

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

SurfaLIB

ZE:

Plasmatreat GmbH
Queller Straße 76 – 80
33803 Steinhagen

Förderkennzeichen:

03ET6103A

Vorhabenbezeichnung:

Verbesserte Lithium-Ionen-Batterien durch Modifikation der Elektrodenoberflächen (SurfaLIB)

Teilvorhaben: Plasma-Aktivierung, -Reinigung und -Beschichtung von Ableitfolie und Aktivmaterial

Laufzeit des Vorhabens:

01.10.2016 bis 31.03.2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Die Plasmatechnologie soll im Wesentlichen in drei Bereichen des Fertigungsprozesses der Lithium-Ionen-Batterie zum Einsatz kommen.

1. Reinigung der Metallfolien vor der Aufbringung des Aktivmaterials
2. Beschichtung der Metallfolien mit einem leitfähigen Haftvermittler
3. Aktivierung des aufgebrachtten Aktivmaterials

Für die Unterpunkte 1. und 2. soll ein Atmosphärendruck (AD)-Plasmaerzeuger entwickelt werden, der auf größeren Breiten die metallischen Ableitfolien reinigen und damit im Wesentlichen von organischen Kontaminationen befreien kann. Im nächsten Entwicklungsschritt soll der Plasmaerzeuger anschließend eine haftvermittelnde Schicht mittels Plasmapolymersation abscheiden. Dazu wird ein Fördersystem für flüssige Präkursoren an den Plasmaerzeuger angepasst.

Im Unterpunkt 3. soll das Aktivmaterial mit Plasma behandelt und das Benetzungsverhalten mit dem Elektrolyten untersucht werden.

2. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Im Projekt arbeitete Plasmateat intensiv mit dem Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM zusammen. Beide Partner kannten sich bereits seit vielen Jahren und konnten umfangreiche Kenntnisse in der Plasmatechnik und in der Abscheidung und der Charakterisierung von Plasmapolymersationsschichten sammeln

Die Plasmateat GmbH ist auf Entwicklung, Produktion und Vertrieb von Atmosphärendruck-Plasmaanlagen zur Vorbehandlung von Oberflächen spezialisiert. Die Anlagen werden seit fast 25 Jahren weltweit zur Feinreinigung und Aktivierung diverser Oberflächen eingesetzt, um Klebstoffe, Lacke und andere Überzüge auch langzeitbeständig zur Haftung zu bringen.

Bereits vor 20 Jahren hat Plasmateat eine Anlage zur Plasmapolymersation mit siliziumorganischen Verbindungen entwickelt, und die generelle Machbarkeit der Abscheidung von Präkursoren gezeigt. Gemeinsam mit dem Fraunhofer IFAM wurden zahlreiche Projekte zur Beschichtung mittels Plasma unter Verwendung siliziumorganischer und organischer Präkursoren bearbeitet.

Das Geschäftsfeld der Abscheidung funktioneller Beschichtungen mittels Atmosphärendruck-Plasmatechnik ist daher ein wichtiger Teil der strategischen Ausrichtung der Firma Plasmateat geworden. Plasmateat unterhält eine eigene Forschungs- und Entwicklungsabteilung mit derzeit 18 Mitarbeitern. Zur Durchführung des Projektes standen daher kompetente Wissenschaftler aus unterschiedlichen Fachgebieten zur Verfügung. Zur Analyse von Oberflächen, insbesondere der mittels Plasmapolymersation abgeschiedenen Schichten, standen zur Verkürzung der

Iterationsschleifen unterschiedliche Geräte zur Verfügung (Infrarotspektroskopie, Ellipsometrie, Randwinkelmessung, diverse Mikroskope, Klimaschränke, Chemielabor, Universalprüfmaschine für Abzugtests und Peeltests).

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Rahmen der Forschungsförderung im 6. Energieforschungsprogramm „Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung“ (Bundesanzeiger vom 8. Dezember 2014) gefördert.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Laufzeit des Projektes betrug 42 Monate. Es wurde vom 01.10.2016 bis zum 31.03.2020 durchgeführt. Die Koordination übernahm die Firma Plasmatreteat.

Die Projektinhalte sind nach Arbeitspaketen (AP) gegliedert. Dabei besteht der inhaltliche Schwerpunkt der Arbeit von Plasmatreteat in der Reinigung (AP 1), der Beschichtung der Ableiterfolie (AP 2) und die Behandlung des Aktivmaterials (AP 3).

Ziel des AP 1 und AP 2 ist die Vorbehandlung und Beschichtung der Kupfer-Substratfolien mittels AD-Plasma die Benetzbarkeit und Adhäsionsverbesserung des Aktivmaterials. Dabei werden erste Varianten des Demonstrator entwickelt und von mehreren Iterationsschleifen stetig verbessert.

Gegen Ende des APs wird ein Design zur späteren Integration für Inline-Prozesse erarbeitet. Neben der Beschichtung der Substratfolien steht das aufgetragene Aktivmaterial im Vordergrund (AP 3). Dieses gilt es dahingehend zu modifizieren, dass die Elektrolytflüssigkeit besser in die Elektrode eindringt und die Ratenfestigkeit bei gleichbleibender Energiedichte steigt bzw. eine höhere Energiedichte bei gleichbleibender Ratenfestigkeit erreicht wird. Die Arbeiten werden zunächst im Labormaßstab durchgeführt und anhand von Testzellen technologisch bewertet.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Bereits am 1.01.2006 wurde mit dem Verbundvorhaben LaserPowerTrain ein vom BMBF gefördertes Projekt gestartet (Laufzeit bis 30.06.2009). Dieses hatte ganzheitliche innovative fügetechnische Konzepte am Beispiel des PKW-Antriebsstranges zum Ziel. Der Schwerpunkt des Teilprojektes der Plasmatreteat GmbH lag in der Erforschung der Plasmareinigung vor dem Laserstrahlschweißen von Bauteilen aus einsatzgehärteten Stählen. Gesamtziel war es, die Prozesskette für bisher nicht rissfrei schmelzschweißbare Welle-Nabe-Verbindungen aus einsatzgehärteten Stählen mit axialen Rundnähten an Bauteilen des Pkw-Antriebsstranges zu entwickeln und deren vorteilhafte technische Realisierbarkeit nachzuweisen. In diesem Projekt hat Plasmatreteat großes Wissen über die Entfernung organischer Kontaminationen erworben, die in das Projekt SurfaLIB eingebracht werden konnten. Metallfolien wurden in diesem Projekt jedoch nicht betrachtet. Alle Versuche wurden auf dickeren Blechen oder Teilen des PKW Antriebsstranges durchgeführt.

Die Beschichtungstechnologie konnte in einem weiteren BMBF Projekt mit dem Akronym PROTECTSELECT während der Laufzeit vom 01.03.2007 bis zum 31.08.2010 weiterentwickelt werden. Dieses Projekt hatte zum Ziel, elektronische Leiterplatten mit plasmapolymere Schutzschichten zu beschichten und so die heute verwendeten Lacke

und polymeren Umhüllmassen mit all ihren Nachteilen (Lösungsmittelhaltig, schlechte Entwärmung, lange Prozesszeiten) zu ersetzen. Das Projekt wurde mit dem Fraunhofer IFAM und den Firmen Siemens, Epcos und Infineon erfolgreich realisiert. Es wurden hier jedoch keine leitfähigen Schichten abgeschieden. Die Schichten waren vielmehr isolierend. Es konnten aber grundsätzliche Verfahrens- und Prozessparameter ermittelt werden, die auch dem vorliegenden Projekt zugutekamen

In einem weiteren Projekt mit dem Akronym APACHE während der Laufzeit vom 01.09.2012 – 30.11.2015 wurden erstmals organische Präkursoren zur Abscheidung mittels AD-Plasma verwendet und erfolgreich abgeschieden. Es konnten haftvermittelnde Schichten aber auch Schichten mit Schmierwirkung für metallische Tiefziehprozesse abgeschieden werden. Das Projekt wurde mit dem Fraunhofer IFAM und den Firmen Siemens, Bosch-Siemens Hausgeräte und der Firma Dräxlmaier erfolgreich realisiert. Es lagen daher schon vor Projektbeginn einschlägige Erfahrungen in der Abscheidung organischer Schichten vor.

Erfahrungen zur Abscheidung leitfähiger, haftvermittelnder Schichten lagen vor Projektbeginn nicht vor.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Projekt übernahmen die Partner Arbeiten, die ihren Kernkompetenzen in Forschung und Entwicklung bzw. ihrer Ausrichtung in den produktions- und anwendungstechnischen Aktivitäten entsprechen. Dabei war die Zusammenarbeit der Partner innerhalb des Projektes eng verzahnt. Die Institute nahmen eine wichtige Rolle zur Bewertung der Zielgrößen ein. So übernahm das Technologiezentrum Energie (TZE) der Hochschule Landshut die Untersuchung der Zellperformance auf Technikumsmaßstab und das iwB der TU-München die wirtschaftliche Bewertung anhand einer produktionsnahen Fertigungslinie von Pouchzellen. Die Ableiterfolien wurden von der Fa Schlenk und Fa. Becromal zu Verfügung gestellt.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen

Aufbauend auf der bestehenden Plasmatechnik soll in diesem Teilvorhaben ein großflächiger Plasmaerzeuger zur Aktivierung, Reinigung und Beschichtung von Folienmaterial entwickelt werden, um den Anforderungen der Industrie bei der Behandlung von breiten Substratflächen bei hohen Geschwindigkeiten gerecht zu werden.

Derzeit bietet Plasmatreat eine Vielzahl an Plasmaerzeugern an, die optimiert auf ihre jeweilige Anwendung Einsatz in der Industrie finden. Die heutige Plasmaanlagentechnik besteht aus folgenden Systemkomponenten.

