



Industrielle
Gemeinschaftsforschung

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 19492N

Thema

Flexible Lithium-Ionen-Zellen mit mikrostrukturierten Stromsammlern zur Steigerung der Flexibilität, Hafffestigkeit und volumetrischen Energiedichte

Berichtszeitraum

01.03.2017 – 29.02.2020

Forschungsvereinigung

Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie e.V.

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie (fem)

Forschungseinrichtung 2: Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH (ZBT)

Schwäbisch Gmünd, 28.09.2020

Herbert Kappl

Duisburg, 24.09.2020

Bernd Oberschachtsiek

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der Forschungseinrichtung(en)



Forschungsnetzwerk
Mittelstand

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

1 Einleitung und Zielsetzung

Grundlegend besteht eine Lithium-Ionen-Batterie aus einer negativen Anode, einer Kathode und einem mit Elektrolyt getränktem Separator (siehe Abbildung 1).

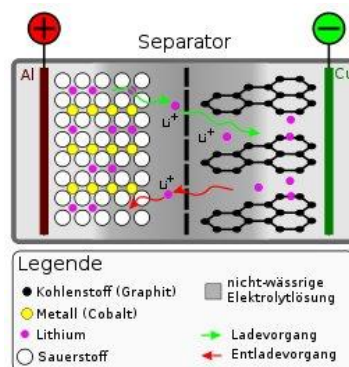
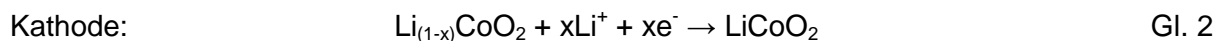
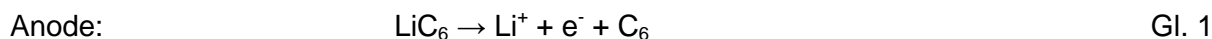


Abbildung 1: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie am Beispiel einer Graphit-Anode und einer LiCoO_2 -Kathode (Quelle: Wikipedia)

Während des Entladevorgangs werden an der Anode Lithium-Ionen Li^+ aus der Graphitstruktur ausgelagert und über den Elektrolyten zur Kathode transportiert. An der Kathode werden die Li^+ aufgenommen und in eine oxidische Wirtsmatrix eingelagert, wobei ein Übergangsmetallkation der Wirtsmatrix reduziert wird. Die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen die oben genannten Vorgänge für Graphit-Anoden und Lithiumcobaltoxid-Kathoden im Detail ($x \approx 0,5$):



Der für Lithium-Ionen permeable und für Elektronen undurchlässige Separator wird zur physikalischen Trennung der Elektroden eingesetzt.

Für die Kathode können unterschiedliche Übergangsmetalloxide oder -phosphate eingesetzt werden, z. B. Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4), Lithiumcobaltoxid (LiCoO_2) oder Lithiumnickelcobaltmanganoxide ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$). Als Anodenaktivmaterialien werden Graphit, Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) oder Kohlenstoff-Silicium-Kompositmaterialien verwendet. Durch Kombination der unterschiedlichen Aktivmaterialien für die Anode sowie die Kathode können die Eigenschaften der Lithium-Ionen-Zelle gesteuert werden. Ist beispielsweise eine besonders hohe Zyklenstabilität, Hochstromfähigkeit sowie Schnellladefähigkeit erwünscht, kann als Anodenmaterial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gewählt werden.

Die Abbildung 2 A zeigt die Langzeitstabilität einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode, gemessen gegen Lithiummetall. Die Halbzelle wurde innerhalb von weniger als 10 Minuten geladen und in 30 Minuten entladen. Nach 2.000 Zyklen wird ein Kapazitätserhalt von 96 % erreicht. Das bedeutet, dass diese Anode schnellladefähig und besonders zyklenstabil ist. Bei der Kombination einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode mit einer LiFePO_4 -Kathode, verpackt in einer Aluminiumverbundfolie (Pouch-Zelle), wird eine stabile Kapazität über 20.000 Zyklen erreicht (siehe Abbildung 2 B). Bei der

Annahme eines Lade-/Entladezyklus pro Tag, könnte diese Lithium-Ionen-Zelle über mehr als 50 Jahre benutzt werden.

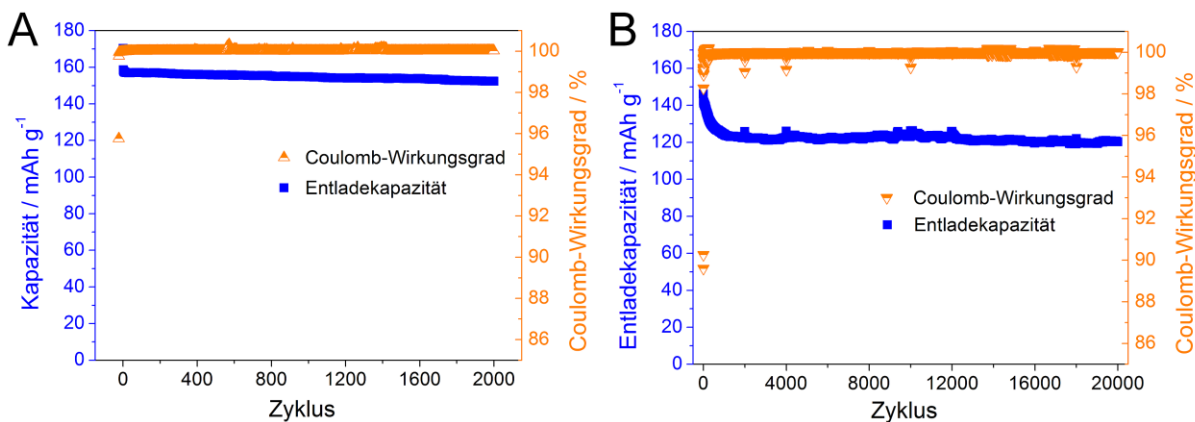


Abbildung 2: **A** Langzeitstabilität einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle (Fläche: 1,1 cm²) mit einer 8 C Lade- und einer 2 C-Entladerate (Ladezeit: 7,5 min, Entladezeit: 30 min); **B** Langzeitstabilität einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ -Vollpouchzelle (Fläche: 25 cm²) mit einer 2 C Lade und einer 4 C-Entladerate (Quelle: ZBT)

Eine Elektrode für eine klassische Lithium-Ionen-Batterie besteht allerdings nicht ausschließlich aus dem elektrochemisch aktiven Material, sondern beinhaltet in der Regel noch folgende Komponenten: Stromsammler, Binder und Leitfähigkeitsadditive. Die Struktur einer Lithium-Ionen-Batterie-Elektrode ist in Abbildung 3 schematisch gezeigt.



Abbildung 3: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie-Elektrode mit Aktivmaterial, Binder und Leitfähigkeitszusätzen (Quelle: ZBT)

Um die elektrochemisch aktiven Partikel elektrisch miteinander zu vernetzen, wird ein Leitfähigkeitsadditiv, z. B. Ruß oder Kohlenstoffnanoröhren, hinzugefügt. Somit kann ein schneller Elektronentransport über das gesamte Volumen der Elektrode realisiert werden, eine Voraussetzung für hohe Energie- und Leistungsdichten. Ein Binderpolymer dient zur mechanischen Verknüpfung der Partikel untereinander sowie zur Vernetzung von Beschichtung und Stromsammler. Neben der Sicherstellung des Elektronentransports hat der Stromsammler die Aufgabe, der Elektrode die notwendige mechanische Stabilität zu verleihen. Üblicherweise werden hierzu glatte Metallfolien (Aluminium oder Kupfer) eingesetzt.

Flexible Batterien müssen mechanischen Beanspruchungen (Rollen, Biegen, Falten, Dehnen, Strecken) Stand halten können^{[1],[2]}, wobei die für äußere mechanische Belastungen anfälligste Komponente einer flexiblen Batterie die Elektrode darstellt^[2]. Darüber hinaus müssen derartige Batterien schnellladefähig sein, um den Anforderungen an elektronische Geräte der nächsten Generation zu entsprechen^[3]. In Abbildung 2 wird gezeigt, dass schnellladefähige Lithium-Ionen-Batterien bereits realisiert werden können.

Dennoch erfüllt eine Lithium-Ionen-Batterie-Elektrode mit dem in Abbildung 3 gezeigten Aufbau nicht alle Anforderungen an Elektroden für flexible Batterien^{[1],[2]}. Fungieren glatte Metallfolien als Stromsammler, wird bereits nach wenigen Biegezyklen eine Ablösung der Beschichtung von der Folie beobachtet^{[4],[5]}, resultierend in dem Verlust des elektrischen Kontaktes zwischen der Beschichtung und dem Stromsammler^[1]. Dies wiederum führt zu einem Verlust bei der Kapazität und die Batterie ist nicht mehr funktionsfähig. Deshalb wurden neuartige Strukturierungskonzepte für flexible Lithium-Ionen-Batterien vorgeschlagen, um die speziellen Anforderungen für flexible Batterien zu erfüllen.

Anstelle von klassischen Elektroden (s. o.) wurde intensiv an freistehenden Elektroden geforscht^[1]. Wang et al. stellten eine **freistehende Elektrode** bestehend aus dem Kathodenmaterial LiFePO_4 und dem Polymer Polypyrrol her^[6]. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt in der hohen theoretischen Energiedichte, weil auf einen metallischen Stromsammler verzichtet werden kann. Ferner kann diese Elektrode gerollt, gebogen oder verdreht werden ohne eine Filmablösung oder eine Änderung der Eigenschaften zu beobachten. Nachteilig ist die geringe elektrische Leitfähigkeit, resultierend in einer langsamen Reaktionskinetik^[6]. Ein anderes Strukturierungskonzept stellen **freistehende Kohlenstoff-Aktivmaterial-Komposit-Elektroden** dar. Hierbei wird eine Dispersion, bestehend aus einem Kohlenstoffprecursor, einem Aktivmaterial und ggf. einem zusätzlichen Leitfähigkeitsadditiv, hergestellt, filtriert, der Filterkuchen anschließend getrocknet und als Elektrode verwendet^{[7]-[10]}. Mit dieser Methode können hochstromfähige, flexible Elektroden mit hohem Kapazitätserhalt über mehrere hundert Zyklen erreicht werden^{[8],[10]}. Der Nachteil dieser Präparationsmethoden liegt in der aufwändigen und kostenintensiven Herstellung des Aktivmaterials^[9] oder des Kohlenstoffmaterials^{[8],[10]}. Außerdem resultiert durch die offenporige Struktur der Elektrode eine geringe, volumetrische Energiedichte^[7]. Darüber hinaus können innovative **Kohlenstoffmaterialien** als **flexible Stromsammler** eingesetzt werden. Hu et al. stellten Elektroden mit 1 μm dicken Kohlenstofffilmen als Stromsammler her^[11]. Als Referenz diente flache Aluminiumfolie als Stromkollektor. Die Hochstromfähigkeit sowie die Zyklenstabilität der Elektrode mit Aluminiumfolie als Stromsammler sind allerdings höher als bei der Elektrode mit dem Kohlenstoff-Stromsammler. Dieses Resultat wird mit der höheren elektrischen Leitfähigkeit des Aluminiums im Vergleich zu der des Kohlenstoffstromsammlers begründet. Ein weiterer Nachteil liegt in dem energieaufwändigen CVD-Prozess (*chemical vapour deposition*) zur Herstellung des Kohlenstoffstromsammlers. Li et al. synthetisierten eine besonders hochstromfähige, flexible Lithium-Ionen-Batterie mit einer LiFePO_4 -Kathode und einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode^[12]. Als Stromsammler dient ein 100 μm dicker **Graphenschäum** mit hoher Porosität. Nachteilig sind die hohen Kosten für die Herstellung des Stromsammlers sowie die geringe volumetrische Energiedichte der Elektroden^[12]. Lee et al. beschreiben die Verwendung von **vernickelten Textilfasern** als Stromsammler für eine flexible $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiFePO_4 -Vollzelle^[4]. Der Kapazitätserhalt unter mechanischer Belastung ist mit dem Kapazitätserhalt ohne mechanische Beanspruchung zwar vergleichbar, allerdings sinkt die Kapazität bei einer Strombelastung von 2 C (Entladezeit = 30 Minuten) um mehr 50 % ab. Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass Elektroden mit hoher Flexibilität ohne metallischen Stromsammler hergestellt werden können. Allerdings weisen diese Elektroden entweder eine geringe volumetrische Energiedichte, schlechtere elektrochemische Charakteristika als ihre Analoga mit einem metallischen Stromsammler, eine geringe Hochstromfähigkeit oder sehr hohe Produktionskosten auf. Darüber hinaus wird die Schnellladefähigkeit von flexiblen Lithium-Ionen-Batterien meistens nicht untersucht.

Um eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Elektrode zu gewährleisten und um günstige Produktionsverfahren einzusetzen, können **strukturierte Metallfolien** als Stromsammler für **flexible Lithium-Ionen-Batterien** eingesetzt werden. Allerdings befassten sich bisher nur wenige Forscher mit diesem Forschungsfeld. Lescoeur et al. strukturierten eine Aluminiumfolie in einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt^[13]. Durch elektrochemisches Ätzen wurden auf der Aluminiumoberfläche Nanonadeln abgeschieden. Somit konnte die Hochstromfähigkeit einer LiFePO₄-Kathode im Vergleich zu der Nutzung einer glatten Aluminiumfolie signifikant erhöht werden. Allerdings wurde die Elektrode nicht auf ihre Flexibilität hin untersucht. Choi et al. bearbeiteten Kupferfolie mittels Photolithographie und nasschemischem Ätzen und erhielten eine Furchenstruktur^[5]. Im Vergleich zur Verwendung einer unstrukturierten Kupferfolie wird nach mehrmaligem Biegen der Elektrode die Haftfestigkeit der Kupfer(II)oxid-Aktivpartikel auf dem Stromsammler signifikant verbessert. Allerdings ist diese Elektrode mit CuO als Aktivmaterial aufgrund limitierter elektrochemischer Kenndaten (geringe Hochstromfähigkeit, hohe Potentialhysterese, hohe irreversible Kapazität im ersten Zyklus) nicht für Lithium-Ionen-Batterien geeignet^[5]. Park et al. arbeiteten eine Honigwabenstruktur in Aluminium- und Kupferfolie über einen Ionen-Ätzprozess mit Chlorgas ein^[3]. Auf Basis der strukturierten Stromsammler wurden Elektroden hergestellt und elektrochemisch getestet. Die Vollzelle kann zwar schnell geladen werden (innerhalb von 5 Minuten), allerdings nimmt die Kapazität um ca. 50 % nach 600 Zyklen ab. Außerdem wurde die Zyklenstabilität unter mechanischer Beanspruchung untersucht. Nach 200 Zyklen wird eine um 23 % geringere Kapazität als bei der Referenzprobe (Zyklisierung ohne mechanische Belastung) festgestellt^[3]. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Elektrodenpräparationsprozesse auf das elektrochemische Verhalten von LiFePO₄-Kathoden für flexible Lithium-Ionen-Batterien untersucht^[14]. Siebgedruckte Elektroden zeigen zwar eine höhere Zyklenstabilität, aber eine geringere Hochstromfähigkeit als die per Rakelprozess hergestellten Proben auf. Die Ursache für dieses Verhalten konnte nicht eindeutig aufgeklärt werden. Außerdem wurde in dieser Arbeit ein teurer, elektrisch leitfähiger Binder verwendet, dennoch wird nur eine geringe Hochstromfähigkeit beobachtet^[14].

Zur kostengünstigen **Mikrostrukturierung von Aluminium und Kupfer** stehen verschiedene **etablierte Verfahren** der Metallbearbeitung zur Verfügung. Der Einsatz der unterschiedlichen Strukturierungstechniken erlaubt die Herstellung verschiedenster Mikrostrukturen, um so gezielt auf entsprechende Anforderungen eingehen zu können. Grundsätzlich unterscheidet man bei der Strukturierung zwischen direkten und indirekten Verfahren. Bei den direkten Verfahren wird die Information zur Mikrostruktur über ein Übertragungsmedium (z. B. Elektronen beim elektrochemischen Ätzen) auf das Substrat appliziert^[15]. Bei den indirekten Verfahren erfolgt die Strukturierung, indem die Negativkontur eines Werkzeugs auf das Substrat übertragen wird. Ein einfaches Verfahren bietet hierbei das Prägen. Hierbei wird unter Druck die Negativkontur eines Prägestempels auf das Substrat übertragen. Es ist mit dem Verfahren möglich, Strukturen im µm-Bereich zu applizieren. Joo et al. zeigten anhand des **isostatischen Pressens**, dass es mit einem mechanischen Verfahren möglich ist, Kupferfolien mit einer Dicke von 1 µm zu strukturieren^[16]. Die erhaltene Mikrostruktur hängt von der Qualität des Prägestempels ab. Das entsprechende Werkzeug kann kostengünstig durch Mikrofräsen, mit einer Genauigkeit bis in den µm-Bereich, oder aber durch **Galvanoformung** hergestellt werden. Entscheidend bei der Auswahl des Herstellprozesses sind hierbei vor allem Kriterien wie Länge, Höhe, Aspekt Verhältnis, Toleranzen sowie Oberflächengüte und Kosten^[17]. Gau et al. strukturierten 50-70 µm dicke Aluminiumfolien mittels **Prägeverfahren**^[18]. Bipolarplatten für Brennstoffzellen wurden von Koç et al.

mittels Stempelprägung und **Hydroforming** strukturiert. Sie verglichen beide Verfahren in Bezug auf Qualität der erhaltenen Strukturen sowie Produktionskosten^[19]. Sie stellten fest, dass sich durch Hydroforming Oberflächen mit einer reduzierten Rauheit erzielen lassen, wobei die Produktionsrate bei der Prägung deutlich höher liegt. **Das chemische Nassätzen** von Aluminium bzw. Kupfer bietet eine weitere Möglichkeit zur kostengünstigen Oberflächenstrukturierung. Das Ätzen erfolgt hierbei fast immer isotrop, d. h. in alle Richtungen, wodurch ein Unterwandern der Ätzmaske nicht verhindert werden kann. Eine Ausnahme stellt hierbei das Ätzen einkristalliner Materialien dar. In Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung lassen sich hierbei auch anisotrope Strukturen realisieren^{[20],[21]}. Es ist sowohl das Ätzen mit Maskentechnik zur Übertragung einer Mikrostruktur als auch ohne Maske zur Erhöhung der Oberflächenrauheit möglich. In der Leiterplattenherstellung werden aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials vor allem Peroxodisulfate, z. B. Natriumperoxodisulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), zur Kupferbearbeitung verwendet^[22]. Des Weiteren können zum Ätzen von Kupfer Lösungen aus HCl und CH_3COOH verwendet werden^[23]. Aufgrund des geringeren Oxidationspotentials resultieren jedoch deutlich längere Ätzzeiten. Cakir et al untersuchten den Einfluss von Ätzlösungen, bestehend aus FeCl_3 oder CuCl_2 , auf die Tiefe des Ätzangriffs sowie die erhaltene Oberflächenrauheit des Kupfers^[24]. Die Verwendung von FeCl_3 führte hierbei zu einer höheren Oberflächenrauheit und Ätzrate. Eine weitere Möglichkeit zur chemischen Bearbeitung von Kupfer liegt in der Verwendung von Ätzlösungen bestehend aus NH_4OH , HNO_3 oder H_2O_2 ^[25]. Pan et al. strukturierten Kupfer gleichmäßig ohne Maskenunterstützung mit 50-70 μm breiten sphärischen Vertiefungen in einem einstufigen ultraschallunterstützten Prozess mit Hilfe des oberflächenaktiven Stoffes Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in HNO_3 ^[26]. Ou et al. bearbeiteten die so erhaltene Oberflächenstruktur in einem zweiten oxidativen Verfahrensschritt mit einer Lösung aus Ammoniumperoxodisulfat und Natronlauge^[27]. Sie erhielten in den Vertiefungen somit zusätzlich Stäbchen im Nanometerbereich. Die oberflächenaktive Substanz CTAB wurde von Li et al. ebenfalls zur Mikrostrukturierung von Kupfer genutzt^[28]. Wasserstoffgasblasen, die im Zuge der Kupferabscheidung entstanden, wurden mit Hilfe von CTAB als dynamisches Templat verwendet. Die Porengröße und deren Stärke können hierbei durch Anpassung der Elektrolytzusammensetzung, der Stromdichte sowie der Konzentration an CTAB gezielt eingestellt werden^[28]. Kim et al. nutzen ebenfalls Wasserstoffgasblasen als Templat um poröse Kupfernetzwerke herzustellen^[29]. Hierfür werden unterschiedlich zusammengesetzte Bäder bestehend aus CuSO_4 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, HCl, Polyethylenglycol (PEG) und 3-Mercapto-1-propan-sulfonsäure (MPSA) eingesetzt. Nasschemisch kann Aluminium sowohl alkalisch als auch in saurer Lösung behandelt werden^[30]. Häufig werden Lösungen aus HNO_3 , H_3PO_4 und CH_3COOH verwendet^[31]. Durch die H_3PO_4 startet der eigentliche Ätzprozess, weil somit die natürliche Passivschicht aufgelöst wird. Somit lässt sich gezielt der Startzeitpunkt des Ätzprozesses festlegen. Für die Oxidation des Aluminiums sorgt anschließend die HNO_3 . Die CH_3COOH besitzt eine Pufferfunktion. Die Ätzrate wird hierbei durch das Verhältnis von H_3PO_4 zu HNO_3 und die Temperatur bestimmt. Cakir bearbeitete außerdem Aluminium durch chemisches Ätzen mit FeCl_3 ^[32]. Eine weitere Möglichkeit zur Oberflächenstrukturierung von Aluminium und Kupfer bietet das **elektrochemische Ätzen**. Durch das Verwenden einer Maskentechnik können Strukturen mit einer Präzision im μm -Bereich ohne mechanische sowie thermische Belastung des Substrats hergestellt werden. Hierbei erfolgt durch Anlegen einer Spannung zwischen dem Substrat und einer Kathode ein Materialabtrag. Zum Ladungstransport zwischen den Elektroden dient ein Elektrolyt. Im Falle des Kupfers kann dieser aus unterschiedlichen Salzlösungen^{[33],[34]} sowie unterschiedlichen Säuren wie H_3PO_4 ^[35], HCl ^[36] oder H_2SO_4 ^[37] bestehen. Des Weiteren können

organische Additive zugesetzt werden^[37]. Statt der Verwendung von Gleichstrom zum Metallabtrag ist auch der Einsatz von Strompulsen möglich^[38]. Während der Pulspause kann der Elektrodenpalt mit frischem Elektrolyten gefüllt sowie entstandene Wärme und Gasblasen abgeführt werden. Neben der deutlich höheren Anzahl der beeinflussbaren Prozessparameter bei der Verwendung von Strompulsen kann dadurch die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit im Prozess deutlich verringert werden. Im Falle des Aluminiums kann der Elektrolyt zum elektrochemischen Ätzen aus unterschiedlichen Laugen^{[39]–[41]} sowie verschiedenen Säuren bestehen^{[42]–[44]}. Eine weitere Alternative mikrostrukturierte Kupferfolien herzustellen, bietet die **Galvanoformung**. Neben einer genauen Replikation einer Matrizenoberfläche ist auch ein Einstellen der Foliendicke durch schichtweises Abscheiden und anschließendes Abtrennen der zwei Komponenten, sowie ein gezieltes Strukturieren der Oberfläche möglich. Luce et al. entwickelten eine elektrochemische Zelle, um Kupferfolien im μm -Bereich auf galvanischem Wege herzustellen^[45]. Im ersten Schritt werden glatte Kupferoberflächen abgeschieden. Danach wird die Oberfläche durch Anlegen einer Pulsstromdichte, oberhalb der Grenzstromdichte, strukturiert. Valvo et al. verwendeten die Poren von anodisch oxidiertem Aluminium für die Abscheidung von Kupfer- und Aluminium-Nanostäbchen für Stromsammler^[46]. Üblicherweise besitzen die Poren von in H_2SO_4 hergestelltem anodisiertem Aluminium einen Durchmesser von etwa 20 nm und kommen auch durch Verwendung von H_3PO_4 als Porenweiter während der Herstellung nur in den Bereich von etwa 120 nm. Für Strukturierungen im μm -Bereich können Template aus anodisiertem Aluminium deshalb nicht verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit der elektrochemischen Oberflächenmodifikation bietet das **Abscheiden dendritischer Kupferstrukturen**^{[47],[48]}. Die Abscheidung mit gepulstem Strom bietet hierbei viele Einstellparameter, um auf die Morphologie der Kupferniederschläge Einfluss zu nehmen^{[49],[50]}. Hierbei spielt vor allem die verwendete Stromdichte eine entscheidende Rolle. Bei einer Stromdichte unterhalb der Grenzstromdichten wird ein körniger Niederschlag erhalten. Oberhalb der Grenzstromdichte wird ein dendritischer Niederschlag gebildet^[49]. Die in dem Kapitel vorgestellten Verfahren zeigen, dass eine Strukturierung von Aluminium und Kupfer im μm -Bereich möglich ist, jedoch bisher noch nicht für die Optimierung von Stromsammlern für Lithium-Ionen-Batterien verwendet wurde.

Ziel dieses Vorhabens war die Entwicklung flexibler, schnellladefähiger Lithium-Ionen-Zellen mit hoher Energie- und Leistungsdichte auf Basis mikrostrukturierter metallischer Stromsammler und angepasster Beschichtungen, wobei die Elektrode durch eine hohe Flexibilität, eine gute Haftfestigkeit und eine hohe elektrische Leitfähigkeit charakterisiert sein soll. Nachfolgend werden die innovativen Forschungsansätze bzw. deren Kombination dargestellt und erläutert:

- Gezielte Mikrostrukturierung von Aluminium- sowie Kupferfolie als Stromsammler für flexible Lithium-Ionen-Batterien unter Anwendung kostengünstiger und leicht skalierbarer Prozesse,
- Anwendung kostengünstiger und skalierbarer Verfahren (Rakeln, Sprühen, Siebdruck) zur Herstellung von Elektroden auf Basis mikrostrukturierter Stromsammler für flexible Lithium-Ionen-Batterien,
- Erhöhung der Flexibilität sowie der Haftfestigkeit zwischen dem Stromsammler und der Beschichtung durch die Strukturierung der Metallfolien und die damit vergrößerte Oberfläche, insbesondere beim Zyklieren unter mechanischer Belastung,

- Verbesserung der Hochstromfähigkeit, Schnellladefähigkeit sowie der Zyklenstabilität unter mechanischer Beanspruchung durch die gezielte Generierung von metallischen Leitfähigkeitspfaden, die in die Beschichtung hineinragen,
- Erhöhung der volumetrischen Energiedichte im Vergleich zu flexiblen Batterien gemäß dem Stand der Wissenschaft und Technik durch die Verwendung von strukturierten Metallfolien statt offenporiger Kohlenstoffmatrizen als Stromsammler.

Die Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau der in diesem Projekt zu entwickelnden Elektrodenarchitektur im Vergleich zur Struktur einer klassischen Lithium-Ionen-Batterie. Durch die enge Verzahnung der Beschichtung mit dem Stromsammler kann die Haftung zwischen diesen beiden Schichten verbessert und somit die Flexibilität der Elektrode gewährleistet werden. Außerdem können durch die metallischen Leitfähigkeitspfade die Diffusionswege für die Elektrolyten verkürzt und somit der Kontaktwiderstand reduziert werden. Somit können hochstromfähige Elektroden mit einer hohen Energie- und Leistungsdichte mit Schnellladefähigkeit realisiert werden. Durch die μm -dicken metallischen Leitfähigkeitspfade soll außerdem die Struktur unter mechanischer Belastung erhalten bleiben und somit eine außerordentliche Langzeitstabilität aufweisen.

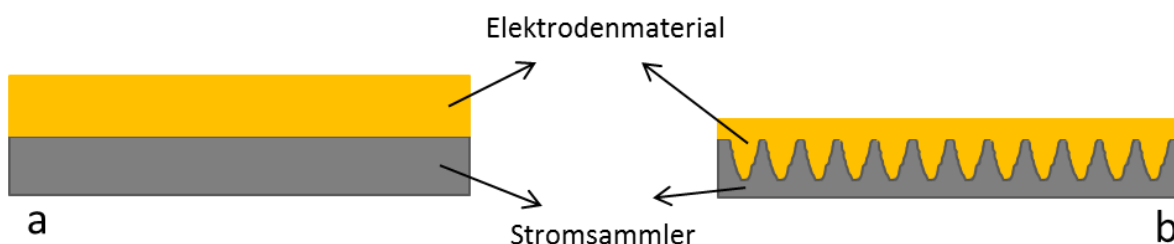


Abbildung 4: a Schematischer Aufbau einer klassischen Lithium-Ionen-Batterie-Elektrode; b Lösungsvorschlag für die Entwicklung einer flexiblen Lithium-Ionen-Batterie-Elektrode auf Basis strukturierter Metallfolien

Im Vergleich zu den offenporigen und oftmals voluminösen Stromsammlern auf Basis von Kohlenstoffmaterialien, z. B. Kohlenstoff-Nanoröhren-Matten oder Graphenschäume, sind die strukturierten Metallfolien weitaus kompakter. Somit kann eine höhere, volumetrische Energiedichte realisiert werden. Darüber hinaus sind die gewählten Metalle, Aluminium oder Kupfer, in dem Potentialbereich der Aktivmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien elektrochemisch inaktiv^{[51],[52]}, sodass keine Nebenreaktionen erwartet werden.

In diesem Projekt sollte die Mikrostrukturierung der Stromsammler mit Hilfe kostengünstiger und etablierter Verfahren der Metallbearbeitung wie z. B. Heißprägeverfahren, Galvanoformung und chemisches oder elektrochemisches Mikroätzen erfolgen. Mit Hilfe dieser Prozesse sollten gezielt strukturierte Aluminium- und Kupferfolien mit einem Strukturdurchmesser von 20-60 μm und -tiefen von 10-20 μm erreicht werden. Da die aufgebrachte Struktur und deren Richtungsabhängigkeit unter mechanischer Deformation eine wichtige Rolle für die Haftfestigkeit zwischen der Beschichtung und dem Stromsammler spielt, sollten verschiedene Strukturmuster untersucht werden. Dabei sollten unterschiedliche Strukturierungsverfahren im Hinblick auf

Haftfestigkeit, Flexibilität, Leistungs- und Energiedichte sowie Langzeitstabilität der Batterie und hinsichtlich Aufwands und Kosten verglichen werden.

Die Elektrodenherstellung sollte unter der Anwendung unterschiedlicher, etablierter und skalierbarer Verfahren (Rakeln, Sprühen, Siebdruck) erfolgen. Hierbei sollte der Einfluss des Verfahrens auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehung der Elektroden eingehend untersucht werden. Die Überprüfung der mechanischen Belastbarkeit sollte sowohl ex-situ als auch in-situ in entsprechenden Pouch-Zellen erfolgen, die auch der elektrochemischen Charakterisierung dieser Elektroden dienen sollten.

2 Bewertung der erzielten Ergebnisse

2.1 AP 1 Erarbeitung von Zielgrößen für die Stromsammler hinsichtlich Material und Abmessungen, Aufbau Prüfapparatur für die Flex-Prüfung (FEM, ZBT)

Zu Beginn des Vorhabens sollten von den Projektpartnern Abmessungen, Material und Zusammensetzung von Stromsammlern und Aktivmaterial festgelegt werden. Ferner sollten Zielgrößen für die Abmessungen der Mikrostrukturierung für eine optimale Flexibilität sowie Haftung des Aktivmaterials bestimmt werden.

Die beiden Forschungseinrichtungen haben sich für die Materialien Aluminium für die Kathode sowie Kupfer für die Anode als Stromsammlermaterial entschieden. Für Pouch-Zellen diente ferner Nickel als Tab für die jeweiligen Stromsammler, wobei die Tabs aus der Zelle herausgeführt werden. Nickel wurde mit den Aluminium- bzw. Kupferstromabnehmern per Ultraschallschweißverfahren verbunden. Im weiteren Projektverlauf stellte sich jedoch heraus, dass an Nickel (Kathode) Korrosionsreaktionen mit dem Elektrolyten stattfinden, sodass an der Kathode Nickel durch Aluminium ersetzt wurde. Ferner wurden aufgrund der Morphologie und Partikelgröße der Aktivmaterialien Strukturierungsformen und -tiefen definiert.

Als kleinste geometrische Einheit wurden Stromsammler mit einer Fläche von 25 cm² definiert. Im weiteren Verlauf wurde allerdings festgestellt, dass sich Stromabnehmer mit einer Fläche von 25 cm² mit den verwendeten Beschichtungstechniken nicht homogen beschichten lassen. Aufgrund dessen wurde später eine Mindestgröße von ca. 170 cm² festgelegt.

Aufgrund der zu erreichenden Projektziele wurde als Kathodenmaterial Lithiumnickelcobaltmanganoxid der formalen Zusammensetzung $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM 523) ausgewählt. Das am ZBT ausgiebig untersuchte Kathodenaktivmaterial LiFePO_4 wurde aufgrund der geringeren Energiedichte im Vergleich zu NCM 523 nicht verwendet. Als Anodenmaterial diente Graphit. In Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss (PA) wurde das leistungsfähige sowie schnellladefähige Anodenaktivmaterial Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nicht ausgewählt, da dieses Material mit ca. 255 mWh·g⁻¹ im Vergleich zu Graphit (ca. 1000 mWh·g⁻¹) eine zu geringe Energiedichte aufweist.

Außerdem wurde in Zusammenarbeit mit dem PA fixiert, dass das Siebdruckverfahren zur Beschichtung der jeweiligen Stromabnehmer nicht eingesetzt werden soll. Neben dem Rakelverfahren wurden die jeweiligen Stromabnehmer mittels Sprühen per Airbrush-Pistole beschichtet.

Außerdem wurde eine Apparatur zum Knicken von Pouch-Zellen konzipiert, aufgebaut und auf deren Funktionalität überprüft.

Die Zielstellung des AP 1 wurde erreicht.

2.2 AP 2 Methodenentwicklung Oberflächenstrukturierung (FEM)

2.2.1 AP 2a Chemisches Ätzen und elektrolytisches Ätzen von Cu- und Al-Folien, anschließende dendritische Aufrauung mittels Pulse-Plating

Im Rahmen des Arbeitspakets 2a wurde die Möglichkeit der Folienstrukturierung durch chemisches und elektrochemisches Ätzen untersucht. Dazu wurden verschiedene Ätzlösungen mit und ohne Additiv verwendet. Außerdem wurden Ätzversuche mit und ohne Maskierung der Proben durchgeführt. Im weiteren Verlauf wurden auch Versuche zur nachträglichen Aufrauung der geätzten Proben durch elektrochemische Abscheidung dendritischer Strukturen vorgenommen.

Die Aufrauung von Folien durch chemisches und elektrochemisches Ätzen war prinzipiell umsetzbar. Allerdings ließen sich dabei nur vergleichsweise schwache Strukturierungen erzeugen (siehe auch 3.8).

Das Ätzen mit Maskentechnik ermöglichte zwar die Erzeugung größerer Strukturen, jedoch ist das Verfahren aufgrund der erforderlichen zusätzlichen Arbeitsschritte (Auftragen der Maske aus wasserfester Tinte, Entfernen der Maske nach dem Ätzen in Lösemittel) nicht als wirtschaftlich anzusehen. Die Anwendung mechanischer Masken erschien zu aufwändig und zu wenig exakt um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Die Abscheidung dendritischer Strukturen ließ sich im Labor ebenfalls realisieren, jedoch war die Haftung der erzeugten Dendriten so schlecht, dass dieser Ansatz nach einigen vergeblichen Optimierungsversuchen nicht weiterverfolgt wurde.

Die Zielstellung des AP 2a wurde teilweise erreicht

2.2.2 AP 2b Galvanische Verstärkung eines Gewebe-Templats aus Al mit Cu (FEM)

Die Arbeiten in AP 2b dienten dazu festzustellen, ob die Möglichkeit besteht, strukturierte Folien durch elektrochemische Metallabscheidung auf Gewebe-Templaten zu erzeugen. Die dabei durchgeführten Arbeiten sind in Abschnitt 3.4 ausgiebig beschrieben.

Leider erwies sich dieser Ansatz als nicht zielführend, da es nicht möglich war, die verwendeten Streckmetall-Templates nach der galvanischen Abscheidung wieder zu entfernen. Im Wesentlichen wurden die Templates von einer Cu-Schicht beidseitig umhüllt. Es konnten auf diesem Wege keine Cu-Folien mit entsprechender Struktur erzeugt werden. Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden daher noch Versuche zur Abscheidung von Cu-Folien auf mechanisch vorstrukturierten Al-Folien vorgenommen, was gleichzeitig einen Übergang zu AP 2c bildet. Hier war nach einigen Optimierungsschritten die Erzeugung von strukturierten Cu-Folien bis zur Größe von ca. 6 x 6 cm² möglich. Allerdings musste das Al-Templat nach Abscheidung der Cu-Schicht zerstörend entfernt werden und war somit nur einmal verwendbar.

Im Laufe des Projekts stellte sich leider auch heraus, dass für eine erfolgreiche Beschichtung der Folien mit Aktivmaterial durch Rakeltechnik im ZBT die ursprünglich vorgesehene Foliengröße von 5 x 5 cm² bei weitem nicht ausreicht. Da die Erzeugung von Cu-Folien aus technischen Gründen im Labormaßstab auf eine Größe von maximal 8 x 6 cm² beschränkt war, konnten die hier erzeugten Cu-Folien leider nicht für weitere Versuche in Pouch-Zellen weiterverwendet werden. Gleiches gilt auch für die in AP 2c erzeugten Cu-Folien.

Die Zielstellung des AP 2b wurde nicht erreicht.

2.2.3 AP 2c Galvanoformung von Cu-Folien durch Abscheidung auf vorstrukturierten Ni-Substraten (FEM)

In AP2c war vorgesehen, Strukturnickelschichten, die aus phosphorsäurehaltigen Watts-Elektrolyten abgeschieden werden, als Templat für die Galvanoformung von Cu-Folien einzusetzen. Dabei war geplant, dass die Struktur der Ni-Schichten als Negativ auf die Cu-Folien übertragen werden.

Im Laufe des Projekts wurden diese ursprünglich vorgesehenen Strukturnickelschichten durch andere, mechanisch strukturierte Template ersetzt.

Die wesentlichsten Gründe für diesen Austausch waren:

Aufgrund der Größe der Strukturen der geplanten Strukturnickelschichten war unklar, ob eine Verzahnung bzw. Kontaktflächenvergrößerung zwischen strukturierter Oberfläche und Aktivmaterial überhaupt gegeben sein kann.

Die Strukturierung von beispielsweise Edelstahlblechen durch Sandstrahlen führt zu vergleichbaren Oberflächenstrukturen und ist in der Praxis wesentlich einfacher umsetzbar. Vorstrukturierte Edelstahlbleche eignen sich genauso gut, wenn nicht sogar besser als Templat für eine nachfolgende Cu-Folienabscheidung, wie die ursprünglich vorgesehenen Ni-Schichten.

Durch die mechanische Strukturierung der Template hat man wesentlich mehr Freiheitsgrade bei der Erzeugung verschiedener Strukturen.

Auch trotz des Ersetzens der ursprünglich vorgesehenen Strukturnickel-Template wurden strukturierte Ni-Schichten als Templat eingesetzt. Lediglich die Art der Erzeugung der Strukturen wurde im Vergleich zum Antrag geändert.

Der Austausch der Strukturierungsmethode bzw. des Templatmaterials erwies sich dahingehend als zielführend, da somit eine breitere Anzahl verschiedener Oberflächenstrukturen an galvanogeformten Cu-Folien erzeugt werden konnte, als ursprünglich erwartet worden war.

Einschränkender Faktor war hier, ähnlich wie bei den weiter oben genannten Strukturierungsansätzen der Fakt, dass unter den gegebenen Laborbedingungen lediglich Folien mit einer maximalen Größe von 8 x 6 cm² hergestellt werden konnten, die, wie sich im Laufe des Projekts herausstellte, leider zu klein waren, um im ZBT für weitere Versuche beschichtet werden zu können.

Die Zielstellung des AP 2c wurde wegen der Größenbeschränkung nur teilweise erreicht.

2.2.4 AP 2d Mechanische Strukturierung durch Heißprägen von Al- und Cu-Folien (FEM, ZBT)

Im Rahmen des Arbeitspakets AP 2d war vorgesehen, mit Hilfe einer Heißpresse unter Verwendung verschiedener Edelstahlgewebe als Prägestempel Cu und Al-Folien zu strukturieren. Die maximale Prägekraft der Heißpresse betrug dabei 400 kN. Nach ersten Versuchen stellte sich jedoch rasch heraus, dass die maximale Prägekraft nicht ausreicht, um auf Folien einer Mindestgröße von 5 x 5 cm² eine nennenswerte Struktur aufzubringen. Daher wurde auf alternative Verfahren zur mechanischen Strukturierung ausgewichen. Zum einen wurden Versuche der Strukturierung mittels Strahlen und zum anderen mittels Walzen durchgeführt.

Insbesondere die Methode des Walzens unter Einsatz von Edelstahlgewebe als Prägestempel erwies sich, wenn auch erst nach zahlreichen Optimierungsschritten, als einfaches und ziel führendes Verfahren zur Strukturierung auch größerer Folienabschnitte. Es wurden im Rahmen des Projekts Folien bis zu einer Gesamtgröße von ca. 30 x 11 cm² erfolgreich durch Walzen strukturiert und im ZBT in Pouch-Zellen eingebaut.

Die Zielstellung des AP2d wurde erreicht.

2.2.5 Strukturierung mittels Laser (PA, fem)

Im Rahmen des Projekts wurde vom PA-Mitglied EppsteinFoil angeboten, Folien mittels Laser zu strukturieren. Dieses Angebot wurde von den Forschungseinrichtungen dankbar angenommen, auch wenn dieser Punkt nicht im Antrag aufgeführt war. Die von der Fa. EppsteinFoil strukturierten Folien wurden im fem ausgiebig bezüglich der erzeugten Strukturiefen bzw. Strukturverteilung charakterisiert. Der dafür erforderliche Zeitaufwand wurde dem für die Arbeitspakete 9 und 10 zugeordneten Zeitaufwand entnommen.

Die Bearbeitung von Folien mittels Laser erwies sich nach einigen Optimierungsschritten als gut geeignete Methode, insbesondere Cu-Folien mit Strukturen bei hinreichend homogener Strukturiefenverteilung zu versehen. Es konnten dabei Folien mit ausreichender Größe zur erfolgreichen Charakterisierung und Weiterbearbeitung im ZBT erzeugt werden.

Die Zielstellung dieses ergänzend aufgenommenen Arbeitspakets wurde erreicht.

2.3 AP 3 Charakterisierung und Optimierung der mikrostrukturierten Folien hinsichtlich Erreichens der Zielgrößen aus AP 1 (FEM)

Die Charakterisierung der im Rahmen des Projekts strukturierten Folien erfolgte im Wesentlichen durch verschiedene mikroskopische Verfahren. Angewendet wurden insbesondere Digitalmikroskopie, Konfokalmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie. Mittels Digitalmikroskopie konnten tiefenscharfe Bilder der erzeugten Strukturen auch bei höheren Vergrößerungen unter Erhalt der Farbinformation erstellt werden. Die Rasterelektronenmikroskopie diente ebenfalls der tiefenscharfen Darstellung der erzeugten Strukturen. Außerdem erfolgte mit diesem Verfahren die Bewertung der im ZBT mit Aktivmaterial beschichteten Stromabnehmerfolien. Durch Verwendung eines Detektors zur Bildgebung mittels Rückstreuielektronen ist auch eine

Unterscheidung von Bereichen unterschiedlicher mittlerer Ordnungszahl durch Bewertung der Helligkeit einzelner Bildabschnitte möglich.

Mittels Konfokalmikroskopie konnten topografische Aufnahmen der strukturierten Oberflächen erstellt werden. Diese wurden unter Verwendung einer speziellen Auswertungssoftware (Mountains Map) quantitativ ausgewertet. Es wurden sowohl die Strukturtiefe als auch die Homogenität der Strukturen ermittelt. Ebenso wurde die Vergrößerung der Oberfläche durch die erfolgten Strukturierungen bewertet.

Die angewendeten Verfahren zur Charakterisierung erwiesen sich im Verlaufe des Projekts als überaus geeignet für die Bewertung der erzeugten Strukturen.

Die Zielstellung des AP 3 wurde erreicht.

2.4 AP4 Pastenentwicklung für unterschiedliche Auftragsverfahren (ZBT)

Die Herstellung von NCM-Kathoden sowie von Graphit-Anoden in Abhängigkeit des Binders unter Verwendung unterschiedlicher Auftragsverfahren und deren elektrochemischer Charakterisierung war Hauptaufgabe in diesem AP. Als Stromabnehmer dienten hier ausschließlich glatte Metallfolien.

Für die Anode wurden zwei unterschiedliche Bindersysteme ausgewählt:

- a) Polyacrylsäure (PAA) / Schichtsilikat (Rheologie-Additiv), gelöst in einer Mischung aus Wasser und Ethanol
- b) PAA / Schichtsilikat / Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC) gelöst in einer Mischung aus Wasser und Ethanol

Durch partielle Substitution der PAA durch Na-CMC (b) wurden optisch weitaus homogenere Schichten beobachtet, sodass für den weiteren Projektverlauf mit dem Bindersystem (b) weitergearbeitet wurde. Für dieses Bindersystem wurde der Binderanteil sowie der Lösungsmittelgehalt variiert, sodass das Sprüh- und das Rakelverfahren genutzt werden konnten. Entsprechende Proben wurden in Halbzellen elektrochemisch charakterisiert. Hierbei zeigten gesprühte Anoden einen etwas höheren Coulomb-Wirkungsgrad im Vergleich zu gerakelten Elektroden auf, wobei kein signifikanter Strukturunterschied erkennbar ist. In Abhängigkeit des Binderanteils wurde kein Einfluss auf die erzielbare Kapazität festgestellt.

Für die Kathode diente zunächst NCM 523 als Aktivmaterial, welches aus Fernost bezogen wurde. Mit diesem Aktivmaterial wurden Elektroden mit dem Standardpolymer Polyvinylpyrrolidon (PVDF), gelöst in dem toxischen Lösungsmittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte in Knopfzellen unter Variation des Verdichtungsgrades und der Abschalt-Lade-Spannung. Aufgrund ungenügender Hochstromfähigkeit und Zyklenfestigkeit wurde ein alternatives NCM 523 über das PA-Mitglied BASF bezogen. Durch den Wechsel des Aktivmaterials wurde eine bessere Hochstromfähigkeit sowie Langzeitstabilität realisiert. Alle weiteren Arbeiten erfolgten mit dem NCM 523 von der BASF.

Aufgrund der Toxizität des NMP wurden neben PVDF in Wasser lösliche Polymere als Binder eingesetzt. Folgende Bindersysteme kamen zum Einsatz:

- a) PAA
- b) Na-CMC / PAA
- c) Na-CMC / Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Die Elektroden mit den oben genannten, in Wasser löslichen Bindern zeigten jedoch eine weit- aus geringere Hochstromfähigkeit sowie Langzeitstabilität als die mit PVDF hergestellten Elektroden. In Abstimmung mit dem PA wurde im weiteren Projektverlauf vorwiegend PVDF als Binder verwendet.

Es wurde der Feststoffanteil variiert, um Aluminiumfolie per Rakeln sowie mittels Sprühen zu beschichten. Als Binder diente hierbei PVDF. In Abhängigkeit des Auftragsverfahrens wurde jedoch kein Unterschied in Struktur und elektrochemischen Eigenschaften identifiziert.

Zum Projektende wurden zusätzlich noch in Ethanol lösliche Polymere als Binder evaluiert. Die resultierenden Pasten wurden ausschließlich auf glatte Aluminiumfolien per Rakel aufgetragen. Es wurden NCM-Elektroden mit folgenden Polymeren hergestellt und elektrochemisch charakterisiert:

- a) Ethylcellulose
- b) Polyvinylpyrrolidon (PVP)
- c) PVP / Etylcellulose
- d) PVP / Hydroxypropylmethylcellulose

Die Zielstellung des AP 4 wurde somit erreicht. Es ist anzumerken, dass insbesondere für die Kathode eine hohe Anzahl an Experimenten durchgeführt wurde, sodass dieses AP sogar übererfüllt wurde.

2.5 AP 5 Elektroden auf geätzten Stromsammlern (ZBT)

In diesem AP sollten Elektroden auf Basis geätzter Stromabnehmer hergestellt und hinsichtlich der Haftfestigkeit sowie elektrochemisch charakterisiert werden.

Es wurden Anodenpasten auf chemisch (mit Natriumpersulfat) und elektrochemisch geätztes Kupfer per Sprühen aufgetragen. Aufgrund der geringen Probengröße von 5 x 5 cm² der geätzten Kupferfolien konnten diese Proben nicht per Rakel beschichtet werden. Im Vergleich zur Verwendung einer blanken Kupferfolie wurde allerdings kein Einfluss auf die erzielbare Kapazität beobachtet. Ferner wurde festgestellt, dass die Graphit-Anoden mit maximal 0,5 C geladen werden können. Diese müssen anschließend mit einem geringeren Strom nachgeladen werden, um eine vollständige Beaufschlagung des Graphits mit Lithium zu erzielen. Beim Laden der Graphit Anoden mit 1 C steigt der Zeitbedarf für das Nachladen, sodass kein Zeitvorteil gegenüber dem Laden mit 0,5 C zu beobachten ist.

Haftfestigkeitsmessungen wurden als nicht zielführend eingestuft. Aufgrund der guten Haftfestigkeit der Beschichtung an den Stromabnehmer wurde mit der am ZBT verfügbaren Apparatur kein Abriss der Beschichtung vom Stromabnehmer oder innerhalb der Beschichtung beobach-

tet. Limitierend war die Haftfestigkeit des zu verwendeten doppelseitigen Klebebands zur Fixierung der zu untersuchenden Proben an der Messapparatur.

Die vom fem bereitgestellten geätzten Aluminiumfolien wurden vom ZBT zunächst per Sprühen mittels Airbrush beschichtet. Nachteil dieser Methode ist jedoch die im Vergleich zur Rakelbeschichtung deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Homogenität der erzeugten Schicht sowie der Aktivmaterialbeladung. Es war daher nicht möglich, unterschiedlich strukturierte Aluminiumfolien (mechanisch strukturiert, geätzte Folien) mit gut vergleichbaren Schichten herzustellen. Ein direkter Vergleich mit zweifelsfreier Bewertung konnte so nicht erfolgen. Die Dichte von Graphit (ca. $2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ist weitaus geringer als die von NCM 523 (ca. $4,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Außerdem weisen die NCM-Pasten einen geringeren Lösungsmittelanteil als die Graphit-Pasten auf. Somit kann die geringere Reproduzierbarkeit bzgl. der Aktivmaterialbeladung von NCM-Kathoden im Vergleich zu Graphit-Anoden erklärt werden.

Außerdem konnten diese Folien auch nicht per Rakel beschichtet werden, da die Probengröße für dieses Beschichtungsverfahren zu klein ist. Es ließ sich auch hier keine homogene Beschichtung realisieren. Somit wurde im Verlauf des Projekts die Zielvorgabe für die Größe der Stromabnehmer geändert. Um eine homogene Beschichtung per Rakel zu erhalten, muss die Probe mindestens 8 cm breit und ca. 20 cm lang sein. Allerdings sind die Versuchsapparaturen am fem nicht dafür ausgelegt, um derartig große Proben homogen zu ätzen. Somit konnten dem ZBT keine geätzten Aluminiumfolien mit geeigneten geometrischen Abmaßen zur Verfügung gestellt werden.

Die Zielstellung des AP wurde somit teilweise erreicht.

2.6 AP 6 Elektroden auf galvanisierten Stromsammlern (ZBT)

In diesem AP sollten Elektroden auf Basis galvanisierter Stromabnehmer hergestellt und hinsichtlich der Haftfestigkeit sowie elektrochemisch charakterisiert werden.

Es wurden dem ZBT keine Proben zur Verfügung gestellt, weil diese Art der Strukturierung von Metallfolien seitens fem nicht umgesetzt werden konnte (vgl. 2.2.2).

Die Zielstellung dieses AP wurde somit nicht erreicht.

2.7 AP 7 Elektroden auf galvanogeformten Stromsammlern (ZBT)

In diesem AP sollten Elektroden auf Basis galvanogeformter Stromabnehmer hergestellt und hinsichtlich der Haftfestigkeit sowie elektrochemisch charakterisiert werden.

Am ZBT wurde versucht, per Laser eine Honigwabenstruktur in 50 μm dicke Nickelfolie zu gravieren. Allerdings stellte sich heraus, dass die Honigwabenstruktur von Ablagerungen der Laserablation gefüllt werden. Diese Ablagerungen konnten nicht entfernt werden. So konnte das vom ZBT strukturierte Nickel nicht als Templat für die Galvanoformung benutzt werden.

Die anderen, vom fem bereitgestellten, Proben konnten aufgrund der geringen Probengröße am ZBT nicht homogen beschichtet werden. Analog zu Unterpunkt 2.5 konnten vom fem aufgrund

der Limitierung des Versuchsaufbaus auf Proben der Dimension von ca. 8 x 6 cm² keine größeren, strukturierten Metallfolien zur Verfügung gestellt werden.

Die Zielstellung dieses AP wurde somit nicht erreicht.

2.8 AP 8 Elektroden auf mechanisch strukturierten Stromsammelern (ZBT)

In diesem AP sollten Elektroden auf Basis mechanisch strukturierter Stromabnehmer hergestellt und hinsichtlich der Haftfestigkeit sowie elektrochemisch charakterisiert werden.

Es wurden sowohl Graphit-Pasten auf mechanisch strukturierte Kupferfolien als auch NCM-Pasten auf mechanisch strukturierte Aluminiumfolien aufgetragen. Es wurden sowohl vom fem bereitgestellte Folien als auch vom PA (Braunmetall) zur Verfügung gestellte Metallfolien verwendet. Entsprechende Proben wurden elektrochemisch charakterisiert, analog zum Unterpunkt 2.5 wurden allerdings keine Unterschiede in der erreichbaren Kapazität bzw. der Impedanz in Abhängigkeit der hier untersuchten Stromabnehmer festgestellt.

Analog zu Unterpunkt 2.5 wurden aus genannten Gründen keine Haftfestigkeitsmessungen durchgeführt.

Die Zielstellung dieses AP wurde somit erreicht.

2.9 Graphit-Anoden auf Basis laserstrukturierter Kupferfolien (ZBT, fem)

Das PA-Mitglied Eppsteinfoils erklärte sich bereit, Kupferfolien aus deren Bestand per Laser zu strukturieren. Da die so zum ZBT gesandten Folien nicht gut beschichtet werden konnten (keine Benetzung der strukturierten Bereiche mit der Graphit-Paste) wurden diese Proben durch fem aufbereitet. Nach der Behandlung der strukturierten Bereiche mittels Natriumpersulfat (NaPS) war eine homogene Beschichtung per Rakel möglich.

Weiterhin stellte das ZBT Eppsteinfoils glatte Kupferfolien für die Laserstrukturierung zur Verfügung. Diese Folien konnten durch ZBT im weiteren Verlauf des Projektes homogen per Rakel beschichtet werden.

Die Anoden auf Basis laserstrukturierter Kupferfolien wurden ausschließlich in Pouch-Zellen verbaut (siehe Unterpunkt 2.10).

Diese Arbeiten waren im ursprünglichen Arbeitsplan nicht vorgesehen, stellten jedoch aufgrund der nicht erfolgreichen Arbeiten in den AP 6 und 7 eine sinnvolle und durch den PA unterstützte Ergänzung dar. Das Ziel dieses ergänzend aufgenommenen Arbeitspakets wurde erreicht.

2.10 AP 9 Entwicklung und Test flexibler Pouch-Zellen (FEM, ZBT)

Hauptaugenmerk dieses AP lag in der Herstellung von Pouch-Zellen, der Erarbeitung einer Testmethode zur mechanischen Belastung dieser Zellen sowie der Durchführung entsprechender Belastungsversuche mit elektrochemischer Charakterisierung. Zur Aufklärung der kombinierten Messungen der mechanischen / elektrochemischen Untersuchung sollten ausgewählte Proben dem fem zur post-test-Analyse übergeben werden.

