

# Öffentlicher Abschlussbericht im BMBF-Rahmenprogramm „ProZell“

|   |  |
|---|--|
| <b>Kurzbezeichnung des Vorhabens</b><br>Umweltfreundliche Hoch-energie-NCM 622-Kathoden mit optimierter Speicherkapazität / <b>High-Load-Kathoden</b> |  |
| <b>Zuwendungsempfänger:</b><br>Fraunhofer IKTS, Fraunhofer ISIT   | <b>Förderkennzeichen</b><br>03XP0070A            |
| <b>Projektleiter</b><br>Dr. Mareike Wolter / Dr. Sebastian Reuber   | <b>Berichtszeitraum</b><br>01.08.2016-29.02.2020 |

## Inhaltsverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1   | Aufgabenstellung und Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde..... | 2  |
| 2   | Planung und Ablauf des Vorhabens .....   | 3  |
| 3   | Wissenschaftlicher und technischer Stand .....   | 5  |
| 4   | Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....  | 7  |
| 5   | Fraunhofer IKTS – Extrusionsbeschichtung .....   | 9  |
| 5.1 | Messknetter.....   | 9  |
| 5.2 | Extrusionsprozess .....  | 10 |
| 5.3 | Parametervariation .....   | 12 |
| 5.4 | Elektrochemische Charakterisierung.....  | 16 |
| 6   | Fraunhofer ISIT –Trockenbeschichtung .....   | 18 |
| 6.1 | Rezepturenentwicklung .....  | 18 |
| 6.2 | Trockenbeschichtungsprozess .....  | 19 |
| 6.3 | Qualitätsbewertung .....   | 23 |
| 6.4 | Elektrochemische Charakterisierung.....  | 25 |
| 7   | Bewertung der Prozesskosten.....   | 29 |
| 8   | Veröffentlichungen.....  | 32 |
| 9   | Literaturverzeichnis .....   | 34 |

## 1 Aufgabenstellung und Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Ein vorrangiges Ziel bei der Entwicklung von Li-Ionen-Batterien ist die Erhöhung der Energiedichte, um z.B. bei gleichem Bauvolumen und gesteigerter Kapazität die Reichweiten von Fahrzeugen zu verbessern. Neben neuen Aktivmaterialien kann auch anhand optimierter Elektrodenparameter und Flächenkapazitäten eine Erhöhung der Energiedichte von Li-Ionen Zellen erreicht werden, da mit Erhöhung der Elektrodenbeladung der Anteil inaktiver Komponenten sinkt und damit die Energiedichte steigt. Allerdings werden durch höhere Flächenkapazitäten auch deutlich höhere Lösungsmittelmengen benötigt verbunden mit produktionsseitigen Herausforderungen in der Elektrodenbeschichtung, um die entsprechenden Schichtdicken bzw. Beladungen zu erreichen. Das Vorhaben hat sich daher als Ziel gesetzt, diese Herausforderungen mit neuen Beschichtungsverfahren anzugehen und somit Beschränkungen bei der High-Load Elektrodenherstellung über konventionelle Casting-Verfahren (z.B. Instabilität/Inhomogenität von hochkapazitiven Nassschichtdicken, hoher Trocknungsaufwand, etc.) zu vermeiden.

Ziel des Projektes ist die Entwicklung und Untersuchung von Prozess-Eigenschafts-Beziehungen für einen extrusionsbasierten Beschichtungsprozess, bearbeitet am Fraunhofer IKTS, und einen Trockenbeschichtungsprozess, bearbeitet am Fraunhofer ISIT. Diese Prozesse sind aufgrund reduzierter Lösungsmittelmengen (~85% Extrusion, 100% Trockenbeschichtung) attraktiv für eine umweltfreundlichere Herstellung von Li-Ionen Batterieelektroden. Durch die Reduzierung der Lösungsmittelmenge kann zum einen kostenintensives Elektrodenmaterial eingespart, zum anderen Trocknungsprozesse vereinfacht oder sogar überflüssig werden, welche eine deutliche Reduktion der Energiekosten gegenüber konventionellen Verfahren ermöglichen (z.B. Tape casting). Die jeweiligen Prozesse sollen im Labormaßstab (TRL bis 3) entwickelt und für die Herstellung von Referenzelektroden eingesetzt werden.

Das Ziel des Teilvorhabens am Fraunhofer IKTS ist die Entwicklung eines umweltfreundlichen Extrusionsprozesses zur Beschichtung von hochkapazitiven Li-Ionen Kathoden. Dabei sollen *state-of-the-art* Kathodenmaterialien verwendet werden, um eine Vergleichbarkeit mit dem ProZell-Referenzprozess der FPL sicherzustellen. Bei der Verarbeitung hochviskoser Kathodenpasten werden nur geringe Lösungsmittelmengen eingesetzt, prozessseitige Grenzen und Limitierungen dieser Prozessroute und etwaige Materialdegradationen sind zu ermitteln. Die geringe Lösungsmittelmenge erhöht die Viskosität der Kathodenpasten und damit den Druck im Beschichtungswerkzeug. Demzufolge ist ein klassischer Gießprozess über konventionelle Breitschlitzdüsen nicht mehr anwendbar, da die hohen Drücke zu Verformungen und starken Inhomogenitäten in der Beschichtung führen würden. Es sind spezielle Werkzeuge zu entwickeln, welche diesem standhalten. Demgegenüber wird ein Verlaufen der Suspensionen wie bei klassischen Gießverfahren vermieden und es können höhere Nassschichtdicken respektive Beladungen für hochkapazitive Elektroden erreicht werden.

Das Teilvorhaben des Fraunhofer ISIT untersucht hingegen die Herstellung von hochkapazitiven Kathoden mittels eines neu zu entwickelnden Trockenbeschichtungsprozesses. Herausforderung hierbei ist die komplett lösungsmittelfreie Verarbeitung. Dazu gehören der Mischprozess der Aktivmaterialien, Leitzusätze und Binder und die Beschichtung der trockenen Mischung direkt auf den Stromsammler. Darauf folgt eine thermische Nachbehandlung, um den thermoplastischen Binder aufzuschmelzen und so die Haftung der Elektrode auf dem Stromsammler zu gewährleisten.

Die hergestellten Kathoden werden anschließend eingehend analysiert, um die Prozess-Eigenschafts-Beziehungen aufzudecken. Hierzu werden die Elektroden zu Zellen verbaut und deren elektrochemische Performance untersucht. Als Benchmark dient der etablierte Tape casting – Prozess und die Elektroden der FPL. Neben den Zelleigenschaften werden auch verarbeitungsrelevante Parameter untersucht. Hierzu gehören beispielsweise die Trocknung, die Benetzbarkeit für Elektrolyte oder die Haftfestigkeit am Ableiter.

Unterstützt werden die Fraunhofer-Institute durch die modellgestützten Auslegungen der TU Dresden. Durch diese werden anhand validierter, empirischer Modelle Designparameter für Elektroden von Zellen mit maximaler Energiedichte definiert und über die Extrusions- bzw. Trockenbeschichtung der Fraunhofer Institute umgesetzt.

Das Projekt ist Teil des Kompetenzclusters zur Batteriezellproduktion (ProZell). Ziel des Clusters ist es, den Produktionsprozess von Batteriezellen und dessen Einfluss auf die Zelleigenschaften zu untersuchen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Produktionskosten gelegt, um diese zu verbessern und somit eine neue Batteriegeneration zu entwickeln. Hierzu wurden regelmäßige Kolloquien zum Austausch der Clusterpartner über aktuelle Ergebnisse und zur Diskussion mit weitreichendem Know-how durchgeführt. Unterstützt wird das Cluster von einem Managementkreis, der mit Vertretern aus der Industrie besetzt ist und damit eine starke Verknüpfung zwischen Wissenschaft und Industrie schafft.

## **2 Planung und Ablauf des Vorhabens**

Das Projekt HiLo wurde im Rahmen des ProZell-Clusters vom 01.08.2016 bis zum 29.02.2020 durch das BMBF gefördert. Die enthaltenen Arbeitspakete sind in Abbildung 1 aufgeführt. Die Koordination des Gesamtvorhabens erfolgte durch das Fraunhofer IKTS. In Abbildung 1 sind der Gantt-Chart des Projektes dargestellt sowie die veränderten Laufzeiten der Arbeitspakete. Das Projekt besteht aus fünf Arbeitspaketen (AP), wobei sich AP1 mit High-Load Elektrodendesigns, deren Auslegung und Bewertung befasst. Dazu gehören die Arbeiten der Technischen Universität Dresden (TUD, Lehrstuhl Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe) im Bereich der Elektrodenauslegung, die Arbeiten der Fraunhofer Institute zur Bewertung der Prozesse durch den Aufbau von Prozess-Eigenschafts-Beziehungen und deren Kostenbetrachtung. In AP2 und 3 werden der Extrusions- und Trockenbeschichtungsprozess am Fraunhofer IKTS bzw. ISIT entwickelt. Inhalt dieser

APs sind Rezepturenentwicklung, Beschichtungsprozess und Optimierung bzw. Untersuchungen zur Trocknung im Falle der Extrusionsbeschichtung. Durch die neuen Verfahren werden neue Qualitätskriterien notwendig, die in AP4 untersucht werden. Dazu gehört beispielsweise die Haftfestigkeit der Beschichtungen oder die Benetzbarkeit mit Flüssigelektrolyt. Die Zellcharakterisierung wird in AP5 durchgeführt, wobei allgemeine Untersuchungen der Performance von hergestellten Elektroden, Langzeittests in Vollzellen und speziellere Untersuchungen der TUD zur Kinetik des Aktivmaterials dazu gehören. Das IKTS hat hauptsächlich AP2 und 4.3 bearbeitet, das Fraunhofer ISIT primär AP3 und 4.2. Die übrigen APs erfolgten gemeinsam oder in Abstimmung zwischen Fraunhofer ISIT und IKTS (z.B. UAP 4.1, UAP 5.1, etc.).

| Arbeitspakete   | Projektjahr 1 |    |    |    | Projektjahr 2 |    |    |    | Projektjahr 3 |    |    |    |
|---|---------------|----|----|----|---------------|----|----|----|---------------|----|----|----|
|   | Q1            | Q2 | Q3 | Q4 | Q1            | Q2 | Q3 | Q4 | Q1            | Q2 | Q3 | Q4 |
| <b>AP1: Erarbeitung und Bewertung Elektrodendesign für High-Load-Elektroden</b> | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP1.1: Simulation von optimierten Elektrodenstrukturen (TU DD)                 | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP1.2: Ableiten von Prozess-(Qualität)-Eigenschaften-Beziehungen (IKTS/ISIT)   |               |    |    |    |               |    |    |    | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP1.3: Bewertung von Prozesskosten (IKTS/ISIT)                                 |               |    |    |    |               |    |    |    |               | ■  | ■  | ■  |
| <b>AP2: High-Load-Elektroden - Extrusionsbasiert</b>                            | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP2.1: Rezepturenentwicklung (IKTS)  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             |    |    |    |               |    |    |    |
| UAP2.2: Beschichtungsprozess (IKTS)   |               |    | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP2.3: Optimierte Trocknung (IKTS)   |               |    |    |    |               | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| <b>AP3: High-Load-Elektroden basierend auf Trockbeschichtungsprozess</b>        | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP3.1: Rezepturenentwicklung (ISIT)  | ■             | ■  | ■  | ■  |               |    |    |    |               |    |    |    |
| UAP3.2: Prozessoptimierung (ISIT)   |               | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             |    |    |    |
| UAP3.3: Elektrodenfertigung (ISIT)  |               |    |    |    | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| <b>AP4: Untersuchung Verarbeitbarkeit in Folgeprozessen</b>                     | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP4.1: Qualitätsbewertung (IKTS/ISIT)  |               |    |    |    | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP4.2: Mechanische Stabilität, Haftung (ISIT)                                  |               |    |    |    | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP4.3: Elektrolytbefüllung (IKTS)  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| <b>AP5: Untersuchung Einfluss auf Zellperformance</b>                           |               |    | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP5.1: Zellcharakterisierung (IKTS/ISIT)                                       |               |    | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP5.2: Langzeitstabilität (IKTS/ISIT)  |               |    |    |    |               | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |
| UAP5.3: Untersuchung Elektrodenkinetik (TU DD)                                  |               | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  | ■             | ■  | ■  | ■  |

| Legende   |   |   |   |   |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Ursprünglicher Zeitraum                         | ■ | ■ | ■ | ■ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| erste Meilensteinverschiebung: Verlängerung AP  |   |   | ■ |   |  |  |  |  |  |  |  |  |
| zweite Meilensteinverschiebung: Verlängerung AP |   |   | ■ |   |  |  |  |  |  |  |  |  |
| zweite Meilensteinverschiebung: Verzögerung AP  |   |   | ■ |   |  |  |  |  |  |  |  |  |

Abbildung 1: Gantt-Chart des Vorhabens HiLo mit markierten Verzögerungen und Verlängerungen einzelner UAPs.

