auch die Degradation des Polymers in der kalandrierten Elektrode untersucht. Mit steigender molaren Masse zeigt sich eine erhöhte Festigkeit und damit eine verringerte Verformungsarbeit bei der Indentation. Durch die auftretende Degradation des Polymers wird der Anteil an PEO mit geringem Molekulargewicht erhöht, welches zu einem Anstieg der Verformungsarbeit führt. Dieser Effekt ist besonders stark bei den Edukten mit der größten molaren Masse von 4000 kg mol^{-1} ausgeprägt.

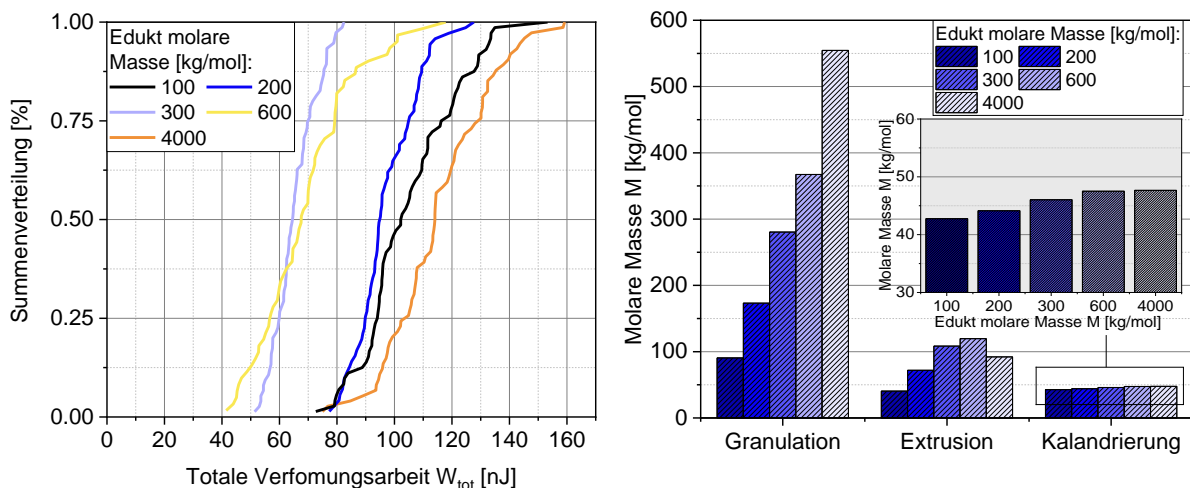


Abbildung 83: Mittels Nanoindentation bestimmte Summenverteilung des elastischen Anteils in Abhängigkeit von der molaren Masse des Edukts (links), mittels GPC ermittelte molare Masse für den jeweiligen Prozessschritt in Abhängigkeit von der molaren Masse des Edukts (rechts)

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung zeigen die starke Degradation im Extrusions- und Kalandrierprozess. Trotz stark variiertes molaren Masse des Edukts führt die Degradation im Prozess zu einer molaren Masse des Produkts, die zwischen ~ 40 bis 50 kg mol^{-1} liegt. Im Endprodukt führt eine molare Masse im Bereich von 600 kg mol^{-1} zu einer hohen Festigkeit bei gleichzeitig erhöhtem elastischem Verformungsanteil. Die Degradationsprodukte

führen zwar zu einer verringerten Festigkeit, erhöhen aber auch die Elastizität. Dies sollte sich positiv auf einen verringerten Kontaktverlust bei Volumenausdehnung des Aktivmaterials während der Zyklisierung auswirken. Des Weiteren wurde die Auswirkung der molaren Masse des Polymers auf die Leitpfadausbildung im Prozess untersucht.

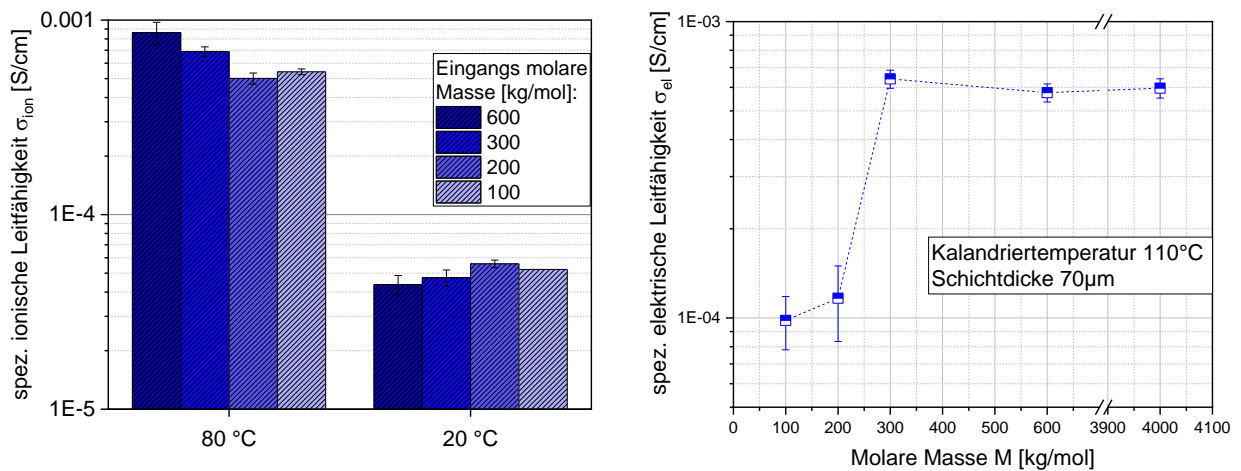


Abbildung 84: Ionische Leitfähigkeit für 80 °C und 20 °C Messtemperatur (links), sowie die elektrische Leitfähigkeit (rechts) in Abhängigkeit von der molaren Masse des Edukts

Die ionische Leitfähigkeit liegt bei 80 °C im oberen mS cm⁻¹-Bereich und nimmt bei Raumtemperatur ca. eine Größenordnung ab. Die Kathodenleitfähigkeit ist bei Raumtemperatur deutlich gegenüber der Separatorleitfähigkeit mit 10⁻⁵ S cm⁻¹ erhöht. Dies spricht für eine erhöhte Leitfähigkeit durch die LFP-Partikel. Für eine Messtemperatur oberhalb des Schmelzpunktes von PEO ist die Leitfähigkeit für die hochmolekularen PEOs erhöht. Dies könnte durch eine verbesserte Homogenisierungswirkung von hochmolekularen PEOs während der Prozessierung bedingt sein. Bei Raumtemperatur zeigt sich kein signifikanter Einfluss der PEO-Ausgangskettenlänge. Die molare Masse des PEO-Eduktes zeigt zudem einen starken Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der Kathode. Für eine molare Masse kleiner 300 kg mol⁻¹ fällt die elektrische Leitfähigkeit des Kathodenextrudates um eine Größenordnung auf 10⁻⁴ S cm⁻¹ ab. Dies wird neben der geringeren Dispergierwirkung bei niedrigerer Viskosität auf die starke Scherung im Kalanderspalt und einen damit verbundenen Kontaktverlust zwischen Rußpartikeln zurückgeführt. Mit steigender molarer Masse des PEO-Eduktes wird die Reduzierung der Leitfähigkeit verringert und nähert sich einem Grenzwert. Der Einsatz einer molaren Masse von 4000 kg mol⁻¹ zeigt daher keine weitere Leitfähigkeitssteigerung. Zusammenfassend sollte eine molare Masse größer 300 kg mol⁻¹ eingesetzt werden. Eine enge Gewichtsverteilung der molaren Masse des Edukts ist nicht notwendig, da die molare Masse des Edukts keinen signifikanten Einfluss auf die molare Masse des Produkts gezeigt hat. Somit ist der Einsatz eines deutlich kostengünstigeren Ausgangsproduktes möglich.

Zudem wurde die Auswirkung der Kalandrierparameter auf die Degradation und die auftretende Kalandrierkraft untersucht.

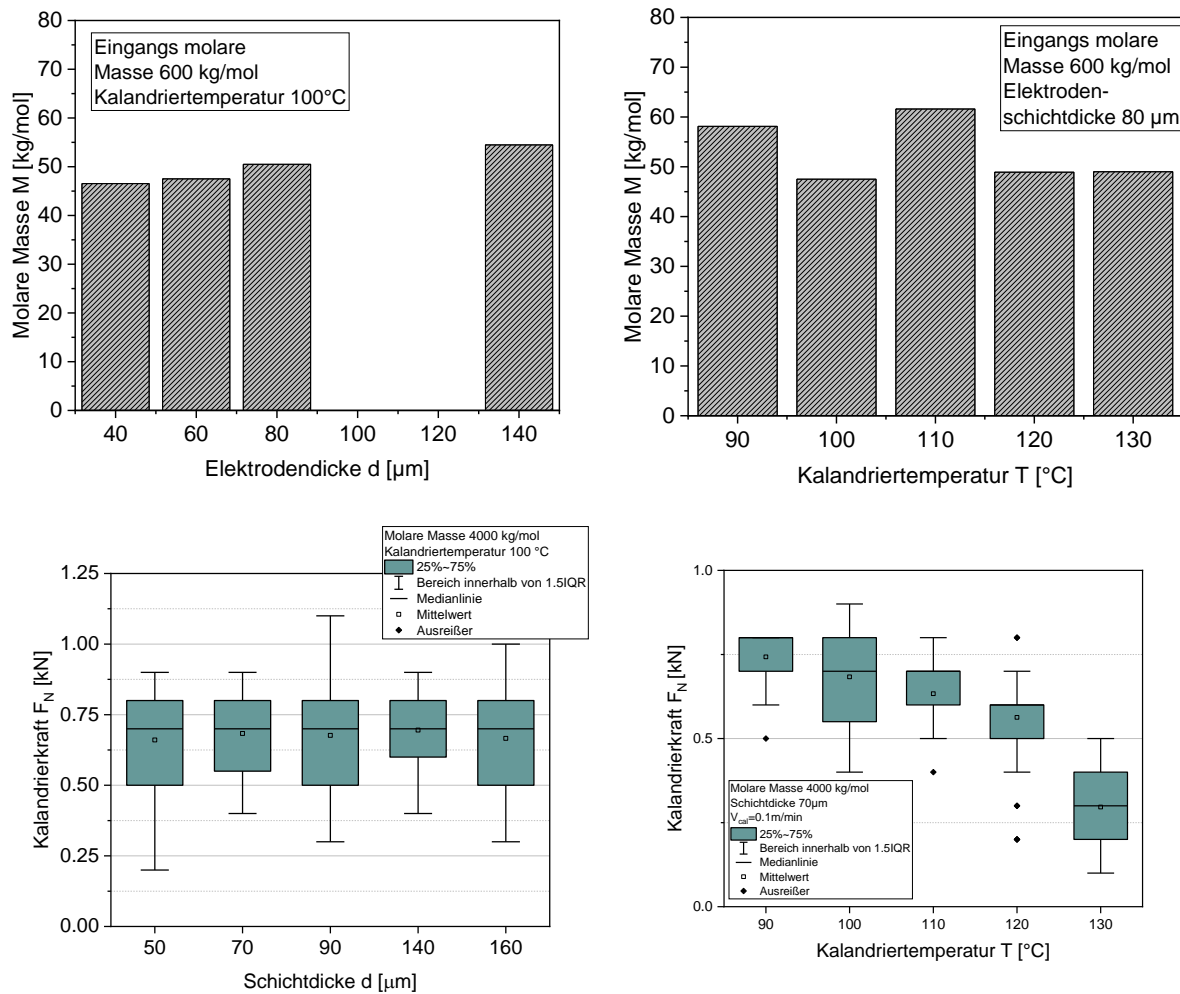


Abbildung 85: Mittels GPC ermittelte molare Masse in Abhängigkeit der Elektrodendicke (oben links) und der Kalandriertemperatur (oben rechts), Kalandrierkraft als Funktion der Elektrodendicke (unten links) und der Kalandriertemperatur (unten rechts)

Mit steigendem Kalandriergrad sinkt die molare Masse im Endprodukt leicht ab. Die Kalandrierkraft zeigt keine signifikante Abhängigkeit vom Kalandriergrad in dem betrachteten Prozessfenster. Mit steigender Kalandriertemperatur sinkt die benötigte Kalandrierkraft ab, es zeigt sich jedoch keine verringerte Degradation, da die erhöhte Temperatur zudem zu einem Anstieg der thermischen Degradation führt. Es sollte daher eine Kalandriertemperatur von 90 °C gewählt werden.

Darüber hinaus wurde innerhalb dieses APs ein Prozess zur kombinierten Kalandrierung und Laminierung entwickelt. Der in folgender Abbildung gezeigte Prozess setzt sich aus einer Glättwalze und Laminierwalze zusammen. Durch diese Prozessführung kann das Extrudat zugegeben, auf Zielschichtdicke verdichtet und direkt auf den Stromsammel laminiert werden. Der Laminierwalze können Stromsammelrollen von 240 mm Breite zugeführt werden, wodurch eine Verarbeitung von kommerziellen Zellformaten möglich ist. Als Endprodukt werden Coils mit Verbundkathode erhalten.



Abbildung 86: Entwickelter Prozess zur Kalandrierung und direkten Laminierung

Innerhalb dieses APs ist es somit gelungen, sowohl den Einfluss der Prozessparameter als auch der Materialeigenschaften auf den Kalandrierprozess zu identifizieren. Die molare Masse des Polymer-Edukts zeigte eine starke Auswirkung auf die Leitpfadausbildung während der Prozessierung. Das Molekulargewicht im Endprodukt ist jedoch nahezu unabhängig vom Eduktmolekulargewicht für PEOs größer 100 kg/mol. Die Degradationsprodukte zeigen allerdings einen Einfluss auf die Elastizität und Festigkeit. Daher sollte Polymere im Bereich von 600 kg mol^{-1} eingesetzt werden. Die Anpassung des Molekulargewichts durch die Degradation im Prozess lässt den Einsatz eines kostengünstigen Polymers mit breiter Ausgangsmolekulargewichtsverteilung zu. Zudem konnte ein skalierbarer Verdichtungsprozess zur direkten Beschichtung des Stromsamplers entwickelt werden.

PAT-AP17 Aufbau von Testzellen (Fortführung des BOS-AP12)

In diesem Arbeitspaket soll ein Testzellensetup entwickelt werden, mit dem Knopf- und Pouchformat zyklisiert werden können. Zum Abschluss dieses Arbeitspakets können Kenngrößen wie die reale Kapazität und Ratenfähigkeit ermittelt werden.

In dem Kalandrierprozess wird das Extrudat auf die Zielschichtdicke verdichtet und mit dem gemeinsam mit der Saueressig GmbH entworfenen Dreiwalzenaufbau direkt auf den Stromsammler laminiert. In einem weiteren Prozessschritt wird der Separator auf den Kathodenverbund laminiert. Mittels Rollenstanze können der Separator-Kathodenverbund sowie die Lithiumanode vereinzelt und zu Pouchzellen verbaut werden. Durch eine Zellpressapparatur kann ein maximaler Druck von 486 kPa bei einer Elektrodenfläche von 35 cm^2 während der Zyklisierung auf die Zellen aufgebracht werden. Die prozessierten Kathoden wurden zu Knopf- und Pouchzellen weiterverarbeitet und mit C-Ratentests charakterisiert.

Hierbei wurde ein Vergleich zwischen einem PEO/LiTFSI Separator in einem Stoffmengenverhältnis von 14:1 und 3 wt.-% SiO_2 mit einer Dicke von $90 \mu\text{m}$ und einem Separator aus Blockcopolymer mit 70 % PEO und LiTFSI im Stoffmengenverhältnis 1:14 angestellt. Wie in Abbildung 87 aufgezeigt, erreichen die Pouchzellen mit PEO-Separator ca. $150 \text{ mAh/g}_{\text{AM}}$ bei 0,1C als auch 0,2C. Die Knopfzellen zeigen bei diesen C-Raten bereits eine limitierte Kapazität von $110 \text{ mAh/g}_{\text{AM}}$. Bei 1C fällt die Entladekapazität auf $20 \text{ mAh/g}_{\text{AM}}$ für Knopfzellen und $40 \text{ mAh/g}_{\text{AM}}$ für Pouchzellen. Die Verpressung während der Zyklisierung zeigt eine signifikante Verbesserung und reduziert die Transportwiderstände während der Zyklisierung. Allerdings führt der $90 \mu\text{m}$ dicke PEO-Separator zu einem hohen Widerstand in der Zelle, sodass bei 1C nur ca. 25 % der theoretischen Kapazität abgerufen werden konnte. Durch den Einsatz des Blockcopolymereseparators mit deutlich erhöhter mechanischer Festigkeit kann die Separatorschichtdicke auf 10 – $20 \mu\text{m}$ verringert werden. Bereits in den Knopfzellen kann bei 0,1C Entladestrom eine Entladekapazität von $160 \text{ mAh/g}_{\text{AM}}$ erreicht werden. Für eine erhöhte C-Rate von 1C zeigt sich eine deutlich erhöhte Entladekapazität für die Pouchzellen von $61 \text{ mAh/g}_{\text{AM}}$, welches ca. 40 % der theoretischen Kapazität bei einer Zyklisierstemperatur von $70 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht. Es wurde daher im weiteren Verlauf der Blockcopolymerseparator als Standardseparator verwendet.

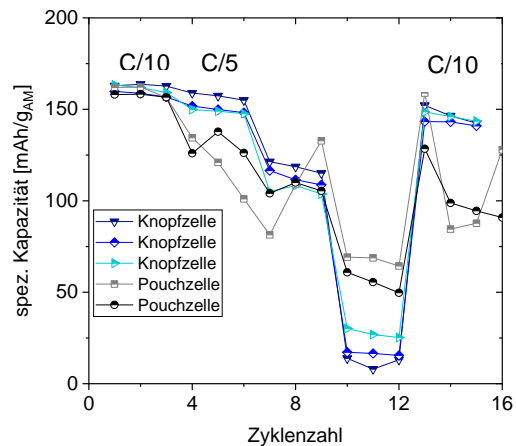
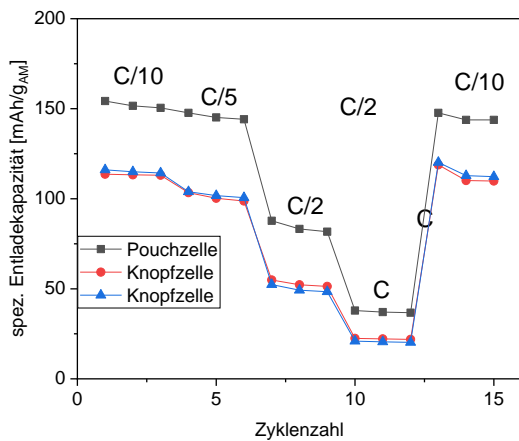


Abbildung 87: C-Ratentest für Knopf- und Pouchzellen mit PEO-Separator (links), C-Ratentest für Knopf- und Pouchzellen mit Blockcopolymerseparator (rechts) bei 70 °C Zyklisierstemperatur.

Innerhalb dieses APs ist ein Testsetup für Zellen in Knopf- und Pouchformat entwickelt worden. Kenngrößen wie die reale Kapazität und Ratenfähigkeit konnten ermittelt werden und somit eine elektrochemische Bewertung der Elektroden erfolgen. Durch die Entwicklung von Zellpressapparaturen konnten die Transportwiderstände reduziert und die Ratenfähigkeit verbessert werden. Zudem konnte die Ratenfähigkeit weiter gesteigert werden durch den Einsatz eines Blockcopolymerseparators. Die innerhalb dieses Projektes lösemittelfrei skalierbar hergestellten Zellen erreichen eine vergleichbare und je nach Prozessweg sogar bessere Entladekapazität als lösemittelbasiert prozessierte Zellen im Labormaßstab [3].

PAT-AP18 Aufbau von Testzellen (Neues-Materialsystem)

In diesem Arbeitspaket sollte der Aufbau von Testzellen auf das neue Materialsystem übertragen werden. Zum Abschluss dieses Arbeitspakets können Kenngrößen wie die reale Kapazität und Ratenfähigkeit für das angepasste Materialsystem ermittelt werden.