Es wurde eine Testmethode zur mechanischen Charakterisierung entwickelt. Die Pouch-Zellen wurden dabei am ZBT mit einer Kraft von 20 N nach oben sowie nach unten automatisiert geknickt. Dieser Vorgang wurde 50-mal wiederholt.

Zudem wurden Pouch-Zellen unter Verwendung von Elektroden mit glatten Metallfolien als Stromsammel (Referenzzellen) sowie Elektroden auf Basis laserstrukturierter Kupferfolien bzw. gewalzter Aluminiumfolien aufgebaut und elektrochemisch charakterisiert. Neben der Ermittlung der Langzeitstabilität wurden Impedanzmessungen aufgenommen. Die Untersuchung der Hochstromfähigkeit erfolgte nicht, da in NCM-Halbzellen gezeigt wurde, dass die Strukturierung des Stromabnehmers keinen Einfluss auf die Hochstromfähigkeit hat. Der Fokus der Untersuchung lag vielmehr in der Ermittlung der Zyklenstabilität in Kombination mit der mechanischen Beanspruchung der Pouch-Zellen.

Die Pouch-Zellen wurden am ZBT seziiert und ausgewählte Proben dem fem zur Verfügung gestellt. Dabei stellte sich heraus, dass die Strukturierung des Stromabnehmers nicht der limitierende Faktor von flexiblen Pouch-Zellen ist. Als Schwachstelle wurde der Ultraschallschweißpunkt zwischen Stromsammel und Stromableiter (im weiteren Verlauf des Berichts als Tab bezeichnet) identifiziert.

Die Zielstellung dieses AP wurde somit erreicht.

2.11 AP 10 Iterative Optimierung der Strukturen, Upscaling inkl. Simulation der galvanischen Abscheidung bzw. des elektrolytischen Ätzens (FEM, ZBT)

In diesem AP sollten die Elektrodenherstellung, die Pouch-Zellen-Herstellung sowie die Strukturierung der Metallfolien weiter optimiert werden. Ziel bestand darin, eine Pouchzelle mit hoher Energie- und Leistungsdichte mit einer Zyklenstabilität von mindestens 500 Zyklen zu demonstrieren. Des Weiteren sollten Methoden zur Modellierung und Simulation elektrochemischer Prozesse eingesetzt werden, um Aussagen über eine optimale Zellkonstruktion treffen zu können.

Im Projektverlauf stellte sich heraus, dass mechanisch bearbeitete Aluminiumfolien sowie per Laser behandelte Kupferfolien die besten Möglichkeiten sind, um die genannten Metallfolien zu strukturieren. Aufgrund dessen wurde das Walzen von Aluminiumfolie am fem optimiert.

Die Pouch-Zellen wurden alle 50 Zyklen mechanisch belastet (je 50 Biegezyklen). Hierbei konnten einige Pouch-Zellen mehr als 500 Zyklen realisieren. Aufgrund der verwendeten Anode (Graphit statt $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ konnte die Ladezeit nicht auf 30 Minuten reduziert werden. Die Ladezeit betrug im Mittel ca. 100 Minuten.

Generell wurde im Projektverlauf die Elektroden- und Pouch-Zellenherstellung iterativ verbessert, beispielsweise wurde ein Gasreservoir in die Pouchzelle integriert oder aufgrund von Nebenreaktionen des Nickel-Tabs (Kathode) mit dem Elektrolyten der Nickel-Tab durch einen Aluminiumtab ersetzt.

Die Zielstellung dieses AP wurde somit teilweise erreicht.

3 Ergebnisse der Forschungseinrichtung 1 (FEM)

3.1 Folien-Charakterisierung allgemein

Die im Rahmen des Projekts durchgeführten Untersuchungen an den verschiedenartig strukturierten Folien erfolgte im Wesentlichen durch folgende Methoden:

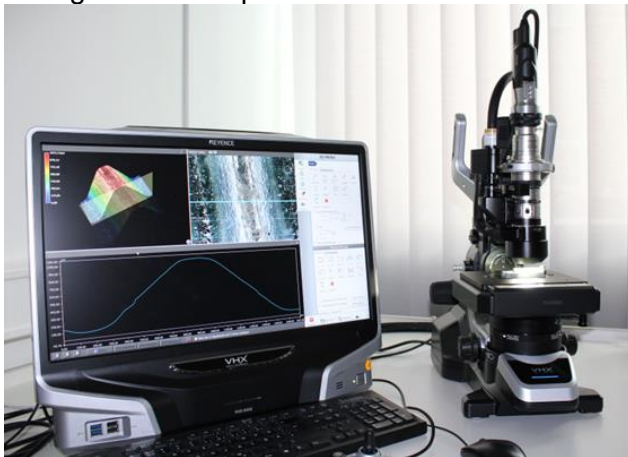
- Licht- bzw. Digitalmikroskopie
- Konfokalmikroskopie
- Rasterelektronenmikroskopie

Der Schwerpunkt der Untersuchungen an den strukturierten Folien lag dabei auf dem Bereich der Konfokalmikroskopie, da hierbei eine Quantifizierung der erhaltenen Strukturierung durch Vermessen der Strukturtiefen bzw. durch Bewertung der Vergrößerung der Folienoberfläche infolge der Strukturierung möglich war.

Die vom ZBT hergestellten Elektroden wurden primär rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Folgende Gerätschaften kamen dabei primär zum Einsatz:

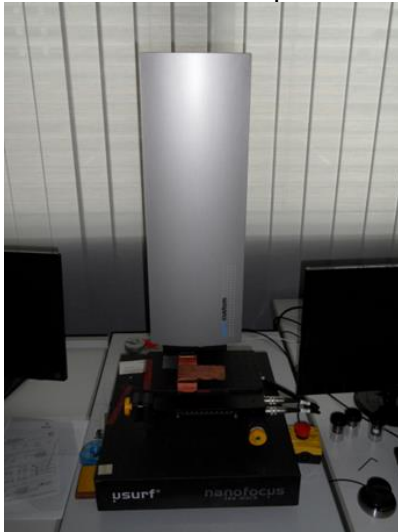
- Digitalmikroskop KEYENCE VHX-5000



Möglichkeiten des Verfahrens:

- Erstellen tiefscharfer, lichtmikroskopischer Bilder, auch bei höheren Vergrößerungen
- Erhalten sämtlicher Farbinformationen
- Möglichkeit der 3-dimensionalen Darstellung der Oberfläche

- Konfokalmikroskop Nanofocus μ -surf custom



Möglichkeiten des Verfahrens:

- Erstellen einer topografischen Darstellung der erzeugten Strukturen
- Erstellen fotorealistischer Aufnahmen der Strukturen, allerdings unter Verlust der Farbinformation
- Möglichkeit der Quantifizierung der erzeugten Strukturen (Tiefe, Oberfläche ...)

- Rasterelektronenmikroskop Zeiss Gemini 300



Möglichkeiten des Verfahrens:

- Erstellen hochauflösender, tiefscharfer Aufnahmen auch bei sehr hohen Vergrößerungen (im Rahmen des Projekts bis 50000-fach), allerdings unter Verlust der Farbinformation
- Durch Verwendung geeigneter Detektoren besteht die anhand der Bewertung der Helligkeit einzelner Bildabschnitte die Möglichkeit der Differenzierung von Abschnitten verschieden hoher mittlerer Ordnungszahl.

3.2 Chemisches und elektrochemisches Ätzen (AP 2a)

Erste Versuche zur Strukturierung von Folien wurden durch chemisches bzw. elektrochemisches Ätzen vorgenommen. Als Ausgangsmaterial kamen dabei sowohl elektrolytisch erzeugte Cu-Folien der Dicke 35 µm, gewalzte Cu-Folien der Dicke 60 µm als auch Al-Folien mit 25 µm Dicke zum Einsatz.

Ätzversuche wurden dabei sowohl mit als auch ohne vorherige Maskierung der Folien durchgeführt.

Chemisches Ätzen von Kupfer ohne Maskentechnik:

In den ersten Versuchen erfolgte eine Erhöhung der Oberflächenrauheit der Al- und Cu-Substrate durch chemische Ätzlösungen. Im Falle des Kupfers erfolgte hierzu vor dem Ätzprozess eine kathodische Entfettung in alkalischem Elektrolyten um Trennmittel, Fette und Öle aus dem Herstellungsprozess sowie Metalloxide von der Oberfläche zu entfernen. Der Grund für den vorangelernten Reinigungsschritt ist, dass diese in einer ungleichmäßigen Benetzung mit der Ätzlösung und somit in einem ungleichmäßigen Ätzabtrag resultieren würden. Das Prozessschema ist in **Abbildung 5** dargestellt. Zwischen jedem Schritt erfolgte ein mehrstufiger Spülprozess.

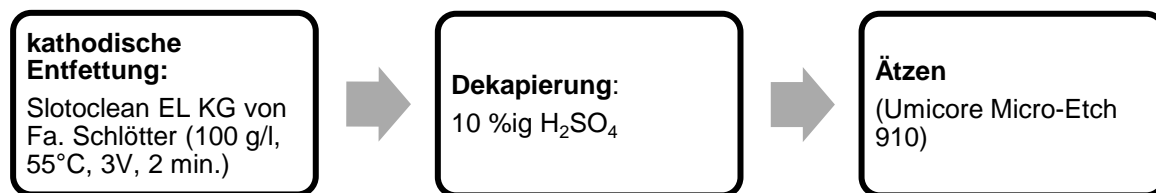


Abbildung 5: Prozessschema zum chemischen Ätzen der Kupferfolien

Im Falle des Kupfers resultiert die Verwendung verschieden hergestellter Folien (gewalzt, elektrolytisch) in komplett unterschiedlichen Oberflächenmorphologien. In **Abbildung 6** sind Aufnahmen der Oberfläche einer elektrolytisch hergestellten Cu-Folie (Cu-ETP) mit einer Ausgangsdicke von 35 µm nach verschiedenen langen Ätzzeiten dargestellt. Als Ätzlösung wurde hierzu Micro-Etch 910 der Fa. Umicore Galvanotechnik (100 g/l + 2 Gew.-% H₂SO₄) bei Raumtemperatur verwendet.

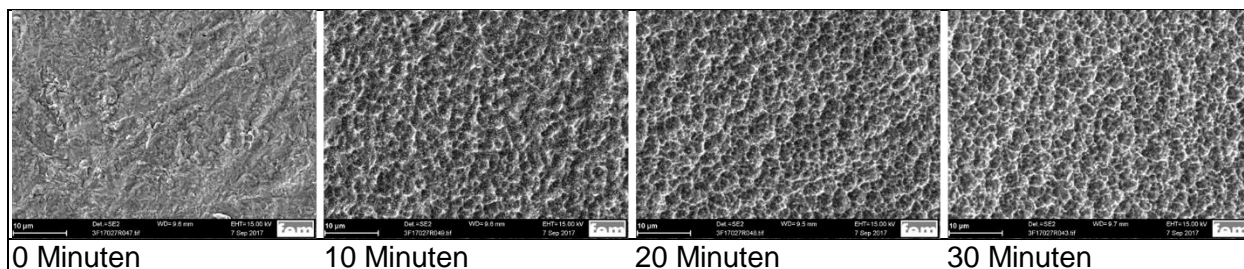


Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verschieden lang behandelten Folien

Die Ätzdauer besitzt hierbei vor allem Einfluss auf den Kupferabtrag weniger aber auf die resultierende Struktur. Die feinkörnige Ätzstruktur könnte in einer besseren Haftung des Aktivmaterials der Elektrode resultieren. In **Abbildung 7** sind konfokalmikroskopisch erstellte Aufnahmen einer unbehandelten Folie und nach einer Ätzzeit von 30 Minuten dargestellt. Es ist kein nen-

nenswerter Einfluss des chemischen Ätzens auf die Maximale- oder Durchschnittstiefe der Mikrostrukturen des Substrats zu erkennen. Es zeigt sich jedoch die deutlich feinkörnigere Struktur nach der Behandlung.

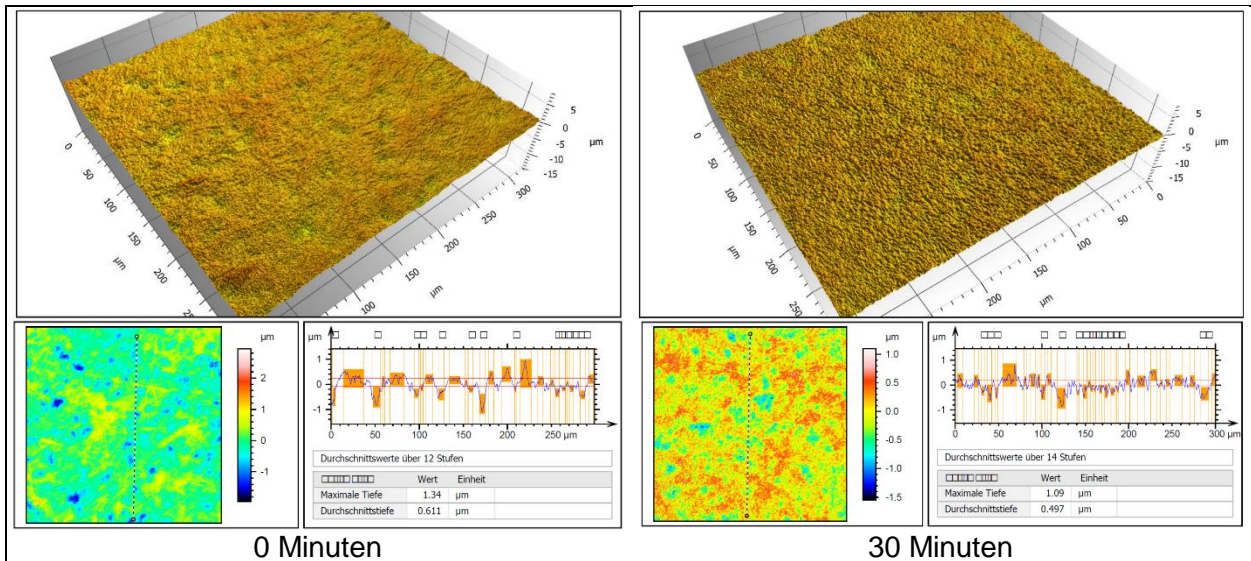


Abbildung 7: Konfokalmikroskopische Aufnahmen einer elektrolytisch erzeugten Cu-Folie vor und nach chemischer Ätzung (Ausgangsdicke 35 µm)

In **Abbildung 8** sind Aufnahmen der Oberfläche einer gewalzten Cu-Folie (Fa. Schlenk Metallfolien, SE-Cu) mit einer Ausgangsdicken von 65 µm nach verschiedenen langen Ätzzeiten dargestellt. Als Ätzlösung wurde auch hierbei Micro-Etch 910 der Fa. Umicore Galvanotechnik (100 g/l + 2 Gew.-% H₂SO₄) bei Raumtemperatur verwendet.

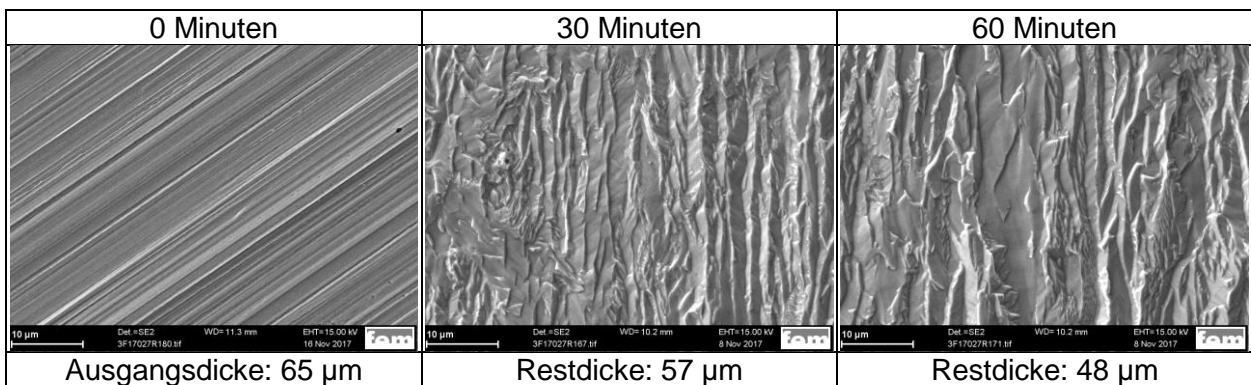


Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschieden lang behandelten Folien

Auch in diesem Fall besitzt die Ätzdauer vor allem Einfluss auf den gesamten Kupferabtrag (Folie wird dünner) und weniger auf die resultierende Struktur. Dennoch zeigen die Aufnahmen am Konfokalmikroskop in **Abbildung 9** eine etwas aufgeraute, feinkörnigere Struktur nach der Behandlung mit der Ätzlösung.

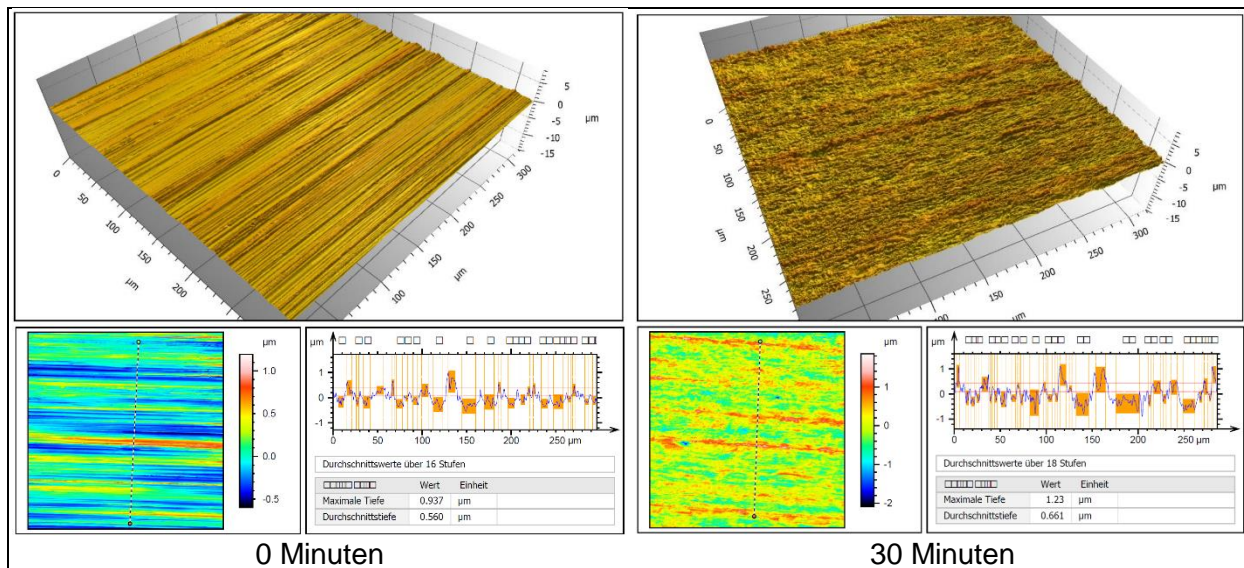


Abbildung 9: Konfokalmikroskopische Aufnahmen einer gewalzten Cu-Folie vor und nach chemischer Ätzung (Ausgangsdicke 65 µm)

Im Falle der Aluminiumfolien erfolgte vor dem Beizen als Reinigungsschritt eine Tauchentfettung. Die verwendete Produktserie war Albond III der Fa. IPT. Das Prozessschema ist in **Abbildung 10** dargestellt.

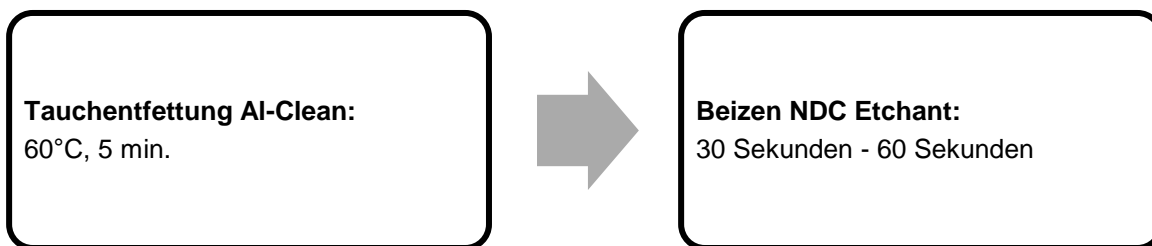


Abbildung 10: Prozessschema zum Ätzen der Aluminiumfolien

In **Abbildung 11** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer Al-Folie (99,45%) mit einer Ausgangsdicke von 25 µm nach verschiedenen langen Ätzzeiten dargestellt. Als Ätzlösung wurde hierzu die Beize NDC Etchant der Fa. IPT verwendet.

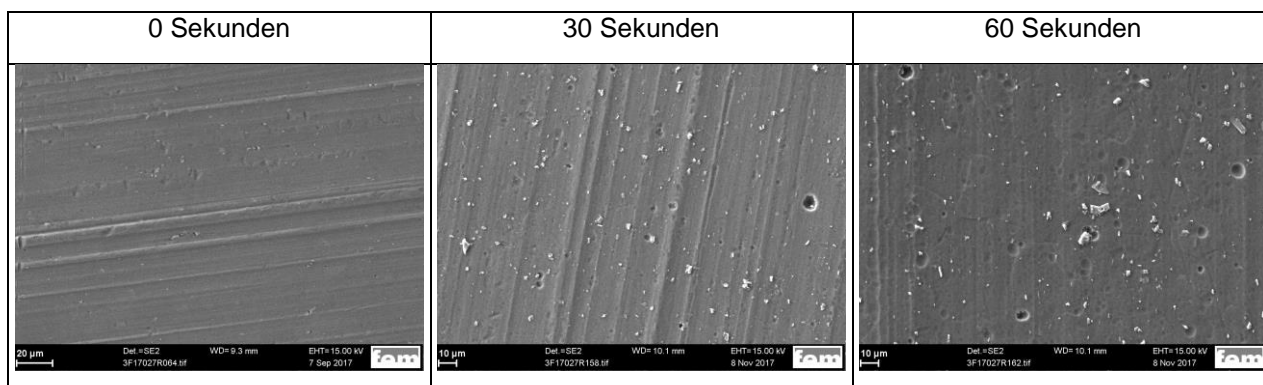


Abbildung 11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschieden lang behandelter Al-Folien

Abbildung 12 zeigt die dazugehörigen konfokalmikroskopischen Aufnahmen.

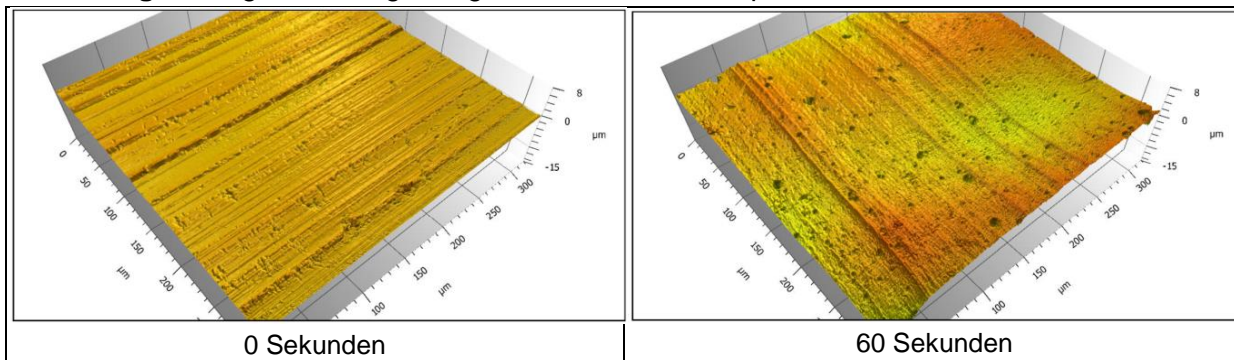


Abbildung 12: Konfokalmikroskopische Aufnahmen verschiedener Al-Folien

Durch den Ätzvorgang ist nur eine geringe Änderung in der Oberflächenmorphologie der Folie zu erkennen. Es kommt jedoch zu einer Freilegung fremdartiger Ausscheidungen.

Zudem wurde der Einfluss der oberflächenaktiven Substanz CTAB ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$) (Cetyltrimethylammoniumbromid) auf die Oberflächenstrukturierung von Kupfer untersucht. Pan et al. fanden heraus, dass der Zusatz von CTAB zu einer Ätzlösung von HNO_3 zu gleichmäßig tiefen Mikrovertiefungen mit einem Durchmesser von 50 – 70 µm führt^[26]. Während der Reaktion von Cu mit HNO_3 entstehen verschiedene Stickoxide (NO , NO_2). Die erhaltene Oberflächenstruktur deutet daraufhin, dass die Konzentration an Nitrationen um die Gasblasen herum höher ist als im Rest der Lösung. Wie in **Abbildung 13** zu sehen, resultiert dies daraus, dass sich CTAB als oberflächenaktive Substanz an den Gasblasen anlagert.

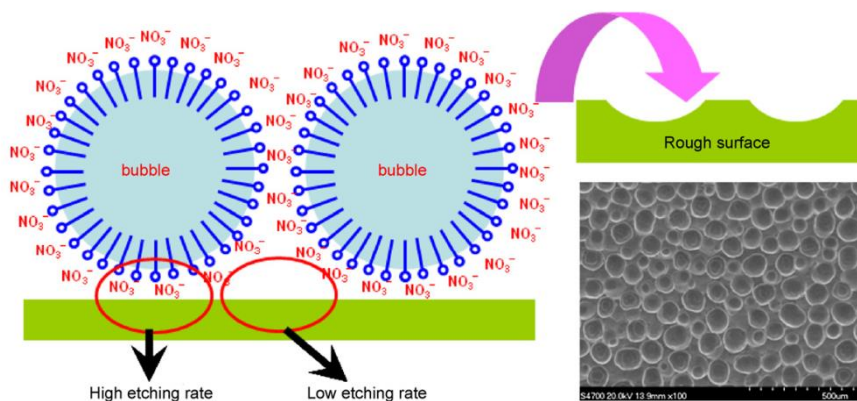


Abbildung 13: Einfluss der oberflächenaktiven Substanz CTAB auf den Ätzprozess von Cu^[26]

Der kationisch polare Teil der CTAB Moleküle führt nun dazu, dass es um die Gasblasen herum zu einer erhöhten HNO_3 -Konzentration kommt, was in einer erhöhten Ätzrate im Bereich der Gasblasen resultiert. Im Rahmen des Projektes wurde eine 5 M HNO_3 -Lösung verwendet welche 1.2 mM CTAB ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$) enthielt. Im Prozess wurden die Substratposition, der Ultraschalleinfluss sowie die Zeit variiert. Die Proben in **Abbildung 14** wurden ohne Ultraschalleinfluss mit einer waagerechten Substratposition mit unterschiedlich langen Ätzzeiten hergestellt.



Abbildung 14: Lichtmikroskopische Darstellung des Einflusses der Ätzdauer auf Cu-Proben, welche ohne Ultraschalleinfluss und einer waagerechten Probenposition hergestellt wurden

Eine deutliche Strukturierung ist ab einer Ätzeit von 15 Minuten zu erkennen. In **Abbildung 15** sind rasterelektronenmikroskopische sowie konfokalmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen nach einer Ätzeit von 15 und 30 Minuten dargestellt.

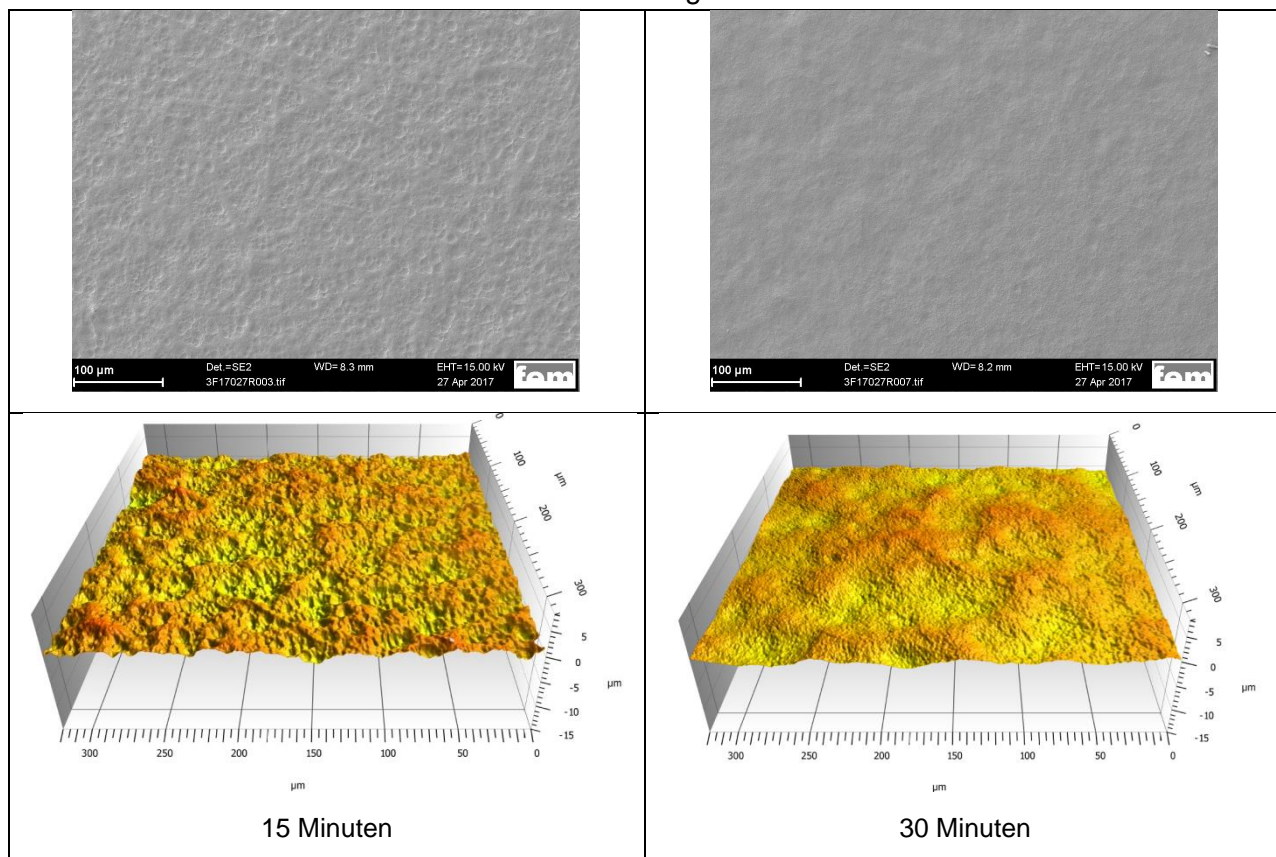


Abbildung 15: Konfokalmikroskopische Darstellung des Einflusses der Ätzdauer auf Cu-Proben, welche ohne Ultraschalleinfluss und einer waagerechten Probenposition hergestellt wurden

Die in **Abbildung 16** gezeigten Proben wurden ohne Ultraschalleinfluss in einer senkrechten Substratposition mit unterschiedlich langen Ätzezeiten hergestellt.

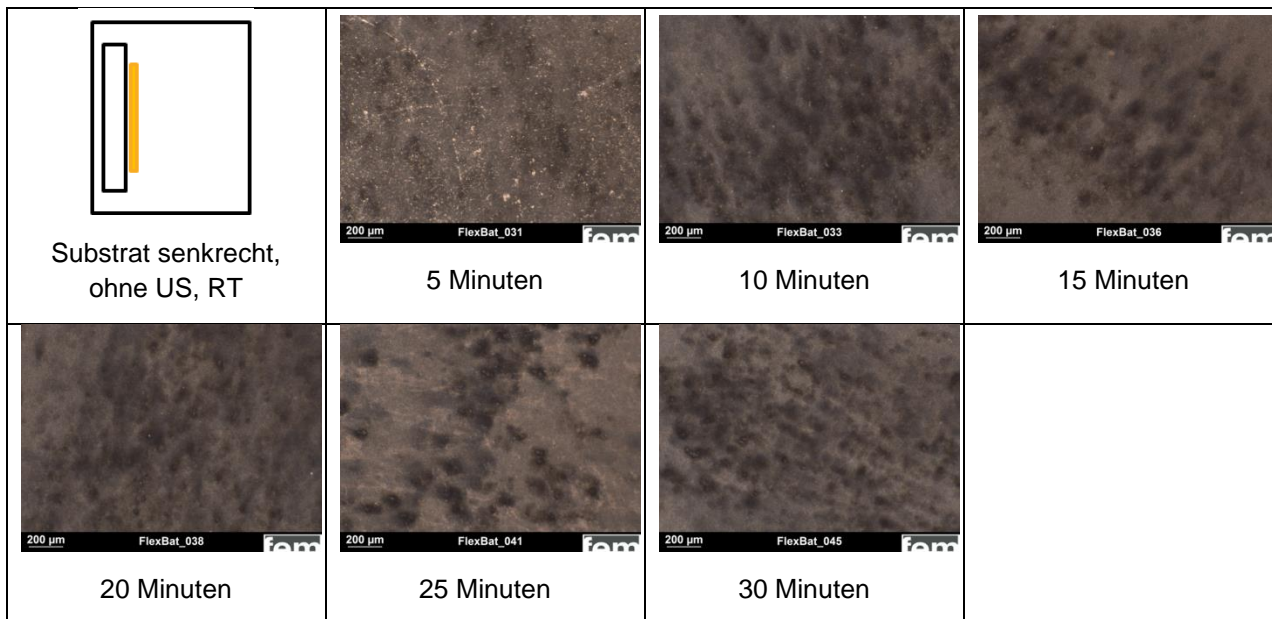


Abbildung 16: Lichtmikroskopische Darstellung des Einflusses der Ätzdauer auf Cu-Proben, welche ohne Ultraschalleinfluss und einer senkrechten Probenposition hergestellt wurden

Abbildung 17 zeigt eine dazugehörige Aufnahme am Konfokalmikroskop nach einer Ätzdauer von 30 Minuten.

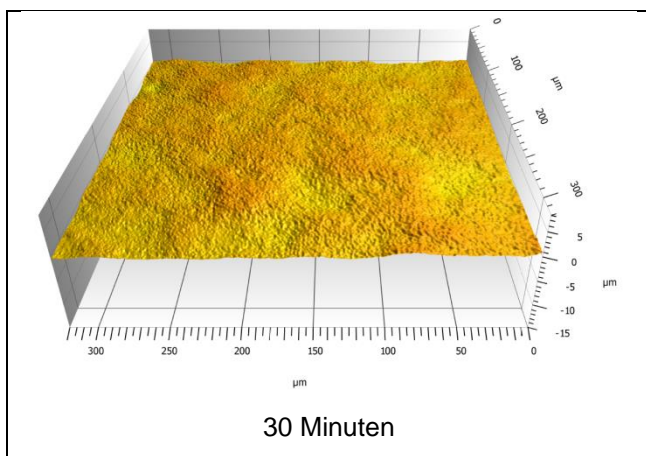


Abbildung 17: Konfokalmikroskopische Aufnahme einer Cu-Folie nach einer Ätzdauer von 30 Minuten.

Es ist keine deutliche Strukturierung auf den Bildern zu erkennen. Bei den Proben in **Abbildung 18** wurde zusätzlich Ultraschall verwendet. Es ist im Vergleich zu den Proben aus **Abbildung 16** eine deutlichere Strukturierung und deutlich höhere Ätzrate zu erkennen.

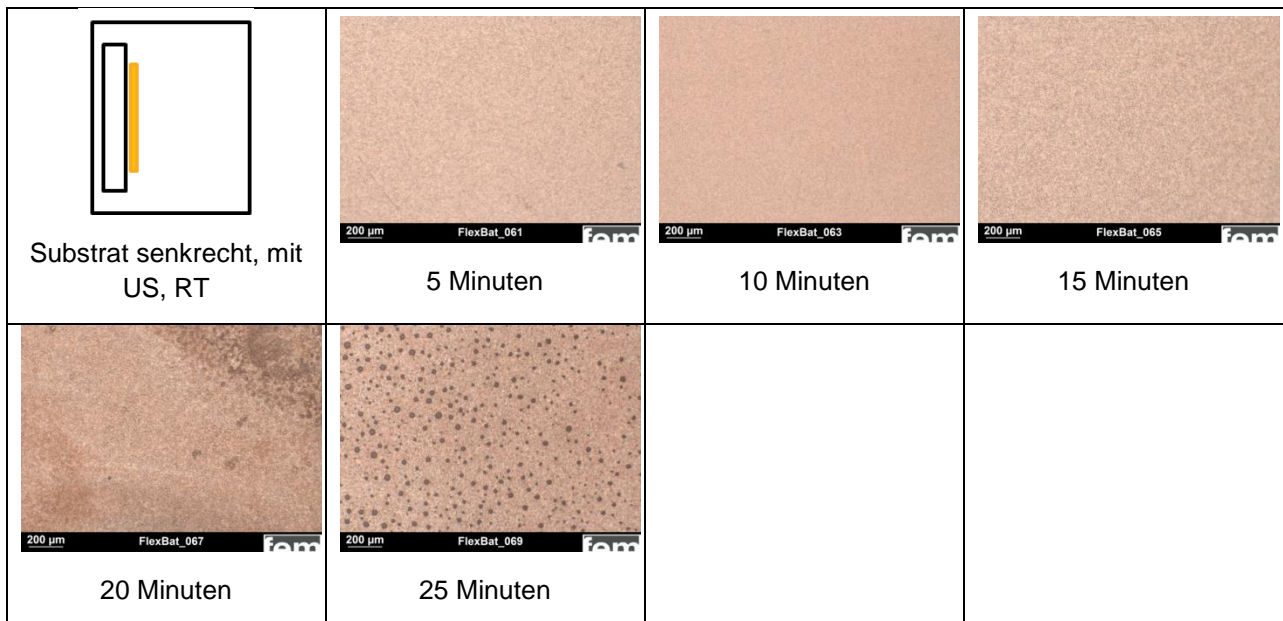


Abbildung 18: Lichtmikroskopische Darstellung des Einflusses der Ätzdauer auf Cu-Proben, welche mit Ultraschalleinfluss und einer senkrechten Probenposition hergestellt wurden

Abbildung 19 zeigt eine dazugehörige Aufnahme am Konfokalmikroskop nach einer Ätzdauer von 20 Minuten.

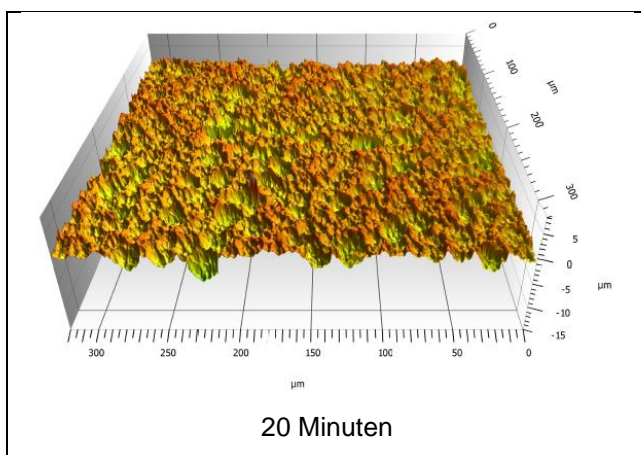


Abbildung 19: Konfokalmikroskopische Aufnahme einer Cu-Folie nach einer Ätzdauer von 20 Minuten

Die Proben in **Abbildung 20** wurden ohne Ultraschalleinfluss mit einer waagerechten Substratposition (Substrat nach unten) mit unterschiedlich langen Ätzezeiten hergestellt.

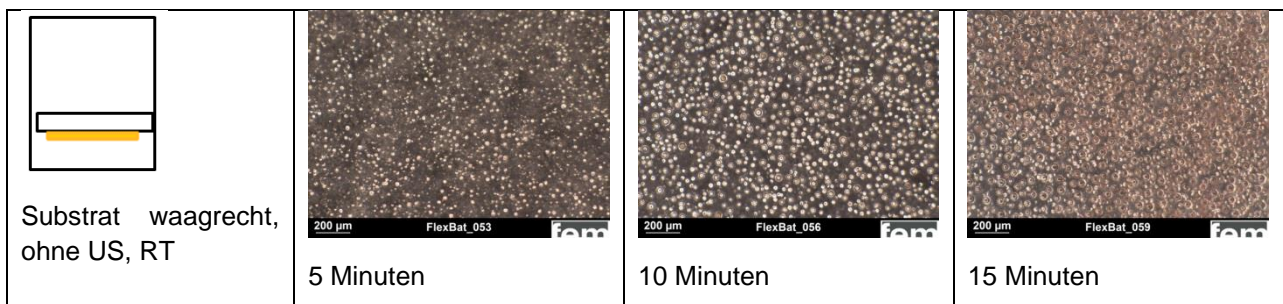


Abbildung 20: Lichtmikroskopische Darstellung des Einflusses der Ätzdauer auf Cu-Proben, welche ohne Ultraschalleinfluss und einer waagerechten Probenposition hergestellt wurden

Bedingt durch die Substratposition zeigen diese Proben in der Versuchsreihe mit CTAB als oberflächenaktive Substanz den höchsten Kupferabtrag und die deutlichste Strukturierung. In **Abbildung 21** sind Aufnahmen der Probe nach 15 Minuten Ätzdauer am Rasterelektronenmikroskop und am Konfokalmikroskop dargestellt.

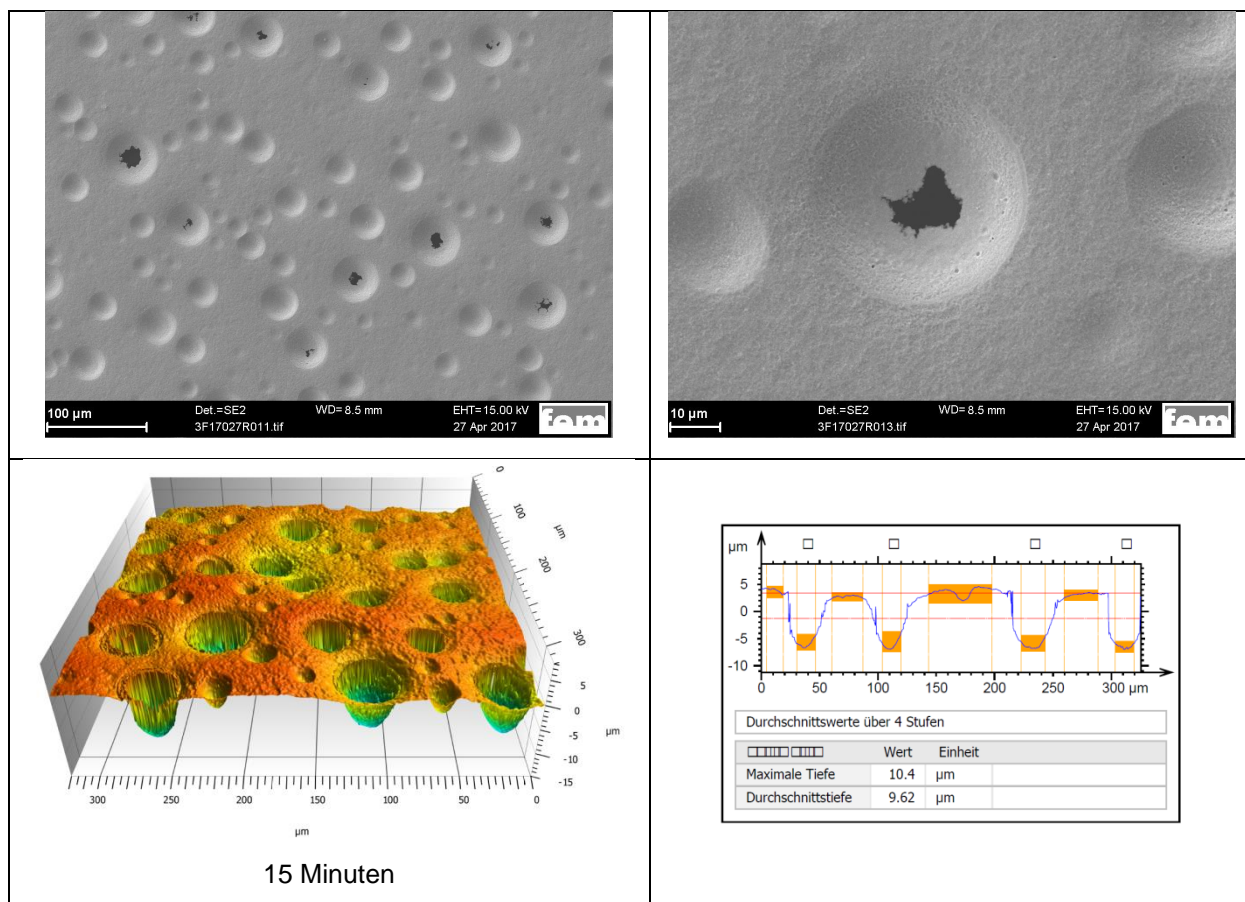


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische und konfokalmikroskopische Aufnahmen einer Cu-Folie nach einer Ätzdauer von 15 Minuten

Nach 15 Minuten Ätzdauer sind in den Vertiefungen deutlich Stellen zu erkennen, an denen die Folie durchgeätzt ist. Das Problem allgemein bei der Verwendung von CTAB war, dass für eine relativ dichte Belegung der Oberfläche mit Vertiefungen im Prozess, unabhängig von der Substratposition, eine ausreichend lange Ätzzeit notwendig war. Jedoch ist dann die Ätzrate innerhalb der Vertiefungen zu hoch und die Folien werden durchgeätzt. Es muss deshalb mit zu dicken Folien gestartet werden, was den Prozess unwirtschaftlich macht. Zudem war das Verfahren nicht zu 100% reproduzierbar. Vor allem bei mehrfach Verwendung des Elektrolyten scheint die Strukturierung deutlich abzunehmen. Es könnte durchaus möglich sein, dass der Elektrolyt nur eine bestimmte Menge an Kupferionen aufnehmen kann, um einen stabilen Prozess zu garantieren. Des Weiteren ist eine exakt senkrechte, waagrechte oder planare Position der Folien aufgrund der Instabilität (trotz Aufspannung auf ein Trägermaterial) nicht realisierbar. Die dadurch unterschiedliche Haftung der Gasblasen könnte Einfluss auf die exakte Reproduzierbarkeit besitzen. Aufgrund der erwähnten Nachteile wurde das Verfahren nicht mehr weiter verfolgt/optimiert, um eine noch dichtere Belegung mit Mikrostrukturen zu erreichen.

Im Rahmen des Arbeitspaketes 2a sollte des Weiteren das chemische und elektrolytische Ätzen mit Maskentechnik untersucht werden. Um ein Unterwandern der Maske mit der chemischen

Ätzlösung zu verhindern, muss diese fest auf das Substrat aufgebracht werden. Hierzu wurde auf eine elektrolytisch hergestellte Cu-Folie ein Raster aus wasserfester Tinte aufgezeichnet. Anschließend wurden die so präparierten Folien mit Micro-Etch 910 der Fa. Umicore Galvanotechnik (100 g/l + 2 Gew.-% H_2SO_4 , RT) behandelt. **Abbildung 22** zeigt hierbei Oberflächenaufnahmen nach 5 Minuten und nach 30 Minuten Ätzdauer.

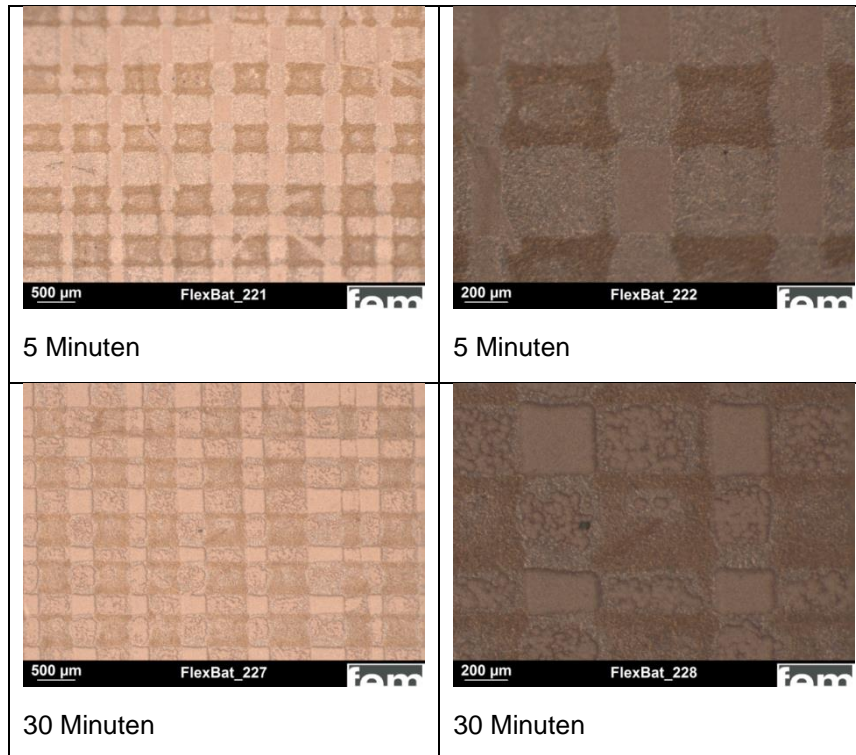


Abbildung 22: Chemisches Ätzen einer Cu-Folie mit Hilfe einer Maske aus wasserfester Tinte

In **Abbildung 23** sind dazugehörige Bilder am Konfokalmikroskop und am Rasterelektronenmikroskop dargestellt.

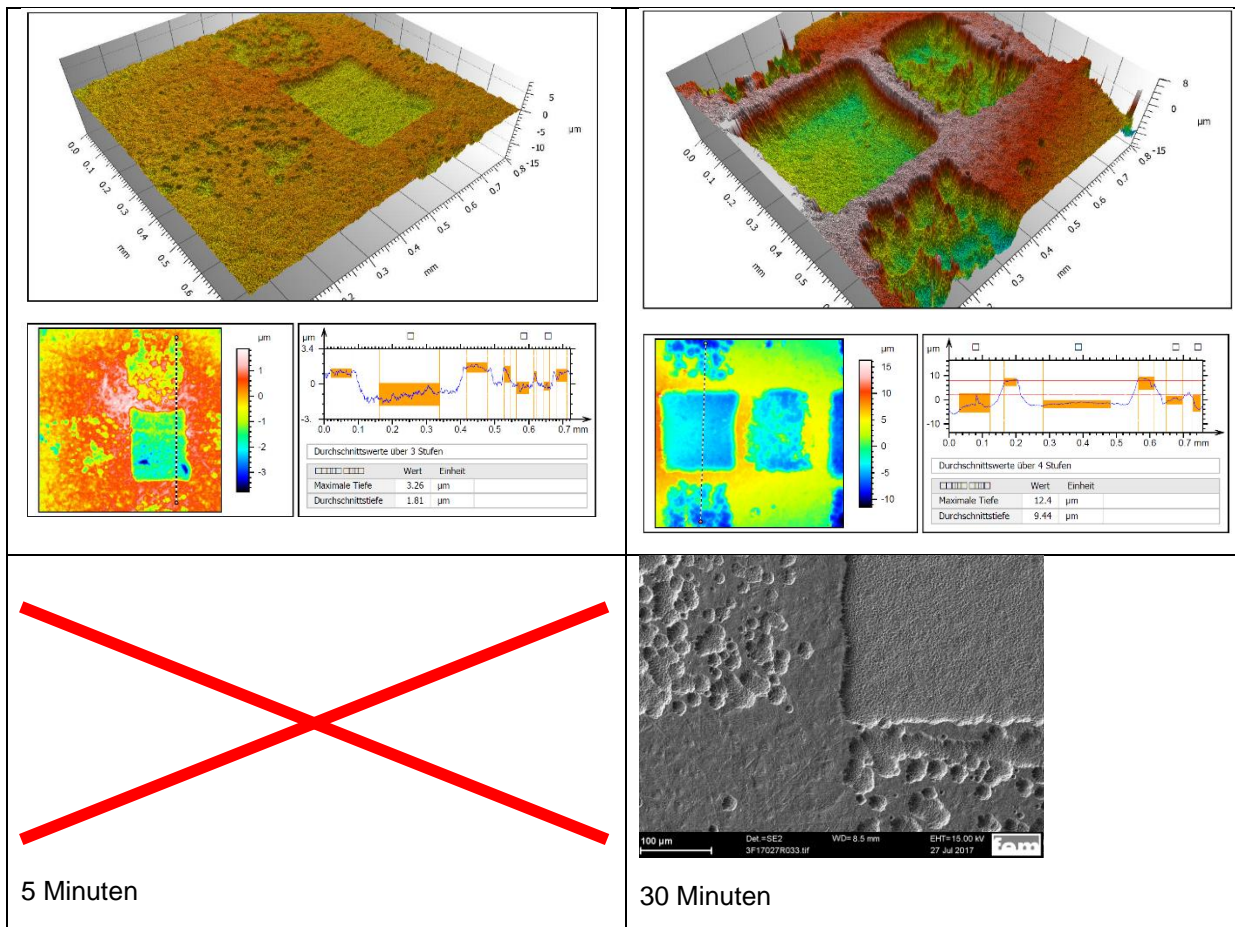


Abbildung 23: Konfokalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Cu-Folie nach einer Ätzdauer von 5 Minuten und 30 Minuten

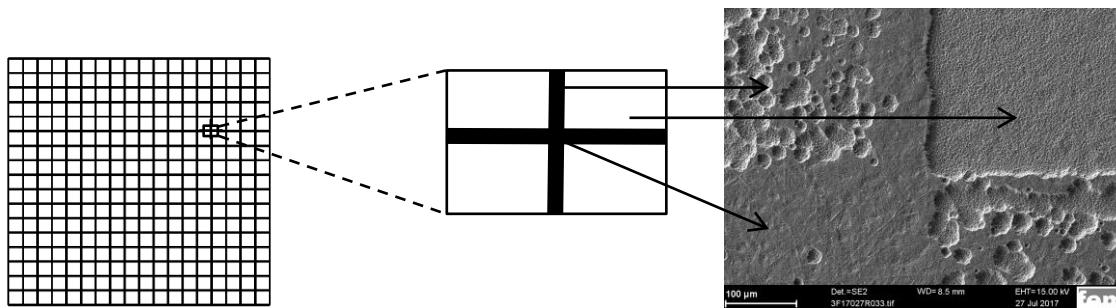


Abbildung 24: Schema des Ätzangriffs

In **Abbildung 24** ist ein Schema des Ätzangriffs dargestellt. Überall dort wo die Tinte doppelt aufgebracht wurde, findet am Substrat kein Ätzangriff statt. An Stellen wo hingegen keine Tinte aufgebracht wurde, findet ein deutlicher Ätzangriff statt. Eine punktuelle Ätzung findet an Stellen mit einfachem Tintenauftrag statt.

Beim elektrolytischen Ätzen wurden verschiedene Masken untersucht. Zum einen wurde wie im Falle des chemischen Ätzens ein Raster aus wasserfester Tinte aufgebracht. Zudem wurde ein Polyestergewebe mit 400 mesh als Maske verwendet. Im Falle der Kupfersubstrate wurde eine 1.63 M H_2SO_4 (Normalität wie im schwefelsauren Kupferelektrolyt) als Elektrolyt verwendet. Für

die ersten Versuche wurde das in **Abbildung 25** dargestellte Polyestergewebe als Maske verwendet.