Im Projektverlauf kam es aufgrund von langwierigen Abstimmungen mit dem Zulieferer zu Verzögerungen. Im Cluster wurde das Aktivmaterial NCM622 als Standardmaterial für die Kathode definiert. Zunächst wurden Versuche mit NCM111 durchgeführt. Um die Ergebnisse für den Ersten Abbruchmeilenstein mit hochnickelhaltigem NCM622 anfertigen zu können, musste dieser Termin verschoben werden. Daraus resultierte eine neue Anpassung der AP-Planung, um die Übertragung von NCM111 auf NCM622 zu ermöglichen (Abbildung 1 graue Felder). Durch die allgemeine Verzögerung wurden infolgedessen auch der Zweite Meilenstein verschoben und weitere Verlängerungen der APs berücksichtigt. (Abbildung 1, verzögerter Start dunkelgrün, Verlängerungen hellgrün). Detaillierte Begründungen und Auswirkungen sind in den entsprechenden Schreiben an den Projektträger aufgeführt.

Zuletzt wurde noch der Projektteil von Fraunhofer ISIT kostenneutral bis zum 29.02.2020 verlängert. Im Rahmen des Projektes war die Beschaffung einer Pulverstreuereinheit durch das Fraunhofer ISIT geplant, um den diskontinuierlichen Prozess in einen R2R-Prozess auf der ISIT-eigenen Beschichtungsanlage zu überführen. Hierbei kam es im Verlauf des Projektes zu wiederholten, nicht selbstverschuldeten Verzögerungen, die mehrfach u.a. in den Zwischenberichten dem Projektträger mitgeteilt wurden. Aufgrund dieser Verzögerungen wurde die kostenneutrale Verlängerung um 7 Monate bewilligt, um die Beschaffung des Gerätes zu ermöglichen und das UAP3.3 „Elektrodenfertigung“ noch zumindest teilweise zu erfüllen. Detaillierte Darstellungen der Verzögerungen sind in den entsprechenden Schreiben aufgeführt.

### **3 Wissenschaftlicher und technischer Stand**

Die Erhöhung der Energiedichte von Li-Ionen-Batterien wird als wichtiger Faktor gesehen, da es beispielsweise die Reichweite für die Elektrofahrzeuge erhöhen könnte [1]. Die Steigerung der Flächenbeladung von Elektroden wird als vielversprechende Methode zur Erhöhung der Energiedichte angesehen. Hierbei wird der Anteil von Aktivmaterial gegenüber inaktiven Materialien (Ableiter, Separator, etc.) erhöht. Bisherige Untersuchungen zeigten, dass konventionelle Verfahren mit geringem Feststoffgehalt (<70 Ma.-%) reduzierte Elektrodenqualitäten ergaben. Hier kann ein Verlaufen der Ränder [2] oder Bindermigration [3–5] bei hohen Beladungen beobachtet werden. Um die Qualität von dickeren Elektroden zu verbessern, wurden bereits Multilayer-Elektroden beschrieben [5].

Die Performance von Elektroden mit hohem Flächengewicht wurde in mehreren Veröffentlichungen beschrieben [6,7]. In diesen wurde gezeigt, dass die Limitierung der Performance primär durch die Diffusion der Li-Ionen im Elektrolyten innerhalb der Elektrode bestimmt wurde. Durch die Erhöhung der Schichtdicke der Elektroden steigt die Länge des Diffusionspfades, die Elektroden können somit nicht ausreichend Li-Ionen in die Elektrode diffundieren, die Überspannung der Diffusion steigt signifikant an und die Abschlussspannung wird schneller erreicht.

Die Extrusion ist im keramischen Bereich zur Formgebung bereits stark vertreten, allerdings finden sich im Bereich der Li-Ionen-Materialien kaum Anwendungen. Kommerziell hat Bühler ein kontinuierliches Mischsystem entwickelt [8]. Hier wird ein Doppelschneckenextruder genutzt, um aus den Rohmaterialien (Aktivmaterial, Binder, Leitruß, Lösungsmittel) den Slurry herzustellen, die Zuführung der Materialien erfolgt durch präzise Dosierer. Im Gegensatz zum diskontinuierlichen Planetenmischer kann der Doppelschneckenextruder kontinuierlich geführt und Standzeiten minimiert werden. Dieser Prozess ist im maximalen Feststoffgehalt (<70 Ma.%) limitiert, da die Beschichtung noch über konventionelle Verfahren erfolgt (doctor blade, Schlitzdüse).

Im Bereich der Slurryherstellung sind weitere Veröffentlichungen im Bereich der Mischungstechnik am Zweischneckenextruder publiziert [9,10]. Diese beschreiben die Auswirkungen von Scherkräften des Extruders auf die Slurries mit geringeren Feststoffgehalten (<70 Ma.%). Für die Verarbeitung von Massen mit hohem Feststoffgehalt (>80 Ma.%) ist bisher nur die Firma EAS Batteries bekannt [11], die die Li-Ionen-Materialien zusammen mit Additiven verarbeiten. Die Beschichtung der Elektroden erfolgt über eine Flachfolienextrusion, welche an die Polymerfolienherstellung angelehnt ist. Bisher verarbeitet diese Firma ihre Elektroden über die Umlamination. Die Elektrode wird vorerst auf eine Transferfolie beschichtet und anschließend auf den Ableiter übertragen.

Ein weiterer relativ neuer Ansatz zur Herstellung von Elektroden bietet die Nutzung von Trockenbeschichtungsverfahren. Diese würden vollständig auf jegliche Art von Flüssigkeiten verzichten und somit zu einer signifikanten Verbesserung der ökologischen Bilanz führen. Diese Verfahren sind jedoch für Lithium-Ionen-Batterien nur im Bereich der Forschung oder aus Patentrecherchen bekannt. Es lassen sich drei unterschiedliche Wege beschreiben: Der Siebauftrag, wie er beispielsweise von Toyota [12] beschrieben wird. Hierbei wird ein pulverförmiges Aktivmaterial-Bindemittel-Granulat auf einen Stromkollektor gesiebt und anschließend über ein Walzensystem verdichtet.

Bei kalenderbasierten Verfahren, wie von Maxwell [13], der Fraunhofer-Gesellschaft [14] und dem DLR [15] beschrieben und von EAS eingesetzt, gibt es zwei unterschiedliche Ansätze. Im ersten Fall werden pulverförmige Funktionsmaterialmischungen in einen Walzenspalt eingebracht und ein freistehender Film erzeugt, der in einem weiteren Prozessschritt auf den Stromkollektor gepresst wird. Bei dem zweiten Ansatz wird zusätzlich direkt in den Walzenspalt ein Stromkollektor eingeführt, sodass nach Verlassen des Kalenders eine fertige Elektrode produziert ist.

Die dritte Möglichkeit basiert auf freiem Pulverübertrag, der auch gegen die Schwerkraft erfolgen kann. Hierbei unterscheidet man zwischen gasstromgetriebenen-Pulversprühverfahren [16] und einem elektrostatisch unterstützten Pulverauftrag [17–19]. Bei dem Pulversprühverfahren wird die Aktivmaterialmischung über einen Träger-Inertgasstrom auf ein Substrat übertragen und anschließend heißgepresst. Dieses Verfahren eignet sich nach dem momentanen Stand nur für dünne Elektroden. Bei den

elektrostatischen Verfahren unterscheidet man zwischen der Pulveraufladung mittels Korona-Sprühpistolen [18,19] und der Aufladung und der Applikation aus dem elektrostatischen Fluidisierbett [17]. Bei beiden Verfahren wird die Materialmischung in einem hochspannungs-induzierten elektrischen Feld auf den Stromkollektor übertragen. Über eine thermische Nachbehandlung (Ofen, Heißpresse oder Heißkalander) wird das -in der Mischung enthaltene - thermoplastische Bindemittel geschmolzen und so eine stabile Elektrode erzeugt.

#### 4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb des Projektes erfolgte die direkte Zusammenarbeit über die gemeinsamen Arbeiten zur Elektrodenoptimierung zwischen den Partnern. Die TUD hat das Themenfeld der Auslegung und Simulation der Elektroden bearbeitet. Hier wurden mehrere Modelle entwickelt, die schnell ermöglichen, Designparameter zur Auslegung von Elektroden bereitzustellen. (z.B. Schichtdicke, Porosität, etc.) Diese Designparameter wurden über das von den Fraunhofer-Instituten entwickelte Extrusionsverfahren und den Trockenbeschichtungsprozess umgesetzt. Die Messdaten der hergestellten Elektroden konnten zur Validierung der Modelle genutzt werden (vgl. Abbildung 2).

Darüber hinaus fand ein regelmäßiger telefonischer Austausch der Partner statt, in denen man aktuelle organisatorische Themen und neue technische Erkenntnisse diskutierte. In halbjährlichen Projekttreffen wurde kontinuierlich der Stand der Teilprojekte vorgestellt und im Gesamtkonzept besprochen. In halbjährlichen Forschungskolloquien bestand die Gelegenheit mit anderen Partnern des ProZell-Clusters über aktuelle Entwicklungen zu sprechen und neue Erfahrungen auszutauschen.

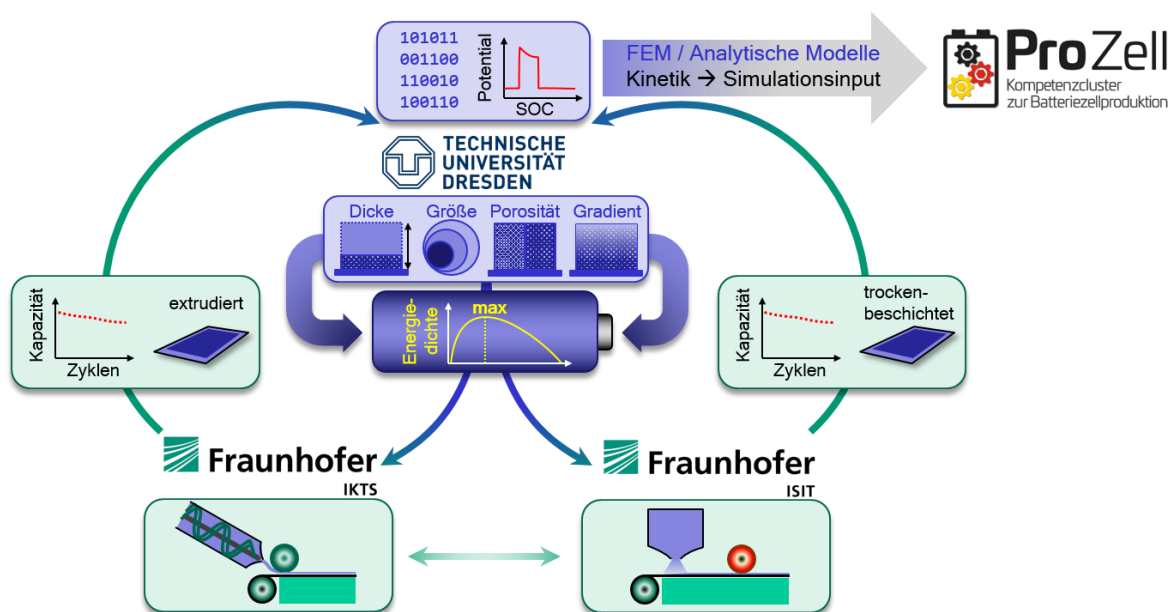


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vernetzung des HiLo-Projektverbundes.

In Zusammenarbeit mit dem ProZell-Begleitprojekt EmKoZell konnte, wie in UAP1.3 beschrieben, eine Kostenabschätzung für den Extrusions- und Trockenbeschichtungsprozess erarbeitet werden.

Des Weiteren wurden für das Projekt Cell-Fill High-Load Elektroden bereitgestellt, um Unterschiede zwischen dicken und dünnen Elektroden bezüglich der Benetzungsgeschwindigkeit mit Elektrolyten zu untersuchen.

Weiterhin wurden Elektroden und 25 Ah-Zellen über das Projekt QS-Zell für den Cluster bereitgestellt. Diese wurden am ZSW in Ulm über die Forschungsproduktionsline (FPL) hergestellt und dienen als Referenzwert für den Cluster. Die Elektroden wurden in diesem Projekt als Referenz für die Elektrochemie oder die Haftungstests genutzt. Die gesammelten Ergebnisse wurden wiederum an das ZSW übergeben, um eine Validierung der Ergebnisse zu ermöglichen.



## 5 Fraunhofer IKTS – Extrusionsbeschichtung

### 5.1 Messkneteter

Zur Untersuchung und Optimierung der Formulierungen wurde ein Messkneteter (Abbildung 3a) genutzt, um den Leitrußgehalt und –art zu evaluieren. Hierzu wurde der Anteil an Leitruß und Leitgraphit auf Kosten des Aktivmaterials variiert. Dabei wurden Mischungen mit reinem Leitruß, reinem Leitgraphit und Mischungen beider Komponenten berücksichtigt. Die resultierende Versuchsmatrix ist in Tabelle 1 dargestellt.