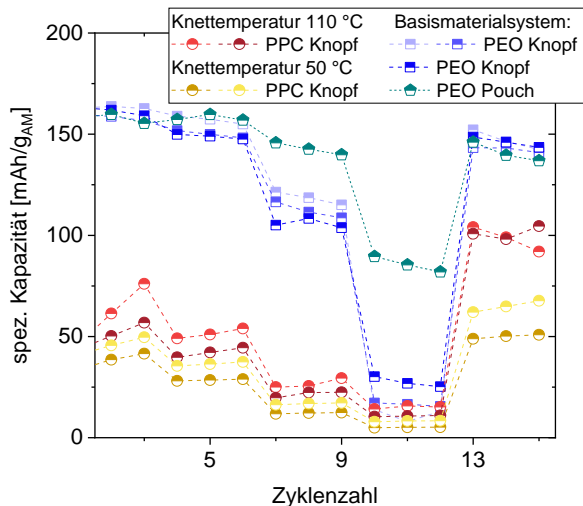


Abbildung 88: Elektrochemische Performance von PPC und PEO basierten Elektroden

Die Testzellen für das PPC-basierte Materialsystem wurden ebenfalls mit dem Blockcopolymerseparator gefertigt. Die Elektrode bestehend aus LFP, PPC, LiTFSI und Ruß wurde bei 80 °C zyklisiert. Ein Vergleich der erhaltenen elektrochemischen Performance vom Hochenergie-Material zu dem Basismaterial ist in Abbildung 88 aufgeführt. Die elektrochemischen Kenngrößen konnten innerhalb dieses APs ermittelt werden. Raten-tests sowie die Bestimmung der realen Kapazität konnte am entwickelten Testsetup durchgeführt werden. Innerhalb dieses APs ist es somit gelungen Kenngrößen zur Beurteilung der elektrochemischen Performance durch ein passendes Testsetup zu ermitteln. Die ausführliche Diskussion der Ergebnisse ist in PAT-AP10 aufgeführt.

7.2 Simulationsbasierte Untersuchung

Die simulationsbasierte Analyse einer Batteriezelle dient dem Aufbau vom Verständnis der Entlade- und Ladeprozessen und ist die Basis zur Optimierung der Energie- und Leistungsdichte einer Batteriezelle. Im Rahmen des Projektes wurden die Modelle entwickelt und fortwährend auf Basis neuer Forschungserkenntnisse und durch den Austausch mit den Projektpartnern weiterentwickelt.

Durch den Ausstieg von Bosch und die Änderung der Arbeitspakete von BOS-AP9 und BOS-AP12 haben sich Verzögerungen bezüglich der Validierung der Modelle mit den von Bosch durchgeführten experimentellen Messungen der Entladekurven ergeben. Hierfür wurden zu einem späteren Zeitpunkt die Messungen von ACM aus Münster verwendet.

NES-AP1 - Modellbildung und Analyse von Elektrodenstrukturen

Das Ziel des Arbeitspaketes NES-AP1 war die Entwicklung und Validierung von Modellen, die zur Beschreibung der elektrochemischen Prozesse dienen. In Tabelle 2 sind die Modelle aufgeführt, die im Rahmen des Projektes entwickelt und eingesetzt wurden. Mithilfe dieser Modelle und der Zusammenarbeit mit Bosch sollte eine erste Rezeptur für eine Feststoffkathode erstellt werden.

Bei den produzierten Feststoffkathoden von Bosch / iPAT ergaben sich früh im Projektverlauf Elektrodenstrukturen, die agglomerierte Aktivmaterialpartikel beinhalten. Aufgrund der resultierenden Strukturen wurde die Validierung des P2D-Modells mit experimentellen Messungen erst im NES-AP3 für diese Kompositpartikel mithilfe des Agglomeratmodells durchgeführt.

Tabelle 2: Modelle die im Rahmen des Projektes verwendet und entwickelt wurden.

Modell	Beschreibung
Pseudo-2-dimensionales Modell (P2D-Modell)	Aufbauend auf den Arbeiten von Doyle und Newmann [4] ermöglicht das Modell die Simulation von Entladeprozessen und den Einblick in die elektrochemischen Prozesse währenddessen. Durch das Diskretisieren der Elektrode in mehrere Teilabschnitte ist ein tiefer Einblick in die Konzentrations- und Potentialverläufe möglich.
Single Particle Modell (SP-Modell)	Es ist ein reduziertes P2D-Modell, das ebenfalls die Entladeprozesse abbildet. Hierbei wird die Elektrode nicht mehrfach diskretisiert, wodurch die Konzentrations- und Potentialverläufe in der Elektrode sich auf eins reduzieren, aber die Simulationszeit des Modells sich gegenüber dem P2D-Modell stark erhöht.
Größenverteilungsmodell	Die Größenverteilung ist die Modifikation des P2D-Modells, die eine gleichzeitige Simulation verschieden großer Aktivmaterialpartikel ermöglicht.
Agglomeratmodell als SP-Modell	Durch Agglomeration von Aktivmaterialpartikeln bilden diese größere Partikel. Diese schließen in ihre Zwischenräume Elektrolyt ein und ermöglichen damit einen Ionentransport innerhalb der Agglomerate. Die damit verbundene Erweiterung einer weiteren Elektrolytphase im Agglomerat ermöglicht es solche Partikel zu simulieren und zu analysieren. Durch die hohe Komple-

	<p>xität von Agglomeraten und die dadurch steigende Berechnungszeit sind die Agglomerate in ein SP-Modell implementiert. Durch die Reduzierung lässt sich der Fokus auf die Partikelstrukturen legen und damit deren Einfluss auf die Energie- und Leistungsdichte ermitteln.</p>
<p>Core-Shell-Modell als SP-Modell</p>	<p>Eine Modifikation der Agglomerate zu Core-Shell-Partikeln ermöglicht die Simulation von Partikeln, die aus einem Kern und einer Schale bestehen. Hierbei können beide Bereiche des Partikels mit unterschiedlichen Materialien gefüllt sein. Damit können die Prozesse in einem Zwei-Bereiche-Partikel analysiert werden.</p>
<p>Surrogat Modell</p>	<p>Dieses Modell erstellt eine dreidimensionale Elektrodenstruktur basierend auf den Volumenanteilen der eingesetzten Materialien und den Partikelgrößen von Aktivmaterial und Leitfähigkeitsadditiven. Diese 3D-Elektrodenstruktur ermöglicht es, die effektiven ionischen und elektrischen Leitfähigkeiten, sowie die effektive Reaktionsfläche, auch spezifische Oberfläche genannt, zu berechnen.</p>

Für die elektrochemischen Modelle wurde eine Halbzellenkonfiguration simuliert, die aus einer Feststoffkathode, einem Separator und einer Lithium-Anode besteht. Die Kathode setzt sich dabei aus dem Aktivmaterial Lithium-Eisen-Phosphat (LFP), einem Leitadditiv dem Super Carbon 65 oder dem Carbon Black (SC65 oder CB) und einem Festelektrolyten, bestehend aus Polyethylenoxid und Lithium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PEO + LiTFSI) zusammen. Der Separator besteht vollständig aus einem Festelektrolytsystem PEO + LiTFSI und ermöglicht damit eine Batteriezelle ohne flüssige Komponenten. Im Folgenden werden die Verwendeten Modelle und die daraus resultierenden Ergebnisse näher beschrieben.

Entladeverhalten einer Halbzelle

Die Basis der simulativen Arbeiten stellen Batteriemodelle von Doyle und Newman dar [4]. Es handelt sich hierbei um elektrochemische Modelle, wie zum Beispiel sogenannte Single-Particle (SP) und Pseudo-2-dimensionale (P2D) Batteriemodelle. In diesen Modellen werden Fick'sche Diffusion im Partikel, sowie Butler-Volmer-Kinetik für die elektrochemische Reaktion, Ohm'scher Ladungstransport in der Elektrode sowie ein Nernst-Planck-Fluss im Elektrolyten betrachtet. Der Transport im Elektrolyten basiert auf der gängigen Annahme, dass sich ein Polymerelektrolyt mit Leitsalz analog zu einem binären Elektrolyten verhält. Zusätzlich ist das Modell um eine Doppelschicht an der Aktivmaterialoberfläche erweitert, um so die Simulation des dynamischen Vorhaltens zu ermöglichen. Die Modellgleichungen sind detailliert in Tabelle 3 dargestellt.

gangen wird, sind zunächst eine beispielhafte Simulation einer Entladekurve mit 1 C und Impedanzen für eine Schichtdickenvariation in Abbildung 90 dargestellt. Als Aktivmaterial kommt hierbei Lithium-Eisenphosphat (LFP) zum Einsatz. Die Parameter sind in Tabelle 4 dargestellt.

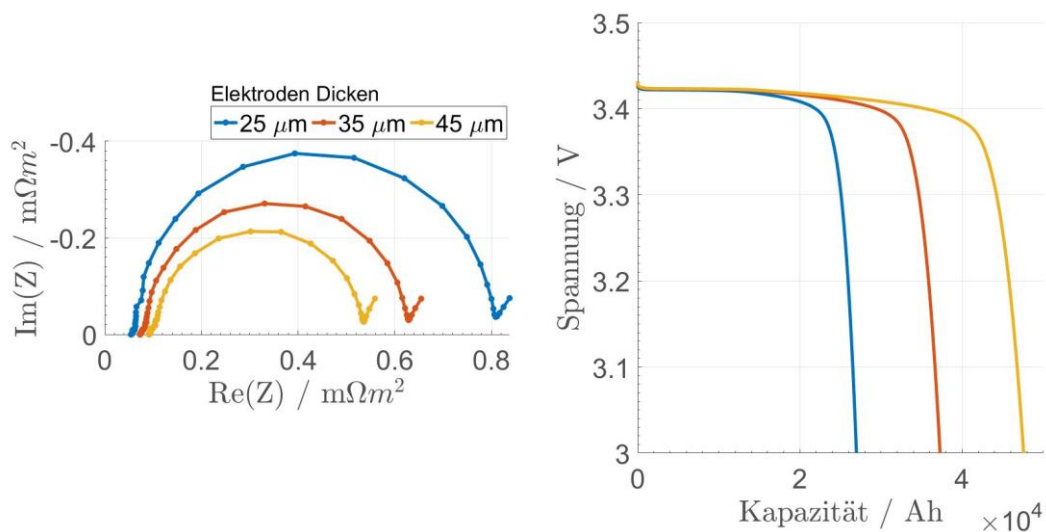


Abbildung 90: Simulation von EIS (links) und Entladekurve (rechts) mit 1 C für Schichtdickenvariation

Durch eine Zunahme der Schichtdicke steigt die für eine Reaktion insgesamt zur Verfügung stehende Oberfläche. Hierdurch reduzieren sich die Widerstände der entsprechenden Reaktion; sichtbar durch Schrumpfen des Halbkreisbogens in der Impedanz. Zusätzlich steigt mit der Elektroden dicke die Elektrolyt- und Aktivmaterialmenge in der Zelle; hieraus resultiert ein steigender Innenwiderstand. Im Falle eine Entladung mit 1 C, dargestellt in Abbildung 90 (rechts), führt eine größere Kathodenschichtdicke zu einer höheren Kapazität der Zelle.

Das Basis-Modell wurde für eine erste Rezepturoptimierung bezüglich optimaler Aktivmaterialanteil für die Festelektrolytkathode eingesetzt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 91 dargestellt und zeigen das Optimum für eine C-Rate von

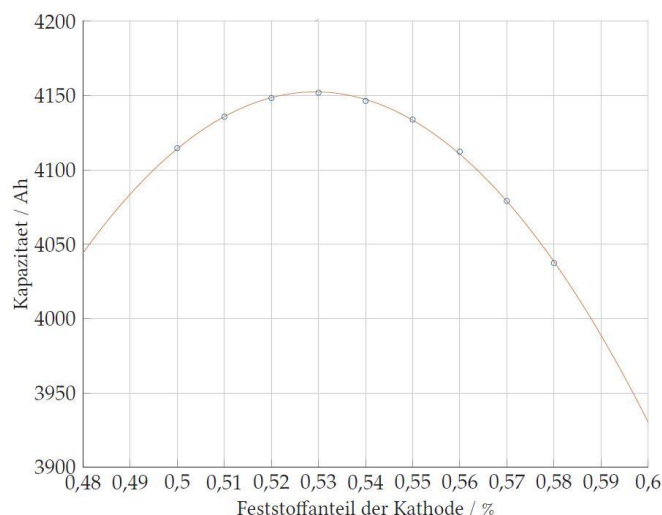


Abbildung 91: Optimierung der Kapazität bei Variation des Feststoffanteils

5 C. Ein deutliches Maximum bei 53 % Feststoffanteil ist zu verzeichnen. Bis zu diesem Punkt steigt die Kapazität durch den steigenden Aktivmaterialanteil. Bei Feststoffanteilen größer 53 % dominieren die Elektrolytverluste und reduzieren somit die erreichte Kapazität.

Parameter			
A_{cell}	24.95e-4 m ²	D_e	2.6e-12 m ² /s
d_c	25e-6 m	t_p	0.41
d_s	5e-6 m	k_c	4e-12 m ⁴ /(mol s)
R_c	0.5e-6 m	$c_{max,c}$	22800 mol/m ³
D_s	2.6e-16 m ² /s	$c_{0,c}$	11400 mol/m ³
ϵ_c	0.4	$c_{0,e}$	1200 mol/m ³

Tabelle 4: Basis Simulationsparameter

Einfluss von Partikelgrößenverteilung

In klassischen P2D-Modellen werden Aktivmaterialpartikel als sphärisch mit einheitlicher Größe angenommen. Letzteres ist eine starke Modellvereinfachung und entspricht nicht vollständig der Realität. Aus diesem Grund wird das Batteriemodell in einem ersten Schritt um eine Partikelgrößenverteilung mit der folgenden Gleichung erweitert.

$$f(x) = \lambda k (\lambda R)^{k-1} e^{-\lambda R^k}$$

Zum Einsatz kommt hier eine sogenannte Weibull-Verteilung, diese ermöglicht es über Formparameter k die Form der Verteilung zu variieren und somit den Einfluss der Verteilungsform systematisch zu untersuchen.

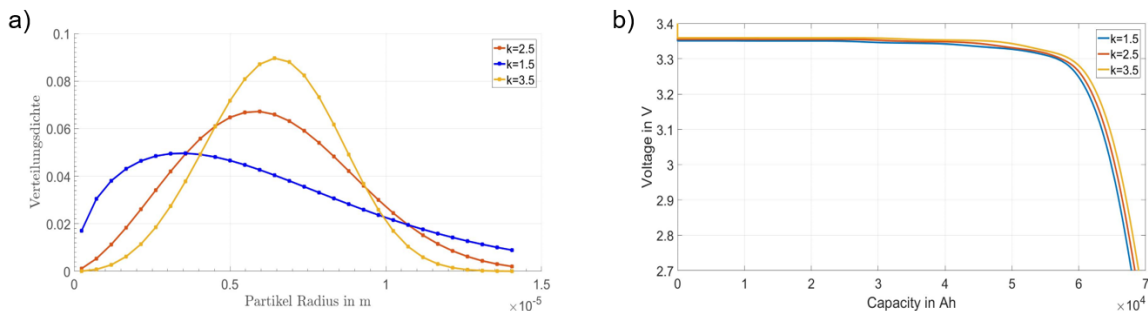


Abbildung 92: Darstellung von (a) verschiedenen Verteilungen mit (b) Entladekurven

In Abbildung 92 (a) sind verschiedene Verteilungen durch eine Variation des Formfaktors dargestellt, für $k=3,5$ entspricht die Weibull-Verteilung in etwa einer Normalverteilung. Der Einfluss auf die Entladekurven bei geringer C-Rate ist in Abbildung 92 (b) ebenfalls dargestellt. Hier ist zu sehen, dass vor allem im diffusionslimitierten (hinteren) Bereich der Entladekurve Spannungsunterschiede vorhanden sind. Durch Implementierung einer Größen-/Wahrscheinlichkeitsverteilung bietet sich nun die Möglichkeit, reale gemessene Partikelgrößenverteilungen bei der Simulation zu berücksichtigen. Da die Größenverteilung keinen signifikanten Einfluss auf die Entladekapazität hat und die anderen Modellansätze eine große Komplexität besitzen, wurde dieser Ansatz jedoch im Rahmen dieses Projektes nicht weiterverfolgt.

Dynamische Simulationsmethoden

Um das elektrochemische Verhalten im Anschluss interpretieren zu können, bieten sich etablierte Methoden wie C-Raten-Tests und Impedanzspektroskopie (EIS) an. EIS hat hierbei jedoch den Nachteil, dass es auf eine lineare Auslenkung des Systems limitiert ist. Prozesse in Batterien weisen jedoch ein stark nichtlineares Verhalten auf und dementsprechend gehen

durch die Anwendung der klassischen EIS Informationen verloren. Abhilfe schafft hier die Analyse der Nichtlinearität mittels Nonlinear Frequency Response Analysis (NFRA), deren Funktionsweise in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt ist.

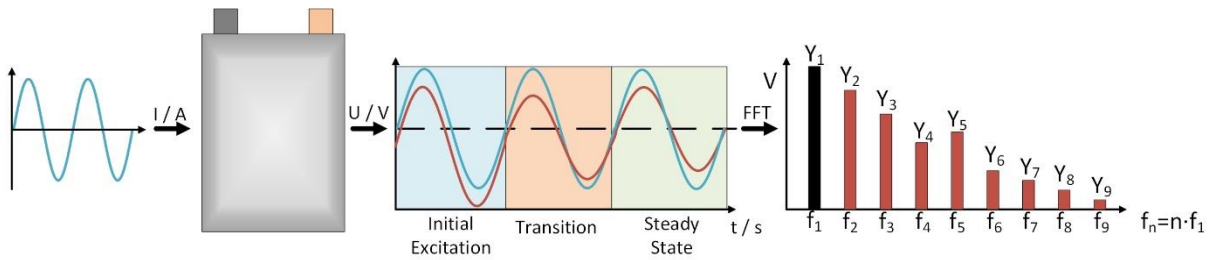


Abbildung 93: Schematische Darstellung der NFRA

Das System wird hier mit einem Sinus mit hoher Anregungsamplitude (größer 1.6 C) angeregt. Das Antwortsignal im Zeitbereich wird durch eine „fast-Fourier-Transformation“ vom Zeit- in den Frequenzbereich übertragen. Im Gegensatz zur EIS bei der die lineare Y_1 Antwort des Systems die Basis der Charakterisierung darstellt wird bei NFRA das System über höhere Harmonische, Y_i mit i größer 1, typisiert. Die beschriebene Methode ist bereits an Flüssigelektrolytzellen etabliert und kann simulationsbasiert eingesetzt werden um gezielt Limitierungen aufzuzeigen und so die rigorose Rezepturoptimierung weiter zu verbessern.

Modellierung von LFP-Agglomeratpartikeln

Aufgrund ihrer vergleichsweise kleinen Größe neigen LFP-Aktivmaterialpartikel zur Bildung von Agglomeraten. Aus diesem Grund wird das Batteriemodell in einem weiteren Schritt um die Möglichkeit der Abbildung von Agglomeraten erweitert. Hierbei werden die verwendeten Grundgleichungen aus Tabelle 3 durch die Gleichungen auf Partikelebene ergänzt. Mithilfe des Modells lässt sich eine Agglomeratstruktur modellieren, bei der die großen Agglomerate, auch Sekundärpartikel genannt, eine feine Porenstruktur aufweisen, welche aus kleinen Primärpartikeln besteht (siehe Abbildung 94). Die Primärteilchen bestehen aus dem Aktivmaterial LFP und der Porenraum zwischen den Partikeln ist vollständig mit Festelektrolyten PEO + LiTFSI gefüllt. Damit lässt sich die Fick'sche Diffusion um einen aktiven Volumenanteil für das Aktivmaterial und des Elektrolyten erweitern

$$\epsilon_{s,agg} \frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s^{eff} r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$$

$$\epsilon_{e,agg} \frac{\partial c_{e,agg}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{e,agg}^{eff} r^2 \frac{\partial c_{e,agg}}{\partial r} \right).$$

Die Sekundärporen zwischen den sekundären Teilchen sind ebenfalls vollständig vom Elektrolyten umgeben. Die Modellierung der Transportmechanismen wird dementsprechend aufgeteilt in Transportmechanismen der Agglomeratebene und Transportmechanismen der sekundären Ebene [5].

Entladerate maximieren. Das entwickelte Modell ist die Basis für die simulationsgestützte Analyse und Optimierung eines modularen Aufbaus einer Festelektrolytelektrode im Rahmen von NES-AP3.