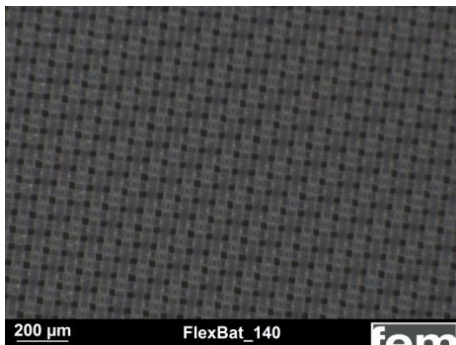


Abbildung 25: Polyestergewebe mit 400 mesh

Das Kupfersubstrat wurde auf ein Titanblech aufgespannt und in den ersten Versuchen wurde als Kathode ein Edelstahlblech verwendet. Im Prozess wurde der angelegte Strom sowie die Position/der Abstand von Anode, Kathode und Maske variiert. Um den Gasabtransport sowie den Elektrolytaustausch zu erleichtern, wurde Pulsstrom zum Metallabtrag verwendet. Die in folgendem Schema dargestellten Positionen der Elektroden zueinander wurden im Rahmen des Projektes verwendet:

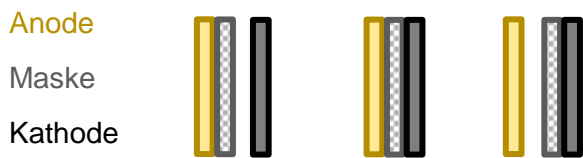


Abbildung 26: Elektrodenpositionen beim elektrolytischen Ätzen

In der ersten Position wurde das Gewebe auf der Anode fixiert. Anschließend wurde mit Hilfe eines Teflonhalters ein Abstand von 1 mm zwischen Anode und Kathode sichergestellt. In diesem Fall befindet sich die strukturbildende Komponente direkt auf der Anode. In der zweiten Position wurden Anode, Gewebe und Kathode direkt miteinander verklebt. Im Vergleich zu der ersten und dritten Position ist hierbei der Stromlinienverlauf besser kontrolliert, es ist jedoch kaum ein Elektrolytaustausch und eine Entfernung der Gasblasen möglich. Bei der dritten Position wurde das Gewebe auf die Kathode aufgebracht und zwischen Kathode und Anode wurde mit Hilfe eines Teflonhalters ein Abstand von 1 mm eingestellt. Somit wird der Stromlinienverlauf vorgegeben. In **Abbildung 27** ist eine elektrolytisch geätzte Kupferfolie (elektrolytisch hergestellt, 35 µm) dargestellt.



Abbildung 27: Elektrolytisch geätzte Kupferfolie (Polyestermaske, 2000 A/dm², 5ms/95ms, 12000 Pulse)

Die Probe war 1 cm x 1 cm groß und Anode, Gewebe und Kathode waren direkt miteinander verklebt. Geätzt wurde mit einer Pulsdauer von 5 ms, einer Pulspause von 95 ms und einem maximalen Pulsstrom von 2000 A/dm². In **Abbildung 28** sind rasterelektronenmikroskopische sowie konfokalmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der geätzten Folie dargestellt.

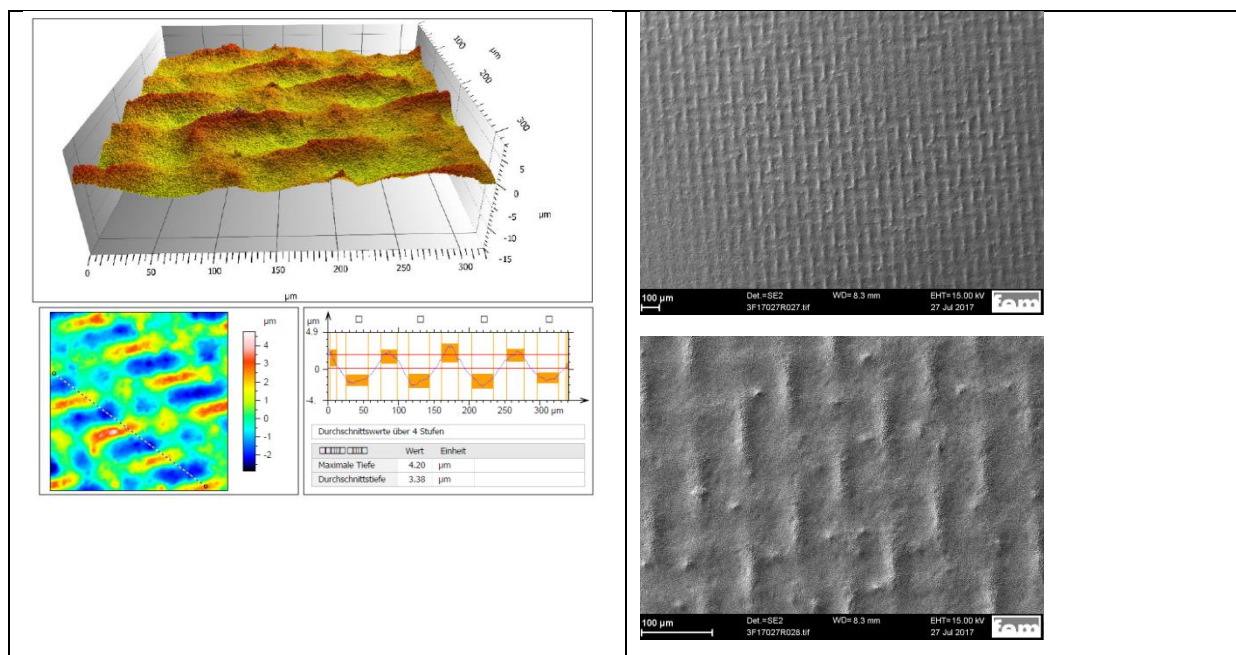


Abbildung 28: Konfokalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der elektrolytisch geätzten Kupferfolie (Polyestermaske, 2000 A/dm², 5ms/95ms, 12000 Pulse)

Beim elektrolytischen Ätzen der Cu-Folie mit dem Polyestergerewebe als Maske war jedoch keine großflächig homogene Strukturierung möglich. Durch die Gasentwicklung im Prozess ist die Maske nicht fest fixiert und es kommt zu einer lokal begrenzten Strukturierung. Es war auch nur im Falle der direkten Verklebung von Anode, Maske und Kathode und mit einer ausreichend hohen Pulsstromdichte überhaupt eine Strukturierung möglich. Um den Gasabtransport und den Elektrolytaustausch zu verbessern, wurde deshalb im weiteren Verlauf der Einsatz eines Edelstahlvlieses als poröse Kathode untersucht. Es fand auch hierbei eine Variation der maximalen anodischen Pulsstromdichte, der Pulspause, der Pulsdauer und der Pulsanzahl statt. Jedoch war trotz der optimierten Bedingungen für den Gasabtransport keine großflächige homogene Strukturierung möglich (siehe **Abbildung 29**)



Abbildung 29: Elektrolytisch geätzte Kupferfolie (poröse Kathode, Polyestermaske 400 mesh, 900 A/dm², 1ms/10ms, 12500 Pulse)

Aufgrund der Instabilität der Maske wurde für das elektrolytische Ätzen wie beim chemischen Ätzen ein Raster aus wasserfester Tinte als Maske auf das Substrat aufgebracht. Für Kupfer wurde eine 1.63 M H_2SO_4 (Normalität wie im schwefelsauren Kupferelektrolyt) als Elektrolyt verwendet. Das Kupfersubstrat wurde mit Titan kontaktiert und als Kathode wurde ein Edelstahlblech verwendet. In **Abbildung 30** ist eine elektrolytisch geätzte Kupferfolie (elektrolytisch hergestellt, 35 μm) dargestellt.



Abbildung 30: Elektrolytisch geätzte Kupferfolie (Probengröße 5 cm x 5 cm, Maske aus wasserfester Tinte, 80 A/dm², 1ms/9ms, 9000 Pulse)

Die Probengröße betrug hierbei 5 cm x 5 cm. Geätzt wurde mit einer Pulsdauer von 1 ms einer Pulspause von 9 ms und einer maximalen anodischen Pulsstromdichte von 80 A/dm². In **Abbildung 31** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche sowie Aufnahmen am Konfokalmikroskop der elektrolytisch geätzten Folie aus **Abbildung 30** dargestellt.

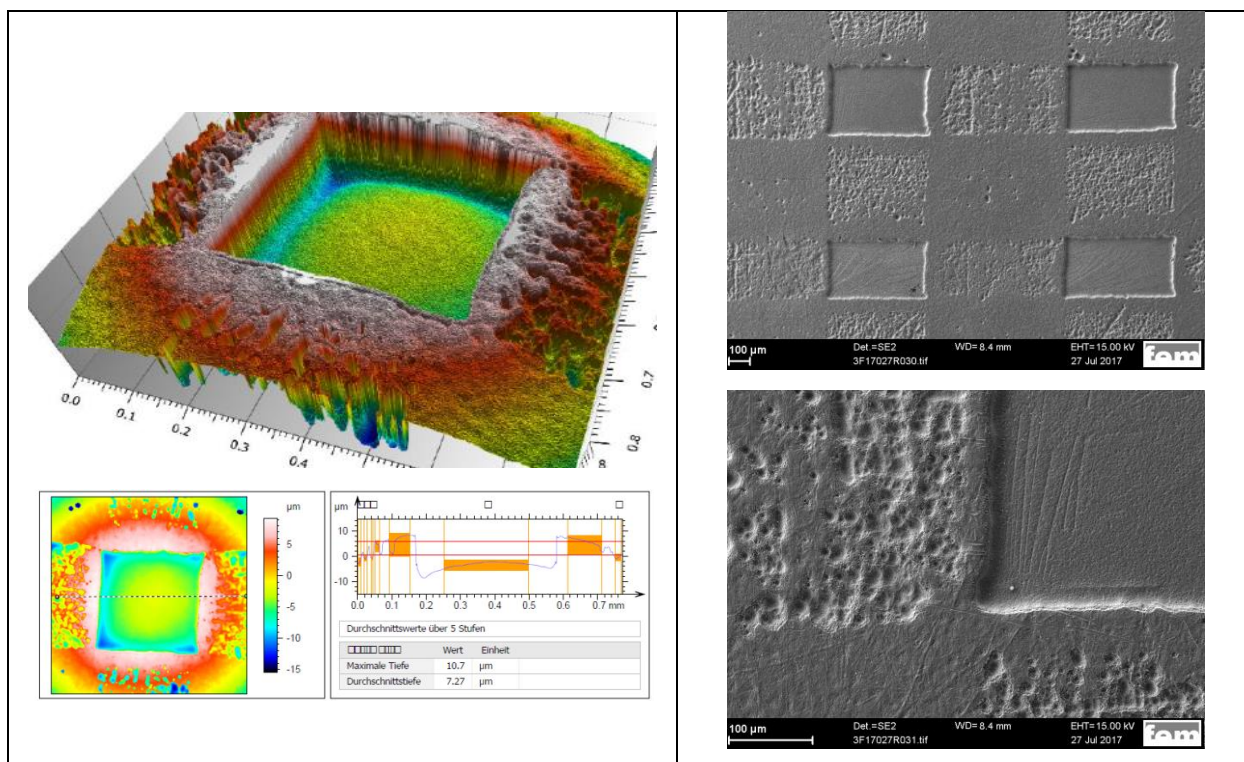


Abbildung 31: Konfokalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der elektrolytisch geätzten Kupferfolie

Wie im Falle des chemischen Ätzens mit Maskentechnik findet überall dort, wo die Tinte doppelt auf das Substrat aufgebracht wurde, kein Ätzangriff statt. An Stellen, wo hingegen keine Tinte aufgebracht wurde, findet ein deutlicher Ätzangriff statt. Eine punktuelle Ätzung findet an Stellen mit einfachem Tintenauftrag statt. Vergleicht man hier die elektrolytisch geätzte Folie aus **Abbildung 31** mit den chemisch geätzten Folien aus **Abbildung 23** ist die deutlich rauere Oberflächenfeinstruktur nach dem chemischen Ätzprozess zu erkennen.

3.3 Elektrochemische, dendritische Aufrauung (AP 2a)

Im weiteren Verlauf des Projektes erfolgte eine zusätzliche Aufrauung der Oberfläche durch dendritisch erzeugte Kupferstrukturen. Auch hierbei war die Zielstellung, eine verbesserte Haftung zwischen Stromsammel und Aktivmaterial in der Elektrode zu erzielen (siehe **Abbildung 32**).



Abbildung 32: Schema der Haftung zwischen Stromsammel und Aktivmaterial durch dendritisch erzeugte Kupferstrukturen

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Elektrolyte und Zusätze für die Abscheidung verwendet. Es wurde die Stromlinienform (Pulsstrom, Gleichstrom) sowie die Abscheideparameter variiert und die erhaltenen Niederschläge charakterisiert. In **Abbildung 33** ist das Prozessschema für die dendritische Abscheidung dargestellt.

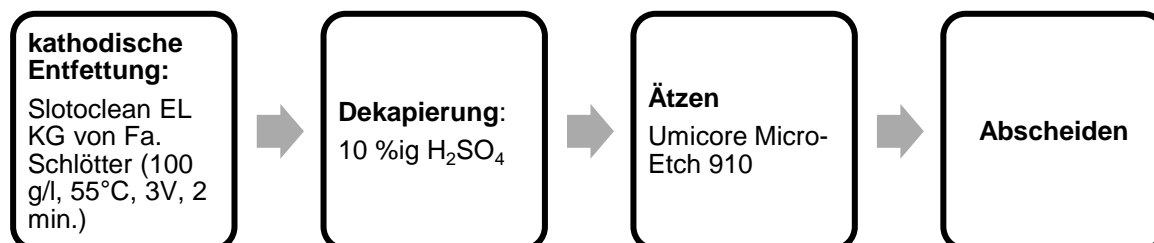


Abbildung 33: Prozessschema für die dendritische Aufrauung der Oberfläche

Erste Versuche zur dendritischen Abscheidung wurden in einer 250 ml Hullzelle durchgeführt. Legt man hierbei 3 A an, variiert die Stromdichte auf der Oberfläche von 0 A/dm^2 bis 20 A/dm^2 . Als Elektrolyt wurde ein zusatzfreier schwefelsaurer Kupferelektrolyt (250 g/l CuSO_4 , $30 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$) und als Substrat eine gewalzte Kupferfolie mit einer Dicke von $65 \mu\text{m}$ verwendet. Eine deutliche Dendritenbildung auf der Oberfläche war je nach Elektrolyt ab 12 A/dm^2 – 15 A/dm^2 auf der Oberfläche zu erkennen. Allgemein resultiert eine Abscheidung im Bereich hoher Überspannung vermehrt in dendritischem Wachstum. Grund hierfür ist die Limitierung freier Metallionen in Kathodennähe. Der Mechanismus der Keimbildung wechselt somit von durchtritts- nach diffusionslimitiert. Die Reduktion der Metallionen findet bevorzugt an den Ecken, Kanten und Stufenpositionen statt und es kommt zur Ausbildung von 3D-Strukturen. In **Abbildung 34** ist der Einsatz unterschiedlicher Konzentrationen von NaCl auf die Morphologie der Niederschläge dargestellt. Zu sehen sind mikroskopische Aufnahmen bei 20 A/dm^2 auf dem Hullzellensubstrat.

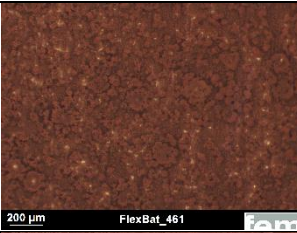
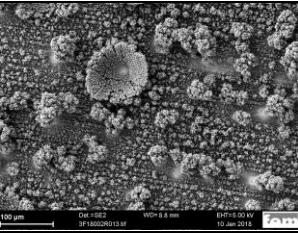
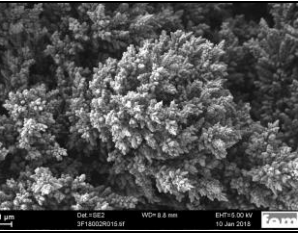
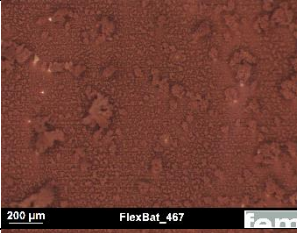
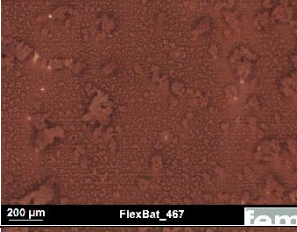
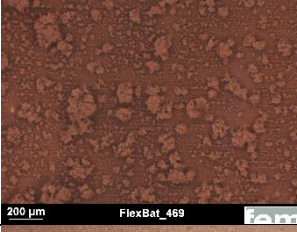

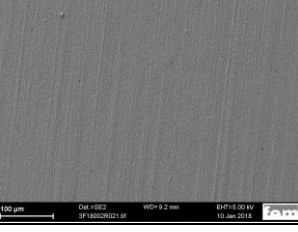
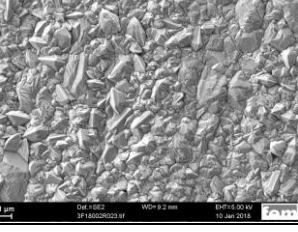

| angelegter Pulsstrom: | | | |
|-------------------------------|---|--|---|
| 5 A (250 A/dm ²) |  |  |  |
| 4 A (200 A/dm ²) |  | | |
| 3 A (150 A/dm ²) |  | | |
| 2 A (100 A/dm ²) |  | | |
| 1 A (50 A/dm ²) |  |  |  |
| 0,5 A (25 A/dm ²) |  | | |

Abbildung 35: Einfluss der maximalen kathodischen Pulsstromdichte auf die Morphologie der Cu-Niederschläge

Neben den verwendeten Abscheidparametern besitzen Zusätze einen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie der erhaltenen Niederschläge. Zhao et al. verwendeten Hydrogenphosphat als Zusatz und variierten die Überspannung der Abscheidung um verschiedene Oberflächenmorphologien von Kupfer zu realisieren^[53]. Hierbei komplexieren freie Phosphat-Liganden Cu(II)-Ionen im Elektrolyten und verringern somit die Metallionenkonzentration in unmittelbarer Kathodennähe, was in einer unzureichenden Verfügbarkeit in der Diffusionsschicht resultiert. In **Abbildung 36** ist der Einfluss des Abscheidopotentials auf die Morphologie der Kupferniederschläge dargestellt.

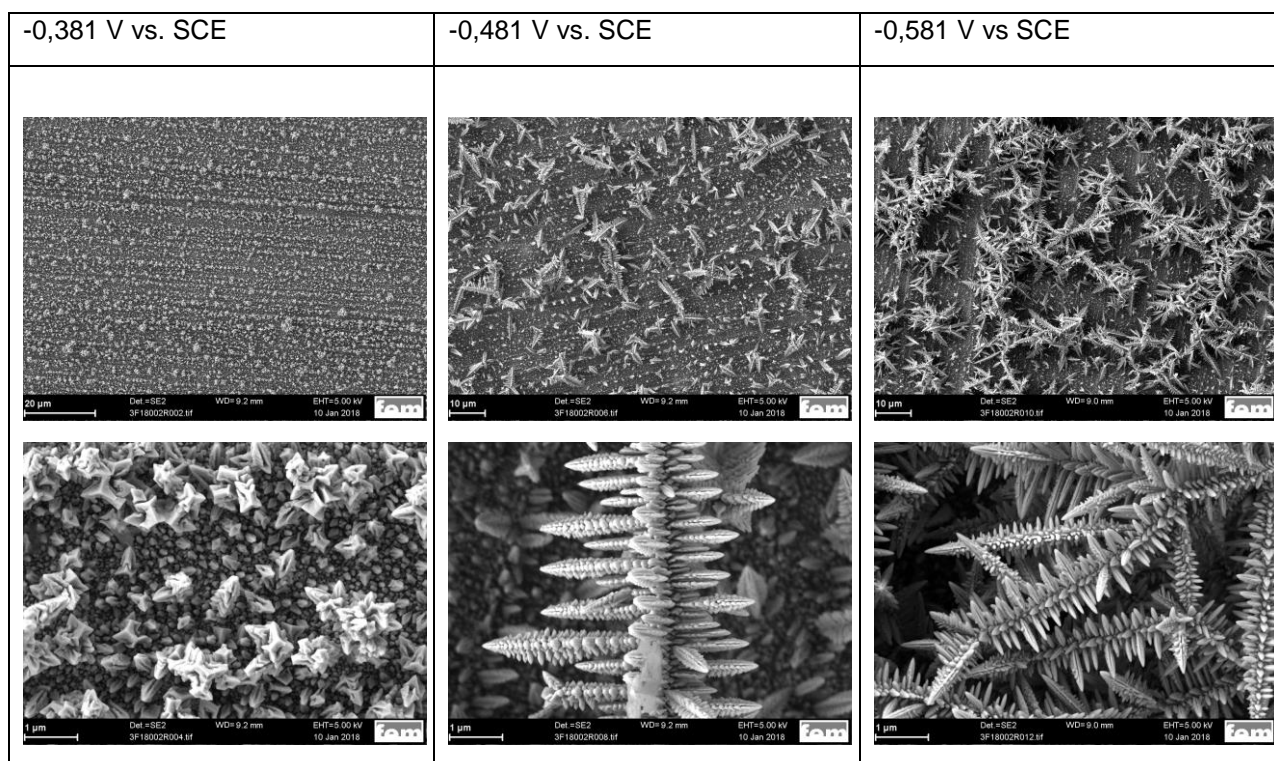


Abbildung 36: Einfluss des Abscheidopotentials (V vs. SCE) auf die Morphologie der Kupferniederschläge (0,02 M CuSO₄, 25 mM KH₂PO₄)

Die Abscheidzeit betrug 600 Sekunden in einem Elektrolyten aus 0,02 M CuSO₄ und 25 mM KH₂PO₄. Eine Erhöhung des Abscheidopotentials führt mit dem Hydrogenphosphatzusatz zur deutlichen Dendritenbildung. Hierbei lässt sich die Entwicklung der verzweigten Strukturen unter Berücksichtigung des limitierten Massentransports bei höheren Stromdichten beschreiben. Bei der Abscheidung unter geringer Überspannung, können verbrauchte Cu(II) Ionen in unmittelbarer Kathodennähe rasch nachgeliefert werden. Die Strukturbildung wird hierbei vor allem durch eine Minimierung der Oberflächenenergie bestimmt. Kommt es bei höheren Überspannungen zu einer Verarmung der Reaktionsschicht an Metallionen wechselt der Abscheidemechanismus von Durchtritts- nach Diffusionskontrolliert und vor allem an Niederschlagsspitzen wird aufgrund der besseren Verfügbarkeit mehr Metall abgeschieden. Es kommt zum typischen Dendritenwachstum. Der Zusatz von Hydrogenphosphat führt aufgrund der Komplexbildung der Cu(II) Ionen dazu, dass es schon bei geringeren Überspannungen zu einer Verarmung an Metallionen und somit zum Dendritenwachstum kommt.

Im Rahmen des weiteren Vorgehens wurde versucht diese dendritischen Strukturen in die Vertiefungen der geätzten Strukturen abzuschleifen. Hierzu wurde auf eine Cu-Folie (65 µm, ge-

walzt) ein Raster aus wasserfester Tinte aufgebracht und 30 Minuten mit Umicore Microetch-910 geätzt. Die dendritischen Strukturen wurden anschließend mit dem Elektrolyten aus **Abbildung 36** bei -0,581 V (vs. SCE) abgeschieden (siehe **Abbildung 37**).

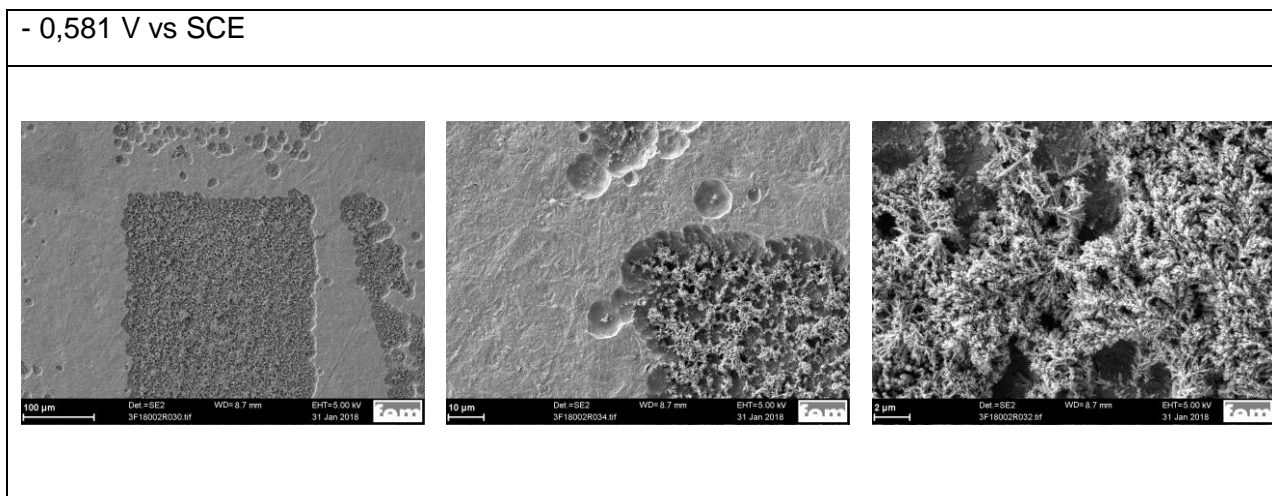


Abbildung 37: Dendritische Kupferniederschläge (0,02 M CuSO₄, 25 mM KH₂PO₄, -0,581 V) abgeschieden in chemisch geätzte Mikrostrukturen

Im weiteren Verlauf des Projektes wurden poröse Kupferfilme durch die Verwendung eines Gasblasentemplates hergestellt. Hierbei werden wie in **Abbildung 38** dargestellt die im Zuge der Abscheidung entstehenden Wasserstoff-Gasblasen als dynamisches Templat für die Metallabscheidung verwendet

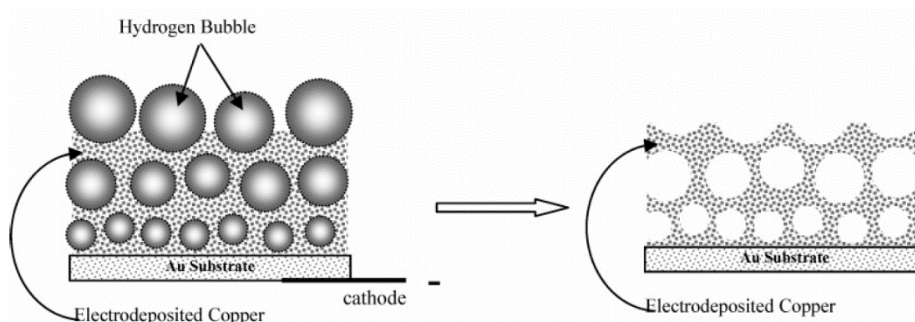


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Cu-Abscheidung unter Verwendung des Wasserstoff-Gasblasen-Templates nach^[28]

Li et al. untersuchten hierbei den Einfluss der Elektrolytkonzentration, der angelegten Stromdichte und der Konzentration der grenzflächenaktiven Substanz CTAB auf die Porengröße sowie die Stegstärke von auf einem Goldsubstrat abgeschiedenen Kupfer-Niederschlägen^[28]. Die Methode hängt entscheidend vom verwendeten Substrat ab. Gold besitzt die deutlich geringere Überspannung gegenüber der Wasserstoffentwicklung als z. B. Kupfer. Im Falle von Li et al. führte dies dazu, dass der Großteil der Wasserstoffblasen vom Substrat ausgebildet wird.

Im Rahmen des Projektes wurde untersucht, inwiefern sich die Methode überhaupt auf eine Abscheidung auf Cu-Substraten übertragen lässt. Hierzu wurden Sowohl Kupfer- als auch Goldsubstrate verwendet und nach der Vorgehensweise von Li et al. beschichtet. Zudem wurde der Einfluss der grenzflächenaktiven Substanz CTAB untersucht. In **Abbildung 39** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der porösen Kupferfilme auf Gold und Kupfer dargestellt (Probengröße 1 cm x 2 cm).

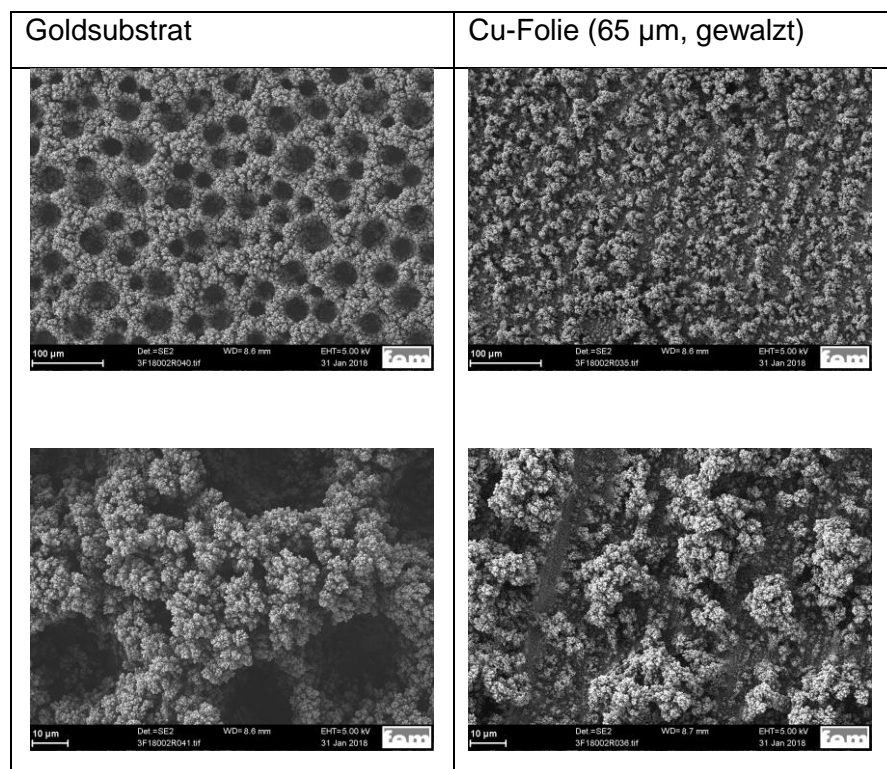


Abbildung 39: Poröse Cu-Filme abgeschieden auf Gold- und Kupfer-Substraten (0,1 M CuSO₄, 0,5 M H₂SO₄, 0,8 A/cm², 45 Sekunden)

Aufgrund der deutlichen Unterschiede in der Wasserstoffüberspannung von Kupfer und Gold werden auf den verschiedenen Substraten komplett unterschiedliche Strukturen erhalten. Während auf Gold eine deutliche poröse Struktur aus Dendriten zu erkennen ist, kommt es auf Kupfer lediglich zum Dendritenwachstum. Im weiteren Verlauf des Projektes wurde der Elektrolytlösung die grenzflächenaktive Substanz CTAB zugesetzt. In der Literatur wird durch die Zugabe von CTAB eine Verringerung in der Porengröße sowie der Wandstärke der Struktur erreicht^[28]. In **Abbildung 40** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen nach der Zugabe von 2mM CTAB zur Elektrolytlösung dargestellt.

Mikroskopisch sind deutliche Unterschiede zu den Strukturen aus **Abbildung 39** zu erkennen. Auch makroskopisch sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Niederschläge aus **Abbildung 39** erscheinen matt, Cu-Farben rot/braun. Die Schichten aus **Abbildung 40** erscheinen hingegen schwarz. Zudem besitzen die porösen Cu-Filme aus **Abbildung 39** eine sehr schlechte Haftung und mechanische Stabilität wohingegen die aus **Abbildung 40** geringfügig bessere mechanische Eigenschaften besitzen.

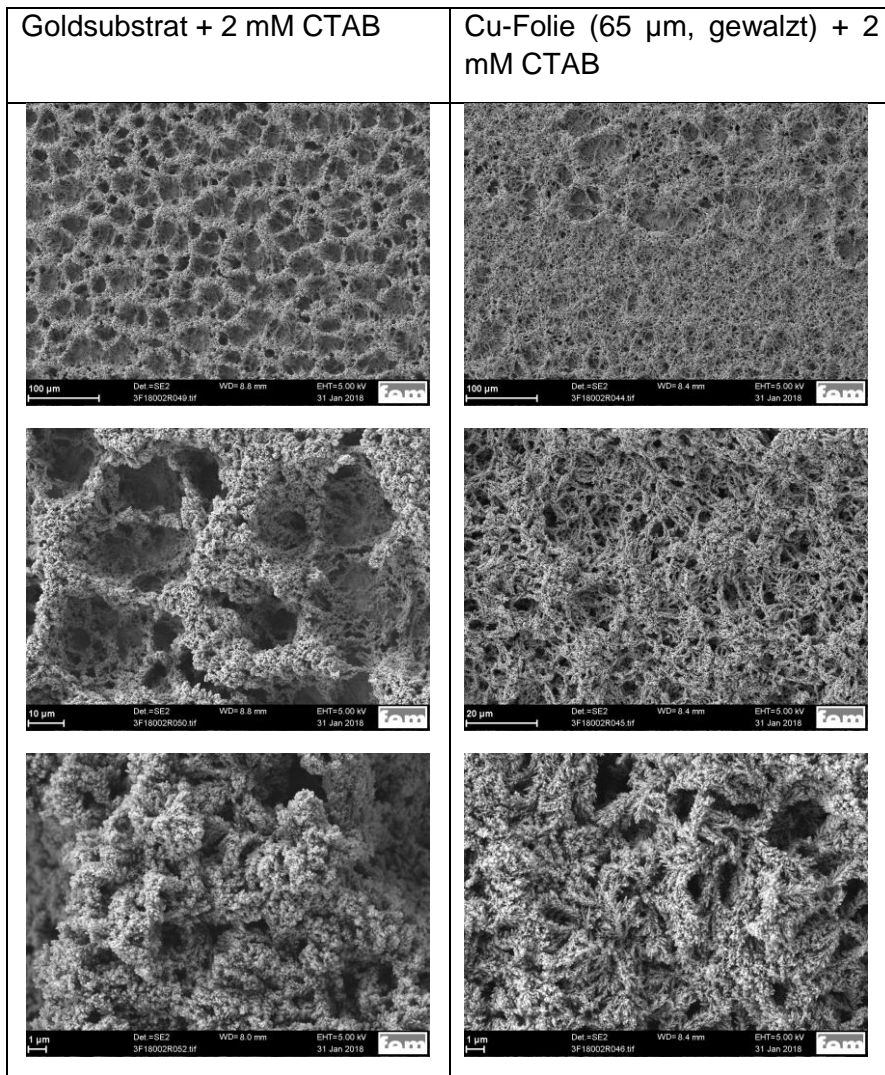


Abbildung 40: Poröse Cu-Filme abgeschieden auf Gold- und Kupfer-Substraten (0,1 M CuSO₄, 0,5 M H₂SO₄, 2 mM CTAB, 0,8 A/cm², 45 Sekunden)

Im weiteren Verlauf des Projektes wurde untersucht inwiefern sich die Abscheidungen der porösen Strukturen aus **Abbildung 39** und **Abbildung 40** auf einer Cu-Folie mit einer Größe von 5 cm x 5 cm realisieren lassen, wenn auf diese zuvor Goldpartikel aufgebracht werden. Das Prozessschema hierzu ist in **Abbildung 41** dargestellt.

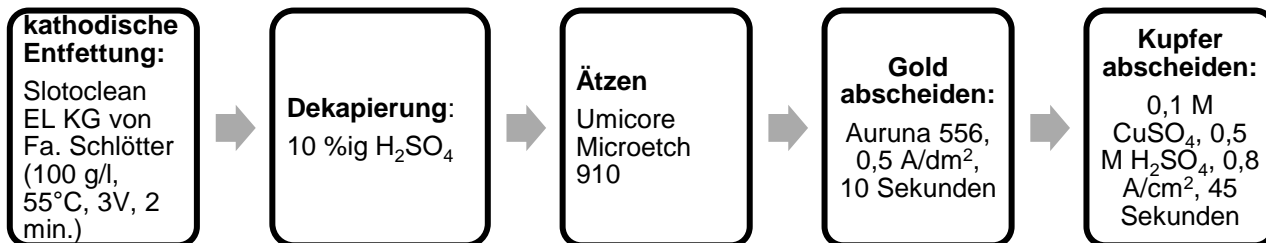


Abbildung 41: Prozessschema zur Abscheidung der porösen Cu-Filme

In **Abbildung 42** sind mikroskopische Aufnahmen von der Probenmitte und dem Probenrand einer 5 cm x 5 cm großen Probe nach der Abscheidung dargestellt.

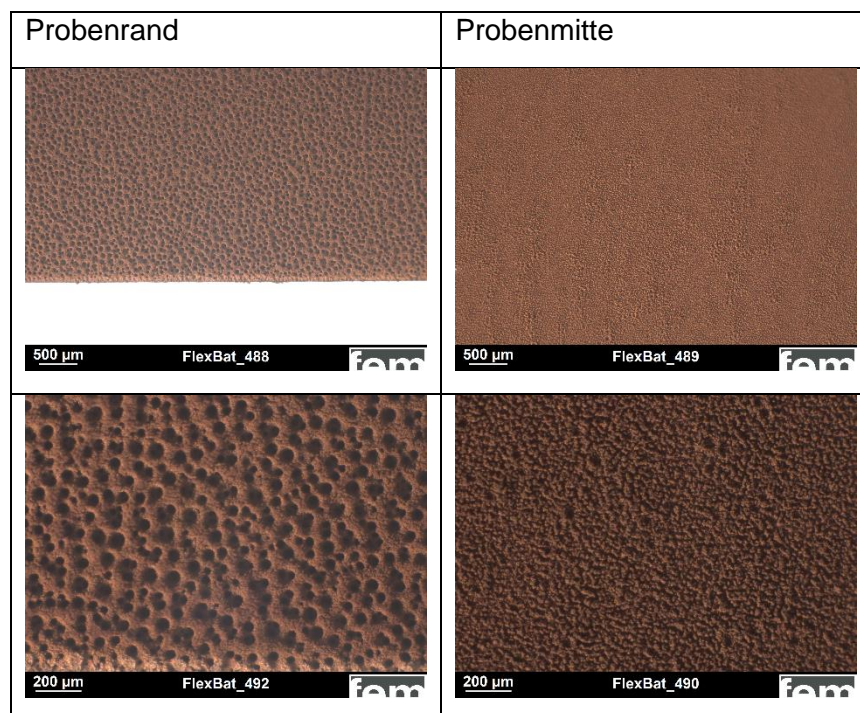


Abbildung 42: Mikroskopische Aufnahmen der porösen Cu-Filme abgeschieden auf einem mit einer dünnen Goldschicht beschichteten Cu-Substrat

In den mikroskopischen Aufnahmen sind zwischen Probenmitte und Probenrand deutliche Unterschiede in der Morphologie der Niederschläge zu erkennen. Dies war bei den Proben mit einer Probengröße von 1 cm x 2 cm aus **Abbildung 39** nicht zu erkennen. Am Rand der Probe kommt es aufgrund des konzentrierteren Stromlinienverlaufs zur vermehrten Gasentwicklung. Dies ist an der deutlich poröseren Struktur in **Abbildung 42** zu erkennen. In der Mitte der Probe ist hingegen lediglich ein dendritisches Wachstum und keine poröse Struktur zu erkennen. Das Verfahren lässt sich somit auf Cu-Substrate übertragen wenn auf diese zuvor eine dünne Goldschicht aufgebracht wird, ist aber nur bei kleineren Probengeometrien realisierbar.

3.4 Templat-Galvanisierung (AP 2b)

Im Rahmen des Arbeitspaketes 2b wurden verschiedene templatunterstützte Abscheidungen von Kupfer untersucht. Zu Beginn wurde Kupfer auf Aluminium Streckmetall abgeschieden. Das Ziel war, durch ein anschließendes Herauslösen des Templates durch überwachsene Metallschichten Vertiefungen mit Druckknopfeffekt zu erzielen. In **Abbildung 43** sind mikroskopische Aufnahmen des Aluminium Streckmetalls dargestellt.



Abbildung 43: Mikroskopische Aufnahme des Aluminium-Streckmetalls

In **Abbildung 44** ist das Prozessschema für die Aluminium-Beschichtung dargestellt. Die verwendete Produktserie für die Aluminium Aktivierung war Albond III der Fa. IPT und zwischen jedem Schritt erfolgte ein zweistufiger Spülprozess.

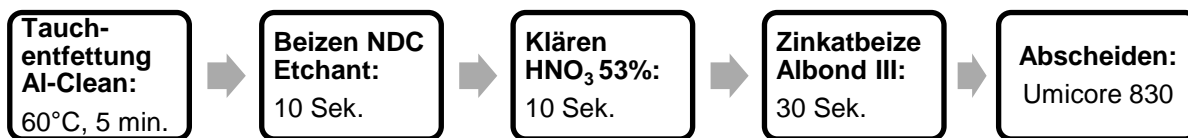


Abbildung 44: Prozessschema zur galvanischen Verstärkung eines Gewebe-Templates

Die Abscheidungen erfolgten auf einer Probengröße von 1,5 cm x 1,5 cm potentiostatisch bei 1 V aus einem cyanidischen Kupfer-Elektrolyten der Firma Umicore (Umicore 830). In **Abbildung 45** sind Bilder nach verschiedenen langen Abscheidezeiten dargestellt.

30 Minuten

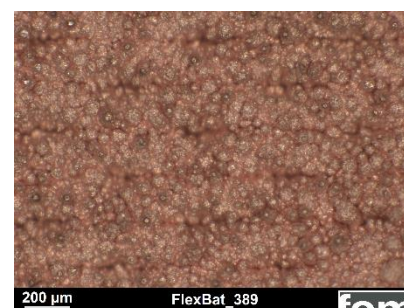
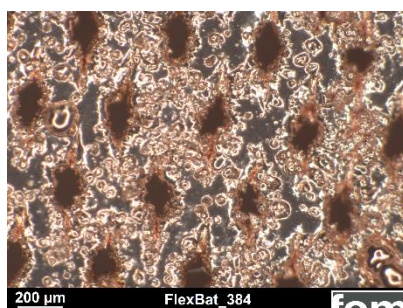
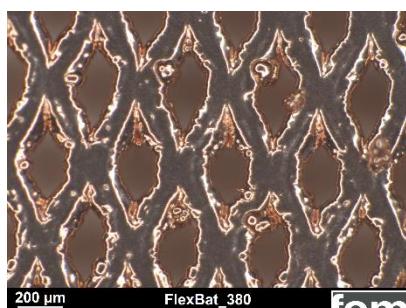
60 Minuten

90 Minuten

Vorderseite:

Vorderseite:

Vorderseite:



Rückseite:

Rückseite:

Rückseite:

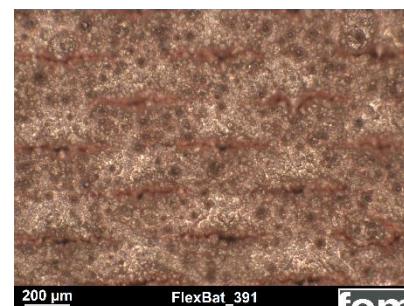
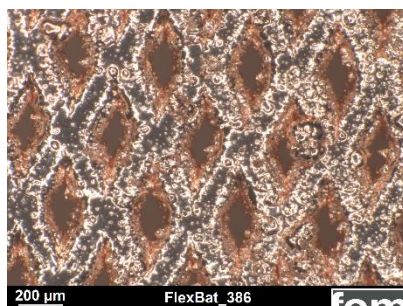
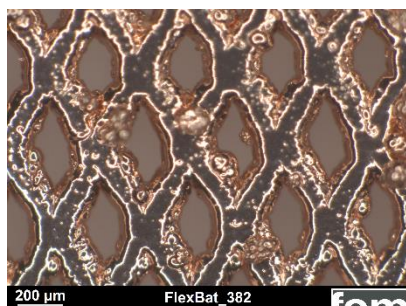


Abbildung 45: Templatgalvanisieren von Kupfer auf Aluminium nach unterschiedlich langen Ätzzeiten

Aufgrund der Maschenweite des Aluminium Streckmetalls von etwa 200 µm x 500 µm kommt es trotz der Verwendung von nur einer Anode zu einer gleichmäßigen beidseitigen Beschichtung. Aufgrund der Instabilität ist es jedoch schwierig, Aluminium-Streckmetall in Größen von etwa 5 cm x 5 cm mit einer feineren Maschenweite zu erhalten. Als Alternative wurden deshalb geprägte Aluminiumfolien aus AP2d (geprägt mit einem Edeltstahlgewebe Maschenweite 50 µm) für einen Galvanoforming-Prozess verwendet. In **Abbildung 46** ist das Prozessschema dargestellt.

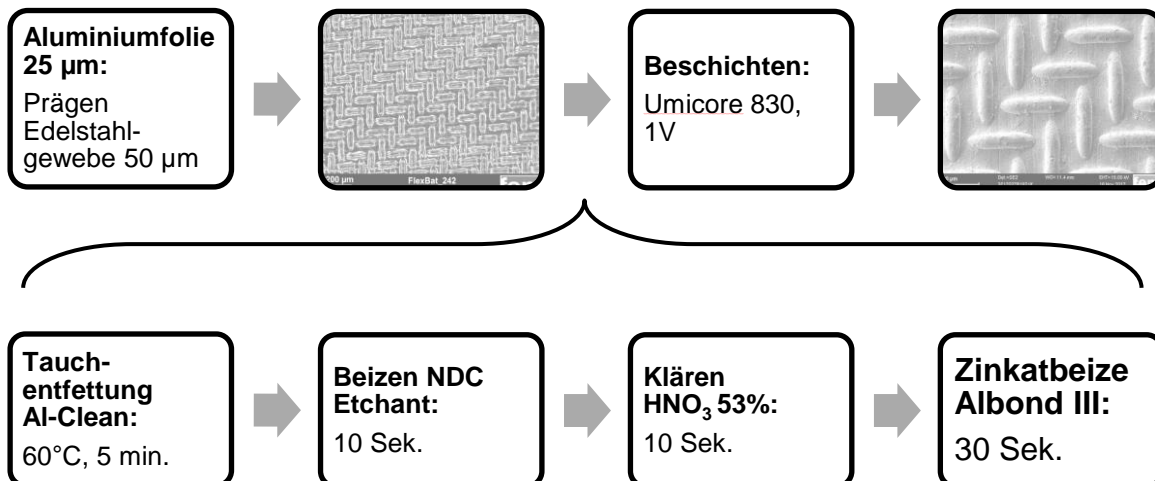


Abbildung 46: Prozessschema zum Galvanoformen der Cu-Folie

In **Abbildung 47** sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Aufnahmen am Konfokalmikroskop nach einer Abscheidezeit von 60 Minuten dargestellt (Umicore 830, potentiostatisch bei 1 V).

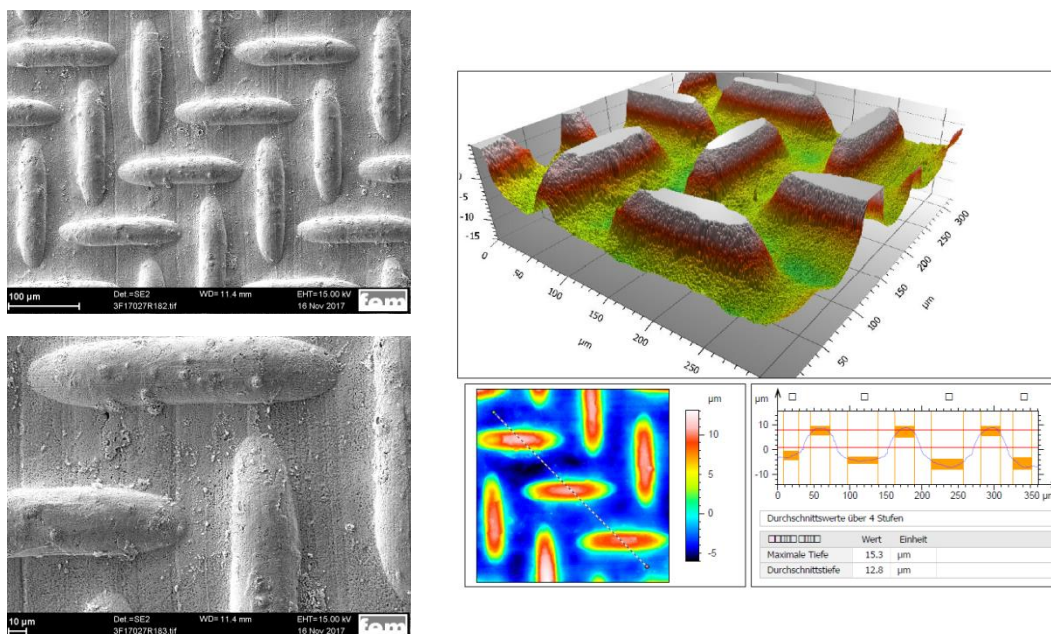


Abbildung 47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Aufnahmen am Konfokalmikroskop der Cu-Folie nach einer Abscheidezeit von 60 Minuten

Nach 60 Minuten Abscheidezeit bei 1 V resultiert eine Foliendicke von 100 µm. Im weiteren Verlauf wurde die Probengröße auf 6 cm x 6 cm erhöht und die Abscheidezeit so angepasst, dass eine Foliendicke von 30 µm – 50 µm resultiert.

Eine weitere Vergrößerung der erzeugten Folien war aus technischen Gründen im Labor leider nicht möglich.

3.5 Folien-Galvanoformung (AP 2c)

Im Arbeitspaket AP 2c war die Herstellung strukturierter Cu-Folien durch Galvanoformung auf strukturierten Ni-Schichten vorgesehen. Struktur-Ni kann durch direkte Ni-Abscheidung aus einem Phosphorsäure-haltigen Watts-Elektrolyten erzeugt werden (**Abbildung 48**). Aus Gründen, die in Abschnitt 2.2.3 erläutert wurden, wurde in diesem Arbeitspaket jedoch auf andere Template als das ursprünglich vorgesehene Struktur-Ni ausgewichen.

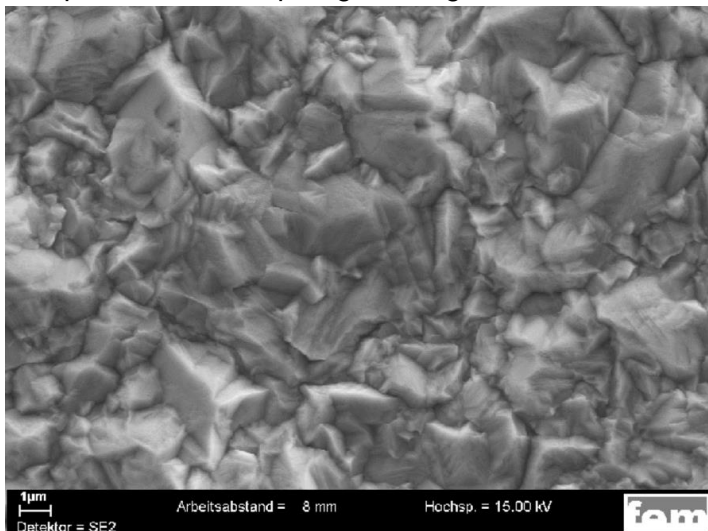


Abbildung 48: Strukturnickel, abgeschieden aus H_3PO_4 -haltigem Watts-Elektrolyten

Die verschiedenen, im Rahmen des Projekts untersuchten Methoden bei der Herstellung von strukturierten Cu-Folien durch Galvanoformung sind im Folgenden beschrieben.

Methode 1:

- a. Mechanisches Strukturieren eines Polymer- oder Glasträgers
- b. Besputtern der strukturierten Trägeroberfläche mit Cu
- c. Elektrochemische Verstärkung der Cu-Startschicht bis auf gewünschte Foliendicke
- d. Abziehen der fertigen Cu-Folie von dem Träger

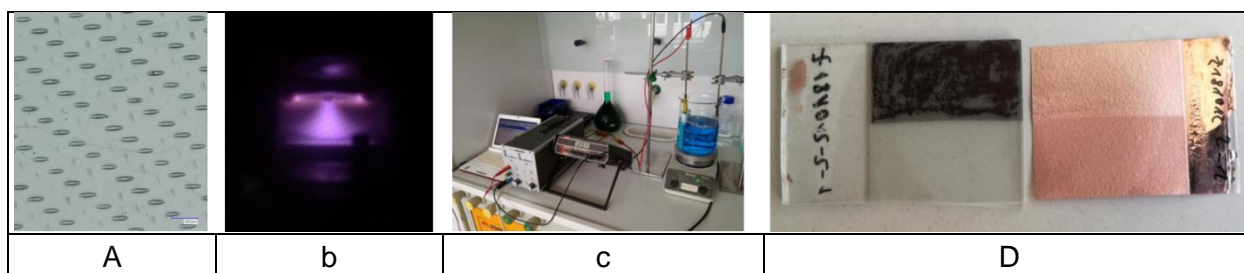


Abbildung 49: Arbeitsablauf Methode 1

Bei Anwendung von Methode 1 entsteht auf der erzeugten Cu-Folie ein "Negativ" der Struktur auf der Polymer- bzw. Glasvorlage. Man erhält, insbesondere bei Polymervorlagen also quasi eine Cu-Folie mit einer Struktur, die sich aus Erhöhungen zusammensetzt, da ja die Oberflächen der Polymervorlagen infolge der Strukturierung durch Prägen (s.u.) Vertiefungen enthalten. Vor dem Galvanisieren müssen die Polymer- bzw. Glasvorlagen mit einer Cu-Schicht besputtert werden, da weder Polymer noch Glas über die erforderliche elektrische Leitfähigkeit

verfügen. Die Vorlagen sind somit stets nur einmal direkt nutzbar, da die gesputterte Cu-Schicht zum Bestandteil der erzeugten Cu-Folie wird. Nach Abziehen der galvanisch erzeugten Cu-Folien müssen die Vorlagen somit immer wieder neu mit Cu besputtert werden bevor weitere Folien erzeugt werden können.

Methode 2:

- a. Mechanisches Strukturieren eines Polymer- oder Glasträgers
- b. Besputtern der strukturierten Trägeroberfläche mit Cu
- c. Elektrochemische Vernickelung der Cu-Startschicht auf ca. 150 µm Dicke
- d. Abziehen der fertigen Ni-Folie von dem Träger
- e. Besputtern der Ni-Folie mit Ti oder Cr
- f. Elektrochemische Abscheidung von Cu auf der Ni-Folie bis zur gewünschten Foliendicke
- g. Abziehen der fertigen Cu-Folie vom Ni-Träger

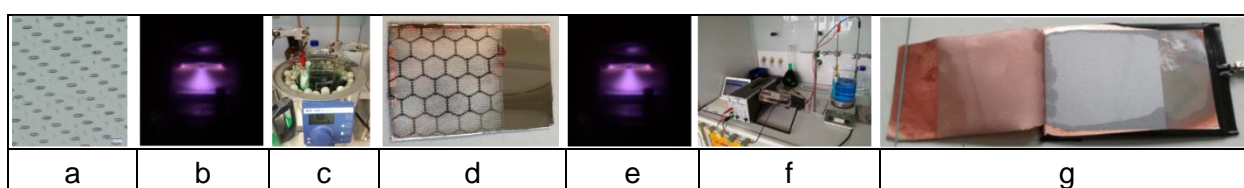


Abbildung 50: Arbeitsablauf Methode 2

Die Anwendung von Methode 2 erlaubt die Herstellung von Cu-Folien, die die exakte Struktur der Polymervorlage wiedergeben, anders als bei Methode 1, bei der ja ein "Negativ der Vorlage" entsteht. Durch den Zwischenschritt der Herstellung einer Ni-Matrix, die nun ja selbst ein "Negativ" der Polymervorlage darstellt, besteht auch die Möglichkeit zahlreiche Cu-Folien, ohne weitere Zwischenschritte, auf galvanischem Weg zu erzeugen. Eine auf die Ni-Matrix aufgesputterte, dünne Ti-Schicht (ca. 500 nm) erwies sich dabei als zuverlässige Trennhilfe, so dass sich die galvanisch erzeugten Cu-Folien in der Regel problemlos von der Ni-Matrix abziehen ließen. Als Trennhilfe wurde auf die Rückseite der abgeschiedenen Cu-Folie ein Streifen handelsübliches, transparentes Klebeband (Tesa-Film) aufgebracht, der ein wenig über den Folienrand übersteht. Von dort aus ließ sich durch vorsichtiges Ziehen der Trennvorgang von Folie und Ni-Matrix in der Regel ohne Probleme initiieren.

Eine statt der Ti-Schicht gesputterte Cr-Schicht (ca. 500 nm) erfüllte den Zweck als Trennhilfe ebenfalls, jedoch war hier die Funktionalität bereits nach wenigen (ca. 2-3) abgeschiedenen Cu-Folien nicht mehr in dem Maß gegeben wie bei einer Ti-Zwischenschicht.