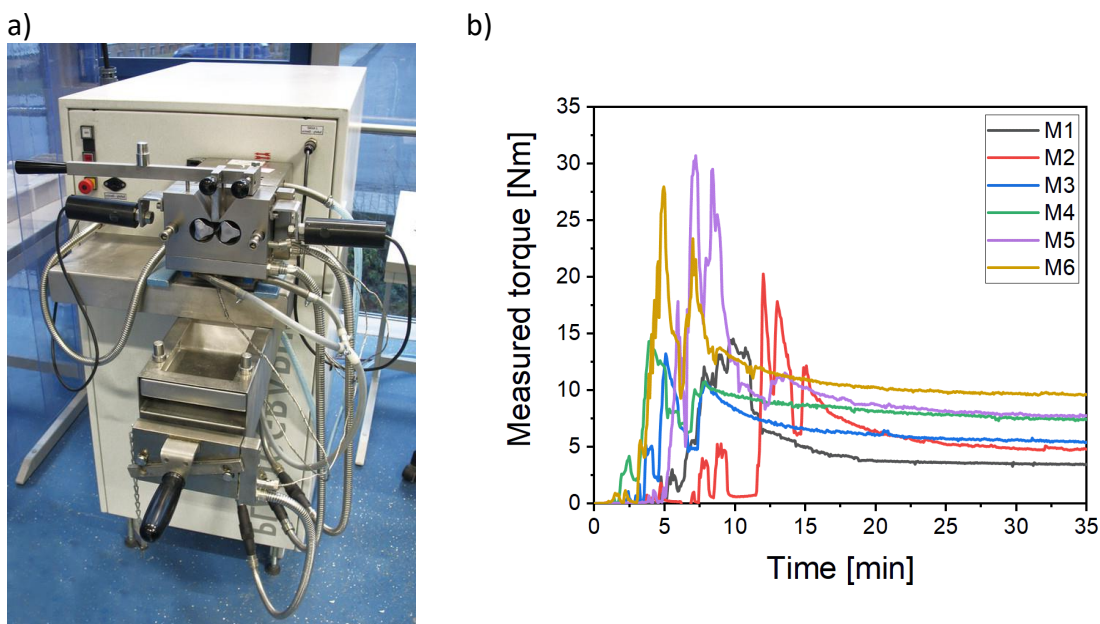


Abbildung 3: a) Genutzter Messkneteter für die Untersuchungen der Formulierung. b) Am Messkneteter gemessenes Drehmoment über die Versuchszeit.

Bei Messkneterversuchen wird das Drehmoment und die Temperatur über die Zeit aufgenommen. Zunächst wurden feste (Aktivmaterial, Leitruß/-graphit) und flüssige Bestandteile (PVDF-Lösung in NMP) im Wechsel in die Mischkammer gegeben. Dadurch stieg das benötigte Drehmoment an, nach vollständiger Zugabe nahm das Drehmoment kontinuierlich ab, bis es einen nahezu stationären Zustand erreicht hatte. Die Werte des stationären Zustandes wurden verglichen (Tabelle 1). Die Drehmomentwerte zeigten einen deutlichen Anstieg mit steigendem Leitadditivgehalt, außerdem stieg das Drehmoment stärker durch Zugabe von Leitgraphit (M2 vs. M4). Der Anstieg des Drehmomentes mit Leitadditivgehalt ist durch die höhere Oberfläche des Leitadditivs begründet, da die Viskosität der Masse durch das Verhältnis von gesamter Partikeloberfläche zum Bindergehalt beeinflusst wird. Der Unterschied zwischen Leitruß und Leitgraphit kam durch die unterschiedliche Partikelform und –größe zustande. Leitruß-Partikel sind nanoskalig und deutlich kleiner als Leitgraphit, welches deutlich größere Flakes aufweist. Durch den Übergang von runden Partikel zu Flakes ist ein höheres Drehmoment notwendig um diese Partikel, während des Homogenisierens, gegeneinander zu verschieben. Aus diesen Ergebnissen wurden

zwei Rezepturen abgeleitet, eine Variante mit 4Ma.% Leitruß (M1) und eine mit 8Ma.% Leitruß (M2). Da diese beiden Varianten die geringsten Drehmomente aufwiesen und folglich das beste Fließverhalten im Extruder und insbesondere in der Schlitzdüse zeigen sollten.

*Tabelle 1: Probenübersicht der Messkneterversuche. CA = Leitadditiv, AM = Aktivmaterial, Bi = Binder, CB = Leitruß, CG = Leitgraphit*

| Probe | AM/Bi [wt%] | CA [wt%]   | Feststoffgehalt [wt%] | Drehmoment (stabil) [Nm] |
|-------|-------------|------------|-----------------------|--------------------------|
| M1    | 93/3        | 4 CB       | 86.1                  | 3.5                      |
| M2    | 89/3        | 8 CB       | 86.1                  | 4.6                      |
| M3    | 89/3        | 4 CB, 4 CG | 85.9                  | 5.4                      |
| M4    | 89/3        | 8 CG       | 86.3                  | 7.5                      |
| M5    | 85/3        | 8 CB, 4 CG | 86.1                  | 7.7                      |
| M6    | 85/3        | 4 CB, 8 CG | 85.9                  | 9.7                      |

## 5.2 Extrusionsprozess

Im Gegensatz zur Rezepturentwicklung erfolgte die Mischung der Massen nicht im diskontinuierlichen Knetter, sondern im kontinuierlichen Doppelschneckenextruder (DSE, Abbildung 4b). Die Überführung vom diskontinuierlichen zum kontinuierlichen Prozess ermöglicht die Prozesszeiten deutlich zu reduzieren, da der Energieeintrag nicht über die Dauer, sondern über die Länge der Extruderschnecke eingetragen wird. Bevor die Massen in den Doppelschneckenextruder gegeben werden konnten, musste allerdings ein Granulierungsschritt über einen Knetter (Abbildung 4a) eingeführt werden, um eine gleichmäßige Aufgabe auf den DSE zu gewährleisten. Die Anforderungen an die Masse aus dem Knetter war ein rieselfähiges, nicht klebendes Granulat zu erzeugen, dass über den Trichter auf den DSE gegeben werden kann.

a)



b)



c)



d)

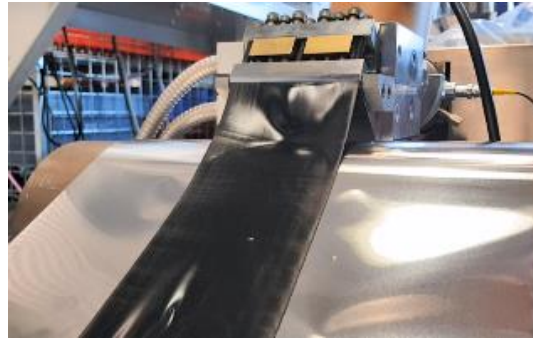


Abbildung 4: a) Kneiter der Fa. Linde, genutzt zur Vorgranulierung der Massen. b) Doppelschneckenextruder (Brabender) genutzt zur Mischung und Beschichtung der Massen. c) Granulat aus dem Vormischungsschritt im Kneiter d) Breitschlitzdüse am Extruderausgang während der Direktbeschichtung auf den Ableiter

Die eigentliche Homogenisierung der Masse erfolgt durch die Scherkräfte im Extruder, die Scherkräfte treten zwischen Schnecke und Wand sowie in den Knetzonen auf. Während des Prozesses werden das Drehmoment und der Druck am Extruderausgang aufgezeichnet. Die Beschichtung erfolgt über eine Breitschlitzdüse (Abbildung 4c). Hierbei ist die Herausforderung die Überführung der runden Geometrie am Extruderausgang zur flachen Geometrie der Folie. Um diese Herausforderung zu bewältigen, müssen die innere Geometrie der Düse und die rheologischen Eigenschaften der Masse berücksichtigt werden. Auf die Beschichtung folgt ein Glättungsschritt zur Homogenisierung der Beschichtungsdicke und anschließender Trocknung.

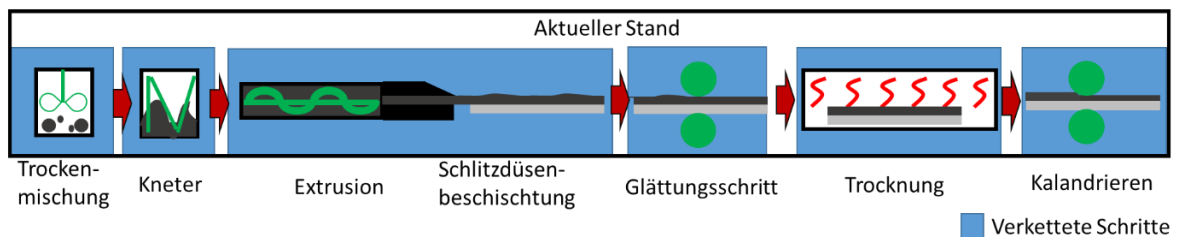


Abbildung 5: Prozessschema des aktuellen Standes der Extrusionsbeschichtung.

Als Ergebnis liegt ein Laborprozess zur Beschichtung von Kathoden mit reduzierten Lösungsmittelgehalt vor, ein schematischer Ablauf ist in Abbildung 5 dargestellt. Dieser Prozess ermöglicht deutlich höhere und stabile Schichtdicken zu erzeugen im Vergleich zu konventionellen Castingverfahren.

### 5.3 Parametervariation

Um die Einflüsse der Geräteparameter zu untersuchen, wurden die Massen mit verschiedenen Schneckendrehzahlen und Extruderdurchläufen verarbeitet. Die Versuchsmatrix ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Probenübersicht zur Parametervariation am Extruder. EL = Extrusion mit geringem CB-Anteil, EH = Extrusion mit hohem CB-Anteil, AM = Aktivmaterial, CB = Leitgraphit, Bi = Binder

| Probe | Pasten Verarbeitung |                |                | Elektrodenparameter |            |   |
|-------|---------------------|----------------|----------------|---------------------|------------|---|
|       | Extruder-durchläufe | Drehzahl [rpm] | AM/CB/Bi [wt%] | Porosität [%]       | Dicke [µm] | Flächenkapazität [mAh/cm <sup>2</sup> ] |
| EL0   | Vormischung         | -              | 93.4/4.1/2.5   | -                   | -          | -                                       |
| EL1   | 1                   | 10             | 93.4/4.1/2.5   | 35                  | 173        | 7.3                                     |
| EL2   | 1                   | 40             | 93.4/4.1/2.5   | 33                  | 172        | 7.4                                     |
| EL3   | 1                   | 80             | 93.4/4.1/2.5   | 34                  | 169        | 7.2                                     |
| EL4   | 2                   | 40             | 93.4/4.1/2.5   | 37                  | 182        | 7.4                                     |
| EL5   | 3                   | 40             | 93.4/4.1/2.5   | 33                  | 135        | 5.9                                     |
| EH0   | Vormischung         | -              | 89/8/3         | -                   | -          | -                                       |
| EH1   | 1                   | 20             | 89/8/3         | 38                  | 171        | 6.4                                     |
| EH2   | 1                   | 40             | 89/8/3         | 42                  | 189        | 6.7                                     |
| EH3   | 1                   | 80             | 89/8/3         | 37                  | 176        | 6.7                                     |
| EH4   | 2                   | 40             | 89/8/3         | 38                  | 176        | 6.6                                     |
| EH5   | 3                   | 40             | 89/8/3         | 34                  | 138        | 5.5                                     |

Die hergestellten Pasten wurden hinsichtlich ihrer Rheologie mit Hochdruckkapillarviskosimetrie (HKV), der inneren Struktur und Partikel mittels FESEM und ihrer Partikelgrößenverteilung (PGV) untersucht. Da für die unterschiedlichen Drehzahlen des Extruders keine optische Änderung der Pasten festgestellt wurde, wurden die Untersuchungen nur mit den Proben der Extruderdurchläufe durchgeführt.

Die Messungen der HKV sind in Abbildung 6 dargestellt. Es wurden jeweils Messungen für die Vormischung und die Durchläufe des Extruders durchgeführt. Im Falle der Proben mit 4wt% Leitruß zeigte sich, dass die Viskosität im Knetter am Höchsten war (EL0) und nach der ersten Extrusion stark abfällt (EL2), aber mit zunehmenden Durchläufen (EL4, EL5) steigt die Viskosität wieder an. Bei den gleichen Versuchen mit 8wt% Leitruß zeichnet sich ein kontinuierlicher Abfall der Viskosität mit der Anzahl von Durchläufen ab. Erwartet würde ein Abnehmen der Viskosität mit den Durchläufen, vergleichbar mit dem Verlauf den Messkurven des Messkneters (vgl. Abbildung 3b), dass mit zunehmender Dauer bzw. Energieeintrag die Viskosität sinkt. Dies ist aber nur für die Proben mit einem Leitrußgehalt von 8wt% zu beobachten. Eine Erhöhung der Viskosität kann unter anderem durch eine Erhöhung der Partikeloberfläche

erfolgen. Somit wurden FESEM Bilder der Pasten angefertigt, sowie die Partikelgrößenverteilungen bestimmt.

