

Zwischenbericht im BMBF Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“

Vorhabenbezeichnung: OptiEx – Optimierte Herstellungsverfahren für High-Load Elektroden auf Basis von Extrusionsprozessen	
Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme – IKTS, Abteilung Mobile Energiespeicher und Elektrochemie	Förderkennzeichen 03XP0294A
Projektleiter Dr.-Ing. Kristian Nikolowski (PL)	Berichtszeitraum 01.07.2020 - 31.12.2023
Autoren Dr. Granit Jashari, Dr. Sergii Zelinkyi	

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0294A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

1. Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse

Die Arbeiten im Vorhaben OptiEx führen die Prozessentwicklungen aus dem ProZell-Projekt HiLo weiter und haben das Ziel, eine Pilotanlage für die Extrusionsbeschichtung von hochkapazitiven Anoden und Kathoden zu entwickeln. Das diesem Bericht zugrunde liegende Projekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0294A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. In diesem Kapitel werden die im Teilprojekt des Fraunhofer IKTS erzielten Ergebnisse zusammengefasst. Dazu gehören die Beiträge des IKTS in WP2 "Elektrodenrezepturen und Blends", WP3 "Prozessentwicklung im Labormaßstab", WP4 "Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses im Pilotmaßstab", WP5 "Charakterisierung der Elektroden" und WP7 "Analyse der Kosten- und Prozess-Struktur-Beziehungen".

Ausführliche Darstellung der Ergebnisse im Projekt

UAP2.1: Elektrodenrezepturen

In diesem UAP sind die grundlegenden Arbeiten zur Rezepturentwicklung eingeordnet. Ziel ist es, Eingrenzungen von Materialien und deren Anteile im Laborprozess, um die bisherigen Erfahrungen zu Kathodenpasten aus dem Vorprojekt HiLo zu erweitern, neue Erfahrungen zu Anodenpasten zu sammeln und somit die Versuche in späteren APs und im Pilotmaßstab eingrenzen zu können. Diese Arbeiten erfolgen in Kooperation mit dem MEET, um eine breite Auswahl an Materialien testen zu können und ein tieferes Verständnis zu den Mischungen aufzubauen.

Die bisherige Zusammensetzung der Massen für Kathoden aus dem Vorprojekt bieten bereits ausreichend gute rheologische Eigenschaften, um im Beschichtungsprozess verarbeitet zu werden. Im Projekt OptiEx sollen höhere Beschichtungsgeschwindigkeiten (bisher 0,5 m/min) und -breiten erreicht werden, wodurch die Anforderungen (Viskosität, Rheologie) an die Kathodenmasse steigen. Hierzu soll aufbauend auf den Erfahrungen des Vorprojektes eine feinere Variation der Zusammensetzungen durchgeführt werden, um ein Optimum und ein tieferes Verständnis der rheologischen Eigenschaften zu erarbeiten, und um die Masse anschließend gezielt für die Versuche der Beschichtung anpassen zu können.

a)



b)



Abbildung 1: Brabender Messkneteter EHT50 (beschafft über das Projekt OptiEx) mit modularem Brabender Antrieb. Der Antrieb kann mit der Doppelschnecke für die Pilotanlage genutzt werden.

Zunächst wurden Kathodenmassen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten und Leitrußanteilen unter Reduzierung des Aktivmaterialanteils hergestellt, um deren Eigenschaften zu bestimmen. Hierbei ist vor allem die Rheologie relevant, da diese die Beschichtungsfähigkeit über das scherratenabhängige Verhalten der (komplexen) Viskosität beschreibt. In Tabelle 1 sind die Proben und deren Zusammensetzung aufgeführt. Als Mischaggregat dient ein Brabender Messkneteter (EHT50, Walzenschaufeln), welcher über das Projekt beschafft wurde (Abbildung 1). Um ein gleichmäßiges Einfüllen in den Kneteter zu gewährleisten, wurden die Bestandteile vorgemischt. Dabei ergab sich für Probe K06 bereits in der Vormischung eine gut formbare bzw. plastische Masse, somit wurde diese nicht nochmal im Kneteter verarbeitet.

Tabelle 1: Zusammensetzung von hochviskosen Kathodenpasten zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften. NCM622 (BASF DT011), Leitruß (Timcal C65), PVDF (Solvay Solef 5130). Zusätzlich ist der Endwert der Messkneterversuche aufgeführt.

Probenbezeichnung	Kathodenzusammensetzung i.tr.			Feststoffgehalt [Ma.-%]	Enddrehmoment (Mittelwert) [Nm]
	NCM622 [Ma.-%]	Leitruß [Ma.-%]	PVDF [Ma.-%]		
K03	89	8	3	82	3,02
K04	89	8	3	84	3,85
K05	89	8	3	86	5,41
K06	93	4	3	84	-
K07	85	12	3	84	7,33

Die Vormischungen außer K06 wurden im Messkneteter final gemischt, um über den Drehmomentverlauf Informationen zum Mischprozess (Fortschritt des Prozesses), Qualität (Reproduzierbarkeit, Homogenität) und Eigenschaften der Masse (Drehmomentverlauf, Viskosität) zu erhalten. Dabei wurde jede Probe zweimal

hergestellt, um eine Rheologiemessung im Hochdruckkapillarviskosimeter (HKV) im Doppelkapillarmodus¹ durchzuführen.

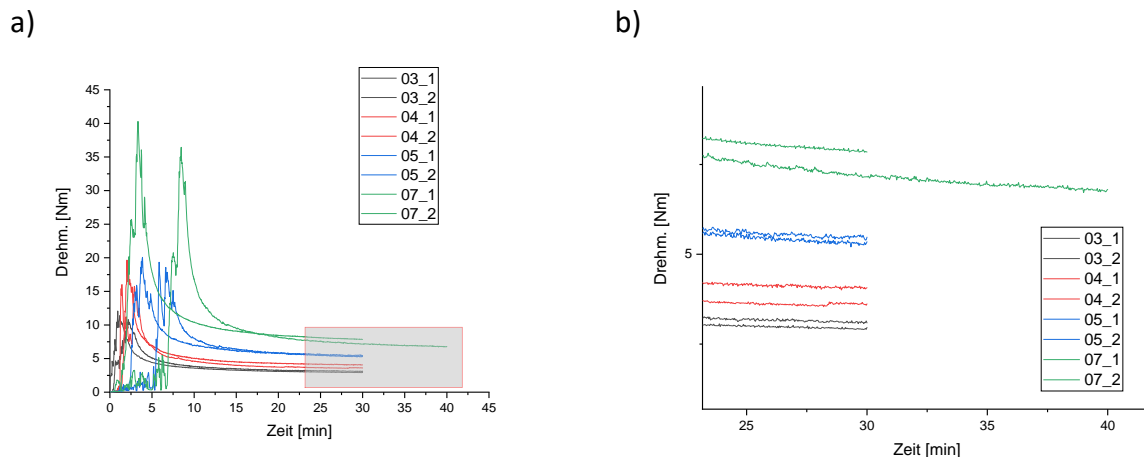


Abbildung 2: a) Verlauf der Drehmomente von Kathodenmassen (Tabelle 1) über die Zeit. b) Vergrößerung der der Endwerte des Drehmomentverlaufes..

In Abbildung 2a sind die Drehmomentverläufe der Versuche gezeigt, in b) ist die Detailansicht der Enddrehmomente gezeigt, und in Tabelle 1 sind die entsprechenden Werte aufgeführt. Nach einer Einfüllphase nimmt im weiteren Verlauf des Knetprozesses das gemessene Drehmoment exponentiell ab und nähert sich einem stabilen Endwert. Ein nahezu stabiler Endwert weist auf das Ende des Mischprozesses hin und ist Indiz für eine homogene Batteriemasse. Eine Auswertung der Enddrehmomente zeigt einen Anstieg des Drehmomentes mit steigendem Feststoffgehalt und damit auch einen Anstieg der Viskosität (K03-K05). Weiterhin kann man erkennen, dass auch eine höherer Leitrußgehalt das Enddrehmoment (K07) erhöht. Das Drehmoment steigt mit Anhebung des Leitrußgehaltes, insbesondere da durch die hohe Oberfläche der Leitrußpartikel mehr Binder an den Partikeln gebunden wird, und nicht zur Plastizität bzw. Viskosität der Masse beitragen kann. Die Messungen beschreiben das scherratenabhängige Verhalten der Viskosität. Basierend auf diesen Messungen können Abschätzungen zur Viskosität der Massen bei verschiedenen Einstellungen der Breitschlitzdüse (Düsenpalt, -breite, Beschichtungsgeschwindigkeit) gemacht werden.

¹ Messung mit Messdüse und Nulldüse, um Einlaufeffekte der Düse zu korrigieren, und somit die wahre Viskosität zu erhalten.

Weitere Untersuchungen werden durchgeführt, um den Einfluss auf die Pasteneigenschaften (Rheologie) der Zusammensetzung unter Verwendung von zwei verschiedenen Wirkstoffen in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander zu prüfen. Die Materialien werden im Messkneteter gemischt, der zeitliche Verlauf des Drehmomentes und das finale Drehmoment nach Prozessende als Grundlage der Auswertung genutzt und mit bisher genutzten und verarbeitbaren Zusammensetzungen verglichen.

Um weitere Möglichkeiten der Anpassung der Massen zu untersuchen, wurden in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner MEET mögliche Leitadditive getestet. Weiterhin wurden Mischungen mit anderen Materialien (bspw. LFP) für mögliche Blendzusammensetzungen getestet, diese Ergebnisse sind UAP3.2 aufgeführt.

Tabelle 2: Übersicht der Zusammensetzungen der Kathodenmassen für die Versuche im Messkneteter.

Probe	Aktivmaterial (NCM622 BASF) [Ma.%]	Leitruß (Super C65 Imerys) [Ma.%]	Binder (PVDF Solef5130) [Ma.%]	Variabel [Ma.%]	Feststoffgehalt [Ma.%]
KnNCM_Mk16	89	8	3	-	84
KnNCM_Mk17	93	4	3	-	84
KnNCM_Mk20	89	4	2,4	Neoflon 0,6	84
KnNCM_Mk21	93	4	2,4	Neoflon 0,6	84
KnNCM_Mk23	94	2	3	KS6L 1	80
KnNCM_Mk24	94	2	3	KS6L 1	85
KnNCM_Mk25	47	3	3	NCM gemahlen 47	80
KnNCM_Mk26	31	3	3	NCM gemahlen 63	80
KnNCM_Mk27	63	3	3	NCM gemahlen 31	80
KnNCM_Mk28	92,5	3	4,5	-	80
KnNCM_Mk29	83	4	3	LFP	80

				10	
KnNCM_Mk30	46,5	4	3	LFP 46,5	80
KnNCM_Mk31	68	4	3	LFP 25	80
KnNCM_Mk32	95	2	2	KS6L 1	85
KnNCM_Mk33	95	2	2	KS6L 1	88

Als Referenz wurde zunächst die bisher etablierte Zusammensetzung (KnNCM_Mk16 bzw. 17) für die Herstellung von Kathoden verwendet. Eine Übersicht der untersuchten Zusammensetzungen ist in Tabelle 2 aufgeführt. Die Komponenten wurden in einem Becherglas grob vorgemischt und anschließend in die Messkammer gegeben, bis diese gefüllt war. Anschließend wurden die Proben bei 50 U/min bis zu 30 min gemischt oder vorher gestoppt, wenn keine Änderung des Drehmomentes mehr beobachtet wurde.

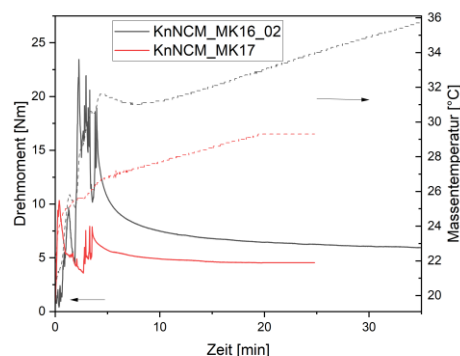


Abbildung 3: Referenzmassen: Drehmoment linke Achse, Massetemperatur gestrichelte Linien rechte Achse.

In Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. Abbildung 3 ist der Drehmomentverlauf der beiden Massen (KnNCM_Mk16, KnNCM_Mk17), die als Referenz genutzt werden, aufgeführt. Der zeitliche Verlauf des Drehmomentes im Messkneteter zeigt eine viskosere Masse mit steigendem Leitrußanteil. Dies ist ein Effekt durch die hohe Oberfläche des Leitrußes, hierdurch wird der Binder und das Lösungsmittel an die Oberfläche gebunden und steht nicht mehr für die Reduktion der Viskosität zur Verfügung. Nachfolgend werden neue Zusammensetzungen mit diesen Kurven verglichen.

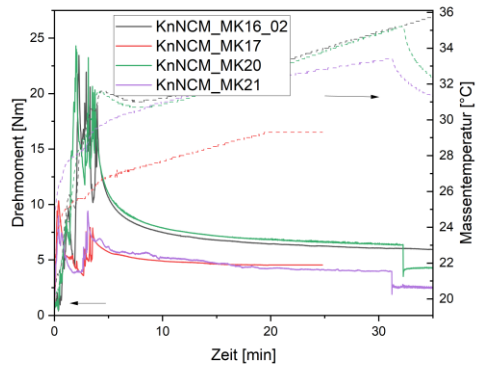


Abbildung 4: Massen mit Additiv „Neoflon“ von Daikin: Drehmoment linke Achse, Massetemperatur gestrichelte Linien rechte Achse.

Zunächst wurde ein PVDF-Additiv von Daikin untersucht, welches die Flexibilität der Elektrode erhöhen sollte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt. Das Additiv „Neoflon“ ersetzt etwa 20 Ma.% des PVDF-Binders der Referenzmassen (KnNCM_MK16 / 17) und soll die Flexibilität der Elektroden steigern. Die Drehmomentkurven zeigen nur sehr leichte Änderungen (4,14 Nm für KnNCM_Mk20, Mk21) im Vergleich zu den Referenzproben (4,55 Nm für KnNCM_MK16 / 17). Dieser Unterschied liegt im Bereich des Messfehlers und kann durch leichte Variationen der Einwaage entstehen. Deshalb wird davon ausgegangen, dass dieses Additiv den Prozess nicht beeinflusst. Es könnte aber genutzt werden, um die Flexibilität der dicken Elektroden zu verbessern.

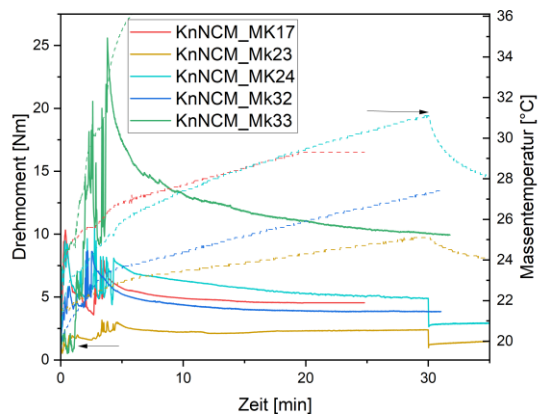


Abbildung 5: Proben mit KS6L als weiteres Leitadditiv: Drehmoment linke Achse, Massetemperatur gestrichelte Linien rechte Achse.

Die nächsten Untersuchungen bezogen das zusätzliche Leitadditiv KS6L ein (KnNCM_Mk23, KnNCM_MK24, KnNCM_Mk32, KnNCM_Mk33). Hier wurden zwei versch. Zusammensetzungen mit jeweils unterschiedlichen Feststoffgehalten untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Zusammensetzungen

von KnNCM_MK32 und 33 wurden vom MEET an das IKTS übergeben, diese Zusammensetzungen zeigten die beste Performance und Langlebigkeit im Zelltest. Am IKTS wurden die Zusammensetzungen in Hinsicht höherer Feststoffgehalte untersucht.

Wie erwartet hat KnNCM_Mk23 mit dem geringsten Feststoffgehalt von 80 Ma.% das geringste Drehmoment. Bei den Proben mit etwa 85 Ma.% Feststoffgehalt zeigt KnNCM_Mk32 (3,86 Nm) das geringste, Mk17 (4,55 Nm) ein höheres und KnNCM_Mk24 (5,12 Nm) das höchste Drehmoment. Mit 88 Ma.% Feststoffgehalt zeigt KnNCM_Mk33 erwartungsgemäß das höchste Drehmoment.

Neben dem offensichtlichen Einfluss des Feststoffgehaltes auf das Drehmoment wirken sich der Anteil an Leitruß bzw. Leitgraphit sowie Bindergehalt deutlich aus. Vergleicht man die Proben mit gleichem Feststoffgehalt (KnNCM_Mk17, 24, 32). Geht man von KnNCM_Mk17 zu KnNCM_Mk24 über, wird erkenntlich, dass der Austausch von Leitruß mit Leitgraphit KS6L eine leichte Steigerung des Drehmomentes verursacht. Hier dürfte der Einfluss des unförmigen Flakes des Leitgraphites größer sein als der Einfluss des zusätzlichen Anteils Aktivmaterial (runde Partikel). Wird der Bindergehalt reduziert von 3 Ma.% (KnNCM_Mk24) auf 2 Ma.% (KnNCM_Mk32) folgt eine Reduktion des Drehmomentes.

Die von MEET bereitgestellte Zusammensetzung wurde untersucht (KnNCM_MK32). Diese verwendete Leitgraphit als Zusatz und zeigte in der suspensionsbasierten Prozessroute eine verbesserte Ratenfähigkeit. Diese Versuche basierten auf dem Polymer Solef 5130 PVDF von Solvay. Mittlerweile wurde das Produkt eingestellt und durch Solef 5145 ersetzt, welcher durch sein höheres Molekulargewicht bei gleicher Zusammensetzung höhere Viskositäten aufweist. Um zu untersuchen, welchen Einfluss auf die Verarbeitungseigenschaften das neue Polymer hat, wurde der Versuch mit der gleichen Zusammensetzung (KnNCM_Mk32) und neuem Binder wiederholt (KnNCM_Mk40).

Tabelle 3: Übersicht der Zusammensetzungen der im Messknetter verarbeiteten Kathoden

Probe	Aktivmaterial (NCM622 BASF) [Ma.%]	Leitruß (Super C65 Imerys) [Ma.%]	Binder [Ma.%]	Variabel [Ma.%]	Feststoffgehalt [Ma.%]
KnNCM_Mk32	95	2	2 (PVDF Solef 5130)	1 (KS6L)	85
KnNCM_Mk38	95	3	1,65	0,35 (SWCNT ²)	85

² single wall carbon nanotube

			(PVDF Solef 5145)		
KnNCM_Mk40	95	2	2 (PVDF Solef 5145)	1 (KS6L)	85

Während der Verarbeitung im Messkneteter wurde entgegen der Erwartung ein geringeres finales Drehmoment (vgl. Drehmoment Abbildung 6) beobachtet. Veränderte Partikel-Binderwechselwirkungen könnten eine mögliche Ursache sein. Weiterhin kann keine Aussage über veränderte viskoelastische Eigenschaften anhand der aus dem Messkneteter erhaltenen Daten getroffen werden.

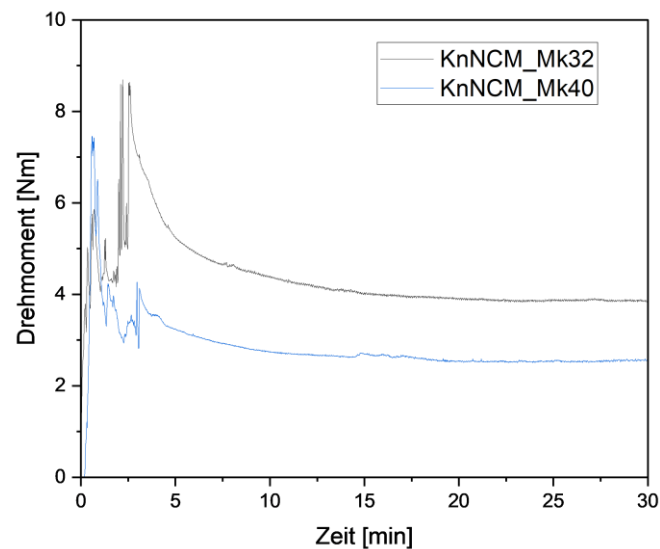


Abbildung 6: Verlauf des Drehmoments gemessen im Messkneteter für zwei gleiche Kathodenzusammensetzungen mit zwei unterschiedlichen PVDF-Grades des Herstellers Solvay (KnNCM_Mk32: Solef 5130; Mk40: Solef 5145)

Zusätzlich zu der Zusammensetzung Mk32/Mk40 wurde eine SWCNT-basierte Zusammensetzung vom MEET übergeben (Mk38).