Methode 3:

- a. Mechanisches Strukturieren eines Edelstahlblechs
- b. Passivieren des strukturierten Stahlblechs in 30% HNO₃
- c. Elektrochemische Abscheidung von Cu auf dem Edelstahlblech auf gewünschte Foliendicke
- d. Abziehen der fertigen Cu-Folie vom Edelstahlträger

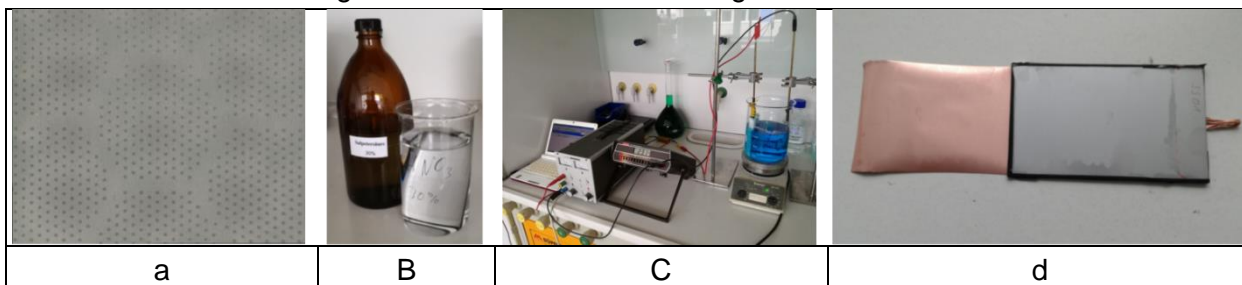


Abbildung 51: Arbeitsablauf Methode 3

Durch Methode 3 werden, ähnlich wie bei Methode 1, Cu-Folien mit Strukturen erzeugt, die jeweils ein "Negativ" der Strukturen auf den Edelstahlvorlagen darstellen. Methode 3 zeichnet sich insgesamt durch seine Einfachheit aus. Es sind nur wenige, technologisch relativ anspruchslose Arbeitsschritte erforderlich. Die Passivierung der strukturierten Edelstahl oberfläche in 30%-iger Salpetersäure gewährleistete in den durchgeführten Versuchen ein weitestgehend problemloses Abziehen der erzeugten Cu-Folien. Aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit des Edelstahls sind keine Sputter- oder sonstige Zwischenprozesse zur Erzeugung einer ausreichend leitfähigen Oberfläche, wie bei den Methoden 1 und 2, erforderlich.

Allerdings beschränkte sich hier die Möglichkeit der Strukturierung aufgrund der mechanischen Eigenschaften des Edelstahls im Rahmen des Projekts auf die Methode des Sandstrahlens. Die entsprechenden Randbedingungen sind weiter unten angegeben.

Mit Methode 3 konnten zahlreiche Cu-Folien auf einer einzigen Vorlage erzeugt werden. Nach der Abscheidung von 3 Cu-Folien wurde das Edelstahlblech prophylaktisch erneut passiviert.

Anzumerken ist, dass mit dieser Methode auch Strukturen, die denen der ursprünglich als Vorlage angedachten Strukturnickelschichten entsprechen, erzeugt werden konnten.

Methode 4:

- a. Mechanisches Strukturieren eines Edelstahlblechs
- b. Passivieren des strukturierten Edelstahlblechs in 30% HNO₃
- c. Elektrochemische Vernickelung des passivierten Edelstahlblechs auf ca. 150 µm Dicke
- d. Abziehen der fertigen Ni-Folie von dem Träger
- e. Besputtern der Ni-Folie mit Ti oder Cr
- f. Elektrochemische Abscheidung von Cu auf der Ni-Folie bis zur gewünschten Foliendicke
- g. Abziehen der fertigen Cu-Folie vom Ni-Träger

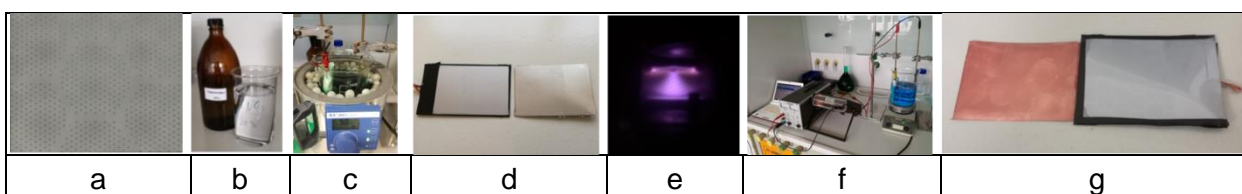


Abbildung 52: Arbeitsablauf Methode 4

Die mechanische Strukturierung der Polymervorlagen aus PMMA bei Methode 1 und 2 erfolgte durch Prägen. Als Prägestempel wurden Edelstahlsiebgewebe mit Maschenweiten von 25 µm bzw. 50 µm eingesetzt. Das Prägen selbst erfolgte zunächst versuchsweise durch Einspannen im Schraubstock, unter Einsatz in einer Hydraulikpresse sowie durch Verschraubung von Stempel und Polymer zwischen zwei Metallplatten.

Nach Abschluss der ersten Vorversuche wurde bei allen im Folgenden dargestellten Versuchsreihen die Strukturierung der PMMA-Vorlage durch Prägen unter Einsatz einer Hydraulikpresse bei Drücken zwischen 1700 N/cm² und 5100 N/cm² vorgenommen.

Da die Schichthaftung der aufgesputterten Cu-Schicht auf den strukturierten PMMA-Vorlagen zum Teil relativ schlecht war und die Cu-Schicht gelegentlich beim Aufgalvanisieren vom Elektrolyten unterwandert wurde, erfolgte zum Teil nach dem Prägen noch ein manuelles Überschleifen des geprägten Polymers mit Scotch-Brite um durch zusätzliche Verzahnung an den Schleifriefen die Haftung der nachfolgend aufgetragenen, gesputterten Cu-Schicht zu verbessern.



Abbildung 53: eingesetzte Hydraulikpresse

| PMMA3 | PMMA3 überschliffen | PMMA13 |
|--------------------|------------------------|--------------------|
| | | |
| 25 µm Maschenweite | 25 µm Maschenweite | 50 µm Maschenweite |

Abbildung 54: Durch Prägen strukturierte PMMA-Vorlage

Grundsätzlich ließen sich die PMMA-Vorlagen auf die beschriebene Weise gut strukturieren. Allerdings ergab sich bei allen eingesetzten Prägemethoden das Problem einer sehr ungleichmäßigen Verteilung der aufgetragenen Strukturen über der gesamten Vorlagenfläche. In der folgenden Abbildung sind 5 digitalmikroskopische Bilder an ein und derselben PMMA-Vorlage gezeigt, aufgenommen im Bereich der jeweiligen Probenränder, sowie im mittleren Probenbereich.

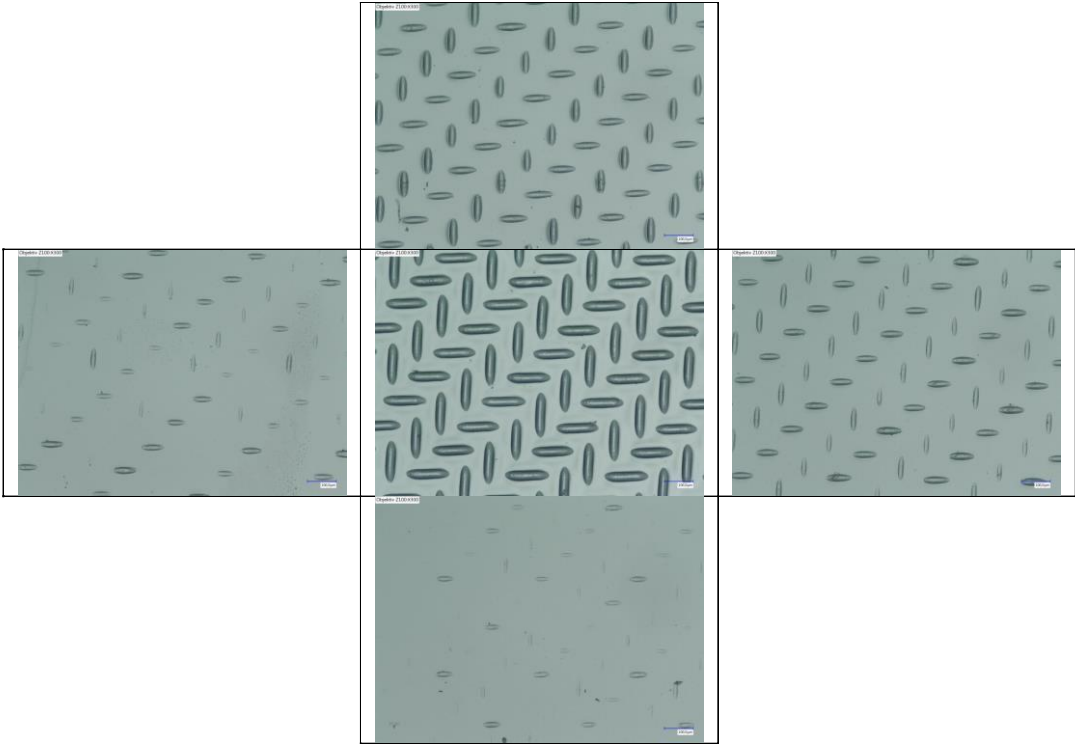


Abbildung 55: Digitalmikroskopische Darstellung der Ungleichmäßigkeit der aufprägten Strukturen

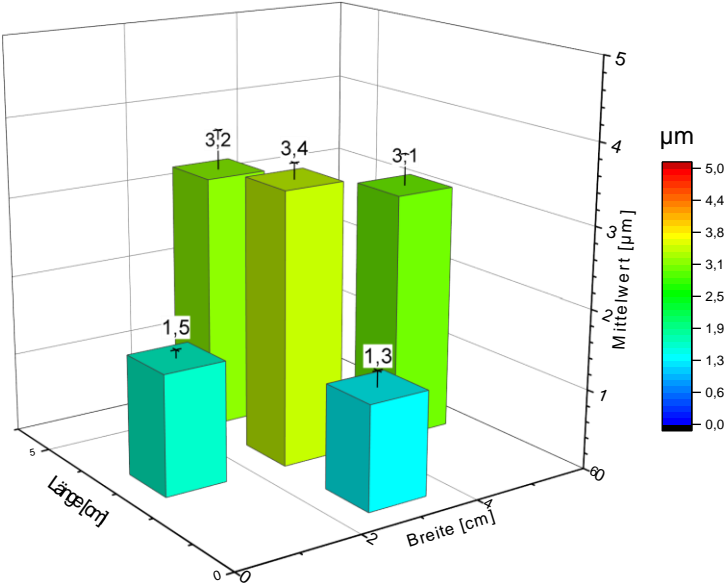


Abbildung 56: Konfokalmikroskopische ermittelte Verteilung der Strukturiefen an der oben gezeigten Probe

Die Strukturierung der eingesetzten Glasvorlagen erfolgte durch Strahlen. Die Randbedingungen betragen:

- Strahldruck: 1,5 bar
- Abstand Düse-Probe: 10 cm
- Strahldauer: 20 s
- Strahlmittel: Korund (0,12 – 0,25 mm), Glastperlen (0,1 – 0,2 mm)

Zum Erzeugen einer der Mikrostruktur überlagerten makroskopischen Struktur, wurden zum Teil auch Schablonen aus Edelstahl verwendet.

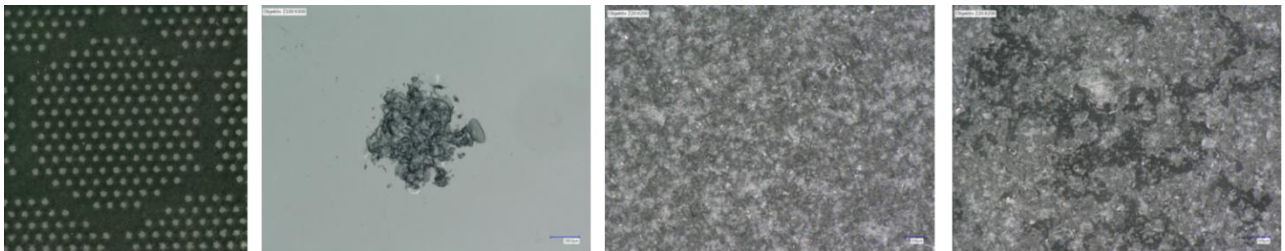


Abbildung 57: Mit und ohne Schablone durch Strahlen strukturierte Glasvorlagen

Das an die Strukturierung anschließende Besputtern der PMMA- bzw. Glasvorlagen mit Cu erfolgte in einer Beschichtungsanlage des Typs LH Z400 unter Einsatz eines Cu-Targets der Reinheit 99,9%. Die Dicke der aufgesputterten Cu-Schicht betrug ca. 200 nm. Vor der eigentlichen Beschichtung erfolgte an den strukturierten Vorlagen eine Plasmabehandlung in einem Ar/O₂-Gemisch.

Die Dauer der Plasmabehandlung betrug bei den Glasvorlagen 10 Minuten. Bei den PMMA-Vorlagen wurde die Plasmabehandlung auf 1 Minute verkürzt um eine thermische Schädigung des Polymers auszuschließen.

Die Strukturierung der verwendeten Edelstahlvorlagen erfolgte analog zur Strukturierung der Glasvorlagen durch Strahlen bei denselben Randbedingungen.



Abbildung 58: Mit und ohne Schablone durch Strahlen strukturierte Edelstahlvorlagen

Für die Elektrochemische Schichtabscheidung wurden die folgenden Elektrolyte bei den angegebenen Randbedingungen zum Einsatz:

- Kupfer (zur Folienabscheidung):
Elektrolyt: saurer Kupferelektrolyt "Slotocoup CU50" (Schlötter)
Stromdichte: 1,5 – 3 A/dm²
Abscheiderate: 19,5 – 39 µm/h
angestrebte Foliendicke: 20 - 30 µm
- Nickel (zur Erzeugung der Ni-Matrizen):
Elektrolyt: Ni-Sulfamatelektrolyt "Nickelsulfamatbad MS" (Slötter)
Stromdichte: 5 A/dm²
Abscheiderate: 100 µm/h
angestrebte Bauteildicke: 150 µm

In **Abbildung 59** sind digitalmikroskopische Aufnahmen verschiedener, galvanogeformter Cu-Folien dargestellt.

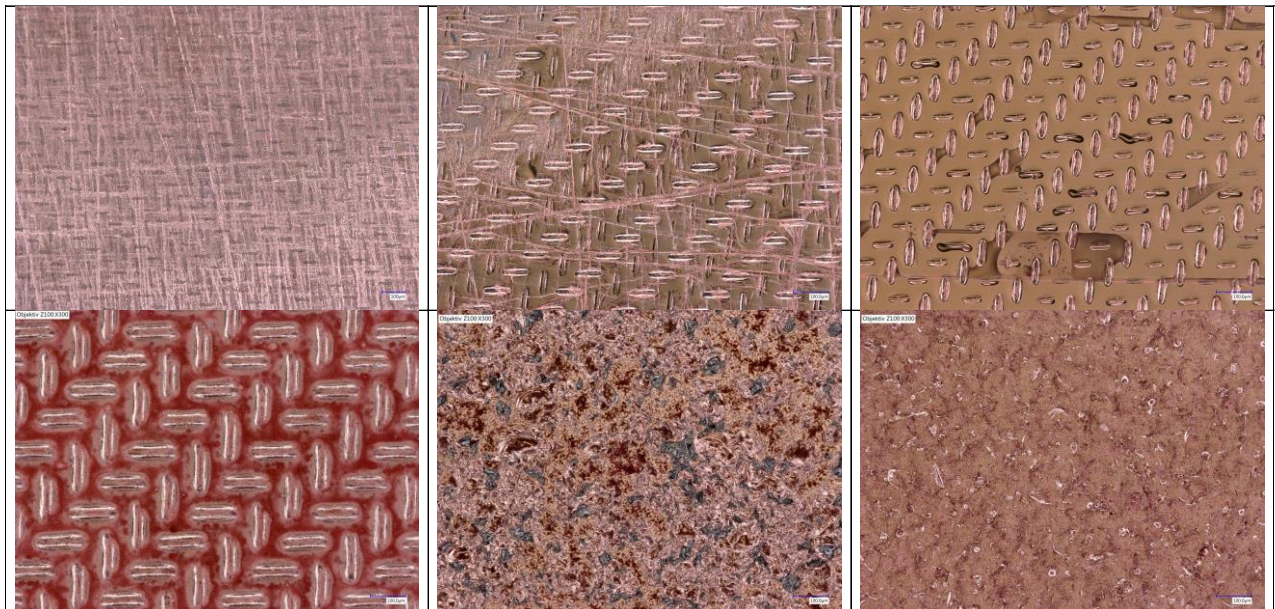


Abbildung 59: Elektrochemische erzeugte Cu-Folien / Digitalmikroskopie

Auf den konfokalmikroskopisch erzeugten, topografischen Darstellungen verschiedener Cu-Folien in **Abbildung 60** erkennt man, dass sich im Labormaßstab durch die oben beschriebenen Vorgehensweisen sowohl "positive" Strukturen, also Strukturen, die sich von der Foliengrundfläche nach oben abheben (**Abbildung 60 a**), als auch "negative" Strukturen, also quasi Vertiefungen in den Folien (**Abbildung 60 b, c**) erzeugen ließen. Auch ungeordnete Strukturen, wie ursprünglich mit Struktur-Nickel als Vorlage angedacht ließen sich problemlos abscheiden (**Abbildung 60 d**).

Die maximale im Labormaßstab erzeugbare Foliengröße lag bei 8 x 6 cm². Zu Beginn des Projekts wurde von einer für die weitere Bearbeitung erforderlichen Foliengröße von ca. 5 x 5 cm² ausgegangen. Damit erfüllten die galvanisch erzeugten Cu-Folien die ursprünglichen Vorgaben. Leider ergab sich im Laufe des Projekts, dass für eine erfolgreiche Beschichtung der Folien

durch Rakeln im ZBT eine Mindestgröße von ca. 30 x 8 cm² erforderlich wurde. Folien dieser Größenordnung konnten im Labormaßstab leider im Rahmen des Projekts nicht abgeschlossen werden.

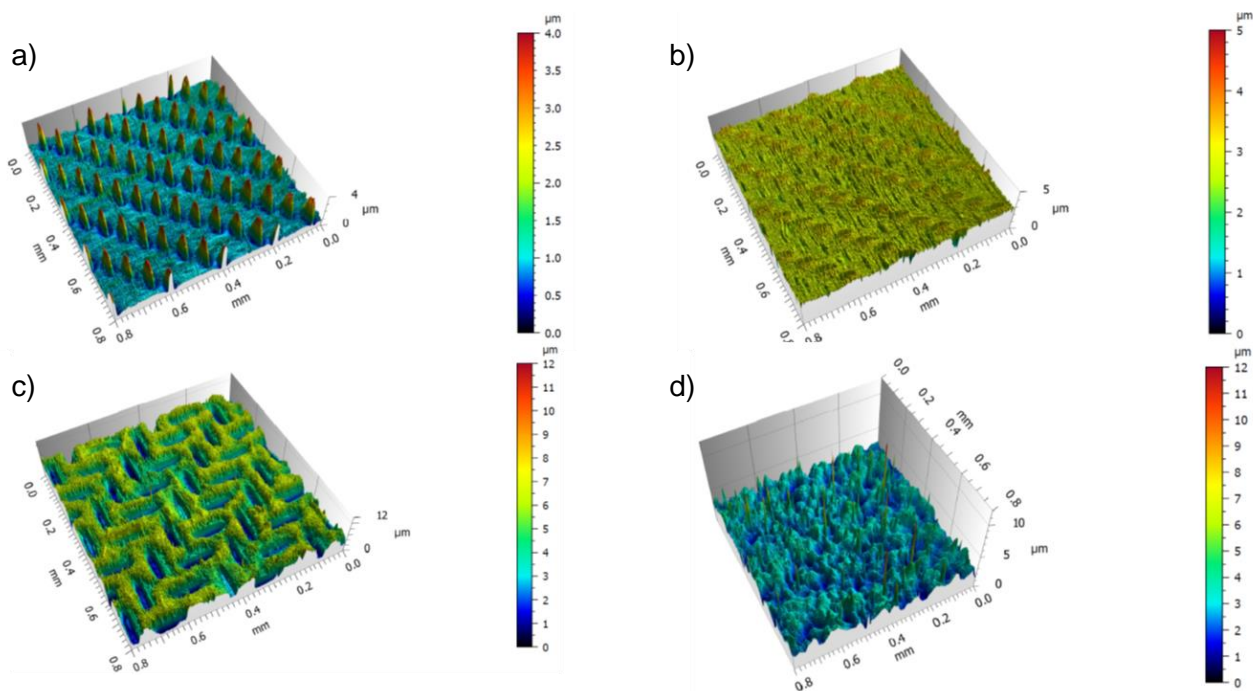
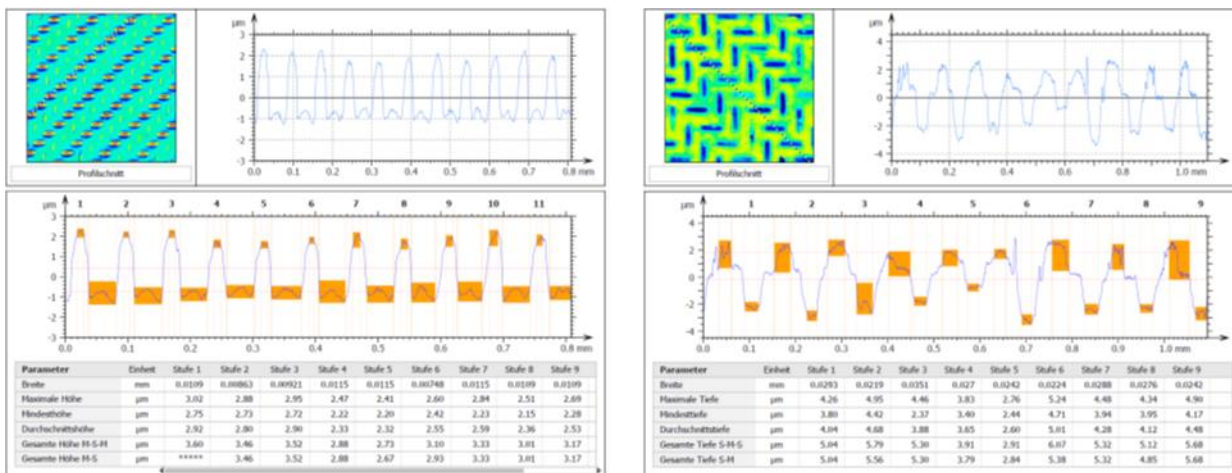


Abbildung 60: Elektrochemisch erzeugte Cu-Folien / Konfokalmikroskopie



Erhöhungen

Vertiefungen

Abbildung 61: Konfokalmikroskopische Vermessung der Strukturiefen

3.6 Mechanische Strukturierung (AP 2d)

3.6.1 Strukturierung durch Strahlen

Als weiteres Verfahren zur mechanischen Oberflächenstrukturierung wurde das Strahlen untersucht. Gearbeitet wurde in einer Injektor-Strahlanlage der Fa. AUER des Typs ST-700-PS. Als Strahlgut wurden hierbei Glasperlen und Korund verwendet und der Druck und die Zeit variiert. Der Abstand zwischen Substrat und Strahlquelle betrug 30 cm. In Abbildung 62 ist das verwendete Strahlgut dargestellt.

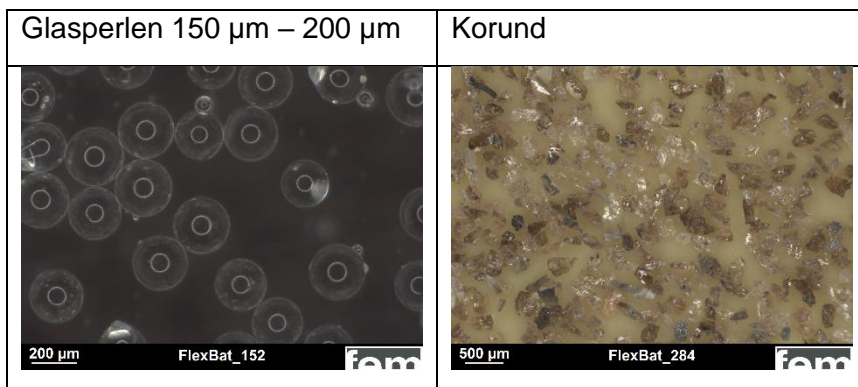


Abbildung 62: Glasperlen und Korund als verwendetes Strahlgut

In Abbildung 63 sind Bilder einer strukturierten Cu-Folie (elektrolytisch hergestellt, 35 µm) dargestellt. Als Strahlgut wurden Glasperlen (150 µm – 200 µm) mit einem Druck von 2 bar verwendet. Die Strahldauer betrug 10 Sekunden.

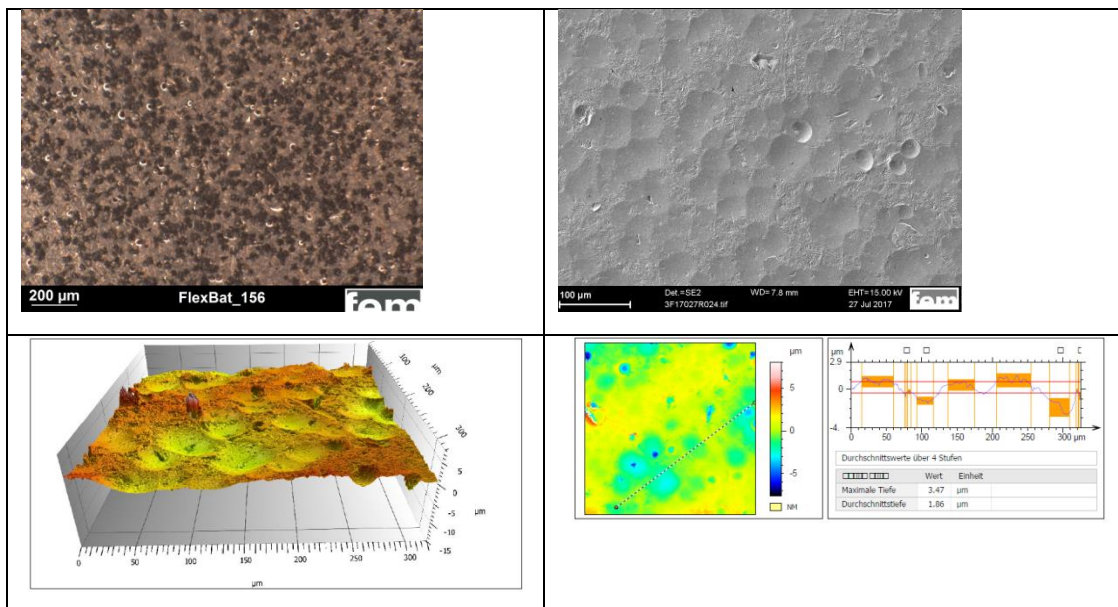


Abbildung 63: Aufnahmen einer mittels Glasperlen (150 µm – 200 µm) strukturierten Cu-Folie (elektrolytisch 35 µm)

In **Abbildung 64** sind Bilder einer strukturierten Cu-Folie (gewalzt, 65 µm) dargestellt. Als Strahlgut wurden Glasperlen (150 µm – 200 µm) mit einem Druck von 2 bar verwendet. Die Strahldauer betrug 10 Sekunden.

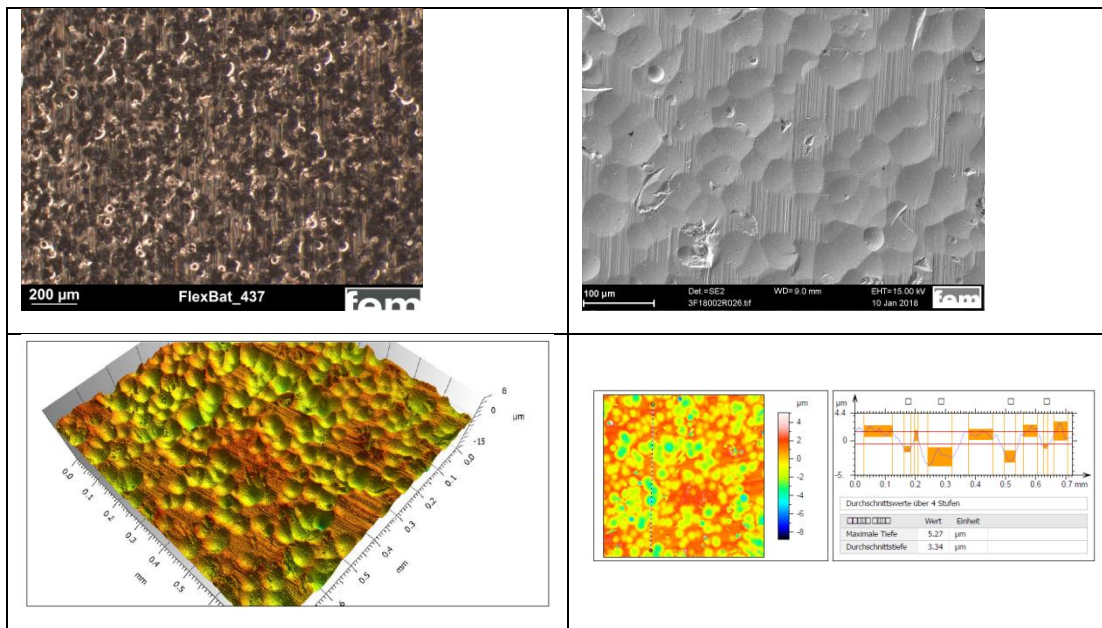


Abbildung 64: Aufnahmen einer mittels Glasperlen (150 µm – 200 µm) strukturierten Cu-Folie (gewalzt, 65 µm)

In **Abbildung 65** sind Bilder einer strukturierten Al-Folie (25 µm) dargestellt. Als Strahlgut wurden Glasperlen (150 µm – 200 µm) mit einem Druck von 2 bar verwendet. Die Zeit betrug 1 Sekunde.

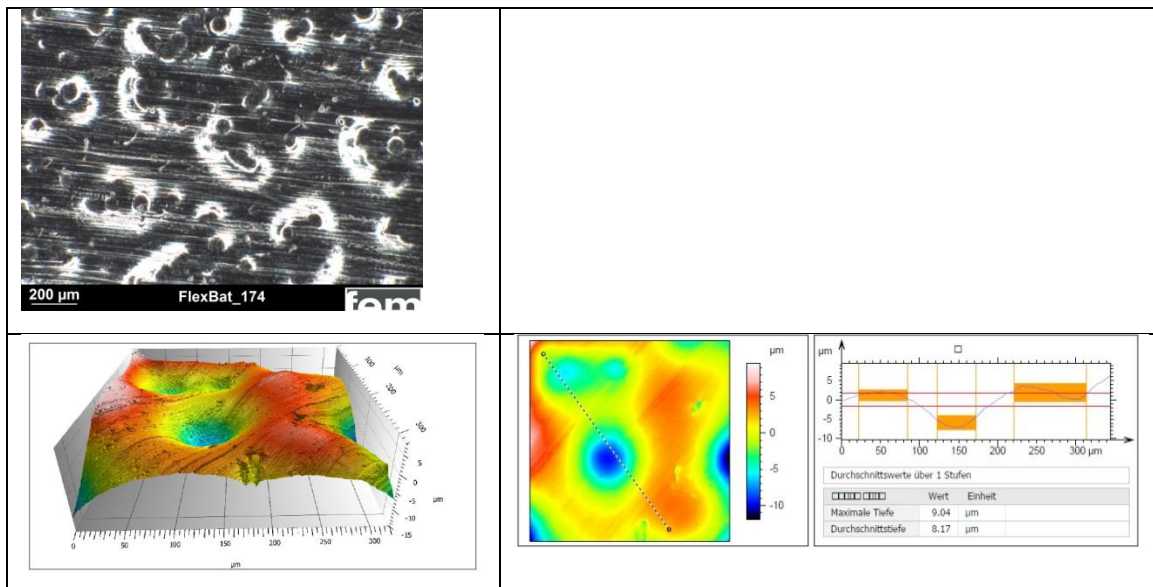


Abbildung 65: Aufnahmen einer mittels Glasperlen (150 µm – 200 µm) strukturierten Al-Folie (25 µm)

In **Abbildung 66** sind Bilder einer strukturierten Cu-Folie (elektrolytisch hergestellt, 35 µm) dargestellt. Als Strahlgut wurde Korund mit einem Druck von 2 bar verwendet. Die Strahldauer betrug 10 Sekunden.

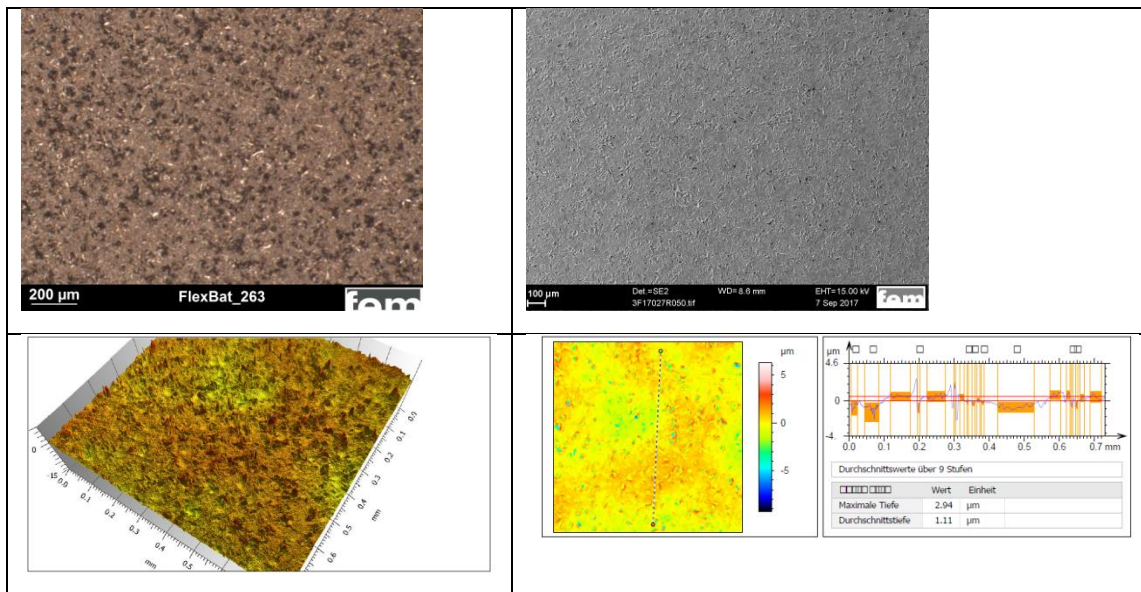


Abbildung 66: Aufnahmen einer mittels Korund strukturierten Cu-Folie (elektrolytisch hergestellt, 35 µm)

In **Abbildung 67** sind Oberflächenaufnahmen einer strukturierten Al-Folie (25 µm) zu sehen. Als Strahlgut wurde Korund mit einem Druck von 2 bar verwendet. Die Zeit betrug 10 Sekunden.

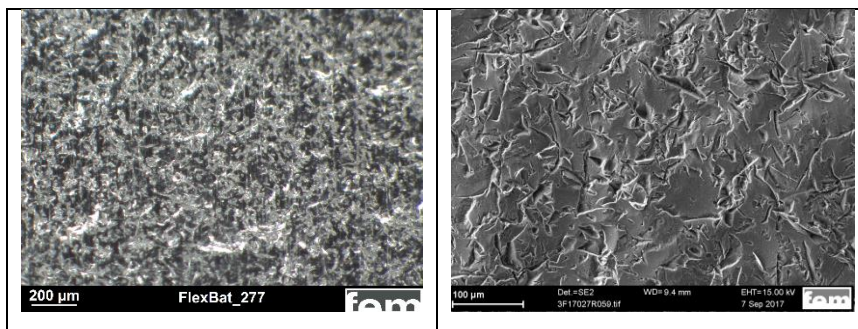


Abbildung 67: Aufnahmen einer mittels Korund strukturierten Al-Folie (25 µm)

Insgesamt führte die Strukturierung durch Strahlen aufgrund der Einbringung starker Druckspannungen zu einer deutlichen Deformation der gesamten Folie.

3.6.2 Strukturierung durch Walzen

Zu Beginn des Arbeitspakets AP 2d wurde versucht mit Hilfe einer Heißpresse, unter Verwendung verschiedener Edelstahlgewebe als Prägestempel, Cu und Al-Folien zu strukturieren. Die maximale Prägekraft der Heißpresse betrug dabei 400 kN. Nach ersten Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass die maximale Prägekraft nicht ausreicht um auf Folien der Mindestgröße 5 x 5 cm² eine nennenswerte Struktur aufzubringen. Daher wurde, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben auf das Walzen als alternatives Prägeverfahren ausgewichen.

Verwendet wurde dabei eine generalüberholte Walze der Fa. Carl Wezel des Typs BW200 mit dem Baujahr 1960 (**Abbildung 68**).

Die Anpresskraft konnte dabei durch ein Handrad eingestellt werden. Mangels einer entsprechenden Messvorrichtung an der Walze war der Anpressdruck jedoch nicht quantifizierbar und musste bei jeder durchgeführten Versuchsreihe durch ein bis zwei Vorversuche neu eingestellt werden.

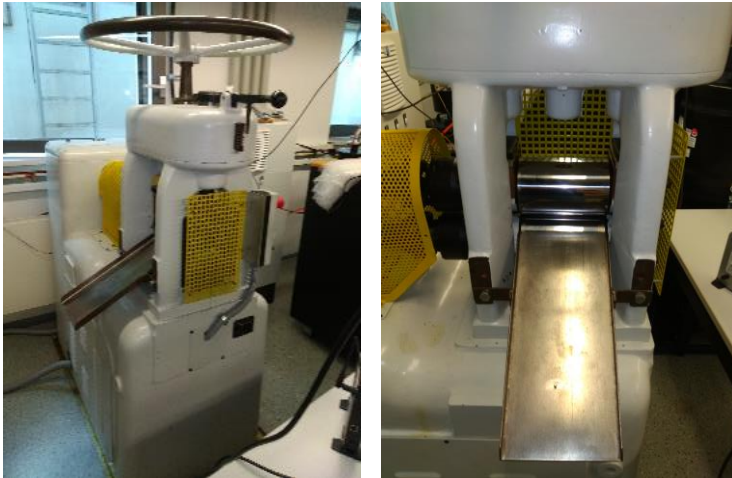


Abbildung 68: Für Prägeversuche verwendete Walze

Die allgemeine Vorgehensweise beim Prägen durch Walzen ist in **Abbildung 69** dargestellt.

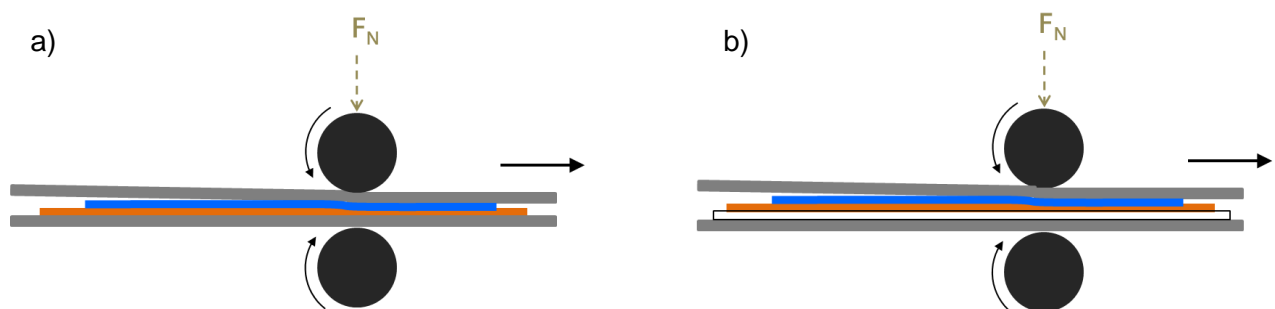


Abbildung 69: Prinzip der Folienstrukturierung durch Walzen

Es wurde dabei zunächst ein Stapel aufgebaut, bestehend aus zwei Edelstahlblechen (grau) zwischen welche die zu prägende Folie (orange) und das als Prägestempel dienende Edelstahlfließ (blau) gelegt wurden (**Abbildung 69 a**). Dieser Stapel wurde dann unter schrittweiser Erhöhung der Anpresskraft mehrfach gewalzt. Die Foliengröße betrug dabei ca. $32 \times 8 \text{ cm}^2$, das strukturierte Feld ca. $22 \times 6 \text{ cm}^2$.

In **Abbildung 70** sind verschiedene durch Walzprägen strukturierte Folien gezeigt.



Abbildung 70: Durch Walzprägen strukturierte Al- und Cu-Folien

Auffällig ist, dass es durch das Walzen zu einem gewissen "Aufwellen" der Folien kommt.

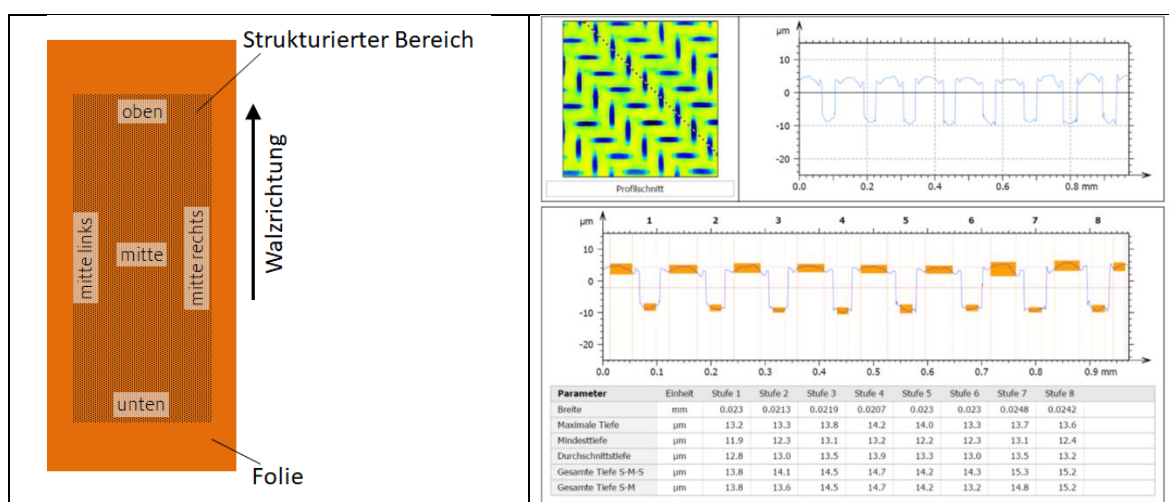


Abbildung 71: Vorgehen bei der konfokalmikroskopischen Auswertung der gewalzten Folien

Die Auswertung der Strukturiefen erfolgte mittels Konfokalmikroskopie. Dazu wurden auf den gewalzten Folien 5 verschiedene Bereiche mit Bezug auf die Walzrichtung (oben, unten, Mitte, Mitte rechts und Mitte links) definiert (**Abbildung 71**). Diese Bereiche wurden konfokalmikroskopisch vermessen. Anschließend wurden mittels der Software MountainsMap (Fa. Digital Surf) Profilschnitte durch die erfassten Strukturen gelegt und die Strukturiefen ausgemessen. Die über die jeweils vermessenen Bereiche ermittelten Strukturiefen wurden anschließend einer Mittelwertbildung unterzogen.

In **Abbildung 72** sind repräsentative Beispiele der konfokalmikroskopischen Auswertung an Cu- und Al-Folien dargestellt. Man erkennt deutlich, dass bei den Al-Folien zum Teil extreme Inhomogenität bezüglich der Verteilung der Strukturiefen auftreten. Ursache ist dabei eine nicht exakt parallele Ausrichtung der beiden Walzrollen. Leider konnte hierauf kein Einfluss genommen werden. Außerdem fällt die sehr schlechte Reproduzierbarkeit der Strukturiefen auf.

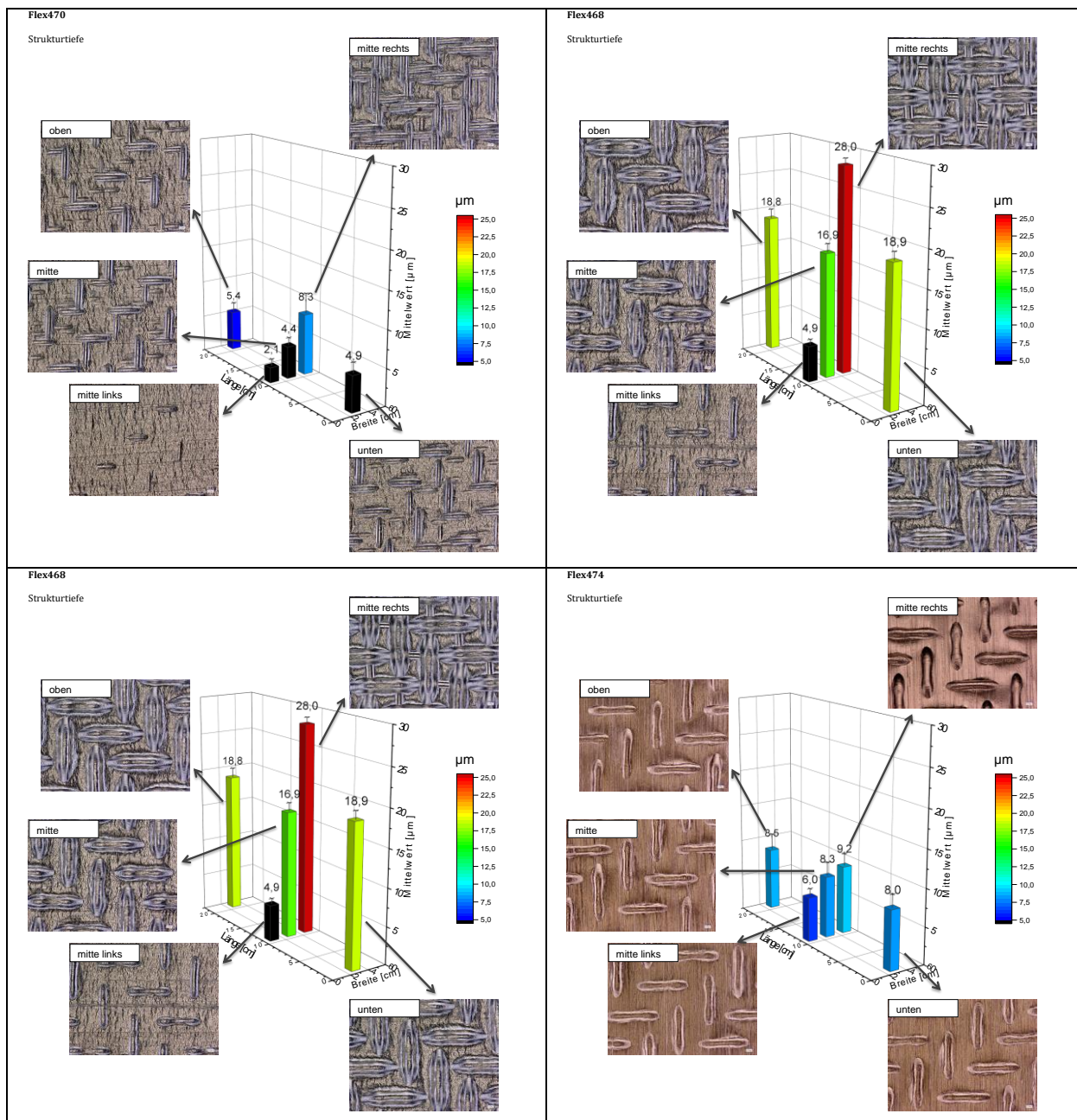


Abbildung 72: Konfokalmikroskopische Auswertung gewalzter Al- und Cu-Folien

Zur Bekämpfung der o.g. Problematiken wurde zunächst der zum Walzen verwendete Stapel dahingehend abgeändert, dass unter die zu prägende Folie ein Streifen handelsübliches Druckerpapier (weiß) gelegt wurde um der Metallfolie die Möglichkeit zu geben dem Prägedruck leichter nachzugeben (**Abbildung 69 b**). Beim anschließenden Walzen des Stapels wurde, nach vorangegangenem Einstellen des Anpressdrucks, der Stapel 2-mal durch die Walze gezogen, wobei zwischen den beiden Walzschritten der Stapel um die Längsachse gedreht wurde.

Das Ergebnis der durchgeführten Optimierungsmaßnahmen ist in **Abbildung 73** deutlich erkennbar. Sowohl die Homogenität der Strukturvertiefungsverteilung, als auch die Reproduzierbarkeit konnten durch die durchgeführten Maßnahmen deutlich verbessert werden. Somit war es möglich auch größere Folienabschnitte mit ausreichend gleichmäßiger Strukturertiefe zu erzeugen.

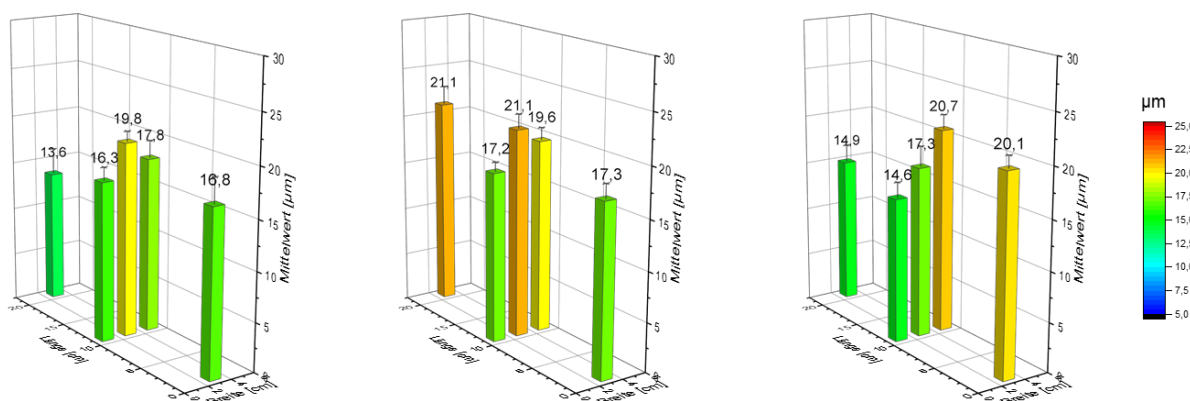


Abbildung 73: Konfokalmikroskopische Auswertung dreier 2-fach gewalzter Al-Folien

3.7 Laserstrukturierte Folien

Neben den im fem durchgeführten Strukturierungsverfahren wurde durch die FA. EppsteinFoils (Mittglied im PA) angeboten auch mittels Laser Al- und Cu-Folien zu strukturieren. Die Vermessung und Charakterisierung der laserstrukturierten Folien erfolgte im fem.

Als Untersuchungsverfahren kamen auch hier insbesondere die Verfahren Konfokalmikroskopie und Digitalmikroskopie zum Einsatz.

Die exakten Bedingungen der Laserbehandlung stellen geistiges Eigentum der Fa. Eppstein-Foils dar und werden daher hier nicht aufgeführt.

Ausgangsmaterial waren weiche Al-Folien der Stärke 20 µm sowie Kupferfolien der Stärke 35 µm. Auf diesen Folien wurden jeweils 3 nebeneinanderliegende Felder mit Einer Größe von 5 x 5 cm² mittels Laser strukturiert (**Abbildung 74**).

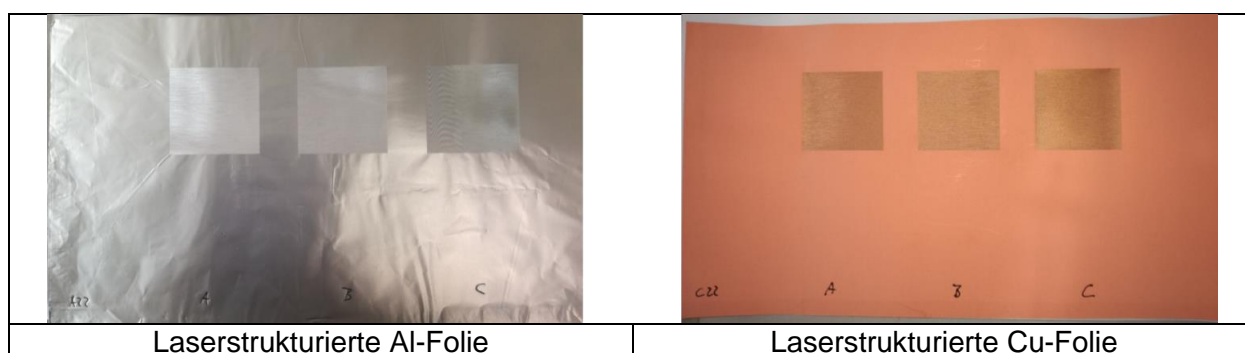


Abbildung 74: Beispiele für laserstrukturierte Folien

In **Abbildung 75** und **Abbildung 76** sind digitalmikroskopisch erzeugte Oberflächenaufnahmen unterschiedlich mit Laser strukturierter Al- und Cu-Folien gezeigt. Da bei einem Strukturierungsvorgang nur eine begrenzte Menge an Laserenergie schadfrei auf die Folie übertragen werden kann, wurden die Folien, zur Erzeugung ausreichender Strukturiefen, zum Teil mehrfach einer Laserbehandlung unterzogen. Es ist deutlich erkennbar, dass bei mehrfacher Laserbehandlung die Strukturen der vorangegangenen Laserbehandlung nicht immer einwandfrei getroffen werden. So kommt es zum Teil zu einer Art "Doppelstrukturierung".

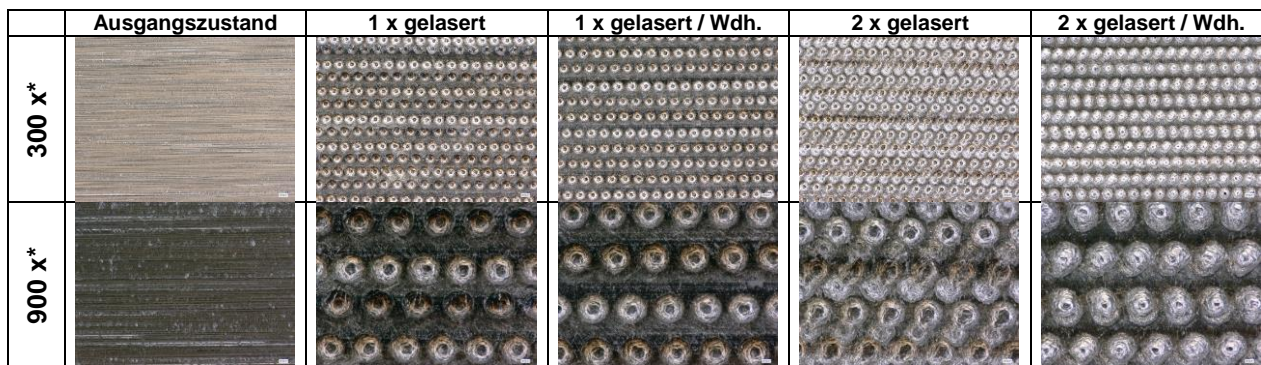


Abbildung 75: Oberflächen unterschiedlich laserbehandelter Al-Folien (* Nominalvergrößerung)

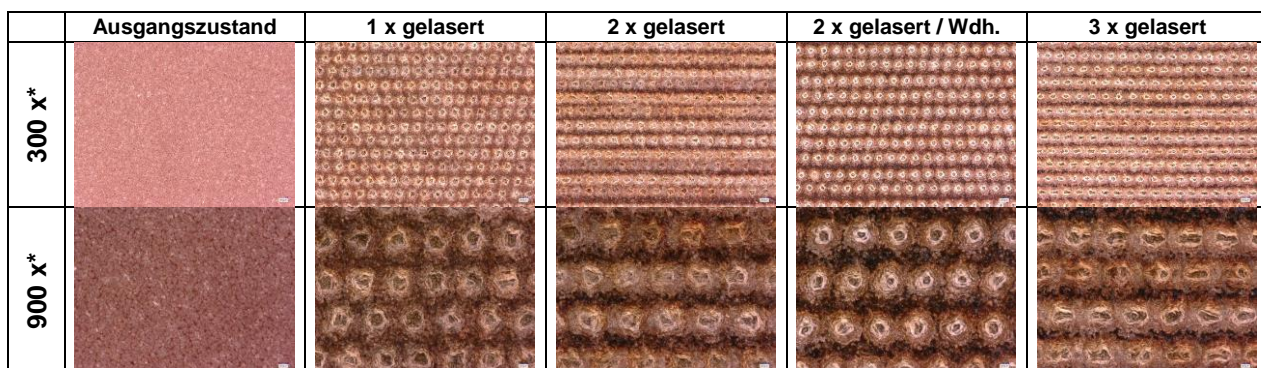


Abbildung 76: Oberflächen unterschiedlich laserbehandelter Cu-Folien (* Nominalvergrößerung)

Die Konfokalmikroskopische Vermessung der unterschiedlich laserbehandelten Al- und Cu-Folien erfolgte dabei nach einem ähnlichen Vorgehen, wie beim Vermessen der durch Walzen strukturierten Folien. Dabei wurde zunächst jedoch jeweils nur eine konfokalmikroskopische Messung, jeweils in der Mitte der mittels Laser strukturierten Felder, vorgenommen (**Abbildung 77**). Die eigentliche Vermessung der Strukturen erfolgte wiederum unter Anwendung der Software MountainsMap der Fa. Digital Surf.