Implementierung der Core-Shell-Strukturen in das Agglomeratmodell

Im Verlauf des Projektes FesKaBat wurde durch das iPAT eine neuer Mischprozess untersucht, der Elektroden aus Aktivmaterialpartikeln mit einem Elektrolytkern entsprechend Abbildung 96 hervorbrachte. Diese Partikel lassen sich in zwei Bereiche aufteilen. Der Kern im Inneren des Partikels besteht vollständig aus dem Festelektrolyten (hier PEO + LiTFSI) und ermöglicht nur den ionischen Transport. Der zweite Bereich ist die Schale die den Kern umschließt, die aus agglomerierten Aktivmaterialpartikeln (hier LFP) und dem Festelektrolyten zwischen den Partikeln besteht. In diesem Bereich ist ein Transport im Aktivmaterial und die Interkalationsreaktion möglich, genau wie es im gesamten Partikel des Agglomeratmodells abläuft. Um die Performance solcher Partikelstrukturen innerhalb der Elektrode besser analysieren zu können wurde hierfür das bereits verwendete Agglomeratmodell um die Core-Shell-Strukturen erweitert.

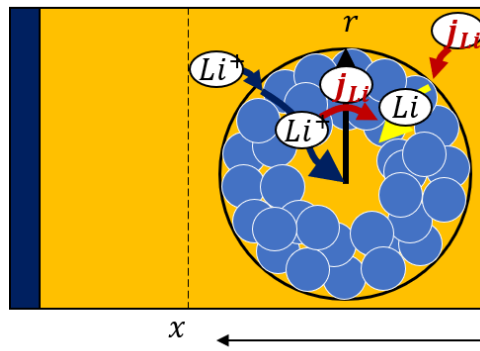


Abbildung 96: Darstellung des Core-Shell-Modell

Der Vergleich der Entladekurven der Core-Shell-Partikel mit zwei verschiedenen Agglomeraten ist in Abbildung 97 (a) dargestellt. Die Aktivmaterialmenge der Agglomerat-Strukturen entspricht dem der Core-Shell-Strukturen, wobei die Größe und Porosität des Agglomerates variiert wurde. Die Resultate der verschiedenen Partikelstrukturen sind in Abbildung 97 (b) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Core-Shell-Partikel im Gegensatz zu den Agglomeraten, signifikant höhere Spannungsverluste während des Entladeprozesses auftreten. Die Verluste von Core-Shell-Partikeln resultieren aus einer ungleichmäßigen Verteilung des Aktivmaterials innerhalb des Partikels.

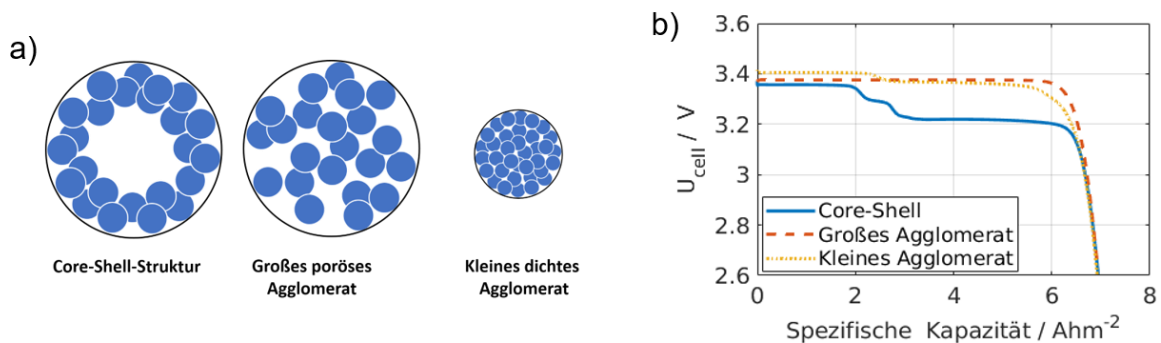


Abbildung 97: (a) Schematische Darstellung Core-Shell-Partikel vs. Agglomerate und (b) simulierte Entladekurven für beide Partikelarten

Die Entwicklung des Core-Shell Modells stellte im Projekt ein neues Simulationswerkzeug dar, um die Prozesse beim Entladevorgang des neuen Mischprozesses gut darstellen zu können. Hierfür wurde im NES-AP3 die Kompositstruktur der Feststoffkathodenpartikel tiefgehend untersucht.

3D Mikrostrukturmodell

Die Elektrode einer Feststoff-Elektrolyt-Zelle bildet ein komplexes dreidimensionales System aus Aktivmaterial, Leitruß-Binder-Matrix und Elektrolyt, wobei sich der Elektrolyt wiederum aus einer dreidimensionalen Partikelstruktur zusammensetzt. Da das bisher eingesetzte Modell homogene Elektroden annimmt, wird bisher der Einfluss der Leitruß-Binder-Matrix, als auch der Einfluss von Partikel-zu-Partikel-Kontakten vernachlässigt. Auf dieser Basis können sehr dichte Elektroden und die Perkulationsgrenze bei geringen Leitruß-Anteilen nicht adäquat abgebildet werden.

Zur Berechnung der effektiven Transporteigenschaften wurde hier ein 3D-Mikrostrukturmodell angewandt. Die effektiven Parameter werden anschließend in die homogenen elektrochemischen Modelle übertragen, um die Zellperformance zu berechnen. Die 3D-Strukturen wurden im Rahmen des Projektes über wahrscheinlichkeitsbasierte Algorithmen virtuell erzeugt. Die virtuelle Erstellung von Strukturen hat den Vorteil, dass noch nicht gefertigte Elektroden vorab bewertet werden können und so die Elektroden mit reduziertem experimentellem zielgerichtet mit der entsprechenden Struktur hergestellt werden können.

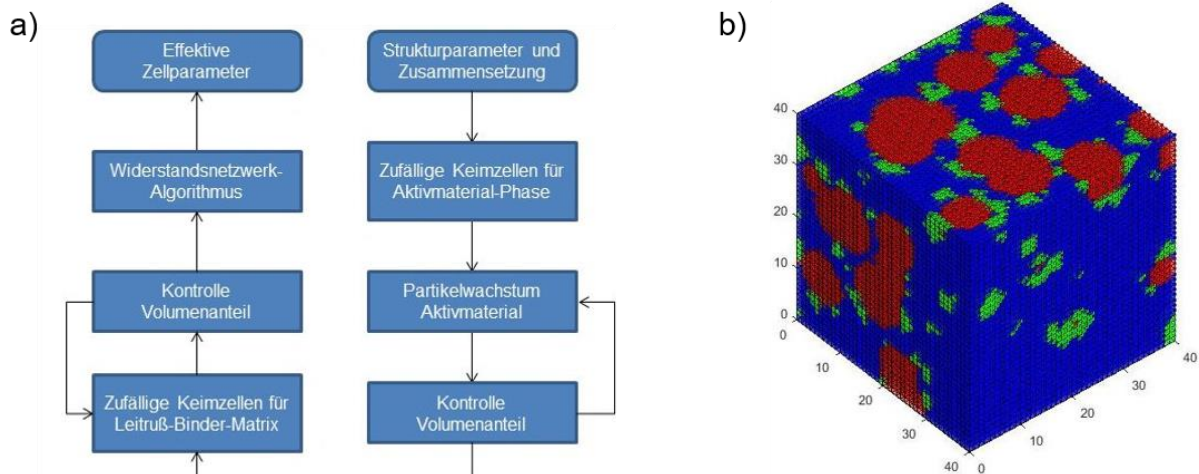


Abbildung 98: (a) Darstellung des Algorithmus zur Bestimmung der makroskopischen Transporteigenschaften der Batterie aus den Strukturparametern und (b) Beispiel für eine 3D-Struktur der Zusammensetzung von Aktivmaterial (rot), Leitruß-Binder-Matrix (grün) und Elektrolytphase (blau)

Der entwickelte Algorithmus zur Erzeugung von 3D-Strukturen berücksichtigt die drei Phasen Aktivmaterial (rot), Leitruß-Binder-Matrix (grün) und Elektrolyt (blau), wie in Abbildung 98 (b) dargestellt. Durch die Überführung der Struktur in ein Netzwerk aus Widerständen können dann effektive Transporteigenschaften von Aktivmaterial- und Elektrolytphase bestimmt werden. Grundsätzlich können folgende Parameter bestimmt werden: effektive aktive Oberfläche, Tortuosität, Porositätsverteilung und effektive Leitfähigkeit von Aktivmaterial- und Elektrolytphase.

Der Algorithmus zur Strukturzeugung, siehe Abbildung 98 (a), beruht auf einem sukzessiven Partikelwachstum um stochastisch verteilte Nuclei. In einem zweistufigen Prozess werden zunächst realistische, also irreguläre, Aktivmaterialpartikel erzeugt und anschließend die Leitruß-Binder-Matrix entlang geometrisch bevorzugter Pfade hinzugefügt.

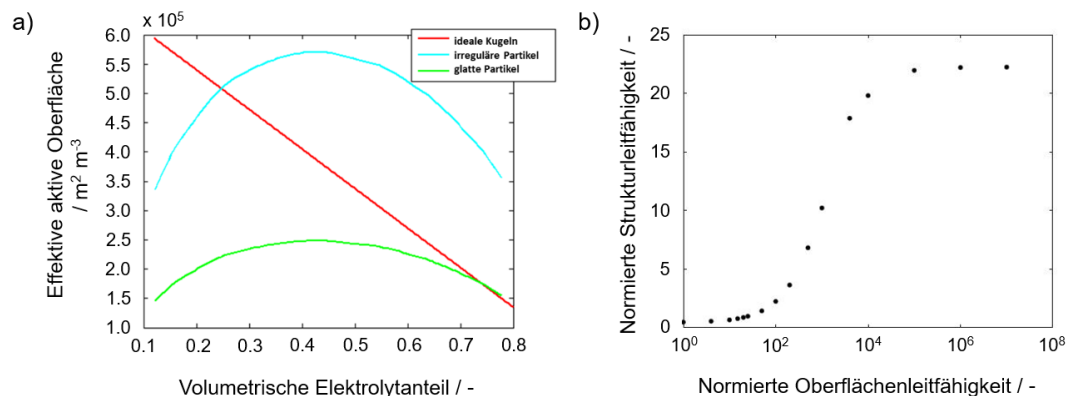


Abbildung 99: (a) Einfluss des Elektrolytanteils auf die effektive aktive Oberfläche gemäß der Theorie auf idealen Kugeln aufbauend und berechnet aus einer irregulären Partikelstruktur vor und nach einer Glättung der Oberfläche und (b) Einfluss der Normierten Oberfläche

Für eine gute Zellperformance und niedrige Überpotentiale während der Entladung werden große effektive aktive Oberflächen zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt angestrebt. Der Verlauf der effektiven aktiven Oberfläche über den volumetrischen Elektrolytanteil ist für irreguläre (blau) und glatte (grün) 3D-Strukturen gegenüber der vereinfachten Annahme für ideale Kugeln (rot) in Abbildung 99 (a) dargestellt. Der lineare Verlauf der idealen Kugeln zeigt eine steigende Oberfläche für einen sinkenden Elektrolytanteil. Beim Vergleich mit den glatten Partikeln der 3D-Strukturen ist zu erkennen, dass diese Annahme nur für einen Elektrolytanteil größer als 70 % valide ist. Im Gegensatz zur idealen Annahme tritt ein Maximum der spezifischen Oberfläche auf. Eine hohe Oberfläche und ein geringer Elektrolytanteil in der Elektrode ist das Ziel für eine hohe Energie- und Leistungsdichte der Elektrode. Dies gilt auch für nicht runde, aber irreguläre Partikel. Hier ist zu erkennen, dass durch die ungleichmäßige Struktur der Partikel eine höhere tatsächliche Oberfläche in der Elektrode vorhanden ist. Diese Partikelstrukturen erhalten ebenfalls ein Maximum der Oberfläche bei einem Elektrolytanteil von 45 %.

Die Beschichtung des Aktivmaterials mit Leitruß führt zu einer Erhöhung der lokalen elektrischen Leitfähigkeit. Erst ab einer kritischen Menge Leitruß steigt die elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenstruktur stark an. Dieses Verhalten ist für das 3D-Mirkostrukturmodell in Abbildung 99 (b) für die normierte Oberflächenleitfähigkeit auf den Aktivmaterialpartikel gegenüber der gesamten normierten Strukturleitfähigkeit dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass ab einer Oberflächenleitfähigkeit von 10^2 die Strukturleitfähigkeit stark ansteigt bis sie ab 10^5 ein Plateau erreicht und keinen signifikanten Einfluss auf die Leitfähigkeit der Elektrode mehr hat.

Mit diesen Simulationsergebnissen wurden Kennfelder generiert, die der Auslegung der Elektrodenstruktur und -morphologie dienen. Damit lässt sich ein Verständnis der Leitmechanismen der ionischen und elektrischen Leitpfade, sowie der Zusammenhang zwischen Volumenanteile der Elektrode und der effektiven aktiven Oberfläche aufbauen. Dieser Ansatz wurde weiterhin in NES-AP2 verwendet, um vertieft die komplexen Elektrodenstrukturen zu bewerten.

NES-AP2 - Modellgestützte Identifikation verbesserter Elektrodenmorphologie

Ziel dieses Arbeitspaketes war es eine umfangreiche Sensitivitätsanalyse hinsichtlich der Elektrodenstruktur und -morphologie, sowie die Validierung der Modelle durchzuführen, damit das Ziel von 70% Entladekapazität bei einer 1C Entladerate erreicht wird. Da die Elektrodenstruktur einen großen Einfluss auf die Batterieperformance und damit auf die Entladekapazität hat, wurde hierfür das im NES-AP1 entwickelte 3D-Mikrostrukturmodell zur Analyse der Strukturparameter der Elektrode verwendet. Weiterhin wurde im Laufe des Arbeitspaketes das Modell weiterentwickelt um weitere Einflüsse der Produktion berücksichtigen zu können.

Vertiefte Untersuchung 3D-Mikrostrukturmodell

Die Funktionsweise und Aufbau des 3D-Mikrostrukturmodells wurden bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben und erläutert. Im weiteren Projektverlauf wurde das Modell um den Einfluss von Kontaktwiderständen, nicht-kontaktiertem Aktivmaterial und der Menge an nicht-verbundenem Elektrolyten erweitert, um alle relevanten Prozesse in Feststoffelektrolytbatterien abzubilden.

Mit Hilfe des 3D-Mikrostrukturmodells wurde die Referenzelektrode des Projektes mit den folgenden Volumenanteilen untersucht:

- Aktivmaterial: LFP 48 vol.-%
- Elektrolytmatrix: PEO 37 vol.-%
- Leitsalz: LiTFSI 10 vol.-%
- Leitruß-Additiv: SC65 5 vol.-%

In einem ersten Schritt wird der Einfluss der Elektrolyt-/Rußmenge auf die effektive elektrische und ionische Leitfähigkeit gezeigt.

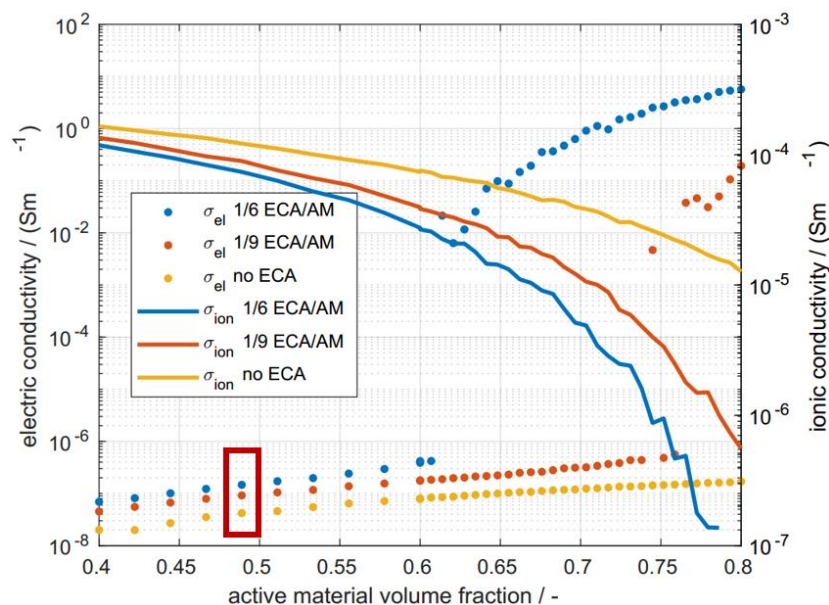


Abbildung 100: Darstellung des Einflusses der Elektrolyt-/Rußmenge mit dem 3D-Ersatzmodell [Quelle]

Eine Variation des Aktivmaterial Volumenanteils und der Rußmenge zeigt deutlich, dass mit zunehmender Aktivmaterialmenge die ionische Leitfähigkeit sinkt (siehe Abbildung 100). Dieser Effekt prägt sich bei höheren Volumenanteilen stärker aus und sorgt für eine rapide Abnahme der ionischen Leitfähigkeit. Generell verringert sich die ionische Leitfähigkeit durch wei-

tere Zugabe von Leitfähigkeitsadditiven. Für die elektrische Leitfähigkeit zeigt das System einen umgekehrten Trend. Ohne Zugabe von Leitfähigkeitsadditiven steigt die ionische Leitfähigkeit bei einer Erhöhung des Aktivmaterialvolumenanteils stetig und annähernd linear an. Durch Zugabe von Leitfähigkeitsadditiven kann sich ein Perkolationsnetzwerk ausbilden so dass die Leitfähigkeit sprunghaft ansteigt. Deutlich zu sehen ist, dass die Referenzelektrode (rote Markierung bei einem Aktivmaterialvolumenanteil von 48 %) klar im elektrisch limitierten Bereich liegt und somit durch eine Erhöhung des Aktivmaterials auf über 65 % oder durch die weitere Zugabe des Leitadditivs deutlich verbessert werden könnte.

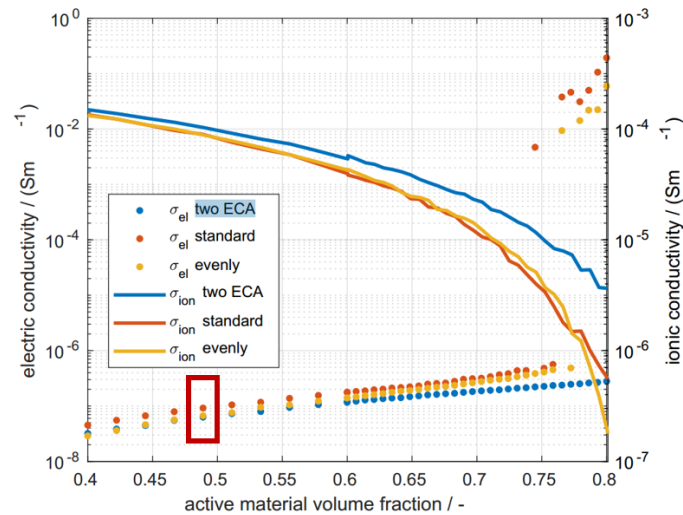


Abbildung 101: Simulative Untersuchung der Rußverteilung mit dem 3D-Surrogat Modell

Weiterhin wurde der Einfluss der Rußverteilung untersucht (siehe Abbildung 101). Dabei werden zwei verschiedene Eigenschaften der Rußverteilung untersucht: Der Unterschied einer bimodalen Partikelgrößenverteilung (in Abbildung 101 „two ECA“) gegenüber einer Normalverteilung und einer Anlagerung des Rußes auf der Aktivmaterialoberflächen (in Abbildung 101 „standard“) gegenüber der gleichmäßigen Verteilung des Rußes im Elektrolyten (in Abbildung 101 „evenly“). Eine bimodale Verteilung kann beispielsweise bei einer zu kurzen Mischzeit auftreten. Die räumliche Verteilung des Rußes kann ebenfalls über die Mischstrategie, bzw. die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten, gesteuert werden. Bei der Erhöhung des Aktivmaterial-Volumenanteils ist das aus Abbildung 100 bekannte Verhalten zu erkennen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine bimodale Rußverteilung die Perkolationsgrenze erschwert, da durch die Fraktion an groben Ruß eine lokale Konzentration des Rußes auftritt und sich daher kein durchgängiges Netzwerk ausbildet. Eine gleichmäßige Verteilung des Rußes im PEO resultiert in eine Verschiebung der Perkolationsgrenze hin zu höheren Volumenanteilen. Im Falle der Referenzelektrode sind jedoch nur kleine Unterschiede bei der elektrischen und ionischen Leitfähigkeit bei 48 % Volumenanteil zu erkennen.