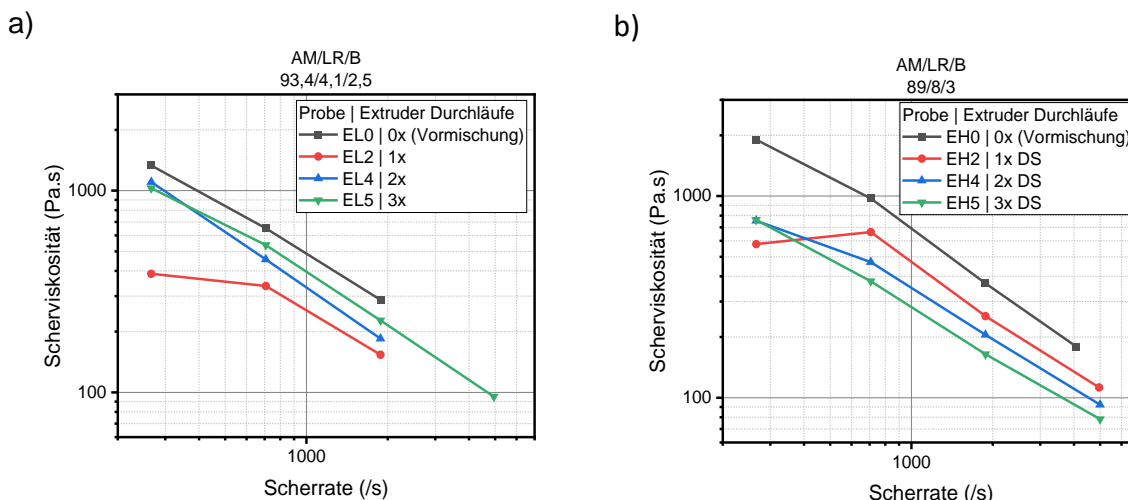


Abbildung 6: HKV Messungen mit a) 4 Ma.% Leitruß und b) 8 Ma.% Leitruß.

FESEM-Aufnahmen (Abbildung 7) nach der Extrusion zeigen Zerkleinerung von NCM-Sekundärpartikeln. Vermutlich führen die kleineren Partikel zur Erhöhung der gesamten Partikeloberfläche und somit zur Erhöhung der Viskosität, da das Verhältnis aus Binder zu Oberfläche verschoben wurde, welches die Viskosität maßgeblich beeinflusst. Im Falle von Pasten mit 8wt% ist vermutlich der Erhöhung der Oberfläche durch zerkleinerte Aktivmaterialpartikel gering im Vergleich zur deutlich höheren spezifischen Oberfläche des Leitrußes.

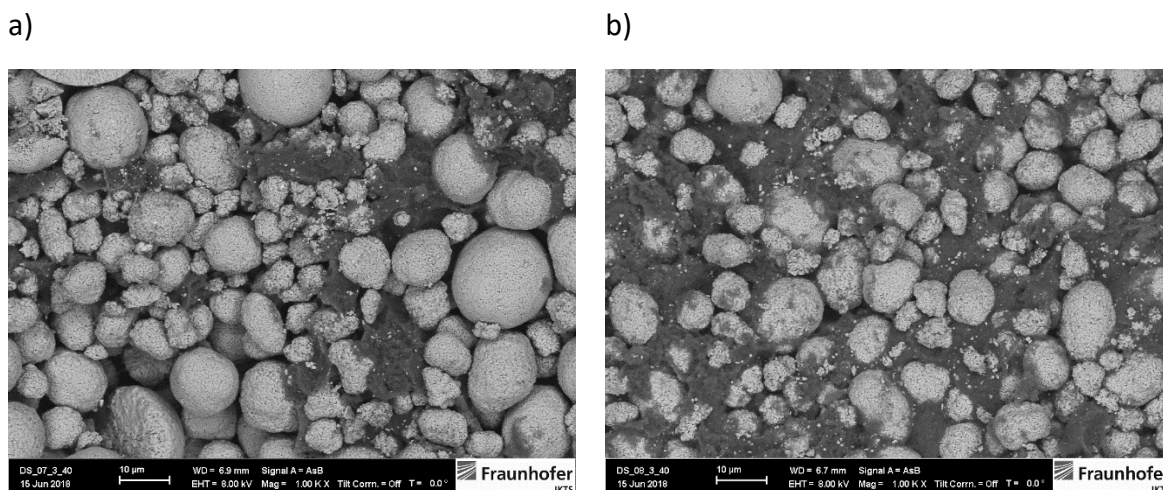


Abbildung 7: FESEM Aufnahmen von extrudierten Pasten. a) 4wt% Leitruß b) 8wt% Leitruß

Zusätzlich zu den FESEM-Aufnahmen wurden die Partikelgrößenverteilungen ermittelt, wie in Abbildung 8 dargestellt. Für die Pasten mit 4wt% Leitruß sind der erste (EL1) und dritte Durchlauf (EL5) gezeigt und bei Pasten mit 8wt% Leitruß ist die Vormischung (EH0) und der dritte Durchlauf (EH5) gezeigt. Bei den Proben mit 4wt% Leitruß sind nur geringe Änderungen in den Partikelgrößen zu erkennen, es können

nun zusätzliche Partikelgrößen über 10 µm beobachtet werden. Die Partikel oberhalb von 10 µm sind vermutlich Agglomerate von ungelöstem Binder und Aktivmaterial. Die Zerkleinerung der Partikel kann hier nicht beobachtet werden, vermutlich überlappen der deutliche kleinere Anteil an zerstörten Partikeln und die Kurve des intakten Aktivmaterials. Für die Proben mit 8wt% Leitruß ergibt sich ein vergleichbarer Verlauf zu 4wt% Leitruß. Durch den Vergleich der Vormischung (EH0) mit den Verläufen wird erkenntlich, dass der Leitruß im Bereich 1-2 µm stark zerkleinert wird und in den Bereich um 0,1 µm übergeht. Im Vergleich von EL1 und EH5 zeigt sich, dass schon nach einem Durchlauf der Leitruß die geringste Größe erreicht. Da die Partikelgröße des Leitrußes einen deutlichen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode hat, wurde diese von unterschiedlichen Elektroden bestimmt. Hier zeigte sich, dass die extrudierten Elektroden<sup>1</sup> (21 mS/cm) eine deutliche geringere elektrische Leitfähigkeit als Elektroden aus dem Tape casting<sup>2</sup> (42 mS/cm) zeigten. Folglich muss bei der weiteren Entwicklung der Leitrüßaufschluss stärker berücksichtigt werden.

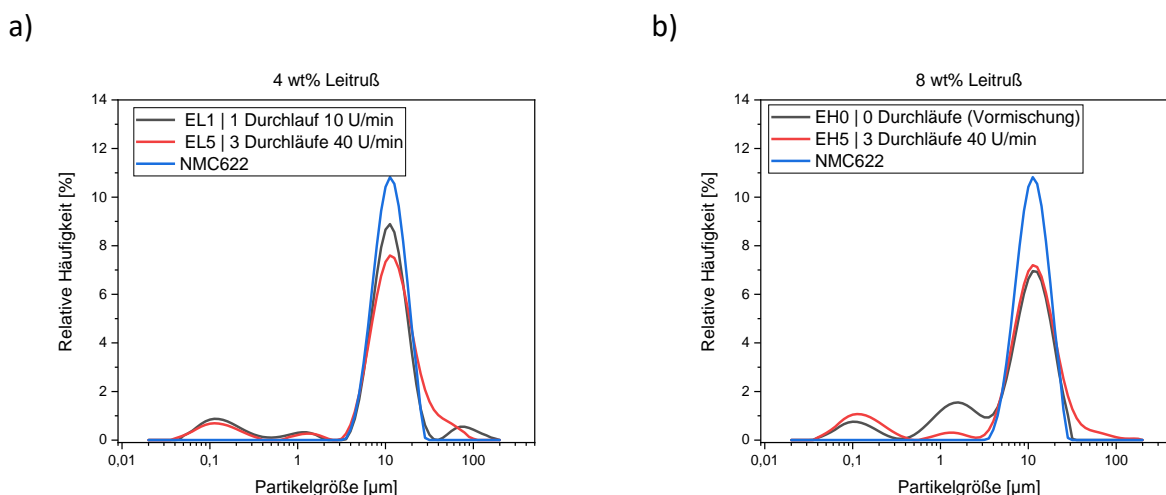


Abbildung 8: PGV Messungen von ausgewählten Proben aus Tabelle 1. Variation des Leitrüßgehaltes mit a) 4Ma.% und b) 8Ma.% Leitrüß

<sup>1</sup> Extrudierte Elektrode: Zusammensetzung: AM/LR/Bi 93,4/4,1/2,5 [Ma.%]; Dicke: 172 µm; 33% Porosität;

<sup>2</sup> Elektrode Tape casting: Zusammensetzung: AM/LR/Bi 91,4/4,4/4,2 [Ma.%]; Dicke: 166 µm; 34% Porosität;

Des Weiteren wurden REM-Querschnitte der Referenzelektroden sowie extrudierter Elektroden angefertigt (Abbildung 9). Auf diesen Querschnitten ist zu erkennen, dass deutlich kleinere Rußagglomerate bei extrudierten (Abbildung 9b) vorliegen. Wohingegen bei den gegasteten Elektroden größere Bereiche zu erkennen sind. Dies weist auf eine deutlich bessere Durchmischung von extrudierten Elektroden hin und ergibt eine höhere Homogenität.

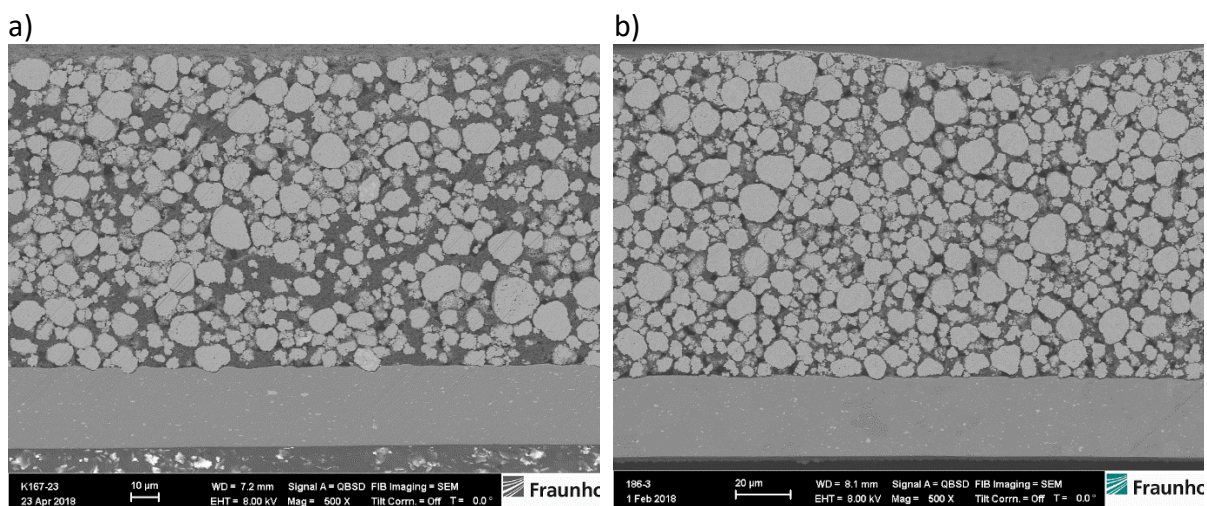


Abbildung 9: REM-Querschnitte einer Tape-Casting Elektrode (a) und einer extrudierten Elektrode (b).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Rezepturen mit 4wt% und 8wt% Leitruß gute Eigenschaften für die Extrusionsbeschichtung aufweisen. Zudem wurde beobachtet, dass ein einmaliger Durchlauf durch den Extruder den Ruß signifikant zerkleinert und ein einmaliger Durchlauf ausreichend für eine Beschichtung ist.

### 5.4 Elektrochemische Charakterisierung

Die Proben zur Parametervariation wurden hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften untersucht, die hergestellten Proben sind in Tabelle 2 aufgeführt. Zuvor wurde beobachtet, dass NCM622 Aktivmaterialagglomerate im Doppelschneckenextruder zerstört wurden, was aber keine Auswirkung auf die elektrochemische Performance (Abbildung 10a,b) hat. Weder für 4 noch 8 Ma.% Leitruß ist eine Änderung zwischen ein- und zweifacher Extrusion zu erkennen.