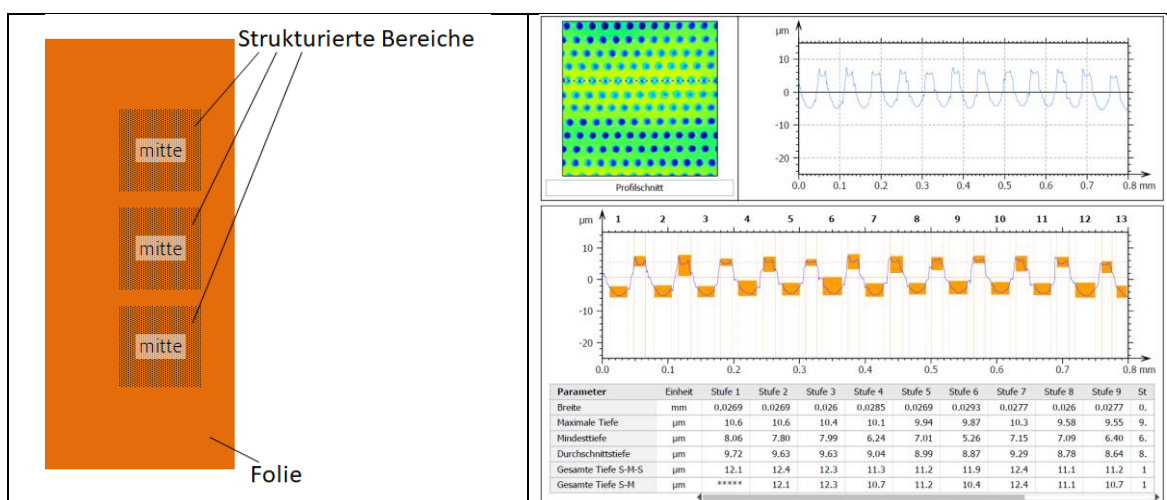


Abbildung 77: Vorgehen bei der konfokalmikroskopischen Auswertung der laserstrukturierten Folien

In **Abbildung 78** ist exemplarisch die Gleichmäßigkeit der Strukturtiefe einiger, jeweils gleichermaßen mittels Laser behandelter Cu- und Al-Folien dargestellt. In der gewählten grafischen Darstellung entspricht ein zusammenhängender Hintergrundfarbton jeweils einem wiederholt auf demselben Folienmaterial angewendeten Parametersatz bei der Laserbehandlung. Man erkennt deutlich, dass insbesondere auf Aluminium die Reproduzierbarkeit der Strukturtiefe innerhalb eines Parametersatzes nicht immer gegeben ist. Allerdings ist auch erkennbar, dass nach einigen Optimierungsschritten auf Cu-Folien Struktur Tiefen von ca. 6 μm bei einer hohen Reproduzierbarkeit erzeugt werden konnten.

In **Abbildung 79** ist eine Übersicht über sämtliche im Rahmen des Projekts an laserstrukturierten Folien ermittelten Struktur tiefen dargestellt.

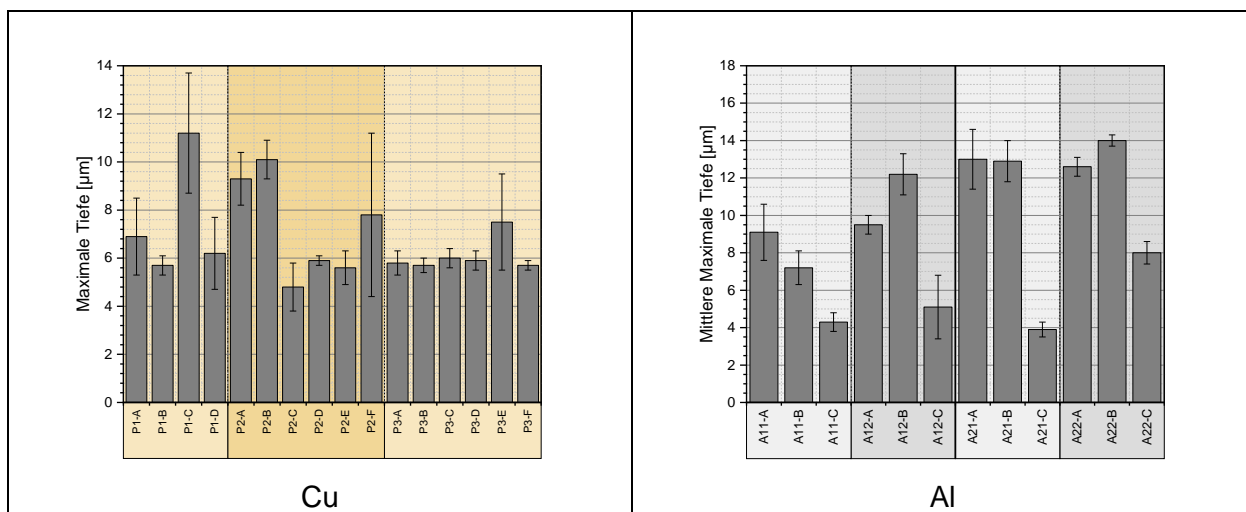


Abbildung 78: Gleichmäßigkeit der Struktur tiefe unterschiedlich laserbehandelter Cu- und Al-Folien (jede zusammenhängende Farbstufe im Hintergrund stellt einen Parametersatz bei der Laserbehandlung dar)

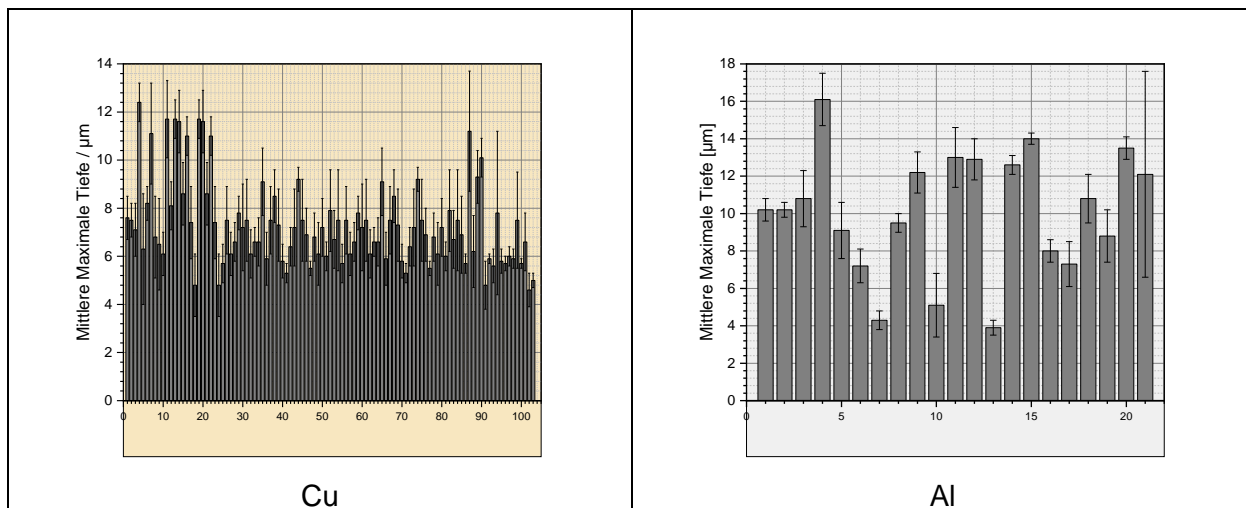


Abbildung 79: Übersicht über sämtliche konfokalmikroskopische Auswertungen der Struktur tiefe unterschiedlich laserbehandelter Cu- und Al-Folien

Abschließend wurde auch die Homogenität der Strukturen innerhalb der mittels Laser strukturierten Felder an ausgewählten Proben untersucht. Dazu wurden die jeweils vermessenen

strukturierten Felder der Größe 5 x 5 cm² nicht nur in der Feldmitte, sondern auch im mittleren Bereich der jeweiligen Feldränder vermessen (**Abbildung 80**).

In **Abbildung 81** ist deutlich zu erkennen, dass die mittleren Strukturiefen über die jeweils laserstrukturierten Felder nur geringfügig schwanken. Allerdings wird bei Betrachtung der konfokalmikroskopisch erfassten Oberflächenaufnahmen deutlich, dass sich das Muster der aufgetragenen Struktur über der strukturierten Fläche deutlich ändert. Offensichtlich ist dabei die Positioniergenauigkeit des Lasers abhängig von der jeweiligen Feldposition. Wie jedoch bereits erwähnt, spiegelt sich dies nicht in einer signifikant unterschiedlichen Strukturtiefe wider.

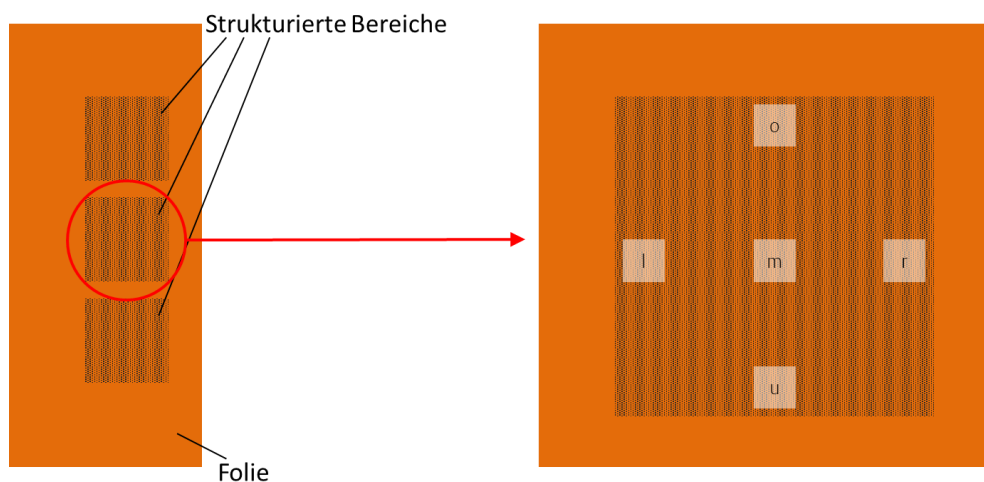


Abbildung 80: Messfelder für die konfokalmikroskopische Bewertung der Homogenität der Strukturen

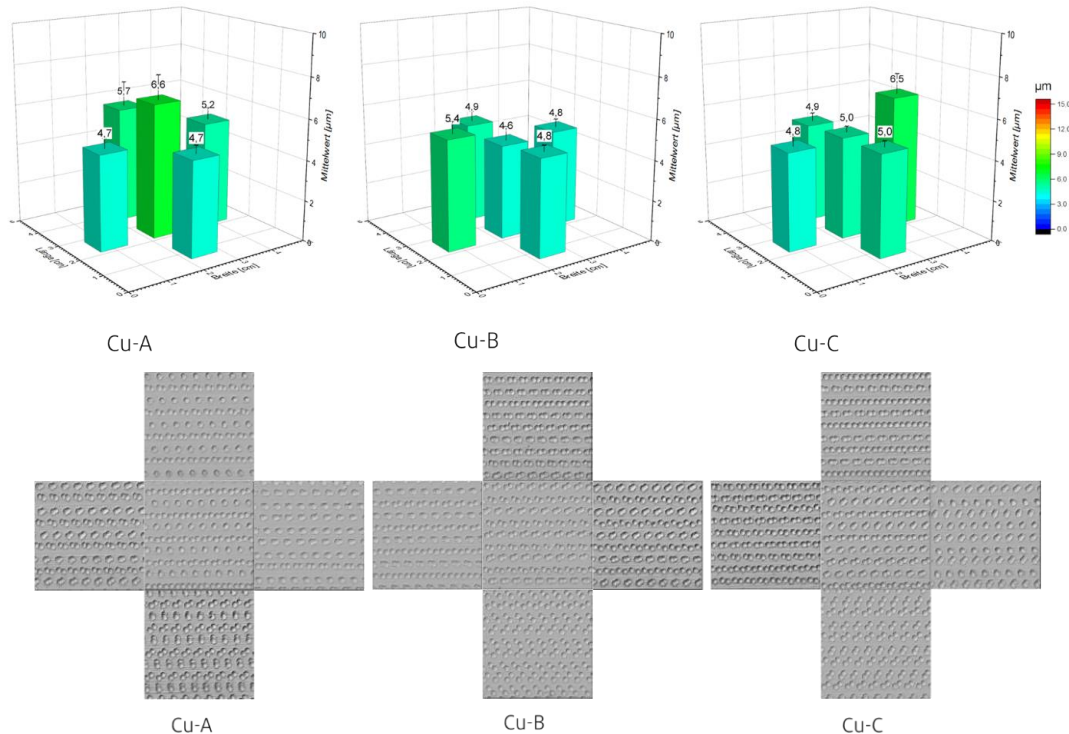


Abbildung 81: Konfokalmikroskopische Vermessung und Darstellung der Strukturverteilung an laserbehandelten Cu-Folien

Ein Problem, das sich im ZBT bei der Weiterverarbeitung von laserstrukturierte Cu-Folien ergab, war die Tatsache, dass einige Folien im Bereich der Strukturierung nicht vollständig beim Rakeln mit Aktivmaterial benetzt haben (**Abbildung 82**). Als Ursache wurde eine lokale Oxidation des Cu infolge einer örtlichen Erwärmung durch die Laserbehandlung angesehen, das die Laserstrukturierung unter normalen Atmosphärenbedingungen erfolgt ist.

Um dieser Problematik zu begegnen, wurden die strukturierten Folien im fem einer 20- bzw. 30-sekündigen Tauchbehandlung in einer schwefelsauren Lösung mit dem Produkt Micro-Etch 910 der Fa. Umicore unterzogen (siehe auch 2.2.1). Im Anschluss an die Tauchbehandlung wurden die Folien in einem mehrstufigen Prozess mit entionisiertem Wasser gespült und vorsichtig im Warmluftstrom getrocknet.

In **Abbildung 83** sind die Oberflächen einiger Cu-Folien vor und nach der Behandlung mit der Ätzlösung gezeigt. Man erkennt deutlich, dass nach der Ätzbehandlung die dunklen Bereiche zwischen den Strukturen deutlich aufgehellt erscheinen. Die Belichtungseinstellungen am Mikroskop waren dabei vor und nach der Ätzbehandlung identisch. Dies kann als Hinweis gewertet werden, dass durch die Behandlung in Micro-Etch 910 im Bereich der Strukturierung vorhandene oxidierte Bereiche wieder aktiviert werden konnten.

Durch die Behandlung mit Micro-Etch konnte die Benetzbarkeit beim Berakeln signifikant verbessert werden.

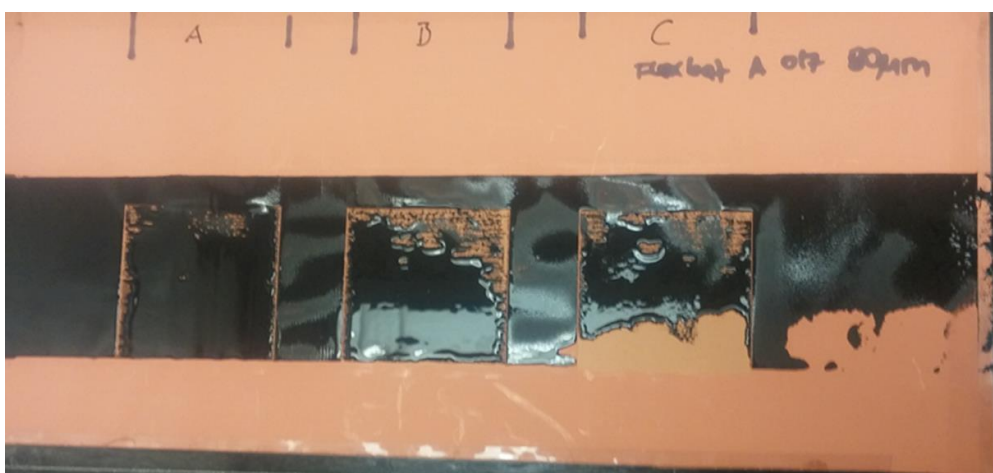


Abbildung 82: Benetzungsproblem beim Berakeln laserstrukturierter Cu-Folien

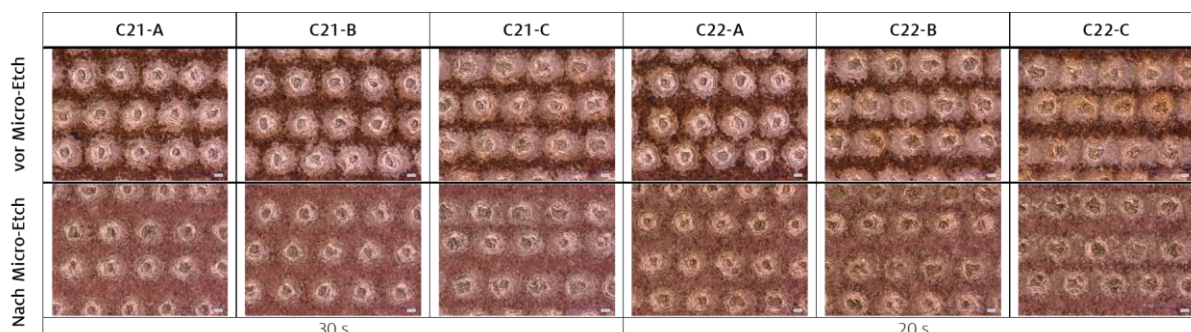


Abbildung 83: Digitalmikroskopische Oberflächenaufnahmen an laserbehandelten Cu-Folien vor und nach einer Behandlung mit Micro-Etch 910

Es stellte sich jedoch auch die Frage ob die Behandlung mit der Ätzlösung zu einer Änderung der Strukturiefen führen würde. Auch diese Fragestellung wurde wiederum konfokalmikroskopisch untersucht.

Abbildung 84 zeigt, dass weder eine 20-sekündige noch eine 30-sekündige Tauchbehandlung in Micro-Etch 910 die Strukturiefe in irgendeiner Form signifikant beeinflusst. Die erfassten Unterschiede der mittleren Strukturiefen vor und nach der Ätzbehandlung liegen allesamt im Bereich der Messunsicherheit.

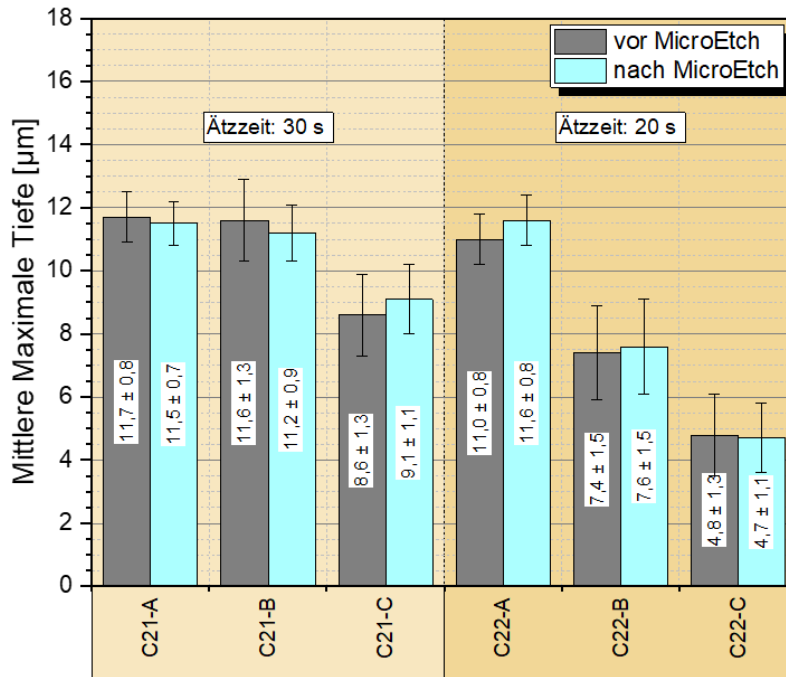


Abbildung 84: Strukturiefen an laserbehandelten Cu-Folien vor und nach einer Behandlung mit Micro-Etch 910

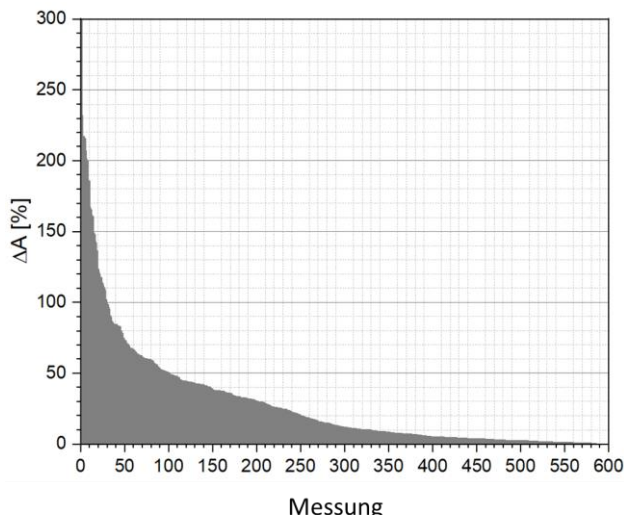
3.8 Einfluss der verschiedenen Strukturierungsverfahren auf die tatsächliche Oberfläche

Abschließend wurde bewertet, inwieweit sich die tatsächliche Oberfläche der Folien infolge der verschiedenen Strukturierungsmethoden erhöhen ließ.

Diese Bewertung wurde wiederum anhand der konfokalmikroskopisch gewonnenen Messdaten vorgenommen. Dazu wurde die Differenz aus gestreckter Fläche und projizierter Fläche mit der projizierten Fläche ins Verhältnis gesetzt. Die gestreckte Fläche A_g stellt dabei jene Fläche dar, die man erhält, wenn man die strukturierte Fläche wie ein Tischtuch, welches auf einer definierten Tischfläche Falten geschlagen hat, glattziehen würde. Die projizierte Fläche A_p würde in dem eben angewendeten Vergleich der Fläche des Tisches entsprechen.

Die genaue Formel zur Berechnung der Oberflächenvergrößerung ΔA ist in **Abbildung 85** wiedergegeben. Nach der angewendeten Definition von ΔA entspricht somit eine Oberflächenvergrößerung von 100% einer Verdoppelung der Fläche.

Abbildung 85 zeigt auch die möglichen Oberflächenvergrößerungen infolge aller im Rahmen des Projekts durchgeführten Strukturierungsverfahren, ohne dabei eine Spezifizierung der Verfahren vorzunehmen.



$$\Delta A = \left(\frac{A_g - A_p}{A_p} \right) \times 100\%$$

$$= \left(\frac{A_g}{A_p} - 1 \right) \times 100\%$$

mit A_g = gestreckte Fläche
 A_p = projizierte Fläche

Abbildung 85: Übersicht über infolge der im Rahmen des Projekts angewendeten Strukturierungsverfahren mögliche Vergrößerungen der Oberfläche

Man erkennt in **Abbildung 85**, dass in sehr wenigen Fällen Oberflächenvergrößerungen von bis zu knapp 300% möglich waren. Eine genauere Betrachtung der dabei verwendeten Strukturierungsverfahren sowie der zugehörigen Oberflächen ergab jedoch, dass eben diese Strukturierungen, die sehr hohe Oberflächenvergrößerungen ergaben, in der Regel beschädigte Oberflächen darstellen. Diese hohen ΔA -Werte wurden ausschließlich bei durch Walzprägen strukturierten Al-Folien erreicht. Ursache für die hohen ΔA -Werte war dabei ein "Ausfransen" der Folie beim Trennen des Prägestempels (Edelstahlgeflecht) von der Al-Folie, wie es in den **Abbildung 86a)** und **b)** am rechten Rand erkennbar ist. Eine derartige Schädigung innerhalb der strukturierten Bereiche war in der Regel auch mit einer lokalen Perforation der Folie verbunden, wodurch diese im Allgemeinen als "beschädigt" ausgemustert werden musste. Genauere Analysen der untersuchten Strukturen ergaben, dass ΔA -Werte über 100% im allgemeinen stets mit einer partiellen Beschädigung der Folie verbunden waren.

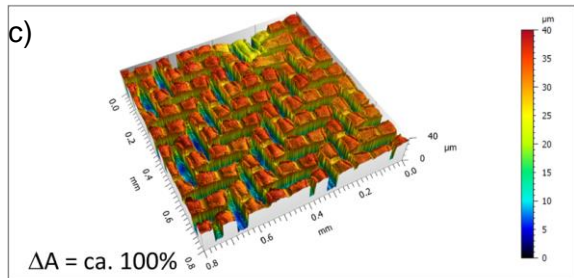
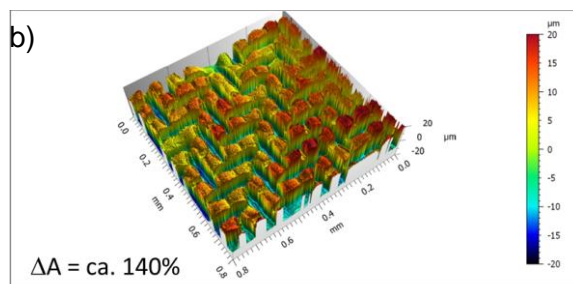
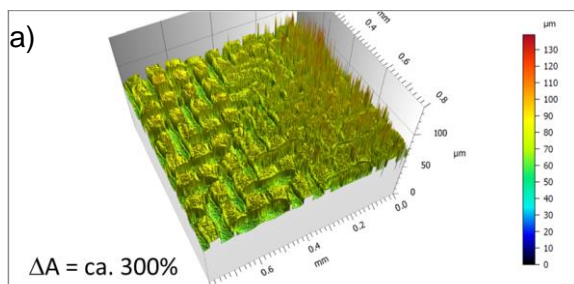


Abbildung 86: Konfokalmikroskopische Aufnahmen von durch Walzprägen erzeugten Strukturen mit verschiedenen Oberflächenvergrößerungen

In **Abbildung 87** ist das Histogramm der Oberflächenvergrößerungen aller im Rahmen des Projekts mittels Konfokalmikroskopie untersuchter, strukturierter Folien dargestellt. Die Klassenbreite beträgt dabei 5%. Rot unterlegt ist der Bereich, welcher gemäß der eben angeführten Definition zu beschädigten Folien führt, also der Bereich mit ΔA -Werten größer 100%. Man erkennt leicht, dass in diesem Bereich nur sehr wenige, der untersuchten Folien liegen. Der überwiegende Anteil der strukturieren Folien weist lediglich Oberflächenvergrößerungen von $\leq 15\%$ auf. **Abbildung 88** zeigt die möglichen Oberflächenvergrößerungen in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturierungsverfahren. Rot ausgeblendet sind dabei die beschädigten Folien. Die größten ΔA -Werte von bis zu 100% werden dabei durch das Walzprägen erreicht. Mittels Laserstrukturierung waren Oberflächenvergrößerungen von ca. 70% realisierbar. Die galvanogeformten Folien wiesen ΔA -Werte von ca. 33% auf. Die geringsten Oberflächenvergrößerungen wurden durch Strahlen und die verschiedenen Ätzverfahren erreicht und lagen zwischen 15% und 25%.

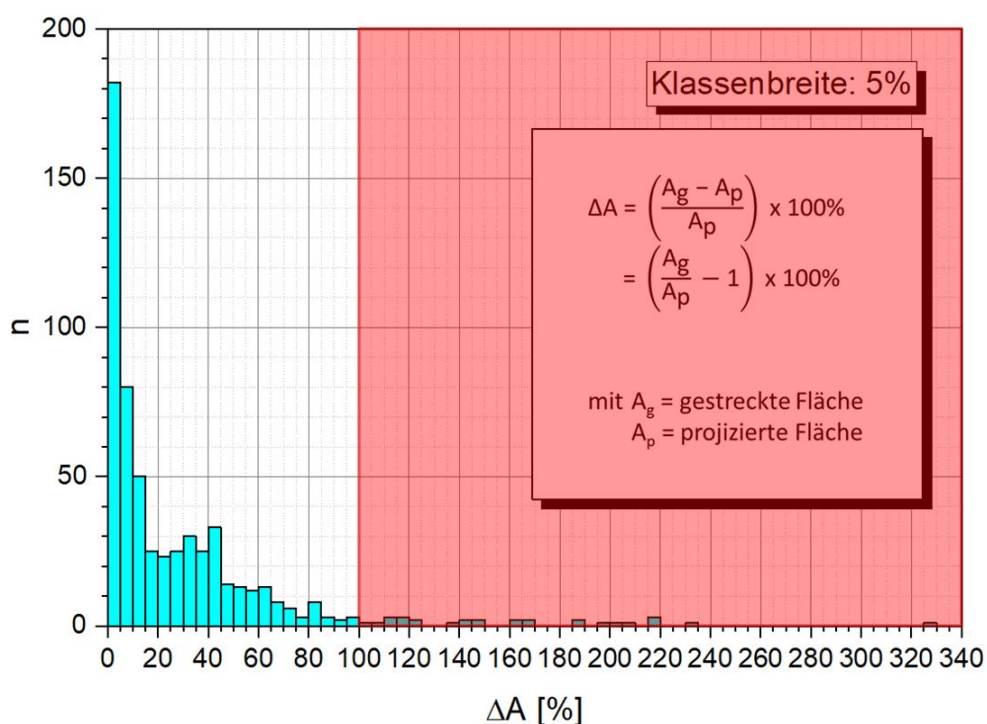


Abbildung 87: Histogramm der Oberflächenvergrößerungen sämtlicher im Projekt untersuchter, strukturierter Folien

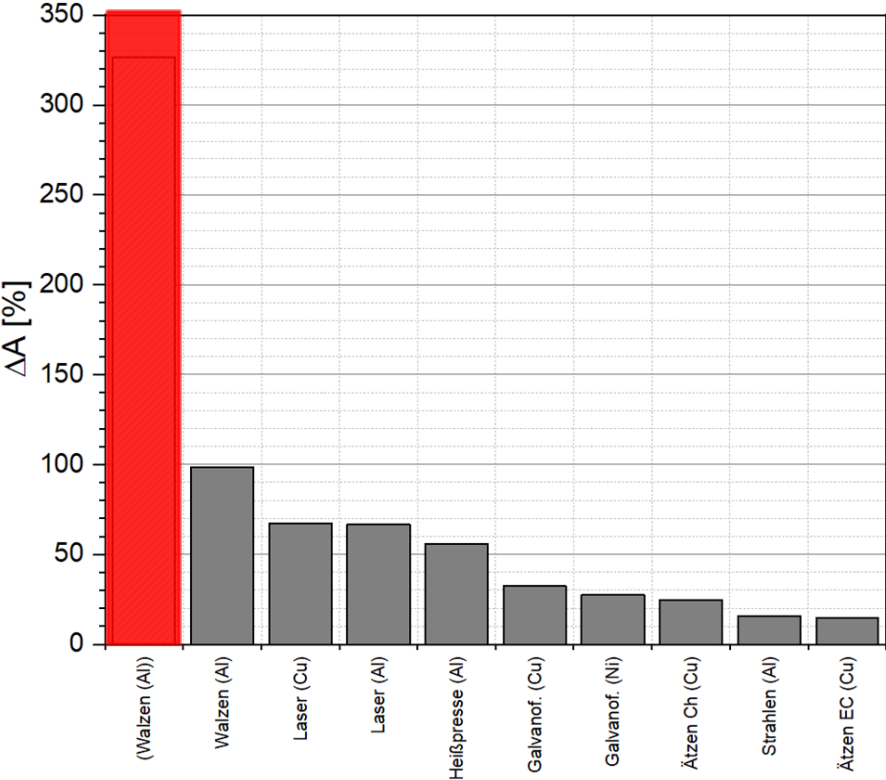


Abbildung 88: Mögliche Oberflächenvergrößerungen der verschiedenen Strukturierungsverfahren

4 Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2 (ZBT)

4.1 Entwicklung von Graphit-Anoden

4.1.1 Materialauswahl

Die Zielstellung des Projekts war die Entwicklung flexibler Pouch-Zellen mit hoher Energie- und Leistungsdichte, die schnellladefähig sind. Anoden unter Verwendung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sind zwar schnellladefähig, aber $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ weist lediglich eine Energiedichte von ca. $255 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$ auf. In Abstimmung mit dem PA wurde entschieden, dass stattdessen Graphit als Anodenaktivmaterial fungieren soll. Im Vergleich zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ weist Graphit mit ca. $1000 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$ eine ca. vierfach höhere Energiedichte auf. Nachteilig an Graphit ist allerdings, dass dieses Anodenmaterial nicht schnellladefähig ist^[54]. Wird Graphit schnellgeladen, kann metallisches Lithium an der Oberfläche abgeschieden werden^[54]. Dies kann zu einem internen Kurzschluss und somit im schlimmsten Fall zu einem thermischen Durchgehen führen.

Als Startpunkt wurde ein am ZBT etabliertes Bindersystem für Anoden, bestehend aus dem Polymer PAA, einem Schichtsilikat als Dispergieradditiv sowie Wasser und Ethanol als Lösungsmittelgemisch ausgewählt. Hierbei dient Ethanol zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens der Paste mit dem Stromabnehmer. Es wurde jedoch festgestellt, dass mit diesem System keine homogenen Filme resultieren. Zur Verbesserung der Stabilität der Dispersion sowie zur Anpassung der Rheologie wurde ein Teil der PAA durch Na-CMC substituiert. Durch diese Modifizierung wurden stabilere Pasten und eine homogene Beschichtung erhalten.

4.1.2 Einfluss des Bindergehalts und des Auftragsverfahrens

Zu Beginn wurde der Anteil des Binders variiert. Ein höherer Binderanteil soll bei mechanischer Beanspruchung eine bessere Stabilität gewährleisten. Ein höherer Binderanteil kann allerdings auch dazu führen, dass die erreichbare Kapazität sinkt, weil die Polymere die Graphitoberfläche bedecken und somit ggf. nicht alle Graphitpartikel an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Sind einige Aktivmaterialpartikel nicht zugänglich, geht das mit einer geringeren, erreichbaren Kapazität einher.

Tabelle 1: Formale Zusammensetzung der Graphit-Elektrode, als Stromabnehmer diente glatte Kupferfolie, alle Prozentangaben beziehen sich auf die Masse

| Aktivmaterial | Leitfähigkeitszusatz | Binder | | |
|---------------|----------------------|--------|-------|----------------|
| | | Na-CMC | PAA | Schichtsilikat |
| Graphit | Ruß | | | |
| 90 % | 5 % | 2 % | 2,5 % | 0,5 % |
| 89 % | 5 % | 2,4 % | 3 % | 0,6 % |
| 88 % | 5 % | 2,8 % | 3,5 % | 0,7 % |

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der Graphit-Anoden, wobei der Binderanteil sukzessive erhöht wurde. Die entsprechenden Pasten wurden zunächst per Rakel auf Kupfer appliziert. Damit die Pasten per Airbrush auf Kupferfolien gesprüht werden können, wurde der Lösungsmittelanteil um 10 % erhöht.

Zunächst sollte die Haftfestigkeit in Abhängigkeit des Bindergehalts ermittelt werden. Abbildung 89 zeigt schematisch die Versuchsanordnung zur Ermittlung der Haftfestigkeit. Die Messung

wurde mit einer Universalprüfmaschine der Firma Instron® GmbH (Typ: Instron 5565) durchgeführt.

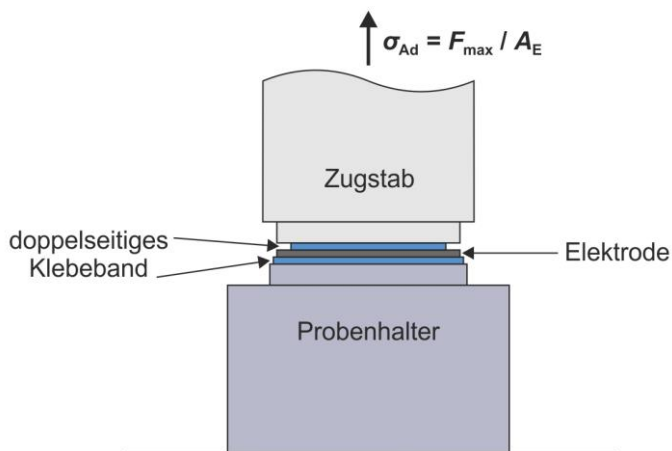


Abbildung 89: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Haftfestigkeit

Die zu untersuchenden Elektroden mit einem Durchmesser von 10 mm werden mit Hilfe eines doppelseitigen Klebebandes an der Elektrodenober- bzw. Unterseite zwischen einem Probenhalter und einem Zugstab fixiert. Zunächst wird der Zugstab mit einer Kraft von 100 N für eine Dauer von 1 min axial gegen den Probenhalter gedrückt, um eine definierte Haftung des Klebebandes an der Elektrode zu erzielen. Unmittelbar danach wird der Zugstab mit einer Geschwindigkeit von $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ entgegen der Richtung des Probenhalters gezogen und die dafür notwendige Kraft F in Abhängigkeit der Zuglänge gemessen. Die gemessene maximale Kraft F_{max} unmittelbar vor dem Ablösen der Beschichtung, bezogen auf die Probenfläche A_E , beschreibt die Haftfestigkeit σ_{Ad} der Beschichtung:

$$\sigma_{Ad} = \frac{F_{max}}{A_E} \quad \text{Gl. 3}$$

Die messbare Haftfestigkeit ist hierbei durch die maximale Haftfestigkeit des doppelseitigen Klebebandes an der Beschichtung oder an der Messapparatur (ca. 2,7 MPa) limitiert. Im Rahmen dieses Vorhabens wurde beobachtet, dass die Haftfestigkeit der Beschichtung an den Stromsammler bzw. die interpartikuläre Haftfestigkeit innerhalb der Schicht größer ist als die Haftfestigkeit zwischen Klebeband und Beschichtung bzw. zwischen Klebeband und Messapparatur. Somit konnte die Haftfestigkeit in Abhängigkeit des Binders bzw. in Abhängigkeit des Stromabnehmers nicht beurteilt werden.

Anschließend wurden die hergestellten Anoden in Abhängigkeit des Bindergehalts elektrochemisch in Halbzellen charakterisiert. Zu Beginn wurde der Einfluss der Laderate untersucht, um die Schnellladefähigkeit zu bewerten. Die Zellen wurden zunächst mit einer Laderate von 0,5 C bis zu einer Zellspannung von 10 mV geladen. Anschließend wurden die Zellen mit 0,1 C geladen. Um nun eine vollständige Beladung des Graphits mit Lithium zu realisieren, wurden die Zellen auf einer Spannung von 15 mV gehalten bis der Strom 0,08 C unterschreitet. Wurden die Zellen zu Beginn mit 1 C geladen, dauerte das Nachladen mit 0,1 C weitaus länger. Somit wurde die kürzeste Gesamtladezeit erreicht, wenn zu Beginn mit 0,5 C geladen wurde. Die Zellen wurden konstant mit einem Strom von 1 C entladen.

Abbildung 90 zeigt die Kapazität über 200 Zyklen von Graphit-Anoden in Abhängigkeit des Binderanteils. Innerhalb der ersten 60 Zyklen steigt die Kapazität stets an. Dieses Phänomen kann mit der sukzessiven Benetzung der Elektrode mit dem Elektrolyten begründet werden. Außerdem ist das Ein- bzw. Auslagern von Lithium in bzw. aus Graphit mit einer Volumenausdehnung von ca. 10 % verbunden^[55]. Es besteht somit auch die Möglichkeit, dass erst nach ca. 60 Zyklen durch Änderung der Elektrodenmorphologie alle Graphitpartikel elektrochemisch zugänglich sind. Der Binderanteil hat indes keinen relevanten Einfluss auf die erreichbare Kapazität oder die Zyklenstabilität.

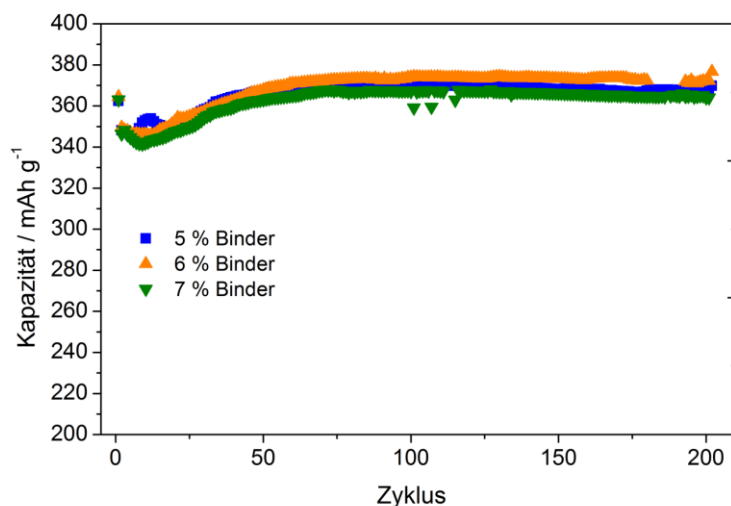


Abbildung 90: Darstellung der Zyklenstabilität in Abhängigkeit des Binderanteils von Graphit-Anoden, Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung)

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des Auftragsverfahrens auf die Struktur und die elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 91 zeigt Rasterelektronenmikroskopie (REM) – Aufnahmen von Graphit-Anoden in Abhängigkeit des Auftragsverfahrens. Die Aufnahmen A und B zeigen die Oberfläche der entsprechenden Proben. Generell können wohlgeordnete Graphitpartikel beobachtet werden. In Abhängigkeit des Auftragsverfahrens können jedoch keine signifikanten Strukturunterschiede beobachtet werden. In den Aufnahmen C und D sind die Querschnittsaufnahmen der Graphit-Anoden dargestellt. Beide Aufnahmen zeigen, dass eine gute Anbindung der Beschichtung an den Stromabnehmer besteht. Ebenso kann eine homogene Verteilung der Graphitpartikel beobachtet werden. Die kleinen Rußpartikel sind bei beiden Proben ebenso homogen verteilt. Signifikante Unterschiede hinsichtlich des Auftragsverfahrens können aber auch bei den Querschnittsaufnahmen nicht identifiziert werden.

Anschließend wurden Graphit-Anoden, die per Raket- sowie per Sprühverfahren hergestellt wurden, elektrochemisch untersucht, gezeigt in Abbildung 92. Außerdem wurden für beide Varianten Elektroden mit 5 und 7 % Binderanteil analysiert. Die Proben wurden mit dem gleichen Prüfplan zyklisiert wie die Proben, die in Abbildung 90 gezeigt sind. Analog zu Abbildung 90 wird innerhalb der ersten Zyklen ein Anstieg der Kapazität beobachtet. Danach steigt die Kapazität auf ca. 370 mAh·g⁻¹ und erreicht somit nahezu den theoretischen Wert von 372 mAh·g⁻¹. Anschließend bleibt die Kapazität für ca. 150 Zyklen sehr stabil. Abbildung 92 A zeigt den Einfluss des Auftragsverfahrens auf die Langzeitstabilität von Graphit-Anoden mit einem Binderanteil von 5 %. Die gerakelte Elektrode weist innerhalb der ersten Zyklen eine geringere Kapazität

als die gesprühte Elektrode auf. Ansonsten wird kein Unterschied hinsichtlich Kapazität sowie Kapazitätserhalt in Abhängigkeit des Auftragsverfahrens festgestellt. Die Graphit-Anoden mit einem Binderanteil von 7 % wiesen ebenso keinen Unterschied in Abhängigkeit des Auftragsverfahrens auf (siehe Abbildung 92 B).

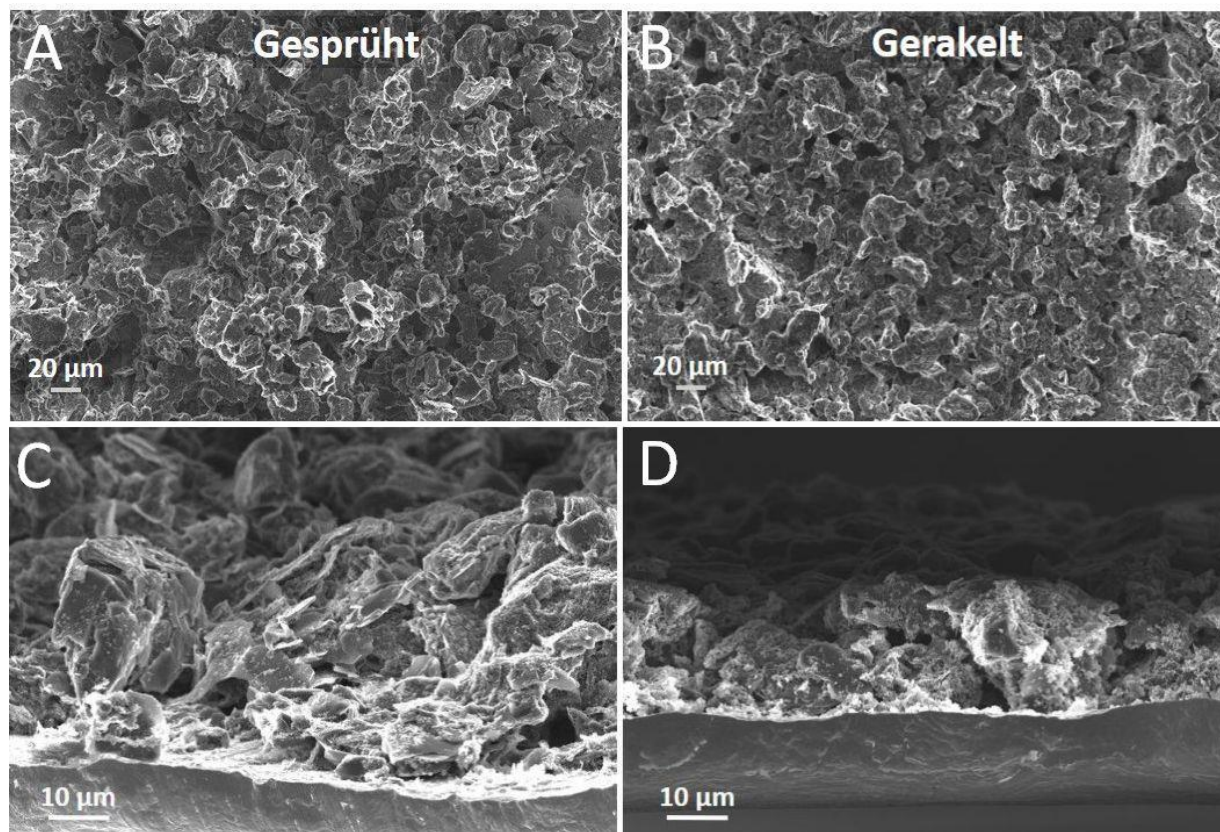


Abbildung 91: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Graphit-Anoden in Abhängigkeit des Auftragsverfahrens (erstellt vom fem): A: Oberfläche der gesprühten Elektrode, B: Oberfläche der gerakelten Elektrode, C: Querschnittsaufnahme der gesprühten Elektrode, D: Querschnittsaufnahme der gerakelten Elektrode

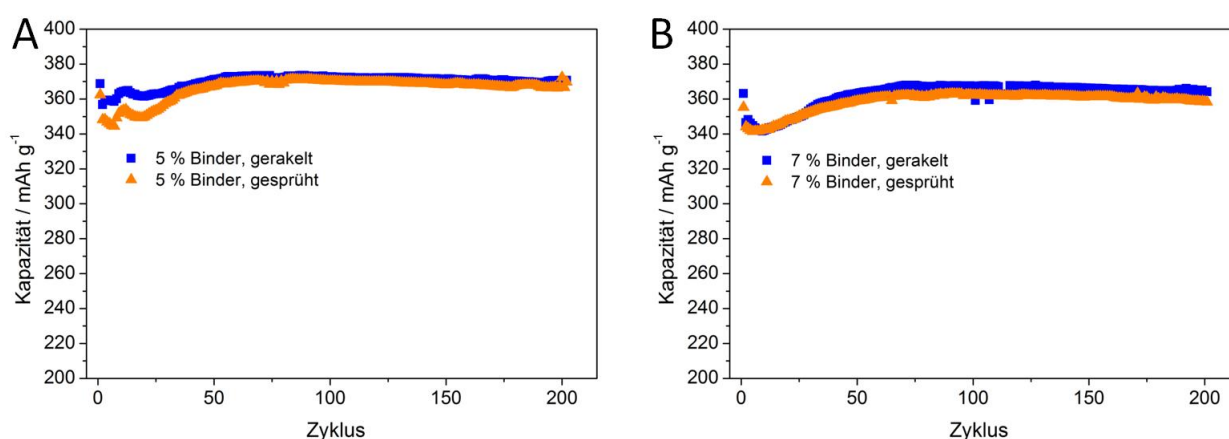


Abbildung 92: Darstellung der Zyklenstabilität in Abhängigkeit des Auftragsverfahrens von Graphit-Anoden, Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung), A: 5 % Binder, B: 7 % Binder

Um den Einfluss des Auftragsverfahrens auf das elektrochemische Verhalten genauer zu untersuchen, wurde die Formierung (Erstauf- und entladen der Zelle) genauer betrachtet. Tabelle 2 zeigt in Abhängigkeit des Beschichtungsverfahrens und des Binderanteils die Lade- und Entladekapazität nach dem 1. Zyklus. Hierbei ist besonders auffällig, dass die gesprühten Proben eine höhere Coulomb-Effizienz und eine geringere Lade- sowie Entladekapazität aufweisen. Das lässt darauf schließen, dass die Anodenoberfläche der gesprühten Proben geringer als die der gerakelten Proben ist. Eine geringere Oberfläche bietet weniger Angriffsfläche für Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten. Allerdings konnte bei der Strukturuntersuchung mittels REM in Abhängigkeit des Auftragsverfahren kein Morphologieunterschied beobachtet werden. Die Ursache für den etwas höheren Coulomb-Wirkungsgrad der gesprühten Elektrode konnte somit nicht aufgeklärt werden.

Tabelle 2: Darstellung der Lade- sowie Entladekapazität sowie der Coulomb-Effizienz nach dem ersten Zyklus in Abhängigkeit des Binderanteils und des Auftragsverfahrens

| Binderanteil | Beschichtungsverfahren | Ladekapazität | Entladekapazität | Effizienz |
|--------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------|
| 5 % | gerakelt | 433,0 mAh·g ⁻¹ | 368,7 mAh·g ⁻¹ | 85,2 % |
| 5 % | gesprüht | 395,6 mAh·g ⁻¹ | 362,4 mAh·g ⁻¹ | 91,6 % |
| 7 % | gerakelt | 420,8 mAh·g ⁻¹ | 363,1 mAh·g ⁻¹ | 86,3 % |
| 7 % | gesprüht | 390,1 mAh·g ⁻¹ | 355,3 mAh·g ⁻¹ | 91,1 % |

4.1.3 Einfluss des Stromabnehmers

4.1.3.1 Verwendung von kommerziell verfügbaren, strukturierten Kupferfolien

Das PA-Mitglied Braunmetallfolien stellte dem ZBT zwei unterschiedlich strukturierte Kupferfolien zur Verfügung. Die Proben wurden per Sprühverfahren mit der Graphit-Paste beschichtet.

Abbildung 93 zeigt exemplarisch die Anbindung zwischen der Beschichtung und einer strukturierten Kupferfolie („Grobkorn“). Zunächst wird im vorderen Bereich der Abbildung ein Ablösen der Beschichtung vom Stromabnehmer beobachtet. Das Anheben der Schicht vom Stromabnehmer ist während der Probenpräparation (Durchreißen der Elektrode) geschehen. Analog zur Verwendung glatter Kupferfolie wird eine homogene Verteilung der Graphitpartikel beobachtet. Allerdings ist die Strukturierung des Stromabnehmers innerhalb dieses Bildausschnitts nicht erkennbar. Eine ähnliche Tendenz war bei der Verwendung der „Feinkorn-Kupferfolie“ zu sehen (REM-Aufnahme hier nicht gezeigt).

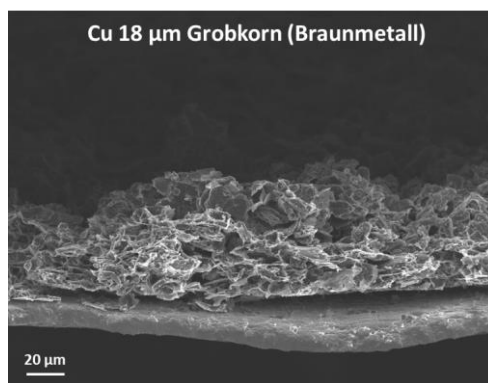


Abbildung 93: Querschnitts-REM-Aufnahme einer Graphit-Anode mit strukturierter Kupferfolie

Anschließend wurden entsprechende Graphit-Anoden mit den strukturierten Kupferfolien elektrochemisch untersucht. Abbildung 94 A zeigt die Entladekapazität als Funktion des Zyklus in Abhängigkeit des Stromabnehmers. Als Referenz dient eine Graphit-Anode mit glatter Kupferfolie aus Abbildung 92 B. Der Kapazitätsverlauf ist bei allen Proben vergleichbar. Auffällig ist die geringere, erreichbare Kapazität bei Verwendung der strukturierten Kupferfolie als Stromsammeler. Abbildung 94 B zeigt die Entladespannung von Graphitanoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers. Die Entladespannung ist bei den Proben vergleichbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass durch die Strukturierung des Stromabnehmers keine Erhöhung des Widerstands resultiert. Die REM-Bilder geben ebenso keinen Aufschluss darüber, dass die Anbindung zwischen Stromabnehmer und Beschichtung anders als bei Verwendung einer glatten Kupferfolie ist. Möglicherweise führten aufgrund der groben Strukturierung der Kupferfolie Fehler beim Wiegen des Stromabnehmers zur Abweichung der Kapazität.

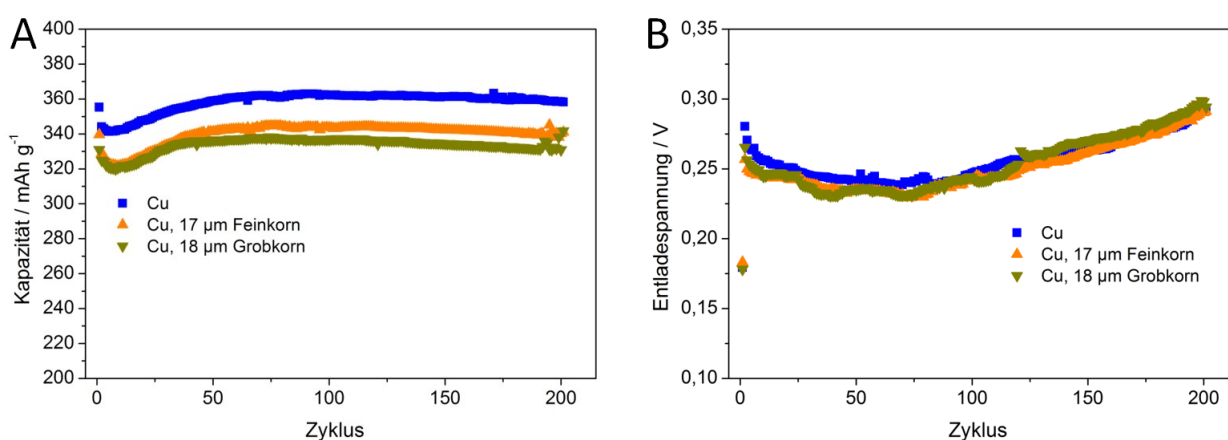


Abbildung 94: A: Darstellung der Zyklenstabilität in Abhängigkeit des Stromabnehmers, B: Darstellung der Entladespannung in Abhängigkeit des Stromabnehmers Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung)

Außerdem stellte das PA-Mitglied Eppsteinfoils im letzten Projektdrittel laserstrukturierte Folien zur Verfügung. Als Basis dienten Kupferfolien aus deren Lagerbestand. Die Herausforderung bestand darin, die Proben homogen zu beschichten, siehe Abbildung 95. Es wurden drei Segmente per Laser strukturiert, gekennzeichnet durch die Buchstaben A, B und C. Die Benetzung der strukturierten Bereiche mit der Graphit-Paste war schlecht, wohingegen die nicht strukturierten Bereiche homogen beschichtet werden konnten.