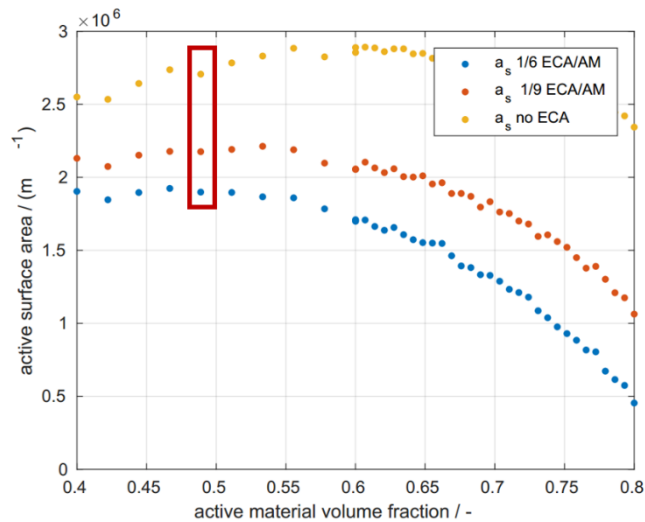


Abbildung 102: Simulation des Einflusses auf die aktive Oberfläche mit dem 3D-Surrogat Modell

Der Einfluss der Aktivmaterialanteils auf die effektive aktive Oberfläche ist in Abbildung 102 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Referenzelektrode (rote Markierung, 48% Volumenanteil) bezüglich der aktiven Oberfläche bereits nahezu optimal ausgelegt ist. Bei einer weiteren Zugabe von Aktivmaterial erhöht sich die Anzahl an Partikel-Partikel-Kontakten, wodurch die zur Verfügung stehende aktive Oberfläche kleiner wird. Analoge Schlussfolgerungen lassen sich bei einer Untersuchung der Rußmenge treffen. Durch Zugabe von Ruß reduziert sich letztendlich die aktive Oberfläche.

Die Simulationsergebnisse zeigen zusammenfassend folgende Optimierungsmaßnahmen auf: Durch die Erhöhung des Leitrußes ergibt sich zum einem eine höhere elektrische Leitfähigkeit. Gegenläufig ist das Verhalten der ionischen Leitfähigkeit die durch eine Erhöhung des Leitrußes oder des Aktivmaterials weiter reduziert wird. Aufgrund der vergleichsweise niedrigeren ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten gegenüber der elektrischen Leitfähigkeit des Leitrußes befindet sich die Referenzelektrode in einem guten Kompromiss zwischen beiden Größen.

Untersuchung des Einflusses der Rußverteilung

Parallel zur Validierung des Mikrostrukturmodells wurde für die Rußverteilung untersucht, inwieweit diese neben der Optimierung der Elektrodenzusammensetzung auch dazu genutzt werden kann, den Fertigungsprozess zu optimieren.

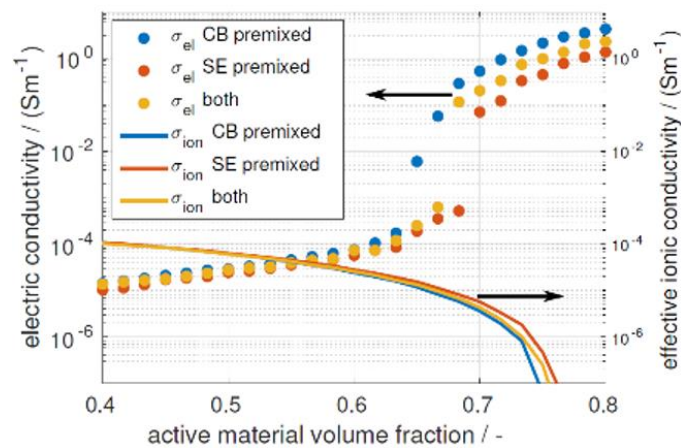


Abbildung 103: Elektrische und ionische Leitfähigkeit für verschiedene Elektrodenzusammensetzung bei verschiedenen Prozessvarianten

Untersucht wurden verschiedene Rußverteilungen in den Elektroden, die über verschiedene Prozessvarianten beim Mischen der Elektrodenmaterialien erzielt werden könnten. Die simulierten Szenarien zeigen, dass ein Vormischen von Ruß und Aktivmaterial die ionische Leitfähigkeit negativ beeinflusst, aber die kritische Rußmenge die Perkolationsgrenze des Rußnetzwerks senken kann. Diese Ergebnisse konnten anhand veröffentlichter experimenteller Arbeiten bestätigt werden [6]. Siehe dazu Abbildung 103. Bei konstantem Volumenverhältnis von Ruß zu Aktivmaterial wurde die Elektrodenzusammensetzung variiert. In diesen Simulationen ergibt sich bei einem Aktivmaterialvolumenanteil von ca. 67,5% und einem Rußvolumenanteil von 1,1% eine Elektrodenzusammensetzung mit hoher elektrischer und noch akzeptabler ionischer Leitfähigkeit.

Validierung der 3D-Mikrostrukturmodellierung

Im Folgenden steht die Validierung an den experimentellen Ergebnissen der Projektpartner und eine darauf aufbauende Weiterentwicklung des Modells im Fokus. Entsprechend eines Experiments des iPAT, siehe Abbildung 104 (a), wurde die Menge des Leitfähigkeitsadditives (CB) variiert und die effektive elektrische Elektrodenleitfähigkeit bestimmt.

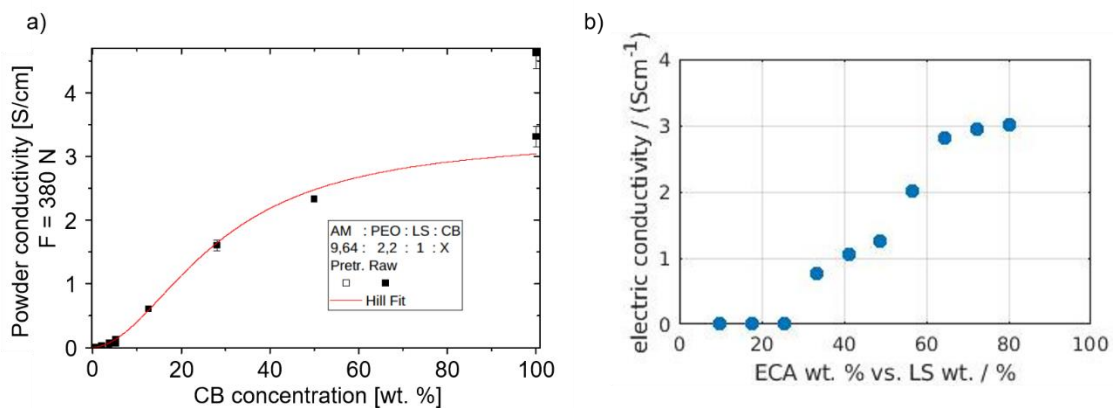


Abbildung 104: Variation der Rußmenge für die gemessene (a) und simulierte (b) effektive elektrische Leitfähigkeit.

Der Vergleich von Experiment und Simulation zeigt, dass das Modell die Perkolationsgrenze des Rußnetzwerks abbilden kann (vgl. Abbildung 104 (b)) und auch das Plateau nach dem starken Anstieg quantitativ gut trifft. Zu beobachten ist, dass die kritische Rußmenge vom Modell etwas überschätzt wurde. Es wird vermutet, dass die Abweichung zwischen Modell und Experiment auf vorliegenden Core-Shell-Strukturen, einen kritischen Einfluss auf die Rußverteilung haben können, zurückzuführen ist. Daher wurden im weiten Projektverlauf mithilfe der elektrochemischen Modellierung (siehe NES-AP3) die Core-Shell-Partikel im Detail untersucht.

NES-AP3 - Modellierung der Elektrode unter Berücksichtigung von Kompositpartikeln

Ziel des Arbeitspaketes war die Untersuchung von großen Kompositpartikeln ($20 - 50\ \mu\text{m}$), die als Agglomerate auftreten und eine Validierung der Ergebnisse mit Experimenten. Hierfür wurden die im Rahmen des Arbeitspaketes NES-AP1 entwickelten Modelle für Agglomerate und Core-Shell-Strukturen verwendet und für eine Halbzelle simuliert.

Optimierung der Agglomeratstruktur

Die simulierte Batteriehälfte besteht aus einer Lithium-Eisenphosphat-Elektrode (LFP) und einem Polystyrene-b-poly(ethylenoxid)-Festelektrolyt (PEO), welches dem für Projektphase 1 gewählten Stoffsystem entspricht. Nach einer allgemeinen Untersuchung des Effektes von Agglomeratpartikeln wurde die Elektrodenstruktur inkl. der Agglomerateigenschaften optimiert.

Hierfür wurde die Elektrode hinsichtlich der Porosität der Agglomerate für schnelle und langsame Entladeprozesse mit verschiedenen Partikelradien untersucht. In Abbildung 105 sind die Ergebnisse der Optimierung des Agglomerates gegenüber einem Partikel ohne zusätzliche Porenstruktur dargestellt. Bei der Optimierung konnte die Kapazität bei einer hohen Entladerate (4C) um 23 % gegenüber kompakten Partikeln gesteigert werden. Im Gegensatz dazu verbessert sich die langsame Entladung (1C) nur um 3 %.

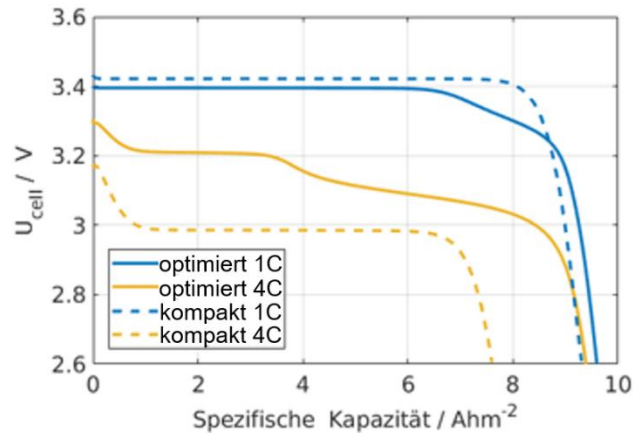


Abbildung 105: Schematische Darstellung Agglomerat-Modell (a) und Vergleich der Entladekurven (b) optimierter Agglomeratpartikel vs. optimierter Kompakt-Partikel

Die dargestellten Simulationsergebnisse zeigen, dass die zusätzliche Elektrolytphase und die Oberfläche im Agglomerat zu einer Verbesserung des Reaktionsprozesses im Elektrodenmaterial führen kann, da die Reaktion nicht mehr auf die äußere Oberfläche des Partikels begrenzt ist.

Validierung des Agglomeratmodells

Im Arbeitspaket wurde das im vorherigen Abschnitt vorgestellte Agglomerat-Modell mit den Stoffdaten aus dem ersten Materialsystem (LFP + PEO + LiTFSI) parametrisiert. Im weiteren Verlauf ist dadurch ein modellbasierter Vergleich der beiden untersuchten Materialsysteme möglich. Die vom ACM gelieferten experimentellen Daten enthielten Messungen für C-Raten, den Diffusionskoeffizienten, die ionische Leitfähigkeit und die Übergangszahl im Elektrolyten. Die Stoffdaten der Parametrierung sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

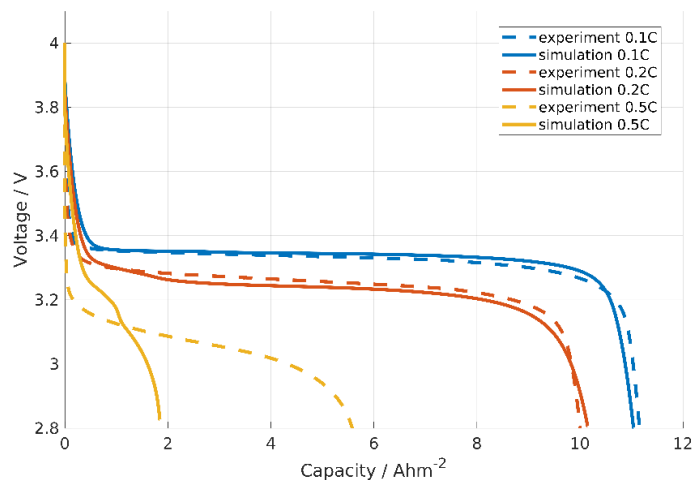


Abbildung 106: Parametrierung des Agglomerat-Modells für die C-Raten 0,1C, 0,2C, und 0,5C.

Die Ergebnisse in Abbildung 106 zeigen, dass die Entladekurven für niedrige C-Raten im Modell gut reproduzierbar sind. Die Entladeraten von 0,1 C und 0,2 C unterscheiden sich kaum von den experimentellen Daten. Bei einer hohen C-Rate von 0,5 C weichen die Ergebnisse zwischen experimenteller Messung und Simulation jedoch sichtbar voneinander ab. Aus der Untersuchung lassen sich bei hohen Entladeraten zusätzliche Verluste erkennen welche im Modell derzeit nicht berücksichtigt werden, weshalb die Simulation nicht vollständig mit der Messung übereinstimmt. Aufgrund der starken Abweichung der experimentell ermittelten Ergebnisse gegenüber der Simulation, kann geschlossen werden, dass der Elektrolyt eine stromabhängige Leitfähigkeit besitzen könnte.

Tabelle 5: Stoffdaten der Parametrierung des ersten Materialsystems (LFP + PEO + LiTFSI)

Parameter	Wert	Einheit
Separatordicke d_{sep}	246 ^m	μm
Kathodendicke d_{cat}	46 ^m	μm
Zellfläche A_{cell}	1.131 ^m	cm^2
Sekundärpartikelradius R_{sec}	7.096 ^p	μm
Primärpartikelradius R_{prim}	0.2 ^a	μm
Ionische Leitfähigkeit κ_{ion}	0.0497 ^m	Sm^{-1}
Elektrische Leitfähigkeit σ_e	1 ^a	Sm^{-1}
Übergangszahl t_p	0.11 ^m	-
Diffusionskoeffizient Aktivmaterial D_{cat}	9.241 $\times 10^{-18}$ ^p	m^2s^{-1}
Diffusionskoeffizient Elektrolyt D_{el}	4.46 $\times 10^{-12}$ ^m	m^2s^{-1}
Reaktionskonstante k_c	8.292 $\times 10^{-13}$ ^p	$\text{m}^{5.5}\text{mol}^{-0.5}\text{s}^{-1}$
Temperatur T	60 ^m	$^{\circ}\text{C}$
Anfangskonzentration Elektrolyt $c_{el,0}$	1200 ^a	mol m^{-3}
Anfangskonzentration Aktivmaterial $c_{s,0}$	210.25 ^p	mol m^{-3}
Maximale Konzentration Aktivmaterial $c_{s,max}$	19496.28 ^p	mol m^{-3}

^p: Parametrierung

^m: Messung

^a: Annahme

Vergleich von verschiedenen Herstellungsprozessketten

Im Rahmen des Arbeitspaketes NES-AP3 wurden Kompositpartikel mit großen Agglomeraten untersucht. Dabei wurden die Prozessketten bei der Herstellung der Elektrodenmaterialien im iPAT berücksichtigt, die sich in zwei unterschiedliche Trockenmischverfahren aufteilen lassen (vgl. Abbildung 107). Bei der Herstellung im ersten Mischverfahren lässt sich eine kontinuierliche Verteilung des Aktivmaterials in der Elektrode erreichen, die Agglomerate enthält. Diese Struktur lässt sich mit dem Agglomeratmodell untersuchen.

Bei der Herstellung im zweiten Mischverfahren lässt sich keine kontinuierliche Verteilung des Aktivmaterials erreichen. Dabei bleibt ein Restkern im Granulat erhalten, der vollständig aus dem Elektrolyten und Leitsalz besteht. Für diese Struktur wird das sogenannte Core-Shell-Modell herangezogen, bei dem Agglomerate mit einem zusätzlichen Elektrolytkern untersucht werden können.

Beim Vergleich beider Modelle lässt sich feststellen, dass die Agglomerate eine höhere Kapazität erreichen als die Core-Shell-Partikel, da eine bessere Verknüpfung der ionischen Pfade im Elektrolyten gegeben ist. Bei den Core-Shell-Partikeln bleibt ein Elektrolytkern übrig, der beim Entladeprozess weitestgehend ungenutzt bleibt.

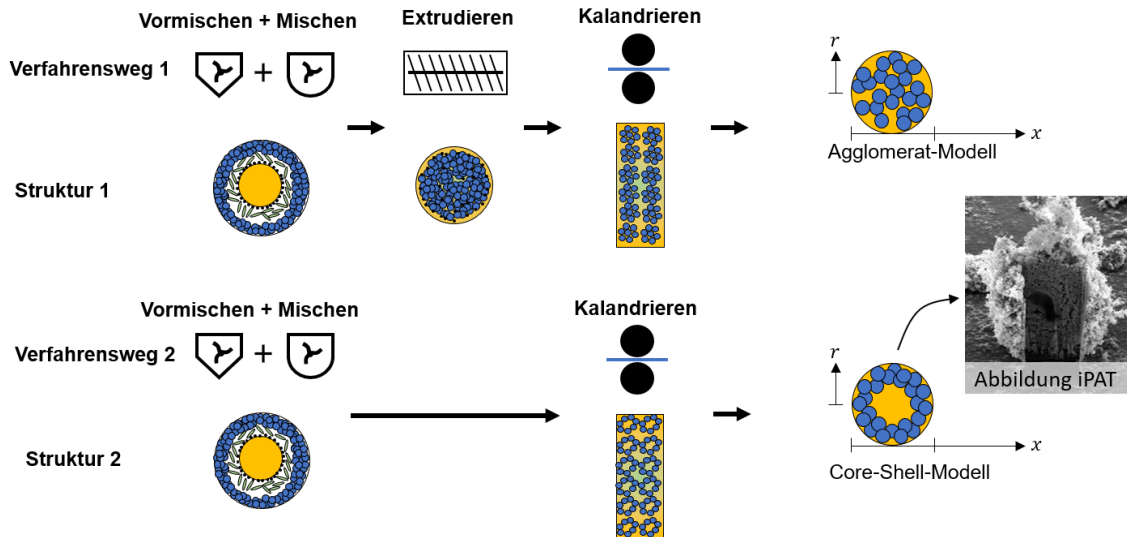


Abbildung 107: Vergleich vom Herstellungsprozess mit zwei verschiedenen Mischverfahren und die damit verbundenen Modellbeschreibungen

Untersuchung von Core-Shell-Strukturen

Es wurden detaillierte simulative Untersuchungen des beschriebenen Einflusses des Herstellungsprozesses aus Abbildung 107 durchgeführt. Abhängig von der Temperatur und dem ausgeübten Druck auf die Elektrode beim Kalandrieren, können unterschiedlich große Elektrolytkerne innerhalb der Core-Shell-Strukturen erreicht hergestellt werden. Um eine optimale Elektrolytkerngröße zu bestimmen wurde eine Parameterstudie durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse der Studie sind in Abbildung 108 dargestellt. Hierbei wurden Core-Shell-Partikel mit einem Radius von $10 \mu\text{m}$ und einem variierenden Kernradius simuliert. Damit entsprechen die Core-Shell-Partikel mit einem Kernradius von $r_{\text{core}} = 0 \mu\text{m}$ einem vollständigen Agglomerat (vgl. Abbildung 108 (d)) andernfalls ist es ein Core-Shell-Partikel (vgl. Abbildung 108 (d)). Bei geringem Restkern des Agglomerates erreichen die Zellen hohe Entladekapazitäten. Mit steigender Kerngröße sinkt auch die Kapazität der Batteriezelle. Dieses Verhalten lässt sich darauf zurückführen, dass sich zu viel Elektrolyt im Kern des Core-Shell-Partikels befindet und daher zu wenig ionische Verbindungen zwischen den einzelnen Core-Shell-Partikeln bestehen. Die Lithium-Ionen-Konzentration im Inneren des Partikels wird deutlich reduziert. Die führt zu ungenutzten Bereichen im Inneren der Partikel und reduziert somit die Entladekapazität.