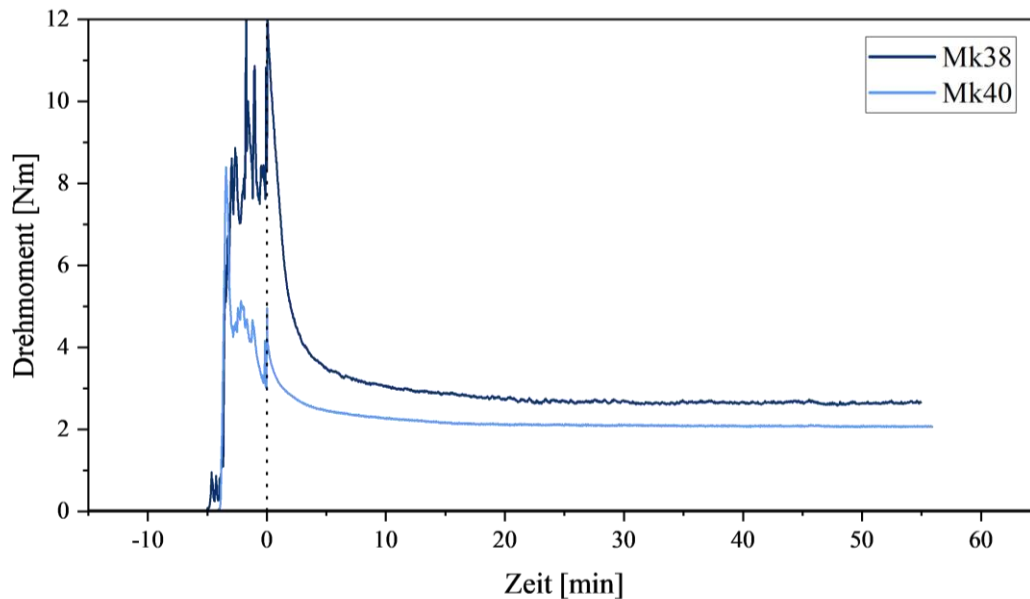


Abbildung 7: Vergleich von unterschiedlichen Leitadditiven und deren Effekt auf das Drehmoment (Mk38: SWCNT, Mk40: Leitgraphit)

Wie in Abbildung 7 gezeigt, führt die Verwendung von SWCNT zum leichten Anstieg des Drehmomentes. Eine Erhöhung der Viskosität durch den Einsatz von SWCNT wurde auch bei der Verwendung in Pasten beobachtet. Die hergestellten Pasten wurden zu Elektroden verarbeitet, die Daten zur elektrochemischen Charakterisierung der resultierenden Elektroden sind in Abbildung 47 dargestellt.

AP3.1 Hochviskose Anodenpasten

In diesem UAP erfolgt die Entwicklung geeigneter Rezepturen für die Extrusionsbeschichtung hochviskoser Anodenpasten (Feststoffgehalt > 60 Ma.-%). Es sollen die Grenzen des verarbeitbaren Feststoffgehaltes erarbeitet werden und die Zusammensetzung und Materialien für die Verarbeitung über Extrusion angepasst werden.

Zunächst wurde, basierend auf bisherigen Erfahrungen mit Rezepturen aus der konventionellen Verarbeitung der Gruppe, eine bekannte Zusammensetzung gewählt. Mit dieser Zusammensetzung soll zunächst der Feststoffgehalt durch gezielte Variation des Lösungsmittelgehaltes eingegrenzt werden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Zusammensetzungen der Anodenpasten zur Untersuchung des verarbeitbaren Feststoffstoffgehaltes. Graphit (Hitachi SMGA5), Leitruß (Timcal C65), CMC (Walocel CRT100), SBR (Targray PSBR100)

Probenbezeichnung	Anodenzusammensetzung i.tr.				Feststoffgehalt [Ma.-%]
	Graphit [Ma.-%]	Leitruß [Ma.-%]	CMC [Ma.-%]	SBR [Ma.-%]	

A1_1	95,8	1	1	2,2	82
A1_2	95,8	1	1	2,2	70
A1_3	95,8	1	1	2,2	60
A1_4	95,8	1	1	2,2	65
A1_5	95,8	1	1	2,2	67,5

Die Massen wurden zunächst grob vorgemischt und dann in einem Messkneteter homogenisiert. Die Verläufe von Drehmoment und Temperatur bzw. die Enddrehmomente sind in Abbildung 8 dargestellt. Hier ist deutlich, dass sich bei einem Feststoffgehalt von etwa 80 Ma.-% ein sehr hohes Drehmoment ergab, ab 70 Ma.-% und geringer wurde ein Abfall des Drehmomentes mit dem Feststoffgehalt beobachtet.

Proben- bezeichnung	Enddrehmoment (Mittelwert) [Nm]
A1_1	13,50
A1_2	2,00
A1_3	0,71
A1_4	1,25
A1_5	1,28

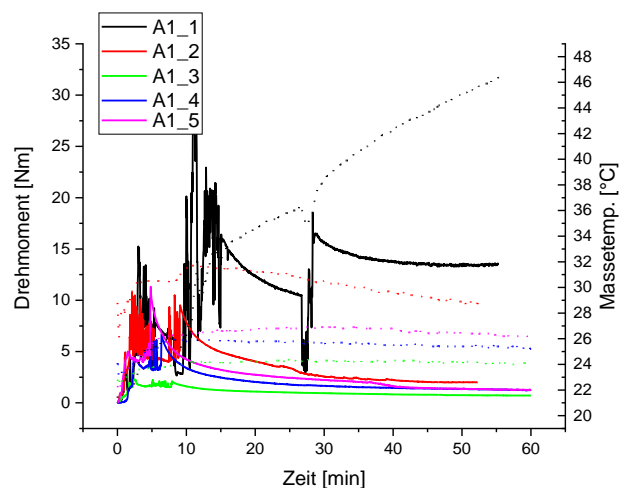


Abbildung 8: Enddrehmomente der Anodenversuche (links) und Verlauf der Drehmomente und Temperaturen der Anodenversuche.

Der deutliche Sprung im Drehmoment von 80 auf 70 Ma.-% Feststoffgehalt entsteht durch einen Mangel an Lösungsmittel in der Masse A1_1, diese war nicht formbar und brüchig (vgl. Abbildung 9e). Mit ausreichend Lösungsmittel in der Masse (A1_2 – A1_5), wurden plastische Massen erhalten, welche durch den schmierenden Effekt des Graphites sehr geringe Drehmomente von 1 – 2 Nm zeigten. Bei Probe A1_3 wurde zudem ein thixotropes Verhalten beobachtet, dies könnte für ein späteres Beschichtungsverfahren problematisch sein, da sich die Beschichtung nach dem Verlassen der Düse noch verformen und damit die Homogenität der Beschichtung negativ beeinflussen könnte.

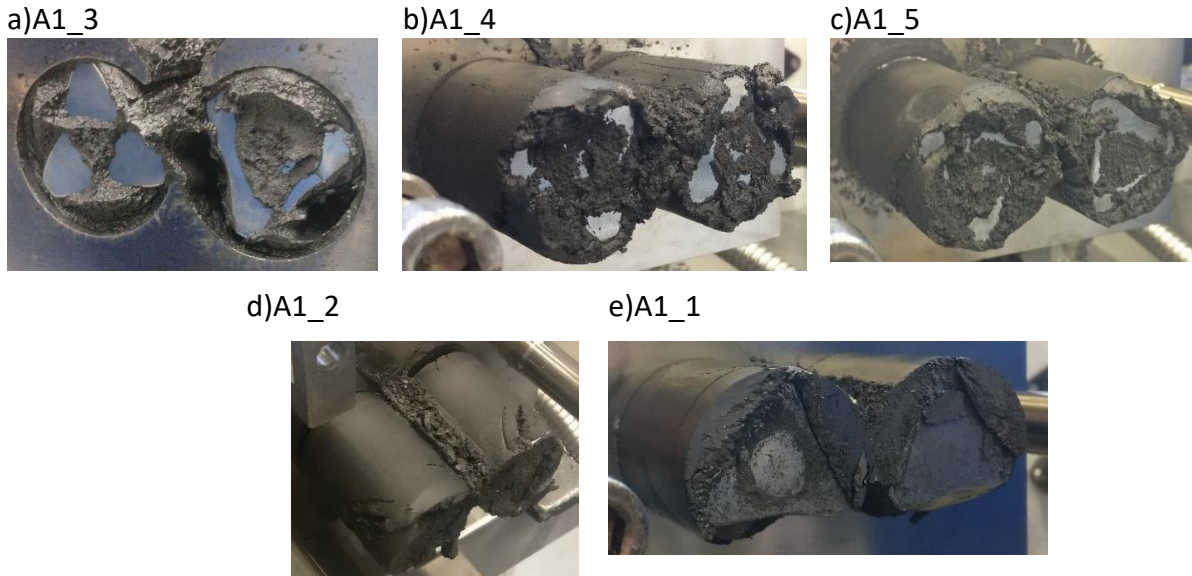


Abbildung 9: Bilder der Massen aus den Messkneten Versuchen bei verschiedenen Feststoffgehalten. a) 60 Ma.-%, b) 65 Ma.-%, c) 67,5 Ma.-%, d) 70 Ma.-%, e) 82 Ma.-%

Bei der Verarbeitung im Messkneten zeigte sich ein Wasseraustritt aus der Masse, welches sich hinter den Knetenwellen ansammelte (vgl. Abbildung 10a). Hierdurch entstand eine Abweichung im Feststoffgehalt und damit eine Steigerung der Viskosität, diese wurde nachträglich erneut bestimmt und betrug etwa zwei Prozentpunkte bei allen Proben. Die hergestellten Massen wurden anschließend im HKV vermessen (Abbildung 10d). Zunächst wird eine hohe Viskosität von etwa $10000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei 100 s^{-1} registriert, am zweiten Punkt werden nur noch $20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei 266 s^{-1} gemessen, dies könnte auf eine Fließgrenze hinweisen, welche zunächst überwunden werden musste. Der dritte Punkt zeigt einen Anstieg auf $50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei 700 s^{-1} was einen Widerspruch zum scherverdünnenden Verhalten darstellt. Nach der Messung zeigte sich, dass Wasser am Stempel bzw. an der Düse aus der Masse getreten ist (Abbildung 10b+d). Hierdurch stieg wiederum der Feststoffgehalt und dementsprechend auch die Viskosität, es muss allerdings die Messung angepasst werden, um diesen Effekt zukünftig zu vermeiden.



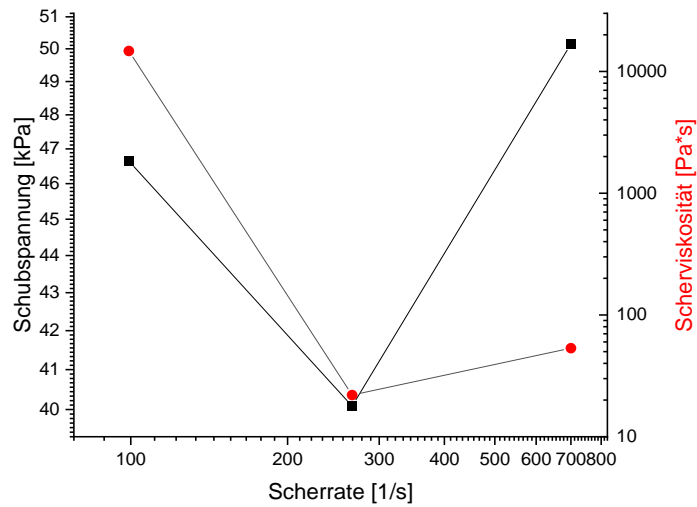


Abbildung 10: a-c) Im Messkneter (a) und im HKV (b,c) ausgetretenes Wasser. d) HKV-Messung der Anodenmassen, dargestellt als Schubspannung bzw. Scherviskosität über die Scherrate.

Anschließend wurden die Massen zwischen Kupferfolie und Mylar-Folie als Schutzfolie ausgewalzt, anhand der Erfahrungen aus dem Vorprojekt HiLo mit Kathoden. Während des Ablösens der Schutzfolie blieb ein Teil der Beschichtung an der Schutzfolie haften, folglich ist die Kohäsion der Masse geringer als die Haftung an der Schutzfolie. Hierfür müssen im weiteren Verlauf passende Folien getestet und die Zusammensetzung angepasst werden, um ein sicheres Entfernen der Schutzfolie zu gewährleisten. Aus den Folien wurde Knopfzellen aufgebaut und REM-Aufnahme eines Querschnittes angefertigt (vgl. Abbildung 41)



Abbildung 11: Ausgewalzte Anodenmasse nach Abzug der Schutzfolie.

Die Anpassung an die Komponenten (aktives Material, Bindemittel, Leitfähigkeitsruß) wurde weiter untersucht. Die Plastizität der Compounds soll durch gezielte Variation weiter optimiert werden. Darüber hinaus ist die Untersuchung des Kohäsionsbruchs

beim Walzen wichtig, um zu prüfen, ob dieser durch Variation der Schutzschicht oder der Zusammensetzung vermieden werden kann. Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen wurde die Mischzeit für Anoden auf 15 Minuten nach der Befüllung begrenzt, um eine Zerstörung des SBR zu verhindern. In den bisherigen Versuchen wurden Untersuchungen zum Feststoffgehalt durchgeführt. Infolgedessen wurden diese Zusammensetzungen auf einen Feststoffgehalt von ≤ 70 Ma.% begrenzt. Ziel ist es, weitere Erkenntnisse über das Mischungsverhalten zu gewinnen, um eine Beschichtung über den Extruder zu ermöglichen. Eine Übersicht über die Zusammensetzungen ist in Tabelle 5 aufgeführt. Für die Versuche wurde Hitachi SMG-A5 als aktives Material und Super C65 von Imerys als leitfähiger Ruß verwendet. Als Bindemittel wurden CMC-Bindemittel mit unterschiedlichen Kettenlängen von Walocel (CRT100, CRT30k) verwendet. Im Laufe des Projekts wurden PSBR100 von Targray und BM-451B von Zeon als SBR-Bindemittel ersetzt.

Tabelle 5: Übersicht der Zusammensetzungen der Messkneterversuche für Anoden.

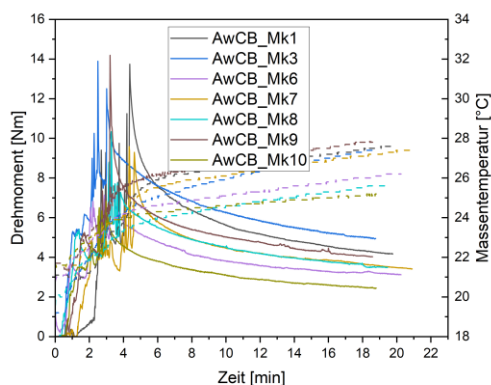
Probe	Zusammensetzung der Massen i. tr.				Feststoffgehalt [Ma.%]
	Aktivmaterial (SMGA5 Hitachi) [Ma.%]	Leitruß (Super C65 Imerys) [Ma.%]	Binder (CMC) [Ma.%]	SBR [Ma.%]	
AwCB_Mk1	96	1	CRT100 1	PSBR100 2	70
AwCB_Mk3	94	1	CRT100 1,7	PSBR100 3,3	70
AwCB_Mk6	95	1	CRT100 1,33	PSBR100 2,67	67,5
AwCB_Mk7	95,5	1	CRT100 1,17	PSBR100 2,33	67,5
AwCB_Mk8	94,5	1	CRT100 1,5	PSBR100 3	67,5
AwCB_Mk9	95	1	CRT100 1,33	PSBR100 2,67	68,75
AwCB_Mk10	95	1	CRT100 1,33	PSBR100 2,67	66,25
AwCB_Mk13	95	1	CRT30k 1,33	PSBR100 2,67	66,25
AwCB_Mk14	95	1	CRT100	BM-451B	66,25

			1,33	2,67	
AwCB_Mk17	95,5	1	CRT30k 2	BM-451B 1,5	66,25

Zunächst wurde der Einfluss des Bindergehalts untersucht. Hierzu wurde bei konstantem Verhältnis von CMC:SBR (1:2) auf Kosten des Aktivmaterial der Bindergehalt variiert. In Abbildung 12 sind die Drehmomentkurven der Proben (AwCB_Mk1-Mk10) dargestellt, wobei a) die Verläufe des Drehmomentes und b) eine Vergleichende Auswertung des finalen Drehmomentes in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes und des Bindergehaltes darstellt.

Hierbei zeigt sich, dass das Drehmoment, wie erwartet, mit dem Feststoffgehalt steigt bzw. sinkt. Weiterhin steigt mit dem Bindergehalt auch das Drehmoment. Dieser Effekt wird durch das CMC hervorgerufen. CMC dient in der Verarbeitung als Verdicker und bildet die Plastizität der Masse, allerdings verfestigt sich die Masse schnell mit steigendem CMC Gehalt. Folglich muss eine Balance zwischen Steifigkeit der Masse und Plastizität durch den Binder gefunden werden.

a)



b)

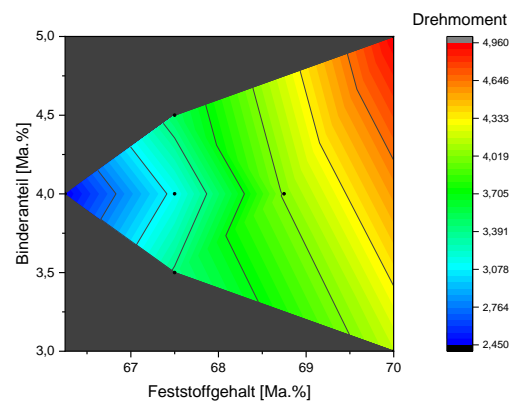


Abbildung 12: Variation des Binder- und Feststoffgehaltes für Anodenpasten: a) zeitlicher Verlauf des Drehmomentes, Drehmoment linke Achse, Massetemperatur gestrichelte Linien rechte Achse. b) Vergleichende Auswertung der finalen Drehmomente, Messwerte sind Eckpunkte und in der Fläche als Punkte markiert..

Die Versuche zeigten, dass die Massen plastisch waren, aber Kohäsion zeigten. Um die Kohäsion zu steigern, wurde deshalb in folgenden Versuchen ein CMC mit größerer Kettenlänge genutzt (CRT30k), und die Ergebnisse der Messkneterversuche sind in Abbildung 13 dargestellt. Die Zusammensetzung von AwCB_Mk13 ist identisch zu AwCB_Mk10 und der Wechsel zur höheren Kettenlänge führt zu einer Steigerung des Drehmomentes. Durch die längeren Ketten steigt der Bindereffekt des CMC an, da die größeren Ketten die Bindung über längere Strecken in der Masse bilden können. Die erhöhte Bindung innerhalb der Masse steigerte auch die Kohäsion der Massen, dies sollte im Extrusionsprozess eine kontinuierliche Masse ermöglichen. Für AwCB_Mk17 wurde der Bindergehalt weiter erhöht. Hier zeigte sich nur ein leichter

Anstieg des Drehmomentes. Vermutlich ist der Effekt der erhöhten Kettenlänge stärker als der Einfluss des leicht erhöhten Bindergehaltes (1,33 vs. 2 Ma.%).

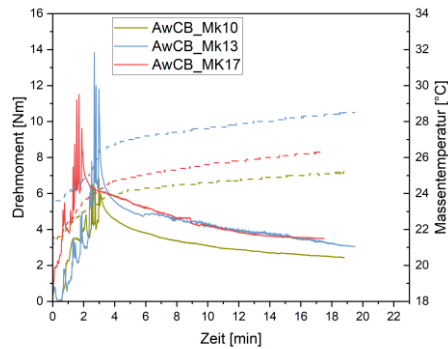


Abbildung 13: Untersuchungen zum Einfluss der Binderkettenlänge: Drehmoment linke Achse, Massentemperatur gestrichelte Linien rechte Achse.

Während des Projektverlaufes wurde der SBR-Binder gewechselt, um ein veraltetes Produkt durch den Stand der Technik zu ersetzen. Der Einfluss wurde durch Wiederholung der Mischung AwCB_Mk10 mit neuem Binder (AwCB_MK14) (Abbildung 14) bestimmt. Die Sprünge im Drehmoment entstanden durch das Öffnen der Mischkammer, um Masse nachzufüllen, damit die Mischkammer während des Versuchs voll war, da zunächst zu wenig Masse eingefüllt wurde. Hier zeigte sich, dass dieser SBR zu einer deutlichen Erhöhung des Drehmomentes führt. Bei dem höheren Drehmoment muss sich noch zeigen, ob dieser durch einen geringeren SBR-Anteil oder einem geringeren Feststoffgehalt ausgeglichen werden kann.

Basierend auf den verschiedenen Zusammensetzungen werden Versuche auf dem Extruder durchgeführt, um einen Bereich geeigneter Drehmomente zu bestimmen.

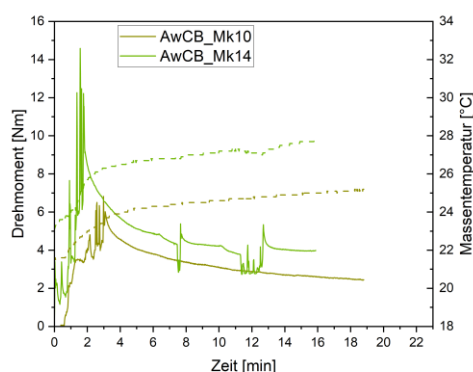


Abbildung 14: Referenzmassen: Drehmoment linke Achse, Massentemperatur gestrichelte Linien rechte Achse.

UAP3.2: Blendelektroden

Die letzte Reihe an Versuchen bezogen sich auf Blendmischungen, d.h. Mischungen bei denen zwei Aktivmaterialien verwendet wurden. Das Vorgehen war analog zu den Untersuchungen zu Kathoden im Messknetler. Die Versuche basieren auf dem Versatz

KnNCM_Mk17. Zu dieser Zusammensetzung wurden in den ersten Versuchen Aktivmaterialien mit kleineren Partikelgrößen gegeben, da diese die Energiedichte steigern können durch Auffüllen der Zwischenräume³. Zum einen NCM622, welches auf eine Größe von ca. 2 µm gemahlen wurde, und zum anderen LFP mit einer Partikelgröße von < 1 µm. Eine Übersicht der Zusammensetzungen ist in Tabelle 66 aufgeführt.