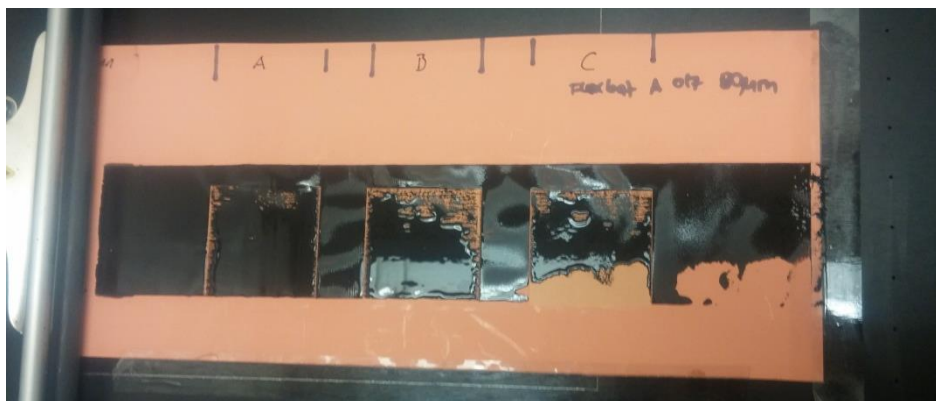


Abbildung 95: Mit Graphit-Paste beschichtete, laserstrukturierte Folie

Zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens wurden die Oberflächen der strukturierten Bereiche durch fem mit Natriumpersulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ behandelt. Nach der Oberflächenbehandlung konnten die strukturierten Bereiche homogen per Rakel beschichtet werden. Bei Verwendung laserstrukturierter Folien auf Basis glatter Kupferfolien aus dem Lagerbestand des ZBT wurde ebenso ein homogenes Beschichtungsbild erhalten. Hierbei war keine Oberflächenbehandlung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ notwendig. Aus Abbildung 95 ist ersichtlich, dass die Basisfolie aus dem Lagerbestand von Eppsteinfoils bereits oberflächenmodifiziert gewesen ist, wohingegen die Kupferfolie aus den Beständen des ZBTs nicht oberflächenmodifiziert war. Es wird davon ausgegangen, dass sich bei der Laserablation hydrophobe Partikel in die strukturierten Bereiche setzten, so dass eine ungenügende Benetzung resultierte.

Generell zeigten die Elektroden auf Basis laserstrukturierter Folien bei einer Nassfilmdicke von $60\ \mu\text{m}$ eine deutlich höhere Graphit-Beladung auf als Graphit-Anoden auf Basis glatter Kupferfolien mit einer Nassfilmdicke von $80\ \mu\text{m}$. Dieses Phänomen lässt sich sehr gut mit der Strukturtiefe der Kupferfolie erklären.

Im letzten Drittel des Projekts wurde sich auf die Pouch-Zellen-Entwicklung fokussiert, sodass mit diesen Elektroden keine Halbzellentests mehr durchgeführt wurden. Graphit-Anoden auf Basis laserstrukturierter Kupferfolien wurden ausschließlich in Pouch-Zellen verwendet.

4.1.3.2 Verwendung von strukturierten Kupferfolien des fem

Es wurden mechanisch bearbeitete sowie chemisch und elektrochemisch geätzte Kupferfolien dem ZBT zur Verfügung gestellt, die anschließend per Sprühen beschichtet wurden.

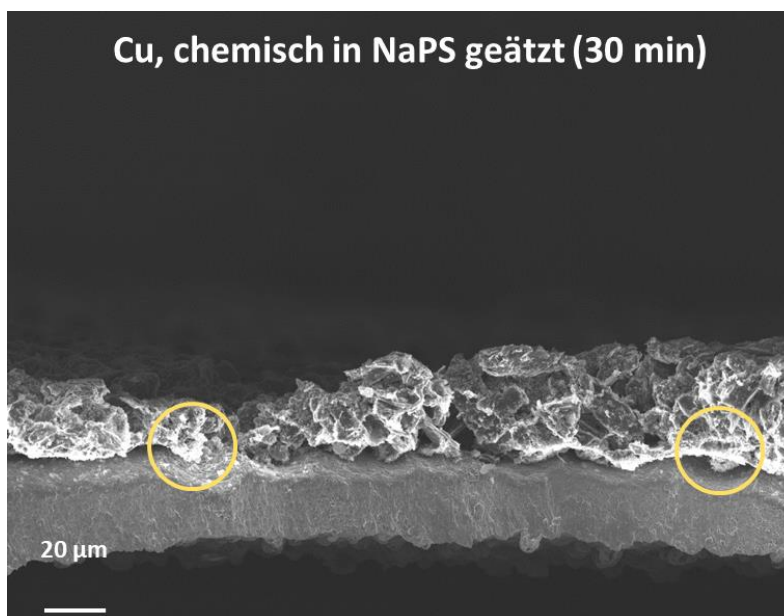


Abbildung 96: Querschnitts-REM-Aufnahme einer Graphit-Anode mit chemisch geätzter Kupferfolie (Ätzmittel: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Ätzdauer: 30 Minuten)

Abbildung 96 zeigt die Struktur einer Graphit-Anode unter Verwendung chemisch geätzter Kupferfolie. Generell wird auch hier eine homogene Verteilung der Graphitpartikel beobachtet. Ferner ist die Grobstrukturierung der Kupferfolie erkennbar, markiert durch die gelben Kreise. Teilweise wird eine enge Verzahnung zwischen dem Stromabnehmer und der Beschichtung beobachtet.

bachtet. Bei Verwendung der elektrochemisch geätzten Folie sowie der mechanisch strukturierten Folie wird eine ähnliche Anbindung zwischen Stromabnehmer und Beschichtung wie in Abbildung 93 erhalten (REM-Aufnahmen hier nicht gezeigt).

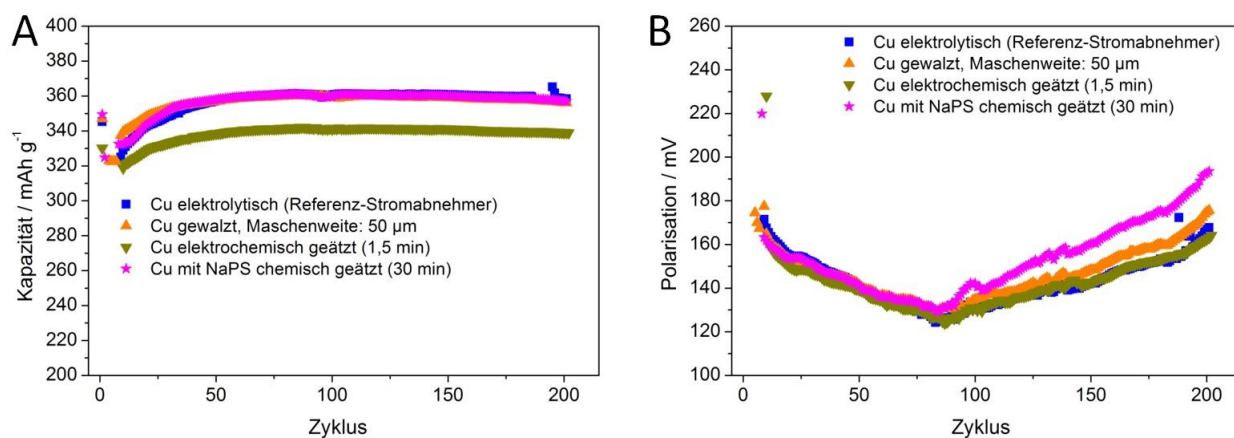


Abbildung 97 A: Darstellung der Zyklenstabilität in Abhängigkeit des Stromabnehmers, **B:** Darstellung der Polarisation in Abhängigkeit des Stromabnehmers Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung)

Abbildung 97 A zeigt die Kapazität von Graphitanoden als Funktion des Stromabnehmers. Die Kapazität steigt innerhalb der ersten Zyklen kontinuierlich an und verläuft anschließend über ca. 150 Zyklen stabil. Bis auf die Verwendung der elektrochemisch geätzten Folie ist kein Unterschied der Kapazität in Abhängigkeit des Stromabnehmers erkennbar. In Abbildung 97 B ist die Polarisation (Unterschied zwischen der Lade- und Entladespannung) der Graphit-Anoden gezeigt. Innerhalb der ersten 100 Zyklen sinkt die Polarisation und anschließend steigt die Polarisation kontinuierlich. Eine Senkung der Polarisation impliziert einen geringeren Widerstand und eine Erhöhung der Polarisation entsprechend eine Widerstandserhöhung. Allerdings wird bis auf eine Ausnahme kein signifikanter Unterschied in Abhängigkeit des Stromabnehmers festgestellt. Die Polarisation ist etwas höher, sofern die Kupferfolie chemisch geätzt wird. Möglicherweise können Rückstände der Ätzlösung dafür verantwortlich sein. Bei den übrigen Proben kann davon ausgegangen werden, dass durch die in diesem Vorhaben erstellten Strukturierung des Stromabnehmers keine Veränderung des Widerstands resultiert. Die REM-Bilder geben auch hier keinen Aufschluss darüber, dass die Anbindung zwischen Stromabnehmer und Beschichtung bei Verwendung der elektrochemisch geätzten Kupferfolie anders als bei den anderen Proben ist.

Für Pouch-Zellen wurden ausschließlich Graphit-Anoden mit glatten und laserstrukturierten Kupferfolien verwendet. Um eine großflächig homogene Beschichtung mit vergleichbarer Graphitbeladung realisieren zu können, müssen die jeweiligen Stromabnehmer per Rakel beschichtet werden. Damit wiederum die Kupferfolien gleichmäßig per Rakel beschichtet werden können, müssen die Proben mindestens 8 cm breit und 15 cm lang sein. Am fem erlaubte allerdings die apparative Ausstattung nicht, Kupferfolien in dieser Dimension chemisch oder elektrochemisch zu ätzen.

4.2 Entwicklung von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ -Kathoden

4.2.1 Materialauswahl

Die Zielstellung des Projekts war die Entwicklung flexibler Pouch-Zellen mit hoher Energie- und Leistungsdichte. **Abbildung 98** zeigt die wichtigsten Eigenschaften von Kathodenaktivmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.

| | LFP | LCO | NCA | NMC | LMO |
|---------------------|-----------|------------------|------------------|-----------|-------------|
| Energy | Mean | Excellent | Excellent | Excellent | Mean |
| Cost | Low cost | Very High Cost | High Cost | High Cost | Low cost |
| Stability | Excellent | Bad | Bad | Mean | Good |
| Cyclability | Excellent | Mean | Excellent | Mean | Mean |
| Shelf Life | Good | Mean | Good | Mean | Mean |
| Low Temperature | Mean | Good | Good | Good | Mean |
| High Temperature | Good | Mean | Good | Mean | Mean |
| Adaptability for: | LFP | LCO | NCA | NMC | LMO |
| Portable Electronic | Low | Excellent | Excellent | Excellent | Low |
| Cars | Good | No | Stability? Cost? | High Cost | Shelf Life? |
| Portable Tools | Good | Stability? Cost? | Difficult | Mean | Good |

Abbildung 98: Darstellung der wichtigen Eigenschaften von Kathodenaktivmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien (LFP: LiFePO_4 , LCO: LiCoO_2 , NCA: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, NMC (oder NCM): $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, LMO: LiMn_2O_4 oder LiMnO_2 , Quelle: <http://www.belifematerials.com>)

Das ZBT hat in vergangenen Projekten sehr viel mit dem Kathodenaktivmaterial Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 gearbeitet. LiFePO_4 weist jedoch nur eine moderate Energiedichte auf, so dass dieses Material für die Erreichung der Projektziele nicht geeignet ist. Die Materialklasse der NCMs (alternativ auch als NMC bezeichnet) weist eine hohe Energiedichte bei mittlerer Zyklenstabilität auf. In Abstimmung mit dem PA wurde für dieses Vorhaben ein NCM der Zusammensetzung $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM 523) als Kathodenaktivmaterial ausgewählt.

Dem ZBT stand zunächst ein NCM 523 eines asiatischen Herstellers zur Verfügung. Auf Basis dieses Aktivmaterials wurde mit unterschiedlichen Leitfähigkeitsadditiven und PVDF als Binder eine Paste konzipiert. Diese Paste wurde per Rakel auf glatte Aluminiumfolie aufgetragen, optional per axialer Presse verdichtet und entsprechende Elektroden elektrochemisch charakterisiert, siehe Abbildung 99.

Abbildung 99 A zeigt die Kapazität bis zu 40 C von NCM-Kathoden in Abhängigkeit der Verdichtung. Generell sinkt mit steigender Strombelastung die Kapazität, bei 40 C ist die Kapazität kleiner als $20 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. In Abhängigkeit von der Verdichtung wird kein Unterschied beobachtet. Abbildung 99 B zeigt die Langzeitstabilität von NCM-Kathoden. Die verdichtete Elektrode zeigt einen etwas höheren Kapazitätserhalt nach 200 Zyklen auf, aber der Kapazitätserhalt beträgt nach 200 Zyklen weitaus weniger als 80 %. Für die Zielstellung des Projekts, eine Zyklenfestigkeit von mindestens 500 Zyklen, ist dieses Resultat ungenügend.

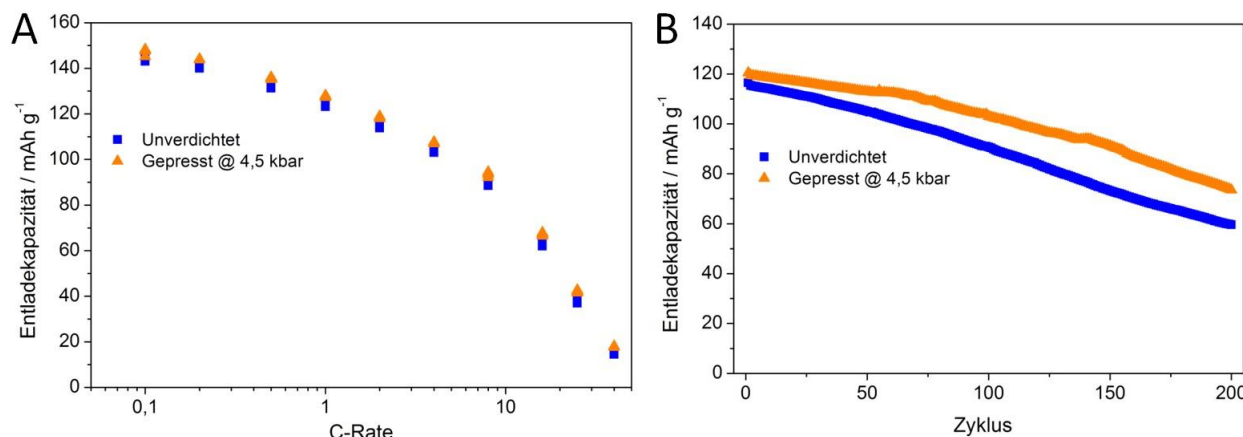


Abbildung 99 A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit der Verdichtung, **B:** Darstellung der Langzeitstabilität in Abhängigkeit der Verdichtung, 1 C Laden | 2 C Entladen, Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung), Abschaltspannung: 4,2 V

Die Zyklenfestigkeit von NCM-Kathoden hängt aufgrund von Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten stark von dem Ladeschlusspotential ab. Je höher das Ladeschlusspotential, desto mehr Nebenreaktionen finden zwischen NCM und dem Elektrolyten statt. Das führt wiederum zu einem höheren Kapazitätsverlust^[56]. Infolge dessen wurde im nächsten Schritt die Ladeschlussspannung von 4,0 bis 4,2 V variiert, gezeigt in Abbildung 100. In Abbildung 100 A ist hierbei die Hochstromfähigkeit gezeigt. Bis zu einer C-Rate von 16 C steigt die Kapazität mit steigender Ladeschlussspannung. Bei einer C-Rate von 40 C ist die Kapazität unabhängig von der Ladeschlussspannung kleiner als 20 mAh g^{-1} .

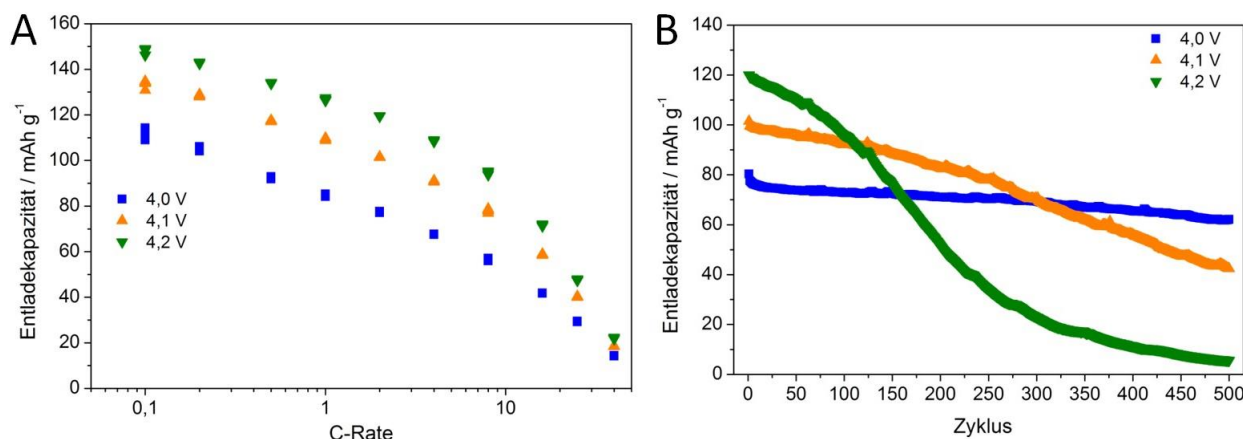


Abbildung 100 A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit der Ladeschlussspannung, **B:** Darstellung der Langzeitstabilität in Abhängigkeit der Ladeschlussspannung, 1 C Laden | 2 C Entladen, Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung)

Abbildung 100 B zeigt die Langzeitstabilität in Abhängigkeit der Ladeschlussspannung. Die höchste Zyklenfestigkeit wird beobachtet, wenn die Ladeschlussspannung auf 4,0 V limitiert wird. Dieser Wert entspricht zwar der Projektvorgabe, allerdings ist die erreichbare Energiedichte aufgrund der geringen Kapazität zu niedrig. Bei höheren Ladeschlussspannungen sinkt die Kapazität schnell ab, wobei der Kapazitätsverlust bei einer Ladesschlussspannung von 4,2 V am höchsten ist.

Aufgrund dieser Resultate können die Projektziele, die Entwicklung von flexiblen Pouch-Zellen mit hoher Energie- und Leistungsdichte, nicht erreicht werden. Infolge dieser Resultate wurde vom ZBT ein NCM 523 vom PA-Mitglied BASF (Hersteller 2, siehe Abbildung 101) bezogen. Mit dem diesem NCM wurden Elektroden mit identischer Zusammensetzung im Vergleich zu dem NCM des asiatischen Lieferanten hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Abbildung 101 A zeigt die Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Lieferanten des Aktivmaterials. Das NCM 523 von BASF zeigt eine deutlich höhere Kapazität über dem gesamten C-Raten-Bereich, bspw. werden bei 40 C noch mehr als $50 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht. Abbildung 101 B zeigt die Langzeitstabilität über 1000 Zyklen von entsprechenden NCM-Kathoden. Nach 1000 Zyklen wurde mit dem NCM der BASF noch ein Kapazitätserhalt von ca. 80 % realisiert. Nach 500 und 1250 Zyklen wurde eine Kapazitätskontrolle mit einer Strombelastung von 0,1 C durchgeführt.

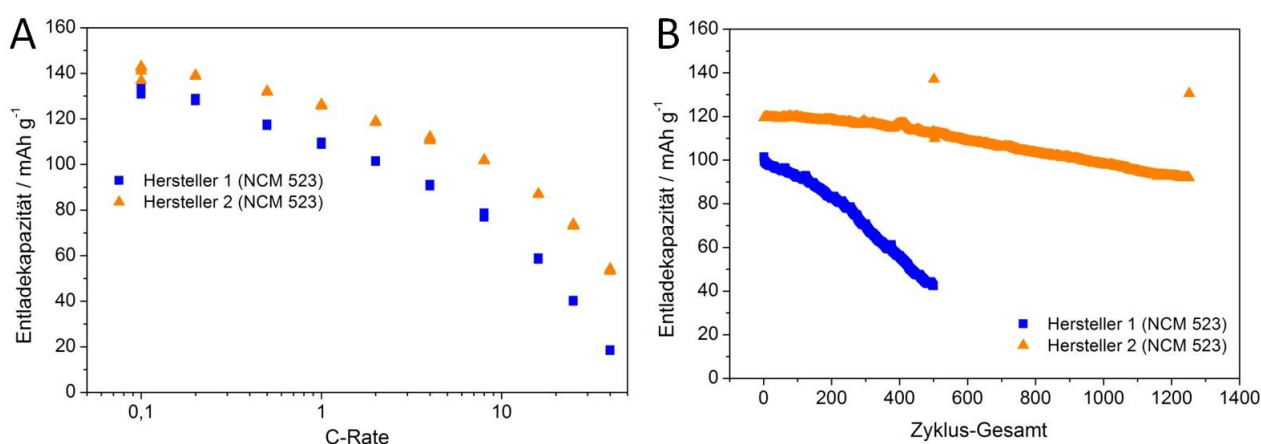


Abbildung 101 A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Aktivmaterials, **B:** Darstellung der Langzeitstabilität in Abhängigkeit des Aktivmaterials, 1 C Laden | 2 C Entladen, Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung), Ladeschlusspotential: 4,1 V

Insgesamt wird mit dem NCM 523 der BASF eine bessere Hochstromfähigkeit sowie eine deutlich bessere Zyklenfestigkeit erreicht. Somit können die Projektvorgaben erreicht werden. Für den weiteren Projektverlauf wurde dementsprechend mit dem NCM der BASF weitergearbeitet.

4.2.2 Einfluss des Binders

Da das gewählte Bindersystem (PVDF gelöst in NMP, dient als Referenz) toxisch und somit umweltschädigend ist, wurden in Wasser lösliche Polymere als Binder evaluiert. Die formale Zusammensetzung dieser Elektroden zeigt Tabelle 3. Als Leitfähigkeitszusätze diente eine ternäre Mischung bestehend aus Ruß, Leitfähigkeitsgraphit sowie Kohlenstoffnanoröhren.

Bei Verwendung von PAA wurde kein homogenes Beschichtungsbild erhalten. Die Elektrode zeigte eine ungleiche Farbverteilung sowie eine inhomogene Partikelverteilung auf. Diese Proben wurden nicht elektrochemisch charakterisiert. Damit eine homogenere Partikelverteilung erreicht werden kann, wurde ein Teil der PAA durch Na-CMC substituiert. Somit wurde die Viskosität der Paste erhöht und die Dispersion stabilisiert, resultierend in einem optisch homogenen Beschichtungsbild.

Tabelle 3: Zusammensetzung der NCM-Kathoden mit in Wasser löslichen Polymeren als Binder, das Bindersystem PVDF/NMP dient als Referenz, als Stromabnehmer wurde glatte Aluminiumfolie genutzt, alle Prozentangaben beziehen sich auf die Masse

| Aktivmaterial | Leitfähigkeitszusätze | Binder | | | Lösungsmittel |
|---------------|-----------------------|----------|-------|-------|------------------|
| | | Na-CMC | PAA | SBR | |
| NCM 523 | Ternäre Mischung | | | | Wasser / Ethanol |
| 80 % | 12 % | - | 8 % | - | |
| 80 % | 12 % | 3 % | 5 % | - | |
| 84 % | 12 % | 1,5 % | 2,5 % | - | |
| 84 % | 12 % | 2,0 % | - | 4,0 % | |
| 80 % | 12 % | 8 % PVDF | | | NMP |

Zunächst wurde die Struktur der PVDF- und PAA-Na-CMC-Kathode per REM untersucht, gezeigt in Abbildung 102. Die Oberfläche der PVDF-Elektrode (A) ist homogen und die NCM-Partikel sind gleichmäßig verteilt. Im Gegensatz dazu zeigt die PAA-Na-CMC-Kathode Risse auf (B). Außerdem wird keine gleichmäßige Verteilung der NCM-Partikel beobachtet.

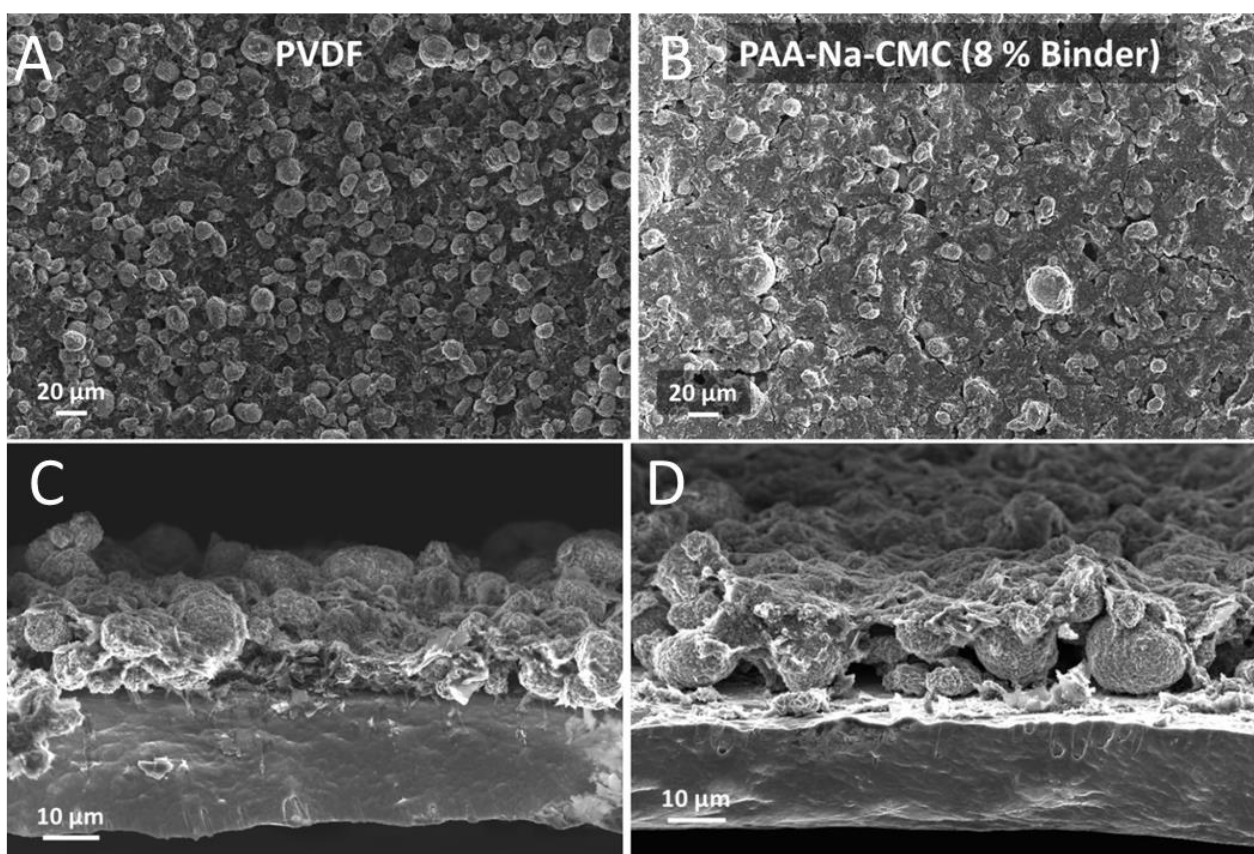


Abbildung 102: REM-Aufnahmen von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Binders (erstellt vom fem): **A:** Oberfläche der PVDF-Elektrode, **B:** Oberfläche der PAA-Na-CMC-Elektrode, **C:** Querschnittsaufnahme der PVDF-NCM-Kathode, **D:** Querschnittsaufnahme der PAA-Na-CMC-Kathode

Vergleicht man die Querschnittsaufnahmen (C und D) miteinander, wird ebenso ein großer Unterschied in Abhängigkeit des gewählten Binders festgestellt. Bei der PVDF-Elektrode (C) wird eine gleichmäßige Partikelverteilung beobachtet, wohingegen sich bei der PAA-Na-CMC-Kathode auf die Oberfläche der NCM-Partikel ein Teppich legt, bestehend aus Polymer und den Leit-

fähigkeitszusätzen. Zwischen den NCM-Partikeln sowie in Richtung des Stromabnehmers befinden sich keine Leitfähigkeitsadditive.

Sowohl Na-CMC als auch PAA tendieren dazu, kompaktere Strukturen als PVDF-Batterieelektroden zu bilden^{[57]–[59]}. Die Ursache liegt in der Schrumpfung der Struktur während des Trocknens^[60]. Aufgrund dessen wurde der Bindergehalt der PAA-CMC-Kathode halbiert, um der Rissbildung entgegen zu wirken. Abbildung 103 zeigt in Abhängigkeit des Bindergehalts die Struktur von NCM-Elektroden mit einer Na-CMC / PAA Polymermischung als Binder. Durch die Reduzierung des absoluten Bindergehalts von 8 auf 4 % wird tatsächlich eine homogenere Oberflächenstruktur ohne Rissbildung erzielt (A und B). Ferner wird eine gleichmäßige NCM-Partikelverteilung erhalten. Die Querschnittsaufnahmen (C und D) zeigen ferner eine kompaktere Struktur bei der Elektrode mit einem geringeren Binderanteil. Allerdings legt sich auch hier ein Teppich, bestehend aus Polymer und Leitfähigkeitsadditiven, auf die Oberfläche der NCM-Partikel. Somit befinden sich auch hier zwischen den NCM-Partikeln keine bzw. nur wenige Leitfähigkeitsadditive.

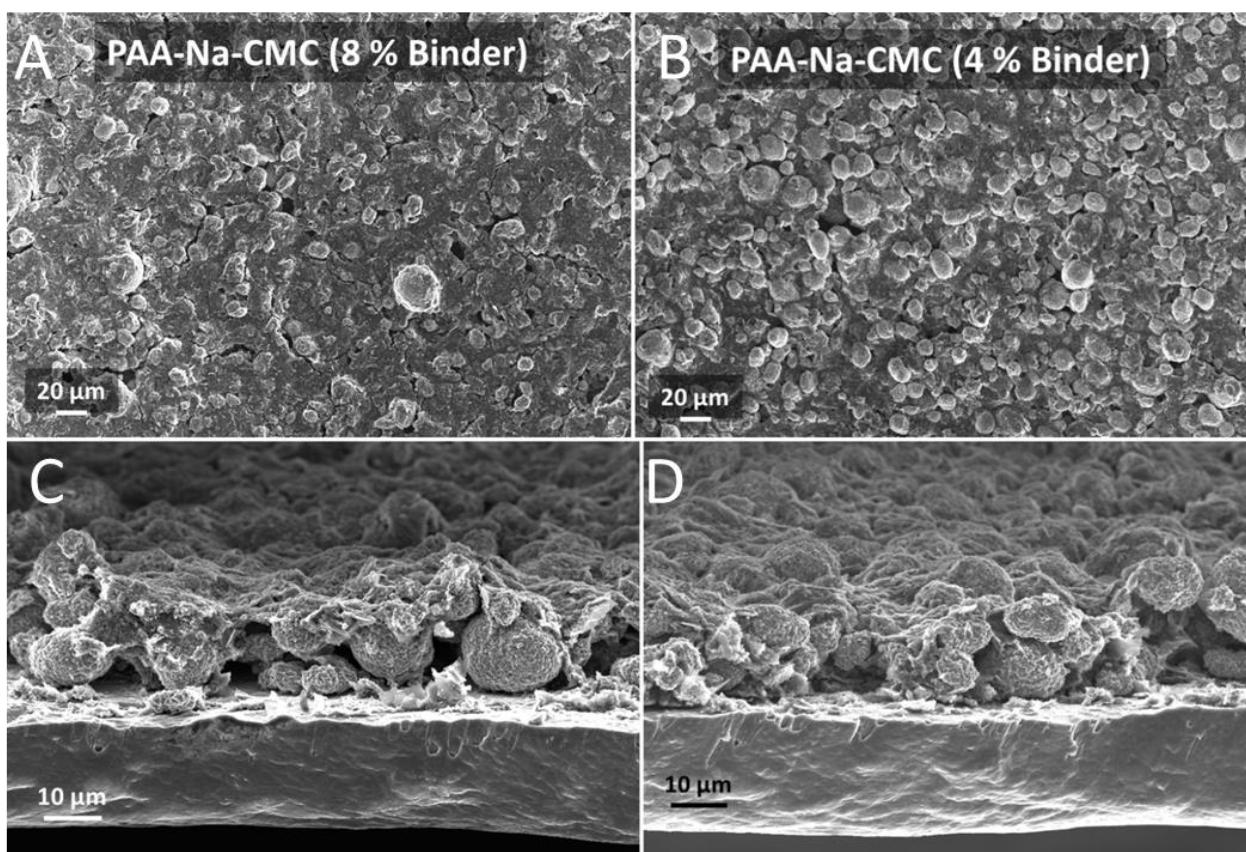


Abbildung 103: REM-Aufnahmen von NCM-Kathoden mit PAA-Na-CMC als Bindergemisch in Abhängigkeit des Bindergehalts (erstellt vom fem): **A:** Oberfläche (Bindergehalt 8 %), **B:** Oberfläche (Bindergehalt: 4 %), **C:** Querschnittsaufnahme (Bindergehalt: 8 %), **D:** Querschnittsaufnahme (Bindergehalt: 4 %)

Abbildung 104 A zeigt die Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden mit PVDF und Na-CMC-PAA als Binder. Die Na-CMC-PAA-Kathode mit einem Binderanteil von 8 % zeigt die geringste Hochstromfähigkeit auf. Durch Halbierung des Binderanteils wird die Hochstromfähigkeit verbessert, rückführbar auf die homogenere Struktur der Elektrode sowie auf die bessere Partikelverteilung.

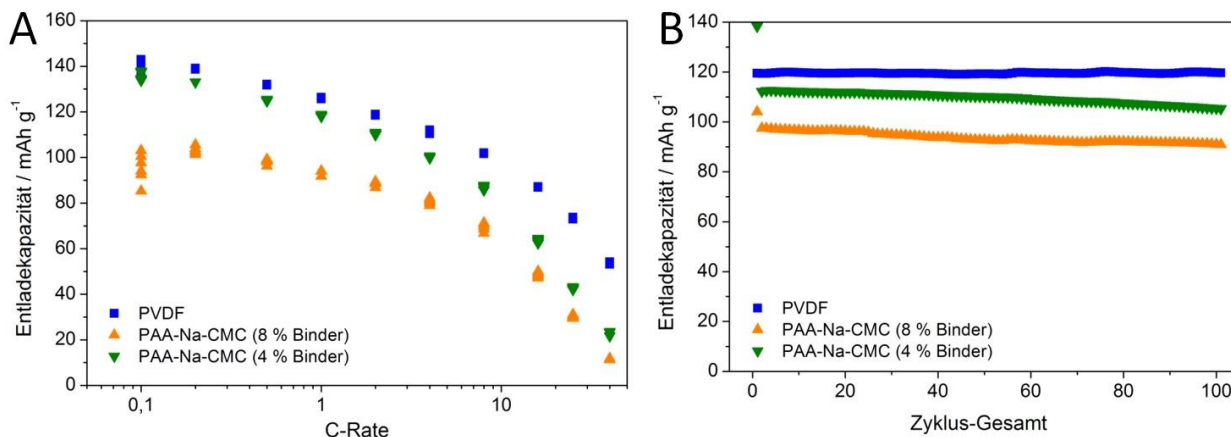


Abbildung 104 A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Binders, **B:** Darstellung der Langzeitstabilität in Abhängigkeit des Binders, 1 C Laden | 2 C Entladen, Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung), Ladeschlusspotential: 4,1 V

Die beste Hochstromfähigkeit wird indes erhalten, wenn PVDF als Binder eingesetzt wird. Die PVDF-Kathode zeigt die homogenste Oberfläche und homogenste Partikelverteilung auf, so dass hier eine bessere Ratenfähigkeit resultiert. Eine ähnliche Tendenz wird bei der Langzeitstabilität beobachtet. Während die Na-CMC-PAA-Elektrode (8 % Binder) bereits nach 100 Zyklen an Kapazität verliert, steigt sogar die Kapazität der PVDF-Elektrode leicht an. Die PAA-Na-CMC-NCM-Kathode zeigt zwar eine gute Stabilität über 100 Zyklen auf, aber die Kapazität ist um 20 % geringer als bei der PVDF-Elektrode. Infolge dieses Resultats wurde eine weitere Binderkombination untersucht: Eine Mischung, bestehend aus Na-CMC und SBR. Abbildung 105 zeigt die Struktur der SBR-Na-CMC-Kathode im Vergleich zur PVDF-Elektrode.

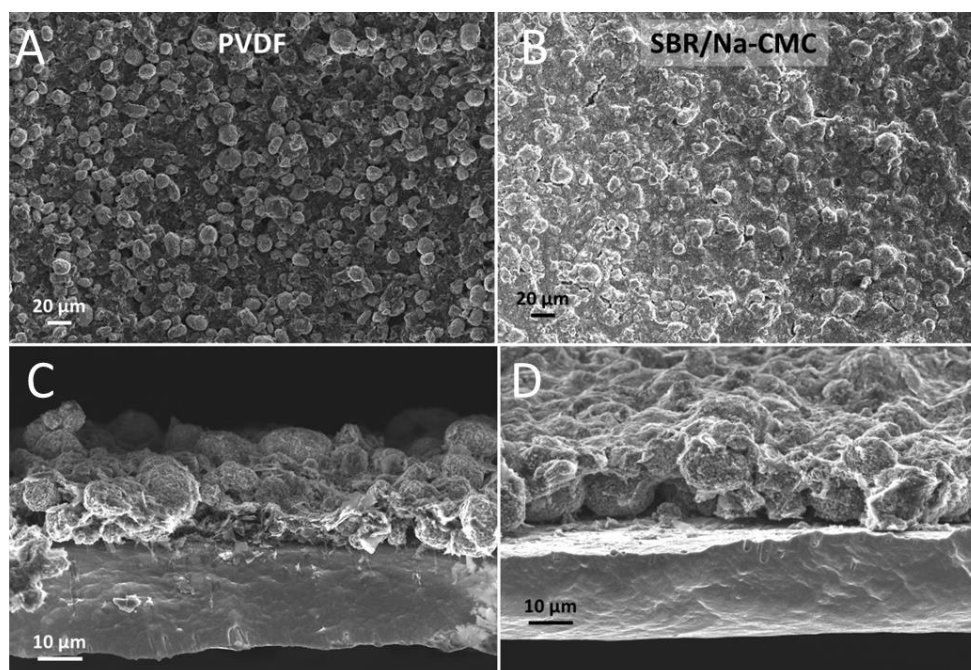


Abbildung 105: REM-Aufnahmen von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Binders (erstellt vom fem): **A:** Oberfläche der PVDF-Elektrode, **B:** Oberfläche der SBR-Na-CMC-Elektrode, **C:** Querschnittsaufnahme der PVDF-NCM-Kathode, **D:** Querschnittsaufnahme der SBR-Na-CMC-Kathode

Die Oberfläche der SBR-Na-CMC-Kathode wirkt kompakter als die PVDF-Elektrode (A und B), aber auch hier werden bei der Elektrode mit der alternativen Bindermischung Risse beobachtet. Analog zu der PAA-Na-CMC-Probe wird bei der Querschnittsaufnahme der SBR-Na-CMC-Kathode (D) eine ungleichmäßige Partikelverteilung beobachtet. Die Leitfähigkeitsadditive legen sich auch hier als Teppich über die NCM-Partikel.

In Abbildung 106 A ist die Hochstromfähigkeit der SBR-Na-CMC Elektrode im Vergleich zur PVDF- und PAA-Na-CMC-Kathode gezeigt. Hierbei erreicht die SBR-Na-CMC aufgrund der Risse und der inhomogenen Partikelverteilung die geringste Hochstromfähigkeit. Außerdem nimmt die Kapazität nach 200 Zyklen bereits um 20 % ab (siehe Abbildung 106 B). Somit ist sowohl die Hochstromfähigkeit als auch die Langzeitstabilität der SBR-Na-CMC-NCM-Kathode ungenügend.

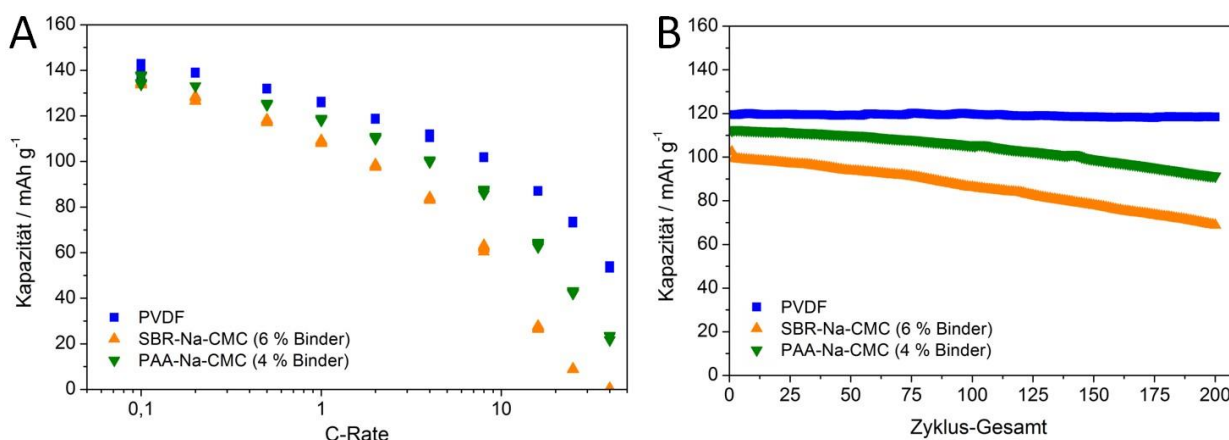


Abbildung 106 A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Binders, **B:** Darstellung der Langzeitstabilität in Abhängigkeit des Binders, 1 C Laden | 2 C Entladen, Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung), Ladeschlusspotential: 4,1 V

Insgesamt konnte mit wässrigen Bindersystemen weder die Hochstromfähigkeit noch die Langzeitstabilität von PVDF-Elektroden erreicht werden. Die Elektroden mit wässrigen Bindersystemen weisen eine inhomogene Partikelverteilung und partiell eine Rissbildung auf. Aufgrund dessen wurde für weitere Experimente in Abstimmung mit dem PA PVDF als Polymer verwendet.

Gegen Projektende wurden noch in Ethanol lösliche Polymere als Binder evaluiert. Die resultierenden Pasten wurden jedoch ausschließlich auf glatte Aluminiumfolie aufgetragen. Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung der hergestellten Elektroden auf Basis ethanollöslicher Polymere.

Tabelle 4: Zusammensetzung der NCM-Kathoden mit in Ethanol löslichen Polymeren als Binder, als Stromabnehmer wurde glatte Aluminiumfolie genutzt, alle Prozentangaben beziehen sich auf die Masse, EtC: Etylcellulose, PVP: Polyvinylpyrrolidon, HPMC: Hydroxypropylmethyl-Cellulose

| Aktivmaterial | Leitfähigkeitszusätze | Binder | | | |
|---------------|-----------------------|--------|---------|-----|----------|
| | | EtC | PVP/EtC | PVP | PVP/HPMC |
| NCM 523 | Ternäre Mischung | | | | |
| 84 % | 12 % | 4 % | - | - | - |
| 84 % | 12 % | 1 % | 3 % | - | - |
| 84 % | 12 % | - | - | 4 % | - |
| 84 % | 12 % | - | - | 3 % | 1 % |

1 % der PVP wurde durch HPMC ersetzt, um die Viskosität der Paste anzupassen. Die PVP-Paste ist selbst bei einem Feststoffanteil von 60 % sehr niederviskos. Um die Paste besser per Rakel applizieren zu können, wurde das Dickungsmittel HPMC hinzugefügt. Somit wurde der Feststoffanteil um ca. 7 % gesenkt.

Von der PVP- sowie von der PVP-HPMC-Elektrode wurde die Struktur mittels REM untersucht, gezeigt in Abbildung 107. Grundlegend wird sowohl bei der PVP- als auch bei der PVP-HPMC-Kathode eine kompakte Oberfläche ohne Rissbildung beobachtet (A und B). Im Vergleich zu der PVDF-Elektrode (siehe Abbildung 105) sind die NCM-Partikel allerdings nicht so deutlich zu erkennen. Die Substitution von 1 % PVP durch HPMC bewirkt keine Änderung der Struktur. Die Querschnittsaufnahmen zeigen eine homogene Verteilung der NCM-Partikel und der Leitfähigkeitsadditive (C und D). Es werden allerdings unterschiedlich große NCM-Agglomerate beobachtet. Im Gegensatz zu den wässrigen Bindersystemen ist hier kein Leitfähigkeitsadditiv-Teppich auf der NCM-Oberfläche zu erkennen. Ein signifikanter Unterschied zwischen der PVP und der PVP-HPMC-Kathode wird auch im Querschnitt nicht beobachtet.

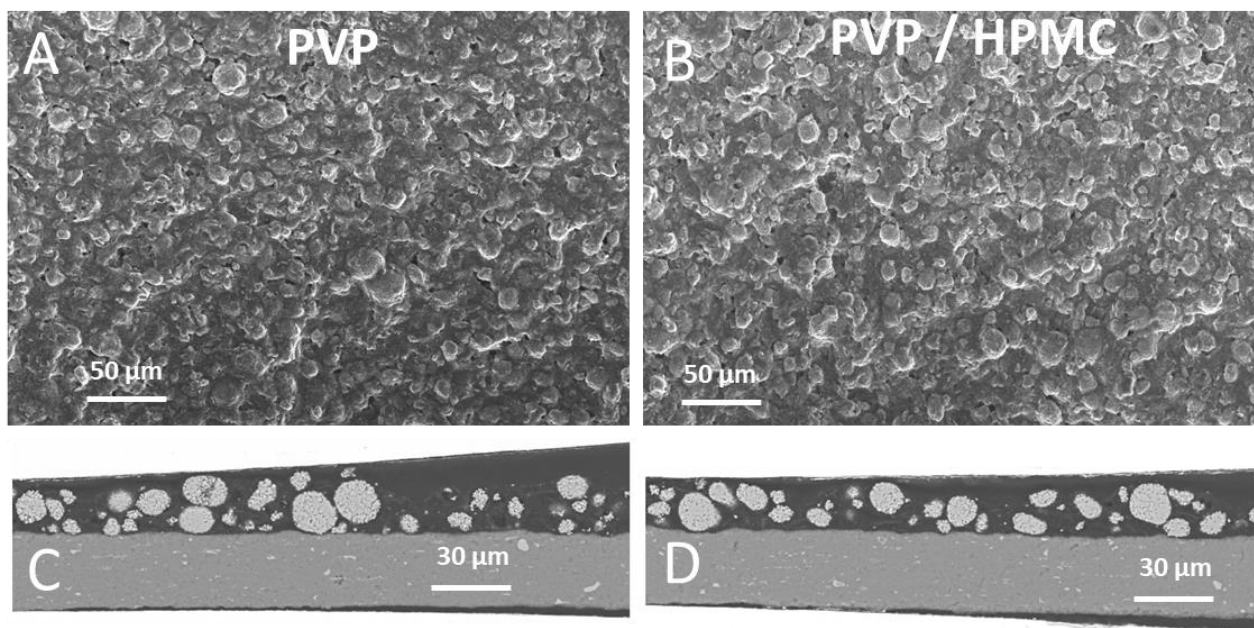


Abbildung 107: REM-Aufnahmen von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Binders (erstellt vom fem): **A:** Oberfläche der PVP-Elektrode, **B:** Oberfläche der PVP-HPMC-Elektrode, **C:** Querschnittsaufnahme der PVP-NCM-Kathode, **D:** Querschnittsaufnahme der PVP-HPMC-Kathode

Abbildung 108 A zeigt die Kapazität in Abhängigkeit des angelegten Stroms (C-Rate) als Funktion des verwendeten Polymers als Binder. PVDF dient hierbei als Referenz. Die Elektrode mit Ethylcellulose (EtC) zeigt die geringste Hochstromfähigkeit auf. Die anderen Elektroden mit in Ethanol löslichen Polymeren zeigen eine sehr gute Hochstromfähigkeit auf. Die beste Hochstromfähigkeit zeigt neben der PVDF-Elektrode die PVP-EtC-Kathode auf. Hierbei weist die PVP-Kathode die höchste NCM-Beladung auf, wobei die Hochstromfähigkeit mit steigender Flächenbeladung aufgrund längerer Diffusionswege generell abnimmt. Die gute Hochstromfä-

higkeit der PVP-Proben kann hierbei mit der homogenen Struktur der Elektrode begründet werden.

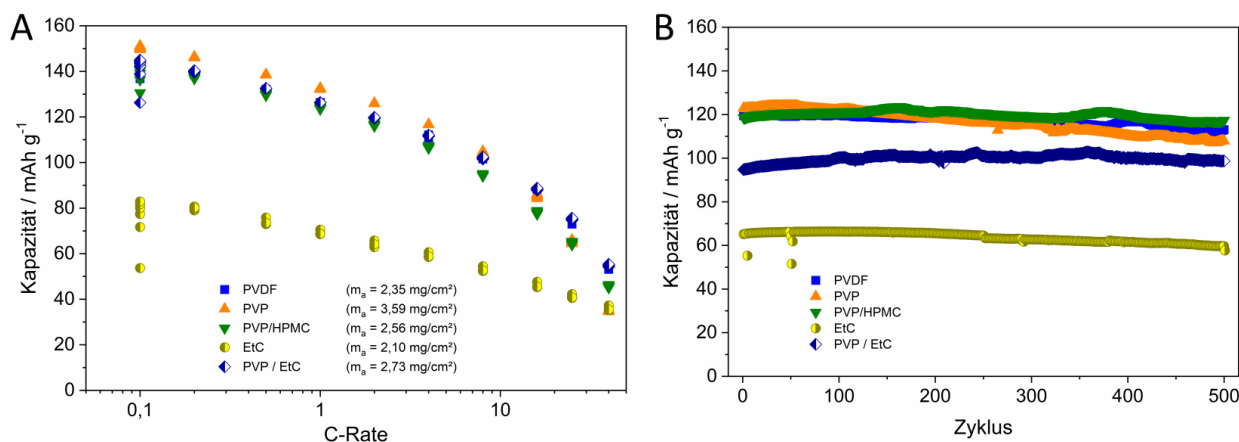


Abbildung 108 A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Binders, **B:** Darstellung der Langzeitstabilität in Abhängigkeit des Binders, 1 C Laden | 2 C Entladen, Zelltyp: Knopfzelle (2-Elektrodenanordnung), Ladeschlusspotential: 4,1 V

Abbildung 108 B zeigt die Langzeitstabilität der oben genannten Elektroden. Alle Proben zeigen eine gute Langzeitstabilität über 500 Zyklen, wobei die EtC-Kathode die geringste Kapazität aufweist.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass das toxische Bindersystem, bestehend aus NMP und PVDF, durch in Ethanol lösliche Polymere ersetzt werden kann, wobei insbesondere das Polymer PVP sehr vielversprechend ist. PVP-Kathoden wurden zusätzlich in Pouch-Zellen verbaut (siehe Kapitel 4.3).

4.2.3 Einfluss des Auftragsverfahrens

Um die PVDF-NCM-Paste sprühen zu können, wurde in Analogie zum Kapitel 4.1.2 der Lösungsmittelanteil erhöht. Bei Verwendung von glatter Aluminiumfolie konnte im Vergleich zu der gerakelten Kathode eine ähnliche Aktivmaterialbeladung erzielt werden. Wurden indes strukturierte Aluminiumfolien genutzt, konnte aufgrund der unterschiedlichen Strukturtiefe der verschiedenen Folien keine konstante Flächenbeladung realisiert werden. Um unterschiedliche Messreihen besser miteinander vergleichen zu können, wurde im weiteren Projektverlauf das Rakelverfahren als Beschichtungsart genutzt.

Abbildung 109 zeigt die Struktur von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Auftragsverfahrens. Generell wird bei beiden Proben eine homogene NCM-Verteilung beobachtet (A und B). Die Oberfläche beider Elektroden (A und) zeigt keine erheblichen Unterschiede auf, aber die Struktur der gesprühten Elektrode (B) wirkt geringfügig kompakter als die gerakelte Probe (A). Die Aufnahmen C und D zeigen Querschnittsaufnahmen beider Proben. Beide Proben zeigen eine homogene Verteilung von Leitfähigkeitsadditiven und Aktivmaterial auf. Wesentliche Morphologieunterschiede in Abhängigkeit des Auftragsverfahrens werden nicht beobachtet.

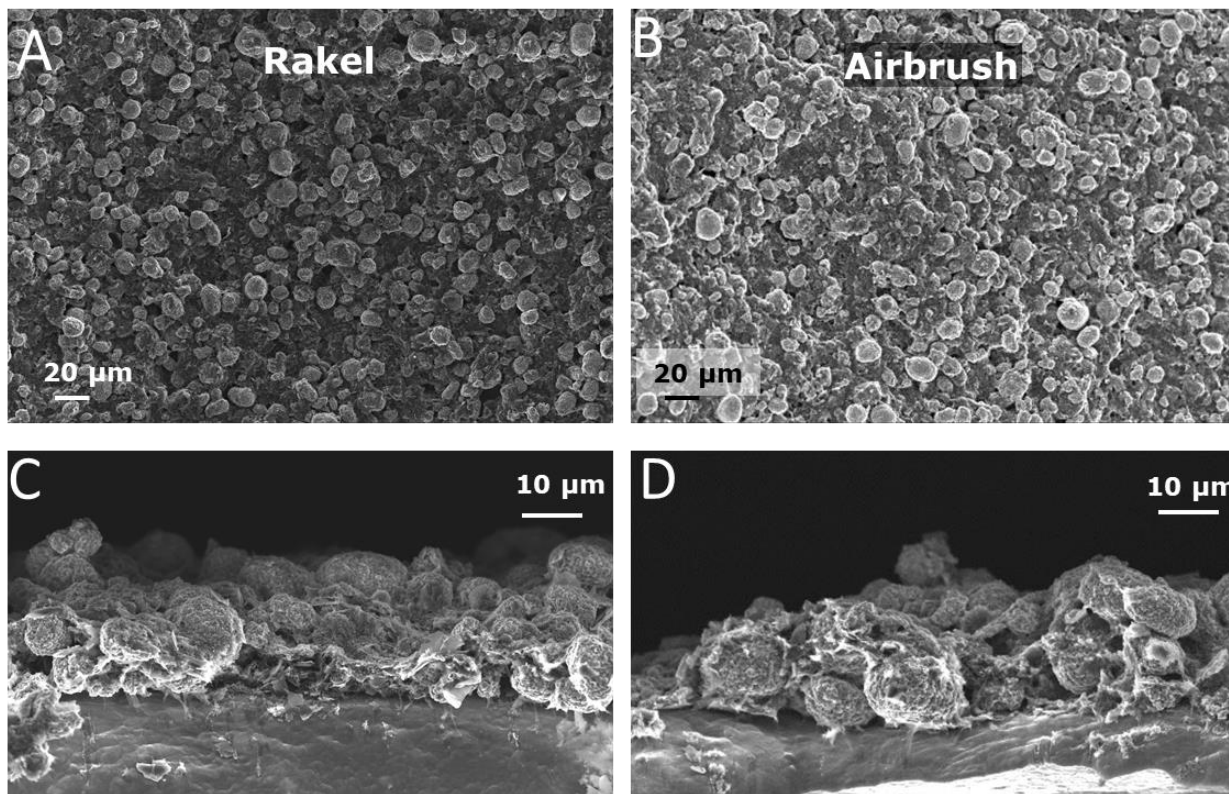


Abbildung 109: REM-Aufnahmen von NCM-PVDF-Kathoden in Abhängigkeit des Auftragsverfahrens (erstellt vom fem): **A:** Oberfläche der gerakelten Elektrode, **B:** Oberfläche der gesprühten Elektrode, **C:** Querschnittsaufnahme der gerakelten Elektrode, **D:** Querschnittsaufnahme der gesprühten Elektrode

Anschließend wurden entsprechende Proben elektrochemisch charakterisiert, gezeigt in Abbildung 110. Generell sinkt die Kapazität mit steigender Strombelastung, begründbar mit einem höheren Widerstand mit steigendem Strom. In Abhängigkeit des Auftragsverfahrens wird kein Unterschied in der erzielbaren Kapazität beobachtet.