Düsenkopf:

Der Düsenkopf beeinflusst die Temperatur des Plasmas. Er formt das Plasma und hat einen wesentlichen Einfluss auf das im Plasma vorhandene Restpotential. Zudem ist er für die Durchmischung des Präkursors mit dem Plasma verantwortlich und gibt somit auch die Kontaktzeit bzw. die Verweildauer des Präkursors im Plasma vor.

Innenelektrode:

Zusammen mit dem Düsenkopf bzw. dem Düsengehäuse ist die Innenelektrode für die Ausbildung der lichtbogenähnlichen Entladung im Inneren der Düse verantwortlich. Ihr Material und auch ihre Länge und somit auch der Abstand zum Gehäuse und zum Düsenkopf sind wesentlich für den Leistungseintrag in das Plasma verantwortlich.

Transformatoren:

Der Transformator ist für das Hochtransformieren der Spannung zuständig. Sein Wicklungsverhältnis bestimmt maßgeblich den Leistungseintrag in das Plasma.

Generator:

Der Generator ist für die Erzeugung der Spannungsimpulse verantwortlich und versorgt den Transformator.

In Abbildung 1 ist eine Auswahl der typischerweise in der Industrie eingesetzten Plasmaerzeuger zu sehen.



Abbildung 1: Beispiele für einen statischen, rotierenden und doppelrotierenden Plasmaerzeuger [1]

Aufgrund der Eigenschaften der Plasmaerzeuger können diese mit einem intensiven Plasma auf kleiner Breite (4 – 8 mm Behandlungsbreite) oder mit einem weniger intensiven Plasma auf größerer Breite (50 – 100 mm) wirken, jedoch mit den Nachteilen einer zwar reproduzierbaren, aber quer zur Bewegungsrichtung ungleichmäßigen Intensitätsverteilung (Inhomogenität) und eines limitierten Geschwindigkeitsbereichs.

Abbildung 2 zeigt im Prinzip versuch durch Testtintenbenetzung die effektiven Behandlungsbreiten nach der Plasmabehandlung anhand der Reinigung von Aluminiumfolie.

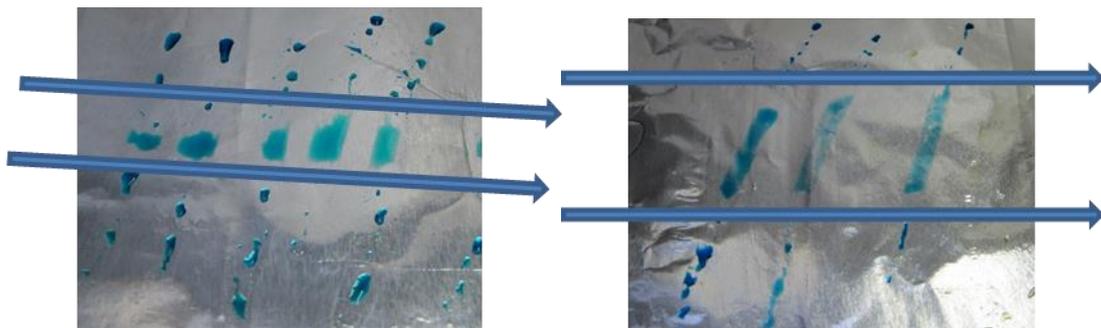


Abbildung 2: Mit einem statischen (links) und einem rotierenden (rechts) Plasmaerzeuger behandelte Alufolie nach anschließender Messung der Benetzbarkeit mit Plasmareat Testtinte

Im Herstellungsprozess von Lithium-Ionen-Batterien liegen die Herausforderungen bei der Vorbehandlung in der Breite und der Geschwindigkeit der Ableitfolie. Daher entwickelte Plasmareat im Rahmen dieses Projekts einen großflächigen Plasmaerzeuger zur Reinigung, Aktivierung und Beschichtung von Folienmaterial. Die einzelnen Arbeiten und Entwicklungsschritte werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

Entwicklung und Optimierung großflächig wirkender Plasmaerzeuger zur Reinigung und Aktivierung von Folienmaterial

Um den Anforderungen der Geschwindigkeit und der Breite gerecht zu werden, entwickelte Plasmareat, basierend auf dem klassischen, statischen Plasmaerzeuger, eine Variante eines Demonstrators mit Multiauslässen (Abbildung 3).



Abbildung 3: Plasmaerzeuger mit Multiauslässen (PFW70)

Als Prozessgas kommt Stickstoff zum Einsatz. Durch den Energieeintrag der Entladung werden verschiedene reaktive Stickstoffspezies (N^* , N_2^* und N_2^+) erzeugt, die mit dem Sauerstoff der Atmosphäre reagieren, was verglichen mit einem konventionellen Druckluft-Plasma zu einer längeren Reaktivität des Plasmas führt [2].

Die ersten Versuche mit hoher Geschwindigkeit und Messung der Benetzbarkeit mit Testtinte zeigen eine Behandlungsbreite des Plasmaerzeugers PFW70 von 70 mm (Abbildung 4).

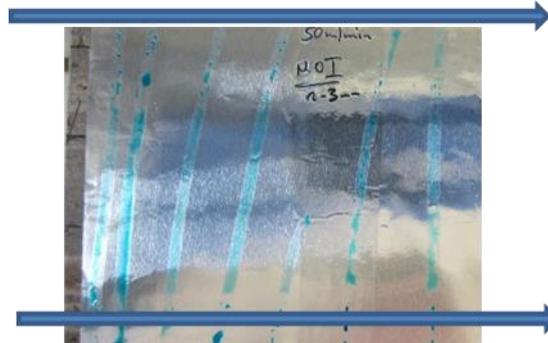


Abbildung 4 Messung der Benetzbarkeit nach der Plasmabehandlung

Ebenso weist die Plasmabehandlung einer Kupferfolie gute Benetzung auf einer Behandlungsbreite von 70 mm auf (Abbildung 5).



Abbildung 5: Messung der Benetzung nach der Plasmabehandlung auf Kupferfolie

Die ersten Versuche mit den Prototypen ergaben vielsprechende Ergebnisse, förderten aber auch Herausforderungen für die Verbesserung der eingesetzten Plasmatechnik zu Tage. So ist z.B. in Abbildung 3 zu sehen, dass das Plasma über die gesamte Breite nicht homogen verteilt ist, weil die Geometrie der einzelnen Austrittsöffnungen nicht optimal ist. Sie wird daher im nächsten Schritt weiter untersucht und charakterisiert. Es wird wie folgt verfahren:

- Optimierung der Geometrie mittels Bildgebenden Verfahren,
- Aktivierungsuntersuchungen mit unterschiedlichen Behandlungsparametern auf den Referenzmaterialien PP, PE und ABS

Parallel dazu wird die Hardware der Plasmatechnik entsprechend der Anforderungen weiterentwickelt.

Die Untersuchungen der Plasmabehandlungen von Substratfolien und Aktivmaterial im Rahmen des Teilvorhabens werden in dem separaten Kapitel behandelt.

Optimierung der Plasmaerzeugergeometrie

Ein einfacher Lösungsansatz zur Optimierung der Homogenität des Plasmas ist die Fotoanalyse in Verbindung mit einer eigens programmierten Software. Dabei ist die Idee das Plasma durch verschiedene Bildaufnahmen über einen definierten Zeitraum zu beobachten und auszuwerten. In Abbildung 6 ist eine Reihe von Versuchen verschiedener Geometrien (Nr. 1 – 13) zu drei festgelegten Zeitpunkten zu sehen und in Abbildung 7 die exemplarische Auswertung anhand dreier ausgewählter Geometrien (Nr. 3, 6 und 11) dargestellt.

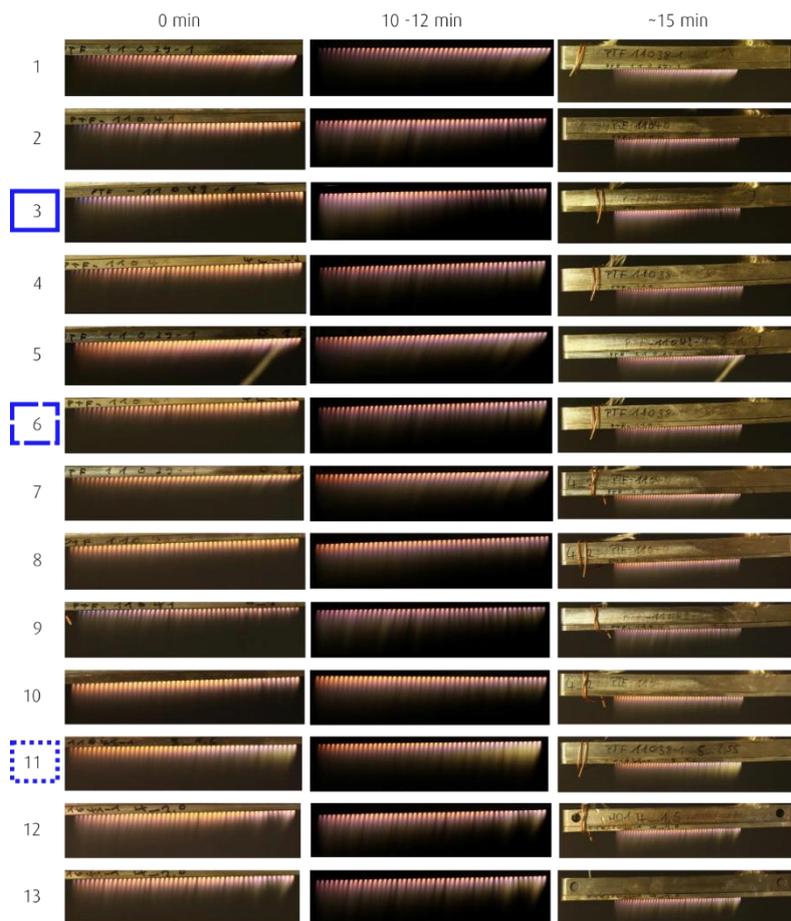


Abbildung 6: Bildaufnahmen des Plasmas mit verschiedenen Geometrien im Zeitlichen Abstand aufgenommen

Durch unterschiedliche Modifikationen des Plasmaerzeuger, kann deutlichen der Einfluss auf die Homogenität des Plasmas, welche sich anhand der Länge und Farbe des Plasmas beurteilen lässt, verbessert werden. Die linke Spalte zeigt das Plasma direkt nach dem Einschalten ($t = 0$ min), die mittlere nach ca. 10 – 12 min (aufgenommen im Dunkeln) und die rechte nach ca. 15 min (aufgenommen im Hellen).