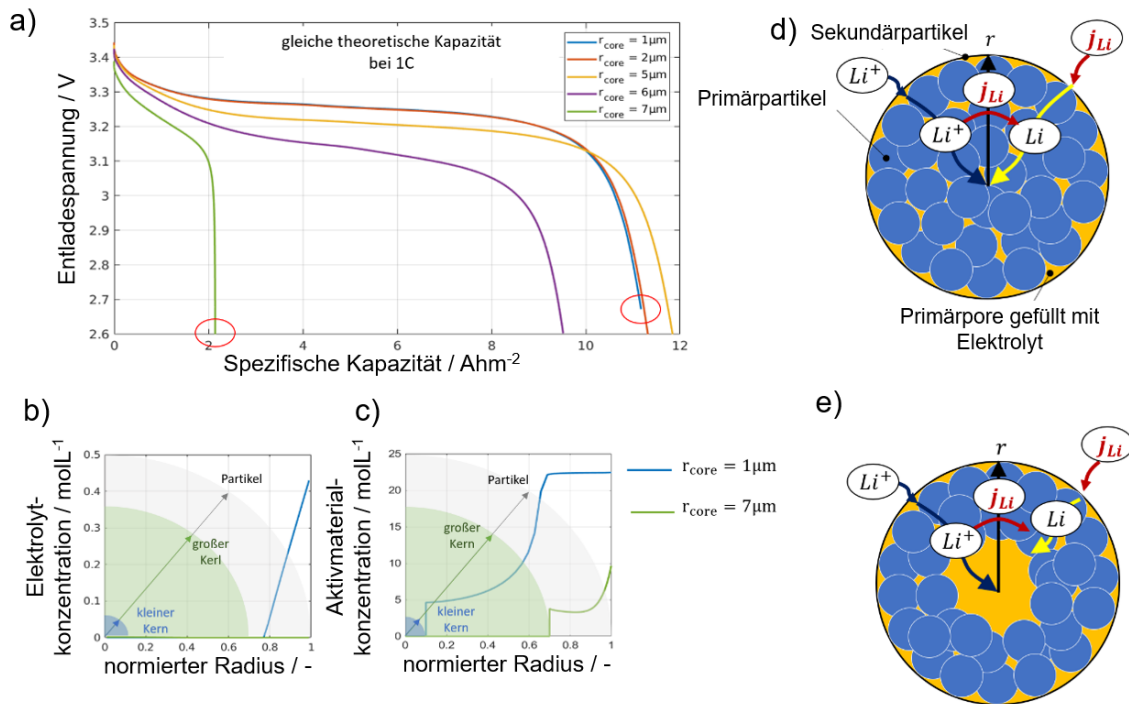


Abbildung 108: (a) Untersuchung verschiedener Core-Shell-Strukturen und die Auswirkung auf die Entladekapazität, (b) Konzentrationsverlauf im Elektrolyten und (c) im Aktivmaterial für unterschiedliche Elektrolytkerngrößen. (d) Agglomerate mit $r_{\text{core}} = 0\mu\text{m}$ und (e) Core-Shell Partikel mit $r_{\text{core}} > 0\mu\text{m}$

Das Ergebnis der Parameterstudie zeigt, dass die beim Mischen der Granulate ein Restkern vermieden werden sollte. Falls das nicht möglich ist, sollte die Produktion so eingestellt werden, dass ein möglichst kleiner Restkern nur nach dem Mischen der Granulate übrig ist, denn bei Elektrolytkernen größer 5 μm sinkt die Kapazität zu stark ab.

Vergleich verschiedener Partikelstrukturen

Das Ziel der nachfolgend dargestellten Studie ist es, den grundsätzlichen Einfluss verschiedener Partikelstrukturen zu evaluieren. Dazu werden 4 Extrem-Szenarien betrachtet. (1) Partikel ohne Porosität, (2) vollständiges Agglomerat, (3) Partikel ohne Porosität mit Core-Shell-Struktur (4) Agglomerat mit Core-Shell Struktur. Das Schema für alle untersuchten Partikelstrukturen ist in Abbildung 109 (a) dargestellt. Hierbei werden die Sekundärpartikel nach ihrem Elektrolytanteil zwischen den Aktivmaterialprimärpartikeln und der Elektrolytkerngröße eingeteilt.

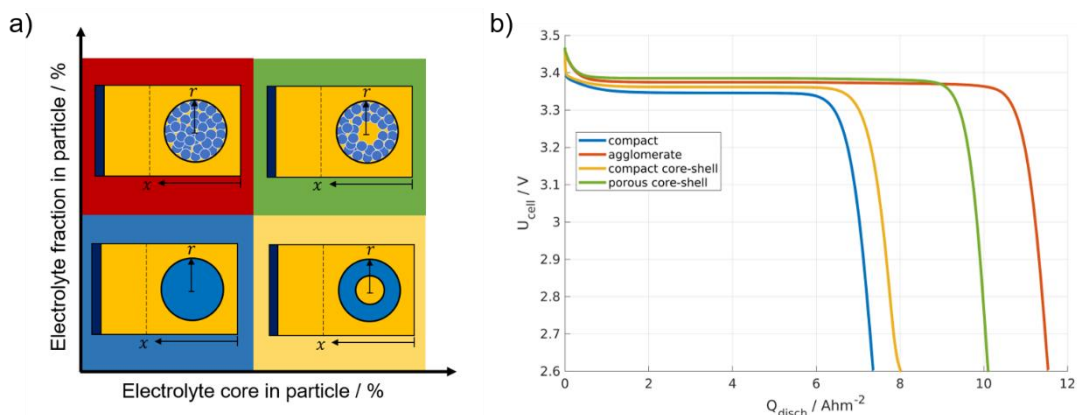


Abbildung 109: Schema für den Vergleich der verschiedenen Partikelstrukturen basierend auf ihrer Agglomeratporosität und Resteinkerngröße (a) und der Entladekurven für diese Partikelstrukturen für einen Sekundärpartikelradius von 0,5 μm (b).

Für die vier verschiedenen Partikelstrukturen ist in Abbildung 109 b das simulierte elektrochemische Verhalten bei einer Entladerate von 1 C dargestellt, wobei allen Strukturen der gleiche Sekundärpartikelradius von 0,5 µm angenommen wurde. Von allen Strukturen erreichen die Agglomerate die höchste Kapazität und kompakten Partikel die geringste Kapazität. Dieses Verhalten ist auf die zusätzlichen Transportwege im Elektrolyten und eine erweiterte spezifische Oberfläche bei diesen Partikelstrukturen zurückzuführen. Die führt zu einer besseren Ausnutzung des vorhandenen Aktivmaterials. Das Entladeverhalten für eine poröse Core-Shell-Struktur (grün) und die kompakte Core-Shell-Struktur (gelb) zeigt eine deutlich geringere Entladekapazität, die mit einem reduzierten Anteil an Aktivmaterial in der Kathode zu begründen ist. Außerdem zeigen beide untersuchten Core-Shell-Strukturen eine bessere Leistungsfähigkeit trotz geringerem Aktivmaterial als das kompakte Partikel. Das überraschende Ergebnis lässt sich mit dem sehr kleinen Sekundärpartikelradius und den daraus resultierenden kurzen Diffusionswegen im Aktivmaterial erklären.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung ist also, dass eine hohe Kapazität durch einen hohen Anteil des Elektrolyten im Sekundärpartikel erreicht wird. Daher sollten agglomerierte Aktivmaterialpartikel gegenüber kompakten Partikeln bevorzugt werden. Hinzukommt, dass auch agglomerierten Core-Shell-Partikel trotz geringer Aktivmaterialmenge hohe Kapazitäten erreichen, wobei eine ionenundurchlässige Agglomeratstruktur in der Schale zu vermeiden ist. Eine solche undurchlässige Struktur blockiert den Transport der Ionen und reduziert somit den nutzbaren Elektrolytanteil in der Elektrode.

NES AP4 - Übertragung Modellbildung und Morphologie-Identifikation auf Hochenergie-Materialsystem

Im Rahmen des Arbeitspaketes NES-AP4 wurden die bisher genutzten Modelle auf das neue Materialsystem, sowohl für die Elektrode als auf für den Elektrolyt, angewandt. Hierfür wird das Lithium-Eisenphosphat (LFP) durch das Lithium-Nickel-Cobalt-Mangan-Oxid (NCM) in der Kathode ausgewechselt, wodurch eine höhere Kapazität und ein höheres Spannungsniveau ermöglicht werden soll. Weiterhin wurde im Rahmen des Projektes das Polypropylencarbonat (PPC) als möglicher Elektrolyt für die Verwendung in NCM-Kathoden ausgewählt und analysiert. Ein anorganischer Festelektrolyt wurde im Rahmen von allen Gruppen in FesKaBat nicht mehr in Betracht gezogen.

Leerlaufspannung für NCM – Kathoden

Zur Parametrierung der elektrochemischen Modelle werden Leerlaufspannungen in Abhängigkeit des Ladezustandes benötigt. Hierfür wurden mithilfe von der Firma EL-Cell stammenden Messzelle PAT-Cell verwendet, zur Bestimmung der Leerlaufspannungen. Hierfür wurde eine Zelle assembliert, die eine NCM622-Kathode, einen Separator und eine Graphit-Anode enthält.

Zur Messung der Leerlaufspannung wurde die Zelle mit einem Entladestrom, entsprechend einer C-Rate von C/20, vollständig geladen und wieder entladen.

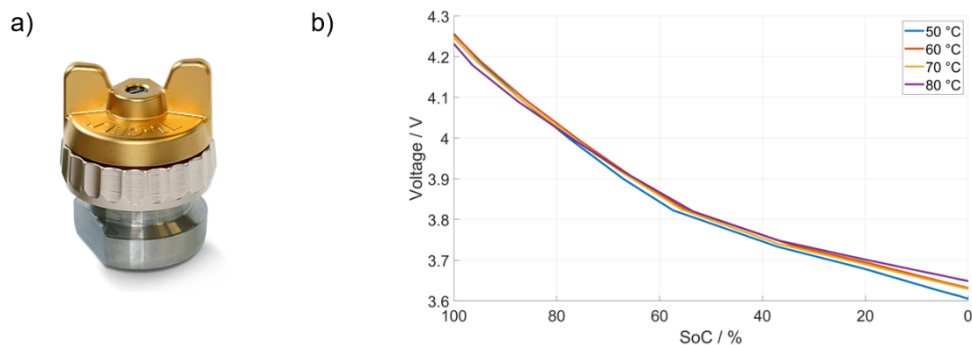


Abbildung 110: (b) Leerlaufspannung über dem Ladezustand (State of Charge) für NCM622 bei Temperaturen von 50 bis 80 °C

Im Rahmen des Arbeitspaketes NES-AP4 wurden die Leerlaufspannungen von NCM622 Kathoden bei verschiedenen Temperaturen gemessen. In Abbildung 110 (b) sind die Spannungsverläufe für die Temperaturen von 50 bis 80 °C gemessen worden. Der Verlauf hängt dabei nur geringfügig von der Temperatur ab. Temperaturabhängigkeit wird daher im Rahmen der Simulationen nicht berücksichtigt. Da die Festkörperzellen der Projektpartner bei einer Temperatur von 60 °C untersucht werden, wird diese Leerlaufspannungskurve im weiteren Verlauf für die Parametrierung der Modelle verwendet.

Leitfähigkeitsmessungen der Elektrolyte

Zur Bestimmung der Transportparameter der Batteriezelle werden die Leitfähigkeit von Elektrolyten im Projekt vom InES mithilfe von rhd-instruments TSC Battery (standard) Zelle gemessen (siehe Abbildung 111 (a)). Die gemessenen Leitfähigkeiten werden zur Parametrierung der elektrochemischen Modelle verwendet. Hierfür wurden die Materialien Polyethylenoxid (PEO) mit LiTFSI und Polypropylencarbonat (PPC) mit LiTFSI als Festelektrolytsysteme verwendet, die vom iPAT zur Verfügung gestellt wurden.

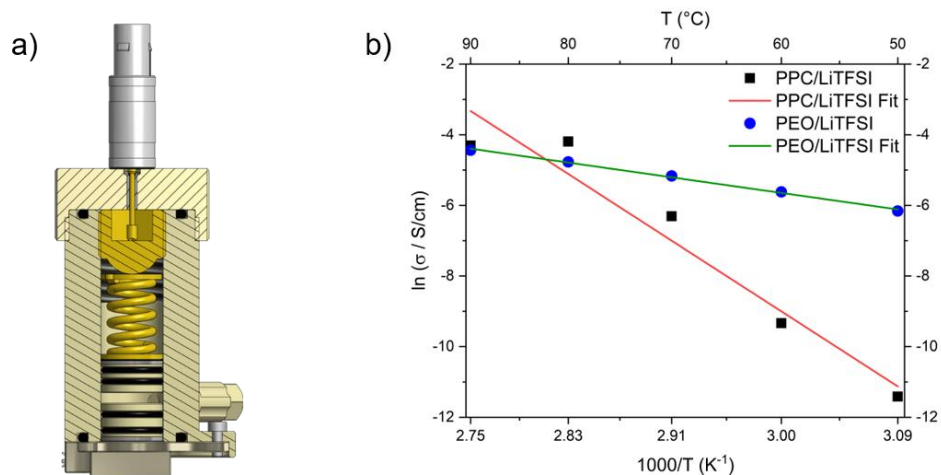


Abbildung 111: (a) rhd-instruments TSC Battery (standard) Messzelle im Querschnitt und (b) Leitfähigkeitsmessungen von PPC und PEO bei Temperaturen von 50 bis 90 °C

In Abbildung 111 b sind die Leitfähigkeiten für PEO/LiTFSI und PPC/LiTFSI dargestellt. Bei tiefen Temperaturen von 50 °C ist die Leitfähigkeit von PEO/LiTFSI gegenüber dem PPC/LiTFSI um mehrere Größenordnungen höher. Mit steigender Temperatur, steigen die Leitfähigkeit

beider Elektrolytsysteme. Erst im Temperaturbereich von 80 °C erreicht das PPC/LiTFSI eine höhere Leitfähigkeit als die des PEO/LiTFSI. Damit ist zu erkennen, dass das zweite Elektrolytsystem erst bei hohen Temperaturen höhere Leitfähigkeiten erreicht. Die erhaltenen Leitfähigkeitsmessungen werden zur Parametrierung der elektrochemischen Modelle verwendet.

Einführung neues Elektrodenmaterial

Das im NES-AP1 eingeführte P2D-Modell und das entwickelte Agglomeratmodell wird im Folgenden auf das Entladeverhalten für beide im Projekt untersuchten Aktivmaterialien (LFP und NCM) untersucht. Für das LFP wurde eine literaturbasierte OCV-Kurve genommen aufgrund der großen Verfügbarkeit in der Literatur. Im Gegensatz dazu wurde für das NCM die gemessene OCV-Kurve, entsprechend Abbildung 110 (b), verwendet. Hierbei wurde für beide Aktivmaterialien und Modelle die Partikelgröße variiert, um das Potential des neuen Materials zu bewerten. Aufgrund der höheren theoretischen Kapazität des NCM liegt die Entladekapazität stets über dem des LFP. Ebenso stellt sich beim NCM während der gesamten Entladung ein höheres Spannungsniveau ein als beim LFP.

Beide Aktivmaterialien sind kleine Partikel, die dazu neigen könnten zu agglomerieren und Agglomerate bilden. Bereits Lueth et al. untersuchte NCM Agglomerate in ihrer Arbeit [5]. Daher wurde eine Parameterstudie für beide Aktivmaterialien durchgeführt. Wie bereits bekannt ist, hat NCM gegenüber dem LFP eine höhere Ausgangsspannung und kann mehr Lithium in seiner Struktur speichern, was in einer höheren Entladekapazität resultiert (vgl. Abbildung 112).

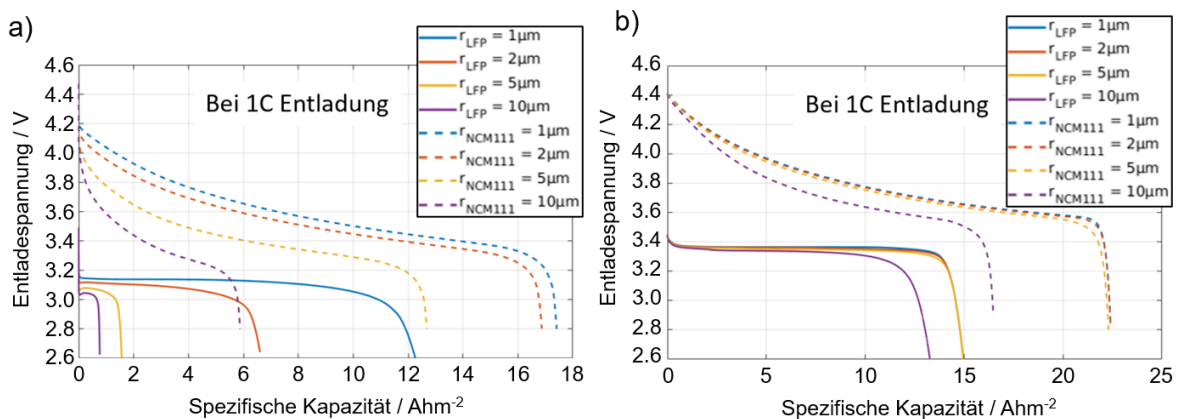


Abbildung 112: Vergleich des Entladeprozesses vom LFP und NCM im elektrochemischen Modell (a) kompakte Partikel (b) Agglomerate

In Abbildung 112 sind die Entladekurven bei einer 1C Entladerate für beide Materialien für kompakte Partikel (a) und für Agglomerate (b) dargestellt. Hierbei wurde der Partikelradius von 1 µm bis 10 µm variiert, um den Einfluss des Partikelradius beider Aktivmaterialien und Strukturen auf die Entladekapazität zu untersuchen. Bei der Entladung von kompakten Partikeln ist zu erkennen, dass mit steigendem Partikelradius die Entladekapazität für beide Aktivmaterialien stark abnimmt. Daraus lässt sich ableiten, dass möglichst kleine Aktivmaterialpartikel in der Elektrode für eine hohe Entladekapazität realisiert werden müssen.

Tabelle 6: Transportparameter für die Festelektrolyte Polyethylenoxid (PEO) und Polypropylenoxid (PPC)

Parameter	Wert	Einheit
Diffusionskoeffizient PEO $D_{e,PEO}$	$4.46 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
Diffusionskoeffizient PPC $D_{e,PPC}$	$2.23 \times 10^{-12} \text{ a}$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
Ionische Leitfähigkeit PEO $K_{ion,PEO}$	0.0497 m	S m^{-1}

Ionische Leitfähigkeit PPC $K_{\text{ion,PPC}}$	0.0248 ^a	S m ⁻¹
Übergangszahl PEO $t_{p,\text{PEO}}$	0.11 ^m	-
Übergangszahl PPC $t_{p,\text{PPC}}$	0.4 ^l	-

^l: Literatur
^m: Messung
^a: Annahme

Je kleiner die Partikel werden umso stärker bilden diese Agglomerate, dessen Entladeverhalten in Abbildung 112 (b) untersucht wurde. Hierbei ist zu erkennen, dass die Agglomeratgröße bis zu einem Radius von 5 μm weder für LFP, noch für NCM, einen großen Einfluss auf die Entladekapazität bei einer 1C Entladerate zeigt. Lediglich bei sehr großen Partikeln ab 10 μm sinkt die Kapazität stärker.

Daraus lässt sich schließen, dass bei der Produktion von NCM-Kathoden kleine agglomerierte Aktivmaterialpartikel vorzuziehen sind. Hierbei ist aber darauf zu achten, dass die Agglomeratradien kleiner 5 μm sind, damit die Entladekapazität nicht reduziert wird.

Aufgrund des niedrigen elektrochemischen Stabilitätsfensters des PEO wurde im Rahmen von FesKaBat ein weiterer Festelektrolyt untersucht. Das PPC zeigt Eigenschaften einer höheren Stabilität gegenüber der hohen Spannung des Aktivmaterials NCM. Dabei zeigen die beiden Festelektrolyte unterschiedliche Transporteigenschaften, die in Tabelle 6 aufgeführt sind. Hierfür wurde im Rahmen von FesKaBat eine Parameterstudie der Materialien durchgeführt.