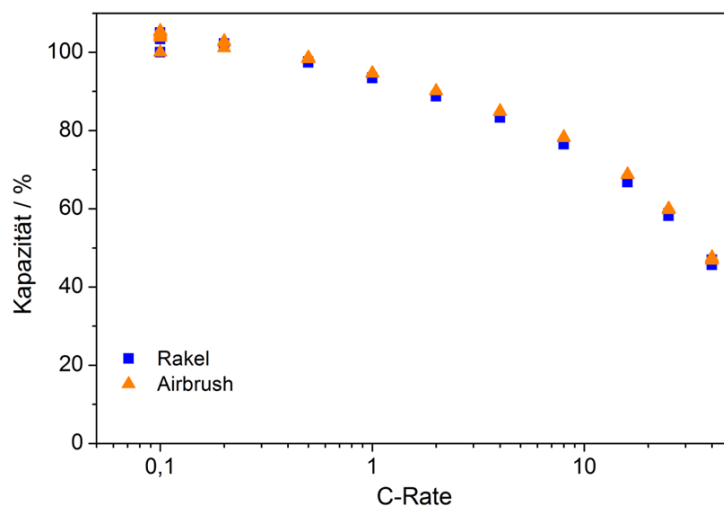


Abbildung 110: Darstellung der Kapazität von NCM-Kathoden als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Auftragsverfahrens

4.2.4 Einfluss des Stromabnehmers

4.2.4.1 Verwendung kommerziell verfügbarer, strukturierter Aluminiumfolien

Das PA-Mitglied Braunmetallfolien stellte dem ZBT eine mechanisch strukturierte Aluminiumfolie zur Verfügung. Die Proben wurden per Rakelverfahren mit der NCM-Paste beschichtet.

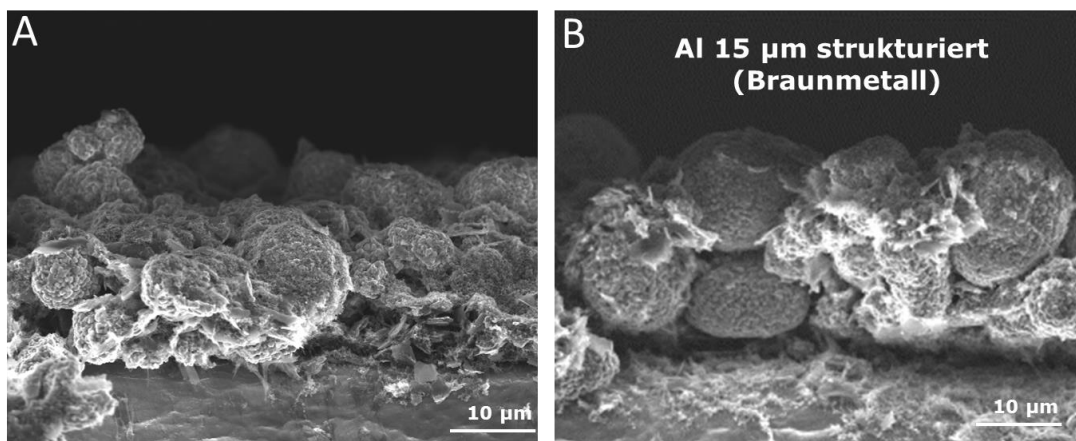


Abbildung 111: REM-Querschnittsaufnahmen von NCM-PVDF-Kathoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers, **A**: Verwendung einer glatten Aluminiumfolie, **B**: Verwendung einer strukturierter Aluminiumfolie

Abbildung 111 zeigt die Struktur von NCM-Elektroden im Querschnitt in Abhängigkeit des Stromabnehmers. Bei beiden Proben wird eine homogene Partikelverteilung beobachtet. Ein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Anbindung zwischen Stromabnehmer und der Beschichtung ist nicht erkennbar. Die Strukturierung des Stromabnehmers (B) ist in dieser Aufnahme nicht sichtbar. Auffällig ist lediglich eine erhöhte Konzentration an Leitfähigkeitsadditiven zwischen den NCM-Partikeln und dem Stromabnehmer.

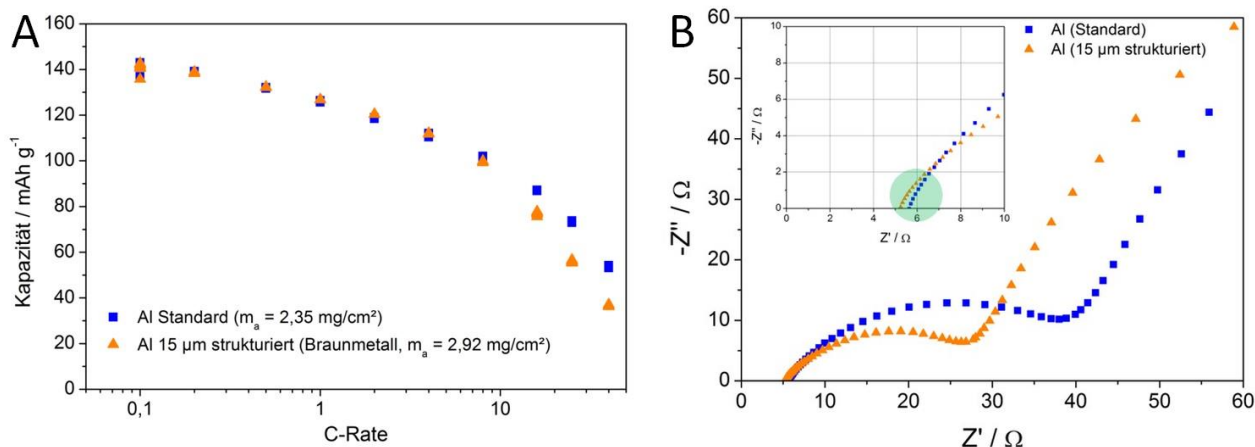


Abbildung 112 A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers, **B**: Impedanzspektren von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers, aufgenommen im entladenen Zustand, Amplitude: 3mV rms (Effektivwert), 24 Stunden Wartezeit nach dem Entladen mit 0,1 C

Abbildung 112 A zeigt die Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers. Hierbei ist zu erwähnen, dass die durchschnittliche NCM-Beladung bei Verwendung der strukturierten Aluminiumfolie um ca. $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ höher gewesen ist. Bis zu einem angelegten Strom von 8 C wird kein Unterschied in Abhängigkeit des Stromabnehmers beobachtet. Wird der angelegte Strom auf 16, 25 oder 40 C erhöht, dann ist die Kapazität der NCM-Kathode mit dem strukturierten Stromabnehmer etwas geringer. Die Ursache für die etwas geringere Kapazität bei höher angelegten Strömen kann sowohl die Strukturierung der Folie als auch die etwas höhere NCM-Beladung sein. Abbildung 112 B zeigt Impedanzspektren (Nyquist-Auftragung) von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers. Generell wird beim Schnittpunkt zwischen der x- und y-Achse der ohmsche Widerstand angezeigt. Der Halbkreis beschreibt den Ladungstransferwiderstand und der letzte Abschnitt des Spektrums kann dem Diffusionswiderstand (aufgenommen bei Frequenzen im mHz-Bereich) zugeschrieben werden. Der ohmsche Widerstand ist bei Verwendung der strukturierten Folie etwas geringer. Ferner ist der Ladungstransferwiderstand bei der NCM-Kathode mit der strukturierten Folie um ca. 10Ω geringer. Ein geringerer Widerstand würde eigentlich eine höhere Hochstromfähigkeit erwarten lassen, allerdings wurde das Gegenteil festgestellt. Dieser Widerspruch konnte nicht aufgeklärt werden.

4.2.4.2 Verwendung strukturierter Aluminiumfolien vom fem

Am besten / homogensten konnten die vom fem gewalzten Aluminiumfolien per Rakel beschichtet werden. Aufgrund dessen wurden Elektroden auf Basis dieser Folien genauer analysiert.

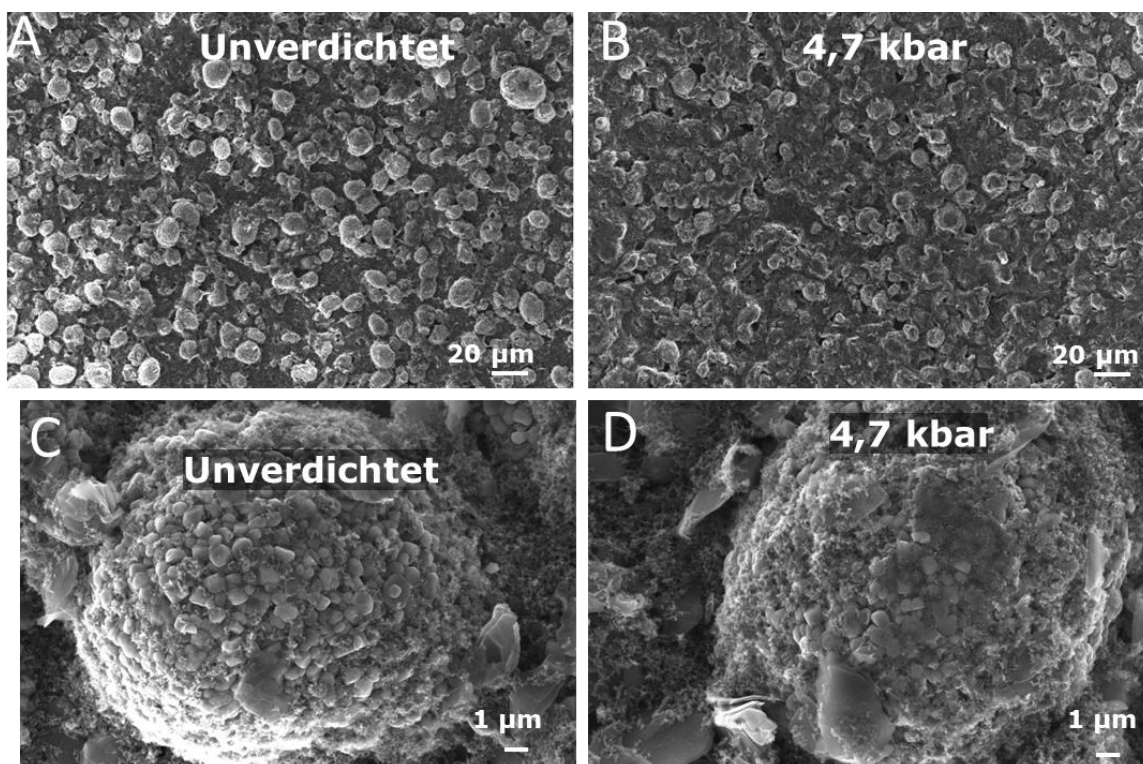


Abbildung 113: REM-Aufnahmen von NCM-Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung, **A:** Oberfläche der unverdichteten Probe, **B:** Oberfläche der mit 4,7 kbar gepressten Elektrode, **C:** Oberfläche der unverdichteten Probe mit höherer Vergrößerung, **D:** Oberfläche der mit 4,7 kbar gepressten Elektrode mit höherer Vergrößerung

Zunächst wurde jedoch der Einfluss der Verdichtung auf die Struktur der NCM-Elektrode untersucht. Üblicherweise werden insbesondere Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien verdichtet, um eine bessere elektrische Partikelanbindung sowie eine bessere Anbindung zwischen Beschichtung und Stromabnehmer zu erreichen. Gleichzeitig verringert sich die Dicke der Elektrode, resultierend in einer höheren volumetrischen Energiedichte^{[61]-[63]}. In diesem Vorhaben wurde insbesondere überprüft, ob durch die mechanische Nachbehandlung die Strukturierung des Stromabnehmers zerstört wird.

Abbildung 113 zeigt zunächst den Einfluss der Verdichtung auf die Struktur der NCM-Elektrode. Durch die Verdichtung wird die Oberfläche geglättet und die Elektrode kompaktiert (B). Somit wird der Partikelabstand verkürzt. Ferner wird eine intensivere Vernetzung der Leitfähigkeitsadditive mit dem NCM erreicht (C und D).

Im weiteren Schritt wurden verdichtete Proben in Abhängigkeit des Stromabnehmers auf deren Struktur untersucht, gezeigt in Abbildung 114. Bei Verwendung einer glatten Aluminiumfolie ist eine homogene Struktur der Elektrode beobachtbar (A). Die Teilbilder B, C, D zeigen drei unterschiedliche Bereiche einer verdichteten NCM-Kathode mit gewalzter Aluminiumfolie. In B ist die Struktur der Aluminiumfolie (eingekreister Bereich) zu erahnen. Durch das Verdichten wird auch hier die Oberfläche der Elektrode geglättet, die Struktur wird kompaktiert und damit wird eine intensive Verzahnung zwischen Stromabnehmer und Beschichtung erreicht. In den Abbildungen C und D ist deutlich die Struktur des Stromabnehmers erkennbar. Die Beschichtung legt sich in die Vertiefung der Strukturierung, sodass eine intensive Vernetzung zwischen Stromabnehmer und Beschichtung realisiert wird. Hierbei ist zu erwähnen, dass in den Vertiefungen eine homogene Verteilung von NCM-Partikeln und Leitfähigkeitsadditiven vorliegt. Allerdings wird die Beschichtung aufgrund der Strukturtiefe des Stromabnehmers an diesen Stellen nicht verdichtet.

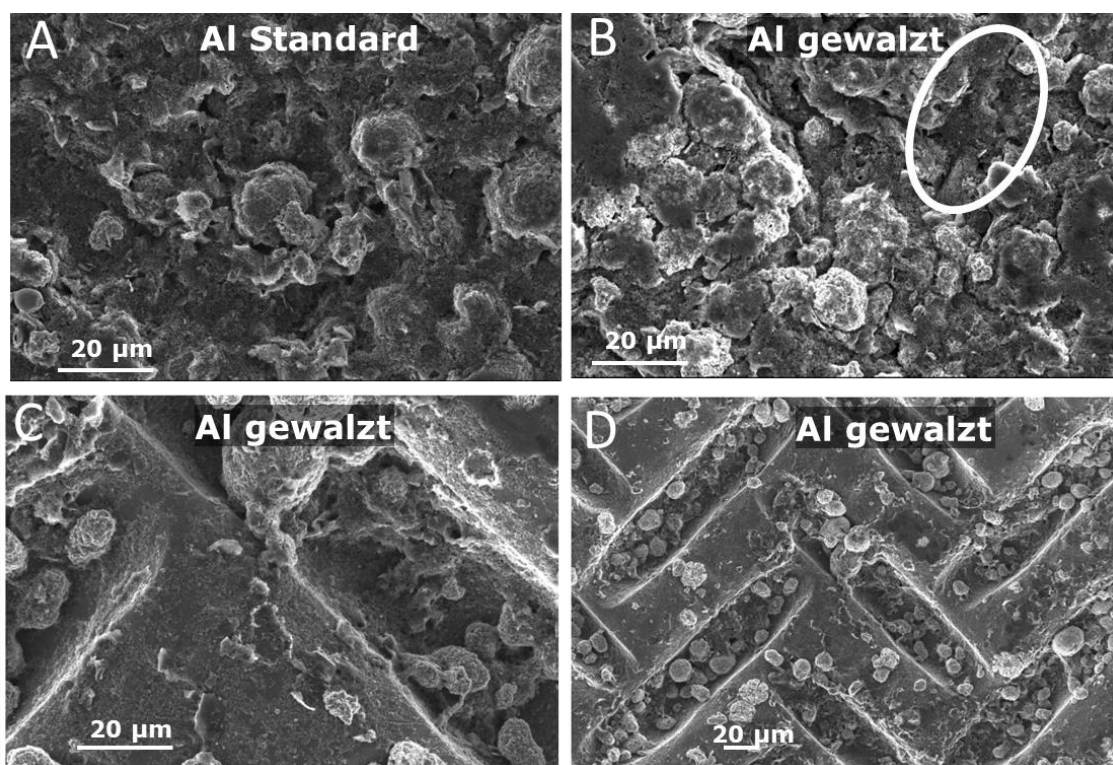


Abbildung 114: REM-Aufnahmen von verdichteten NCM-Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung,

A: unter Verwendung einer glatten Aluminiumfolie als Stromabnehmer, **B, C, D:** 3 Probenausschnitte unter Verwendung gewalzter Aluminiumfolie (fem)

Um einen detaillierteren Einblick in den Einfluss des Stromabnehmers zu erlangen, wurden Proben in Harz eingebettet und Querschnittsaufnahmen per REM erstellt, siehe Abbildung 115.

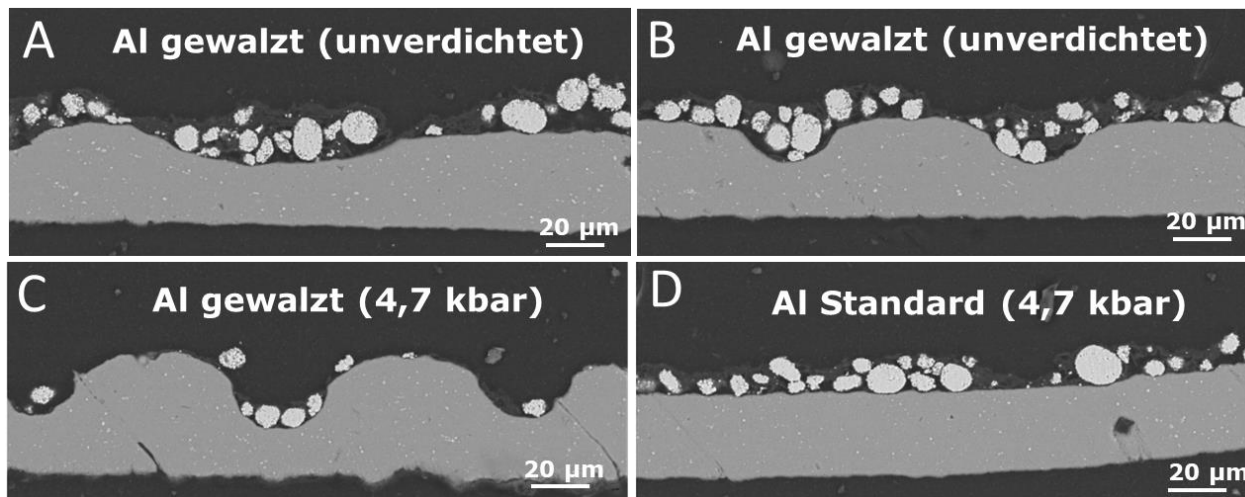


Abbildung 115: REM-Querschnittsaufnahmen von NCM-Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung und des Stromabnehmers, **A, B:** Unverdichtete Elektrode unter Verwendung eines gewalzten Stromabnehmers (fem), **C:** Verdichtete Elektrode unter Verwendung eines gewalzten Stromabnehmers (fem), **D:** Verdichtete Elektrode unter Verwendung eines glatten Stromabnehmers

Es ist zu erkennen, dass die Strukturtiefe sowie Strukturierungsform der gewalzten Folie unterschiedlich ist (A und B). Die Beschichtung legt sich, wie bereits in der Abbildung 115 beobachtet, in die strukturierten Bereiche der Folie. Allerdings befindet sich auf den Wellenbergen teilweise keine Beschichtung (C). Der Einfluss der Verdichtung lässt sich aus diesen Aufnahmen (Vergleich A oder B mit C und D) nicht zweifelsfrei erkennen.

Abbildung 116 A zeigt den Einfluss des Stromabnehmers auf die Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden. Es wird eine gute Hochstromfähigkeit beobachtet, bei 20 bzw. 40 C wird noch eine Kapazität von ca. 80 bzw. 60 mAh·g⁻¹ erzielt. Allerdings hat die Strukturierung der Aluminiumfolie keinen Einfluss auf die Hochstromfähigkeit.

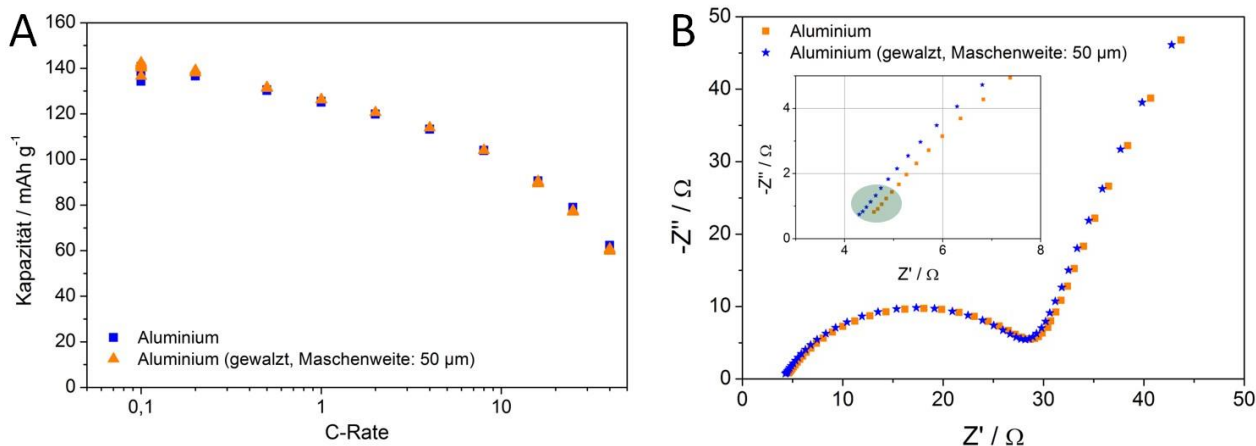


Abbildung 116 A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers, **B:** Impedanzspektren von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers, aufgenommen im enladenen Zustand, Amplitude: 3mV rms, 24 Stunden Wartezeit nach dem Entladen mit 0,1 C

In Abbildung 116 B sind Impedanzspektren von NCM-Kathoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers gezeigt. Hierbei wird kein signifikanter Einfluss des Stromabnehmers beobachtet, lediglich der ohmsche Widerstand ist bei Verwendung der strukturierten Folie marginal geringer (siehe grünmarkierter Bereich). Dieses Resultat deckt sich mit der Untersuchung der Hochstromfähigkeit. Somit wird durch die in diesem Vorhaben erstellte Strukturierung des Stromabnehmers keine bessere elektrische Anbindung erzielt.

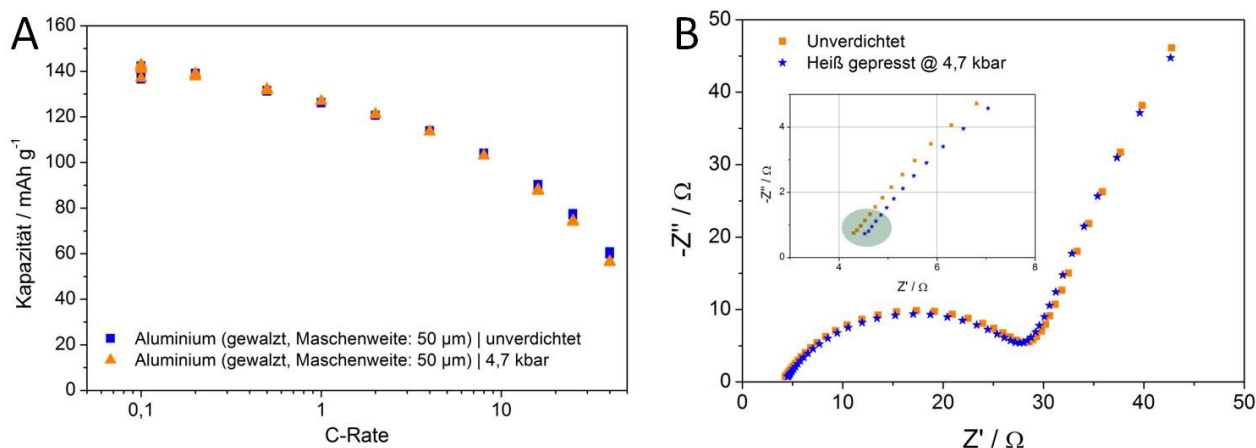


Abbildung 117 A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden in Abhängigkeit der Verdichtung, **B:** Impedanzspektren von NCM-Kathoden in Abhängigkeit der Verdichtung, aufgenommen im enladenen Zustand, Amplitude: 3mV rms, 24 Stunden Wartezeit nach dem Entladen mit 0,1 C

In Abbildung 117 A ist die Hochstromfähigkeit von NCM-Kathoden mit gewalserter Aluminiumfolie als Stromabnehmer in Abhängigkeit der Verdichtung dargestellt. Analog zu Abbildung 116 A wird eine hervorragende Hochstromfähigkeit mit einer Kapazität von ca. 80 bzw. 60 mAh·g⁻¹ bei 20 bzw. 40 C erreicht. Das gleiche Ergebnis wurde erzielt, wenn glatte Aluminiumfolie als Stromabnehmer fungiert (hier nicht gezeigt), das bedeutet das die Verdichtung keinen Einfluss auf die Hochstromfähigkeit hat. Dieses Resultat ist entgegen der Literatur, wobei bei mittlerer Verdichtung eine bessere Kapazität bei höherer Strombelastung bei NCM-Elektroden beobachtet^[63]. Allerdings diente in diesem Fall NCM 111 statt NCM 523 als Aktivmaterial und die Elekt-

roden wurden nicht gepresst, sondern kalandriert^[63]. Abbildung 117 B zeigt Impedanzspektren von NCM-Elektroden mit gewalzter Aluminiumfolie als Stromabnehmer in Abhängigkeit der Verdichtung. Die Verdichtung hat keinen deutlichen Einfluss auf den komplexen Widerstand, lediglich der ohmsche Widerstand ist bei der unverdichteten Probe etwas geringer (siehe grünmarkierter Bereich).

Insgesamt kann festgehalten werden, dass durch die hier untersuchten Strukturierungen des Stromabnehmers das elektrochemische Verhalten nicht deutlich verändert wird. Ebenso hat die Verdichtung keinen Einfluss auf die Kapazität oder das Impedanzverhalten. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das elektrische Leitfähigkeitsnetzwerk inkl. der Stromabnehmerstrukturierung durch das Verdichten nicht beeinträchtigt wird.

4.3 Entwicklung flexibler Pouch-Zellen

4.3.1.1 Genereller Aufbau von Pouch-Zellen

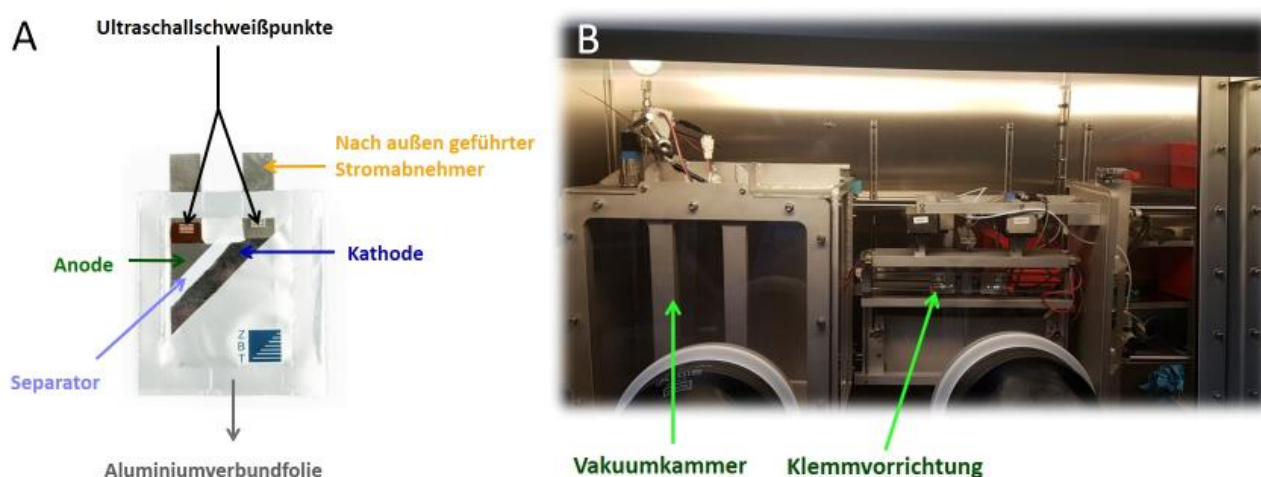


Abbildung 118 A: Aufbau einer am ZBT aufgebauten Pouch-Zelle, **B:** Apparatur zur Herstellung der Pouch-Zellen

Abbildung 118 A zeigt den generellen Aufbau einer am ZBT aufgebauten Pouch-Zelle. An die Elektroden wird jeweils ein nach außen geführter Stromsammeler (Tab) per Ultraschallschweißen angebracht. Zwischen die Elektroden wird ein mit Elektrolyt getränkter Separator positioniert. Ferner besteht die Option, dass an die Zelle ein zusätzliches Gasreservoir angebracht wird, damit die während der Formierung (erste 3 Zyklen) entstehenden Gase gezielt aufgefangen werden können. In Abbildung 118 B ist die Apparatur zur Herstellung von Pouch-Zellen am ZBT gezeigt. Der Stapel, bestehend aus den Elektroden und dem mit Elektrolyten getränkten Separator, wird in den Aluminiumverbundbeutel gelegt, die Zelle an 3 Kanten geschweißt und in die Apparatur eingebracht. Hierbei wird die gesamte Apparatur unter Vakuum gesetzt, die Klemmen kurzzeitig zur Evakuierung der Zellen geöffnet und schlussendlich die letzte Kante der Zelle per thermischem Schweißen geschlossen.

4.3.1.2 Iterative Optimierung des Zellaufbaus

Aufgrund des geringen, zu erwartenden Gasvolumens während der Formierung wurde die Zelle zunächst ohne Gasreservoir gefertigt. Als Kathode diente eine NCM-PVDF-Kathode mit glatter

Aluminiumfolie und als Anode fungierte eine Graphit-Elektrode mit der Zusammensetzung 1 aus Tabelle 1 mit einer glatten Kupferfolie als Stromabnehmer.

Abbildung 119 A zeigt exemplarisch die Zyklenstabilität von zwei Pouch-Zellen aus der ersten Versuchsreihe. Man erkennt, dass sich die Zyklenstabilität beider Zellen unterscheidet und in beiden Fällen unzureichend ist. Abbildung 119 B zeigt die Ursache der geringen Zyklenstabilität. Aufgrund der Gasentwicklung infolge der doch signifikanten Elektrolytzersetzung innerhalb der ersten Zyklen bläht sich die Zelle auf. Die mechanisch schwächste Stelle der Zelle stellt die Schweißnaht an der Tab-Durchführung dar, siehe obere gelbe Einkreisung. Infolge des Druckanstiegs in der Zelle platzt die Schweißnaht genau an dieser Stelle auf, Elektrolyt tritt aus und Umgebungsatmosphäre kann in die Zelle eindringen. Als Konsequenz kann das eintretende Wasser hauptsächlich mit dem eingesetzten Leitsalz LiPF_6 zu LiPF_5OH , $\text{LiPF}_4(\text{OH})_2 \dots \text{LiPF}(\text{OH})_5$ und HF reagieren. HF kann wiederum mit dem Stromabnehmer oder dem NCM reagieren, was insgesamt zu einem Kapazitätsverlust führt. Außerdem können Stellen der Elektrode nicht mehr mit Elektrolyten benetzt sein, sodass diese Teile der Elektroden nicht mehr an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Neben einem Kapazitätsverlust kommt es zu einer inhomogenen Stromverteilung, wobei hierbei aufgrund der erhöhten Wahrscheinlichkeit einer metallischen Lithiumabscheidung beim Laden die Gefahr eines internen Kurzschlusses steigt.

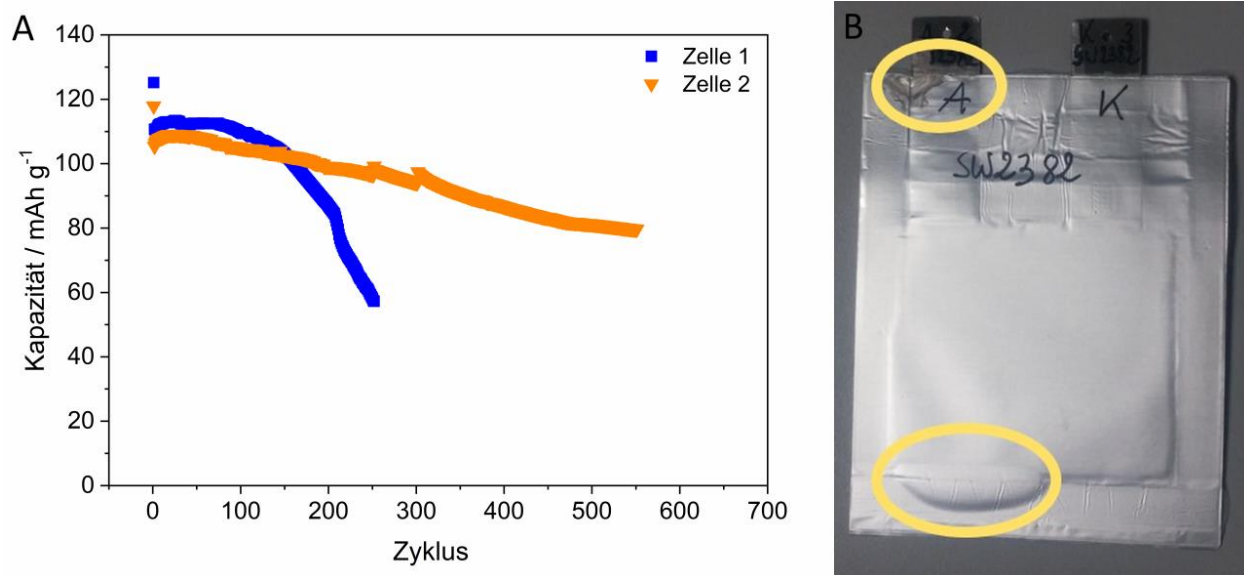


Abbildung 119 A: Darstellung der Zyklenstabilität von Pouch-Zellen, Laderate: 0,5 C, Entladerate: 2 C, **B:** defekte Pouch-Zelle

Aufgrund dieser Beobachtung wurde für den weiteren Projektverlauf ein Gasreservoir implementiert, welches mit den aufgefangenen Gasen nach den ersten 3 Zyklen wieder entfernt wurde. Abbildung 120 zeigt die Langzeitstabilität von Pouch-Zellen in Abhängigkeit des Aufbaus.

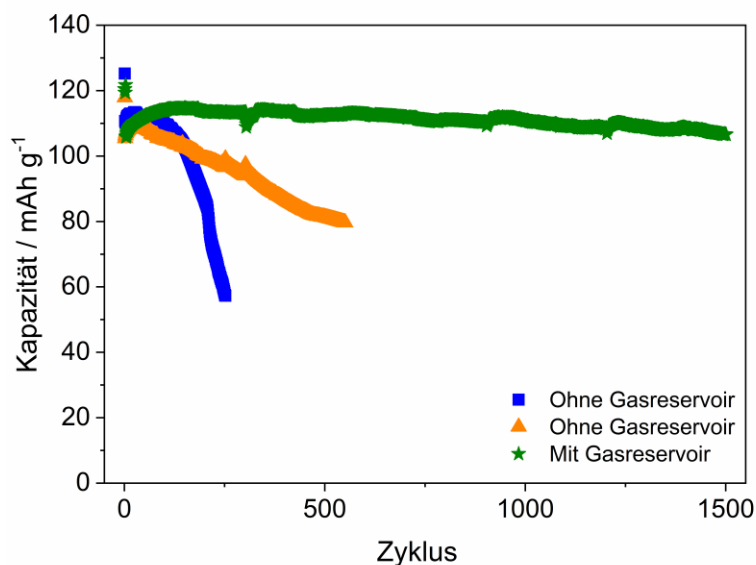


Abbildung 120: Darstellung der Zyklenstabilität von Pouch-Zellen in Abhängigkeit des Aufbaus

Exemplarisch wurden hierfür drei Zellen ausgewählt. Wird nun ein Gasreservoir integriert, wird eine deutlich bessere Langzeitstabilität realisiert. Das Gas wird in das dafür vorgesehene Reservoir geführt, sodass sich die Zelle während der Formierung nicht mehr aufbläht und somit dicht bleibt. Somit können Nebenreaktionen mit der Umgebungsatmosphäre ausgeschlossen werden, ferner wird ein Austreten des Elektrolyten verhindert, insgesamt resultierend in einer deutlich besseren Zyklenstabilität.

Im folgenden Schritt wurde versucht, die Anzahl an Elektroden in der Pouch-Zelle zu erhöhen. Hierfür wurde eine doppelt beschichtete Kathode mit zwei Anoden gekoppelt. Abbildung 121 zeigt, dass über 1000 Zyklen eine stabile Kapazität erreicht werden kann, wenn die Zelle aus mehr als zwei Elektroden besteht. Die Herausforderung besteht hierin, dass die NCM-Beladung pro Seite lediglich abgeschätzt werden kann, weil lediglich das Gewicht der gesamten Elektrode ermittelt werden kann. Ist das Verhältnis der Kapazität von Anode zu Kathode kleiner als 1, so kann es beim Laden zur metallischen Lithiumabscheidung kommen. In dem hier dargestellten Fall kann davon ausgegangen werden, dass die Kapazität zwischen den Anoden und Kathoden ausgewogen war, resultierend in der hohen Zyklenstabilität.

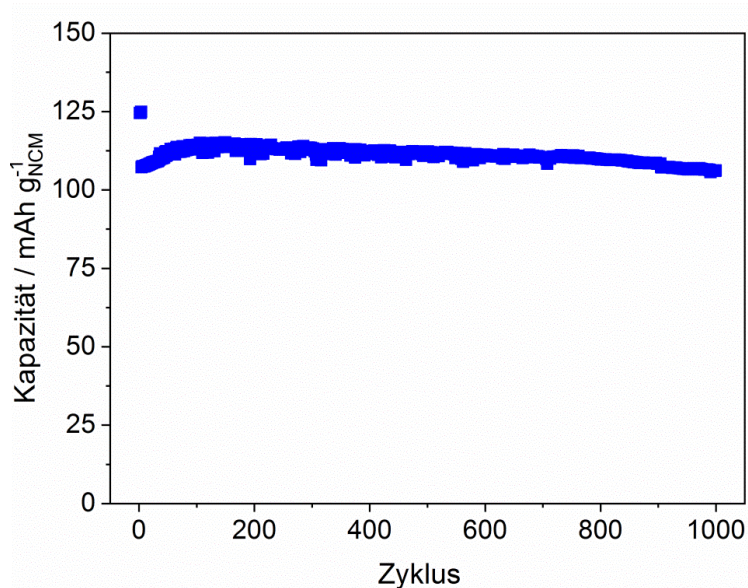


Abbildung 121: Darstellung der Zyklenstabilität einer Pouch-Zelle mit doppelt beschichteter Kathode und 2 Anoden

Es wird zwar nach ca. 3000 Zyklen noch ein Kapazitätserhalt von 80 % beobachtet (gezeigt in Abbildung 122), aber bei genauerer Betrachtung der Daten ist zu erkennen, dass der Coulomb-Wirkungsgrad (Quotient aus Entlade- und Ladekapazität) nach weniger als 100 Zyklen abnimmt (siehe Markierung der Abbildung 122 A). Nach der Demontage der Zelle fiel auf, dass der nach außen geführte Stromsammler, bestehend aus Nickel (Ni-Tab), korrodierte (siehe Abbildung 122 B). Ferner werden grüne Ablagerungen auf dem Nickel-Tab beobachtet. Die hellgrünen Ablagerungen deuten stark auf Nebenreaktionen des Elektrolyten mit Nickel hin. Da an der Anode, wobei hierbei Kupfer mit Nickel per Ultraschallschweißen verbunden wird, diese Beobachtungen nicht gemacht werden, kann darauf geschlossen werden, dass bei einem hohen Potential (mehr als 4 V gegenüber einer Lithium-Referenz-Elektrode) Nickel durch den Elektrolyten oxidiert wird. Aufgrund dieser Beobachtung wurde der Nickel-Tab durch einen Aluminium-Tab ersetzt.

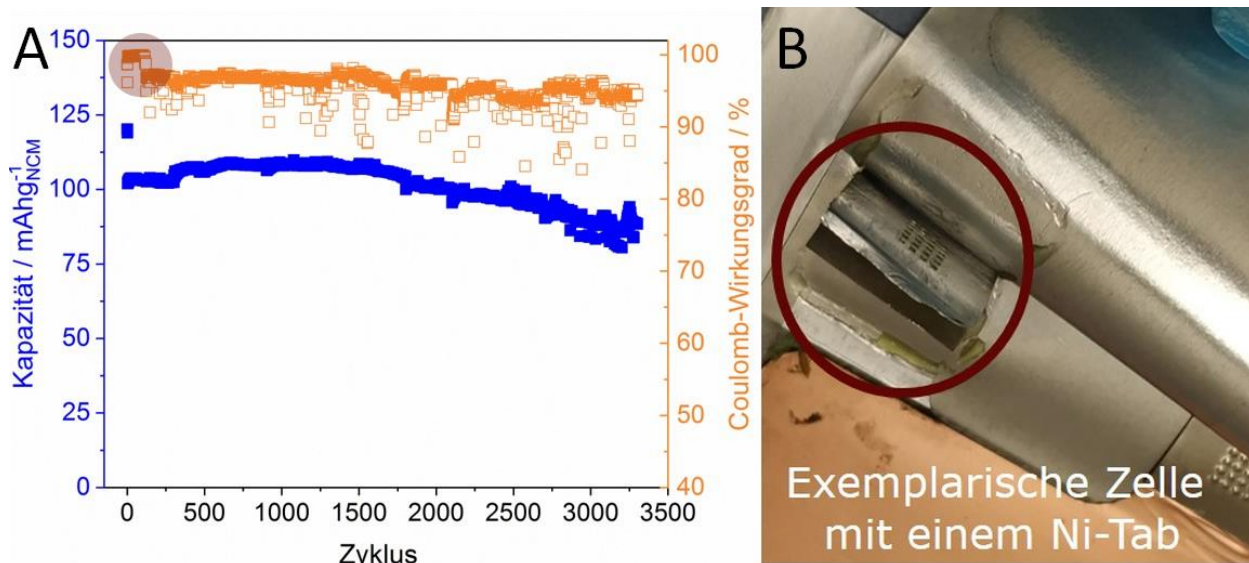


Abbildung 122 A: Darstellung der Kapazität und des Coulomb-Wirkungsgrads einer Pouch-Zelle, **B:** Post-mortem-Analyse einer Pouch-Zelle

Abbildung 123 A zeigt den Einfluss des nach außen geführten Stromabnehmers auf die Kapazität und den Coulomb-Wirkungsgrad von Pouch-Zellen. Der Verlauf der Kapazität beider Zellen ist vergleichbar, aber bei Verwendung eines Aluminium-Tabs sinkt der Coulomb-Wirkungsgrad nicht ab. Nach der Demontage wurde zudem beobachtet, dass sich keine Ablagerungen auf dem Aluminium befinden, auch werden keine Korrosionsreaktionen beobachtet.

Durch Substitution des Nickel-Tabs durch Aluminium wird eine deutliche Anhebung des Coulomb-Wirkungsgrades beobachtet, rückführbar auf die höhere oxidative elektrochemische Beständigkeit von Aluminium im Vergleich zu Nickel.

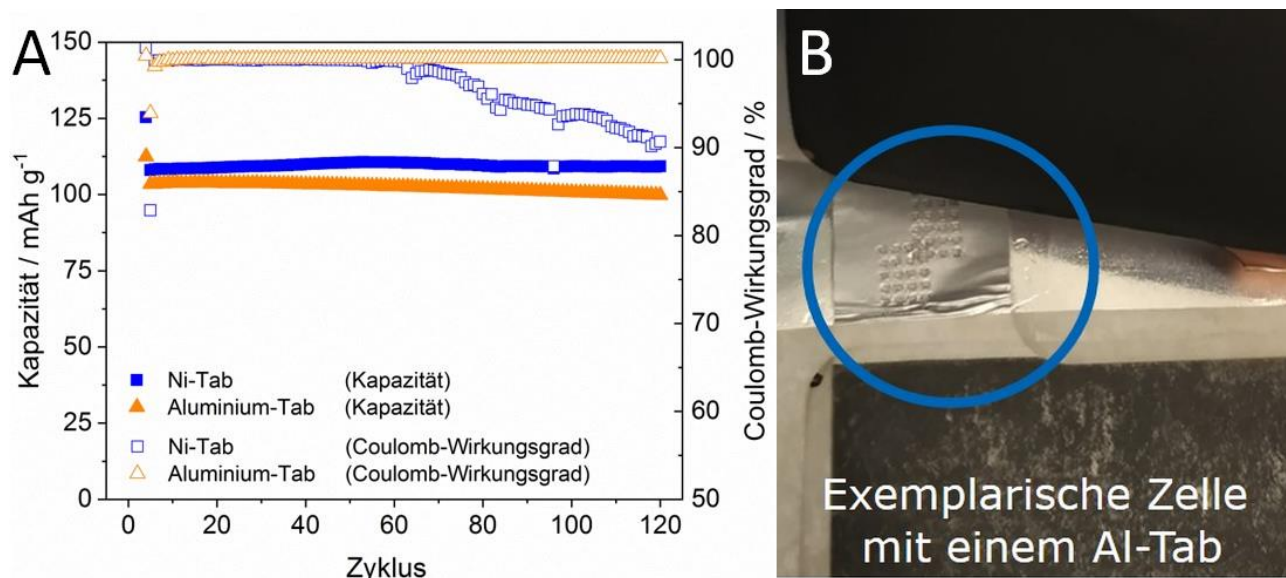


Abbildung 123 A: Darstellung des Coulomb-Wirkungsgrades und der Kapazität von Pouch-Zellen in Abhängigkeit des eingesetzten Tabs für die Kathode, **B:** Post-mortem-Analyse einer Pouch-Zelle mit Aluminium-Tab

Darüber hinaus wurde eine Pouch-Zelle mit einer NCM-Kathode unter Verwendung von PVP als Binder aufgebaut und elektrochemisch charakterisiert, gezeigt in Abbildung 124.

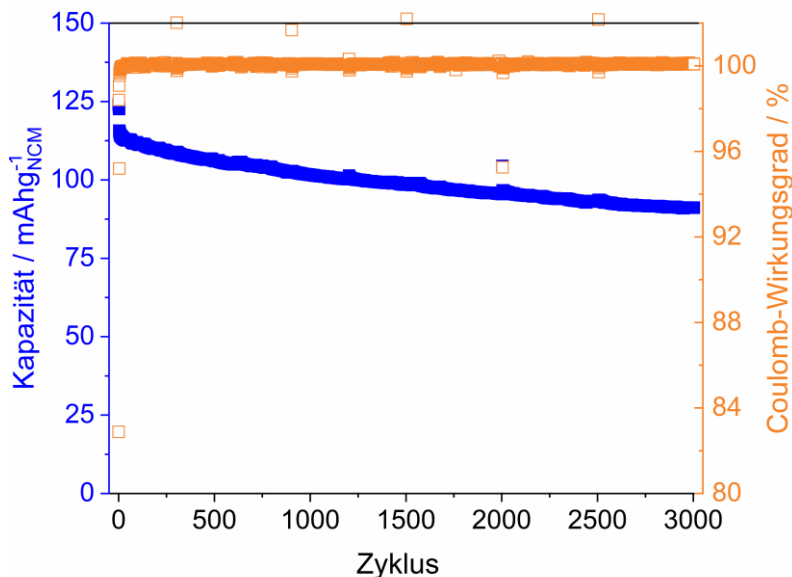


Abbildung 124: Darstellung des Coulomb-Wirkungsgrades und der Kapazität einer Pouch-Zelle mit einer NCM-PVP-Kathode

Nach 3000 Zyklen wird noch ein Kapazitätserhalt von knapp 80 % beobachtet, das entspricht nach aktuellen Studien ca. 1000-1700 Zyklen mehr als die geforderten 1300-2000 Zyklen für Anwendungen in der Elektromobilität^[64]. Ferner beträgt der Coulomb-Wirkungsgrad über 3000 Zyklen im Mittel mehr als 99,8 %. Das spricht dafür, dass keine Nebenreaktionen mit dem Aluminium-Tab stattfinden.

Somit konnte im Rahmen dieses Projekts als Nebenprodukt eine Pouch-Zelle demonstriert werden, die den Anforderungen der Elektromobilität gerecht wird. Ferner wird weder für die Anode noch für die Kathode ein toxisches Lösungsmittel benutzt.

4.3.1.3 Entwicklung einer Apparatur / Messprozedur zur mechanischen Belastung von Pouch-Zellen

Abbildung 125 A zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur zur mechanischen Belastung der Pouch-Zellen. Im Prinzip wird die Pouch-Zelle zwischen zwei Rollen geklemmt, wobei die beiden Enden der Pouch-Zelle festgeklemmt werden. Anschließend wird mit einer definierten Geschwindigkeit die Zelle nach oben bzw. nach unten bewegt. Dieser Vorgang wird 50-mal wiederholt. Hierbei beträgt die Auslenkung ca. 15 mm in beide Richtungen. Es wurde eine Kraftbelastung von ± 20 N definiert. Abbildung 125 B zeigt eine typische Messkurve der mechanischen Belastung einer Pouch-Zelle. Die Kurven der 50 Biegezyklen liegen hierbei sehr gut übereinander, d. h. die Zelle wurde über die 50 Wiederholungen gleichmäßig mechanisch belastet.

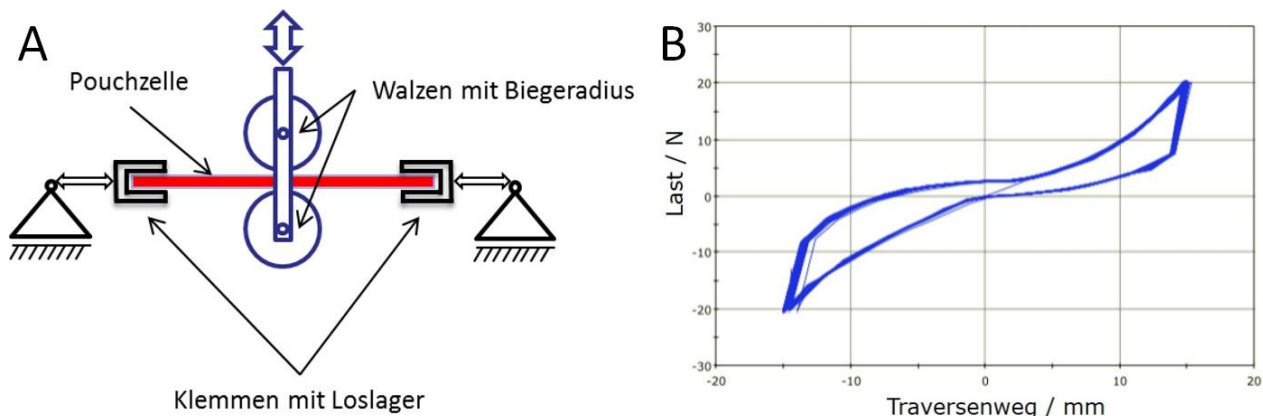


Abbildung 125 A: Schematischer Aufbau der Apparatur zum Knicken der Pouch-Zellen, **B:** typisches Messergebnis von der mechanischen Belastung der Pouch-Zelle

– **Prüfplan:**

- 3 Zyklen mit 0,1 C Laden / 0,1 C Entladen | Entgasen
- 1 Zyklus mit 0,1 C Laden / 0,1 C Entladen
- 100 Zyklen mit 0,5 CCCV Laden / 2 C Entladen
- 1 Zyklus mit 0,1 C Laden / 0,1 C Entladen
- Impedanzspektrum (potentiostatisch, Amplitude: 3 mV rms, OCV)
- 50 x Knicken
- Impedanzspektrum (potentiostatisch, Amplitude: 3 mV rms, OCV)
- 1 Zyklus mit 0,1 C Laden / 0,1 C Entladen
- 50 (100: letzte Messreihe) Zyklen mit 0,5 CCCV Laden / 2 C Entladen
- 1 Zyklus mit 0,1 C Laden / 0,1 C Entladen

X Wiederholungen

Abbildung 126: Prüfplan der kombinierten mechanischen / elektrochemischen Messung

Abbildung 126 zeigt den entwickelten Prüfplan zur kombinierten mechanischen und elektrochemischen Charakterisierung der Pouch-Zellen. Nach der Formierung und dem Entgasen der Zellen (Entfernung des Gasreservoirs) wurde die Funktion der Pouch-Zellen über 100 Zyklen geprüft. Anschließend erfolgte ein Zyklus mit geringer Strombelastung, um sicherzustellen, dass alle Zellen den gleichen Ladungszustand haben, da der Ladungszustand einen hohen Einfluss auf das Impedanzspektrum hat (hier nicht gezeigt). Anschließend wurde ein Impedanzspektrum aufgenommen, die Zellen 50-mal geknickt und nochmals ein Impedanzspektrum aufgenommen. Nachfolgend wurden die Zellen für 50 bzw. 100 Zyklen zyklisiert und anschließend mit geringerer Strombelastung nochmals für einen Zyklus geladen und entladen. Der in der Abbildung 126 grau hinterlegte Bereich des Prüfplans wurde solange wiederholt, bis die Zelle funktionsuntüchtig war oder einen außergewöhnlich hohen Widerstand aufwies.

4.3.1.4 Mechanische / Elektrochemische Untersuchung flexibler Pouch-Zellen

Die Experimente gingen insgesamt ineinander über. Das hat zur Folge, dass die ersten kombinierten mechanischen / elektrochemischen Untersuchungen noch mit Pouch-Zellen durchgeführt wurden, die auf der Kathode einen Nickel-Tab hatten.

In Abbildung 127 sind exemplarisch die elektrochemischen Kennwerte von zwei Pouch-Zellen gezeigt, die Elektroden mit glatten Stromabnehmern enthalten. Generell ist ein unterschiedlicher Kapazitätsverlauf beider Zellen beobachtbar.

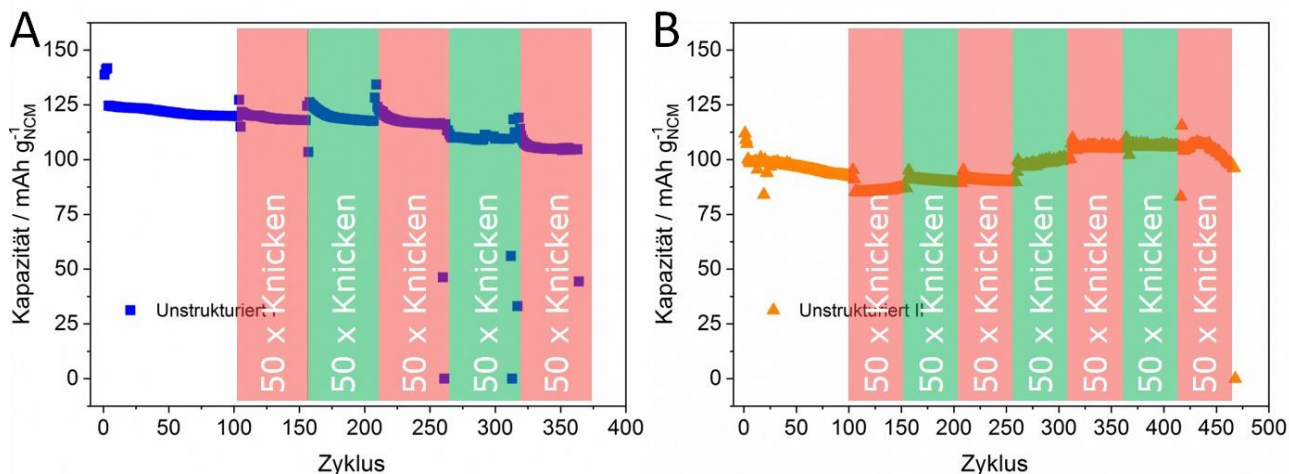


Abbildung 127: Darstellung der Kapazität als Funktion des Zyklus und des Knickens von 2 Pouch-Zellen,

A und B: Kathode: NCM-PVDF, glatte Aluminiumfolie, Anode: Graphit-Anode, glatte Kupferfolie, NCM-Beladung: ca. 4,5 mg·cm⁻²

Die erste Zelle (Abbildung 127 A) zeigt eine Anfangskapazität bei 2 C von ca. 125 mAh·g_{NCM}⁻¹. Durch den ersten Knickzyklus mit 50 Wiederholungen wird die Kapazität nicht signifikant beeinflusst. Nach einem weiteren Knickzyklus steigt die Kapazität zunächst leicht an. Nach 250 Zyklen wurde eine deutliche Änderung des Impedanzverhaltens beobachtet (hier nicht gezeigt). Außerdem wird eine anschließend eine Verringerung der Kapazität festgestellt. Nach ca. 370 Zyklen war die Zelle funktionsuntüchtig. Die zweite Zelle (Abbildung 127 B) zeigt eine geringere Anfangskapazität als die erste Zelle auf und nach dem ersten Knickzyklus sinkt die Kapazität etwas ab. Innerhalb des Weiteren Verlaufs steigt die Kapazität nach jedem Knickzyklus etwas an. Nach dem letzten Knickzyklus fällt die Kapazität auf und nach 466 Zyklen war die Zelle defekt.