In Abbildung 7 sind beispielhaft die Analysen der Homogenität der drei blau markierten Geometrien und die jeweilige Plasmalänge dargestellt. Für die Analyse der Homogenität wird eine eigens entwickelte Software zur Bildverarbeitung verwendet, die sowohl die Länge des Plasmastrahls als auch die Farbhomogenität in einem festgelegten Abstand zum Plasmaerzeuger (hier 2 mm) detektiert. Des Weiteren sind in der Abbildung drei unterschiedliche Verteilungen über die Behandlungsfläche der PFW70 (70 mm) zu

erkennen. In den mittleren Bildern (Abb. 7) ist eine homogene Verteilung der Düse zuerkennen. Die anderen beiden Bilder zeigen jeweils einen inhomogenen Austritt des Plasmas nach rechts (Abb. 7, Bilder oben) oder links (Abb. 7, Bilder unten).

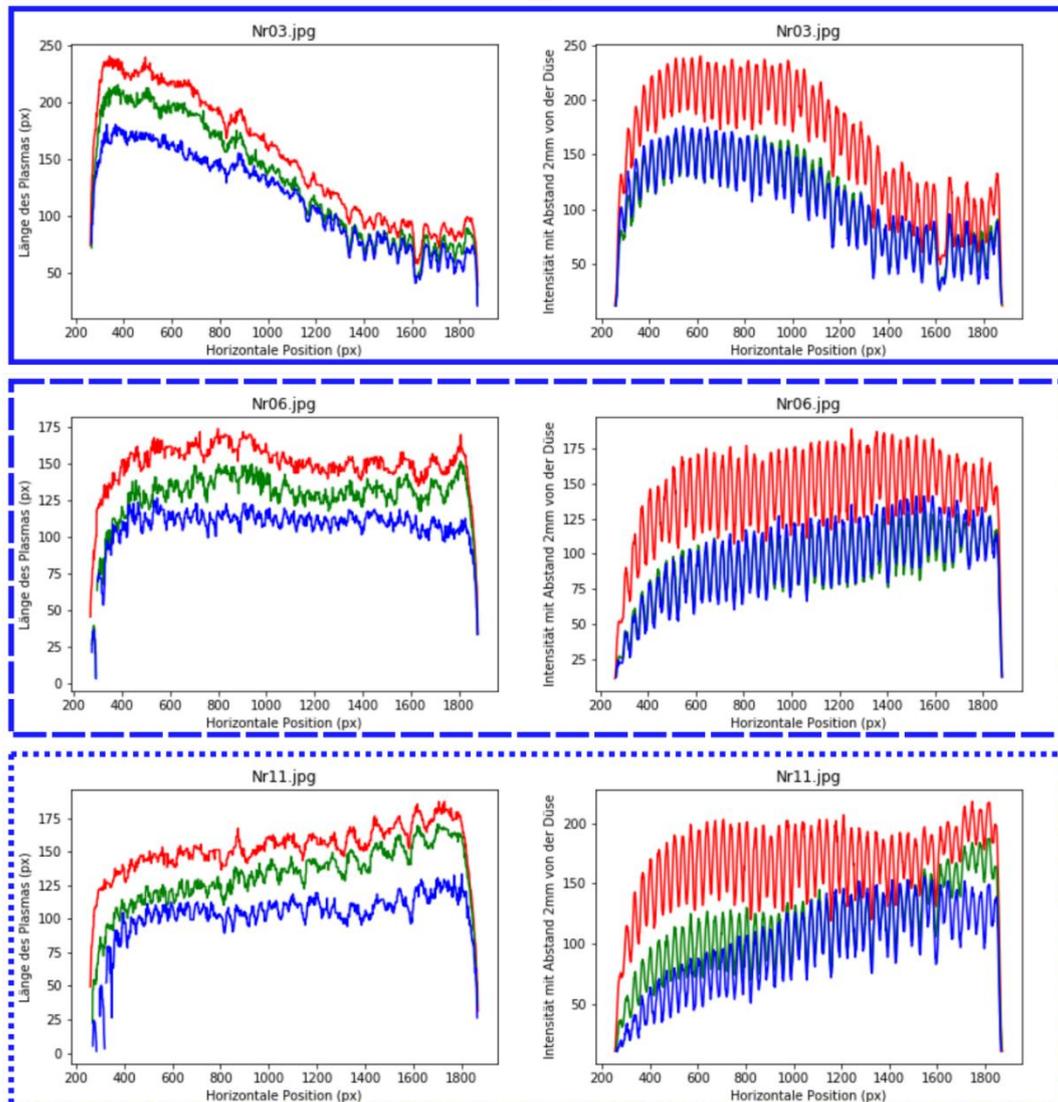


Abbildung 7: Linke Spalte: Länge des Plasmas in Anzahl Pixel in Abhängigkeit der Pixelfarbwerte in R (=rot), G (=grün) und B (=blau) der Fotos aus Abb. 6 in Abhängigkeit der Position (Pixel werden von links nach rechts nummeriert, Geometrien 3, 6, 11). Rechte Spalte: R, G, B Pixelintensitäten 2 mm von der Düse entfernt in Abhängigkeit der Position (Pixel von links nach rechts nummeriert).

Neben der Analyse der Fotoaufnahmen, um die optimale Geometrie zu erzielen, wird der Plasmaerzeuger PFW70 mittels optischer Emissionspektrometrie (OES) untersucht. Diese Untersuchungen werden genutzt, um Reaktionen im Plasma zu untersuchen und qualitative Aussagen zu den Plasmaspezies zu machen. Weiterhin dienen diese Untersuchungen zur Optimierung der Elektrode und des Plasmaverteilers im Hinblick auf den Werkstoff.

Die Untersuchungen werden mit einem Spektrometer der Fa. OceanOptics durchgeführt. Für die Messung wird die Kollimationslinie entlang des Plasmaverteiler und bei etwa 2 mm bzw. 4 mm unterhalb der Austrittsöffnungen ausgerichtet. Eine schematische Darstellung der Messpositionen ist Abbildung 8 zu entnehmen.

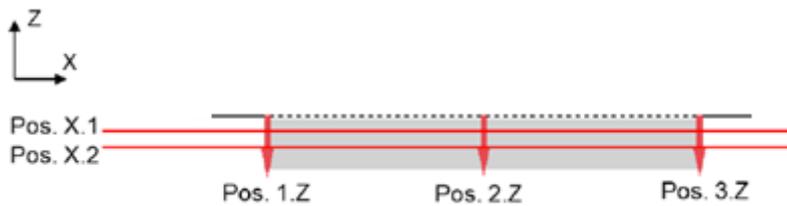


Abbildung 8: Messpositionen für die OES der Plasma-Austrittszone der „PFW 70“ Y-Schnitt der Verteilervariante

Die Positionen entlang der X-Richtung entsprechen dem ersten, dem mittleren und dem letzten Loch der Verteiler-Unterplatte, von der Einspeisung des Plasmas aus betrachtet. Die erste Position in Z-Richtung befindet sich 2 mm unterhalb der Austrittsöffnung und die zweite Position 3 mm unterhalb. Die Messpunkte werden mit „Pos. X.Z“ gekennzeichnet und beschreiben somit die Positionen entlang der X- und Z-Achse. Ein für die Austrittszone charakteristisches Spektrum, welches an der Position 2.1, aufgenommen wurde, ist im folgenden Kurvenverlauf dargestellt (Abb. 9):

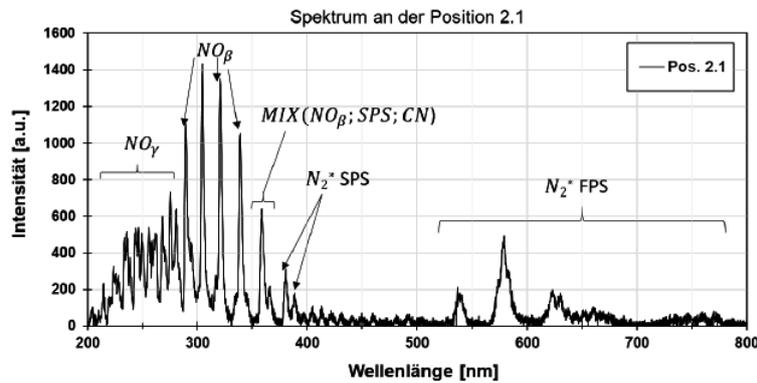


Abbildung 9: Emissionsspektrum des Stickstoffplasmas innerhalb des Verteilerkanals [3]

Das Spektrum wird durch die Emissionen der NO-Systeme (200 nm – 400 nm) dominiert (s. Abb. 9). Die Emissionen der elektronisch angeregten Stickstoff Spezies sind mit Ausnahme des FPS kaum zu erkennen (500-800 nm). Eine genaue Untersuchung wird nun auf verschiedenen Positionen in der Abbildung 10 dargestellt.