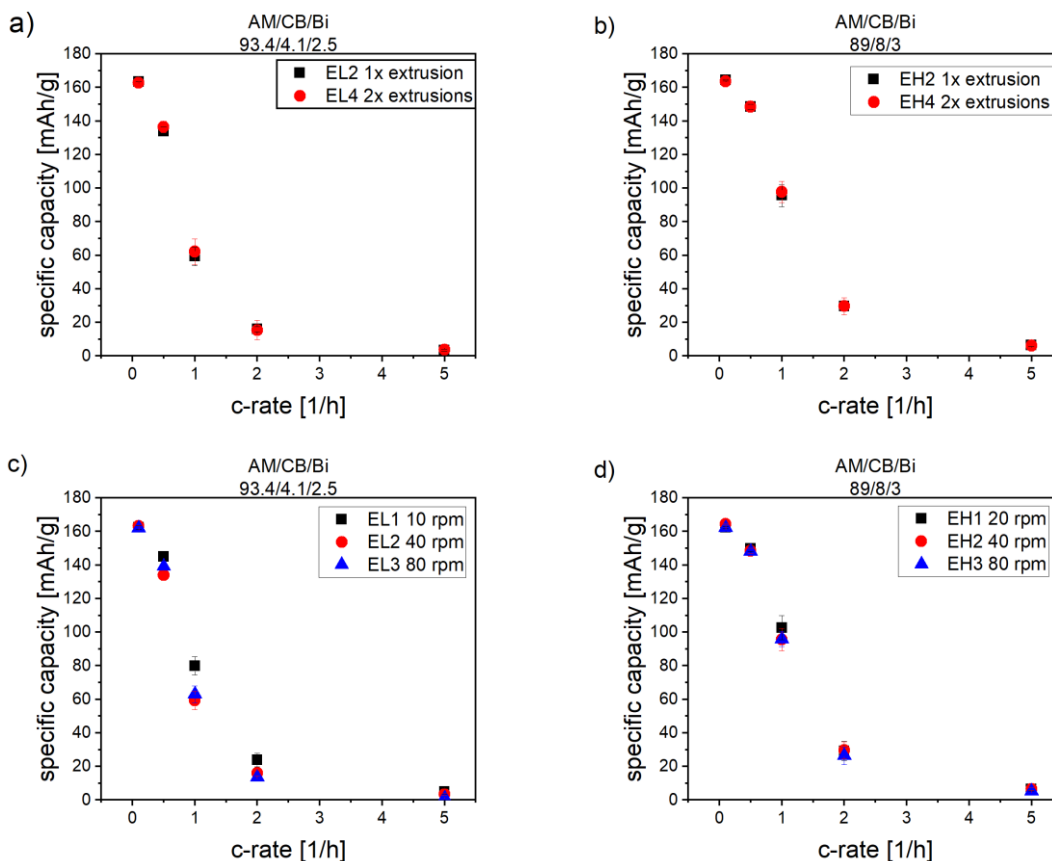


Abbildung 10: Extrudierte NCM622 Elektroden basierend auf NMP. Zwei verschiedene Rezepturen mit 4 (a+c) und 8 Ma.% (b+d) wurden verwendet und die Durchläufe (a+b) sowie die Drehzahlen (c+d) untersucht.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Schneckendrehzahl untersucht (Abbildung 10c+d). Gegenüber der Rezeptur mit 8 Ma.% Leitruß, bei der kein Einfluss der Drehzahl besteht, ist für mit 4 Ma.% Leitruß eine Tendenz zu höheren verfügbaren Kapazitäten bei niedrigeren Drehzahlen festzustellen.



Die durch den Extrusionsprozess hergestellten Kathoden, wurden in Vollzellen gegen Graphit auf ihre Langzeitstabilität untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Hierbei wurden jeweils 50 Vollzyklen mit 1C gemessen und anschließend mit 0,1C die maximale Kapazität überprüft. Es konnten über 500 Zyklen erreicht werden, bevor die verfügbare Kapazität von 1C unter 80% der maximalen fiel. Die maximal verfügbare Kapazität bei 0,1C liegt weiterhin deutlich über 80%. Die Ergebnisse der Elektroden aus dem etablierten Tape casting im Pilotmaßstab sind mit denen aus dem Extrusionsprozess im Labormaßstab vergleichbar. Weitere Optimierungen des Extrusionsprozesses ermöglichen bei gleicher Qualität die Vorteile des neuen Prozesses zu nutzen.

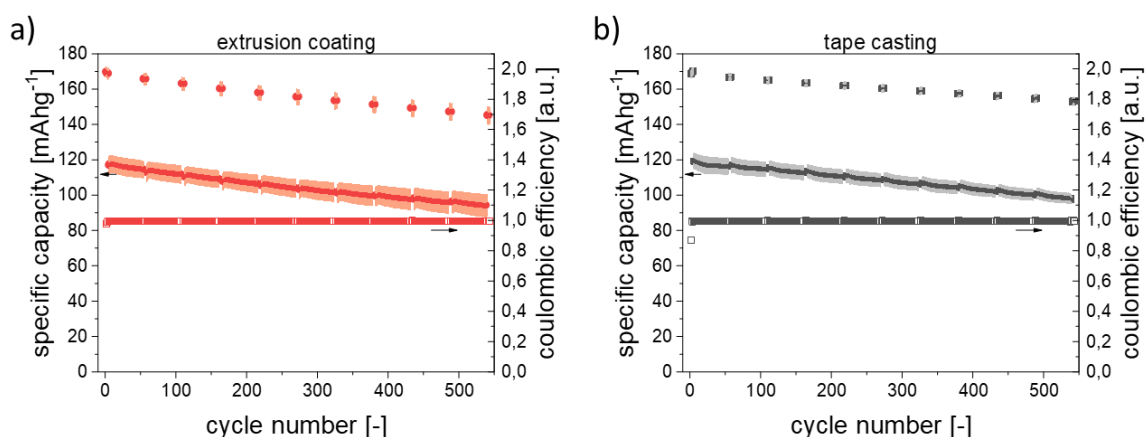


Abbildung 11: Langzeitzyklentest von a) extrudierten NCM622 Elektroden (89/8/3 AM/CB/Bi, Dicke:129 $\mu\text{m}$ , Porosität 42%, 4,5 mAh cm<sup>-2</sup>) und b) Tape casting Elektroden (91,4/4,4/4,1, AM/CB/Bi, Dicke 126  $\mu\text{m}$ , Porosität 34%, 5,1 mAh cm<sup>-2</sup>) Anode 95.8/1/3.2 AM/CB/Bi, AM: Hitachi SMG-A5, Dicke 143  $\mu\text{m}$ , Porosität 42%, 5,4 mAh cm<sup>-2</sup>)

## 6 Fraunhofer ISIT –Trockenbeschichtung

### 6.1 Rezepturentwicklung

Ziel war die Entwicklung einer für den Trockenbeschichtungsprozess geeigneten Elektrodenformulierung, basierend auf dem Kathodenmaterial NCM622.

Zunächst wurde eine Startrezeptur mit 80% Aktivmaterial, 10 % Ruß und 10% PVDF-Binder wie von Park *et al.* [18] vorgeschlagen verwendet. Gemäß der Zusammensetzung galt es hierfür einen tauglichen thermoplastischen Binder (PVDF) anhand von Schmelzpunkt und Molekulargewicht auszuwählen.

Als geeignetes Mischverfahren wurde der Planetenzentrifugalmischer Thinky ARE-250 (mit 100 mL bzw. 250 mL Größe der Mischbehälter) evaluiert. Hierbei mussten sowohl Mischzeit als auch die Rotationsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der entstehenden Abwärme im Hinblick auf das optimale Mischergebnis angepasst werden.

Schwerpunkt der Rezepturentwicklung lag auf einer sukzessiven Erhöhung des Aktivmaterials bei gleichzeitiger Reduzierung des Ruß- und Binderanteils, um vergleichbare Aktivmaterialanteile wie bei der lösemittelbasierten Elektrodenherstellung zu erreichen. Hierbei konnte der Binderanteil durch begleitende Prozessoptimierung im Mischprozess nach und nach von ursprünglich 10% in der Startrezeptur auf 5% PVDF-Binder gesenkt werden. Der Rußanteil konnte ebenfalls von 10% auf 3% reduziert werden, was in einer Erhöhung des Aktivmaterialanteils von 80% auf 92% resultierte. Trotz der deutlichen Binderreduzierung konnte die Qualität der Elektroden (Schichtbild und Haftung) deutlich gesteigert werden.

Durch im Projektverlauf getestete Binderalternativen konnte der Binderanteil noch weiter reduziert werden. Auch mit 3,5% Binderanteil ließen sich noch gute Elektroden fertigen, deren Verarbeitbarkeit jedoch im Vergleich zu den Elektroden mit 5% Binderanteil qualitativ etwas nachließ. Eine weitere Reduzierung des Binderanteils unter 4% erschien für die im Projekt untersuchten hochkapazitiven Elektroden mit Flächenbeladungen von mehr als 4 mAh/cm<sup>2</sup> nicht sinnvoll, da die Haftungseigenschaften und die damit verbundene Prozessierbarkeit ansonsten zu stark negativ beeinflusst würden. Der geringe Bindergehalt von 3,5% wäre jedoch für niedrige Beladungen möglich. Darüber hinaus haben die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse der TU Dresden gezeigt, dass eine Reduzierung des Binderanteils um 3% nur einen sehr geringen Effekt (~2%) auf die Steigerung der gravimetrischen Energiedichte, bezogen auf die Vollzelle, aufweist.

## 6.2 Trockenbeschichtungsprozess

Die Vorgehensweise bei der Herstellung von hochkapazitiven Kathodenfolien mittels des im Projekt neu entwickelten Trockenbeschichtungsprozesses ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt. Ziel hierbei war die komplett lösungsmittelfreie Verarbeitung ausgehend vom Mischprozess der Aktivmaterialien, Leitzusätze und Binder und die nachfolgende Beschichtung der trockenen Mischung direkt auf den Stromsammler. Darauf folgt eine thermische Nachbehandlung, um den thermoplastischen Binder aufzuschmelzen und so die Haftung der Elektrode auf dem Stromsammler zu gewährleisten.

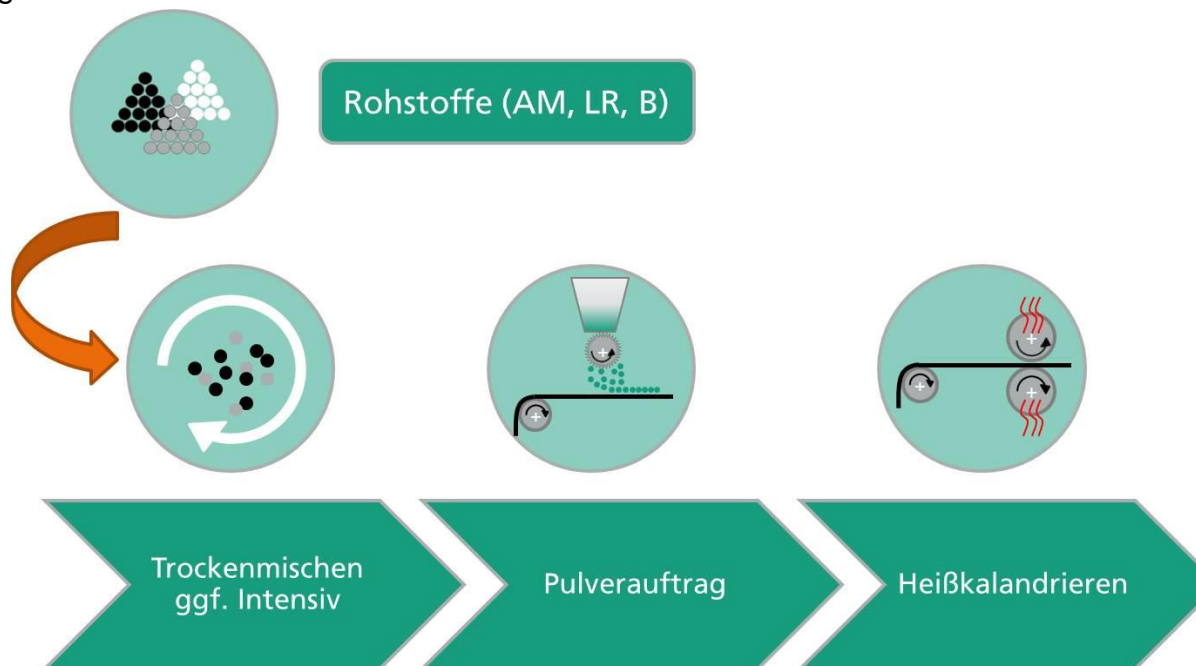


Abbildung 12: Schematischer Prozessablauf der Trockenbeschichtung

Da die Pulversprühvorrichtung erst gegen Ende der Projektlaufzeit zur Verfügung stand, wurden die trockenbeschichteten Elektrodenfolien überwiegend in einem alternativen diskontinuierlichen Verfahren hergestellt. Für den Pulverauftrag wurde ein Siebverfahren angewandt. Hierzu wurden verschiedene Siebe aus Edeltahlgewebe mit einer Maschenweite von kleiner als 250  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 200 mm verwendet. Die zu beschichtende Fläche wurde dabei mit einer Blende maskiert, um einen möglichst scharfen Rand zu erhalten.

Nach dem erfolgten Pulverauftrag wurde die beschichtete Folie in einem statischen Laminator unter Temperatureinfluss laminiert, um das Pulver auf der mit einem Haftvermittler versehene Al-Substratfolie zu fixieren. Es wurden zunächst die Laminierparameter (Temperatur und Zeit) für die jeweils verwendeten thermoplastischen Binder ermittelt, der Druck wurde abhängig von der Flächenbeladung und der einzustellenden Porosität angepasst. Die Temperaturen wurden in einem Bereich von 120-200°C eingestellt, die Laminierzeit in einem Bereich von 10-120s variiert. Der Druck am Laminator wurde in einem Bereich zwischen 250  $\text{N/cm}^2$  und 750  $\text{N/cm}^2$  eingestellt.

In Abbildung 13 sind Bilder von trockenbeschichteten Elektroden auf dem Al-Stromsammel nach dem Laminationsprozess zu sehen. Die mit 5% Binder hergestellten Elektroden sind von guter Qualität. Zudem lässt sich die erreichte Flexibilität der hergestellten Elektroden durch das Biegen auf den Bildern veranschaulichen.

Darüber hinaus konnte trotz des angewendeten manuellen Auftragsverfahrens die Homogenität der Beschichtung erheblich verbessert werden.