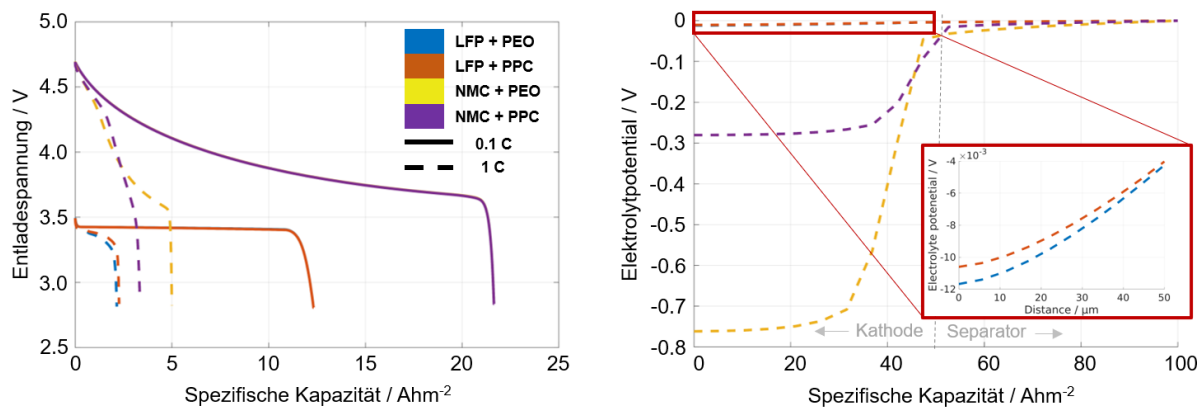


Abbildung 113: Entladekurven der Kombinationen der Aktivmaterialien LFP und NCM, sowie der Elektrolytsysteme PEO und PPC bei 0.1C und 1C (links) und Elektrolytpotential in der Batteriezelle zum Ende der Entladung bei 1C (rechts)

Der Vergleich der Entladekurven der beiden Aktivmaterialien LFP und NCM, sowie den beiden Elektrolytsysteme PPC und PEO ist in Abbildung 113 (a) dargestellt. Wie die vorherigen Simulationen ergaben, zeigt das NCM ein höheres Spannungsniveau, sowie eine höhere Entladekapazität, gegenüber dem LFP. Das Erhöhen der Entladerate von 0,1C auf 1C führt zu starken Kapazitätsverlusten der beiden Aktivmaterialien zu erkennen. Dies ist auf die niedrigere Leitfähigkeit von beiden Festelektrolyte zurückzuführen, wobei der Kapazitätsverlust bei LFP und PEO deutlicher ausgeprägt ist als bei LFP und PPC. Dies ist auf die höhere Übergangszahl des PPC-Elektrolyten gegenüber dem PEO zurückzuführen. Dies lässt sich auch mit den Ergebnissen aus Abbildung 113 (b) bestätigen. Hier sind die Elektrolytpotentialverläufe am Ende der Entladung für beide Materialien dargestellt. Hier ist ein höheres Elektrolytpotential in der Kathode des PPC-Elektrolyten erkennbar, das ein höheres Spannungsplateau der Entladekurve und eine höhere Entladekapazität zur Folge hat.

7.3 Aufbau und Evaluierung eines quasi-berührungslosen Greifsystems für die Elektrodenhandhabung

Der Prozess der Stapelbildung wird maßgeblich durch die handhabungsrelevanten Materialeigenschaften des Feststoffkathodenverbunds beeinflusst. Im manuellen Zellbau der Projektpartner zeigte sich, dass insbesondere der Feststoffelektrolyt als oberste Schicht des Verbunds eine ausgeprägte Haftneigung gegenüber zahlreichen Kontaktpartnern aufweist, weshalb die Handhabung und ein positionsgenaueres Ablegen herausfordernd sind. Im ersten Schritt des Arbeitspakets wurden deshalb die Haftneigung und deren Einflussgrößen mit einem uniaxialen Stirnabzugstest untersucht. Der Stirnabzugstest wurde entsprechend einer standardisierten Prozedur und unter konstanten Umgebungsbedingungen durchgeführt. Als zu evaluierende Prozessparameter wurden die Temperatur und der Feuchtigkeitsgehalt der Prozessatmosphäre sowie das eingesetzte Greifermaterial ausgewählt. Zur Variation der Temperatur wurden Materialproben des Feststoffelektrolyten und der Versuchsaufbau gezielt abgekühlt (die dynamische Differenzkalorimetrie zeigt einen vorteilhaften Bereich zwischen 0 °C und 10 °C). In der Variation des Feuchtigkeitsgehalts wurden Proben des Feststoffelektrolyten aus der Trockenraumatmosfera (Taupunkt ca. -50 °C bei Raumtemperatur von 20 °C) mit verschiedenen Expositionszeiten in konditioniert feuchte Atmosphäre (Reinraum mit 43 % relativer Luftfeuchtigkeit bei einer Raumtemperatur von 20 °C) eingebracht. Die Variation des Greifermaterials erfolgte mit gefertigten zylindrischen Materialproben, die als Gegenkörper im Stirnabzugstest mit dem Feststoffelektrolyten in Kontakt gebracht wurden. Hierbei wurden mit Edelstahl, Polytetrafluorethylen (Teflon) und Polyetheretherketon (Peek) industriell etablierte Greifermaterialien ausgewählt. In Abbildung 114 sind die Werte der Haftfestigkeit des Feststoffelektrolyten gegenüber den verschiedenen Greifermaterialien mit steigender Expositionszeit an feuchter Atmosphäre aufgetragen (die Produktion des Feststoffelektrolyten findet unter Atmosphäre mit Taupunkt von ca. -50 °C bei einer Raumtemperatur von 20 °C statt). Die Messungen der trockenen Proben (Lagerung im Reinraum für 0 Minuten) zeigen, dass zwischen Edelstahl und Polyetheretherketon kein Unterschied besteht, beide im Vergleich zu Polytetrafluorethylen jedoch eine signifikant höhere Haftneigung aufweisen. Mit zunehmender Feuchte des Feststoffelektrolyten steigt die Haftneigung und nähert sich bereits nach geringer Expositionszeit einer Sättigung an. Der Anstieg ist für Edelstahl und Polyetheretherketon besonders ausgeprägt. Das Anhaften des Feststoffelektrolyten auf den Greifermaterialien führt zu mechanischem Abrieb des Elektrolyten, der auf den Greifermaterialien zurückbleibt und im darauffolgenden Kontakt des Greifers mit Elektrolyt einen weiteren Anstieg der Haftfestigkeit verursacht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 114 dargestellt, die die Haftfestigkeit auf den Greifermaterialien nach mehrmaligem Kontakt zeigt und damit eine Abschätzung des Materialverhaltens bei mehrfachen Handhabungsvorgängen ermöglicht. Zur Zuordnung der Haftfestigkeitswerte zur Feuchte des Materialsystems werden im weiteren Projektverlauf Messungen mittels Karl-Fischer-Titration durchgeführt. Zudem soll mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie der Einfluss der Feuchtigkeit und der mechanischen Belastungen auf die Zellperformance untersucht werden.

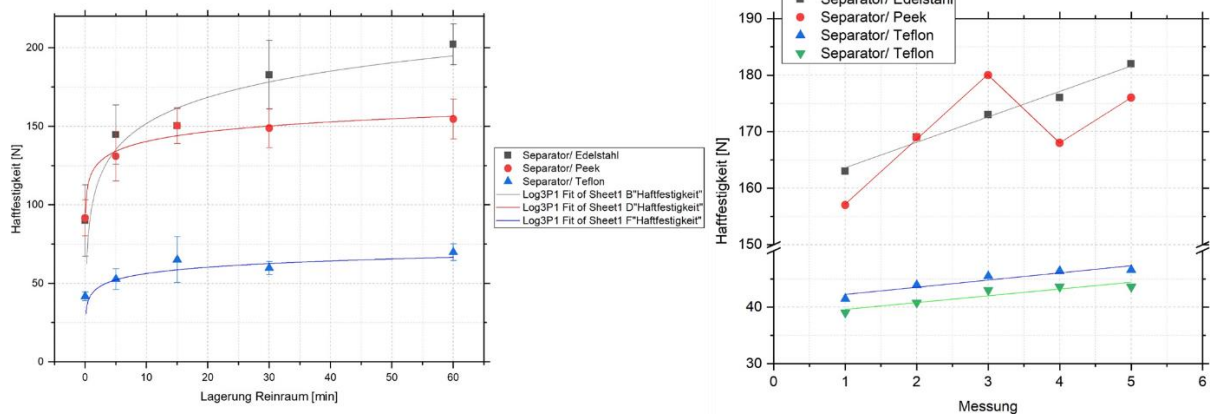


Abbildung 114 Haffestigkeit des Feststoffelektrolyten auf verschiedenen Greifermaterialien unter Variation der Expositionszeit an feuchter Atmosphäre (links) und wiederholtem Kontakt (rechts)

In Abbildung 115 ist die Haffestigkeit des Elektrolyten auf verschiedenen Greifermaterialien unter Variation der Probentemperatur gezeigt. Eine Absenkung der Temperatur führt zu einer signifikanten Verringerung der Haffestigkeit bei jedem Materialsystem, sodass eine Unterstützung des Ablösens des Materials von der Greiferoberfläche durch aktive Kühlung denkbar wäre.

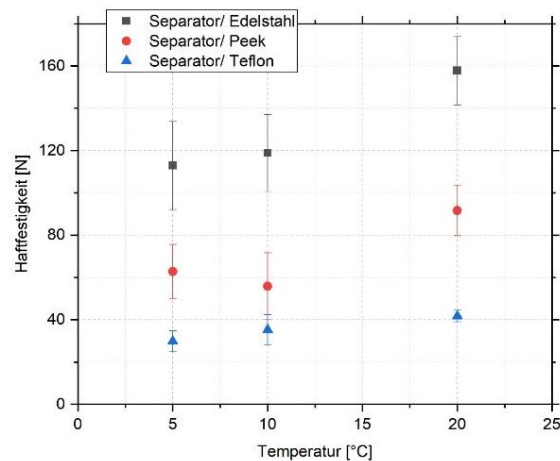


Abbildung 115 Haffestigkeit des Feststoffelektrolyten auf verschiedenen Greifermaterialien unter Variation der Temperatur

Zur Umsetzung einer berührungarmen Handhabung wurden verschiedene Greifprinzipien hinsichtlich der Erzeugung der Greifkraft, der Verteilung der Greifkraft, der erforderlichen Kontaktflächen und der erreichbaren Greifobjektsicherung untersucht. In der Analyse etablierter Greifprinzipien zeigten sowohl der Bernoulli-Effekt als auch der Zyklon-Effekt Vorteile in den gewählten Bewertungskategorien in Bezug auf mechanisch empfindliche Handhabungsobjekte. Beide Effekte weisen jedoch Prinzip bedingte Nachteile auf (bspw. hoher Verbrauch von Prozessluft, oszillierende Greifkräfte, Rotation des Handhabungsobjekts), die einem Einsatz in der Stapelbildung von Feststoffelektrolyten unter konditionierter Atmosphäre entgegenstehen. Aus diesem Grund wurde über eine anwendungsspezifische Kombination beider Effekte ein Strömungsgreifer entwickelt, der ein homogenes und gleichbleibendes Greifkraftfeld bei gleichzeitig geringem Prozessluftverbrauch bieten soll. Hierzu wurden aus den Strömungsgleichungen des Bernoulli- und Zyklon-Effekts optimale Geometrien und die Abmessungen der strömungsbeeinflussenden Konturen bestimmt. Mit Hilfe von Strömungssimulationen

in Ansys CFX wurden verschiedene Prozessparameter (z. B. Druck der Prozessluft, Spalt zwischen Greifer und Handhabungsobjekt) und Greifergeometrien (z. B. Größe und Anzahl der Einlassöffnungen der Prozessluft) simuliert und die resultierende Druckverteilung ermittelt. Abbildung 116 zeigt den Entwurf des entwickelten Strömungsgreifers und die sich ausprägende Druckverteilung auf einem ebenen Handhabungsobjekt.

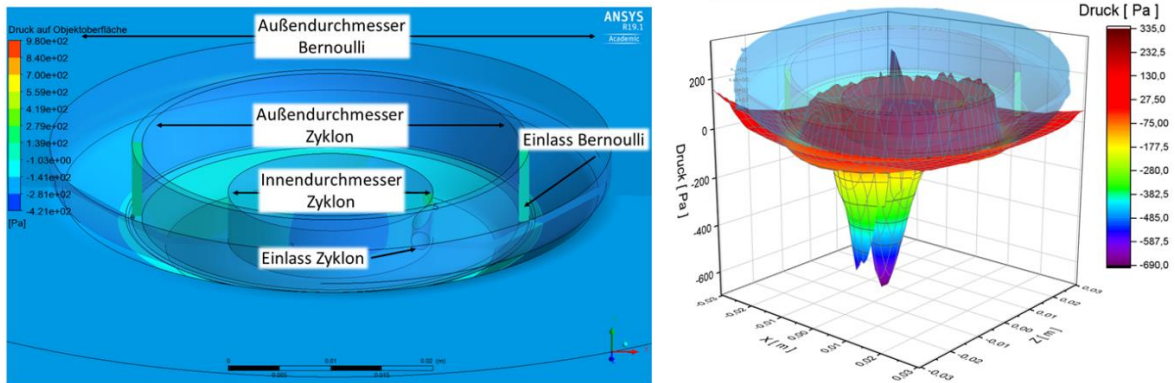


Abbildung 116 Entwicklung des kombinierten Strömungsgreifers mit Geometrieauslegung in Ansys CFX (links) und dem berechneten Druckprofil (rechts)

Ausgehend von der mittels Simulation bestimmten optimalen Greifergeometrie wurde ein prototypisches Greifsystem gefertigt. Zur experimentellen Charakterisierung ist ein Stapelprozess in Trockenraumatmosfera konzipiert und umgesetzt worden. Die Infrastruktur für den Stapelprozess besteht aus einem Industrieroboter, an dem das prototypische Greifsystem eingerichtet werden kann, und weiteren Peripherieelementen, wie z. B. Magazinen und einem Bilderfassungssystem. Im Stapelprozess werden sowohl Feststoffkathodenverbunde als auch Lithium-Metall-Anoden aus den Magazinen vereinzelt und aufeinander abgelegt. Die Genauigkeit der Ablage wird über das Bilderfassungssystem analysiert, da diese neben der Beschädigungsfreiheit der Elektroden die maßgebende Qualitätskenngröße für das Greifsystem ist. In Abbildung 117 ist der aufgebaute Stapelprozess dargestellt. In der Evaluation des Greifsystems zeigte sich, dass die zyklonartige Strömung eine quasi-berührungslose Aufnahme der Elektroden ermöglicht, jedoch aufgrund der Reibung zwischen dem rotierenden Prozessmedium und der Elektrodenoberfläche ein Verdrehen der gegriffenen Elektroden auftritt. Zur stabilen Fixierung der Elektroden wurden deshalb ringförmige Kontaktflächen aufgebracht, die auch bei industriell etablierten Greifsystemen eine Verschiebung der Elektroden unter dem Greifer verhindern. Im Vergleich zu den industriell etablierten Greifsystemen zeigt das entwickelte Greifsystem keine Anhaftungen des Feststoffkathodenverbunds aufgrund von Materialkontakt oder elektrostatischer Aufladung, da sich ein konstanter Spalt zwischen den Elektroden und der Greiferoberfläche einstellt.

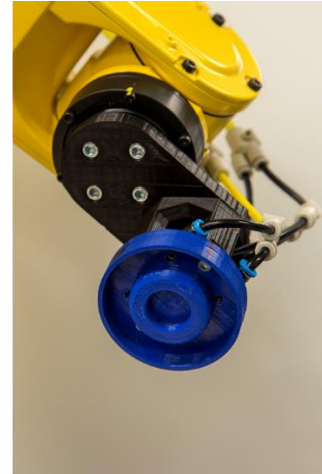
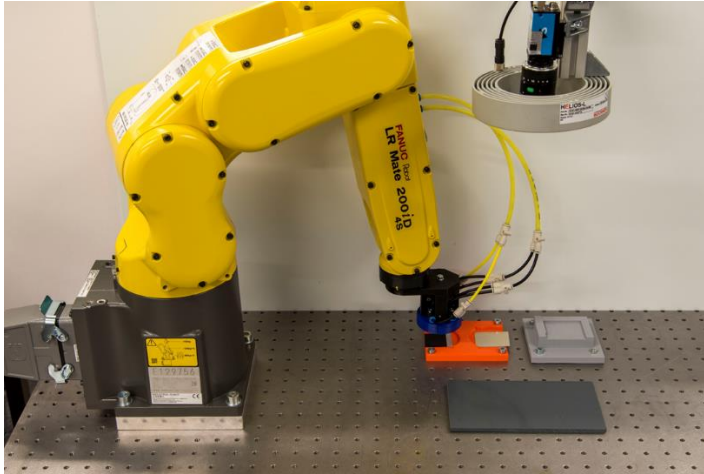


Abbildung 117 Experimenteller Stapelprozess für Feststoffkathodenverbund und Lithium-Metall-Anode mit Bilderfassungssystem (links) und prototypisches Greifsystem (rechts)

8 Außendarstellung

8.1 Journal Beiträge

L. Froboese, J. F. van der Sichel, T. Loellhoeffel, L. Helmers, A. Kwade, **Effect of microstructure on the ionic conductivity of an all solid-state battery electrode**, *Journal of The Electrochemical Society*, volume 166, number 2, A318-A328, 2019, <http://dx.doi.org/10.1149/2.0601902jes>

L. Froboese, L. Groffmann, F. Monsees, L. Helmers, T. Loellhoeffel, A. Kwade, **Enhancing the Lithium Ion Conductivity of an All Solid-State Electrolyte via Dry and Solvent-Free Scalable Series Production Processes**, *Journal of The Electrochemical Society*, volume 167, number 2, 2020,

C. Sangrós, L. Helmers, C. Schilde, A. Diener, A. Kwade, **Modeling the electrical conductive paths within all-solid-state battery electrodes**, *Chemical Engineering & Technology*, 2020, <https://doi.org/10.1002/ceat.201900501>

N. Wolff, F. Röder, U. Krewer, **Model Based Assessment of Performance of Lithium-Ion Batteries Using Single Ion Conducting Electrolytes**, *Electrochimica Acta*, volume 284, pages 639-646, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.125>

V. Laue, N. Wolff, F. Röder, U. Krewer, **Modeling the Influence of Mixing Strategies on Microstructural Properties of All-Solid-State Electrodes**, *Energy Technology*, Volume 8, Issue 2, 2019, <https://doi.org/10.1002/ente.201801049>

8.2 Poster

L. Helmers, L. Froböse, S. Zellmer, A. Kwade, **Influences of process parameters on the conductivity of polymer electrolyte based all-solid-state cathodes**, International Battery Production Conference, Braunschweig, 2019

L. Helmers, L. Froböse, S. Zellmer, A. Kwade, **Scalable processing of all-solid-state cathodes with different polymer electrolytes**, Poster at Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications, Ulm, 2019

L. Helmers, L. Froböse, C. Sangrós, S. Schopf, A. Kwade, **Influencing the cathode microstructure by scalable process technologies to improve physical and electrochemical properties of an all-solid-state battery**, Poster at International Congress on Particle Technology, Nürnberg, 2019

S. Schopf, L. Froboese, L. Helmers, S. Zellmer, A. Kwade, **A scalable process route for the fabrication of polymer-based all-solid-state batteries**, Poster at Third Bunsen Colloquium on Solid State Batteries, Frankfurt / Main, 2018

W. Cistjakov, V. Laue, N. Wolff, U. Krewer, **Optimization of the Electrode Morphology and Composition of a Solid Electrolyte Battery**, Poster at Third Bunsen Colloquium on Solid State Batteries, Frankfurt / Main, 2018

N. Wolff, N. Harting, M. Heinrich, U. Krewer, **Lithium-Ion Battery Process Identifikation with Nonlinear Frequency Response Analysis**, Poster at Fachtagung Kraftwerk Batterie, Münster, 2018