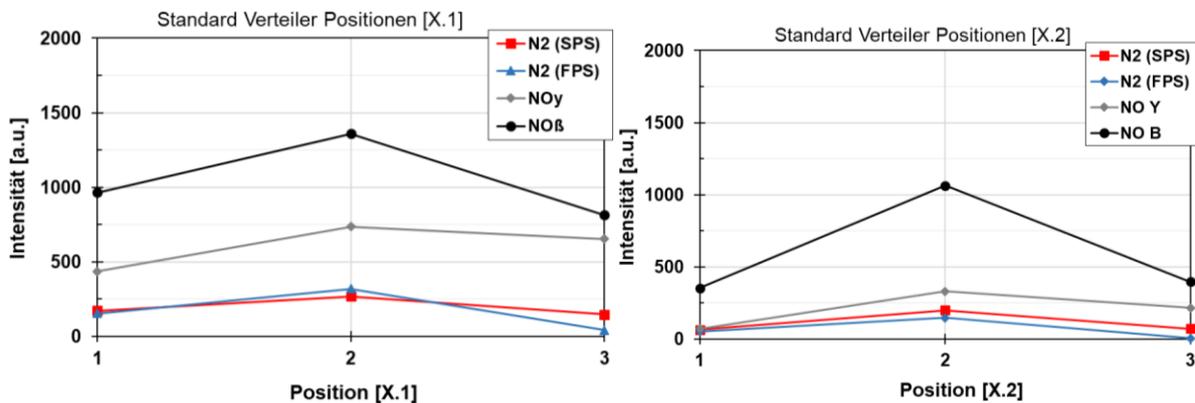


Abbildung 10: Emissionsintensitäten vs. Positionen im Vergleich der Position X.1 und X.2 [3]

Der Verteiler zeigt an Pos. 3.1 tendenziell höhere Intensitäten als an Pos. 1.1, insbesondere unter Betrachtung der NO_y-Intensitäten. Daher wird geschlussfolgert, dass die Erhöhung der Austrittsvolumenströme zum Ende des Verteilers, einen bedeutenden Einfluss auf die Distribution der Spezies in Z-Richtung hat. Durch eine höhere Strömungsgeschwindigkeit werden also mehr angeregte Spezies in düsenfernen Positionen detektiert. Weiterhin werden die Auswirkungen von Volumenstrom und Leistungssteigerung untersucht und anhand der Emissionsintensitäten des FPS-Systems verdeutlicht.

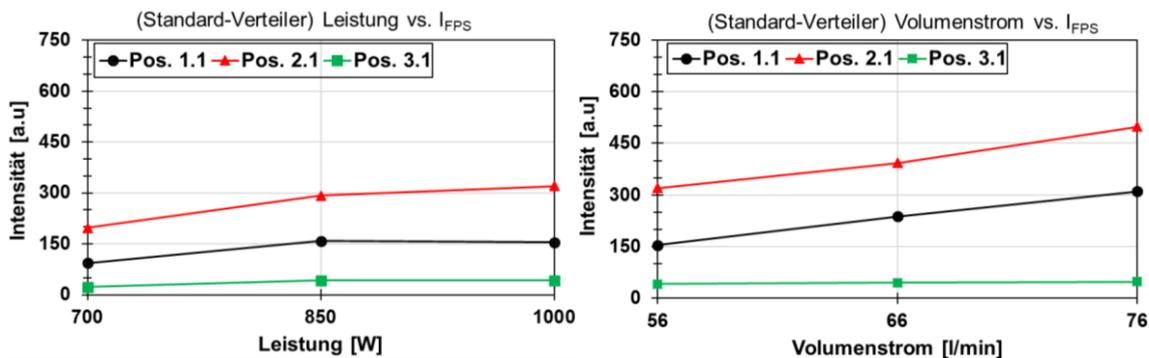


Abbildung 11: Leistungssteigerung und Volumenstromsteigerung [3]

Wie sich zeigt, hat eine Erhöhung des Volumenstroms und der Leistungssteigerung kaum Einfluss auf die Intensität am Ende des Verteilers auf Po 3.1. (s. Abb. 11).

Im nächsten Abschnitt werden Untersuchungen zur Behandlung der PFW70 beschrieben.

Aktivierungsversuche auf Kunststoffoberflächen

Geeignete Methoden zur Messung der Wirksamkeit der Oberflächenbehandlung sind zum einen das Benetzungsverhalten mittels Testtinten zu untersuchen oder auch die Oberflächenenergie über Messungen des Kontaktwinkels zweier Flüssigkeiten zu bestimmen. Zur näheren Untersuchung der Plasma-Homogenität und der Aktivierungsintensität wird als Substrat HDPE verwendet, da dieser Kunststoff wegen seiner etwas schwierigeren Aktivierbarkeit ein deutlicher abgestuftes Untersuchungsergebnis liefern kann und sich zum anderen das Wirkprinzip des Plasmaerzeugers durch die an der Oberfläche eingebunden polaren Gruppen besser erklären lässt. Die Untersuchung anhand der Behandlung von Metallen wäre hingegen etwas schwieriger, da dort auch weitere Effekte auftreten können, wie z.B. der thermische Einfluss und somit die Messung der Oberflächenenergie nicht ausreichen würde die Vorgänge zu erklären. Dazu müssten zusätzliche, aufwändigere, qualitative Methoden wie z.B. die Auswertung mittels XPS herangezogen werden. Als Referenzgröße um die Oberflächenbehandlung zu beschreiben reicht die Messung der Oberflächenenergie auf Kunststoffoberflächen. Die Qualität der Behandlung wird im Verlauf der Teilvorhaben anhand von Haftungstests und Performanceanalyse die Projektpartner TZE und IWB ausgewertet.

Ein Beispiel für die Messung des Ausgangszustandes (nach Reinigung mit Ethanol) einer HDPE-Testkarte ist in Abbildung 12 zu sehen.

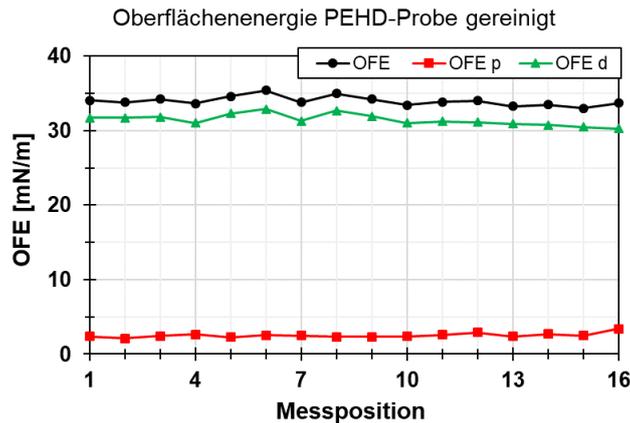


Abbildung 12: Messung der Oberflächenenergie von HD-PE im Ausgangszustand [3]

Die Messungen werden mittels eines mobilen Oberflächenanalysegerät der Fa. Krüss durchgeführt. Um die genaue Wirkung der Plasmaverteilervarianten auf die Kunststoffoberfläche darzustellen, wird die Oberflächenenergie inklusive der polaren und dispersen Anteile bestimmt. Die Messung wird an reproduzierbaren Positionen nach der Behandlung des Verteilers bei mittlerer Geschwindigkeit durchgeführt. Die Oberflächenenergie der vorgereinigten Referenzprobe beträgt durchschnittlich 34 mN/m, wovon ca. 2,5 mN/m auf den polaren Anteil zurückzuführen sind. Die Ergebnisse der Messung einer plasmabehandelten Probe sind in der Abbildung 13 dargestellt.

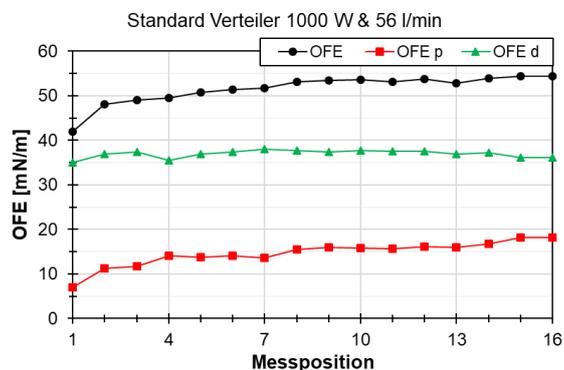


Abbildung 13: Messung des Oberflächenenergie der PE-HD-Probe nach der Plasmaaktivierung [3]

Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Plasmabehandlung vor allem der polare, aber in geringerem Umfang auch der disperse Anteil der Oberflächenenergie gesteigert werden. Wie vorangegangene Untersuchungen bereits gezeigt haben, ist dies ein deutlicher Hinweis auf die Bildung und den Einbau von funktionellen Gruppen an den Kohlenwasserstoffketten des Kunststoffes, wodurch sich dessen Polarität erhöht. Die Auswirkung der Leistung und des Volumenstroms auf die Aktivierungsleistung und die Behandlungshomogenität des Verteilers ist anhand folgender Kontaktwinkelmessungen in Abbildungen 14 und 15 dargestellt.