Die Schwankungen der Flächenbeladung innerhalb der hergestellten Elektrodenfolien konnten deutlich reduziert werden und schwankten in den Grenzen von weniger als 10% bei Beladungen über 4 mAh/cm<sup>2</sup>. Um eine noch bessere Homogenität innerhalb der Elektrodenfläche zu gewährleisten wurde daher die beschichtete Fläche von ursprünglich 9 x 9 cm<sup>2</sup> auf 6 x 7 cm<sup>2</sup> verkleinert. Es wurden von den hergestellten Trockenmischungen mit den unterschiedlichen PVDF-Bindern und Binderanteilen jeweils ausreichend Elektrodenblätter hergestellt, um die Elektroden hinsichtlich ihrer physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften zu charakterisieren. Die durchgeführten Technikumsversuche und die gegen Projektende durchgeführten Versuche mit der Pulverstreueinheit haben jedoch bereits gezeigt, dass durch das maschinelle Auftragen der Pulvermischung durch den Pulversprüher eine noch homogenere Flächenbeladungsverteilung erzielt werden kann, wie es für die Herstellung von Elektrodenfolien unbedingt erforderlich ist.

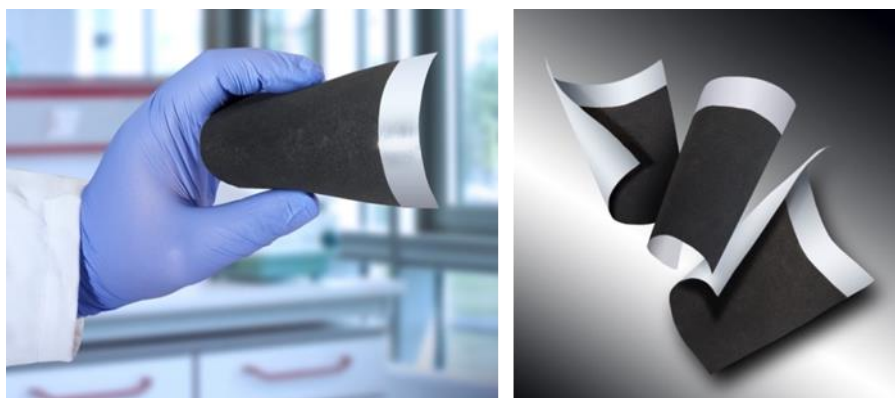


Abbildung 13: Bilder von trockenbeschichteten Elektroden auf dem Kollektor nach dem Laminationsprozess (Ausschnitt 9 x 9 cm<sup>2</sup>).

Mithilfe der ermittelten Prozessparameter sollten im Laufe des Projekts eigentlich auch optimierte Elektrodenfolien in größerer Menge durch Trockenbeschichtung in einem Rolle-zu-Rolle (R2R)-Prozess gefertigt werden. Dies war bedingt durch die Lieferverzögerungen der Pulverstreueinheit im Laufe des Projekts nicht mehr möglich. Allerdings konnte die prinzipielle Machbarkeit („proof of concept“) der R2R-Beschichtung in im Laufe der Projektlaufzeit durchgeführten Technikumsversuchen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 14). Auch wenn das Schichtbild der gefertigten Elektrode auf dem gezeigten Foto wenig zufriedenstellend ist, lässt sich das maschinelle Trockenbeschichtungsverfahren in einem R2R-Prozess mittels Pulverstreueinheit und sich dem Streuvorgang anschließendem thermischen Anschmelzen des Binders zur Anhaftung auf dem Substrat realisieren.

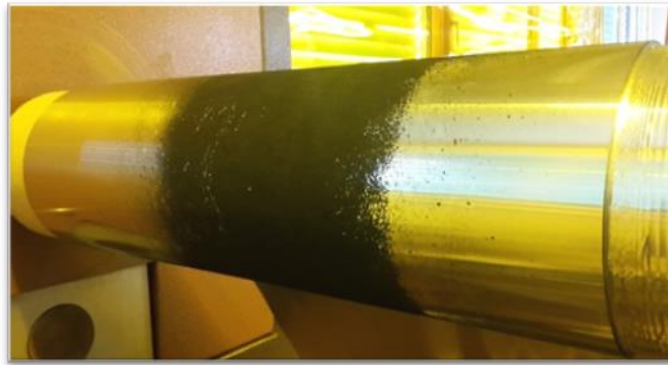


Abbildung 14: Unkalandrierte, aufgewickelte Elektrode hergestellt im R2R-Prozess im 1. Technikumsversuch

In weiteren Technikumsversuchen mit einem zweiten Lieferanten konnte ein wesentlich besseres Streubild (vgl. Abbildung 15) erzielt werden. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Einfahrversuche der Streueinheit mit der projektrelevanten Trockenmischung mit NCM622 (Zusammensetzung 92% AM, 3% LR, 5% PVDF) zu sehen. Dabei ergaben sich weitere wesentliche Erkenntnisse: 1.) Eine Verdopplung der Drehzahl verdoppelt die Streumenge bei gleicher Bandgeschwindigkeit. 2.) Eine Verdopplung der Bandgeschwindigkeit halbiert die Streumenge bei gleicher Drehzahl. 3.) Umso schneller sich die Streuwalze dreht, desto besser ist das Streuergebnis. D.h. für eine definierte Trockenmischung von Anode oder Kathode muss bei einer definierten Drehzahl und Bandgeschwindigkeit nur einmal die Grammatur ermittelt werden. Die einzustellenden Parameter der Streueinheit für die gewünschte Grammatur der Elektrode lassen sich dann ziemlich einfach ableiten.



Abbildung 15: Streubild einer Kathodenmischung mittels Pulverstreuer bestreuten Fläche von ca. 700 mm x 200 mm

Tabelle 3: Auszug der Streuversuche mit der Pulverstreuereinheit mit einer NCM622 Trockenmischung (92% AM, 3%LR, 5% B)

| Probe | Drehzahl der Streuwalze | Bandgeschwindigkeit | Erzielte Streumenge |
|-------|-------------------------|---------------------|---------------------|
|       | U/min                   | m/min               | g/m <sup>2</sup>    |
| SV01  | 0,20                    | 1,0                 | 105                 |
| SV02  | 0,20                    | 5,0                 | 25                  |
| SV03  | 0,20                    | 2,5                 | 45                  |
| SV04  | 0,40                    | 5,0                 | 88                  |
| SV05  | 0,10                    | 1,0                 | 122                 |
| SV06  | 0,05                    | 1,0                 | 66                  |
| SV07  | 0,30                    | 5,0                 | 66                  |
| SV08  | 0,60                    | 10,0                | 66                  |
| SV09  | 1,20                    | 20,0                | 66                  |
| SV10  | 2,00                    | 5,0                 | 377                 |
| SV11  | 1,50                    | 5,0                 | 278                 |

Aufgrund der erst im Laufe des Jahres 2019 (Ende Juni) bekannt gewordenen Verschärfung der TRGS 910 („Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“) und des zum Zeitpunkt der Installation des Pulverstreuers noch nicht fertig gestellten Konzepts einer kompletten Einhausung inklusive Absaugung des Pulverstreuers für die Arbeiten mit NCM622, konnten nach der Installation des Streuers in KW5 2020 (siehe Abbildung 16) bis zum Ende der Projektlaufzeit nur noch Einfahrversuche mit einer Anodenmischung unternommen werden. Die Arbeiten mit dem Pulverstreuer werden im Nachfolgeprojekt ÖkoTroP fortgeführt.



Abbildung 16: Ansichten der installierten Pulverstreuereinheit an der Beschichtungsanlage aus Blickrichtung a) der Trockenstrecke b) der Abwickel­einheit der Beschichtungsanlage

### 6.3 Qualitätsbewertung

Zur Bewertung der Qualität der durch Trockenbeschichtung hergestellten Elektroden wurden Proben von verschiedenen Elektroden in Epoxidharz eingebettet, danach Querschliffe hergestellt und anschließend im Rasterelektrodenmikroskop untersucht. In den untenstehenden Abbildungen (Abbildung 17, Abbildung 18) sind exemplarisch zwei REM-Bilder von unterschiedlich dicken Elektroden zu sehen. Sichtbar ist eine homogene Verteilung der Aktivmaterialpartikel innerhalb der Elektroden, wobei auffällig ist, dass die Partikelgrößenverteilung des Aktivmaterials nicht so gleichmäßig ist wie vom Lieferanten angegeben. Darüber hinaus wird deutlich, dass die Elektroden noch eine relativ hohe Porosität von ca. 50% aufweisen. D.h. dass die durch den statischen Laminationsprozess aufgewendeten Drücke nicht ausreichen, um Porositäten um die 30% zu erzielen, wie es in kommerziellen nassbeschichteten Elektroden üblicherweise der Fall ist. Im weiteren Projektverlauf erfolgte daher ein dem Laminationsprozess nachgeschaltetes Nachkalandrieren der Elektroden, um auch die von der TU Dresden als optimal simulierten Porositäten gezielt einstellen zu können.

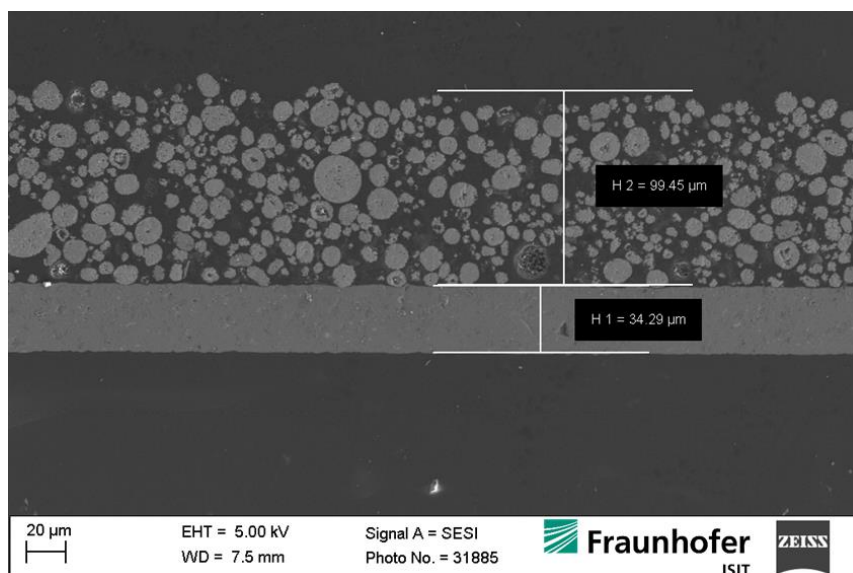


Abbildung 17: Cross-Section REM-Aufnahme einer Elektrode (T12, Blatt 1) mit einer Beladung von ca. 4,5 mAh/cm<sup>2</sup>

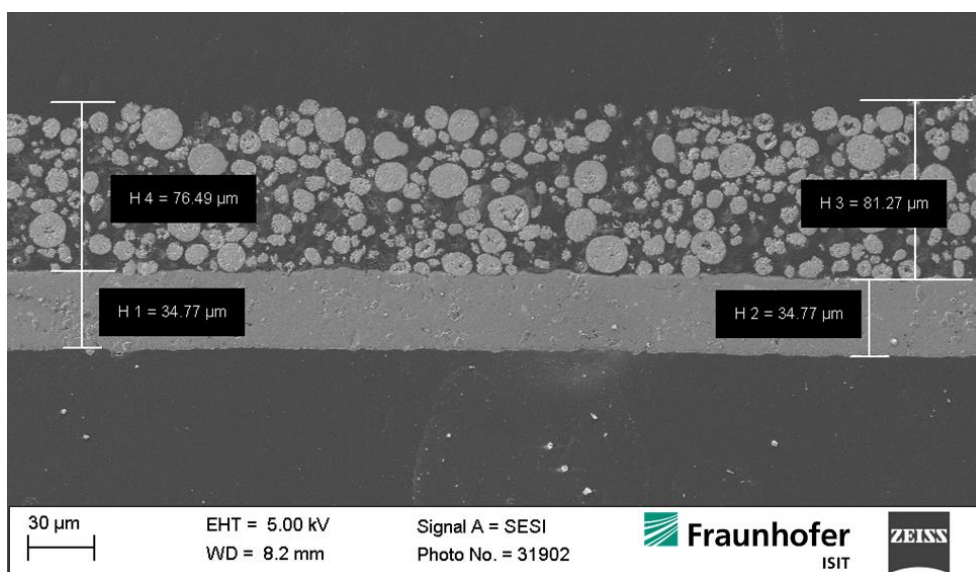
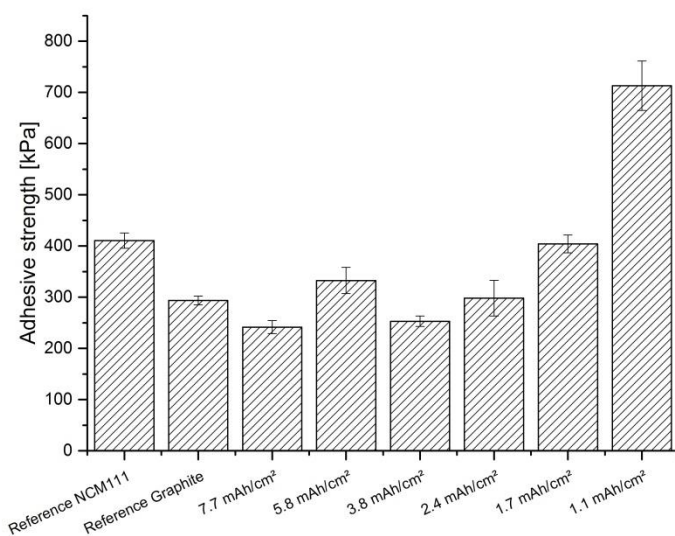


Abbildung 18: Cross-Section REM-Aufnahme einer Elektrode (T12, Blatt 7) mit einer Beladung von ca. 2,5 mAh/cm<sup>2</sup>

Für die Messung der quantitativen Haftungseigenschaften wurden Zuguntersuchungen nach der Prüfnorm TAPPI T 541 an einer Zugprüfmaschine der Fa. Zwick/Roell durchgeführt. Hierzu wird ein doppelseitiges Klebeband (Scotch #410 M) auf einen Stempel geklebt, auf die andere Klebefläche wird die Rückseite der Probe (Kollektor) geklebt. Ein weiteres doppelseitiges Klebeband wird auf einen zweiten Stempel befestigt. Während der Messung nähert sich der obere Stempel mit definierter Geschwindigkeit dem unteren Stempel, drückt mit einer Kraft von 2 kN für 60s und wird anschließend mit einer Prüfgeschwindigkeit von 50 mm/min wieder abgezogen. In Abbildung 19a ist das Ergebnis des Zugversuchs an trockenbeschichteten Elektroden mit verschiedenen Flächenbelastungen (T10, 92% AM, 3% LR, 5% B) im Vergleich zu den Referenzelektroden aus dem QS-Zell Projekt dargestellt. In Abbildung 19b ist ein Bild des Messaufbaus zu sehen.