Tabelle 6: Übersicht der Blendzusammensetzungen für die Versuche im Messknetter.

Probe	Aktivmaterial (NCM622 BASF) [Ma.%]	Leitruß (Super C65 Imerys) [Ma.%]	Binder (PVDF Solef5130) [Ma.%]	Variabel [Ma.%]	Feststoffgehalt [Ma.%]
KnNCM_Mk25	47	3	3	NCM gemahlen 47	80
KnNCM_Mk26	31	3	3	NCM gemahlen 63	80
KnNCM_Mk27	63	3	3	NCM gemahlen 31	80
KnNCM_Mk29	83	4	3	LFP 10	80
KnNCM_Mk30	46,5	4	3	LFP 46,5	80
KnNCM_Mk31	68	4	3	LFP 25	80

In Abbildung 15 sind die Verläufe der Drehmomente für die Blends mit a) gemahlenem NCM und b) LFP aufgeführt. Allgemein zeigen die Drehmomente, dass ein geringer Anteil an kleinen Partikeln (KnNCM_Mk27, Mk 29 und Mk31) das Drehmoment reduzieren können. Trotz der erhöhten Oberfläche durch kleinere Partikel sinkt das Drehmoment, da geringe Mengen kleinere Partikel die Zwischenräume der größeren Partikel füllen und zunächst das Verschieben der großen Partikel zueinander vereinfacht.

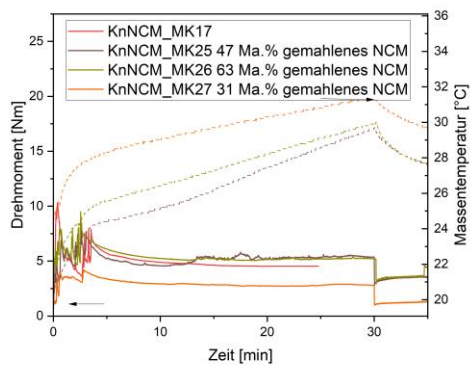
Wird der Anteil an kleinen Partikeln weiter gesteigert (KnNCM_Mk25, Mk26, Mk30) steigt das Drehmoment, im Falle von Mk30 sogar signifikant. In diesem Fall steigt die allgemeine Oberfläche durch die kleineren Partikel, dadurch wird mehr Binder und

³ S. T. Taleghani, B. Marcos, K. Zaghbi and G. Lantagne, *J. Electrochem. Soc.*, **164**(11), E3179-E3189 (2017).

Lösungsmittel an den Oberflächen gebunden und das Drehmoment steigt entsprechend.

Die Versuche zeigen, dass durch geringe Mengen von kleineren Partikeln die Masseneigenschaften deutlich beeinflusst werden können. Dies kann durch Zugabe kleinpartikulärer Aktivmaterialien mit gleicher oder unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung erfolgen.

a)



b)

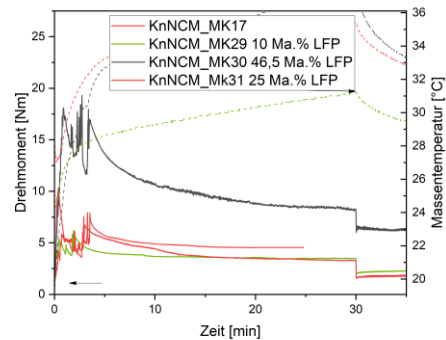


Abbildung 15: Mischverhalten von NCM622 Blends mit a) gemahlendem NCM622 und b) LFP. Drehmoment linke Achse, Masetemperatur gestrichelte Linien rechte Achse.

In Zusammenarbeit mit dem MEET und der TUDD wurden die Einflüsse der NCM-Morphologie auf die Verarbeitung und die Zelleigenschaften untersucht. Hierzu wurden „single crystal“ (SC) und „poly crystal“ (PC) NCM622 vom MEET bereitgestellt. Diese unterscheiden sich durch die Größe der Partikel: das SC-Material weist einzelne Partikel mit einem D50 von 4 μm auf, wohingegen PC-Partikel einen D50 von 10 μm aufweisen. Außerdem handelt es sich bei PC-Partikeln um Aggregate von NCM-Kristalliten.

Um den Einfluss der Partikel zu untersuchen, wurden Zusammensetzungen mit 100% PC bzw. SC und 50:50 Mischungen von beiden Aktivmaterialien verwendet. Die Zusammensetzungen wurden auf Basis der Formulierung von Mk40 am MEET slurry-basiert und am IKTS im Messkneten verarbeitet werden.

Tabelle 7: Übersicht der Zusammensetzungen zu Blendelektroden

Probe	Aktivmaterial (NCM622 BASF) [Ma.%]	Leitruß (Super C65 Imerys) [Ma.%]	Binder [Ma.%]	Leitgraphit [Ma.%]	Feststoffgehalt [Ma.%]
KnNCM_Mk39 100% SC	95	2	2 (PVDF Solef5145)	1 (KS6L)	85
KnNCM_Mk40	95	2	2	1	85

100% PC			(PVDF Solef5145)	(KS6L)	
KnNCM_Mk41	95	2	2	1	85
50% SC			(PVDF Solef5145)	(KS6L)	
50% PC					

In Abbildung 16 sind die Ergebnisse der Messkneterversuche zu sehen, und lediglich die 100 % SCProbe zeigt eine Erhöhung des Drehmoments.

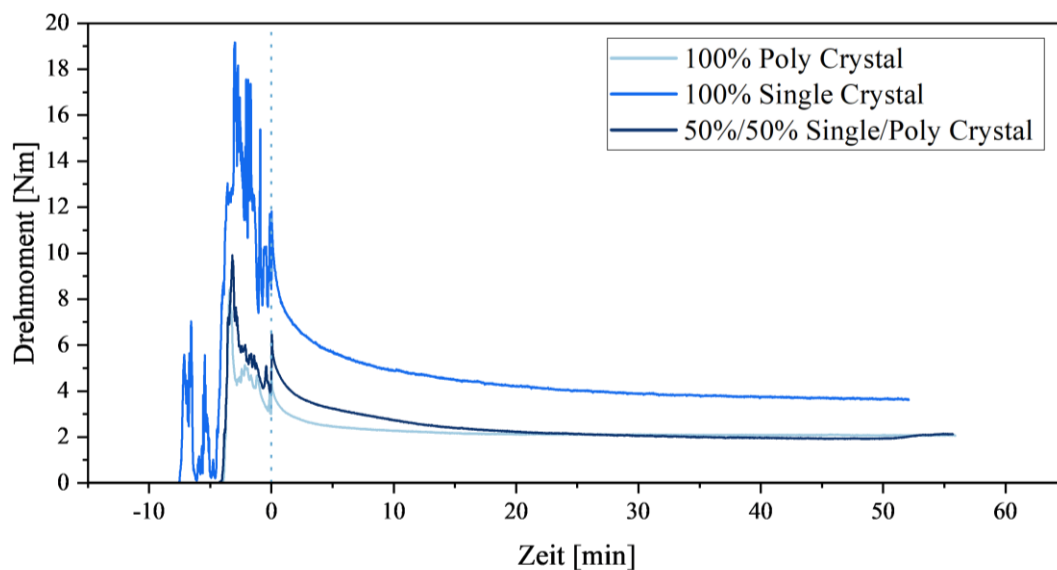


Abbildung 16: Vergleich von unterschiedlicher NCM-Morphologie und deren Effekt auf das Drehmoment.

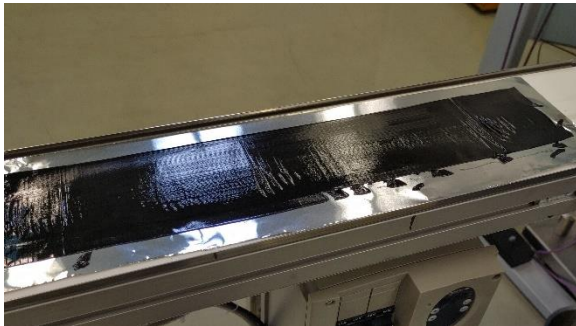
Die in diesem Abschnitt hergestellten Pasten wurden zu Elektroden verarbeitet und weiter charakterisiert. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung sind in Abbildung 48 dargestellt.

UAP3.3: Laboruntersuchungen zu Multilayerkathoden

In diesem UAP soll die Eigenschaft genutzt werden, dass die extrudierten Elektroden einen festen Film bilden, der aufgrund des niedrigen Lösungsmittelgehaltes nicht verläuft. Dies ermöglicht verschiedene Materialien in aufeinander gestapelten Schichten einzusetzen, ohne dass sich die Schichten vermischen. Beispielsweise kann so die Porosität auf der oberen Schicht erhöht werden, um die Limitierung durch Li-Ionen Diffusion zu reduzieren. Hierzu wurden erste Beschichtungsversuche durchgeführt und zwei einzelne feuchte Schichten aufeinander beschichtet. Hierzu wurde eine Standardrezeptur von 89/8/3 (AM/LR/Bi) genutzt, zunächst wurde die erste Schicht mit ca. 500 µm extrudiert. Anschließend wurde direkt eine zweite Schicht auf

die noch feuchte erste Schicht beschichtet (Abbildung 17a). Hier ist die Positionierung beider Schichten eine große Herausforderung, die Schichten müssten perfekt ausgerichtet sein, damit auch die volle Breite genutzt werden kann. Direkt nach der Beschichtung zeigten sich Unregelmäßigkeiten in der Beschichtung, dies ist vermutlich Folge der Addition von Unebenheiten der einzelnen Beschichtungsschritte. Um dies zu reduzieren, müssen Glättungsschritte zwischen den Beschichtungsschritten vorgenommen werden. Im Trocknungsprozess rollten sich die Elektroden stark auf, sodass nach dem Ausrollen brüchige Schichten entstanden. Dies könnte entweder Folge der sehr hohen Schichtdicke ($\sim 1000 \mu\text{m}$) sein oder hervorgerufen werden durch die Spannung innerhalb der Elektrode durch die einzelnen Schichten. Durch die doppelte Beschichtung kann entweder Luft oder ein Feuchtigkeitsfilm zwischen den Schichten entstehen, welche Spannung in der Trocknung schaffen könnten.

a)



b)



Abbildung 17: Untersuchungen zur Multilayer Beschichtung: a) Nasse doppelt beschichtete Elektrode, b) Getrocknete Elektrode

AP4

In diesem AP sollen die Vorarbeiten im Labormaßstab aus AP3 auf die kontinuierliche Pilotanlage überführt und die Vorteile des Konzeptes validiert werden. Hierzu sind konzeptionelle Vorarbeiten notwendig, um einen reibungslosen Übergang zu gewährleisten. In Zusammenarbeit mit Extruder- und Anlagenherstellern konnte ein Konzept für die Pilotanlage erarbeitet werden (CAD-Zeichnung in **Abbildung 18 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Mit dem Extruderhersteller wurden Möglichkeiten für die Dosierung erarbeitet und bewertet, hierbei soll eine Trockenmischung aus Leitruß und Aktivmaterial und sowie der gelöste Binder dosiert werden. Die Binderlösungen bilden hohe Anforderungen an die Pumpen bilden, durch teils sehr hohe Viskosität. Diese Materialien werden anschließend über den Doppelschneckenextruder gemischt und mittels Breitschlitzdüse auf den Ableiter beschichtet. Mit einer Walzanlage, der sogenannten UniVex-Anlage, soll die direktbeschichtete Folie geglättet und die exakte Foliendicke eingestellt werden. Zum Schutz der Walzen wird eine zusätzliche Schutzfolie auf die Beschichtung aufgebracht und nach der Walzung wieder entfernt (Dekaschierung). Nach der UniVex wird die Elektrode im Trocknermodul über Heizplatten und einen beheizten Luftgegenstrom getrocknet. Abschließend wird die getrocknete Elektrode kantengenau aufgewickelt.

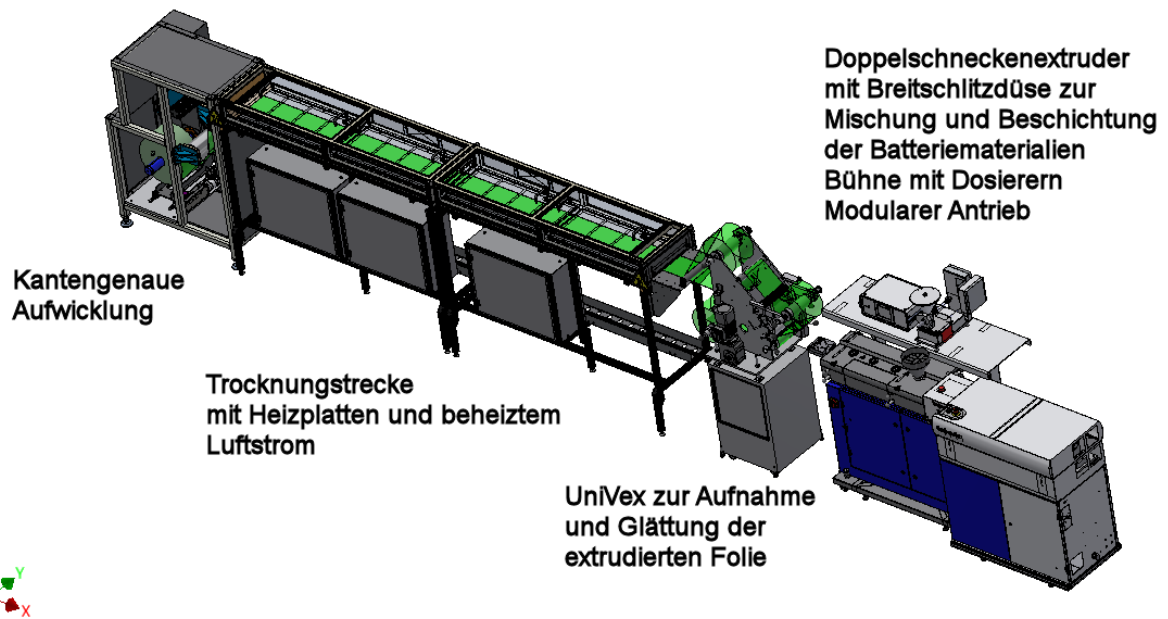


Abbildung 18: Aktuelles Konzept der Pilotanlage zur Extrusionsbeschichtung von Li-Ionen-Elektroden. Von rechts nach Links: Extruder mit Dosierung, Glättkalender mit Abwicklung, Trocknungseinheit mit Dekaschierungswerkzeug und kantengenaue Aufwicklung.

Das Konzept der Pilotanlage wurde oben anhand eines CAD-Modells demonstriert. Der beschaffte Doppelschneckenextruder mit Dosiereinheiten (Abbildung 19a) und die beschaffte Trocknungsanlage mit Aufwicklung (Abbildung 19b) wurden in Betrieb genommen.

a)



b)



c)

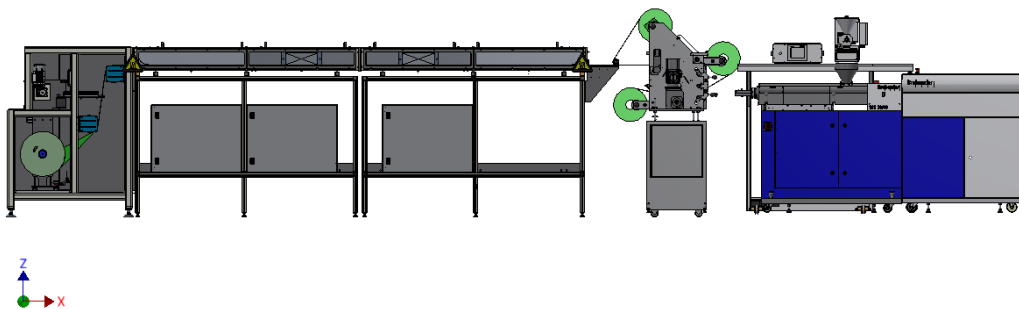


Abbildung 19: Die in OptiEx aufgebaute Pilotanlage für Extrusionsbeschichtung. Zur besseren Darstellung der separat aufgebaute Doppelschneckenextruder mit Dosierung und Abzugseinheit (a) und die Abzugseinheit mit Trockenstrecke und Aufwicklung (b). (c) zeigt die gesamte Anlage im CAD-Modell.

UAP4.1: Kontinuierliche Mischprozedur im DS-Extruder

In diesem UAP soll die kontinuierliche Mischung im Doppelschneckenextruder untersucht werden. Hierzu müssen Dosierer genutzt werden, um die Stoffe kontinuierlich in den Extruder zu führen. Hier sind neben den Anlagenteilen selbst auch die Konfiguration der Schnecke und die damit resultierenden Verweilzeiten relevant.

Für die kontinuierliche Mischung wurden neben dem Doppelschneckenextruder auch Dosierer für feste und flüssige Medien beschafft. Hierzu wurden zunächst geeignete Dosierer recherchiert und mit den Herstellern diskutiert. Für den Feststoff muss die Brückenbildung des Pulvers verhindert werden. Dieses Phänomen führt dazu, dass kein Pulver mehr gefördert werden kann. Hierzu wurden Test mit verschiedenen Pulvermischungen von Aktivmaterial (NCM622, Graphit) mit Leitadditiv (Leitruß) durchgeführt. Hier zeigte sich, dass ein Dosierer mit Doppelschnecke geeignete für die Dosierung ist, ein Agitator in der Vorlage des Dosierers verhindert eine Brückenbildung. Um die gleichmäßige Dosierung weiter zu sichern, ist die Dosierung wagengesteuert. Diese gravimetrische Dosierung ermöglicht es, auch bei unregelmäßigem Rieserverhalten den Soll- und Ist-Wert über den Masseverlust automatisch zu korrigieren. Im Falle der Flüssigdosierung war die hohe Viskosität ($53 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ @ 1 1/s) der 13 Ma.-%igen PVDF-Lösung und die Stabilität gegenüber NMP

Flüssigdosierung hinzugefügt wurde. Das feste Granulat wurde über die Feststoffdosierung am Schneckenanfang (Position 4) dosiert, das SBR wurde auf Position 3 dosiert. Hiermit konnten schon homogene Massen im Extruder hergestellt werden, die auch direkt auf den Ableiter beschichtet werden konnten (Vgl. UAP4.2 Abbildung 26a). Diese Versuche wurden mit einem langkettigem CMC (CRT30k) wiederholt, wobei das CMC als Feststoff und nicht als Lösung hinzugefügt wurde, dies ermöglicht höhere Feststoffgehalte zu erreichen, da es nicht durch die vorige Lösung limitiert wird. Weiterhin wurde die SBR-Dosierung auf Position 2 verschoben, um die Scherung auf das SBR zu reduzieren. Auch mit diesem Aufbau konnte wieder eine homogene Masse hergestellt werden, diese wurde wieder direkt mit einer Schlitzdüse beschichtet (Abbildung 26b). Diese Versuche zeigen, dass die Scherkräfte im Extruder ausreichen, um auch den ungelösten Binder ausreichend zu lösen. Die Mischung bedingt allerdings noch einen Wassergehalt in den Feststoffdosierung, eine weitere Dosierung würde es ermöglichen, den Feststoffgehalt über eine Wasserdosierung zu steuern, und anschließend das SBR mit geringer Scherung hinzuzufügen.

Für Kathoden zeigten die ersten Versuche, dass die Förderung der PVDF-Lösung nicht alleinig durch die Pumpe erfolgen kann. Es muss ein zusätzlicher Druckbehälter genutzt werden, um die Lösung besser zur Pumpe zu fördern. Hier wird aktuell an einer Lösung gearbeitet, um die gleichmäßige Förderung zu ermöglichen. Alternativ sollen Versuche zeigen, ob das PVDF auch als Feststoffdosiert werden kann und nur NMP als Lösungsmittel dosiert wird. Die ersten Versuche mit festem PVDF zeigten keine homogene Mischung. Hier kann entweder durch höhere Scherung im Prozess oder PVDF von alternativen Herstellern eine Verbesserung erzielt werden.

Die Konzepte für eine kontinuierliche Vermischung wurden eingehender untersucht. Bei den ersten Versuchen mit Kathoden wurde das feste PVDF-Pulver direkt dem Pulvergemisch aus Aktivmaterial und Leitruß zugegeben. Die Verweilzeit war nicht ausreichend, um das Bindemittel homogen zu verteilen. Das neue Konzept sieht die Zugabe eines gelösten Bindemittels vor. Danach erfolgt die Vermischung mit den restlichen Feststoffkomponenten (Aktivmaterial und Leitfähigkeitsadditiv). Die am IKTS verwendete Schneckenkonfiguration ist in Abbildung 21 dargestellt. Diese Konfiguration ermöglicht eine gute Durchmischung und Dispergierung nach der Zuführung.