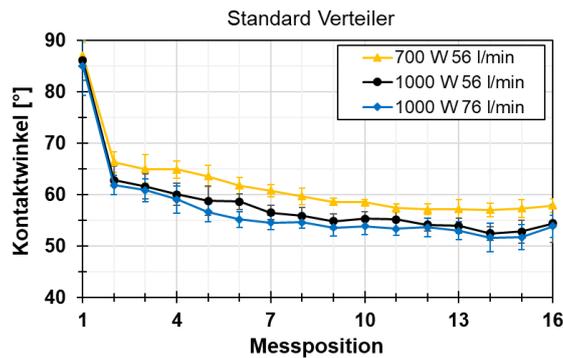


Abbildung 14: Einfluss der Prozessparameter auf die Aktivierungsleistung [3]

Die Auswirkungen bei Änderung des Substratabstandes sind in Abbildung 14 dargestellt.

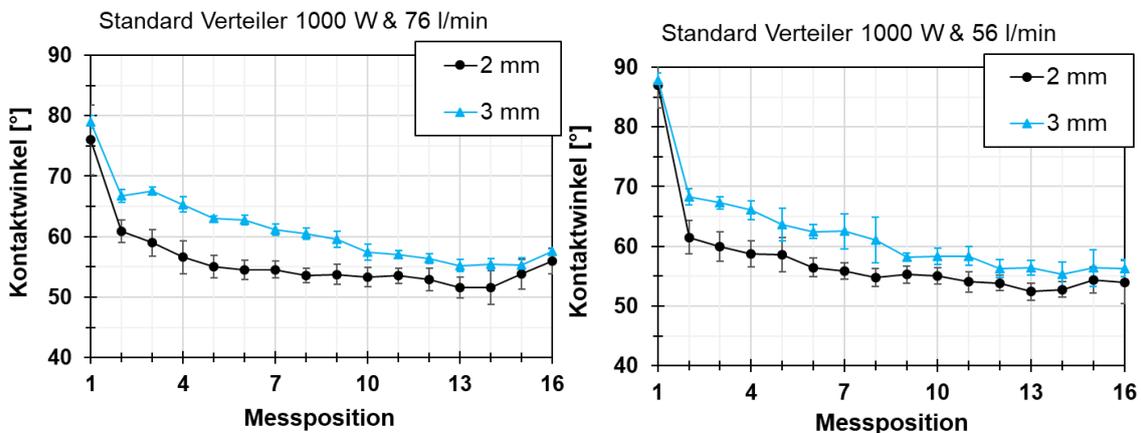


Abbildung 15: Korrelation von Substratabstand und Aktivierungsleistung [3]

Es konnte bestätigt werden, dass die Strömung an den Austrittslöchern in Art und Intensität einen erkennbaren Einfluss auf die Behandlungsleistung des Plasmaerzeugers hat.

Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass diese Variante eine homogene Behandlung der geforderten Arbeitsbreite nicht erzielen kann. Es zeigen sich Unterschiede in den Behandlungseigenschaften über die gesamte Behandlungsbreite.

Optimierung der Plasmaerzeugerkonfiguration

Die Bildanalysen, die spektroskopischen Untersuchungen und die Aktivierungsversuche haben gezeigt, dass die Verteilung der Spezies einen Einfluss auf die Behandlungsqualität hat, dabei hat die Verteilung des Plasmas einen erheblichen Einfluss.

Für das Ziel eine möglichst gleichbleibende Behandlung zu erzeugen, wird die Geometrie nochmals überarbeitet und bestmöglich an die Anforderung angepasst. Die Erkenntnisse aus den Spektroskopien werden genutzt und der Verteiler angepasst, sodass einen möglichst homogenen und thermisch stabilen Plasmaerzeuger entsteht. Im gleichen Zuge konnte auch die Hardware bei den gewählten Betriebsparametern optimiert werden. Dazu gehörten die Elektrode und der Transformator, die über 1000 Stunden getestet werden.

Eine Messung der Plasmabehandlung mit einer optimierten Geometrie und Plasmaprozessparametern ist in Abbildung 16 zu sehen.

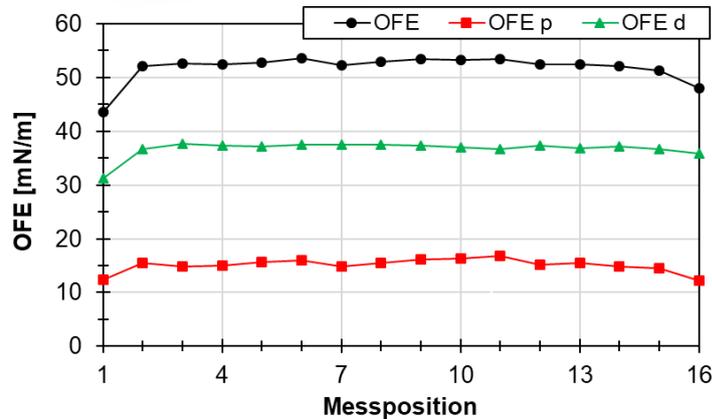


Abbildung 16 Oberflächenenergie der HD-PE-Probe nach der Plasmaaktivierung mit optimalem Verteiler bei mittlerer Geschwindigkeit [3]

Die Oberflächenenergie der Kunststoffprüfkörper zeigt nach der Plasmabehandlung einen deutlich homogenen Verlauf. Damit konnte im Rahmen des Teilvorhaben ein System entwickelt und optimiert werden das der industriellen Anforderung an Geschwindigkeit und Behandlungsbreite genügt.

Reinigungs- und Aktivierungsversuche

Da sich im Rahmen des Teilvorhaben die Vorbehandlung der Substratoberfläche im Wesentlichen auf das Elektrodenmaterial Kupfer und Aluminium beschränkt, werden in diesem Abschnitt die Untersuchungen auf diesen Substraten näher vorgestellt. Die Folien werden von Fa. Becromal und der Fa. Schlenk bereitgestellt.

Reinigung der Ableiterfolie

Vorversuche mit den Prototypen zeigten bereits erste Ergebnisse zu der Plasmabehandlung auf Aluminium und Kupfer. Aus der Messung mit Testtinten lässt sich zunächst eine verbesserte Benetzung beobachten.

Mittels Kontaktwinkelmessung von Wasser lässt sich die Homogenität der Behandlung untersuchen. Die Messwerte aus Abbildung 17 belegen eine gute und homogene Vorbehandlung der Aluminiumfolie.

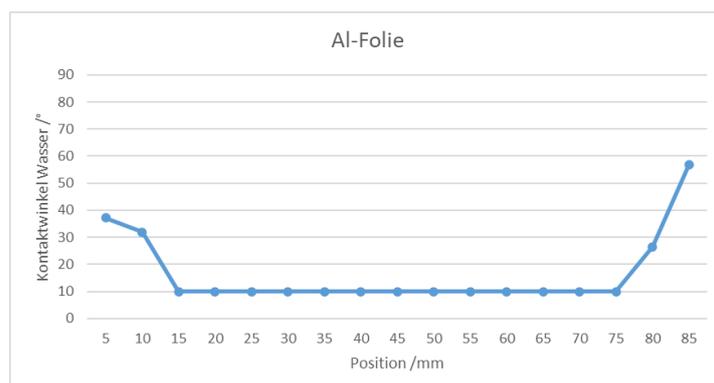


Abbildung 17: Messung des Kontaktwinkels von Wasser auf Aluminiumfolie

Des Weiteren wurde gezielt die Vorbehandlung von der Kupferfolie untersucht.

Nach dem Produktionsprozess können Öle, als Rückstände vom Walzprozess, oder ein Schutzfilm vor Oxidation auf der Folie aufgebracht worden sein. Diese Rückstände oder der Schutzfilm können zu einer inhomogenen Beschichtung mit dem Aktivmaterial oder Verringern der Haftung führen. Die Kupferfolien werden von Fa. Schlenk bereitgestellt und mit unterschiedlichen Verfahren und Nachbehandlungen produziert. Daher werden im ersten Schritt die Folien auf ihre Ausgangszustände der Oberflächenenergie untersucht.

- 1. Kupferfolie (20 μm , chromatiert)
- 2. SE-Kupferfolie (18 μm , chem. entfettet + org. Restölbest. 1)
- 3. SE-Kupferfolie (15 μm , chem entfettet + org. Restölbest. 2)
- 4. SE-Kupferfolie (18 μm , chromatiert)

Der durchschnittliche Ausgangswert der Oberflächenenergie der Kupferfolie liegt bei 50 mN/m.

Bei allen Folien erhöht sich die Oberflächenenergie durch die Behandlung des Plasmaerzeugers mit optimierten Prozessparameter auf durchschnittlich 65 mN/m. Eine Beispielmessung mit Kontaktwinkeldaten ist in der Abbildung 18 dargestellt.

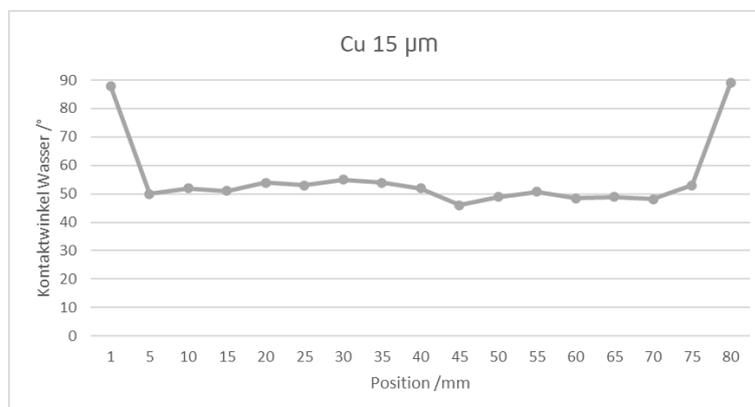


Abbildung 18: Messung des Kontaktwinkels von Wasser auf 15 μm Kupferfolie, behandelt

Als ein schneller Indikator für die Entfernung des Schutzfilmes kann das Oxidationsverhalten einer behandelten Kupferfolie während der Erwärmung auf einer Heizplatte dienen. Ein Bild der Folie nach starker Oxidation ist in der Abbildung 19 zu sehen.