Die sehr gute Haftung der Elektroden lässt eine noch weitere Reduzierung des Bindergehalts auf weniger als 5% zu.

a)



b)



Abbildung 19: a) Ergebnis des Zugversuchs an trockenbeschichteten Elektroden mit verschiedener Flächenbelastung im Vergleich zur Referenzkathode/-anode aus dem Projekt QS-Cell. b): Apparativer Aufbau an der Zugprüfmaschine.



#### 6.4 Elektrochemische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der elektrochemischen Performance, der in AP3 hergestellten trockenbeschichteten Elektroden wurden Proben mit einem Durchmesser von 13 mm oder 18 mm ausgestanzt und diese Stanzlinge elektrochemisch in Halbzell-Setup gegen Li/Li<sup>+</sup> charakterisiert. Hierfür stehen am ISIT sogenannte PSI-Zellen mit 13 mm Probendurchmesser als auch EL-Cells mit 18 mm Probendurchmesser zur Verfügung. Als Separator diente ein Glasvlies (Whatman GF/D), als Elektrolyt wurde LP30 (BASF, 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1)) verwendet.

Die Abbildung 20 zeigt die Abhängigkeit des Entladeverhaltens der trockenbeschichteten NCM622-Elektroden mit dem finalen dotierten NCM622 (DT011) von der Flächenbeladung. Es ist der zu erwartende Trend der Abhängigkeit der Entladebelastbarkeit von der Flächenbeladung erkennbar. Es wurde zusätzlich eine durch lösemittelbasiertes Tape-Casting hergestellte NCM622-Kathode mit einer Flächenbeladung von 2,8 mAh/cm<sup>2</sup> als Referenz vermessen. Die durch Tape-Casting hergestellte Elektrode zeigt dabei im Vergleich zu einer trockenbeschichteten Elektrode mit ähnlicher Beladung etwas höhere Kapazitäten und eine bessere Belastbarkeit, jedoch sind die Ergebnisse der trockenbeschichteten Elektroden angesichts des Entwicklungsstandes des Trockenbeschichtungsverfahrens sehr positiv zu bewerten. In Tabelle 4 sind die zugehörigen Parameter wie Beladung, Dicke der vermessenen Elektroden ersichtlich. Die dargestellten Werte sind auf die komplette Elektrode (inkl. Binder und Leitzusätze) bezogen, nicht wie oft in der Literatur üblich nur auf das Aktivmaterial. Dies wurde aufgrund gewünschter einheitlicher Ergebnisdarstellung beim ProZell Clustertreffen im April 2018 in Karlsruhe vereinbart.

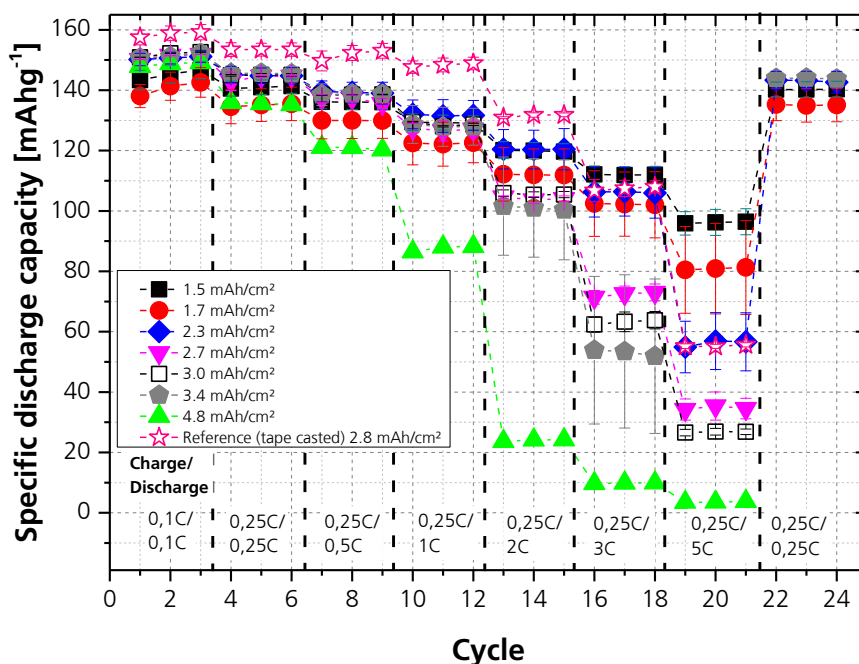


Abbildung 20: Entladekapazitäten trockenbeschichteter NCM622-Kathoden (dotiertes NCM622 DT011) gegen Li/Li<sup>+</sup> in Abhängigkeit der Flächenbelastung.

Tabelle 4 Parameter der in Abbildung 20 dargestellten trockenbeschichteten NCM622 Elektroden

|   | $m_B$ [mg/cm <sup>2</sup> ] | $\rho_B$ [g/cm <sup>3</sup> ] | $\delta_B$ [μm] | $C_{A@0,1C}$ [mAh/cm <sup>2</sup> ] | $C_{A\ theo.}$ [mAh/cm <sup>2</sup> ]* |
|---|-----------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------|--|
| 1 | 9,5                         | 1,5                           | 60              | 1,4                                 | 1,5                                    |
| 2 | 10,7                        | 1,7                           | 65              | 1,5                                 | 1,7                                    |
| 3 | 14,1                        | 1,6                           | 90              | 2,1                                 | 2,3                                    |
| 4 | 16,6                        | 2,0                           | 85              | 2,5                                 | 2,7                                    |
| 5 | 18,5                        | 2,0                           | 95              | 2,8                                 | 3,0                                    |
| 6 | 21,2                        | 1,7                           | 120             | 3,2                                 | 3,4                                    |
| 7 | 29,1                        | 1,9                           | 150             | 4,3                                 | 4,8                                    |

\* berechnet mit 178 mAh/g

Für die Trockenbeschichtung lässt sich zusammenfassend die Aussage treffen, dass die elektrochemische Performance der trockenbeschichteten Elektroden sehr ähnlich wie bei den lösemittelbasierten Referenzelektroden ist. Dies ist für ein neuentwickeltes Verfahren ein sehr vielversprechendes Ergebnis. Durch weitere Prozessoptimierung beim Trockenmischprozess und durch die höhere Gleichmäßigkeit des Pulverauftrags

durch den Pulverstreuer ist noch eine weitere Steigerung der elektrochemischen Performance möglich.

Weiterhin lässt sich feststellen, dass sich die gewünschten und durch prozessbegleitende Simulation vorhergesagten Eigenschaften der Elektrode durch den Trockenbeschichtungsprozess und die nachgeschaltete Kalandrierung gezielt einstellen lassen.

Es wurden außerdem Vollzellen mit trockenbeschichteten Elektroden basierend auf NCM622 hergestellt. Für den Bau wurde als Gegenelektrode die Referenzanode aus dem Projekt QS-Cell verwendet und die Kapazität der Kathode so gewählt, dass sie zur Anode passt, d.h. bei 10%iger Überdimensionierung der Anodenkapazität von 3,2 mAh/cm<sup>2</sup> (9,2 mg/cm<sup>2</sup>) wurde eine Kathode mit einer Flächenkapazität von 3 mAh/cm<sup>2</sup> gewählt. Weitere Informationen zu den gefertigten Zellen sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

*Tabelle 5 Informationen zu mit trockenbeschichteten Elektroden gefertigten Vollzellen*

|                          |   |
|--------------------------|---|
| <b>Typ:</b>              | Li-Polymer (ISIT)                           |
| <b>Maße</b>              | Single Cell 5,6 x 3,1 cm <sup>2</sup>       |
| <b>Anode:</b>            | SMG A5 (QS-Cell)                            |
| <b>Kathode:</b>          | NCM622 (dry coated)                         |
| <b>Separator:</b>        | FS3005-25 (Freudenberg)                     |
| <b>Elektrolyt:</b>       | 1M LiPF <sub>6</sub> in EC:DMC (1:1) +2% VC |
| <b>Kollektor:</b>        | Cu/Al                                       |
| <b>Verpackung:</b>       | Pouch                                       |
| <b>Beladung:</b>         | 3 mAh/cm <sup>2</sup> (Kathode)             |
| <b>Nennkapazität:</b>    | ~50 mAh                                     |
| <b>Spannungsfenster:</b> | 4,2 – 2,7 V                                 |

Die so entstandenen Zellen wurden innerhalb der Spannungsgrenzen 2,7 und 4,2 V mit einer am ISIT standardmäßig verwendeten Prozedur formiert. Nach der Formierung wurde aus den Zellen gebildetes Gas und überschüssiger Elektrolyt abgesaugt und die Zellen anschließend mit einer Lade-/Entladerate von 1C bis zu 100% DOD gezykelt. Die Abbildung 21 zeigt das exemplarische Ergebnis der Zyklisierung einer Zelle über knapp 300 Vollzyklen, wobei zur besseren Vergleichbarkeit des Zellverhaltens die Entladekapazitäten auf den ersten 1C-Zyklus normiert sind. Der 1. Zyklus ist ein C/10-Zyklus, alle 100Zyklen sind 2 C/5-Zyklen im Messprogramm vorgesehen, um zu prüfen, ob sich der scheinbare Verlust der Kapazität auf einen erhöhten Innenwiderstand der Zelle zurückzuführen lässt oder ob eine irreversible Degradation der Elektroden vorliegt.

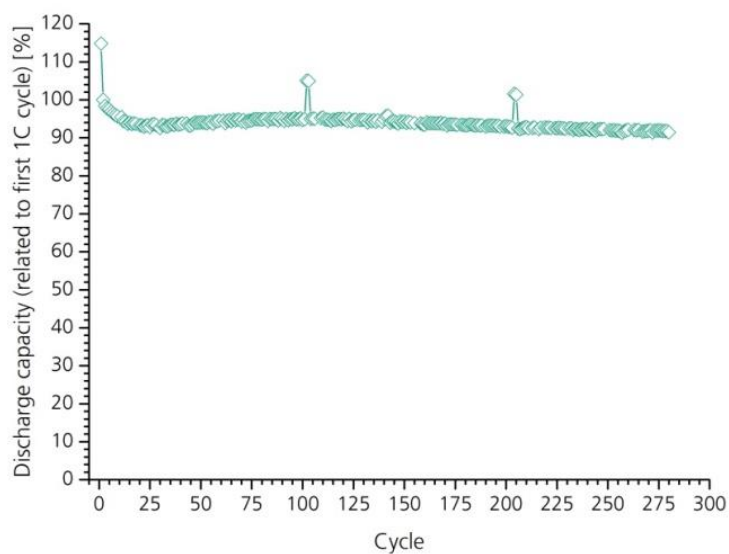


Abbildung 21: Zyklisierung einer Vollzelle mit trocken beschichteter Kathode und Referenzanode aus dem QS-Cell Projekt

Nach knapp 300 Vollzyklen weist die Zelle noch über 90%, ihrer Anfangskapazität auf, was aufgrund der noch nicht optimierten trockenbeschichteten Elektroden und des verwendeten Elektrodenmaterials NCM622 eine sehr gute Zyklenstabilität widerspiegelt. Höhere Beladungen als 3 mAh/cm<sup>2</sup> konnten in Ermangelung geeigneter Anoden nicht getestet werden.

## 7 Bewertung der Prozesskosten

Im Rahmen des Projektes sollte das potentielle Einsparungspotential für die Extrusions- bzw. Trockenbeschichtung abgeschätzt werden. Hierzu wurden erste Abschätzungen aus der Literatur herangezogen und eine Berechnung der Kosten anhand eines Kostenmodells von Schönemann et al. [20] vorgenommen, dass die Produktionskosten einer Li-Ionen-Zelle entlang der gesamten Prozesskette bewertet.