N. Wolff, M. Heinrich, N. Harting, F. Röder, S. Seitz, U. Krewer, **Analyzing Ageing Induced Changes in Lithium-Ion Batteries by Correlating EIS Simulations and Experiments**, Poster at Batterieforum Deutschland, Berlin, 2018

N. Wolff, F. Röder, U. Krewer, **Modeling of All-Solid-State Batteries**, Poster at Second Bunsen Colloquium on Solid-State Batteries, Frankfurt / Main, 2016

A. Fröhlich, K. Dröder, **Experimental investigation of acoustic levitation for handling of electrode and separator sheets in lithium-ion battery assembly**, Poster at Fachtagung Kraftwerk Batterie, Aachen, 2019

8.3 Vorträge

S. Schopf, L. Froböse, L. Helmers, S. Zellmer, A. Kwade, **Skalierbare Prozessrouten für die Herstellung von polymerbasierten Festkörperkathoden und –separatoren**, Oral short presentation at Batterieforum Deutschland, Berlin, 2019

L. Helmers, E. Wiegmann, A. Kwade, **Improved Extrusion Technology for the Production of Batteries – Enhancing Performance and Reducing Costs. A Current and Future Perspective**, Oral presentation at Extrusion Days Batch-to-Conti, Stuttgart, 2018

C. Sangrós, L. Helmers, C. Schilde, A. Kwade, **DEM-based modelling of the mechanical and electrical behavior of lithium-ion battery electrodes**, Oral presentation at ECCOMAS, Glasgow, 2018

L. Froböse, A. Kwade, **Process induced component design for current and next generation BEV and PHEV batteries - How production processes influence their physical and electrochemical properties**, Oral presentation at EPMA Seminar, Jülich, 2018

W. Cistjakov, V. Laue, F. Röder, U. Krewer, **Modeling of solid state polymer batteries with different electrode structures**, Oral presentation at *16th Symposium on Modeling and Experimental Validation of Electrochemical Energy Technologies*, Braunschweig, 2019

V. Laue, N. Wolff, F. Röder, U. Krewer, **Modeling the Influences of Micro Structural Properties on Electric and Ionic Conductivity of All-Solid-State Batteries**, Oral Presentation at *Third Bunsen Colloquium on Solid State Batteries*, Frankfurt / Main, 2018

W. Cistjakov, V. Laue, N. Wolff, U. Krewer, **Optimization of the Electrode Morphology and Composition of a Solid Electrolyte Battery**, Oral short presentation at *Third Bunsen Colloquium on Solid State Batteries*, Frankfurt / Main, 2018

N. Wolff, N. Harting, M. Heinrich, F. Röder, U. Krewer, **A Nonlinear Model-Based Study for Dynamic-Steady-State Process Identification on Lithium-Ion Batteries**, Oral Presentation at *232nd Meeting der Electrochemical Society*, Washington DC, MD, USA, 2017

8.4 Conference Paper

A. Fröhlich, R. Leithoff, C. von Boeselager, K. Dröder, F. Dietrich, **Investigation of particulate emissions during handling of electrodes in lithium-ion battery assembly**, Procedia CIRP, Elsevier, Volume 78, 2018, DOI 10.1016/j.procir.2018.08.322

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Impressionen einer FesKaBat Kampagne im Trockenraum der Battery LabFactory Braunschweig; links: Stellplan für das FesKaBat Projekt; rechts: Extruderversuche während einer FesKaBat Kampagne	13
Abbildung 2: links oben: Beanspruchungsprinzip Knetter; links unten: leere Knetkammer und Walzenschaufeln; rechts: Knetraum mit beanspruchtem PEO	14
Abbildung 3: Einfluss der Kühlmitteltemperatur auf das Polymer PEO; links: Drehmoment; rechts: Produkttemperatur im Knetter; Drehzahl = 60 rpm, Füllgrad = 70 %	15
Abbildung 4: Einfluss der Knetgeschwindigkeit auf das Polymer PEO; links: Drehmoment; rechts: Schmelzpunkt des beanspruchten PEO; Kühlmitteltemperatur = 100 °C, Füllgrad = 70 %	15
Abbildung 5: Einfluss des Knetterfüllgrades auf das Polymer PEO; links: Drehmoment; rechts: Schmelzpunkt des beanspruchten PEO; Drehzahl = 60 rpm, Kühlmitteltemperatur = 100 °C	15
Abbildung 6: Einfluss des Knetterfüllgrades auf den Festkörperelektrolyten; links: Drehmoment; rechts: ionische Leitfähigkeit des beanspruchten Festkörperelektrolyten; Drehzahl = 60 rpm, Kühlmitteltemperatur = 100 °C	16
Abbildung 7: Summenverteilung der Partikelgröße des beanspruchten Leitfähigkeitsadditivs in Abhängigkeit der Beanspruchungszeit und der Beanspruchungsintensität: (1500 rpm, a)), (3000 rpm, b)), (4500 rpm, c)), (6200 rpm, d))	17
Abbildung 8: REM-Aufnahmen für verschiedene Massenkonzentrationen an PEO für $n_{NOB} = 3000$ rpm und $t_{NOB} = 60$ min, Ausgangsmaterial Super C65 (a), $w_{PEO} = 5\%$ (b), $w_{PEO} = 10\%$ (c), $w_{PEO} = 20\%$ (d), $w_{PEO} = 40\%$ (e). 15k: $w_{PEO} = 20\%$ (f). $w_{PEO} = 40\%$ (g), $w_{PEO} = 60\%$..	18
Abbildung 9: Einfluss verschiedener PEO Konzentrationen auf das Mischergebnis (bei 3000 rpm und 60 min Beanspruchungszeit); links: Summenverteilung der Partikelgrößen; rechts: Größenklassen	19
Abbildung 10: Steigerung der Schüttdichte von 1 g Leitfähigkeitsadditiv durch die Additivierung mittels PEO und Hochintensivbeanspruchung für 60 min bei 3000 rpm	19
Abbildung 11: Verstopfter Extruderausgang bei geöffneter 2-Loch-Düse	20
Abbildung 12: links: Lödige Pflugscharmischer, rechts: hergestellte Granulate aus Lödige Mischer	20
Abbildung 13: REM Aufnahmen der hergestellten Granulate nach der Referenzrezeptur; links: ohne vorbehandelte Leitfähigkeitsadditive, rechts: mit vorbehandelten nanoskaligen Leitfähigkeitsadditiven	21
Abbildung 14: Entwickelte Referenzprozesskette in FesKaBat	21
Abbildung 15: REM-EDX-Aufnahmen von beschichteten Kompositen mit eingefärbtem Beschichtungsmaterial TiO ₂ -Beschichtung (links), Al ₂ O ₃ -Beschichtung (mitte) sowie SiO ₂ -Beschichtung (rechts)	22
Abbildung 16 TGA-Kurven für Isopropanol (links) und REM-EDX Aufnahme des mit TiO ₂ beschichteten Komposits (rechts, detektiertes Ti ist blau dargestellt)	24
Abbildung 17: REM-EDX-Aufnahme von (links) – 60 °C/45 min Nachtrocknung und rechts 80 °C in Wirbelschichtreaktor	24
Abbildung 18: Fließfähigkeit (oben) und Thermogravimetrische Analyse (unten) von im ALD-Verfahren mit TiO ₂ beschichteten Kompositpartikeln	25
Abbildung 19: REM-EDX Ergebnisse der Beschichtung mit TiO ₂ mittels ALD-Verfahren	26
Abbildung 20: Fließverhalten und thermogravimetrische Analyse von mittels PVD-Verfahren mit TiO ₂ beschichteten Kompositen	26

Abbildung 21: REM-EDX-Aufnahmen von Granulaten beschichtet mit 55 g TiO ₂ (links) sowie mit 110 g TiO ₂ (rechts). Blaue Einfärbung kennzeichnet Ti-Signale.....	27
Abbildung 22: Partikelgrößenverteilung der Referenz-Granulate und der beschichteten Granulate	28
Abbildung 23: Differenz des gemessenen Wassergehalts zum Wassergehalt des unbeschichteten Granulats; Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit nach Beschichtung mit unterschiedlichen Metalloxid-Nanopartikeln.....	28
Abbildung 24: REM-Aufnahme mit FIB-Schnitt eines beschichteten Kompositgranulats (links); Einfluss von unterschiedlich oberflächenmodifizierten Metalloxid-Nanopartikeln auf die elektrische Leitfähigkeit von kalandrierten Elektroden (rechts)	29
Abbildung 25: Modifizierte FesKaBat-Prozesskette inklusive Trockenbeschichtung	29
Abbildung 26 Elektronenmikroskop- sowie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Aufnahmen von hochintensiv beschichteten Kompositen mit (links)10 % TiO _{2,hydrophil} sowie (rechts) 5 % TiO _{2,hydrophob} . Titan-Mapping gelb dargestellt.	30
Abbildung 27 Wassergehalt von mit TiO ₂ unter verschiedenen Prozessparametern beschichteten Kompositpartikeln mit und ohne Auslagerung von 24h.	31
Abbildung 28 Pulverleitfähigkeit von mit TiO ₂ oder SiO ₂ unter verschiedenen Prozessparametern beschichteten Kompositpartikeln	32
Abbildung 29 Thermogravimetrische Analyse von mit TiO ₂ oder SiO ₂ unter verschiedenen Prozessparametern beschichteten Kompositpartikeln	33
Abbildung 30 Zyklisierung von Knopfzellen aus mit TiO ₂ -beschichtetem Material (links 10 Gew % TiO _{2,hydrophil} unter Standardbeschichtungsintensität; rechts 5 Gew% TiO _{2,hydrophob} intensiv beschichtet).....	33
Abbildung 31: Verdichtungsverhalten der mit variierender Beanspruchungsenergie hochintensiv und trocken beanspruchten Leitfähigkeitsadditive.....	34
Abbildung 32: Verdichtungsverhalten der mit variierender Beanspruchungsintensität hochintensiv und trocken beanspruchten Leitfähigkeitsadditive.....	35
Abbildung 33: Verdichtungsverhalten der mit variierenden Massenanteilen des Feststoffelektrolyten PEO hochintensiv (3000 rpm) und trocken beanspruchten Leitfähigkeitsadditive	36
Abbildung 34: Elektrische Leitfähigkeit der trocken stabilisierten Leitfähigkeitsadditive sowie resultierende Presslingsdichten.....	36
Abbildung 35: Modellhafte Beschreibung des Verdichtungsverhaltens der behandelten und nicht behandelten Leitfähigkeitsadditive	37
Abbildung 36: Entwicklung einer minimalen Granulationszeit für die Granulatherstellung.....	38
Abbildung 37: Elektrische Pulverleitfähigkeit bei 380 N in Abhängigkeit der Granulationszeit für verschiedene Mischwerk Drehzahlen links und verschiedene Messerkopfdrehzahlen rechts	38
Abbildung 38: Elektrodenkomposit nach verschiedenen Mischzeiten bei SL 2250 rpm und LL 100 rpm.....	39
Abbildung 39: Verlauf der PLF und Schüttdichte nach der Mischzeit in Abh. der Wirblerdrehzahl der Eirich-Mischergranulation links und des Füllgrads der Eirich-Mischergranulation	39
Abbildung 40: Vergleich der Pulverleitfähigkeit der Granulate über dem Rußanteil in Abhängigkeit des Granulationsprozesses.....	40
Abbildung 41: Molare Masse von PEO in Abhängigkeit der Knetdrehzahl, dem Füllgrad und der Prozesstemperatur	41
Abbildung 42: Drehmoment über der Knetzeit in Abhängigkeit des Füllgrades für reines PEO (links), Drehmoment über der Knetzeit in Abhängigkeit des Leitsalzgehaltes (rechts)	41
Abbildung 43: Auswirkung der Auslagerung auf die ionische Leitfähigkeit abhängig von der Knetzeit (links), Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von dem spez. Energieeintrag im	

Knetprozess bei verschiedenen Messtemperaturen (rechts), Abhängigkeit der Dichte von der Knetzeit (unten links), Bild eines PEO/LiTFSI Festelektrolyt Knet und Stanzlings (unten rechts)	42
Abbildung 44: Extrusion von PEO/LiTFSI Mischungen bei verschiedenen Temperaturen	43
Abbildung 45: In FesKaBat entwickelte Schneckenkonfigurationen und Auswirkungen auf die ionische Leitfähigkeit	44
Abbildung 46: (links) Einfluss der Trockenmischzeit auf die ionische Leitfähigkeit des Festelektrolyten, (rechts) Degradation des Festelektrolyten durch zu hohe mechanische Beanspruchungsintensitäten während eines Knetprozesses	44
Abbildung 47: Temperaturprofil für den Extrusionsprozess von Kathoden (links), Kathodenextrudat am Ausgang der Düse (rechts)	45
Abbildung 48: Einfluss der Granulationszeit auf die elektrische Leitfähigkeit von Granulaten und weiterverarbeiteten Extrudaten	45
Abbildung 49: Pulverleitfähigkeit und Dichte der Komposit-Elektrodenmischung bestehend aus LFP, LiTFSI, PEO und SC65 in Abhängigkeit der Verdichtungskraft bei verschiedenen Leitrußkonzentrationen nach 30 min im Lödige-Mischer	46
Abbildung 50: (links) Entladekapazität der entwickelten Zellen bei 3,7 und 5,2 wt.% Leitfähigkeitsadditiv, (rechts) Ionische Kontaktierung innerhalb der Elektrode auf Grund verschiedener Leitfähigkeitsadditivanteile	47
Abbildung 51: Verdichtbarkeit der Kathoden in Abhängigkeit der Materialvorbehandlung und Kompaktierungskraft	47
Abbildung 52: Summenverteilung der Partikelgröße der PEO-Ausgangsmischung und verschiedener Siebschnitte (oben links), Summenverteilung des Granulats in Abhängigkeit von der PEO-Ausgangspartikelgröße (oben rechts), Partikelgröße in Abhängigkeit von der Granulationszeit (unten links), Partikelgröße in Abhängigkeit von der Granulationsdrehzahl (unten rechts)	48
Abbildung 53: REM-Aufnahme und FIB-Schnitt eines Granulates aus gesiebttem $20 \mu\text{m} < \text{PEO} < 50 \mu\text{m}$ (links), REM-Aufnahme und FIB-Schnitt eines Granulates welches ohne Verwendung des Messerkopfes hergestellt wurde (rechts)	48
Abbildung 54: Dichte über der Walzengeschwindigkeit in Abhängigkeit der Walzenspalthöhe (links), ionische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zielschichtdicke, sowie der Quotient aus Schichtdicke und Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Kalandrier-Schichtdicke (rechts)	49
Abbildung 55: Elektrische Leitfähigkeit der Granulate als auch der Elektroden in Abhängigkeit des Mischprozesses für verschiedene Rußanteile	50
Abbildung 56: Elektrische Leitfähigkeit von Granulaten, Extrudaten und kalandrierten Elektroden in Abhängigkeit der Granulationszeit (oben links), elektrische Leitfähigkeit von Granulaten und direktkalandrierten Elektroden in Abhängigkeit der Granulationszeit (oben rechts), ionische Leitfähigkeit von direktkalandrierten und extrudiert-kalandrierten Elektroden in Abhängigkeit der Granulationszeit (unten links), Porosität in Abhängigkeit der Prozessstufe (unten rechts)	51
Abbildung 57: REM-Aufnahmen einer extrudierten und kalandrierten Elektrode in zwei Vergrößerungen (links), REM-Aufnahmen von einer direktkalandrierten Elektrode in zwei Vergrößerungen (rechts)	52
Abbildung 58: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Haftfestigkeit von der Laminationstemperatur	52
Abbildung 59: Elektrochemischer Ratentest an Pouchzellen mit direktkalandrierten Elektroden, Elektroden mit verschiedenem Rußanteil und Elektroden mit Rußkomposit	53
Abbildung 60: Wasserabgabe über der Trocknungstemperatur und Abhängigkeit der Restfeuchte von der Trocknungszeit bei einer Trocknungstemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$.	54
Abbildung 61: Ionische Leitfähigkeit von PEC in Abhängigkeit des Stoffmengenverhältnisses $n_{\text{Li}}/n_{\text{O}}$ sowie nach Auslagerung für 24 h bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$.	54

Abbildung 62: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit der Granulate vom PVDF-Anteil.....	55
Abbildung 63: Thermogravimetrische Analyse des Kathodengranulats nach 30 min Mischzeit. Rechts dargestellt Elektronenmikroskopaufnahme eines Kathodenkompositgranulats nach 5 min (Mitte) und 30 min (Rechts) Mischzeit.	55
Abbildung 64: Pulverleitfähigkeit und Dichte über der Granulationszeit für ein PPC-basiertes Kathodengranulat.....	56
Abbildung 65: Einfluss des PPSu-Anteils auf die ionische Leitfähigkeit,(links) sowie die Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit vom EC-Anteil (rechts)	56
Abbildung 66: Elektronenmikroskopaufnahmen nach NCM-Granulation mit 10 m/s in zwei Vergrößerungen (oben), sowie nach NCM-Granulation mit 24 m/s in zwei Vergrößerungen (unten).....	57
Abbildung 67 Mittlere Partikelgröße von mit TiO ₂ oder SiO ₂ beschichteten PPC-Kompositpartikeln (links); Elektronenmikroskopaufnahme (oben rechts) sowie EDX-Signal von Si (unten rechts, gelbe Färbung) von mit 5 % SiO ₂ beschichtetem PPC-Kathodenkomposit	58
Abbildung 68 Thermogravimetrische Analyse von mit TiO ₂ (links) oder SiO ₂ (rechts) beschichteten PPC- Kompositpartikeln.....	59
Abbildung 69 Wassergehalt von mit TiO ₂ oder SiO ₂ beschichteten PPC-Kompositpartikeln nach Herstellung in Trockenraumatmosfera sowie nach Lagerung unter Umgebungsbedingung	59
Abbildung 70 Elektrische Leitfähigkeit von beschichteten PPC-Kompositpartikeln in Abhängigkeit vom Beschichtungsmaterialtyp und -massenanteil.....	60
Abbildung 71 Spezifische elektrische Leitfähigkeit von PPC-Kompositkathoden aus mit TiO ₂ beschichteten Granulat.....	61
Abbildung 72: Einfluss der Knettemperatur auf die ionische Leitfähigkeit von PPC, PVDF und LiTFSI Separatoren	62
Abbildung 73: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Knettemperatur (oben links), elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Knetdrehzahl (oben rechts), elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Knetzeit (unten links), erreichte spez. Kapazität bei verschiedenen C-Raten bei 80 °C Zyklisieretemperatur für verschiedene Knet- und Extrusionsparameter	63
Abbildung 74: Messzelle zur Bestimmung des Verdichtungsverhaltens und der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern; links: Konstruktionszeichnung, rechts: realer Messaufbau	64
Abbildung 75: Messequipment für die elektrochemische Impedanzspektroskopie; links: Impedanzspektrometer der Firma Zahner und Thermomesskammer, Mitte: genutzte abgeschirmte Messkabel, rechts: Knopfzellenhalter	65
Abbildung 76: links: schematischer Aufbau des Messobjektes, rechts: Nyquist-Plot und Ersatzschaltbild einer typischen Messung zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit	66
Abbildung 77: Porosität und el. Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Massenstroms (oben links), Auswirkung der Drehzahl auf Porosität und el. Leitfähigkeit (oben rechts), Molare Masse als Funktion des Massenstroms (unten links), Porosität in Abhängigkeit des Temperaturprofils (unten rechts)	68
Abbildung 78: Schneckenkonfiguration S1 (oben), S5, S6 und S7 (unten)	69
Abbildung 79: Auswirkung der Schneckenkonfiguration in Abhängigkeit des Temperaturprofils auf die Restporosität (links) und auf die el. Leitfähigkeit (rechts)	70
Abbildung 80: Auswirkung der Schneckenkonfiguration in Abhängigkeit des Temperaturprofils auf die molare Masse (links), Entwickelte Breitschlitzdüse zur Fertigung von Kathodenextrudat (rechts).....	70
Abbildung 81: Elektrische Leitfähigkeit (links) und Porosität (rechts) in Abhängigkeit der PEO Edukt molaren Masse.....	71
Abbildung 82: Kalandrierkraft (links) und Prosität (rechts) über der molaren Masse des Edukts	72