Abbildung 19 Plasmabehandelte Folie (links) und unbehandelte Folie (rechts)

Hier lässt sich deutlich der Einfluss des Plasmas auf die Kupferfolien erkennen. Entlang der Behandlung ist die Kupferfolie stärker und definierter oxidiert gegenüber der unbehandelten Folie. Nach der Behandlung konnte anhand der Versuche eine verbesserte Benetzbarkeit gezeigt werden sowie ein Reinigungseffekt auf der Kupferfolie nachgewiesen werden. Bei mittleren bis hohen Geschwindigkeiten ist kein thermischer Effekt auf den Folien zu erkennen. Inwieweit dies zu einer Verbesserung der Haftung führt wird innerhalb des Teilvorhabens zusammen mit den Projektpartner evaluiert. Die Ergebnisse zu dem Test werden seitens des TZE und IWB diskutiert.

Aktivierung des Aktivmaterials

In diesem Abschnitt soll die Untersuchung des Einflusses der Plasmaaktivierung auf dem Aktivmaterial der Ableiterfolien näher erläutert werden. Für die Untersuchungen stellen die Projektpartner vom TZE und iwB die Materialien zu Verfügung. Bei den Materialien gibt es verschiedene Zustände die zu unterscheiden sind. Die beschichtete Kupfer- und Aluminiumfolie wird am TZE nicht kalandriert hergestellt. Hingegen die vom IWB zusätzlich kalandriert.

Um die Plasmabehandlung zu untersuchen, wird der Kontaktwinkel vor und nach der Plasmabehandlung ermittelt. Die Ergebnisse einer Messung der Kontaktwinkel von Wasser auf beschichteten Kupferfolien vor und nach der Plasmaaktivierung sind in der Abbildung 19 zu sehen. Weitere Untersuchungsergebnisse entlang der Behandlung bei verschiedenen Prozessparametern sind in den Abbildungen 21 und 22 dargestellt.

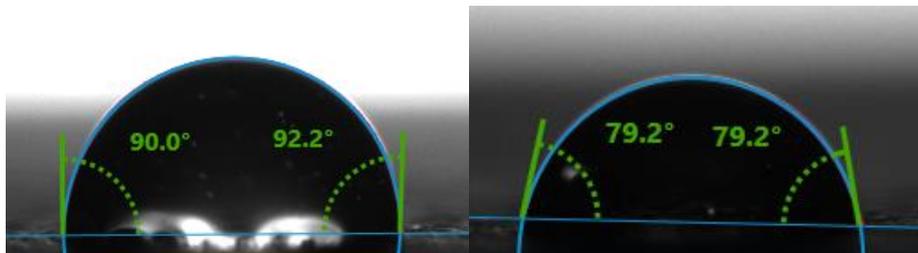


Abbildung 20: Unbehandelt (links) und Plasmabehandelt (rechts)

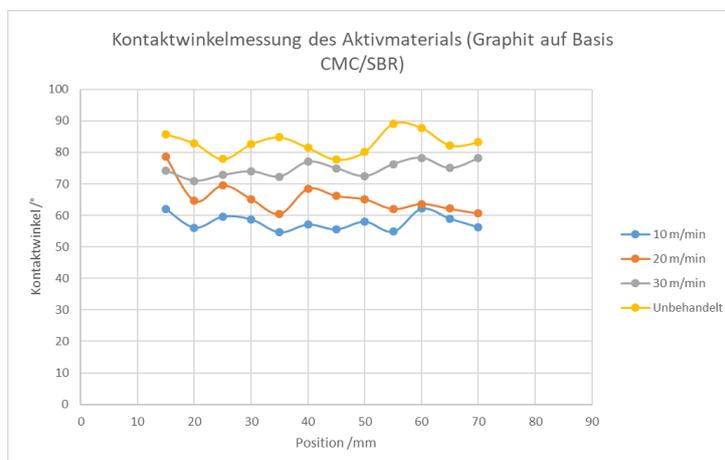


Abbildung 21: Messergebnisse der Kontaktwinkel von Wasser bei verschiedenen Einstellungen

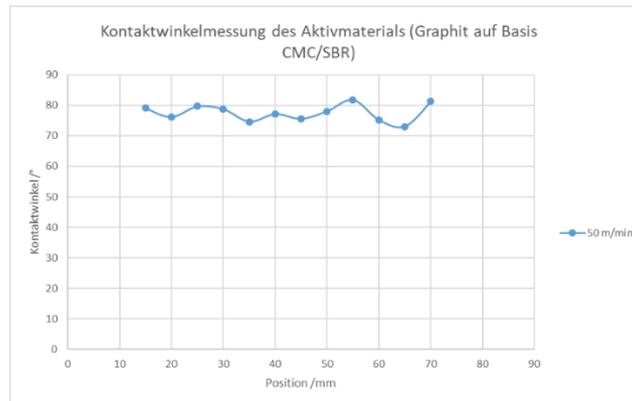


Abbildung 22: Messung des Kontaktwinkel bei hoher Geschwindigkeit

Es zeigt sich, dass sich der Kontaktwinkel nach der Aktivierung bei hohen Geschwindigkeiten nicht signifikant verringert. Erst bei langsameren Geschwindigkeiten (30 m/min) ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Die Parameter werden optimiert, bis ein signifikanter Unterschied zu der unbehandelten Folie erkennbar ist.

Der Wassertropfen sinkt in kürzester Zeit vollständig in das poröse Aktivmaterial ein und eine genaue Messung des Tropfens ist nicht mehr möglich. Eine Momentaufnahme aus einem Videoclip ist in Abbildung 23 zu sehen.



Abbildung 23: Momentaufnahme nachdem der Wassertropfen in kürzester Zeit eingedrungen ist

Ein deutlicher Unterschied nach der Aktivierung mit dem Plasma lässt sich auch visuell erkennen (Abbildung 24).

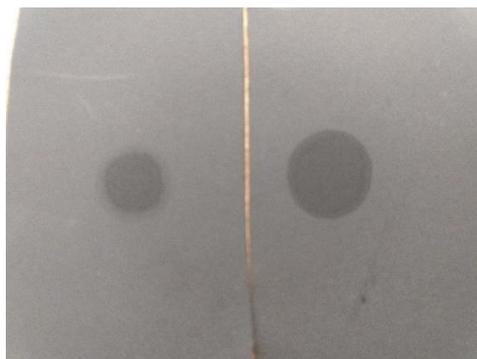


Abbildung 24: Visuelle Betrachtung vor der Benetzung vor der Aktivierung (links) und nach der Aktivierung (rechts)

Ebenso werden die beschichteten Aluminiumfolien aktiviert. Hier zeigt sich, dass das Aktivmaterial hydrophob ist und ein Effekt der Plasmabehandlung nur bei langsamen Geschwindigkeiten zu sehen ist (s. Abb 25).

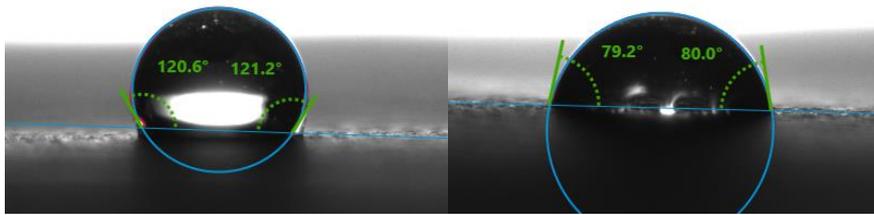


Abbildung 25 Kontaktwinkelmessung von beschichteter Aluminiumfolie vor und nach der Aktivierung bei langsamen Geschwindigkeiten

Basierend auf diesen Versuchen wird im nächsten Schritt die Eindringzeit von einem Elektrolyten gemessen. Dazu wird ein handelsüblicher Elektrolyt LiPF (Lithiumhexafluorophosphat) für die Batterieanwendung verwendet.

Die Ergebnisse der Messungen können Tabelle 1 entnommen werden:

Material	Eindringzeit unbehandelt /s	Eindringzeit behandelt /s
Graphit	23 ± 1	$6,1 \pm 0,3$
NMC	$5,5 \pm 0,8$	$3,4 \pm 0,2$

Tabelle 1 Ergebnisse der Eindringdauer des Elektrolyten LiPF

Durch die Untersuchung der Aktivierung mit dem Plasmaerzeuger PFW70 konnte eine Verbesserung der Elektrolytaufnahme nachgewiesen werden. Die Auswirkung der Aktivierung auf die montierte Batteriezelle wird im Rahmen von Versuchen mit dem TZE untersucht.

Außerdem werden Anoden und Kathoden, die mit den optimierten Prozessparametern behandelt wurden, vom IWB näher untersucht.

Die Bewertungsergebnisse sind in Abbildung 26 zusammengefasst.