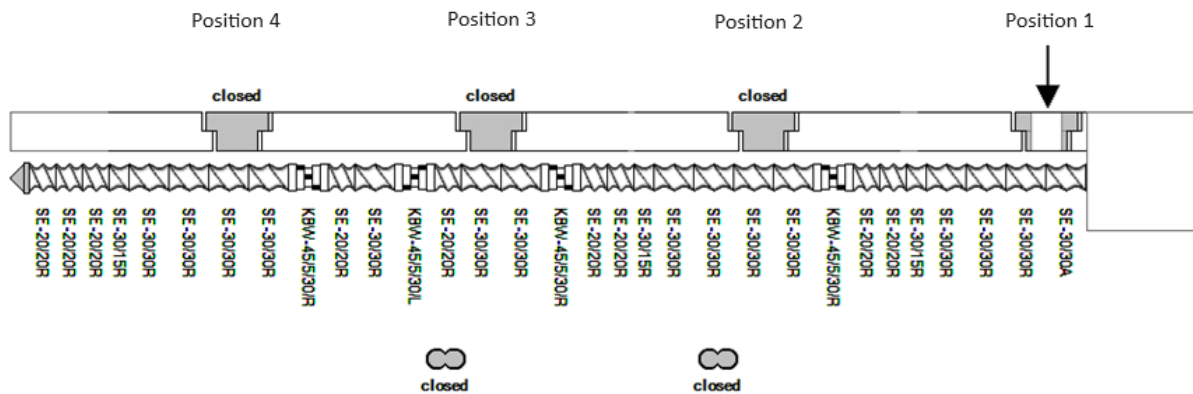


Abbildung 21: Mögliche Schneckenkonfiguration zur kontinuierlichen Mischung von Kathoden. Pfeile stellen eine Feststoffdosierung dar, Das „Sidefeeding“ beinhaltet die Flüssigdosierung.

Wir haben versucht, das Verfahren zu optimieren, um die Qualität der Elektroden im kontinuierlichen Mischprozess zu verbessern. Der Prozess kann durch die Zugabe von Lösungsmitteln wesentlich flexibler gestaltet werden. In diesem Zeitraum wurde eine Pumpe angeschafft. Diese ermöglicht den flexiblen Einsatz von verschiedenen Lösungsmitteln und ist daher eine gute Ergänzung. Um die Flüssigkeitszufuhr anzuschließen, war es notwendig, den Anschluss an die Extrusionslinie anzupassen. Aufgrund von Serviceverzögerungen beim Anschluss der Dosiereinheit und der Univex-Anpassung konnten wir nicht den gesamten Prozess mit Flüssigdosierern fahren. Eine kontinuierliche Beschickung des verarbeiteten Granulats mit einem Feststoffdosiersystem war jedoch möglich, wie in Abbildung 22 zu sehen ist.

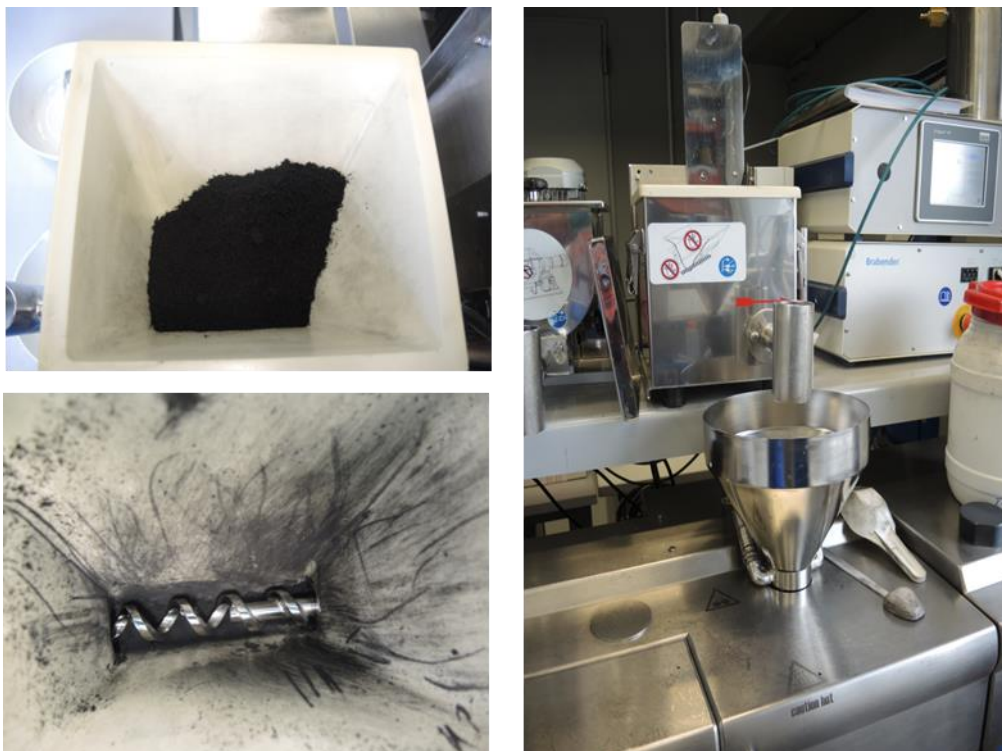


Abbildung 22. Kontinuierliche Zuführung des verarbeiteten Granulats mit einem Feststoffdosiersystem.

UAP4.2: Verfahrensentwicklung zur ein- und beidseitigen Folienbeschichtung

In diesem UAP sollen die gemischten Pasten direkt auf den Ableiter beschichtet werden. Untersuchungsziele sind der Zusammenhang von Zusammensetzung und Beschichtungseigenschaften, die Einflüsse der Düsenparameter auf die Elektrode und die Beschichtung auf der Pilotanlage mit der Skalierung auf den R2R-Prozess.

a)



b)

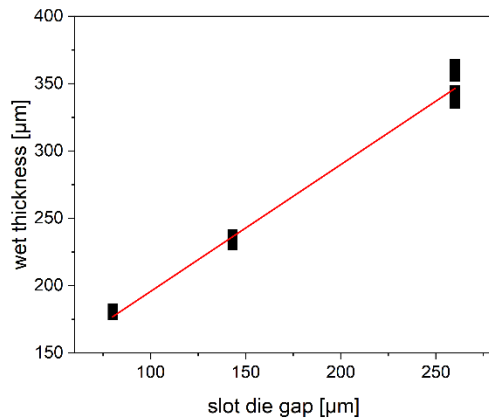


Abbildung 23: Beschichtung der Kathoden auf den Ableiter mit UniVex. (a) Schlitzdüse mit Schicht vor UniVex. (b) Folienführung in UniVex von Beschichtung zwischen Ableiter und Schutzfolie.

Die Versuche mit der Kathode erfolgten noch mit der „Standard“rezeptur von 89/8/3 (NCM622/Leitruß/PVDF) mit einem Feststoffgehalt von 84 Ma.%. Abbildung 23a zeigt die Düse während der Beschichtung. Nach Düsenaustritt die Elektrode wird von der UniVex aufgenommen, hier wird die Ableiterfolie von unten über eine Walze geführt und von oben die Schutzfolie zugeführt. Die Elektrode wird zwischen den beiden Folien in eine Walzenkaskade geführt und geglättet, dieser Glättungsschritt soll eine gleichmäßigere Elektrode sichern. Anschließend wird die Folie nach hinten geführt, hier muss die Schutzfolie wieder entfernt und die Elektrode getrocknet werden. In den Versuchen konnte mit einem Spalt von 300 μm eine Elektrode über die volle Breite beschichtet werden, die resultierende Beschichtungsgeschwindigkeit betrug etwa 0,4 m/min. Um den Zusammenhang zwischen Düsenpalt und Trockendicke aufzubauen, wurde der Düsenpalt variiert und die resultierenden Nassdicken im Sandwich zwischen Ableiter und Schutzfolie sowie die Dicke nach der Trocknung bestimmt. In Abbildung 24 sind die erhaltenen Mittelwerte graphisch dargestellt. Der Vergleich von Nassdicke und Düsenpalt zeigt, dass die Nassdicke immer über dem Düsenpalt liegt. Dies ist Folge der Elastizität der Kathodenmasse, im Düsenpalt wird die Masse komprimiert und dehnt sich nach Austritt aus. Die Versuche zeigen eine lineare Abhängigkeit, wodurch mit einem Offset die Schichtdicke und somit die Beladung gezielt eingestellt werden kann. Allerdings scheinen die Nassdicken mit steigendem

Düsenpalt stärker zu schwanken. In zukünftigen Versuchen soll untersucht werden, ob diese Schwankungen durch angepasste Massen oder nur durch die Glättung in der UniVex reduziert werden können. Für das Verhältnis von Nassdicke zur Trockendicke zeigt sich auch ein linearer Zusammenhang. Die Nassdicken entsprechen etwa den Trockendicken, somit findet während der Trocknung keine Schichtschumpfung statt, wie es von konventionellen Verfahren (z.B. Rakelbeschichtung) bekannt ist.

a)



b)

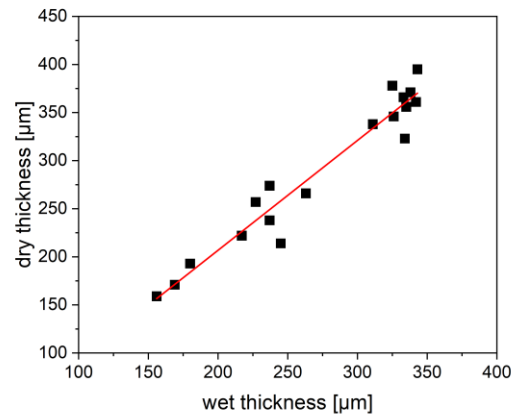


Abbildung 24: (a) Die Nassdicke (wet thickness) der Kathode über die Spalteinstellung (slot die gap) der Düse aufgetragen. (b) Die resultierende Dicke nach der Trocknung (dry thickness) über die Nassdicke aufgetragen.

Im Allgemeinen zeigten die Versuche zudem, dass die genutzte UniVex unerwartete Einflüsse auf die Experimente nimmt. Abbildung 25a zeigt eine Aufprägung der Rillenwalze (Abbildung 25b) die unregelmäßig zu kleinen Löchern im Ableiter führt. Abbildung 25c zeigt die Aufhängung der Folie, rechts ist ein Drehwiderstand, um die Bahnspannung zu sichern, links ist eine Klemmfeder, um die Folie einzuspannen. Diese Aufhängung erlaubt keine Justage der Folie parallel zur Beschichtungsrichtung. Sollte die Folie nicht mittig auf dem Kern sitzen, z.B. durch die manuelle Positionierung für die zweite Schicht, kann nicht sichergestellt werden, dass die Folie richtig geführt wird, was zu Falten oder Rissen in der Beschichtung führen kann. Zuletzt bietet die UniVex eine Möglichkeit den Spalt einzustellen (Abbildung 25d), allerdings gibt es keine genaue Kontrolle dieses Spaltes. Eine schiefe eingestellte Walze führt neben eine ungenauen Folienführung auch zur ungleichmäßigen Schichtdicke über die Folienbreite.

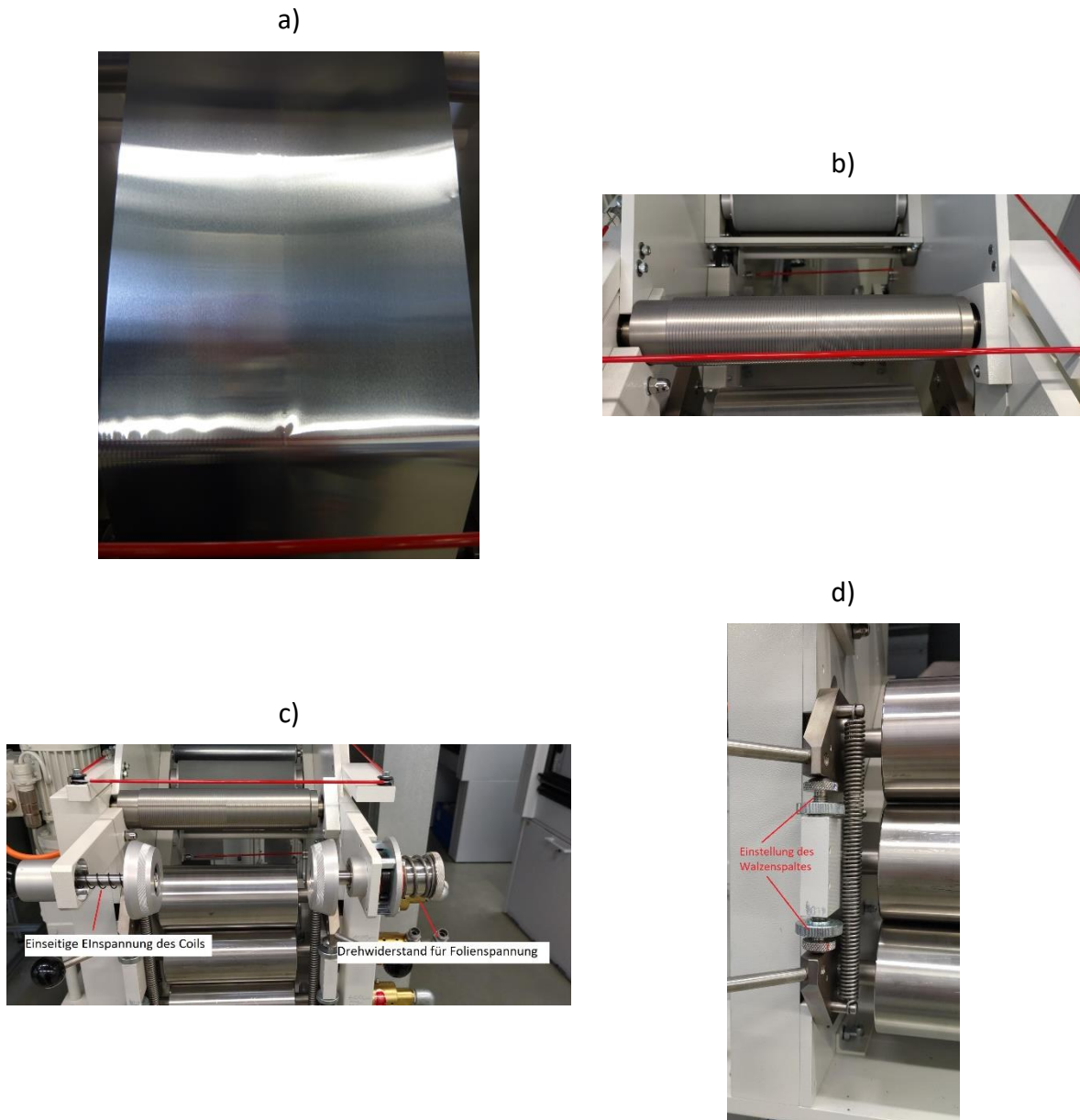


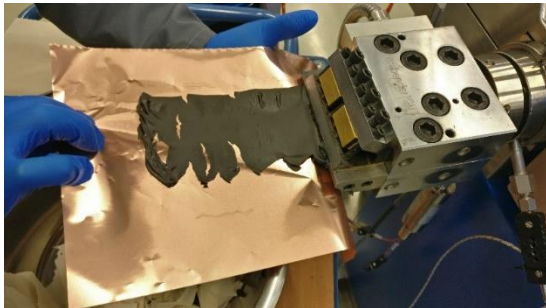
Abbildung 25: a) Rillenwalze der Abzugseinheit (UniVex) mit Aufprägung auf die Ableiterfolie. (b) Rillenwalze der UniVex. (c) Folienhalterung. (d) Abstandseinstellung für Walzenspalt

Gemeinsam mit dem Anlagenhersteller Brabender wurden bereits mögliche Anpassungen an der UniVex, basierend auf den obigen Erfahrungen, erarbeitet und die Anlage soll überarbeitet werden. Die Überarbeitungen enthalten ein Ersetzen der Rillenwalze durch eine glatte Walze, Ermöglichung der Justage der Coilaufhängung quer zur Bahnrichtung und Abstandssensorik für die genaue Bestimmung des Walzenabstandes.

Neben den Versuchen zur Kathode wurden auch Zusammensetzungen der Anode beschichtet. Zunächst wurde eine Zusammensetzung basierend auf AwCB_MK6 genutzt (95/1/1,33/2,67 Ma.% AM/LR/CMC/SBR) mit einem Feststoffgehalt von 65 Ma.%. Die Masse konnte extrudiert werden, allerdings konnte noch keine zusammenhängende Elektrode auf dem Ableiter abgelegt werden (Abbildung 26a).

Um die Flexibilität der Schichten zu verbessern, wurde der CMC-Binder von kurzen Ketten (CRT100) zu einem langkettigen CMC gewechselt (CRT30k). Hierdurch konnte die Flexibilität der Schichten verbessert werden und der Zusammenhang der Schichten konnte verbessert werden (Abbildung 26b).

a)



b)



Abbildung 26: (a) Beschichtung mit kurzkettem CMC und abreiende Beschichtung. (b) Extrusion mit langkettigem CMC mit zusammenhängender Beschichtung.

Zur Beschichtung der Elektroden wurde der Brabender Doppelschneckenextruder DSE 20/40 verwendet. Standardmäßig wurde eine Breitschlitzdüse mit einer Kleiderbugelgeometrie mit einer Breite von 100 mm und variablem Spalt genutzt. Für diese Versuche wurden vorgemischte Granulate genutzt, um eine Entkopplung von Mischprozess und Beschichtungsprozess zu erreichen und somit die Komplexität zu reduzieren.

Für Kathoden wurde in diesem UAP die Zusammensetzung des MEET mit Leitgraphit am Extruder umgesetzt (vgl. KnNCM_Mk40).



Abbildung 27: Extrusionsversuche mit Kathodenmaterial. Oben links: Einfahren des Extruders mit Doppelstrangduse. Oben rechts: Direktbeschichtung mittels Breitschlitzdüse auf Aluminium Ableiter. Unten: Kalandrierte Kathode

Vor der Beschichtung wurde die Masse über eine Doppelstrangdüse extrudiert, um den Extruder mit Material zu füllen, bis ein stabiler Prozess entsteht und um ein Verstopfen der Breitschlitzdüse durch nicht plastifizierte Granulate zu vermeiden.

Nach dem Wechsel auf die Breitschlitzdüse fand die Extrusion der Elektroden mit einem Spalt von 300 µm statt. Zur Verbesserung des Schichtbildes wurde die Düse auf eine Temperatur von 40°C erhitzt. Nach der Trocknung wurden Elektroden mit einer Trockendicke von ca. 360 µm und einem Flächengewicht von ca. 90 mg/cm² erhalten. Diese Elektroden wurden auf eine Porosität von etwa 35% kalandriert und zum Zellbau verwendet (siehe UAP5.1).

Die Entwicklung der Anodenbeschichtung dauerte länger als ursprünglich angenommen, so dass der Meilenstein für den Abschluss um ein halbes Jahr verschoben wurde (31.12.2022). Die Entwicklung der Anode wird im folgenden Abschnitt ausführlicher beschrieben.

Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem CMC-SBR-Bindersystem. In ersten Tests schien ein hohes Molekulargewicht die Beschichtung zu verbessern, aber die Tests zeigten, dass die Verbindung nach dem Düsenaustritt weiterhin zu leicht abbrach (siehe Abbildung 28). Die getrockneten Elektroden waren sehr steif und neigten dazu, schnell zu brechen.

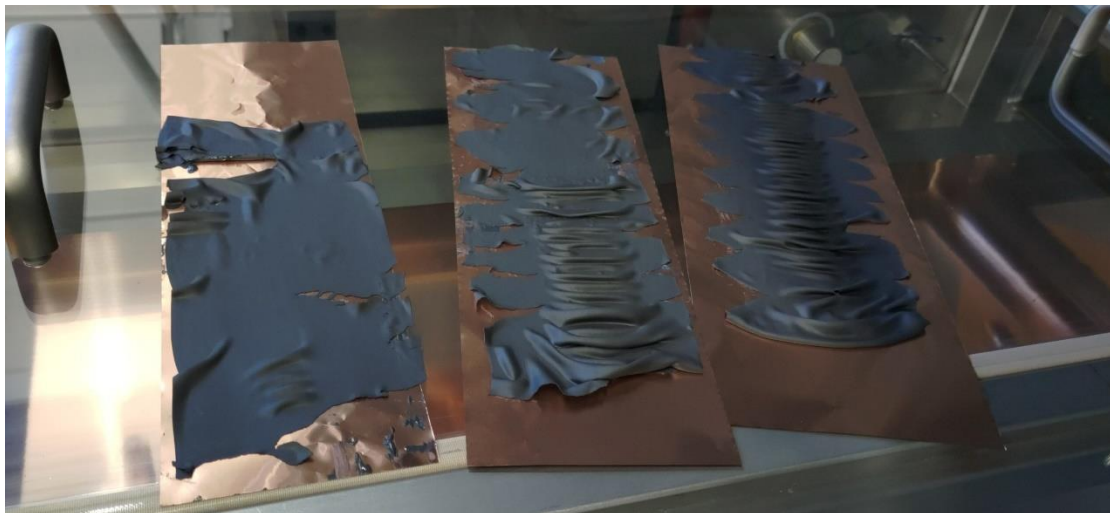


Abbildung 28: Beschichtete Elektroden mit CMC-Binder mit höherem Molekulargewicht. Die Schichten rissen leicht auseinander und neigten zu stark unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten über die Spaltbreite.

Die Nutzung des für kommerzielle Anoden etablierten Materialsystems CMC⁴+SBR⁵ hat, wie oben beschrieben, nicht zu extrudierbaren Massen geführt. Dementsprechend wurden alternative Bindersysteme ausgewählt und eingesetzt. Als erstes wurde PAA⁶ als Binder untersucht.

⁴ Carboxymethylcellulose

⁵ Styrol-Butadien-Rubber

⁶ Polyacrylsäure

Tabelle 9: Übersicht der Zusammensetzungen für Anodenversuche im Extruder.