Insgesamt wurden somit zunächst keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt (andere Zellen mit ähnlichem Aufbau zeigten ebenso ein unterschiedliches Verhalten auf) und es konnte keine belastbare Aussage über die „Biegefestigkeit“ der Zellen mit unstrukturierten Stromsammelern getroffen werden.

Ferner wurde eine Pouch-Zelle mit Elektroden auf Basis strukturierter Metallfolien aufgebaut und mechanisch sowie elektrochemisch charakterisiert. Hierbei enthielt die Kathode eine laserstrukturierte Aluminiumfolie sowie die Anode eine laserstrukturierte Kupferfolie, die vom PA-Mitglied Eppsteinfoils zur Verfügung gestellt wurden. Für diese Konfiguration konnte nur eine

Zelle mit einem vergleichbaren Verhältnis der Kapazität zwischen Anode und Kathode aufgebaut werden.

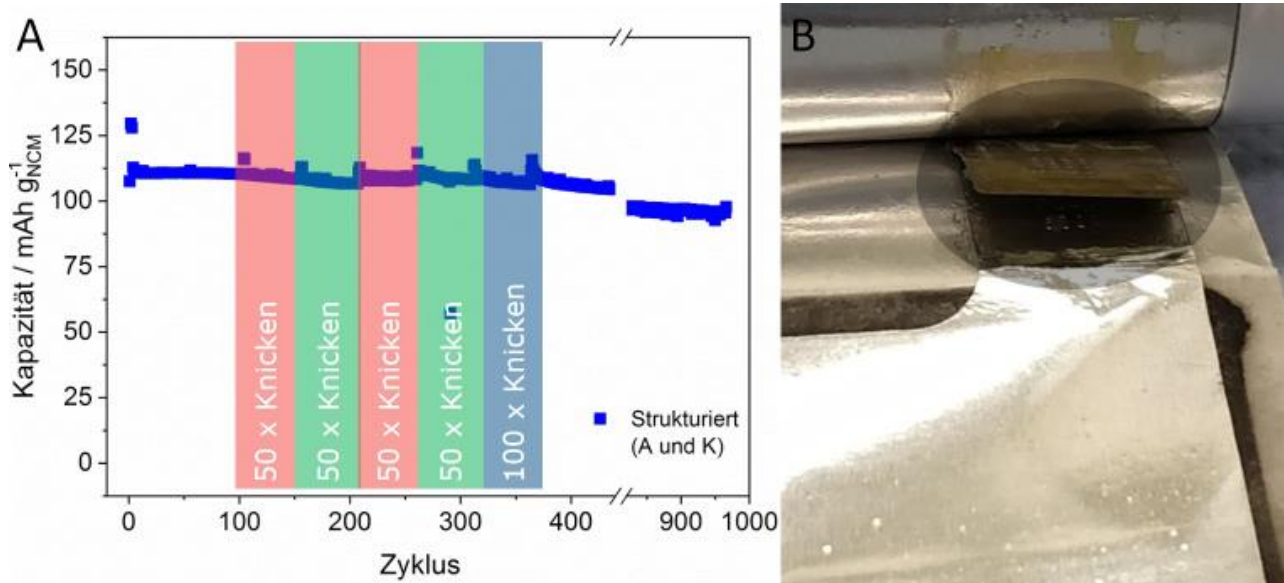


Abbildung 128: Darstellung der Kapazität als Funktion des Zyklus und des Knickens von einer Pouch-Zelle, Kathode: NCM-PVDF, laserstrukturierte Aluminiumfolie (vom PA-Mitglied Eppsteinfoils zur Verfügung gestellt), Anode: Graphit-Anode, laserstrukturierte Kupferfolie, NCM-Beladung: ca. $11,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$

Abbildung 128 A zeigt den Kapazitätsverlauf über 1000 Zyklen. Die Anfangskapazität bei einer 0,5 C Lade- und 2 C Entladerate liegt bei ca. $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}_{\text{NCM}}^{-1}$. Nach dem 5. Knickzyklus (nach 309 Lade- und Entladezyklen) musste die Zelle nochmals 50-mal mechanisch belastet werden, um wieder eine Zellspannung messen zu können. Nach diesem Knickzyklus wurde die Zelle lediglich weiter ge- und entladen, aber nicht mehr geknickt. Insgesamt wurde die Zelle für 1000 Zyklen ge- und entladen und für 200 Zyklen geknickt. Nach 1000 Zyklen wurde ein Kapazitätserhalt von 85 % beobachtet. Somit wurde eine ähnliche mechanische Beständigkeit festgestellt wie bei den Zellen mit glatten Stromabnehmern (siehe Abbildung 127). Abbildung 128 B zeigt die Aufnahme der demontierten Pouch-Zelle. Neben der Korrosion des Nickels wird ein vollständiger Abriss des Nickel-Tabs von der Aluminiumfolie beobachtet. Somit kann das Phänomen nach 309 Zyklen erklärt werden: Durch den Abriss des Nickel-Tabs war kein elektrischer Kontakt zur Kathode vorhanden, resultierend in einem Abfall der Zellspannung. Nach weiterem 50 Knickzyklen muss sich der Nickel-Tab wieder lose auf die Aluminiumfolie gelegt haben, so dass wieder ein elektrischer Kontakt vorhanden war.

Ferner wurde eine Pouch-Zelle mit einer Kathode unter Verwendung einer laserstrukturierten Aluminiumfolie sowie einer glatten Kupferfolie aufgebaut und charakterisiert. Abbildung 129 A zeigt den Kapazitätsverlauf dieser Pouch-Zelle über 700 Zyklen. Es wird eine Anfangskapazität von ca. $125 \text{ mAh}\cdot\text{g}_{\text{NCM}}^{-1}$ bei einer 0,5 C Lade- und 2 C Entladerate erzielt. Innerhalb der ersten Zyklen sinkt die Kapazität auf ca. $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}_{\text{NCM}}^{-1}$ ab und bleibt dann stabil. Nach dem ersten Knickzyklus wird eine Verringerung der Kapazität um ca. 20 % beobachtet. Nach dem zweiten Knickzyklus steigt die Kapazität wieder auf ca. $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}_{\text{NCM}}^{-1}$ an. Bis zum Zyklus 500 steigt die Kapazität anschließend kontinuierlich an und bleibt dann konstant. Nach 700 Zyklen wurde die Zelle manuell geknickt, weil keine Zellspannung mehr messbar war. Danach konnte zwar wie-

der eine Zellspannung gemessen werden, aber die Kapazität bei 0,1 C war unter $1 \text{ mAh} \cdot \text{g}_{\text{NCM}}^{-1}$, gleichbedeutend mit dem Defekt der Zelle. Abbildung 129 B zeigt der Verlauf des Ohm'schen Widerstands über 700 Zyklen. Bis zum Zyklus 400 ist der Ohm'sche Widerstand nahezu konstant. Anschließend steigt der Ohm'sche Widerstand nach dem Knicken an, wobei der Anstieg nicht kontinuierlich ist. Nach 650 steigt der Ohm'sche Widerstand auf 30Ω , 50 Zyklen später sinkt dieser auf unter 10Ω . Nach 700 Zyklen steigt der Ohm'sche Widerstand auf einen Wert von 700Ω . Interessanterweise bleibt der Ohm'sche Widerstand vor dem Knicken nahezu bei $300 \text{ m}\Omega$ konstant. Das bedeutet, dass sich die Zelle nach dem Knicken wieder regeneriert.

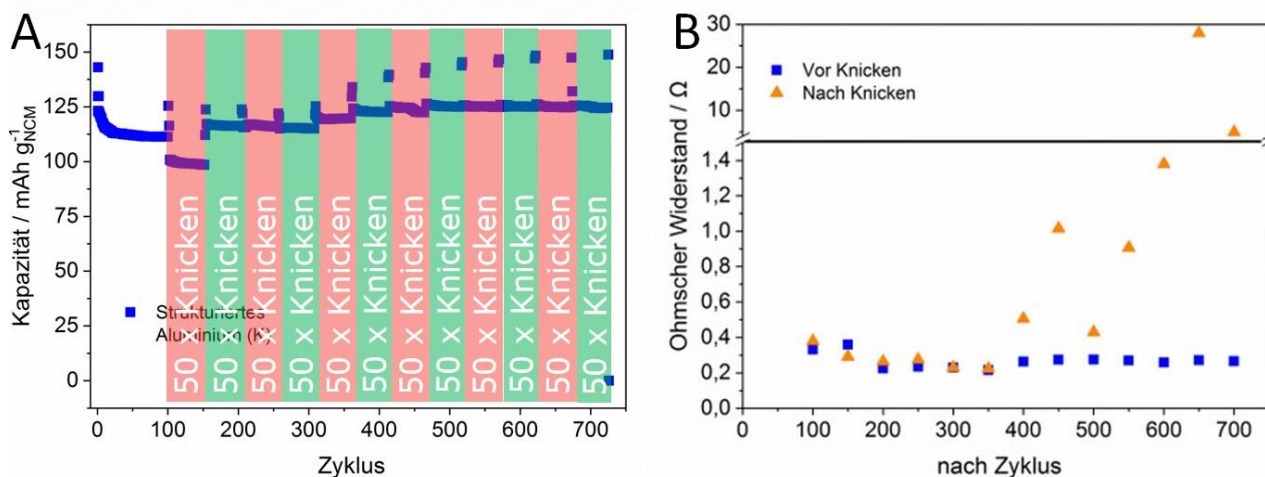


Abbildung 129 A: Darstellung der Kapazität als Funktion des Zyklus und des Knickens von einer Pouch-Zelle, Kathode: NCM-PVDF, laserstrukturierte Aluminiumfolie (vom PA-Mitglied Eppsteinfoils zur Verfügung gestellt), Anode: Graphit-Anode, glatte Kupferfolie, NCM-Beladung: ca. $4,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, **B:** Darstellung des Ohm'schen Widerstands als Funktion der Zyklenzahl der in A gezeigten Pouch-Zelle

Nach 700 Zyklen wurde die Zelle demontiert und dabei wieder ein Abriss des Nickel-Tabs von der Aluminiumfolie festgestellt. Somit ist auch hier der deutliche Anstieg des Ohm'schen Widerstands mit dem Verlust des elektrischen Kontakts zwischen der Elektrode und dem Tab an der Kathode zu erklären. Die Zellregeneration nach dem Knicken kann wie folgt interpretiert werden: Die Zellen werden zum Zyklisieren in eine Vorrichtung gespannt und für die mechanische Beanspruchung aus dieser Vorrichtung entnommen. Nach dem Knicken werden die Zellen wieder in die Vorrichtung eingespannt, sodass vermutet wird, dass dadurch der Nickel-Tab wieder lose mit der Elektrode verbunden ist, gleichbedeutend mit der Wiederherstellung des elektrischen Kontakts.

Da kein eindeutiger Trend in Abhängigkeit des Stromabnehmers erkennbar ist, wurde zum Projektende noch eine weitere Testreihe konzipiert. Als Tab diente hierbei Aluminium für die Kathode, um Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten zu vermeiden. Als Stromabnehmer für die Kathode wurde glattes sowie mechanisches strukturiertes Aluminium eingesetzt. Für die Anode wurde als Stromabnehmer glattes Kupfer und laserstrukturiertes Kupfer verwendet.

Um eine Aussage über die mechanische Beständigkeit der Elektroden zu treffen, wurden zunächst drei Modellzellen aufgebaut, die nicht elektrochemisch charakterisiert, aber 2000-mal geknickt wurden. Diese Zellen wurden anschließend vom fem demontiert und auf deren Struktur untersucht.

Abbildung 130 zeigt Fotos von den Elektroden der 2000-mal geknickten Pouch-Zellen. Zelle 1 enthielt die Komponenten A, D und G, Zelle 2 die Bestandteile B, E und H sowie die Zelle 3 die Komponenten C, F und I. Einerseits sollte der Einfluss der Aktivmassenbeladung und andererseits der Einfluss des Stromabnehmers untersucht werden. Mit steigender Aktivmassenbeladung wird korrespondierend die Dicke der Elektrode erhöht, wobei mit steigender Dicke die Tendenz zum Bruch der Struktur der Elektrode unter mechanischer Beanspruchung steigt.

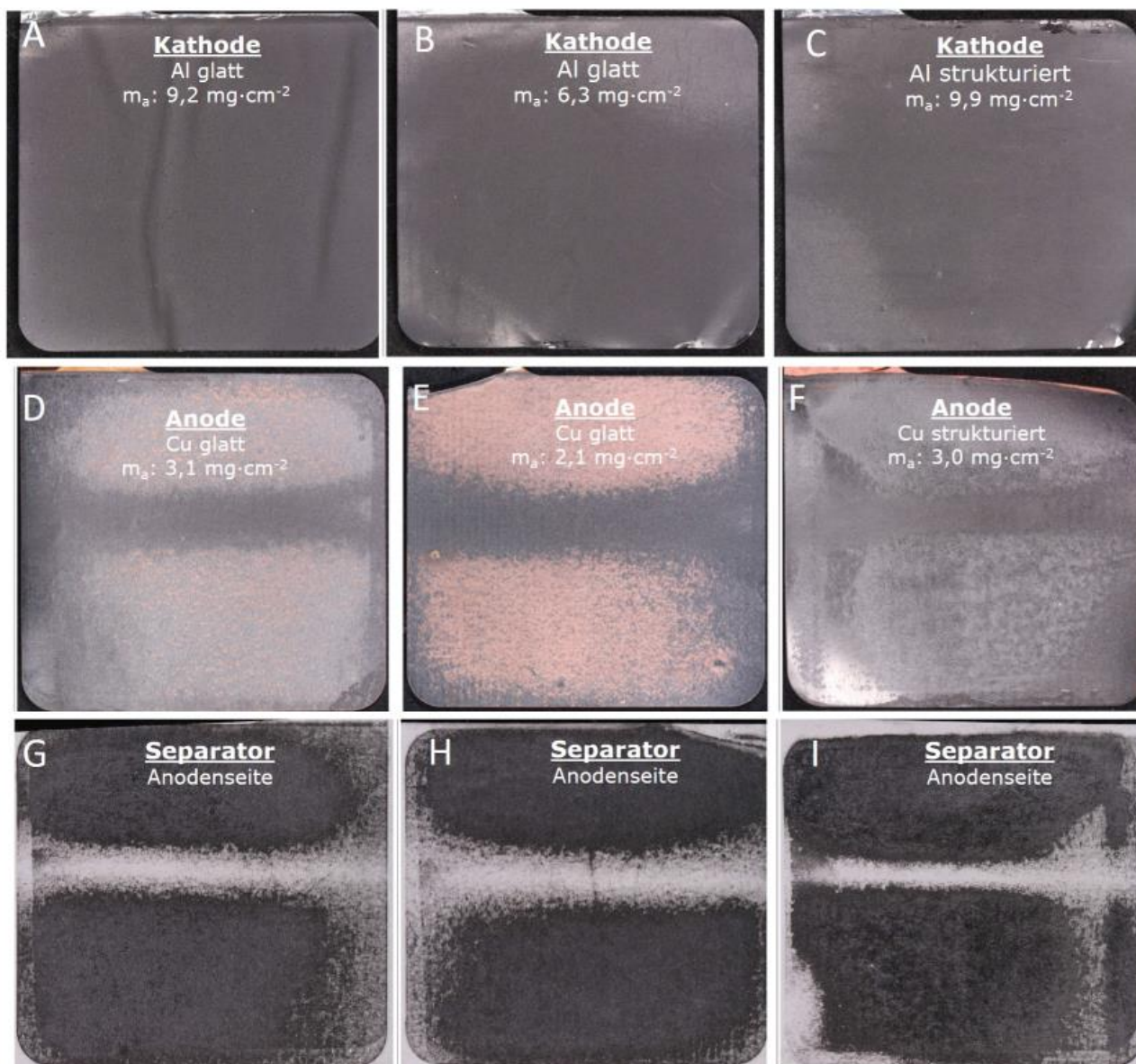


Abbildung 130: Fotos der Elektroden von den 2000 mal geknickten Pouch-Zellen, **A, B, C:** Kathoden in Abhängigkeit der Aktivmassenbeladung und des Stromabnehmers, **D, E, F:** Anoden in Abhängigkeit der Aktivmassenbeladung und des Stromabnehmers, **G, H, I:** Separatoren mit Blickrichtung zur Anode

Die Kathode mit der höchsten Aktivmassenbeladung (A) zeigt auf der Oberfläche einige dunkle Streifen. Die Kathoden (B und C) weisen an den unteren Rändern Abplatzungen der Beschichtung vom Stromabnehmer auf, wobei diese Phänomene der Demontage zuzuschreiben sind. Ferner hat die Kathode mit der strukturierten Aluminiumfolie zudem großflächige, helle Bereiche. Allerdings wird bei keiner der Kathoden eine großflächige Abplatzung der Beschichtung

vom Stromabnehmer beobachtet. Unabhängig von der Beladung und des Stromabnehmers zeigen die Anoden in der Mitte einen dunklen Bereich auf. Genau an dieser Position befand sich die Rolle der Biegevorrichtung, siehe Abbildung 125 A. An diesen Stellen wird die Beschichtung an den Stromabnehmer gedrückt, an den helleren Stellen wird eine Ablösung der Beschichtung von der Kupferfolie beobachtet. Tendenziell wird die geringste Ablösung der Beschichtung vom Stromabnehmer festgestellt, wenn laserstrukturierte Kupferfolie als Stromabnehmer dient. Da die Anode aus der Abbildung 130 E die geringste Graphitbeladung und somit die geringste Dicke aufweist, kann hier eine nahezu komplette Ablösung der Beschichtung von der Kupferfolie beobachtet werden. Die Abbildungen G, H und I zeigen die Separatoren mit Blickrichtung zur Anode. Die Beschichtung wird somit auf den Separator gepresst, sodass immer noch ein elektrischer Kontakt realisiert werden kann. Die andere Seite der Separatoren (hier nicht gezeigt) weist nahezu eine komplett weiße Färbung auf, d. h. Graphit wurde nicht durch den Separator gedrückt.

Um einen genaueren Einblick in die Struktur der Elektroden zu erhalten, wurden zusätzlich Lichtmikroskopie-Aufnahmen erstellt, gezeigt in Abbildung 131. Es wurde jeweils der Mittelbereich der Elektroden mikroskopiert.

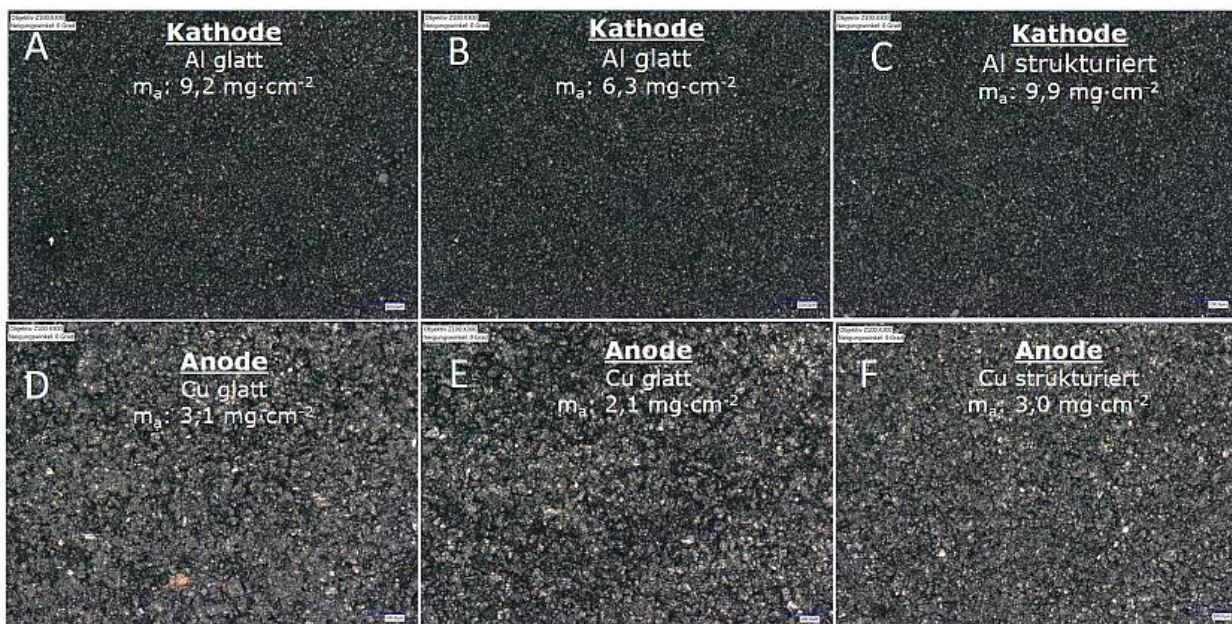


Abbildung 131: Lichtmikroskopie Aufnahmen der Elektroden von den 2000 mal geknickten Pouch-Zellen, **A, B, C:** Kathoden in Abhängigkeit der Aktivmassenbeladung und des Stromabnehmers, **D, E, F:** Anoden in Abhängigkeit der Aktivmassenbeladung und des Stromabnehmers

Sowohl die Anoden als auch die Kathoden zeigen eine homogene Partikelverteilung und eine intakte Beschichtung. Weder die Dicke (Aktivmassenbeladung) noch der Stromabnehmer hat einen deutlichen Einfluss auf die mechanische Integrität der entsprechenden Elektroden.

REM-Aufnahmen der jeweiligen Elektroden dienten der Prüfung auf Mikrorisse innerhalb der Beschichtungen, siehe Abbildung 132. Für diese Messungen wurde ebenso der Mittelbereich der Elektroden ausgewählt. Die Kathoden zeigen unabhängig von der Konfiguration eine homogene Beschichtung und eine gleichmäßige Partikelverteilung. Die Oberfläche der Anoden (D, E und F) sind geglättet. Durch die Walze der Biegevorrichtung wurden die Anoden aufgrund der

geringen Härte des Graphits an diesen Positionen verdichtet. Ein Unterschied in Abhängigkeit des Stromabnehmers oder der Dicke der Anode konnte nicht beobachtet werden.

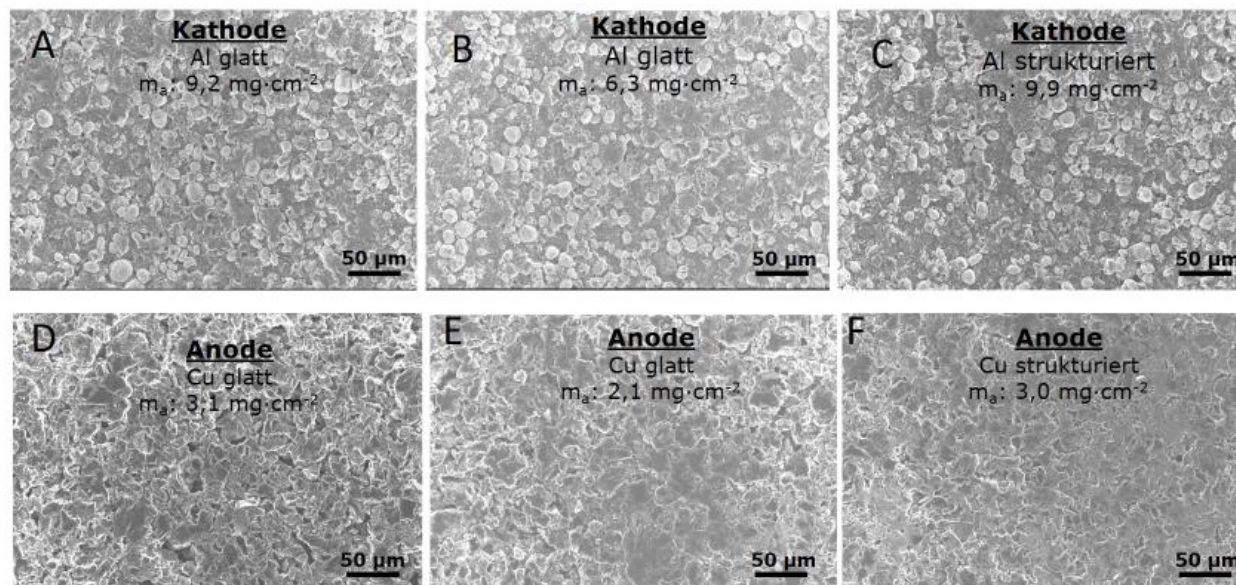


Abbildung 132: REM-Aufnahmen der Elektroden von den 2000 mal geknickten Pouch-Zellen, **A, B, C:** Kathoden in Abhängigkeit der Aktivmassenbeladung und des Stromabnehmers, **D, E, F:** Anoden in Abhängigkeit der Aktivmassenbeladung und des Stromabnehmers

Insgesamt werden lediglich anhand der Lichtmikroskopie-Aufnahmen geringe Unterschiede in Abhängigkeit des Stromabnehmers sowie der Beladung der Anoden beobachtet. Dient strukturierte Kupferfolie als Stromabnehmer, wird eine bessere Haftung der Beschichtung an den Stromabnehmer beobachtet. Die Kathoden sowie die Anoden weisen ansonsten keine Mikrorisse auf, sodass geschlossen werden kann, dass diese Elektroden eine genügend hohe Stabilität gegenüber der gewählten mechanischen Beanspruchung aufweisen, selbst wenn glatte Metallfolien als Stromabnehmer fungieren.

Abbildung 133 zeigt die Zyklenstabilität von Pouch-Zellen, die mechanisch belastet wurden. Von den fünf aufgebauten Zellen mit unstrukturierten Stromabnehmern konnten drei Zellen 450-mal geknickt werden, ohne dass eine deutliche Kapazitätsverringerng auftrat (A). Zwei Zellen wurden im Zuge der Knickzyklen zerstört. Nach der Demontage der defekten Zellen wurde ein Abriss des Aluminiumtabs von dem Stromabnehmer festgestellt, resultierend im Verlust des elektrischen Kontakts. Die drei Zellen mit einem hohen Kapazitätserhalt nach der mechanischen Beanspruchung wurden für weitere 500 Zyklen ge- und entladen. Selbst nach 500 Zyklen wird ein Kapazitätserhalt von mehr als 80 % beobachtet. Außerdem wird eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beobachtet.

Von den fünf Pouch-Zellen, die eine glatte Kupferfolie (Anode) und eine mechanisch strukturierte Aluminiumfolie (Kathode) enthielten, konnten zwei Zellen 450-mal geknickt werden, ohne eine signifikante Kapazitätsverringerng zu beobachten. Insgesamt wird bei diesen Zellen oftmals ein Streuen der Kapazität (z. B. Zelle 2 oder Zelle 3) festgestellt, wobei die Ursache hierfür nicht geklärt ist. Bei den drei Zellen, die vorzeitig defekt waren, wurde nach der Demontage ebenso ein Abriss des Aluminiumtabs von dem Stromabnehmer (Kathode) festgestellt. Die beiden Zellen, die nach der mechanischen Beanspruchung weiter ge- und entladen wurden, wird

bei Zelle 2 eine höhere Degradation als bei der Zelle 5 beobachtet, wobei auch hier die Ursache nicht eindeutig aufgeklärt wurde.

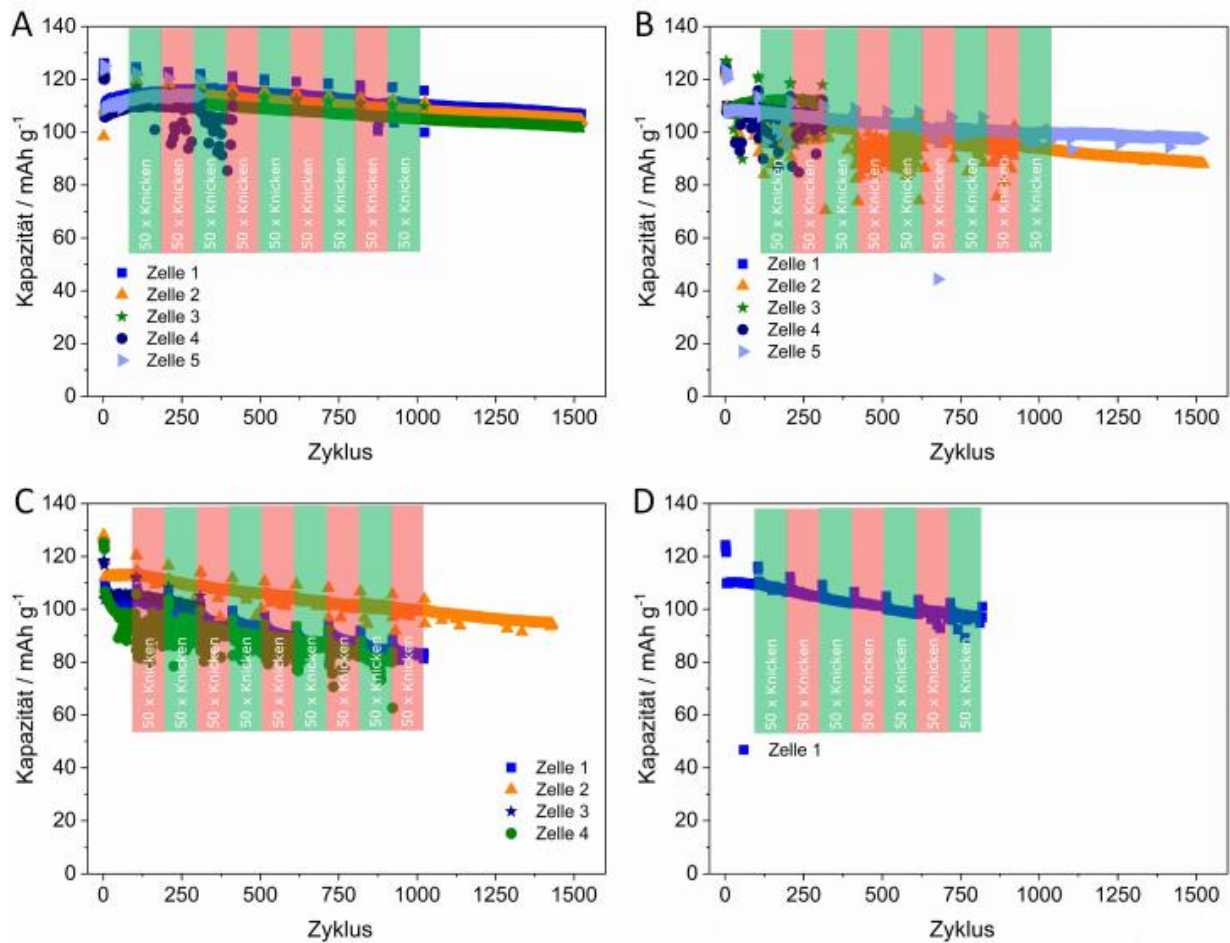


Abbildung 133: Darstellung der Zyklusstabilität bei mechanischer Belastung von Pouch-Zellen, **A:** Verwendung unstrukturierter Stromsammler, **B:** Verwendung von mechanisch strukturierter Aluminiumfolie (Kathode) und glatter Kupferfolie (Anode), **C:** Verwendung von mechanisch strukturierter Aluminiumfolie (Kathode) und laserstrukturierter Kupferfolie (Anode), **D:** Verwendung von glatter Aluminiumfolie (Kathode) und laserstrukturierter Kupferfolie (Anode)

Die Zellen mit strukturierten Stromabnehmern haben eine ca. doppelt so Aktivmaterialbelastung im Vergleich zu den anderen Zellen, weil insbesondere die Anoden aufgrund der Strukturtiefe der Kupferfolie ein hohes Gewicht aufwiesen. Von vier Zellen wurde eine Zelle nach 450 Biege- und 1000 Lade- sowie Entladezyklen identifiziert, die nach diesem Test ein Kapazitätserhalt von ca. 88 % aufweist (C). Diese Zelle wurde nach den Knickzyklen weiter zyklisiert, wobei nach 1400 Lade- und Entladezyklen ein Kapazitätserhalt von ca. 84 % beobachtet wurde. Zwei der vier Zellen waren vorzeitig defekt, wobei auch hier nach der Demontage ein Abriss des Aluminiumtabs vom Stromabnehmer (Kathode) zu beobachten war. Zelle 1 zeigt außerdem eine ungewöhnlich hohe Degradation auf.

Ferner konnte eine Pouch-Zelle mit einer Anode auf Basis laserstrukturierter Kupferfolie und glatter Aluminiumfolie aufgebaut werden (D). Diese Zelle war nach 350-maligem Knicken und 800 Lade-Entladezyklen defekt. Die Ursache hierfür war ebenso ein Abriss des Aluminiumtabs vom Stromabnehmer (Kathode).

Insgesamt wurde die höchste Reproduzierbarkeit erreicht, wenn glatte Stromsammler eingesetzt werden. Eine mögliche Ursache für das Streuen der Kapazität bei Zellen mit strukturierten Stromabnehmern könnten Mikrokurzschlüsse sein, die durch die Strukturierung der Stromabnehmer verursacht werden. Wie bereits erwähnt, werden die Pouch-Zellen zum Zyklisieren in einer Vorrichtung verspannt. Durch den äußeren mechanischen Druck werden die Elektroden gegeneinandergesprengt. Die Strukturierung der jeweiligen Stromabnehmer kann somit möglicherweise an wenigen Stellen durch den Separator gedrückt werden, wodurch ein interner Mikrokurzschluss entsteht. Von diesen Mikrokurzschlüssen scheinen sich die Zellen jedoch wieder zu erholen. Eine weitere, denkbare Ursache kann die Ultraschallschweißnaht darstellen. Werden strukturierte Stromabnehmer eingesetzt, ist aufgrund der Strukturtiefe dieser Stromabnehmer absolut weniger Material zur Verfügung, das mit dem Tab verbunden wird. Somit entsteht eine mechanische Schwachstelle, die den Abriss des Tabs vom Stromabnehmer begünstigt.

Es hat sich gezeigt, dass sich Elektroden konventionellen Designs für den Einsatz in flexiblen Pouch-Zellen eignen. Neben der höchsten Reproduzierbarkeit wird nach 500-maligem Knicken nach 1500 Lade- und Entladezyklen ein Kapazitätserhalt von mehr als 80 % beobachtet. Das übersteigt sogar das Projektziel.

Unterstützt wird dieses Resultat durch die Impedanzspektroskopie, dargestellt in Abbildung 134.

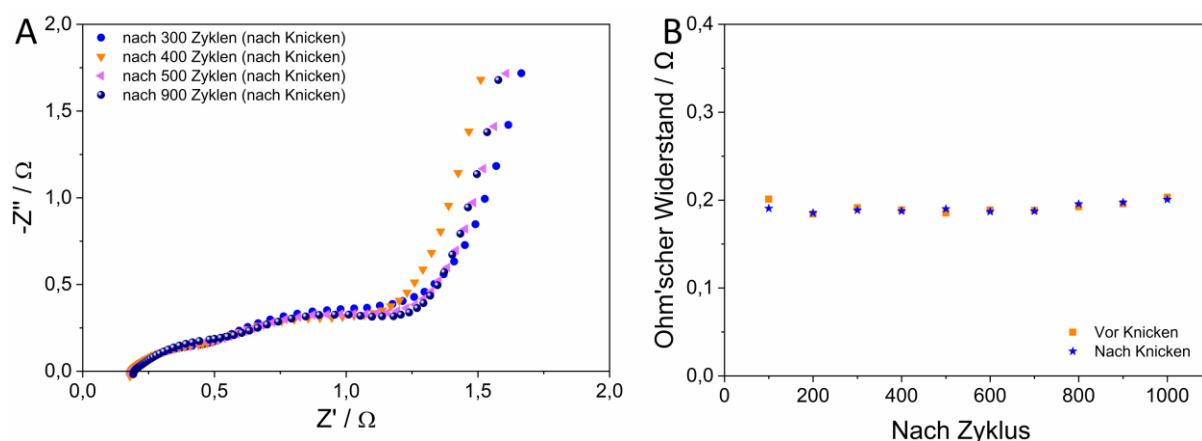


Abbildung 134 A: Impedanzspektren (Nyquist-Darstellung) von der Zelle 2 aus Abbildung 133 A nach dem Knicken, **B:** Darstellung des Ohm'schen Widerstands der Zelle 2 aus Abbildung 133 A vor und nach dem Knicken

Abbildung 134 A zeigt exemplarisch Impedanzspektren am Beispiel der Zelle 2 aus Abbildung 133 A nach 300, 400, 500 und 900 Zyklen. Die Impedanzspektren wurden jeweils nach dem Knicken aufgenommen. Das mehrmalige Knicken der Zelle hat keinen signifikanten Einfluss auf den komplexen Widerstand der Zelle. Die Nyquist-Diagramme liegen nahezu übereinander. In Abbildung 134 B ist der Ohm'sche Widerstand vor und nach dem jeweiligen Knicken der Pouch-Zelle aufgetragen. Erst nach 800 Zyklen (entspricht 350-mal Knicken) steigt der Ohm'sche Widerstand leicht an. Somit resultiert insgesamt eine hohe Strukturintegrität der Elektrode und ein guter elektrischer Kontakt zwischen Tab und Stromabnehmer.

Schlussendlich lässt sich festhalten, dass die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse noch verbesserungswürdig ist. Die Schwachstelle flexibler Pouch-Zellen ist allerdings nicht, wie zum Pro-

jektbeginn vermutet, die Haftfestigkeit zwischen Stromabnehmer und Beschichtung, sondern die mechanische Stabilität zwischen Stromabnehmer und Tab (insbesondere an der Kathode). Alle Pouch-Zellen, die in der letzten Versuchsreihe nach x Zyklen funktionsuntüchtig waren, wiesen einen Abriss des Aluminiumtabs vom Aluminiumstromabnehmer auf.

5 Verwendung der Zuwendung

5.1 Forschungseinrichtung 1 (fem)

5.1.1 Personaleinsatz

Wissenschaftlich technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

| Jahr | PM soll | PM ist | Begründung |
|-------|---------|--------|--|
| 2017 | 12,5 | 15 | Geringfügige Überschreitung der für diesen Projektabschnitt geplanten PM aufgrund Schwierigkeiten in AP 2b |
| 2018 | 12,5 | 12,05 | "Reibungsverluste" durch Personalwechsel |
| 2019 | 10 | 10,45 | PM, die 2018 nicht geleistet werden konnten wurden im Rahmen der 2019 durchgeführten Arbeiten abgeleistet. |
| 2020 | 2,5 | 0 | Abrechnung erfolgte bereits 2017 wegen o.g. Gründe Arbeiten wurden kostenneutral fertiggestellt. |
| Summe | 37,5 | 37,5 | |

5.1.2 Geräte

Im Rahmen des Projekts wurden keine Geräteanschaffungen beantragt und daher auch keine Geräte beschafft.

5.2 Forschungseinrichtung 2 (ZBT)

5.2.1 Personaleinsatz

Wissenschaftlich technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

| Jahr | PM soll | PM ist | Begründung |
|-------|---------|--------|---|
| 2017 | 7,75 | 8,45 | Geringfügige Überschreitung der für diesen Projektabschnitt geplanten PM |
| 2018 | 12,75 | 8,5 | Eingeplante galvanogeformte Folien des fem waren bislang nicht größenkompatibel; Pouch-Zellen waren undicht |
| 2019 | 5,5 | 6,65 | PM, die 2018 nicht geleistet werden konnten wurden zum Teil im Rahmen der 2019 durchgeführten Arbeiten abgeleistet. |
| 2020 | 0 | 2,4 | Durchführung von Arbeiten im Rahmen der Laufzeitverlängerung |
| Summe | 26 | 26 | |

5.2.2 Geräte

Im Rahmen des Projekts wurde eine Impedanzanlage erworben, die über einen Multiplexer mit einem der am ZBT verfügbaren Batterietester verbunden wurde. Diese Impedanzanlage wurde für Messaufgaben in diesem Projekt eingesetzt und wird aktuell in weiteren Projekten der Industriellen Gemeinschaftsforschung im Batteriebereich genutzt.

6 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die meisten von den beiden Forschungsstellen im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten können den beantragten Arbeitspaketen direkt zugeordnet werden (siehe Abschnitte 3 und 4) und waren sowohl zum Erreichen des Projektziels erforderlich als auch im Umfang angemessen.

Darüberhinausgehende Arbeiten, wie z.B. die Untersuchung der von einem PA-Mitglied bereitgestellten, mittels Laser strukturierten Folien, sowie deren Einbeziehung in die Fertigung von Pouch-Zellen, wie auch die Untersuchung der tatsächlichen Vergrößerung der Oberfläche durch die verschiedenen Strukturierungsmethoden, stellen sehr sinnvolle Ergänzungen zu den im Forschungsantrag aufgeführten Arbeitspaketen dar. Die Aufnahme dieser zusätzlichen Punkte erfolgte nicht willkürlich, sondern aus der gegebenen Forschungssituation sehr zielgerichtet und war von Aufwand und Umfang her ebenfalls angemessen.

7 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden einige Zusammenhänge erarbeitet, die von **wissenschaftlich-technischem** Nutzen sind. Auf der einen Seite wurden zahlreiche Verfahren untersucht, wie kostengünstig Kupfer- und Aluminiumfolien strukturiert werden können. Neben Anwendungen in Batterien können strukturierte Metallfolien auch in anderen Bereich, z. B. in der Fahrzeugindustrie eingesetzt werden. Die geleisteten Arbeiten tragen somit zum besseren Verständnis bei, auf welche Art und Weise Metallfolien behandelt werden müssen, um gewünschte Strukturen zu generieren.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass Lithium-Ionen-Batterie-Elektroden mit einem klassischen Design, bestehend aus einem glatten Stromabnehmer und einer Beschichtung, geeignet sind, um in flexiblen Batterien eingesetzt zu werden. Nach 1000 Lade- und Entladezyklen sowie 450 Knickzyklen konnte noch ein Kapazitätserhalt von mehr als 80 % beobachtet werden. Als Nebenprodukt dieses Vorhabens konnte eindrucksvoll demonstriert werden, dass das für NCM-Kathoden übliche Bindersystem, bestehend aus dem Polymer PVDF und dem toxischen sowie kostenintensiven Lösungsmittel NMP, durch das umweltfreundliche und kostengünstige Lösungsmittel Ethanol und das Polymer PVP ersetzt werden kann.

Der **wirtschaftliche Nutzen** dieses Vorhabens adressiert in erster Linie kleine und mittelständische Unternehmen, die Batterien mit speziellen Anforderungen an die Flexibilität konzipieren und vermarkten wollen, beispielsweise ist dies besonders für Startup-Unternehmen interessant.

Das Marktpotential für derartige Batterien wird als hoch angesehen, besonders im Hinblick auf tragbare Geräte wie Smartwatches oder Batterien, die in Kleidung integriert werden können. Ebenso kann das in diesem Projekt entwickelte Rezept für die Herstellung von NCM-Kathoden mit einem umweltfreundlichen und kostengünstigen Bindersystem wirtschaftlich genutzt werden. Somit können vor allem KMU, die sich mit Beschichtungsverfahren und Kleinserien-Batterie-Herstellung beschäftigen, profitieren.

Schlussendlich können Firmen von diesem Vorhaben wirtschaftlich profitieren, indem die kostengünstigen Strukturierungskonzepte für Metallfolien genutzt werden. Somit kann ein Wettbewerbsvorteil gegenüber der Konkurrenz geschaffen werden.

8 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

| Maßnahme | Ziel | Datum/Zeitraum |
|--|--|----------------|
| 1. Projektbegleitender Ausschuss | Diskussion der Vorgehensweise und Ergebnisse | 24.04.17 |
| Kurzdarstellung auf der Homepage des fem | Vorstellung des Vorhabens | April 2017 |
| 2. Projektbegleitender Ausschuss | Diskussion der Vorgehensweise und Ergebnisse | 22.11.17 |
| 3. Projektbegleitender Ausschuss | Diskussion der Vorgehensweise und Ergebnisse | 08.05.18 |
| Poster AiF-Brennstoffzellen-Allianz | Darstellung von Zielen und Ergebnissen | 27.06.18 |
| 4. Projektbegleitender Ausschuss | Diskussion der Vorgehensweise und Ergebnisse | 13.12.18 |
| Präsentation auf der Mitgliederversammlung des fem | Branchenübergreifende Vorstellung | November 2018 |
| Präsentation auf der Mitgliederversammlung des fem | Branchenübergreifende Vorstellung | November 2019 |
| 5. Projektbegleitender Ausschuss | Abschlusspräsentation | 04.02.2020 |
| Veröffentlichung der wesentlichsten abschließenden Ergebnisse auf der Homepage der Forschungseinrichtungen | Ergebnispräsentation | September 2020 |
| Eintragung des Projekts in die Projektdatenbank vom KLIB | Projekt- und Ergebnisdarstellung | Ende 2020 |
| Berichte | | |
| Zwischenbericht | Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse | 2017 |
| Zwischenbericht | Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse | 2018 |
| Zwischenbericht | Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse | 2019 |
| Abschlussbericht | Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse und Versenden des Berichts an den PA | 2020 |
| Fortlaufende Kontaktierung interessierter Unternehmen | Im Rahmen der Kontakthanbahnung werden regelmäßig Forschungsergeb- | Fortlaufend |

9 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die im Plan zum Ergebnistransfer genannten Maßnahmen lassen sich sehr gut realisieren und werden zur Verbreitung der erzielten Ergebnisse beitragen.

10 Publikationen

Eine zusammenfassende Veröffentlichung mit Hinweis auf den Schlussbericht ist auf den Internetseiten der Forschungseinrichtungen zu finden. Ansonsten wurden im Rahmen dieses Projekts bislang keine weiteren Publikationen oder wissenschaftliche Arbeiten angefertigt.

11 Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die Förderung dieses IGF Forschungsvorhabens mit der Fördernummer 19492N. Außerdem danken wir dem projektbegleitenden Ausschuss für die Unterstützung durch Materialproben sowie für die wertvollen Hinweise aus den fruchtbaren Diskussionen.

12 Literaturverzeichnis

- [1] Y. Hu, X. Sun, *J. Mater. Chem. A*, 2 (28), **2014**, 10712–10738.
- [2] S. W. Kim, K. Y. Cho, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 6 (1), **2015**, 1–6.
- [3] M.-H. Park, M. Noh, S. Lee, M. Ko, S. Chae, S. Sim, S. Choi, H. Kim, H. Nam, S. Park et al., *Nano letters*, 14 (7), **2014**, 4083–4089.
- [4] Y.-H. Lee, J.-S. Kim, J. Noh, I. Lee, H. J. Kim, S. Choi, J. Seo, S. Jeon, T.-S. Kim, J.-Y. Lee et al., *Nano letters*, 13 (11), **2013**, 5753–5761.
- [5] S. Choi, J.-I. Lee, S. Park, *J. Mater. Chem.*, 22 (42), **2012**, 22366.
- [6] J.-Z. Wang, S.-L. Chou, J. Chen, S.-Y. Chew, G.-X. Wang, K. Konstantinov, J. Wu, S.-X. Dou, H. K. Liu, *Electrochem. Commun.*, 10 (11), **2008**, 1781–1784.
- [7] S. Leijonmarck, A. Cornell, G. Lindbergh, L. Wågberg, *Nano Energy*, 2 (5), **2013**, 794–800.
- [8] L. Sun, W. Kong, H. Wu, Y. Wu, D. Wang, F. Zhao, K. Jiang, Q. Li, J. Wang, S. Fan, *Nanoscale*, 8 (1), **2016**, 617–625.
- [9] N. Li, G. Zhou, F. Li, L. Wen, H.-M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (43), **2013**, 5429–5435.
- [10] S. Cao, X. Feng, Y. Song, X. Xue, H. Liu, M. Miao, J. Fang, L. Shi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7 (20), **2015**, 10695–10701.
- [11] J. W. Hu, Z. P. Wu, S. W. Zhong, W. B. Zhang, S. Suresh, A. Mehta, N. Koratkar, *Carbon*, 87, **2015**, 292–298.
- [12] N. Li, Z. Chen, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109 (43), **2012**, 17360–17365.
- [13] C. Lecoeur, J.-M. Tarascon, C. Guery, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14 (1), **2011**, A6.

- [14] T. Syrový, T. Kazda, L. Syrová, J. Vondrák, L. Kubáč, M. Sedlaříková, *J. Power Sources*, **309**, **2016**, 192–201.
- [15] S. Kronholz, *Integration von Nanostrukturen durch alternative Methoden. Mizellen-Deposition, Template-Wachstum und Nanogaps*. Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2007, Forschungszentrum GmbH Zentralbibliothek, Jülich, **2007**.
- [16] B. Y. Joo, Y. K. Son, S.-I. Oh, *Int J Adv Manuf Technol*, **32** (3-4), **2007**, 265–271.
- [17] T. Wagenknecht, S. W. K. Rattba, *wt Werkstofftechnik online*, **96**, **2006**, 849–853.
- [18] J.-T. Gau, H. Gu, X. Liu, K.-M. Huang, B.-T. Lin, *J. Manuf. Process*, **19**, **2015**, 102–111.
- [19] M. Koç, S. Mahabunphachai, *J. Power Sources*, **172** (2), **2007**, 725–733.
- [20] T. J. Hubbard, E. K. Antonsson, *J. Microelectromech. Syst.*, **3** (1), **1994**, 19–28.
- [21] K. E. Bean, *IEEE Trans. Electron Devices*, **25** (10), **1978**, 1185–1193.
- [22] Degussa, *Technische Information B30*, 2005, 1–2.
- [23] B. Qian, Z. Shen, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **21** (20), **2005**, 9007–9009.
- [24] O. Çakır, H. Temel, M. Kiyak, *J. Mater. Process. Tech*, **162-163**, **2005**, 275–279.
- [25] Y. Ein-Eli, D. Starosvetsky, *Electrochim. Acta*, **52** (5), **2007**, 1825–1838.
- [26] L. Pan, H. Dong, P. Bi, *Appl. Surf. Sci.*, **257** (5), **2010**, 1707–1711.
- [27] J. Ou, W. Hu, S. Liu, M. Xue, F. Wang, W. Li, *ACS applied materials & interfaces*, **5** (20), **2013**, 10035–10041.
- [28] Y. Li, W.-Z. Jia, Y.-Y. Song, X.-H. Xia, *Chem. Mater.*, **19** (23), **2007**, 5758–5764.
- [29] J.-H. Kim, R.-H. Kim, H.-S. Kwon, *Electrochem. Commun.*, **10** (8), **2008**, 1148–1151.
- [30] Y. Huang, D. K. Sarkar, X. Grant Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **356**, **2015**, 1012–1024.
- [31] "Ätzen von Aluminium", MicroChemicals (Ed.), Kann gefunden werden unter: www.microchemicals.com/de/downloads/anwendungshinweise.html, (), **2013**.
- [32] O. Çakır, *J. Mater. Process. Tech.*, **199** (1-3), **2008**, 337–340.
- [33] A. L. Bacarella, J. C. Griess, *J. Electrochem. Soc.*, **120** (4), **1973**, 459.
- [34] D. Tromans, R.-h. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (11), **1991**, 3235–3244.
- [35] S. H. Glarum, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (12), **1985**, 2872.
- [36] F. K. Crundwell, *Electrochim. Acta*, **37** (15), **1992**, 2707–2714.
- [37] J.B. Matos, L.P. Pereira, S.M.L. Agostinho, O.E. Barcia, G.G.O. Cordeiro, E. D'Elia, *J. Electroanal. Chem.*, **570** (1), **2004**, 91–94.
- [38] B. Bhattacharyya, J. Munda, M. Malapati, *Int. Mach. Tool. Manu.*, **44** (15), **2004**, 1577–1589.
- [39] H. B. Shao, J. M. Wang, X. Y. Wang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, *Electrochem. Commun.*, **6** (1), **2004**, 6–9.
- [40] W.-J. Lee, S.-I. Pyun, *Electrochim. Acta*, **44** (23), **1999**, 4041–4049.
- [41] S.-i. Pyun, S.-M. Moon, S.-H. Ahn, S.-S. Kim, *Corros. Sci.*, **41** (4), **1999**, 653–667.
- [42] V. Branzoi, F. Golgovici, F. Branzoi, *Mater. Chem. Phys.*, **78** (1), **2003**, 122–131.
- [43] Di Ma, S. Li, C. Liang, *Corros. Sci.*, **51** (4), **2009**, 713–718.
- [44] R. C. Spooner, *J. Electrochem. Soc.*, **102** (4), **1955**, 156.
- [45] Betty M. Luce, Betty L. Berdan (US4898647A), **1988**.
- [46] M. Valvo, M. Roberts, G. Oltean, B. Sun, D. Rehnlund, D. Brandell, L. Nyholm, T. Gustafsson, K. Edström, *J. Mater. Chem. A*, **1** (32), **2013**, 9281.
- [47] N. D. Nikolić, K. I. Popov, L. J. Pavlović, M. G. Pavlović, *Surf. Coat. Tech.*, **201** (3-4), **2006**, 560–566.

- [48] R. Qiu, H. G. Cha, H. B. Noh, Y. B. Shim, X. L. Zhang, R. Qiao, D. Zhang, Y. I. Kim, U. Pal, Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. C*, **113** (36), **2009**, 15891–15896.
- [49] O. Chène, D. Landolt, *J Appl Electrochem*, **19** (2), **1989**, 188–194.
- [50] C.-C. Hu, C.-M. Wu, *Surf. Coat. Tech.*, **176** (1), **2003**, 75–83.
- [51] C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada, M. Abe, *J. Power Sources*, **68** (2), **1997**, 301–303.
- [52] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, H. Yashiro, *Electrochim. Acta*, **55** (1), **2009**, 288–297.
- [53] J. Zhao, L. Sun, S. Canepa, H. Sun, M. N. Yesibolati, M. Sherburne, R. Xu, T. Sritharan, J. S. C. Loo, J. W. Ager III et al., *J. Mater. Chem. A*, **5** (23), **2017**, 11905–11916.
- [54] D. Dijan, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, *J. Power Sources*, **187** (2), **2009**, 575–580.
- [55] Simon Lux, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, **2011**.
- [56] P. Karayaylali, R. Tatara, Y. Zhang, K.-L. Chan, Y. Yu, L. Giordano, F. Maglia, R. Jung, I. Lund, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, **166** (6), **2019**, A1022-A1030.
- [57] M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Marassi, *J. Power Sources*, **196** (22), **2011**, 9665–9671.
- [58] A. Moretti, G.-T. Kim, D. Bresser, K. Renger, E. Paillard, R. Marassi, M. Winter, S. Passerini, *J. Power Sources*, **221**, **2013**, 419–426.
- [59] S. Wennig, U. Langklotz, G. M. Prinz, A. Schmidt, B. Oberschachtsiek, A. Lorke, A. Heinzl, *J Appl Electrochem*, **45** (10), **2015**, 1043–1055.
- [60] G. T. Kim, S. S. Jeong, M. Joost, E. Rocca, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, *J. Power Sources*, **196** (4), **2011**, 2187–2194.
- [61] W. Lu, A. Jansen, D. Dees, G. Henriksen, *J. Mater. Res.*, **25** (8), **2010**, 1656–1660.
- [62] H. Y. Tran, G. Greco, C. Täubert, M. Wohlfahrt-Mehrens, W. Haselrieder, A. Kwade, *J. Power Sources*, **210**, **2012**, 276–285.
- [63] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, V. S. Battaglia, *J. Power Sources*, **208**, **2012**, 52–57.
- [64] R. Schmuch, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, M. Winter, *Nat Energy*, **3** (4), **2018**, 267–278.