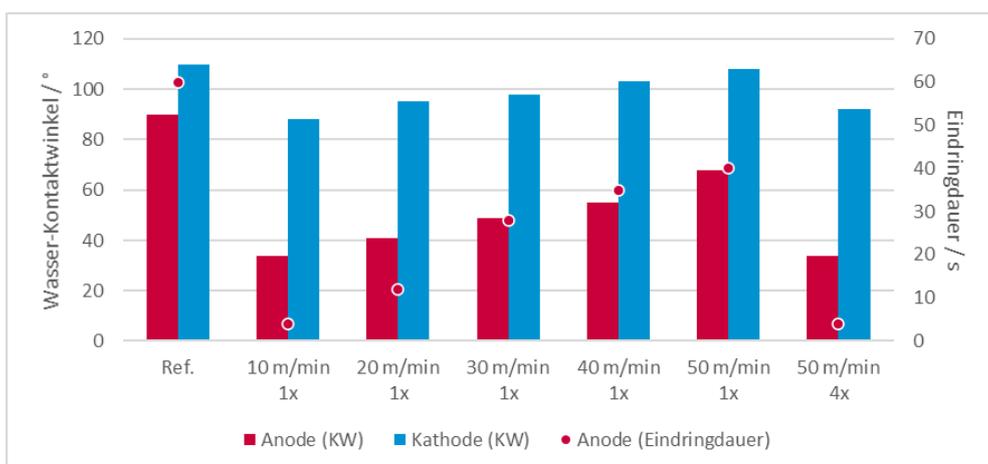


Abbildung 26: Wasser-Kontaktwinkel & Elektrolyt-Eindringdauer in Abhängigkeit von der Behandlungsgeschwindigkeit

Durch die Plasmabehandlung ist auf den Anoden eine deutliche Verringerung der Kontaktwinkel zu sehen. Die Eindringgeschwindigkeit auf dem Anodenmaterial konnte

deutlich beschleunigt werden. Für die Kathoden konnte die Eindringdauer nicht ermittelt werden, da die Tropfen unmittelbar einsanken.

Im nächsten Schritt wird das Langzeitverhalten der Aktivierung untersucht, Ergebnisse sind dazu in Abbildung 26 dargestellt.

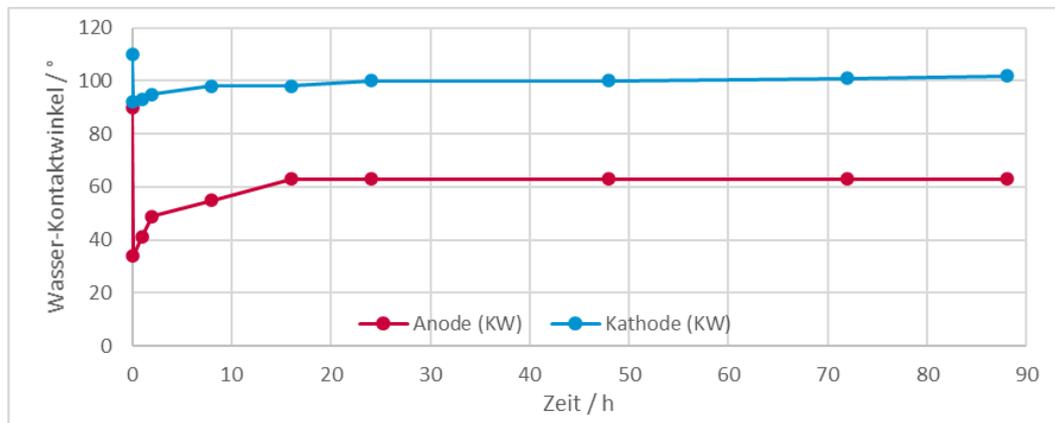


Abbildung 26 Untersuchung des Langzeitverhaltens nach der Aktivierung

Die Kontaktwinkel auf dem Anoden- und dem Kathodenmaterial erhöhen sich zunächst innerhalb von 20 Stunden und verbleiben dann auf stabilem Niveau gemessenen Zeitraum von 80 Stunden.

Parallel zu der Untersuchung der Aktivierung bei der Fa. Plasmatreat werden Versuche vorort bei den Projektpartnern TZE und IWB durchgeführt: zwei Versuchsreihen am TZE und eine Versuchsreihe am IWB.

In der ersten Versuchsreihe wird der Plasmaerzeuger PFW70 in den Beschichtungsprozess integriert. Der Versuchsaufbau ist in folgender Abbildung 27 zu sehen.



Abbildung 27: Versuchsaufbaus am TZE

Der Plasmaerzeuger wird sowohl vor der Beschichtung, als auch nach der Beschichtung des Aktivmaterials integriert. Diese Anordnung soll verschiedenen Zustände untersuchen.

- Ausgangszustand ohne Plasma

- Reinigung der Substratfolien mit dem Plasma
- Aktivierung des Aktivmaterials mit dem Plasma
- Reinigung und Aktivierung des Aktivmaterials mit dem Plasma

Weitere Versuchsreihen mit einer mobilen Plasmaanlage dienen der Untersuchung der Aktivierung des Aktivmaterials und der Analyse der Performance der Batteriezelle.

Hier sind bereits vorgefertigte Materialien (siehe Abbildung 27) vom IWB bereitgestellt, die mit Plasma aktiviert und zu Pouch Zellen zusammengebaut werden.



Abbildung 27 Beschichtete Ableiterfolien vom iwB

Analyse und Bewertung dieser Ergebnisse werden bei den Projektpartnern vom TZE und iwB bearbeitet und dokumentiert.

Entwicklung und Optimierung großflächiger Plasmaerzeuger zur Abscheidung leitfähiger Schichten

In diesem Abschnitt wird die Entwicklung der großflächigen Plasmaerzeuger zur Abscheidung leitfähiger Schichten beschrieben. Für die Entwicklung eines Beschichtungsprozesses werden zwei unterschiedliche Strategien verfolgt. Basierend auf dem bisherigen entwickelten Plasmaerzeuger PFW70 wird dieser um die Möglichkeit Schichten abzuscheiden erweitert. Eine andere Variante ist die Erweiterung des großflächigen Plasmaerzeuger RD2005 mit einer Beschichtungseinheit. In diesem Arbeitsabschnitt liegt die Herausforderung in der Erzielung von homogenen Behandlungen auf der gesamten Breite bei niedrigen bis mittleren Geschwindigkeiten.

Für die Abscheidung der leitfähigen Schichten wird ein kohlenstoffhaltiger Präkursor verwendet.

Im ersten Schritt wird ein erster Prototyp getestet (s. Abbildung 27). Die ersten Versuche bestätigen, dass die Verteilung des Gases wichtig ist für die Abscheidung auf der gesamten Breite von 70 mm.



Abbildung 28: Prototypenaufbau des Plasmaerzeuger PFW70 mit zusätzlicher Präkursoreinspeisung

Dazu werden die abgeschiedenen Schichten auf Ihre Homogenität überprüft. Zunächst wird nur visuell bestimmt, ob eine Schicht homogen erscheint. Die Optimierung wird über mehrere Iterationsschleifen durchgeführt bis sich ein homogenes Bild der Beschichtung ergibt. Der Vergleich einer nicht-homogenen Schicht zu einer homogenen Schicht ist in Abbildung 29 zu sehen.

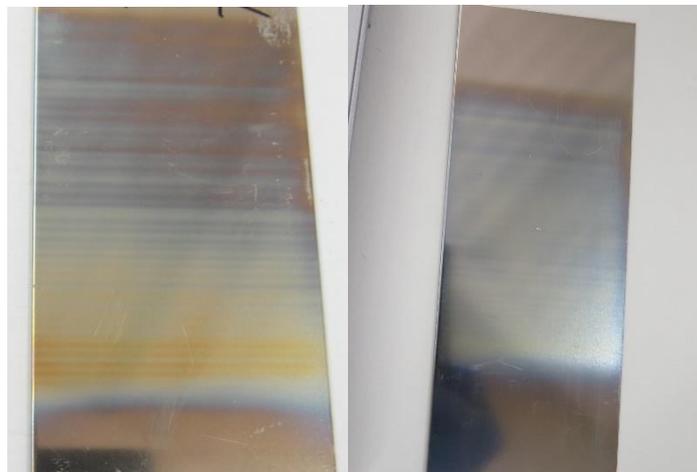


Abbildung 29: Beispielfoto einer nicht homogen und homogenen Beschichtung

Die andere Strategie ist die Entwicklung eines Beschichtungsaufsatzes für die Rotations-Plasmadüse RD2005.

Die Idee ist dabei, unter Verwendung von Stickstoff eine lokale Stickstoffumgebung zu erzeugen, aus der die Schichtabscheidung stattfindet.

Zunächst wird der Beschichtungsaufsatz mit einem Silan basierten Präkursor getestet und optimiert (s. Abbildung 30). Mit beiden Varianten konnten homogene Beschichtungen im Kernbereich erzielt werden.

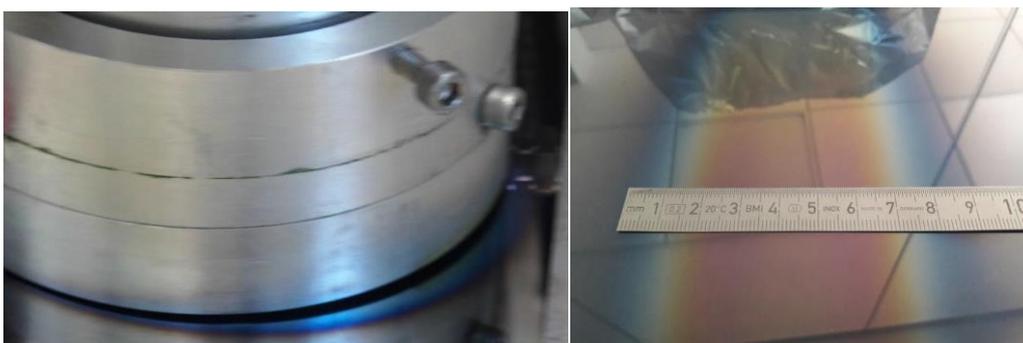


Abbildung 30: Beschichtungsaufsatz und Beschichtungsprofil

Eine Analyse der Beschichtung auf einem Siliziumwafer zeigt die Homogenität und Beschichtungsbreite (s. Abbildung 31).