In der Literatur wurde bereits beschrieben, dass eine Erhöhung des Feststoffgehaltes eine signifikante Einsparung bringen kann [21]. Die Literatur betrachtet die Erhöhung des Feststoffgehaltes von 55 Ma.% auf 75 Ma.%, wodurch 60% Lösungsmittel eingespart und die Trockenzeit um 20% reduziert wurde. Des Weiteren ergab sich eine deutliche Verringerung des Energiebedarfes (9% Energiekosteneinsparung). In diesem Vorhaben konnten Elektrodenpasten mit einem Feststoffgehalt von 85 Ma.% zu Zellen verarbeitet werden, was zu einer höheren Lösungsmittelleinsparung von 90% führte.

Es wurden Untersuchungen zur Trocknung von extrudierten Elektroden in UAP 2.3 durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass extrudierte Elektroden bei höheren Temperaturen getrocknet und dabei keine Bindermigration beobachtet werden konnte. Es entstanden deutlich höhere Trocknungsgeschwindigkeiten für extrudierte Elektroden, die Trockenzeit reduzierte sich um 50 %, wodurch die Trocknungsanlagen waren kürzer ausgelegt werden könnten. Diese verkürzte Dimensionierung der Trocknungsanlagen verringert neben den Investitionskosten auch den Energieverbrauch und somit die gesamten Prozesskosten.

In Zusammenarbeit mit dem Projekt EmKoZell aus dem ProZell-Cluster wurde eine Berechnung der Kostenreduktion für den Extrusions- und den Trockenbeschichtungsprozess aus dem HiLo-Projekt angefertigt. Im Vorfeld konnten Messungen (z.B. Trocknungszeit, Lösungsmittelleinsparung etc.) und Abschätzungen (z.B. Abmessungen der Anlage, etc.) bezüglich der Anlagenparameter durchgeführt werden, dessen gewählten Werte in Tabelle 6 zu aufgeführt sind. Basierend auf den gesammelten Erfahrungen im Labormaßstab wurden die fehlenden Werte für eine Pilotanlage abgeschätzt.

Tabelle 6: Übersicht der berücksichtigten Parameter zur Berechnung der Kosten pro Kilowattstunde.

|                                      | Extrusion  | Trockenbeschichtung                                   |
|--------------------------------------|--|---|
|                                      | Alle Angaben sind für Anode und Kathode berücksichtigt worden  |   |
| <b>anlagenspez. Parameter</b>        | <b>Änderung der Parameter zur Extrusion und Trockenbeschichtung gegenüber konventionellen Tape casting</b>       |   |
| Facharbeiter / Anlage                | -25%   | -40%  |
| Investition                          | Da Beschichtung nicht von Trocknung getrennt berücksichtigt werden kann wurde Invest um 25, 50 und 75% reduziert |   |
| Beschichtungsgeschwindigkeit         | -20%   | nicht verändert                                       |
| Arbeitsbreite                        | -50%   | nicht verändert                                       |
| Trocknungsdauer                      | -50%   | -100%   |
| Länge Anlage                         | -50%   | -70%  |
| Breite Anlage                        | nicht verändert  | nicht verändert                                       |
| Höhe Anlage                          | nicht verändert  | nicht verändert                                       |
| <b>Materialeinsparung</b>            |  |   |
| Lösungsmittel NMP                    | <b>über Preisreduktion NMP um 90% berücksichtigt</b>   | <b>über Preisreduktion NMP um 100% berücksichtigt</b> |
| <b>Energieeinsparung</b>             |  |   |
| Trocknung / Lösungsmittelverdampfung | <b>nicht berücksichtigt</b>  | <b>nicht berücksichtigt</b>                           |
| <b>Prozessspez. Parameter</b>        |  |   |
| Mischzeit                            | Mischzeit reduziert -75%   | Mischzeit reduziert -80%                              |

Die Ergebnisse für das Kosteneinsparungspotenzial sind in Tabelle 7 für die Extrusion und in Tabelle 8 für die Trockenbeschichtung dargestellt, wobei die relativen Ersparnisse auf einen Stand der Technik Tape casting-Prozess bezogen sind.

Tabelle 7: Potentielle Kosteneinsparung des Extrusionsprozesses gestaffelt nach möglichen Einsparungen im Invest.

| Einsparung Zelle | €/kWh      | Prozentual |
|------------------|------------|------------|
| Invest -75%      | 5,73 €/kWh | 3,0%       |
| Invest -50%      | 4,64 €/kWh | 2,5%       |
| Invest -25%      | 3,54 €/kWh | 1,9%       |

Tabelle 8: Potentielle Kosteneinsparung des Trockenbeschichtungsprozesses gestaffelt nach möglichen Einsparungen im Invest.

| Einsparung Zelle | €/kWh      | Prozentual |
|------------------|------------|------------|
| Invest -75%      | 8,73 €/kWh | 4,6%       |
| Invest -50%      | 7,85 €/kWh | 4,2%       |
| Invest -25%      | 6,98 €/kWh | 3,7%       |

Aufgrund der vorgegebenen Struktur des Modells, konnten keine Energieeinsparungen wie beispielweise durch die Trocknung berücksichtigt werden. Stattdessen wurde dieser Effekt anhand der Variation der Investitionskosten von 25%, 50% und 75% berücksichtigt, da die Trocknungsanlage in Verbindung mit der Extrusionsbeschichtung oder Trockenbeschichtung deutlich kleiner ausgeführt werden kann bzw. nicht benötigt wird.

Die absoluten Zahlen für die Kosteneinsparung der beiden Prozesse sind bedingt durch das verwendete Modell und die damit verbundene Nichtberücksichtigung der Energieeinsparung bei der Trocknung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Es kann aber gezeigt werden, dass deutliche Kosteneinsparungen gegenüber dem konventionellen Tape casting-Prozess möglich sind. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass etwa 2/3 der Gesamtkosten einer Zelle auf das Material entfällt, wodurch die prozessseitigen Einsparungsmöglichkeiten deutlich eingeschränkt werden.

## 8 Veröffentlichungen

### Konferenzen, Seminare, Ausstellungen (Vorträge, Workshops, Poster)

- 1) J. Opey, A. Würsig, High load NCM-622 cathodes based on a solvent-free coating process, Posterbeitrag Kraftwerk Batterie, 09.-11.04.2018, Münster.
- 2) S. Reuber, J. Seeba, M. Wolter, Prof. Alexander Michaelis, "Analysis and optimization of an extrusion-based coating process for high-energy li-ion cathodes", November 2018, Vortrag IBPC, Braunschweig
- 3) A. Würsig, J. Opey, "High load NCM-622 cathodes based on a solvent-free coating process", Posterbeitrag IMLB, 17.-22.06.2018, Kyoto, Japan
- 4) J. Opey, Innovativer Trockenbeschichtungsprozess von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien, Vortrag Future Energies Science Match, 04.12.2018, Kiel.
- 5) J. Opey, J. Seeba, S. Reuber, C. Heubner, N. Junker, Entwicklung innovativer Prozesse zur Herstellung von High-Load Elektroden, Posterbeitrag Batterieforum Deutschland, 23.-25.01.2019, Berlin.
- 6) J. Seeba, S. Reuber, S. Börner, M. Wolter, A. Michaelis, "Development of an extrusion-based coating process for high-energy Li-ion batteries", April 2019, Kraftwerk Batterie, Aachen
- 7) J. Opey, A. Würsig, Innovative dry coating process for fabrication of high-load cathodes, Posterbeitrag Kraftwerk Batterie, 02.-04.04.2018, Aachen.
- 8) S. Reuber, J. Seeba, M. Wolter, A. Michaelis, "Development of an extrusion-based coating process for high-Capacity li-ion Batteries", September 2019, Vortrag ECS, Heidelberg

### Publikationen in Zeitschriften und Journals

- 1) C. Heubner, J. Seeba, T. Liebmann, A. Nickol, S. Börner, M. Fritsch, K. Nikolowski, M. Wolter, M. Schneider, A. Michaelis, "Semi-empirical master curve concept describing the rate capability of lithium insertion electrodes", Journal of Power Sources, 2018, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.01.077
- 2) C. Heubner, A. Nickol, J. Seeba, S. Reuber, N. Junker, M. Wolter, M. Schneider, A. Michaelis, "Understanding thickness and porosity effects on the electrochemical performance of LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-based cathodes for high energy Li-ion batteries", Journal of Power Sources, 2019, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.060
- 3) J. Seeba, S. Reuber, C. Heubner, A. Müller-Köhn, M. Wolter, A. Michaelis, „Extrusion-Based Fabrication of Electrodes for High-Energy Li-Ion Batteries“, Chemical Engineering Journal, 2020, DOI: 10.1016/j.cej.2020.125551



### **Geplante Veröffentlichungen**

- 1) S. Reuber, C. Heubner, J. Seeba, J. Ophhey, N. Junker, A. Würsig, M. Wolter, M. Schneider, A. Michaelis, „Challenges of manufacturing of high-capacity NCM622-electrodes according to model-optimal design parameters by means of innovative, solvent-reduced coating processes ” – in Vorbereitung.

### **Patente**

- 1) J. Ophhey, A. Würsig, „Verfahren zur lösungsmittelfreien Beschichtung von Folien für elektrochemische Anwendungen“, deutsche Patentanmeldung 10 2020 113 926.8, eingereicht am 25. Mai 2020.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7854. <https://doi.org/10.1039/c2ee21892e>.
- [2] M. Schmitt, M. Baunach, L. Wengeler, K. Peters, P. Junges, P. Scharfer, W. Schabel, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 68 (2013) 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.10.011>.
- [3] F. Font, B. Protas, G. Richardson, J.M. Foster, *Journal of Power Sources* 393 (2018) 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.097>.
- [4] D. Liu, L.-C. Chen, T.-J. Liu, W.-B. Chu, C. Tiu, *Energy Technol.* 5 (2017) 1235–1241. <https://doi.org/10.1002/ente.201600536>.
- [5] S. Jaiser, M. Müller, M. Baunach, W. Bauer, P. Scharfer, W. Schabel, *Journal of Power Sources* 318 (2016) 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.018>.
- [6] M. Singh, J. Kaiser, H. Hahn, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 782 (2016) 245–249. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.10.040>.
- [7] C. Heubner, A. Nickol, J. Seeba, S. Reuber, N. Junker, M. Wolter, M. Schneider, A. Michaelis, *Journal of Power Sources* 419 (2019) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.060>.
- [8] Bühler Group, Bühler eröffnet neues Batterielabor für Chinas boomende Batterie-Industrie, 2018, [https://www.buhlergroup.com/global/de/ueber-buehler/medien/medienmitteilungen/medienmitteilung-details.htm?rss=871\\_1794\\_dnyi40.xml](https://www.buhlergroup.com/global/de/ueber-buehler/medien/medienmitteilungen/medienmitteilung-details.htm?rss=871_1794_dnyi40.xml), accessed 23 March 2018.
- [9] H. Dreger, H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade, *Journal of Elec Materi* 44 (2015) 4434–4443. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3981-4>.
- [10] H. Dreger, M. Huelsebrock, L. Froboese, A. Kwade, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 2466–2474. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02103>.
- [11] Naarmann, H, Kruger, F.-J., Schaefer, Tim, Tri-laminate production, for use as basis for rechargeable polymer-lithium battery, comprises separate homogeneous mixing of anode and cathode compositions and polymer gel electrolyte and (co)extrusion DE10118639A1.
- [12] Tanihara, K., Sakashita, Y., Hasama, N., and Hosono, Y, Apparatus for manufacturing electrode for lithium ion secondary battery US9960409B2.
- [13] Mitchell, P., Xi, X., Zhong, L., and Zou, B, Verfahren zur Herstellung einer Elektrode EP2357046B1.
- [14] Bruckner, J., Tschocke, S., Althues, H., Kaskel, S., and Thieme S., Cathode for lithium-containing batteries and solvent-free method for the production thereof US10062900B2, 2013.
- [15] Kaz, T. and Wagner, N., Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Membran-Elektrodenverbundeinheit, und Gasdiffusionselektrode EP1239528B1.
- [16] M. Al-Shroofy, Q. Zhang, J. Xu, T. Chen, A.P. Kaur, Y.-T. Cheng, *Journal of Power Sources* 352 (2017) 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.131>.

- [17] Cudazzo, M., Lenz, A., and Landwehr, I., Elektrostatische Fluidisierungsvorrichtung und Verfahren zur Pulverbeschichtung eines Substrats DE102016212610A1.
- [18] D.-W. Park, N.A. Cañas, N. Wagner, K.A. Friedrich, *Journal of Power Sources* 306 (2016) 758–763. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.066>.
- [19] B. Ludwig, Z. Zheng, W. Shou, Y. Wang, H. Pan, *Sci. Rep.* 6 (2016) 23150. <https://doi.org/10.1038/srep23150>.
- [20] J.-H. Schünemann, Modell zur Bewertung der Herstellkosten von Lithiumionenbatteriezellen. Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2015, 1. Aufl., Sierke, Göttingen, 2015.
- [21] J.-H. Schünemann, H. Dreger, H. Bockholt, A. Kwade, *ECS Transactions* 73 (2016) 153–159. <https://doi.org/10.1149/07301.0153ecst>.