Probe	Aktivmaterial (Graphit, Hitachi SMG- A5) [Ma.%]	Leitruß (Super C45 Imerys) [Ma.%]	Binder [Ma.%]	Variabel [Ma.%]	Feststoffgehalt [Ma.%]
AwCB_DS_03	95	1	1,33 (CMC Walocel 30000)	2,67 (SBR Zeon BM-451B)	66,25
AwCB_DS_06	95	1	4 (PAA Sigma Aldrich)	-	65
AwCB_DS_08	95	1	4 (PAA Sigma Aldrich)	-	60
AwCB_DS_09	95	1	4 (LiPAA ⁷)	-	60
AwCB_DS_10	95	1	6 (LiPAA)	-	60
AwCB_DS_11	95	1	8 (LiPAA)	-	60
AwCB_DS_13	95	1	4,5 (LiPAA)	1,5 (Gummi Arabicum)	60

Hierzu wurden Granulate mit zwei unterschiedlichen Feststoffgehalten hergestellt (vgl. AwCB_DS_06 + _08). Diese Mischungen wurden über den Doppelschneckenextruder plastifiziert und direkt beschichtet. Die ersten Versuche zeigten, dass die Haftung am Ableiter zu gering sind, deshalb wurden für eine höhere Haftung Kupferfolien mit einer Primerschicht⁸ verwendet. Für die Zusammensetzung AwCB_DS_06 mit einem Feststoffgehalt von 65 Ma.% zeigte sich, dass die Viskosität zu hoch war, was sich darin äußerte, dass die Masse praktisch nicht aus der Düse austrat. Die Probe AwCB_DS_08 mit einem Feststoffgehalt von 60 Ma.% zeigte ein deutlich besseres Schichtbild, sodass Elektroden extrudiert werden konnten. Allerdings zeigten die Schichten deutliche Risse an den Rändern (vgl. Abbildung 29). Dies ist auf einen

⁷ Polyacrylsäure in LiOH-Lösung gelöst. Verhältnis PAA:LiOH 7,5:1)

⁸ Dünne (< 5 µm) Schicht aus Leitruß und Binder.

ungleichmäßigen Volumenstrom in der Düse zurückzuführen. Der Strom in der Mitte ist höher als an den Rändern, wodurch in der Mitte eine glatte Schicht erreicht wird während der geringe Massenfluss an den Rändern zu Rissen führt. Um den Einfluss der inneren Düsengeometrie zu überprüfen, wurde neben der üblich genutzten „Kleiderbügel“-Geometrie eine Düse mit „Fischschwanz“-Geometrie verwendet. Der Wechsel der Düsengeometrie zeigte keine Verbesserung des Schichtbildes.



Abbildung 29: Links: Beschichtung von PAA-basierten Anoden (AwCB_DS_08) über Schlitzdüse. Rechts: Schichtbild nach Schlitzdüse durch inhomogene Volumenströme in der Düse.

Da die Düsengeometrie keinen Einfluss auf das Schichtbild hatte, musste die Rheologie der Masse angepasst werden. Hierzu wurde das Bindersystem erneut verändert, indem das PAA in einer LiOH-Lösung gelöst wurde. Das erhaltene LiPAA zeigte eine gelartige Konsistenz, was auf einen erfolgreichen Wechsel von Wasserstoffbrückenbindungen der Säuregruppen zu ionischen Bindungen zwischen Li-Ionen und den Säuregruppen hinweist.

Mit diesem Binder (vgl. AwCB_DS_09) zeigte sich ein ähnliches Bild, wie mit reinem PAA. Allerdings verbesserte sich das Schichtbild mit steigender Drehzahl. Ab Drehzahlen von 100 U/min wurden die Risse merklich kleiner (vgl. Abbildung 30).



Abbildung 30: Links: Beschichtung von LiPAA-basierten Anoden (AwCB_DS_09) über Schlitzdüse bei niedrigen Drehzahlen. Rechts: Schichtbild nach Schlitzdüse bei hohen Drehzahlen.

Die Erhöhung der Drehzahl hat zwei wesentliche Effekte. Die Plastifizierung der Granulate wird verbessert und gleichzeitig die Viskosität durch das scherverdünnende Verhalten verringert.

Um das Schichtbild weiter zu verbessern wurde der Bindergehalt von 4 Ma.% auf 6 Ma.% erhöht (AwCB_DS_10). Hier zeigte sich das gleiche Verhalten zum vorigen

Versuch mit 4 Ma.% Bindergehalt: mit steigender Drehzahl wurde das Schichtbild besser. Durch den erhöhten Bindergehalt konnten die Risse an den Seiten weiter reduziert werden (vgl. Abbildung 31).

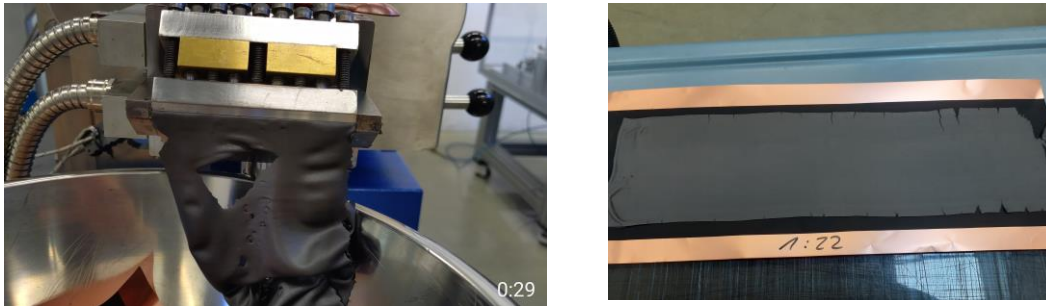


Abbildung 31: Links: Beschichtung von LiPAA-Basierten Anoden(AwCB_DS_10) über Schlitzdüse bei zu niedrigen Drehzahlen. Rechts: Schichtbild nach Schlitzdüse bei hohen Drehzahlen.

Folglich wurde der Bindergehalt auf 8 Ma.% erhöht, um den Zusammenhang des Schichtbildes und dem Bindergehalt zu bestätigen (vgl. AwCB_DS_11). Mit dem erhöhten Bindergehalt konnten die Risse an den Rändern gänzlich vermieden werden wie in Abbildung 32 zu sehen ist. Allerdings zeigten sich weiterhin die unterschiedlichen Volumenströme in der Düse. In diesem Versuch allerdings in der Form, dass es zur Faltenbildung am Rand kam (vgl. Abbildung 32). Die konnte gelöst werden, indem durch eine leicht erhöhte Abzugsgeschwindigkeit eine Spannung in der Beschichtung erzeugt wurde, welche die Faltenbildung verhinderte. Dieses Vorgehen war mit geringeren Bindergehalten (4 – 6 m%) nicht möglich, vermutlich ist mit dem hohen Bindergehalt (8 m%) eine ausreichende Flexibilität oder Elastizität der Masse erreicht, dass es nicht zur Rissbildung kommt. Die Proben mit 8 m% Binder (AwCB_DS_11) wurden kalandriert und in UAP5.1 weiter charakterisiert.

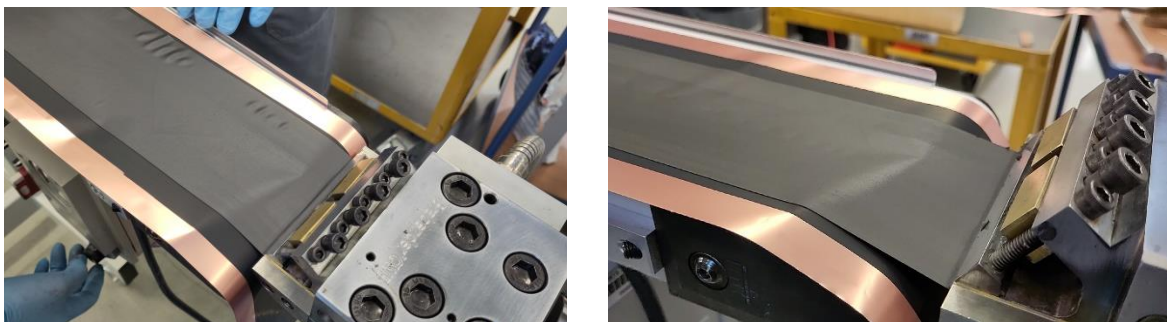


Abbildung 32: Links: Beschichtung von LiPAA-Basierten Anoden(AwCB_DS_11) über Schlitzdüse bei geringeren Bahngeschwindigkeiten. Rechts: Schichtbild nach Schlitzdüse bei leichtem Zug durch die Abzugsvorrichtung.

Da prinzipiell ein niedriger Bindergehalt wünschenswert ist, um die Porenstruktur so wenig wie möglich durch Binder zu beeinflussen und den Anteil des Aktivmaterials zu maximieren, wurde Gummi Arabicum (GA) als Additiv für eine elastischere Elektrode und zur Rissvermeidung untersucht. Hierzu wurde die Rezeptur mit einem Bindergehalt von insgesamt 6 Ma.% verwendet und 1,5 m% davon durch GA ersetzt (vgl. AwCB_DS_13). Diese Versuche zeigten keine Verbesserung der Schichtbildung im Vergleich zu Rezeptur mit 6 m% Binder ohne GA, sondern es zeigten sich wieder

der ungleichmäßige Volumenstrom und die Rissbildung in der Elektrode. Zudem wurde die Viskosität durch das GA gesteigert, was die Verarbeitung erschwerte.

Die Entwicklung von Beschichtungsanoden im Extrusionsverfahren wurde näher untersucht, wobei unterschiedliche Molekulargewichte der Bindemittel und Feststoffgehalte berücksichtigt wurden. Oben wurde das Bindemittelsystem aus CMC-SBR und LiPAA beschrieben. Es wurde festgestellt, dass das LiPAA-Bindemittelsystem mit einem Gehalt von 8 % die Beschichtung verbessert und eine bessere Fließfähigkeit im Prozess aufweist. Daher werden wir mehrere Versuche mit Texturecel-SBR und PAA mit unterschiedlichen Molekulargewichten durchführen, um den Bindemittelgehalt zu verringern und die Qualität der Elektroden zu verbessern (siehe Tabelle 10).

Zu Beginn haben wir das Bindemittel Texturecel Carboxymethylcellulose mit einem Molekulargewicht von 20000 in verschiedenen Verhältnissen mit SBR getestet, AwCB_DS_15 bis AwCB_DS_19, wie in Tabelle 10 dargestellt. Im Vergleich zum CMC+SBR-Bindemittelsystem, über das im letzten Berichtszeitraum berichtet wurde, wurde festgestellt, dass die Beschichtung mit Schlitzdüsen möglich war (siehe Abbildung 33), leider waren die getrockneten Elektroden sehr steif und neigten zum schnellen Bruch.



Abbildung 33. Extrudierte Elektroden unter Verwendung des Bindemittelsystems Texturecel - SBR.

Tabelle 10: Übersicht der Zusammensetzungen für Anodenversuche im Extruder.

Probe	Aktivmaterial (Graphit, Hitachi SMG- A5) [Ma. %]	Leitruß (Super C45 Imerys) [Ma. %]	Binder [Ma. %]	Variabel [Ma. %]	Feststoffgehalt [Ma. %]
AwCB_DS_15	92	1	5 Texturecel 20000 MW	2 SBR (Zeon BM-451B)	65
AwCB_DS_16	93.5	1	3.5 Texturecel 20000 MW	2 SBR (Zeon BM-451B)	65
AwCB_DS_17	93	1	3 Texturecel 20000 MW	3 SBR (Zeon BM-451B)	65
AwCB_DS_18	93	1	3 Texturecel 20000 MW	3 SBR (Zeon BM-451B)	63

AwCB_DS_19	93	1	2 Texturecel 20000 MW	4 SBR (Zeon BM-451B)	65
AwCB_DS_20	95	1	4 PAA 1 mil MW	-	65
AwCB_DS_21	93	1	6 PAA 450k MW	-	65
AwCB_DS_22	93	1	6 PAA 450k MW	-	63
AwCB_DS_23	91	1	8 LiPAA		65
AwCB_DS_24	91	1	8 LiPAA		62
AwCB_DS_25	94	1	5 PAA 450k MW	-	70
AwCB_DS_27	93	1	6 PAA 450k MW	-	60
AwCB_DS_28	92.5	1	6.5 PAA 450k MW	-	61
AwCB_DS_29	92	1	7 PAA 450k MW	-	61
AwCB_DS_31	92	1	7 PAA 250k MW	-	63
AwCB_DS_32	91	1	8 LiPAA 250k MW	-	63

Die nächsten Versuche wurden mit dem alternativen Bindemittelsystem PAA mit verschiedenen Molekulargewichten (250k, 450k, 1 mil und 4 mil) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zunächst die PAA 1 mil AwCB_DS_20 und 450k AwCB_DS_21 in einer Mischung mit 4 % bzw. 6 % aktivem Material und Leitmitteln getestet. In beiden Versuchen betrug der Feststoffgehalt 65 %. Die Beschichtung in den Stromabnehmer ging nicht über die gesamte Breite der Schlitzdüse, und die Paste erzeugte ungleichmäßige Beschichtungen mit vielen Rissen. Es wurden verschiedene Schneckendrehzahlen getestet, ohne dass sich das Beschichtungsbild wesentlich verbesserte (siehe Abbildung 34). Des Weiteren wurden mehrere Tests durchgeführt, bei denen der Feststoffgehalt von 65 % auf 60 % gesenkt und der Bindemittelgehalt mit PAA 450k erhöht wurde (AwCB_DS_22, AwCB_DS_27 und AwCB_DS_28). Die erzielten Ergebnisse zeigten keine Verbesserung der Beschichtung. Die nächsten Versuche wurden mit PAA 250k mit geringerem Molekulargewicht durchgeführt. Beim ersten Versuch mit PAA 250k mit einem Feststoffgehalt der Mischung von 63 % war der Ausstoß aus der Schlitzdüse nicht gleichmäßig und die Haftung am Stromabnehmer war nicht gut, weshalb wir beim nächsten Versuch PAA 250k mit LiOH-Zusätzen gearbeitet haben. Der Versuch mit PAA 4 mil Molekulargewicht schlug fehl, da es nicht möglich war, die Mischung zu extrudieren, da der Druck in der Extrusion auf bis zu 200 bar anstieg.



Abbildung 34. Extrudierte Elektroden mit 1 mil PAA links und 450k PAA rechts.

Die Probe AwCB_DS_32 mit einem Feststoffgehalt von 63 Masseprozent zeigte im Vergleich zu den anderen Versuchen eine deutlich bessere Ergebnisschicht. Aufgrund des zeitlichen Ablaufs des Projekts war es uns jedoch nicht möglich, eine doppelseitige Beschichtung durchzuführen. Nichtsdestotrotz konnten wir die Formulierung optimieren, die gute Ergebnisse für eine doppelseitige Beschichtung zeigt (Abbildung 35).



Abbildung 35. Der Extrusionsprozess in der Beschichtungsanlage mit der Formulierung AwCB_DS_32.

UAP4.3: Optimierung Elektrodenqualität

Nachdem erste Anoden und Kathoden erfolgreich extrudiert wurden, wurden diese elektrochemisch charakterisiert und zu Pouch-Zellen verarbeitet. Die Ergebnisse sind unter 5.1 ausführlich dargestellt. Durch verschiedene, Maßnahmen, die weiter oben ausführlich dargestellt wurden, konnte die Qualität der Elektroden deutlich verbessert werden und Elektroden mit unterschiedlichen Flächenkapazitäten im Bereich von von 5 bis 12 mAh/cm² hergestellt werden. Auch mit diesen Elektroden wurden zahlreiche Pouch-Zellen gebaut und die Ergebnisse sind in AP 5.1 dargestellt.

UAP4.4: Integration Trocknungsprozess

In diesem UAP wurde die Trockenstrecke konzeptioniert und aufgebaut. Für den Trocknungskanal wurde eine Kombination aus Heizplatten und beheiztem Luftstrom gewählt. Hier wurde auf die jahrelange Erfahrung in der Slurryverarbeitung des IKTS zurückgegriffen. Eine Herausforderung war es, die Abzugsanlage (Brabender UniVex, Abbildung 36a) mit der Folienführung der Trockenstrecke zu kombinieren. Hierzu wurde ein Decoder an die UniVex montiert und als Signalgeber für die Trockenstrecke genutzt. Zusätzlich nutzt die Aufwicklung eine Rutschkupplung, um eine hohe Spannung in der Bahnrichtung zu vermeiden. Eine weitere Herausforderung war die Dekachierung der Schutzfolie nach der Glättung. Hierzu wurde eine Platte mit Montagelöchern (Abbildung 36b) vor dem Trocknungskanal montiert. Hier wurde zunächst eine Walze angebracht, um die Schutzfolien von der Beschichtung zu lösen. Zukünftige Versuche sollen zeigen, ob diese Vorrichtung ausreicht oder angepasst werden muss. Zuletzt folgt die Aufwicklung mit Bahnkantensteuerung zur genauen Aufwicklung. Hier wurden flache Winkel bzw. Walzen mit höherem Durchmesser gewählt, um die sinkende Flexibilität mit steigender Flächenkapazität von hochkapazitiven Elektroden zu berücksichtigen. Eine mögliche Erweiterung der Anlage ist eine Führungsschiene am Boden zur reproduzierbaren Positionierung der UniVex.

a)



b)



c)



d)

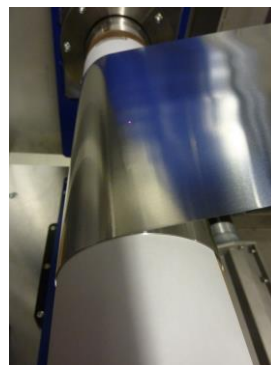


Abbildung 36: In OptiEx neu aufgebaute Trockenstrecke mit Anbindung zu UniVex (a). (b) zeigt den Übergang von UniVex zur Trockenanlage mit Dekachierhilfe, hier eine Rolle. Die Rolle kann bei Bedarf durch Montagemöglichkeiten ersetzt oder erweitert werden. Nach der Trockenstrecke (nicht gezeigt) folgt die Umlenkung mit Kantensensor (c) und der Aufwicklung mit Bahnführung (d).

Um den Einfluss der Trocknungsrate auf die Ratenfähigkeit extrudierter Elektroden zu untersuchen wurden Kathoden mit zwei verschiedenen Trockenprofilen getrocknet, um ein mögliches Limit der Trockentemperatur zu erarbeiten. Hierzu wurden identische Elektroden von KnNCM_Mk40 bei zwei verschiedenen Temperaturen für 30 min getrocknet. Die niedrige Intensität als Referenz betrug 60 °C Plattentemperatur und 70 °C Lufttemperatur, die hohe 110 °C Plattentemperatur und 120 °C Lufttemperatur. Aus diesen Elektroden wurden Halbzellen aufgebaut und vermessen. Hierbei zeigte sich, dass die Trockentemperatur keinen Einfluss auf die Ratenfähigkeit hat (vgl. Abbildung 37, vollständiger Ratentest in Abbildung 46). Somit können die Elektroden mit geringem Lösungsmittelgehalt bei hohen Temperaturen schnell getrocknet werden, was eine deutlich höhere Trockenrate im Vergleich zu konventionellen Elektroden erlaubt.

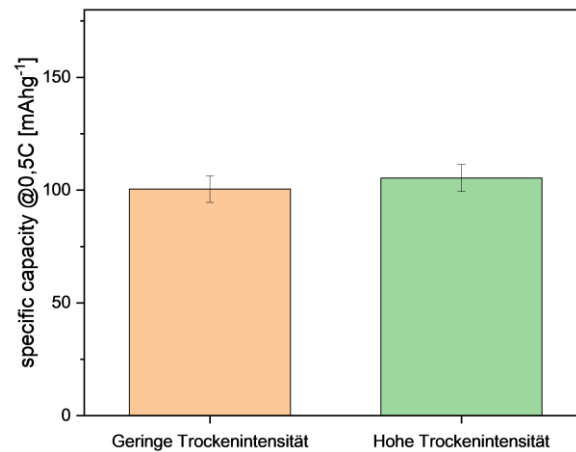


Abbildung 37: Spezifische Kapazität von Halbzellen bei 0,5 C mit KnNCM_Mk40 basierten Elektroden mit 70 mg/cm², getrocknet wurde bei unterschiedlichen Temperaturen. Niedrige Intensität: 60 °C Plattentemperatur und 70 °C Lufttemperatur; hohe Intensität: 110 °C Plattentemperatur und 120 °C Lufttemperatur

Elektroden können derzeit kontinuierlich beschichtet werden. Der Trocknungsprozess wurde integriert. Die Elektroden wurden erfolgreich aus der Schlitzdüse auf den Stromabnehmer produziert und nach einem Rollschritt mit dem Univex-System in den Trockenkanal überführt, wie in Abbildung 38 zu sehen ist.



Abbildung 38. Der Extrusionsprozess in der Beschichtungsanlage mit der Rezeptur AwCB_DS_32, Rolle-zu-Rolle-Verfahren mit Univex links, und integrierte Trockenkanäle rechts.