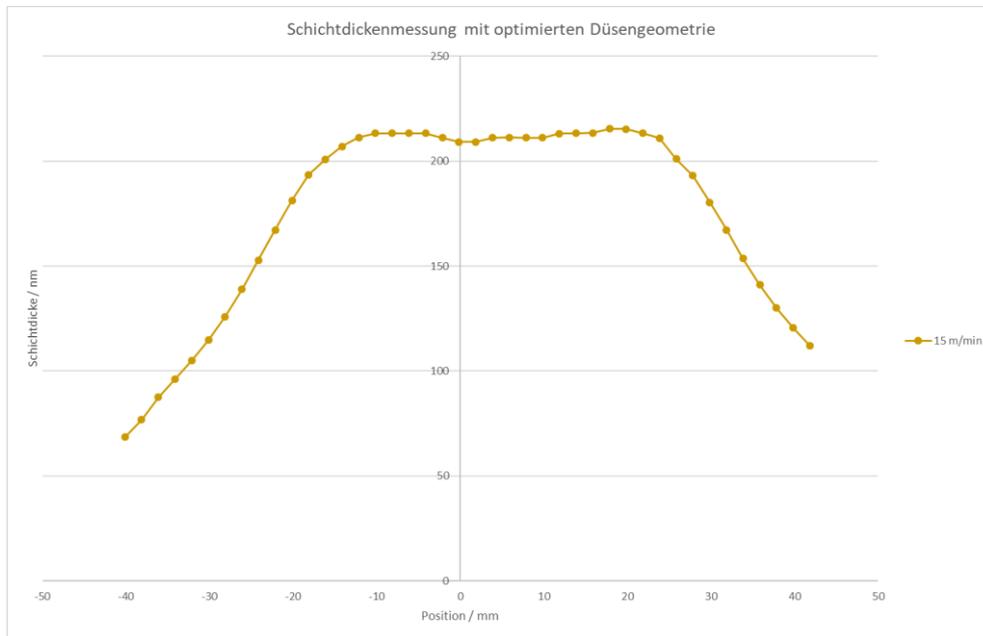
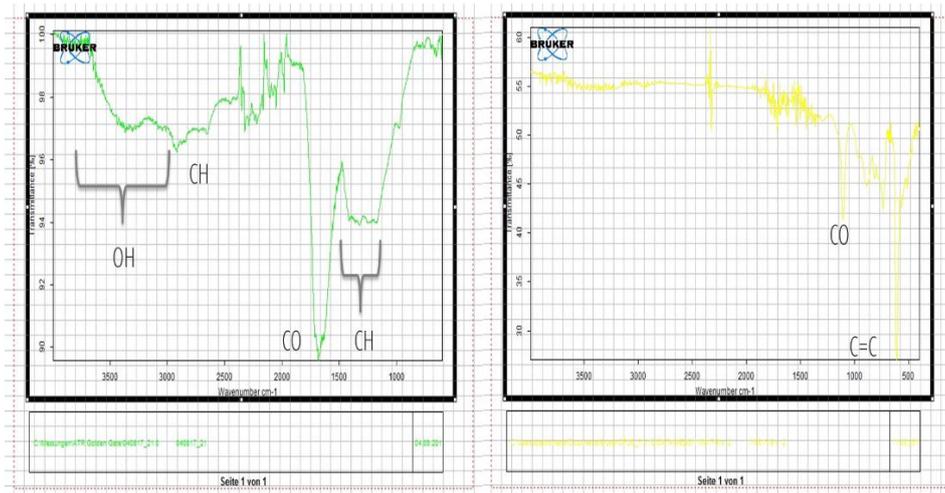


Abbildung 31: Beschichtungsprofil mit der RD2005 abgeschiedenen Schichten

Die Abscheidung des kohlenstoffhaltigen Präkursors erwies sich bei dieser Variante als schwierig, da die Plasmaintensität nicht ausreicht um den Präkursor zu zersetzen und der sich schnell verflüchtigt. Daher wird die Entwicklung dieser Variante zur Abscheidung von leitfähigen Schichten nicht mehr weiterverfolgt.

Untersuchungen der Schichtzusammensetzung (s. Abbildung 32) mittels FTIR-Spektrometer (Fourier-Transform-Infrarotspektrometer) zeigen, dass nach einer Behandlung mit einem erhöhten Stickstoffdurchfluss Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind, die auch auf eine Leitfähigkeit hindeuten.



30 L/min N2

50 L/min N2

Abbildung 32: FTIR-Spektren von mit unterschiedlichen Stickstoffflüssen abgeschiedenen Schichten

Die Entwicklung der Geometrie des Plasmaerzeuger und die passenden Plasmamparameter, mit den die Schichten abgeschieden werden kann, zeigen Kohlenstoff-Doppel-Bindungen die auf eine Leitfähigkeit der Schicht hindeuten.

Fazit

Im Teilvorhaben konnte ein Demonstrator mit einer Behandlungsbreite von 70 mm entwickelt und optimiert werden. Dieser erfüllt die industrielle Anforderung der hohen Geschwindigkeit. Mit nur wenigen Plasmaerzeugern lässt sich die Plasmabehandlung auf die gewünschte Folienbreite hoch skalieren. Dadurch ist es möglich die Plasmaerzeuger in den Fertigungsprozess der Batterieherstellung zu integrieren.

Die Ergebnisse aus den Versuchen zur Reinigung und Aktivierung zusammen mit den Projektpartner, zeigen positive Einflüsse auf die Lithium-Ionen-Batterie. Besonders die Aktivierung des Aktivmaterials führte zu einer verbesserten Elektrolytaufnahme, was eine Senkung der Befüllzeit bedeutet und Produktionskosten senken kann.

Die Auswertungen der Versuche werden seitens der Projektpartner TZE und IWB behandelt und diskutiert. Erstmal ist es gelungen eine Abscheidung von leitfähigen Schichten zu realisieren. Durch eine optimale Geometrie wird der der Präkursor nicht vollständig zersetzt wird, wodurch Kohlenstoff Doppelbindungen nachweisbar in der Schicht erhalten bleiben.

Referenzen

- [1] Bilder aus dem Produktdatenblatt Plasmateat GmbH
- [2] Kotte, L.: Großflächige Oberflächenmodifizierung mittels Plasmatechnologie bei Atmosphärendruck Seite 106. Dissertation, Dresden, Technische Universität Dresden, Fakultät Maschinenwesen, 2016
- [3] Holste, P: Spektroskopische und bildgebende Untersuchung des Plasmas in einem Gerät zur Plasma-Oberflächenbehandlung, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, 2019

2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im zahlenmäßigen Nachweis gem. Nr. 19.3 NKBF 98 wurden die Posten Material, Personalkosten, Reisekosten und Abschreibungen auf vorhabenspezifische Anlagen aufgeführt. Abschreibungen auf sonstige genutzte Anlagen des FE-Bereichs und sonstige unmittelbare Vorhabenkosten fielen nicht an. Die Materialkosten wurden im Antrag auf 172.100 € geschätzt, betrug jedoch nur 28.357 €, da aufgrund der erfolgreichen Entwicklung eines Plasmaerzeugers mit hoher Breite auf einen aufwändigen Aufbau herkömmlicher Plasmaerzeuger verzichtet werden konnte. Die Materialkosten umfassten daher im Wesentlichen die Beschaffung der Bauteile für die neuen Plasmaerzeuger. Dieser positive Verlauf des Projektes führte auch zu geringeren Personalkosten. Diese wurden im Antrag auf 324.665 € geschätzt und beliefen sich tatsächlich auf 269.610 €.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Zum Erreichen der hier berichteten Ergebnisse war die geleistete Arbeit unserer Meinung nach unbedingt notwendig und auch absolut angemessen.

4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Durch den Einsatz der Plasmatechnik wird die Reinigungsleistung erhöht und ggf. störende Oxide oder Restkontamination verhindert bzw. vermindert. Daraus wird eine höhere Produktionssicherheit resultieren. Die Qualität der Zelle wird erhöht.

Durch die neuen Schichten, wird der Kontakt des Aktivmaterials zur Oberfläche und damit der Stromfluss und zusätzlich die Haftung des Aktivmaterials verbessert wird. Es können daher dickere Aktivmaterialschichten aufgebracht werden. Die Batterie kann dadurch kompakter gebaut werden und die Energiedichte erhöht sich

Wirtschaftliche Verwertungsmöglichkeiten bestehen aufgrund der unterschiedlichen Teilprojekte in vielfältiger Weise. Durch Beschleunigung bestehender Produktionsprozesse dürfte für den Kunden ein erheblicher Kostenvorteil entstehen.

Mit der Plasmaktivierung wird die Zeit der Elektolytbefüllung erhöht und könnte daher eine Produktionssteigerung von einigen Prozent, je nach Ergebnis der Aktivierung, möglich sein.

Wir gehen davon aus, dass wir die erste Batch-Anlage schon ca. 1 Jahr nach Beendigung des Projektes anbieten können.

5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Durchführung des Vorhabens sind Plasmatrete keine Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen bekannt geworden.

6. Veröffentlichungen des Ergebnisses

Patent-Anmeldungen

DE102017201559, Atmosphärendruckplasmaverfahren zur Herstellung von plasmapolymere Beschichtungen, Anmelder: Plasmatrete GmbH und Fraunhofer IFAM, Anmeldetag: 31.01.2017

DE102019120896, Verfahren zum Bereitstellen einer Elektrodenfolie zur Herstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators und Verfahren zur Herstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators, Anmeldetag 2.08.2019.