Abbildung 83: Mittels Nanoindentation bestimmte Summenverteilung des elastischen Anteils in Abhängigkeit von der molaren Masse des Edukts (links), mittels GPC ermittelte molare Masse für den jeweiligen Prozessschritt in Abhängigkeit von der molaren Masse des Edukts (rechts).....	72
Abbildung 84: Ionische Leitfähigkeit für 80 °C und 20 °C Messtemperatur (links), sowie die elektrische Leitfähigkeit (rechts) in Abhängigkeit von der molaren Masse des Edukts.....	73
Abbildung 85: Mittels GPC ermittelte molare Masse in Abhängigkeit der Elektrodendicke (oben links) und der Kalandriertemperatur (oben rechts), Kalandrierkraft als Funktion der Elektrodendicke (unten links) und der Kalandriertemperatur (unten rechts).....	74
Abbildung 86: Entwickelter Prozess zur Kalandrierung und direkten Laminierung.....	75
Abbildung 87: C-Ratentest für Knopf- und Pouchzellen mit PEO-Separator (links), C-Ratentest für Knopf- und Pouchzellen mit Blockcopolymerseparator (rechts) bei 70 °C Zyklisiertemperatur.....	76
Abbildung 88: Elektrochemische Performance von PPC und PEO basierten Elektroden.....	76
Abbildung 89: Schematische Darstellung eines P2D Halbzellen Modells	79
Abbildung 90: Simulation von EIS (links) und Entladekurve (rechts) mit 1 C für Schichtdickenvariation.....	80
Abbildung 91: Optimierung der Kapazität bei Variation des Feststoffanteils	80
Abbildung 92: Darstellung von (a) verschiedenen Verteilungen mit (b) Entladekurven	81
Abbildung 93: Schematische Darstellung der NFRA.....	82
Abbildung 94: Schematische Darstellung des Agglomeratmodells innerhalb der aktiven Teilchen der Elektrode.....	83
Abbildung 95: Vergleich der Entladekurven des Agglomeratmodells und des Kompaktmodells für Agglomerat-Elektrolyt-Volumenanteile (0.01 % bis 10 %).....	83
Abbildung 96: Darstellung des Core-Shell-Modell.....	84
Abbildung 97: (a) Schematische Darstellung Core-Shell-Partikel vs. Agglomerate und (b) simulierte Entladekurven für beide Partikelarten.....	84
Abbildung 98: (a) Darstellung des Algorithmus zur Bestimmung der makroskopischen Transporteigenschaften der Batterie aus den Strukturparametern und (b) Beispiel für eine 3D-Struktur der Zusammensetzung von Aktivmaterial (rot), Leitruß-Binder-Matrix (grün) und Elektrolytphase (rot)	85
Abbildung 99: (a) Einfluss des Elektrolytanteils auf die effektive aktive Oberfläche gemäß der Theorie auf idealen Kugeln aufbauend und berechnet aus einer irregulären Partikelstruktur vor und nach einer Glättung der Oberfläche und (b) Einfluss der Normierten Oberfläche.....	86
Abbildung 100: Darstellung des Einflusses der Elektrolyt-/Rußmenge mit dem 3D-Ersatzmodell [Quelle]	87
Abbildung 101: Simulative Untersuchung der Rußverteilung mit dem 3D-Surrogat Modell ...	88
Abbildung 102: Simulation des Einflusses auf die aktive Oberfläche mit dem 3D-Surrogat Modell	89
Abbildung 103: Elektrische und ionische Leitfähigkeit für verschiedene Elektrodenzusammensetzung bei verschiedenen Prozessvarianten.....	89
Abbildung 104: Variation der Rußmenge für die gemessene (a) und simulierte (b) effektive elektrische Leitfähigkeit.	90
Abbildung 105: Schematische Darstellung Agglomerat-Modell (a) und Vergleich der Entladekurven (b) optimierter Agglomeratpartikel vs. optimierter Kompakt-Partikel	91
Abbildung 106: Parametrierung des Agglomerat-Modells für die C-Raten 0,1C, 0,2C, und 0,5C.	91
Abbildung 107: Vergleich vom Herstellungsprozess mit zwei verschiedenen Mischverfahren und die damit verbundenen Modellbeschreibungen.....	93
Abbildung 108: (a) Untersuchung verschiedener Core-Shell-Strukturen und die Auswirkung auf die Entladekapazität, (b) Konzentrationsverlauf im Elektrolyten und (c) im Aktivmaterial für	

unterschiedliche Elektrolytkerngrößen. (d) Agglomerate mit $r_{\text{core}} = 0\mu\text{m}$ und (e) Core-Shell Partikel mit $r_{\text{core}} > 0\mu\text{m}$	94
Abbildung 109: Schema für den Vergleich der verschiedenen Partikelstrukturen basierend auf ihrer Agglomeratporosität und Reste Elektrolytkerngröße (a) und der Entladekurven für diese Partikelstrukturen für einen Sekundärpartikelradius von $0,5\mu\text{m}$ (b).....	94
Abbildung 110: (b) Leerlaufspannung über dem Ladezustand (State of Charge) für NCM622 bei Temperaturen von 50 bis $80\text{ }^\circ\text{C}$	96
Abbildung 111: (a) rhd-instruments TSC Battery (standard) Messzelle im Querschnitt und (b) Leitfähigkeitsmessungen von PPC und PEO bei Temperaturen von 50 bis $90\text{ }^\circ\text{C}$	96
Abbildung 112: Vergleich des Entladeprozesses vom LFP und NCM im elektrochemischen Modell (a) kompakte Partikel (b) Agglomerate.....	97
Abbildung 113: Entladekurven der Kombinationen der Aktivmaterialien LFP und NCM, sowie der Elektrolytsysteme PEO und PPC bei 0.1C und 1C (links) und Elektrolytpotential in der Batteriezelle zum Ende der Entladung bei 1C (rechts)	98
Abbildung 114 Haftfestigkeit des Feststoffelektrolyten auf verschiedenen Greifermaterialien unter Variation der Expositionszeit an feuchter Atmosphäre (links) und wiederholtem Kontakt (rechts).....	100
Abbildung 115 Haftfestigkeit des Feststoffelektrolyten auf verschiedenen Greifermaterialien unter Variation der Temperatur.....	100
Abbildung 116 Entwicklung des kombinierten Strömungsgreifers mit Geometrieauslegung in Ansys CFX (links) und dem berechneten Druckprofil (rechts).....	101
Abbildung 117 Experimenteller Stapelprozess für Feststoffkathodenverbund und Lithium-Metall-Anode mit Bilderfassungssystem (links) und prototypisches Greifsystem (rechts) ...	102

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Pulver und Presslinge aus Lödige Prozess mit und ohne vorbehandeltem Leitfähigkeitsadditiv	21
Tabelle 2: Modelle die im Rahmen des Projektes verwendet und entwickelt wurden.....	77
Tabelle 3: Modellgleichungen für das Basis P2D Halbzellenmodell.....	79
Tabelle 4: Basis Simulationsparameter	81
Tabelle 5: Stoffdaten der Parametrierung des ersten Materialsystems (LFP + PEO + LiTFSI)	92
Tabelle 6: Transportparameter für die Festelektrolyte Polyethylenoxid (PEO) und Polypropylenoxid (PPC)	97

11 Literatur

- [1] B. Commarieu et al., J. Power Sources 436 (2019)
- [2] Alexander A. Teran et al., Solid State Ionics 203 (2011) 18–21
- [3] Samson Ho-Sum Cheng et al., Electrochimica Acta 2017
- [4] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, J. Electrochem. Soc. 140 (1993)
- [5] S. Lueth, U.S. Sauter, W.G. Bessler, J. Electrochem. Soc. 163 (2016)
- [6] Y. J. Nam et al., J. Power Sources 375 (2018), S. 93 – 101

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Abschlussbericht zu „Feststoff-Kathoden für zukünftige Hochenergie-Batterien“ (FesKaBat)	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Helmers, Laura Cistjakov, Walter Kleinfeldt, Lennart Fröhlich, Arian Garnweitner, Georg Kwade, Arno Krewer, Ulrike Dröder, Klaus	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2019
	6. Veröffentlichungsdatum 30.06.2020
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Technische Universität Braunschweig Institut für Partikeltechnik Volkmaroder Straße 5 38104 Braunschweig Technische Universität Braunschweig Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik Franz-Liszt-Straße 35 38106 Braunschweig Technische Universität Braunschweig Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik Langer Kamp 19b 38106 Braunschweig	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03ET6092D
	11. Seitenzahl 112
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 12
	14. Tabellen 6
	15. Abbildungen 118
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	

18. Kurzfassung

Ziel und Inhalt des Verbundvorhabens war die funktionsseitige und verfahrenstechnische Entwicklung einer Feststoff-Kathode für Hochenergie-Batteriezellen. Im Zentrum der Untersuchungen stand die Konditionierung (z.B. mehrstufige Vor-Agglomeration, Granulierung, Oberflächenbeschichtung, etc.) der Kathodenkomponenten ebenso wie die strukturelle und elektrochemische Analyse der erzeugten Komposite, deren Daten in ein Strukturmodell eingeflossen sind. Das angestrebte Zelldesign war ein hochvoltstabiler und zu hohen Lade-/Entladeraten fähiger Kathoden-Komposit in Kombination mit einer Li-Metallanode. In der ersten Projekthälfte wurde anhand eines Basismaterialsystems eine Prozesskette etabliert, die in der zweiten Projekthälfte auf ein Hochenergiematerial übertragen und angepasst werden sollte.

Zunächst wurde die grundsätzliche Prozessierbarkeit der Einsatzstoffe des Basismaterialsystems (PEO als Elektrolyt) über eine lösemittelfreie Prozessroute untersucht. Sinnvolle Prozesswege und Geräte wurden identifiziert sowie ausgewählt und daraus eine Referenzstrategie abgeleitet. Zu Beginn wurden darüber hinaus Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der Granulateigenschaften (Pulverleitfähigkeit und Verdichtungsverhalten) sowie der ionischen Leitfähigkeit (mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie) aufgebaut. Durch Untersuchungen am Mechanik-bestimmenden Material PEO konnte die prozessinduzierte mechanische und thermische Degradation verringert und ein geeignetes Prozessfenster für weiterführende Verarbeitungsstudien ermittelt werden. Für die Referenzprozesskette konnten in tiefergehenden Untersuchungen für jeden Prozessschritt geeignete Prozessfenster identifiziert und Strukturbildungsmechanismen aufgeklärt werden. Die so hergestellten Kathodenkomposit-Granulate konnten in einem eigens etablierten integrierten Beschichtungsschritt mit Keramikanopartikeln oberflächlich modifiziert und so die Lagerstabilität der Granulate erhöht werden. Auch die ionische Leitfähigkeit weiter prozessierter Elektroden wurde durch die Wirkung der Keramikpartikel als inaktive Additive erhöht. Vorhergehende Untersuchungen hatten nach einer technisch-wirtschaftlichen Evaluierung verschiedener Verfahren zum Ausschluss der ursprünglich angedachten direkten Partikelbeschichtungsverfahren geführt. Durch eine Vorstrukturierung der Rußpartikel in einem vorgeschalteten Hochintensivmischprozess konnte eine verbesserte Handhabbarkeit, sowie erhöhte Verdichtung der Granulate erreicht werden. Die entwickelte Trockenstabilisierung der Rußpartikel mittels PEO führte nicht nur zu einer Stabilisierung der aufgeschlossenen Rußpartikel, sondern stellte zudem weitere ionisch leitfähige Transportpfade zur Verfügung. Zudem konnten die Granulate mittels kontinuierlicher lösemittelfreier Extrusion oder Direktkalandrierung weiterverarbeitet werden. Durch Voruntersuchungen am reinen PEO sowie am Separatormaterial konnte ein Prozessfenster zur Verarbeitung des Kathodenkomposits zu einem Compound identifiziert werden. Weiterführende Untersuchungen zur Extrusion des Kathodenmaterials zeigten die verbesserte Ausbildung von elektrischen Leitpfaden bei einem Einsatz von hochmolekularem PEO, sowie einer scherintensiven Schneckenkonfiguration. Im Vergleich führte die direkte Kalandrierung der Granulate zu einem geringeren Homogenisierungsgrad und einer damit verbundenen ionischen Transportlimitierung. Für den Verdichtungsschritt wurde ein skalierbarer Kalandrierprozess entwickelt. Durch eine Antihafbeschichtung konnten freistehende Kathodenfilme prozessiert und analysiert werden. Die Auswirkung der Kalandrierparameter auf die Restporosität und Degradation wurde in Abhängigkeit des PEO-Edukt-Molekulargewichts untersucht und geeignete Prozessparameter identifiziert. Durch die Anpassung der Prozessparameter konnte im Produkt eine Restporosität von 4 % erreicht werden. Zudem zeigte sich eine starke Auswirkung der Eduktkettenlänge im Prozess auf die Ausbildung der elektrischen Leitpfade. Nach dem Kalandrierprozess konnte allerdings kein Einfluss der Edukt-Molekularmasse auf die Produkt-Molekularmasse nachgewiesen werden. Durch eine Anpassung der Düsengeometrie am Extruder konnten darüber hinaus die Extrudatsbreite und -höhe angepasst werden, um nach dem Kalandrierprozess die erforderlichen Maße für den Pouchzellbau zu erreichen. Durch die Weiterentwicklung des Laborkalandriers konnte eine Verdichtung auf Zielschichtdicke und direkte Laminierung auf den Stromsammler erreicht werden. Hierfür wurde gemeinsam mit dem Projektpartner Saueressig ein Dreiwalzenkalandrierer entwickelt. Nach Übernahme des Testzellbaus vom Projektpartner Bosch wurde die Prozesskette auf die Herstellung eines Blockcopolymer-Separators übertragen, um durch verbesserte mechanische Eigenschaften die Separatordicke auf 10-20 µm zu verringern. In Pouchzellen mit extern aufgebrachtem Druck von 0,17 MPa konnte je nach Prozessführung und Elektrodenrezeptur bei einer Entladerate von 1C 30 % bis 75 % der theoretischen Entladekapazität erreicht werden. Der anhand des Basismaterialsystems entwickelte Prozess stellt durch das sehr große Einsparpotential an Infrastruktur (keine Trocknungsstrecke, Lösemittelwideraufbereitung, kombinierte Verdichtungs- und Laminationsanlage) und Betriebskosten (Lösemittel und Trocknung) einen konkurrenzfähigen Prozessweg zur Herstellung von zukünftigen Festkörperbatterien dar. Im weiteren Verlauf des Projekts wurde die Übertragung der Prozesskette auf ein Materialsystem auf Basis von Polycarbonaten untersucht. Das vom Projektpartner in Münster ausgewählte Material sollte eine erhöhte Stabilität gegenüber Hochenergieaktivmaterial aufweisen und durch eine erhöhte Überführungszahl verbesserte Transporteigenschaften aufweisen. Der Granulationsprozess konnte durch Erhöhung der Rotordrehzahl auf das neue Materialsystem übertragen werden. Eine entsprechende Anpassung war auch für das Beschichtungsverfahren möglich und führte zu einer leicht verbesserten Lagerstabilität der Granulate bei einer Zugabe von 5 Gew-% hydrophobisiertem TiO₂. Für die Schmelzextrusion konnte jedoch, bedingt durch das veränderte Aufschmelzverhalten, nur durch Zugabe eines Weichmachers ein Compound hergestellt werden. Da Polypropylencarbonat eine geringe Stabilität gegenüber dem Leitsalz aufwies, konnte in elektrochemischen Tests keine verbesserte Ratenfähigkeit erreicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Performance durch die Wahl der Prozessparameter positiv beeinflusst werden kann, wobei allerdings die Ratenfähigkeit deutlich unterhalb der des Basismaterialsystems lag. Durch die Wahl eines angepassten Leitsalzes konnte die Zersetzung des Polymerelektrolyten verhindert werden. Allerdings konnte dies, bedingt durch geringe Materialmengen, nur im Labormaßstab beim Projektpartner in Münster gezeigt werden.

Bei der simulationsbasierten Untersuchung wurden zunächst auf Basis des pseudo-2-dimensionalen (P2D) Modells eine Festkörperzelle untersucht. Ausgehend von einer Kompositkathode, bestehend aus LFP/PEO/LiTFSI/CB, wurden die erste Auslegung der Kompositkathode durchgeführt. Die optimale Zusammensetzung enthielt 53 vol-% Aktivmaterial. Mithilfe des im Projekt entwickelten 3D-Mikrostrukturmodells wurde im weiteren Verlauf die Abhängigkeiten von Zusammensetzung und Mischstrategie der Elektrode auf die effektive ionische und elektrische Leitfähigkeit ermittelt. Die im Projekt verwendete 48 vol-% aktivmaterial zeigte einen guten Kompromiss zwischen ionischer und elektrischer Leitfähigkeit. Aufgrund der agglomerierten LFP Partikel wurde das P2D Modell im weiteren Projektverlauf um diese Aktivmaterialpartikel mit Elektrolyten in den Poren erweitert und simuliert. Agglomerate zeigen gegenüber kompakten Partikeln ohne Elektrolyten höhere Entladekapazitäten auf. Hierfür wurde eine Validierung und eine Optimierung der Entladekapazität durchgeführt, die zu einem Elektrolytanteil von 3 vol.-% bei einer Entladerate von 1C liegt. Bei der Produktion der Elektroden wurde vom iPAT eine Prozessroute untersucht die auf den Extruder verzichtet. Hierbei blieben bei der Mischung restliche Elektrolytkerne im Partikel eingeschlossen. Dafür wurde das Agglomeratmodell zu einem Core-Shell-Modell weiterentwickelt. Die Partikel mit großen Elektrolytkernen zeigen ein niedrigere Entladekapazität gegenüber Partikeln ohne Elektrolytkern auf. Der Elektrolytanteil in der Schale der Partikel hat einen Einfluss auf die Kapazität, sodass ein Elektrolytkern bei der Produktion vermieden werden sollte. Wie auch bei Agglomeraten steigt die Kapazität mit steigendem Elektrolytanteil in der Schale des Partikels. Für das Hochenergie-Materialsystem wurde das NCM als Aktivmaterial und das PPC als Polymerelektrolyt untersucht. Die Parametrierung der Modelle wurde mithilfe experimentelle ermittelten Leerlaufspannungen und Leitfähigkeiten durchgeführt. Die Simulationen zeigen, dass das NCM eine höhere Entladekapazität gegenüber LFP zeigt. Das PPC erreicht aufgrund seiner niedrigeren ionischen Leitfähigkeit gegenüber PEO, eine niedrigere Entladekapazität.

Für die Stapelbildung aus dem entwickelten Feststoffkathodenverbund und der Lithium-Metall-Anode wurden die handhabungsrelevanten Eigenschaften, insbesondere die Haftneigung des Feststoffkathodenverbunds an industriell etablierten Greifermaterialien, untersucht. In der Charakterisierung der Haftneigung zeigte eine Variation der Materialfeuchte (resultierend aus der Feuchte der umgebenden Prozessatmosphäre) und der Materialtemperatur, dass die beim Feststoffkathodenverbund stark ausgeprägte Haftneigung an verschiedenen Greifermaterialien durch eine Reduzierung der Materialfeuchte (z. B. Verarbeitung in Trockenraumatmosfera) und der Materialtemperatur ($< 15^{\circ}\text{C}$) signifikant verringert werden kann. Basierend auf den Ergebnissen der Materialcharakterisierung wurde ein materialangepasstes Greifsystem konzipiert, mit Hilfe von Strömungssimulationen dimensioniert und anhand eines experimentellen Stapelprozesses evaluiert. Das entwickelte Greifsystem basiert auf der Kopplung verschiedener Strömungseffekte und erzeugt ein homogenes Haltekraftprofil unter minimalem Einsatz von Prozessmedien. Zudem ermöglicht das Greifsystem eine gezielte Abführung verunreinigter Prozessluft, sodass das Risiko einer partikulären Kontamination der fixierten Elektroden gesenkt wird. Der Einfluss verschiedener partikulärer Kontaminationen (Kupfer- und Aluminiumpartikel in verschiedenen Partikelgrößen und -mengen) wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie an gezielt kontaminierten Testzellen aufgezeigt. In der abschließenden experimentellen Evaluation des materialangepassten Greifsystems konnte dessen Vorteilhaftigkeit gegenüber industriell etablierten Greifprinzipien nachgewiesen werden.

19. Schlagwörter
Feststoffbatterie, Nachhaltige lösemittelfreie Prozessierung

20. Verlag

21. Preis