UAP4.5: Prozessskalierung

Der Aufbau der Pilotanlage wurde in den oben genannten Kapiteln ausführlich beschrieben. Die Pilotanlage bestehend aus Doppelschneckenextruder, Schlitzdüse, Glättwerk und Trocknung wurde bereits erfolgreich im Technikum in Freiberg in Betrieb genommen. Die ersten Versuche zeigten, dass die Prozesshilfsfolie ein wichtiger Faktor zur Verarbeitung ist, die zum Schutz der Walzen im Glättwerk dient. Dabei ist es unabdingbar, dass diese sauber von der Elektrode getrennt wird. Abbildung 39 zeigt zunächst ein typisches Fehlerbild. Es ist zu erkennen, dass die Masse an der Folie haftet und einen Teil der Masse beim Trennvorgang mitnimmt. Um den Prozess zu verbessern, wurden verschiedene Prozesshilfsfolien getestet. Hierzu wurde eine Masse zwischen dem Ableiter und der Prozesshilfsfolie bei kleinem Spalt ausgewalzt. Die Versuche zeigten, dass silikonbasierte Folien die geringste Haftung zur Masse aufweisen und mit Optimierungen eine optimale Trennung nach dem Glättwerk erlauben sollten.

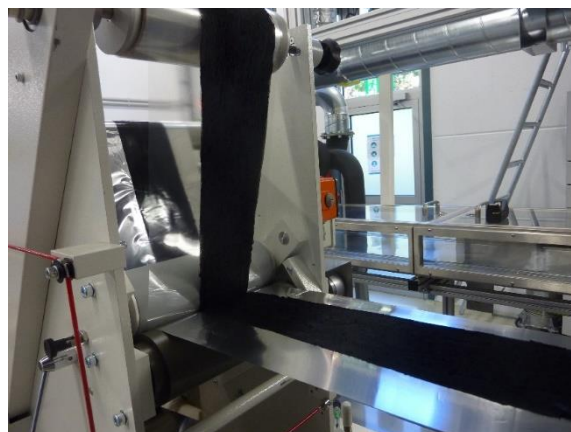




Abbildung 39: Prozesshilfsfolien zum Schutz der Walzen vor der nassen Elektrodenmasse. Oben: Starke Haftung an der Schutzfolie und Kohäsionsbruch in der Masse. Unten links, geringe Haftung an Silikonfolie. Unten rechts: Starke Haftung an PTFE-Folie

Um den Prozess der Anodenbeschichtung zu verbessern, wurden verschiedene Prozesshilfsfolien getestet. Dazu wurde eine Masse zwischen dem Ableiter und der Prozesshilfsfolie mit einem kleinen Spalt ausgerollt. Die Tests zeigten, dass silikonbasierte Folien im Vergleich zu reinem PAA (250K MW) Binder die geringste Haftung auf dem Verbundwerkstoff auf Basis von LiPAA (250k MW) aufweisen, siehe Abbildung 40. Bei den Tests in UAP 4.3 wurde eine Geschwindigkeit von 1 m/min bei guter Elektrodenqualität erreicht.



Abbildung 40. Prozesshilfsfolien zum Schutz der Walzen vor der nassen Elektrodenmasse. Links: Starke Haftung an der Schutzfolie und kohäsiver Bruch in der Masse. Rechts: geringe Haftung an der Silikonfolie (Video).

AP5.1 Elektrochemische Tests

Im Rahmen des Projekts wurde eine große Anzahl von Extrudierten Anoden und Kathoden hergestellt. Aufgrund fehlender elektrochemischer Eigenschaften sind nicht alle von ihnen in den Bericht aufgenommen worden. Der Grund dafür ist, dass es nicht zweckmäßig war, sie in elektrochemischen Zellen zu untersuchen, weil die Qualität der Beschichtung schlecht war und die Haftung am Kollektor oder der Zusammenhalt des aktiven Materials in der Elektrode, die Heterogenität der Beschichtung und die Entwicklung des Extruderprozesses zu schwach waren.

Die Elektroden wurden zunächst in Halbzellen gegen metallisches Li getestet. Dann wurden Knopfzellen hergestellt und getestet. Schließlich wurden eine Pouch-Zellen aufgebaut. Zyklentests über längere Zeiträume wurden mit diesen Pouch-Zellen durchgeführt.

Halbzellen

Die Halbzellen wurden nach einem etablierten Standardprozess hergestellt. Die Größe der Arbeitselektrode betrug 12 mm im Durchmesser. Die Zelle hat eine Anode aus metallischem Lithium mit dem Durchmesser 14 mm. Der Separator war von Whatman aus Borosilikatglas. Der Elektrolyt war LP572 mit 2 % VC-Vinylencarbonat als Additiv. Das Salz ist 1,0 M LiPF_6 in EC/EMC (3/7 w/w). Derselbe Elektrolyt wurde für die Knopfzelle als Vollzelle und die Pouch-Zellen verwendet.

Extrudierte Anoden

Die ersten beschichteten Elektrode aus UAP3.1 wurden zu Knopfzellen verbaut, und es wurden REM-Querschnitte angefertigt. Die Ergebnisse der elektrochemischen Tests und REM-Querschnitte sind in Abbildung 41 dargestellt.

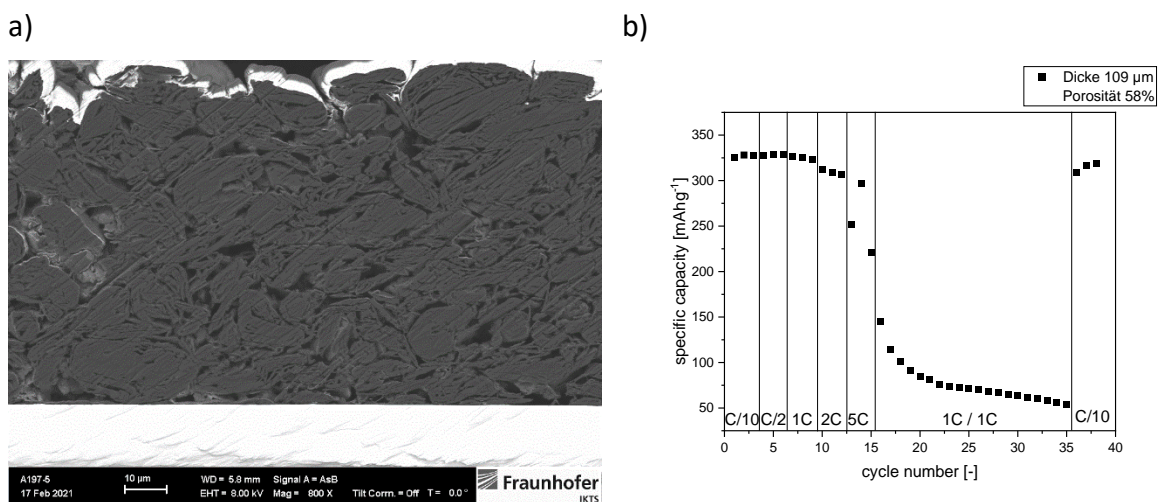


Abbildung 41: a) REM-Querschnitt einer ausgewalzten Anode aus dem Laborprozess. b) Entladekapazitäten der Halbzellmessung einer ausgewalzten Anode. (Graphit vs. Li; LP572; 0,02-1,2V; Dicke 109 μm ; Porosität 58%)

Der REM-Querschnitt zeigt eine homogene Elektrode aus Graphit und es sind keine offensichtliche Veränderung der Morphologie ersichtlich. Daraus wurde abgeleitet, dass die hohen Scherkräfte bei der hochviskosen Verarbeitung im Messkneten keinen

erkennbaren negativen Effekt auf die Partikelstrukturen des Graphits haben. Die elektrochemischen Messungen zeigen eine gute Ratenfähigkeit für die Graphitelektrode. Bei 1C/1C Zyklen ist ein starker Abfall der verfügbaren Kapazität zu verzeichnen, dies wird vermutlich durch die Li-Gegenelektrode verursacht und ist kein irreversibler Prozess der Kathode, da in den letzten C/10 Zyklen die volle Kapazität wieder erreicht wird. Aus früheren Messungen mit hochkapazitiven Elektroden ist jedoch bekannt, dass dieser Effekt nicht in Vollzellen auftritt.

Diese Elektrode hat eine hohe Porosität und eine relativ geringe Flächengewicht. Die folgenden Elektroden wurden kalandriert, um eine Porosität von 30% zu erreichen.

Nachfolgend finden Sie eine Übersichtstabelle für alle Anoden.

Tabelle 11 Extrudierte Anoden

Anode						
		Komposition	Flächengewicht	Flächenkapazität	Schichtdicke	Porosität
		SMG-A5/LR/LiPAA	[mg/cm ²]	[mAh/cm ²]	[µm]	[%]
A*	A212	93/1/6	~ 35	~ 12	~ 240	~ 26
A0	A216	91/1/8	von 32 bis 50	von 10 bis 16	~ 270	~ 35
A1	A252	91/1/8	von 20 bis 50	von 8 bis 16	von 170 bis 300	von 23 bis 35
A2	A268	91/1/8	von 15 bis 25	von 5 bis 8	von 100 bis 200	von 28 bis 36

Die Elektroden in der Tabelle 11 sind in chronologischer Reihenfolge aufgeführt. (A*) wurde am Anfang und (A2) am Ende des Projekts hergestellt. Die Qualität der Elektroden hat sich im Laufe des Projekts verbessert, da die Zahl der elektrochemischen Studien zum Elektrodentyp.

Die Porosität der ersten Elektroden (A*) betrug 26 % und in einigen Fällen 7 %. Die Qualität der Elektroden war ungenügend, und der Auftrag war nicht gleichmäßig. Der Anteil des Bindemittels in der Elektrodenzusammensetzung betrug 6 %, was keine gute Verbindung zwischen den Graphitpartikeln ermöglichte. Daher wurde der Bindemittelanteil im nächsten Versuch (A0) auf 8 % erhöht. Gleichzeitig betrug die Porosität der resultierenden Elektroden (A0) bereits 35 % bei fast gleicher Dicke und Massebelastung (35 mg/cm² und 12 mAh/cm²).

Die elektrochemischen Messungen zeigen eine Ratenfähigkeit für die erste Graphitelektrode. Bei ausreichend niedrigen Raten (C/10) erreichen die Zellen im besten Fall etwa 30 % der theoretischen Kapazität der Graphite. Bei 1C/1C Zyklen ist ein starker Abfall der verfügbaren Kapazität zu verzeichnen. Sie beträgt 20 mAh/g.

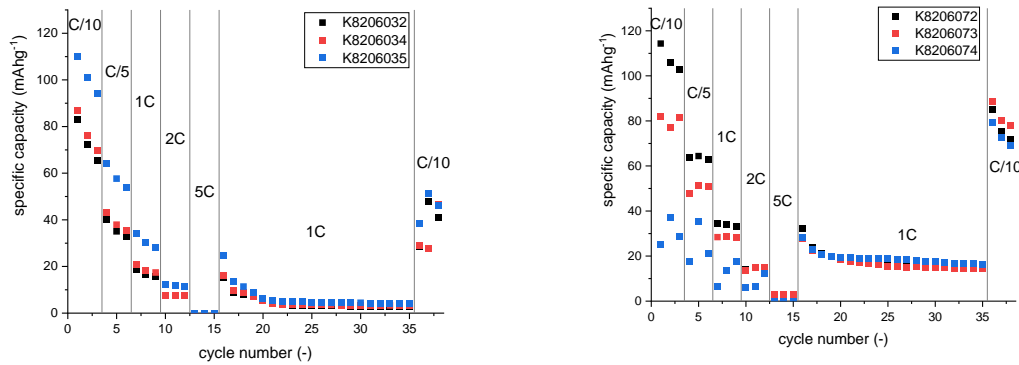


Abbildung 42 Entladekapazitäten der Halbzellmessung einen extrudieren Anode (Links - Anode A* Rechts - Anode A0)

Diese Ergebnisse zeigen, dass für die Zellen gilt $C\text{-Rate} \gg \text{DLC}$ (*diffusion limited current*)⁹. DLC ist ein Strom, der dem diffusionsbegrenzten Lade-/Entladeprozess in der Elektrode entspricht. Er wird in Form der C-Rate ausgedrückt und nach der Gleichung berechnet:

$$DLC = \frac{j_{lim}}{Q_{area}} = \frac{2zFD_{eff}c_{Li^+}^0}{\omega_{AM}\rho Q_{m.AM}L^2(1-\varepsilon)}$$

In der Gleichung ist j_{lim} eine diffusionsbegrenzte Stromdichte der porösen Elektrode, und Q_{area} ist eine nominale Flächenkapazität der Elektrode. z , F , D_{eff} , $c_{Li^+}^0$, $Q_{m.AM}$, ω_{AM} , ρ , L , ε , sind die Wertigkeit, die Faraday-Konstante, die effektive Diffusivität im porösen Medium, die Li-Ionen-Konzentration im Elektrolyten, die gravimetrische Kapazität, der Massenanteil des aktiven Materials, die Dichte, Dicke und Porosität der Elektrode.

Die theoretische Kapazität wird bei Strömen $C\text{-rate} < \text{DLC}$ voll ausgeschöpft. $C\text{-rate}/\text{DLC}=1$ entspricht dem Grenzwert, bei dem die Interkalation/Deinterkalation von Lithium während des Lade- oder Entladevorgangs in die Elektrodenstruktur nicht durch Diffusion begrenzt wird. Man kann davon ausgehen, dass die Elektrode über die gesamte Oberfläche (Dicke) funktioniert. Wenn die $C\text{-Rate} > \text{DLC}$ ansteigt, sinkt die Kapazität der Elektrode aufgrund der Begrenzung der Interkalations-/Deinterkalationsrate von Lithium in die Elektrode, und bei einer weiteren Erhöhung des Stroms entsteht ein signifikanter Bereich in der Elektrode, in dem die Konzentration von $c_{Li^+}=0$ ist, in dem keine Interkalation/Deinterkalation von Lithium stattfindet. Dieser Teil der Elektrode ist "tot" und nimmt nicht am Lade- und Entladevorgang teil. Aus diesem Grund kommt es bei hohen Strömen zu einem drastischen Kapazitätsabfall. Nach dieser Formel gibt es zwei Möglichkeiten, die Kapazität durch Erhöhung der DLC zu verbessern: a) Verringerung der Elektrodendicke, b) Erhöhung der Porosität. Eine Erhöhung der Elektrodenporosität führt jedoch nicht immer zu einer Erhöhung der DLC, da der effektive Diffusionskoeffizient auch von der Porosität abhängt, und zwar durch die Bruggeman-

⁹ Heubner, Christian; Schneider, Michael; Michaelis, Alexander (2020): Diffusion-Limited C-Rate: A Fundamental Principle Quantifying the Intrinsic Limits of Li-Ion Batteries. In: Adv. Energy Mater. 10 (2), S. 1902523. DOI: 10.1002/aenm.201902523.

Näherung, die den Tortuositätsfaktor und die Porosität miteinander korreliert. In diesem Stadium werden wir diese Aussage jedoch nicht berücksichtigen. Anoden mit höherer Porosität zeigen also eine bessere Leistung bei gleicher Elektrodendicke. Allerdings sind die Werte der realisierten Kapazität weit von den theoretischen Werten entfernt.

Die folgenden Anoden A1 und A2 hatten die gleiche Zusammensetzung wie A0. Die Änderungen betrafen die Methoden der Pasten Herstellung und die Extrusionsverfahren. Sie wurden auch verwendet, um Sätze von Halbzellen mit unterschiedlichen Elektrodendicken, Dichten und Porosität herzustellen.

Die Dicke der A1-Elektroden variierte zwischen 170 μm und 300 μm . Die Dicken und Extruderschichten waren entlang derselben Elektrode nicht einheitlich. Daher wurden mindestens drei Halbzellen für jede Dicke hergestellt und getestet. In Tabelle 12 sind die Parameter der untersuchten Elektroden aufgeführt.

Tabelle 12: Dicke, Dichte, Porosität und Flächenkapazität der Anoden der Serie A1

Dicke h μm	Dichte, g/cm^3	Porosität %	Flächenkapazität mAh/cm^2
170	1.65 \pm 0.08	21 \pm 4	8.9 \pm 0.7
180	1.65 \pm 0.08	21 \pm 4	9.5 \pm 0.7
190	1.46 \pm 0.02	29 \pm 1	7.6 \pm 0.5
200	1.29 \pm 0.02	38 \pm 1	9.4 \pm 0.7
260	1.52 \pm 0.06	27 \pm 3	12.4 \pm 1.4
300	1.61 \pm 0.08	23 \pm 4	13.9 \pm 1.7

Das Ergebnis einer typischen Messkurve ist für die dünnste Elektrode (170 μm) in Abbildung 43 dargestellt. Alle anderen Zellen zeigten ein ähnliches Verhalten. Diese Elektroden erreichen fast die volle theoretische Kapazität bei C/10, was bedeutet, dass das Verhältnis von 0,1C/DLC nahe bei 1 liegt. Im Vergleich zu früheren Versuchen ist dies eine erhebliche Verbesserung der Qualität der Elektroden und der Fähigkeit, hohe Kapazitäten bei akzeptablen Raten zu erzielen. Zum Beispiel werden selbst bei 1C etwa 100 mAh/g erreicht, im Vergleich zu 20 mAh/g für die Elektroden aus den ersten Versuchen.

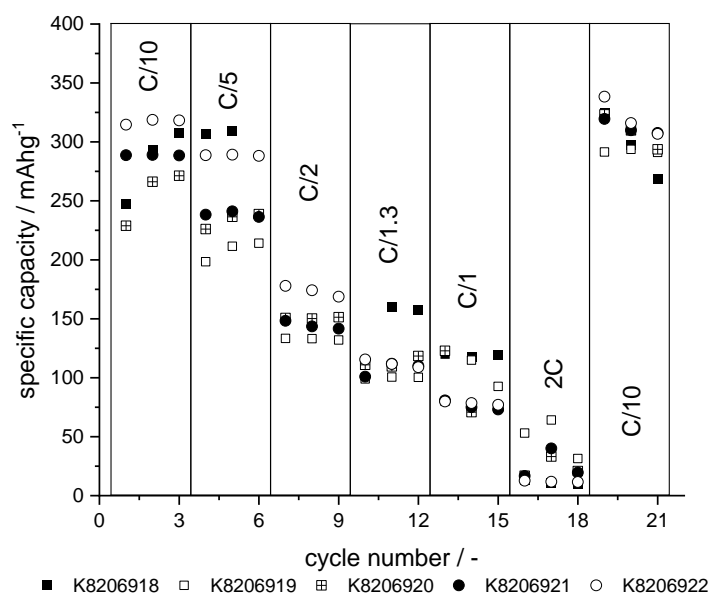


Abbildung 43: Entladekapazitäten der Halbzellmessung extrudieren Anoden mit einer Dicke von 170 μm

Abbildung 44 zeigt ein Diagramm des Kapazitätsabfalls für alle Zelltypen als Funktion der C-Rate. Alle sechs Elektrodentypen wurden in drei Gruppen eingeteilt, nämlich dünn, mittel und dick. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, zeigen Elektroden mit einer Dicke von 190 μm und 200 μm das beste Verhalten. Dünnere und dickere Elektroden zeigen niedrigere Kapazitätswerte und einen schnelleren Abfall mit zunehmender C-Rate.

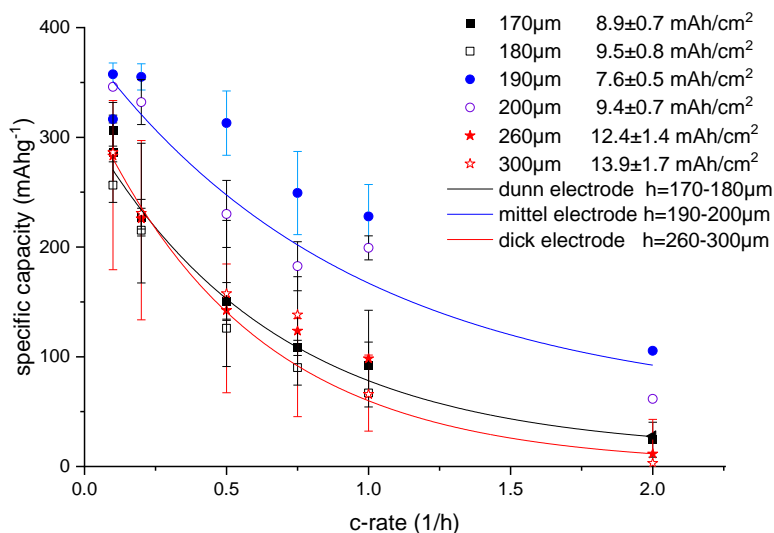


Abbildung 44 C-Rate für alle A1-Anoden

Der Grund für die niedrigen Kapazitätswerte und den schnellen Kapazitätsabfall bei den dünnen Elektroden ist die geringe Porosität von 22 % (siehe Tabelle 12). Die niedrige Kapazität für die dicken Elektroden ist auf ihre große Dicke zurückzuführen. Daher sollte der Porosität für dicke Elektroden nicht weniger als 30% betragen.

Die letzte Gruppe von Anoden (A2) hatte Dicken von 100 μm (5 mAh/cm²) bis 200 μm (8 mAh/cm²) und eine Porosität von fast 32%. Abbildung 45 zeigt die Kapazitätsabhängigkeit für die drei Elektrodentypen. Wie erwartet, zeigen dünne Elektroden die besten Ergebnisse. Aber auch mit dicken Elektroden wird eine Kapazität von 80 % der theoretischen Kapazität erreicht.

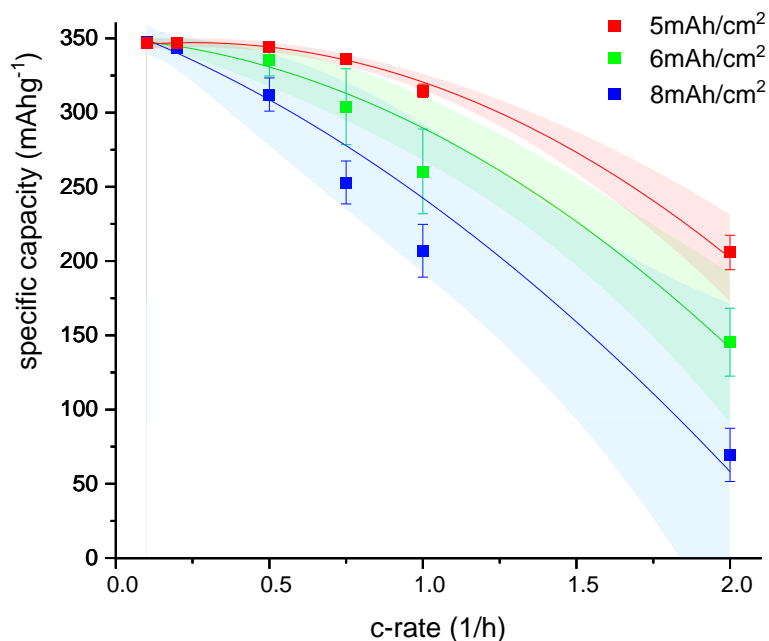


Abbildung 45 C-Rate für alle A2-Anoden mit Porosität 32%

Extrudierte Kathoden

Die Kathoden mit den verschiedenen Zusammensetzungen die in UAP2.1 und UAP3.2 untersucht wurden, wurden zu Halbzellen verbaut. Eine Übersicht der genutzten Elektroden ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Übersicht der Elektroden aus den Versuchen zu den Zusammensetzungen aus UAP2.1 und 3.2

Probe	Flächengewicht [mg/cm ²]	Dicke [μm]	Porosität [%]
Mk40 (Referenz, niedrige Trockenintensität)	72,18	238	31
Mk40 (hohe Trockenintensität)	71,82	241	32
Mk38 (SWCNT)	72,56	243	31
Mk39 (100% SC)	75,22	252	32
Mk41 (50:50 SC:PC)	71,27	229	29

Zunächst wurden die Elektroden von Mk40 bei verschiedenen Trockenintensitäten untersucht. Die genaue Auswertung ist in UAP4.4 beschrieben.

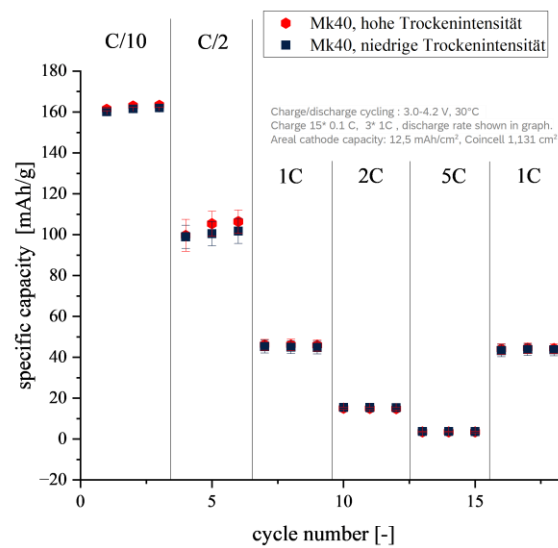


Abbildung 46: Halbzellmessungen der Zusammensetzung Mk40 bei mit unterschiedlichen Trockenprofilen.

Die Ergebnisse der Ratentests von Knopfzellen mit Kathoden sind in Abbildung 47 dargestellt. Als Referenz wurde ein System mit Leitgraphit als Leitadditiv verwendet. Hier zeigt sich, dass der Einsatz von Nanotubes die entnehmbare Kapazität von hochkapazitiven Kathoden bei C-Raten im Bereich von C/2 bis 1C verbessern lässt. Dies ist vor allem durch die Verbesserung der Tortuosität zu begründen, mit CNTs sinkt die Tortuosität von 1,95 auf 1,39¹⁰. Zusätzlich zur verringerten Tortuosität kann auch die elektrische Leitfähigkeit durch den Einsatz von CNTs gesteigert werden, allerdings ist die Diffusionslimitierung bei hochkapazitiven Elektroden ausschlaggebend. Die geringere Tortuosität senkt die Limitierung der Li-Ionen Diffusion in diesen hochkapazitiven Elektroden und folglich die gemessene Kapazität bei steigenden Entladeraten. Damit konnten die Ergebnisse der am MEET nassbeschichteten Elektroden auf Elektroden übertragen werden, die unter lösungsmittelreduzierten Bedingungen hergestellt wurde. Diese Resultate zeigen deutlich den Einfluss von Passivmaterialien auf die Morphologie und die daraus resultierende Leistungsdichte von Elektroden.

¹⁰ Gemessen über elektrochemische Impedanzmessung in symmetrischen Zellen nach Landesfeindt et al. DOI: 10.1149/2.1141607jes

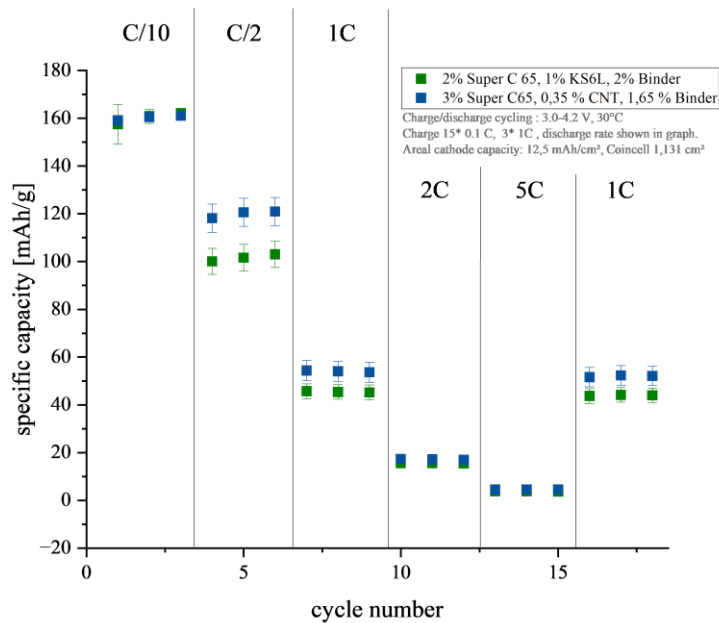


Abbildung 47: Halbzellmessungen von Kathoden mit Leitgraphit und SWCNT als Leitadditiv.

Weiterhin wurden die Massen zur Untersuchung der Aktivmaterialmorphologie zu Elektroden verarbeitet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 48 dargestellt. Die Unterschiede in den gemessenen spezifischen Kapazitäten sind für die drei Elektroden sehr gering und liegen innerhalb der Messfehler.

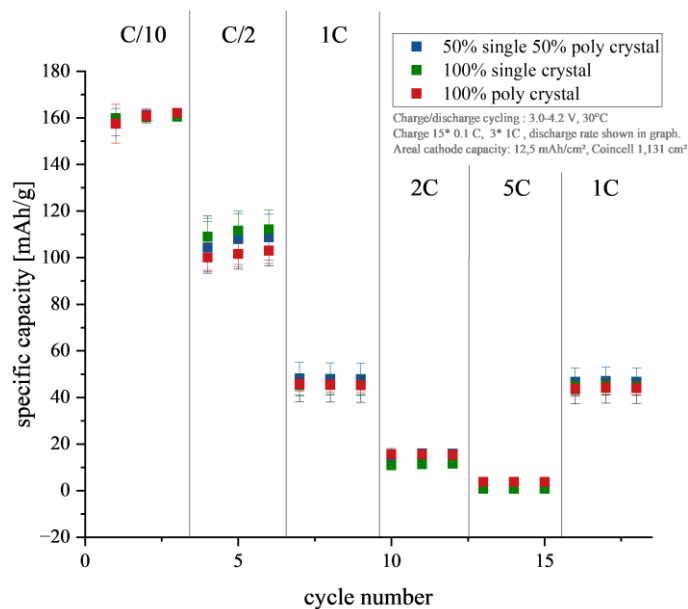


Abbildung 48: Halbzellmessungen zu Mischungen mit unterschiedlichen Aktivmaterialmorphologien.

Pouchzellen

Ein weiteres Ziel dieses UAP war der Aufbau von 5x5 cm² Pouchzellen. Hierzu wurden die in UAP4.2 extrudierten Elektroden von KnNCM_DS_24 und AwCB_DS_11 (P3101744 und P3101745) bzw. AwCB_DS_13 (P3101741) genutzt. In Tabelle 14 und

Tabelle 15 sind die Parameter der Elektroden, die für den Zellbau genutzt wurden, aufgeführt.

Tabelle 14: Flächengewicht, Flächenkapazität, Schichtdicke und Porosität ausgewählter Elektroden.

Zellnummer	Flächengewicht [mg/cm ²]		Flächenkapazität [mAh/cm ²]		Schichtdicke [μm]		Porosität [%]	
	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode	Anode	Kathode
P3101741	72,6	101,9	24,3	16,0	~ 550	~ 350	~ 43	~ 34
P3101744	40,3	93,9	13,2	14,7	~ 270	~ 298	~ 35	~ 30
P3101745	39,1	89,6	12,8	14,0	~ 270	~ 298	~ 36	~ 30

Durch die hohe Beladung der Elektroden ergeben sich neue Anforderungen beim Assemblieren der Zelle. Zum einen mussten das Stanzen sowie *Pick-and-Place* Vorgänge mit erhöhter Vorsicht durchgeführt werden, um ein Brechen der Beschichtung zu vermeiden. Weiterhin steigt das Porenvolumen mit der Beladung, wodurch eine höhere Elektrolytmenge (LP572) genutzt werden musste. Als Ausgangspunkt für die Pouchzelluntersuchungen wurde eine Elektrolytmenge von 1 mL gewählt.

Tabelle 15: Zusammensetzung und absolute Kapazität ausgewählter Elektroden

Zellnummer	Anode (SMG-A5 /LR/LiPAA/GA ¹¹) [Ma.%]	Anode Q _{theory} , [mAh]	Kathode (NCM622/LR/LG/PVDF) [Ma.%]	Kathode Q _{theory} , [mAh]
P3101741	93/1/4,5/1,5	608	95/1/2/2	338
P3101744	91/1/8/0	330	95/1/2/2	311
P3101745	91/1/8/0	320	95/1/2/2	297

Die Zellen wurden mit 0,05C formiert. Anschließend wurde ein C-Raten Test durchgeführt, welcher in Abbildung 49 dargestellt. Zusätzlich ist der Wert der *diffusion limited C-rate* (DLC) dargestellt. Dieser beschreibt die C-rate, ab der ein deutlicher Einbruch der entnehmbaren Kapazität einsetzt, und wurde vom Projektpartner TUDD ermittelt. Insgesamt liegen die Entladekapazitäten der Pouchzellen unter der theoretischen Kapazität von ca. 170 mAh/g. In den Abbildungen beziehen sich die angegebenen Kapazitäten auf die spezifische Kapazität (in mAh/g) der Kathoden. Dies könnte Folge der gewählten C-Rate am DLC-Limit sein, eine startende Limitierung vor dem DLC-Wert ist nicht ungewöhnlich. Die ebenfalls sehr knappe Balancierung

¹¹ Gummi Arabicum

($n/p \sim 1$) wirkt sich weiterhin negativ auf die initiale Kapazität und insbesondere die Zyklenstabilität aus.

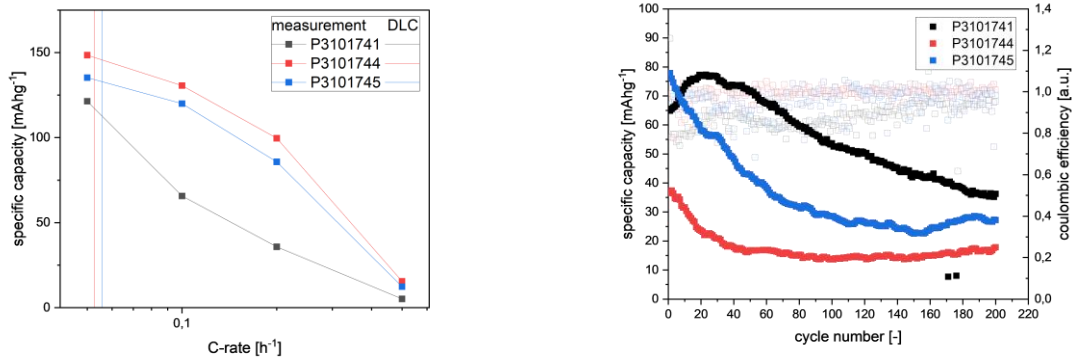


Abbildung 49: Vollzellen im $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Zellformat aus extrudierten Elektroden. Der genutzte Spannungsbereich betrug 2,8–4,2V. Links: Ratentest mit DLC-Wert ermittelt vom Projektpartner TUDD. Rechts: Zyklientest bei $0,125\text{C}$ der gleichen Zellen.

Auf den Ratentest folgte die Zyklierung derselben Zellen mit einer Lade- und Entladerate von $0,125\text{C}$. Zu Beginn des Zyklientests liegt die Kapazität etwas unter dem Ratentest. Möglicherweise haben hier bereits erste Degradationseffekte eingesetzt. Weiterhin ist ein deutlicher Abfall der Kapazität über die Zyklen zu verzeichnen, welche sich bei Kapazitäten im Bereich 20 – 40 mAh/g stabilisiert. Die starke Degradation ist vermutlich auf die sehr geringe Überbalanzierung der Zellen zurückzuführen welche zu einem ausgeprägten Li-Plating führt. Wie beschrieben wurden Optimierungspotentiale erkannt, um die Zyklenstabilität der Zellen zu steigern. Hierzu gehört vor allem die präzise Einstellung des Flächengewichtes der Anode bzw. Kathode, um ein geeignetes Balancing zu garantieren. Weiterhin muss der Zellaufbau weiter für die hochkapazitiven Elektroden angepasst und weiterentwickelt werden.

Die folgenden Pouch-Zellen wurden aus den besten Anoden und Kathoden unter Berücksichtigung der Erfahrungen des vorherigen Experiments hergestellt. Die sind in Tabelle 16 dargestellt. Es gibt zwei Arten extrudierter Anoden und Kathoden. In dieser Tabelle werden auch zwei Arten von Kathoden (C2 und C3) vorgestellt, bei denen die aktive Masse mittels Foliengießen auf eine Folie mit Primer-Schicht aufgetragen wird. Dies geschah aus zwei Gründen: a) die Notwendigkeit, extrudierte Elektroden mit klassischen zu vergleichen, und b) ist es nicht gelungen, geeignete extrudierte Kathoden mit einer Massenbeladung von weniger als 6 mAh/cm^2 herzustellen, die passend für die Anoden wären.

Tabelle 16: Elektrodentypen für Pouch-Zellen aus den Versuchen zu den Zusammensetzungen aus UAP2.1 und 3.2

Anode						
		Komposition	Flächengewicht	Flächenkapazität	Schichtdicke	Porosität
		SMG-A5/LR/LiPAA	[mg/cm ²]	[mAh/cm ²]	[µm]	[%]
A1	A252	91/1/8	von 20 bis 50	von 8 bis 16	von 170 bis 300	von 23 bis 35
A2	A268	91/1/8	von 15 bis 25	von 5 bis 8	von 100 bis 200	von 28 bis 36
Kathode						
		Komposition	Flächengewicht	Flächenkapazität	Schichtdicke	Porosität
		NCM622/LR/PVDF	[mg/cm ²]	[mAh/cm ²]	[µm]	[%]
C1	K382	95/3/2	von 70 bis 100	von 11 bis 16	von 250 bis 300	~ 33
C2	K473a	93.5/4/2.5	von 30 bis 80	von 5 bis 13	von 90 bis 270	~ 31
C3	K473b	93.5/4/2.5	von 30 bis 80	von 5 bis 13	von 100 bis 230	~ 31
C4	K474	95/3/2	von 60 bis 150	von 8 bis 23	von 210 bis 406	von 22 bis 32

Es wurden vier Gruppen von Pouch-Zellen hergestellt, bei denen die Flächengewichte der Anode auf 5, 8, 10, 12 mAh/cm² eingestellt wurden. Aus den verfügbaren Kathoden wurde eine geeignete Kathode für die jeweilige Anode ausgewählt, wobei das N/P-Verhältnis auf >1,05 sichergestellt wurde. Die Anodenfläche war in allen Fällen 18 % größer als die Kathodenfläche. Tabelle 17 zeigt alle Zellen mit den jeweils verwendeten Kathoden und Anoden.

Tabelle 17: Liste der hergestellten Zellen

		Anode Typ	Flächenkapazität [mAh/cm ²]	Kathode Typ	Flächenkapazität [mAh/cm ²]	N/P Verhältnis
5 mAh/cm ²	Zelle 1 P3101788	A2	4.9	C2	5.3	1.08
	Zelle 2 P3101789	A2	4.8	C3	5.0	1.12
	Zelle 3 P3101790	A2	5.2	C3	5.4	1.13
8 mAh/cm ²	Zelle 1 P3101791	A1	7.7	C2	8.6	1.05
	Zelle 2 P3101792	A1	7.8	C2	8.5	1.09
	Zelle 3* P3101794	A2	7.9	C4	8.7	1.05
	Zelle 4 P3101793	A1	7.7	C3	7.5	1.22
10 mAh/cm ²	Zelle 1 P3101797	A1	10.7	C2	8.8	1.43
	Zelle 2* P3101795	A1	10.6	C4	10.8	1.16
	Zelle 3* P3101796	A1	10.1	C4	12.4	1.15
12 mAh/cm ²	Zelle 1* P3101798	A1	11.4	C1	11.0	1.22
	Zelle 2* P3101799	A1	12.3	C4	10.8	1.34

	Zelle 3 P3101800	A1	11.7	C2	12.9	1.06
--	------------------	----	------	----	------	------

* zeigt an, dass die Zelle aus extrudierten Kathoden und extrudierten Anoden besteht

Die Entladung wurden für eine Reihe von Strömen ermittelt: C/10, C/9, C/8, C/7, C/6, C/5, C/4, C/3, C/2. Der Ladestrom war C/10 für alle Zyklen.

Jede Zellgruppe mit unterschiedlicher Flächengewichte wurde separat analysiert. Anschließend wurden die besten Zellen jeder Gruppe einem Langzeitzyklus über 200 Zyklen unterzogen.

Ergebnisse für Zellen mit 5 mAh/cm².

Für die Zelle wurden extrudierte Anoden und foliengegossene Kathoden verwendet. Die Zellen erreichen 95% der theoretischen Kapazität bei niedrigen Strömen. Der Kapazitätsabfall ist bei Strömen bis zu C/4 nicht erheblich, danach wird ein deutlicher Kapazitätsabfall beobachtet. In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der C-Raten-Messungen für die Vollzellen dargestellt.

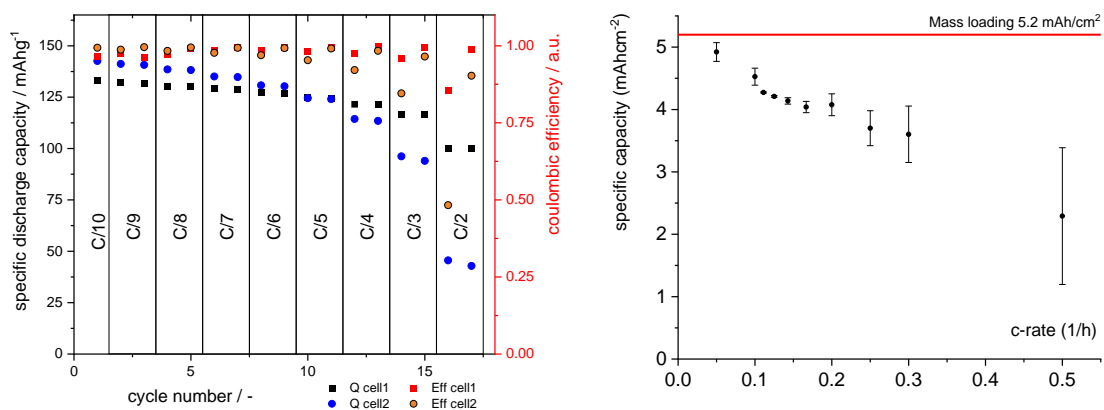


Abbildung 50: Vollzellen im 5x5 cm² Zellformat aus extrudierter Anode mit 5mAh/cm²

Ergebnisse für Zellen mit 8 mAh/cm².

In Abbildung 51 sind die C-Raten-Messungen für Vollzellen mit 8 mAh/cm² gezeigt. Es gibt drei Zellen, zwei davon haben eine nicht extrudierte Kathode. Die beste Zelle (Zelle 1) erreicht nur 80 % der theoretischen Kapazität. Die Zelle mit extrudierter Anode und Kathode (Zelle 3) hat 94% der theoretischen Kapazität bei niedrigem Strom. Bei 0,5C Ladestrom hat die Zelle 50% der theoretischen Kapazität.

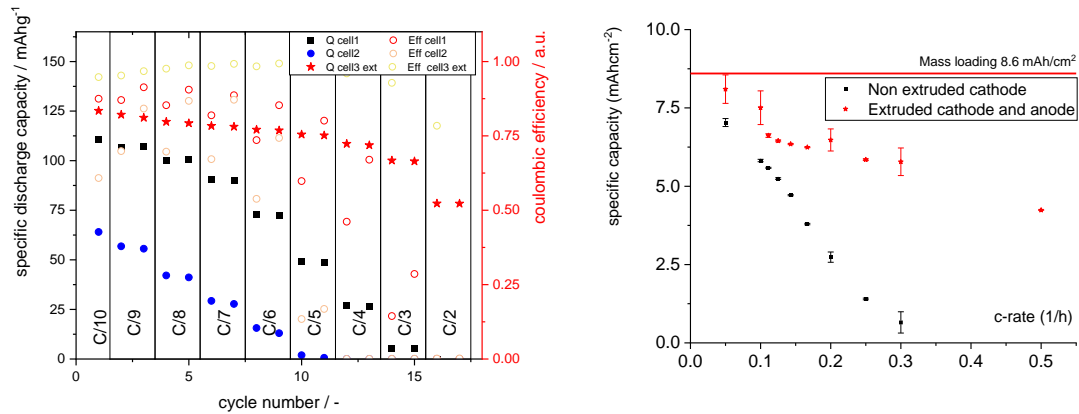


Abbildung 51: Vollzellen im 5x5 cm² Zellformat mit 8mAh/cm²

Der Widerstand einer Zelle mit extrudierten Elektroden ist 20-mal geringer als bei einer Zelle mit nicht extrudierter Kathode (Siehe Tabelle 18). Dies erklärt den erheblichen Kapazitätsabfall bei steigendem Strom. Außerdem liegt der coulombsche Wirkungsgrad bei Zellen mit nicht extrudierten Kathoden unter 80 %.

Tabelle 18: Elektrischer Widerstand der Zellen bestimmt aus dem Spannungsabfall während des Ratentests

Elektrischer Widerstand der Zellen			R, Ω·cm ²
5mAh/cm ²	Zelle 1	P3101788	49
	Zelle 2	P3101789	178
8mAh/cm ²	Zelle 1	P3101791	384
	Zelle 2	P3101792	606
	Zelle 3*	P3101794	20
10mAh/cm ²	Zelle 1	P3101797	441
	Zelle 2*	P3101795	20
	Zelle 3*	P3101796	15
12mAh/cm ²	Zelle 1*	P3101798	15
	Zelle 2*	P3101799	25

Ergebnisse für Zellen mit 10 mAh/cm² und 12 mAh/cm².

Wir haben das gleiche Verhalten bei hoher Flächengewicht gesehen. Alle Zellen haben bei niedrigem C-rate 60 % der theoretischen Kapazität (Sieht Abbildung 52). Auch der coulombsche Wirkungsgrad liegt bei allen Zellen unter 80 %.

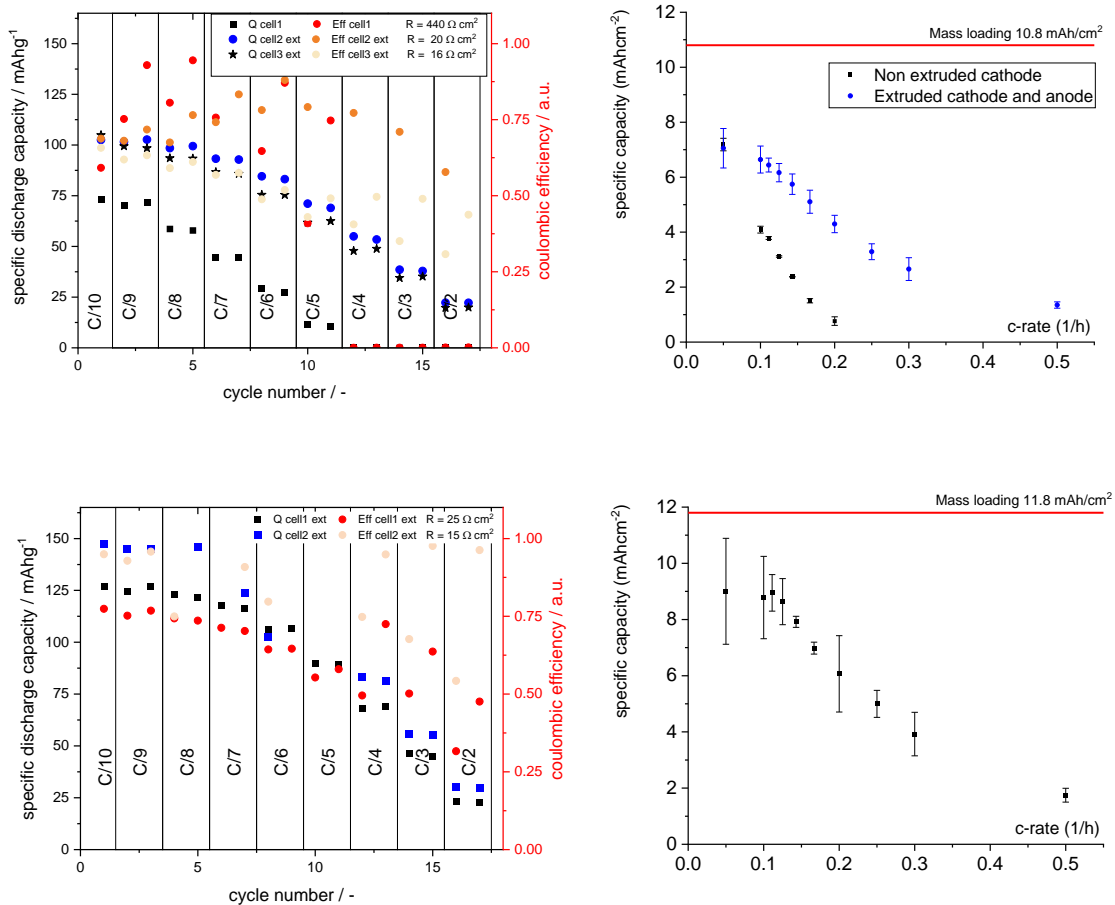


Abbildung 52: Vollzellen im 5x5 cm² Zellformat mit 10mAh/cm²(über) und 12mAh/cm²(unter)

Auf den Ratentest folgte die Zyklisierung derselben Zellen mit einer Lade- und Entladerate von 0,125C. Zu Beginn des Zyklentests liegt die Kapazität etwas unter dem Ratentest (siehe Abbildung 53). Es ist ein deutlicher Abfall der Kapazität für die Elektroden mit hohem Flächengewicht (10 mAh/cm² und 12 mAh/cm²) über die Zyklen zu beobachten. Der Grund für diese starke Degradation sollte nicht mit dem Balancing der Zellen zusammenhängen, da das N/P Ratio 1,05 für sämtliche Elektrodenkombination in den Zellen ist. Möglicherweise ist die Ursache für die starke Degradation ein ausgeprägtes Li-Plating, welches auf die sehr dicken Elektroden der Zellen zurückzuführen ist. Die Zellen mit 5 mAh/cm² und 8 mAh/cm² zeigen dahingegen eine gute Zyklenstabilität, was mit dieser Erklärung im Einklang ist.

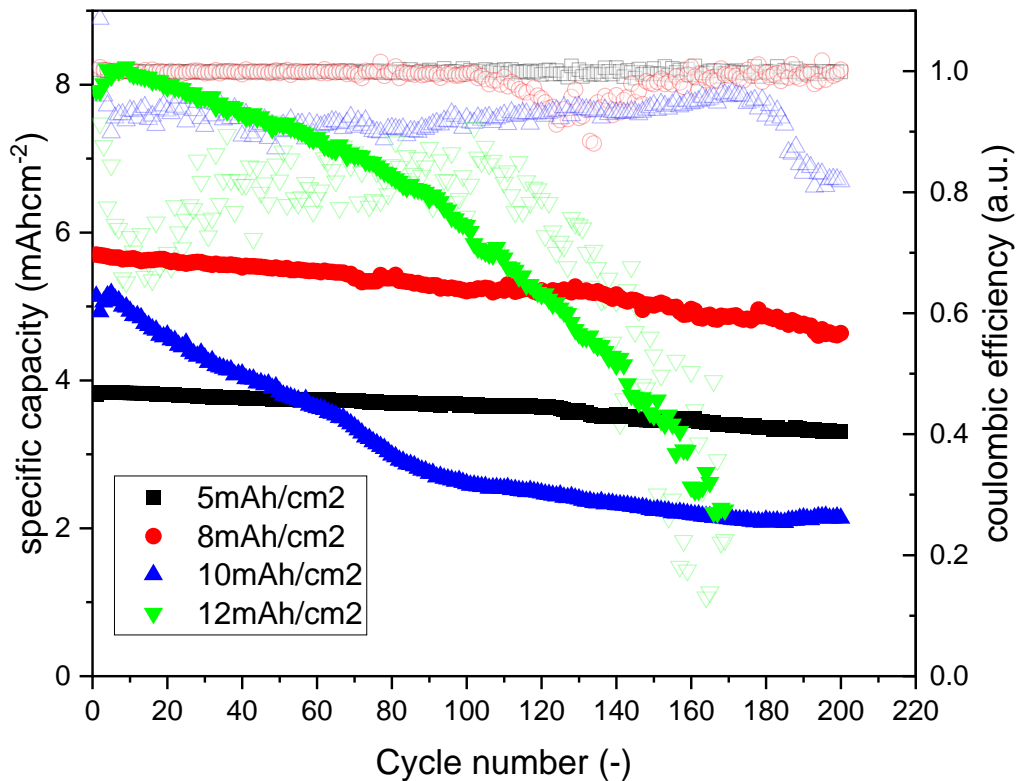


Abbildung 53: Zyklentest bei 0,125C für die Pouchzellen mit unterschiedlich dicken Elektroden.

UAP7: Analyse der Kosten- und Prozess-Struktur-Beziehungen

Die Analyse der Kosten und der Prozessstruktur für den Extrusionsprozess bei der halbtrockenen Herstellung von Elektroden hängt von mehreren Schlüsselfaktoren ab:

Rohmaterialien: Das Extrusionsverfahren bietet den Vorteil einer Kostenreduzierung bei den Rohstoffen aufgrund des kontinuierlichen Prozesses im Vergleich zum herkömmlichen Batch-Verfahren. Bei der Extrusion wird das Rohmaterial kontinuierlich in den Extruder eingespeist und zu dem gewünschten Elektrodenprofil geformt. Dieser kontinuierliche Prozess minimiert den Materialabfall im Vergleich zu herkömmlichen Chargenprozessen, bei denen überschüssiges Material während der Beschichtungs- und Trocknungsschritte verloren gehen kann. Infolgedessen ist die Gesamtausbeute an verwendbarem Elektrodenmaterial bei der Extrusion höher, was zu Kosteneinsparungen führt. Im Vergleich zu konventionellen Verfahren wird dadurch auch der Ausschuss reduziert, der später entsorgt werden muss. Die Kosten der Rohstoffe sind bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien oder anderen Batterien von entscheidender Bedeutung, da sie letztendlich dazu beitragen, den Preis der Zelle zu erhöhen oder zu senken. Dazu gehören die Kosten für die bei der Elektrodenherstellung verwendeten Rohstoffe wie aktives Material, Lösungsmittel, Bindemittel und alle Zusatzstoffe. Beim Extrusionsverfahren wird eine geringe Menge an Lösungsmittel benötigt, was den Gesamtpreis senkt, aber auch andere Vorteile mit

sich bringt, da eine geringere Menge an Lösungsmittel bedeutet, dass die Elektrode schneller trocknet, und eine geringe Menge an Lösungsmittel regeneriert werden muss, wenn es sich beispielsweise um NMP handelt.

Ausrüstung und Maschinen: Die Kosten für die Extrusionsanlagen, die Wartung und die Abschreibung über die Nutzungsdauer: Extrusionssysteme benötigen in der Regel weniger Stellfläche als herkömmliche Beschichtungsanlagen und eignen sich daher für Anlagen mit begrenztem Platzangebot. Diese kompakte Stellfläche trägt zu einer effizienten Nutzung von Produktionsanlagen und Ressourcen bei.

Energieverbrauch: Elektrizität und andere Energiequellen, die für den Betrieb des Extrusionsprozesses benötigt werden: Extrusionsverfahren sind aufgrund ihres kontinuierlichen Charakters im Allgemeinen energieeffizienter als herkömmliche Chargenverfahren. Extrusionsanlagen können kontinuierlich mit minimalen Stillstandszeiten betrieben werden, was zu gleichmäßigeren Energieverbrauchsprofilen im Vergleich zu Batch-Prozessen führt, bei denen zwischen den einzelnen Chargen An- und Abfahrzeiten liegen. Sowohl bei der Extrusion als auch bei herkömmlichen Verfahren sind Trocknungsschritte erforderlich, um Lösungsmittel oder Feuchtigkeit aus den Elektrodenmaterialien zu entfernen. Der Energieverbrauch für die Trocknung kann jedoch je nach Faktoren wie Trocknungszeit, Temperatur und Anlageneffizienz variieren. In den meisten Fällen benötigen Extrusionsverfahren aufgrund des kontinuierlichen Materialflusses und der optimierten Trocknungsbedingungen weniger Trocknungsenergie. Darüber hinaus wird das Extrusionsverfahren bei hohen Feststoffgehalten eingesetzt, z. B. lag der Feststoffgehalt bei der Kathode im Rahmen des OptiEx-Projekts bei über 85 % und auf der Anodenseite bei bis zu 70 %, wodurch sich der Energiebedarf für die Trocknung im Vergleich zur Nassbeschichtung um bis zu 30 % verringert.

Prozess-Effizienz: Analyse der Effizienz des Extrusionsprozesses, um Verbesserungsmöglichkeiten zur Kostensenkung oder Produktionssteigerung zu ermitteln: Die Extrusion kann mit anderen Fertigungsprozessen, wie z. B. dem Kalandrieren, Trocknen und Montieren von Elektroden, integriert werden, um vollständig integrierte Fertigungslinien für Batterien zu schaffen. Diese Integration strafft die Produktionsabläufe, reduziert die Bearbeitungsschritte und verbessert die Effizienz des Gesamtprozesses.

UAP7.1: Vergleich zum konventionellen Beschichtungsprozess

Elektroden, die mit nassbeschichteten Verfahren und halbtrockenen Extrusionsverfahren hergestellt werden, weisen unterschiedliche Merkmale in Bezug auf Qualität und Leistung auf. Nassbeschichtete Elektroden weisen in der Regel eine gleichmäßige Schichtdicke und eine gute Haftung zwischen dem aktiven Material und dem Stromkollektor auf. Dieses Verfahren ermöglicht eine genaue Kontrolle über die Zusammensetzung und Morphologie der Elektrodenmaterialien, was zu hochwertigen Elektroden führt. Nassbeschichtete Elektroden weisen aufgrund der homogenen Verteilung der aktiven Materialien und der effizienten Elektrolytpenetration häufig eine

hohe Energiedichte und gute elektrochemische Leistung auf. Sie können in Hochleistungsanwendungen wie Lithium-Ionen-Batterien für Elektrofahrzeuge und tragbare Elektronik eingesetzt werden. Halbtrockenes Extrusionsverfahren: Bei der halbtrockenen Extrusion entstehen Elektroden mit einer homogeneren Porenstruktur, die die Elektrolytdiffusion und die Ionentransportkinetik verbessern kann. Im Vergleich zu Nassbeschichtungsverfahren kann es jedoch schwierig sein, eine gleichmäßige Beschichtungsdicke und Gleichmäßigkeit zu erreichen, was zu Schwankungen in der Elektrodenqualität führen kann. Die poröse Struktur der halbtrockenen, extrudierten Elektroden kann eine schnellere Ionendiffusion ermöglichen und die effektive Oberfläche vergrößern, was die Ratenfähigkeit und die Zyklenstabilität der Batterie verbessern kann. Auch die Migration von Bindemitteln wird durch das Extrusionsverfahren vermindert. Im Allgemeinen ermöglichen stranggepresste Elektroden eine bessere Verteilung des Bindemittels über die Elektrodendicke. Diese Elektroden werden häufig in Anwendungen eingesetzt, bei denen eine hohe Energiedichte erforderlich ist. Mit dem Extrusionsverfahren lassen sich leicht hohe Flächenkapazitäten von von 5 mAh/cm² bis 13 mAh/cm² erreichen, deren Ergebnisse in AP 5.1 dargestellt sind. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nass beschichtete Elektroden Einheitlichkeit und eine genaue Kontrolle der Zusammensetzung bieten, während halbtrocken extrudierte Elektroden ihre poröse Struktur für einen verbesserten Ionentransport und eine höhere Leistung nutzen. Die Wahl zwischen den beiden Verfahren hängt von den spezifischen Anwendungsanforderungen und dem gewünschten Gleichgewicht zwischen Qualität und Leistung ab.

Der Hauptvorteil von extrudierten Elektroden ist ihre hohe Oberflächenkapazität. In unserem Fall betrug die niedrigste Kapazität für Anoden und Kathoden 5 mAh/cm², was einer Schichtdicke von 100-120 µm entspricht. Bei nassbeschichteten Elektroden liegen die typischen Elektrodendicken bei 70-80 µm. Bei gleichen aktiven Materialien (Graphit für die Anode und NCM622 für die Kathode), Kollektordicken, Separatortyp und Elektrolyt beträgt die gewichtsbezogene Energiedichte der Zellen mit extrudierten Elektroden 275 Wh/kg, während sie bei konventionell beschichteten Zellen 235 Wh/kg beträgt. Die volumetrische Energiedichte für extrudierte Elektroden liegt bei 740 Wh/L, für Elektroden mit nassbeschichteten Verfahren bei 550 Wh/L.¹² Diese Werte sind höher als die Energiewerte der auf dem Markt befindlichen NCM622-Zellen. Eine wesentliche Herausforderung ist, die Elektroden und die Zelle so auszulegen, dass trotz der hohen Elektrodendicke von der Anwendung geforderte C-Raten erreicht werden können. Zum Beispiel wird bei Elektroden mit einer Belastung von 5 mAh/cm² bei 0,5C nur die Hälfte der Zellkapazität erreicht. (siehe Abbildung 50). Dies liegt nicht an der gewählten Methode der Elektrodenherstellung, sondern allein an der Stromdiffusionsbegrenzung, die bei dicken Elektroden eine große Rolle spielt. Bei niedrigen Strömen (je nach Schichtdicke z.B. unter 0,2 C) haben Zellen mit extrudierten Elektroden einen Vorteil gegenüber klassischen Elektroden. Daher können diese Zellen interessant für bestimmte Anwendungsbereiche sein, in denen

¹² Die Berechnungen erfolgten pro Gramm und Volumen des Elektrodensystems ohne Berücksichtigung des Gehäuses. Nur die Ableiterfolien und der Elektrolyt wurden in die Berechnungen einbezogen.

der Fokus auf eine hohe Energiedichte liegt, und niedrige Lade- bzw. Entladeraten gefordert werden.

Wichtigste Positionen des Zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Nachweis kann dem Schlussverwendungsnachweiß entnommen werden, der durch die Fraunhofer Zentrale in München separat versendet wurde.

Im Projekt wurde im November 2023 eine kostenneutrale Mittelumwidmung beantragt und anschließend genehmigt, von der Kostenposition 0847 »Vorhabensspezifische Abschreibungen« in die Kostenposition 0837 »Personalkosten«.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten.

Die beantragten und beschafften Investitionen in Geräte sowie Verbrauchsmaterialien waren notwendig im Konsortium, um die geplanten Projektarbeiten durchführen zu können.

Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses

Das wichtigste Ergebnis des Projekts ist die Weiterentwicklung des kontinuierlichen Extrusionsverfahrens für dicke Elektroden. Im Projekt wurde der Extrusionsprozess eingehend untersucht und es wurden die wichtigsten Parameter, die den Extrusionsprozess beeinflussen, anhand der im Technikumsmaßstab vorhandenen Anlagentechnik identifiziert und optimiert. Außerdem konnte durch die gewonnenen Ergebnisse eine Bewertung des Prozesses durchgeführt werden und es wurden Stärken und Schwächen gegenüber dem etablierten Foliengießprozess aufgezeigt. Am Ende des Projekts wurden extrudierte Anoden und Kathoden für den Bau von Pouch-Zellen verwendet. Somit konnten die Elektroden auch in diesem relevanten Zellformat charakterisiert werden und erste Erkenntnisse zu den Herausforderungen, die auf Zellebene bestehen gesammelt werden.

Entsprechende akademische Folgeprojekte (z.B. Headline, BMBF) wurden bereits begonnen. Weitere Aktivitäten wurden beantragt und liegen zur Begutachtung an entsprechenden Stellen. Außerdem besteht intensives Interesse von Seiten der Industrie an Lösungsmittelreduzierten Prozessen. Hier ist das IKTS mit verschiedenen Partnern in Kontakt gekommen und kann die Ergebnisse des Projekts entsprechend verwerten. Diese Arbeiten profitierten maßgeblich von den Ergebnissen des Projekts und von der Zusammenarbeit mit den anderen Projektpartnern im Projektverbund.

Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen.

Die Firma EAS beschreibt im Patent DE1020191404206A1 ein Verfahren zur kontinuierlichen Mischung und Beschichtung mit Zwischenpuffer, um Ungleichmäßigkeiten beim Mischprozess nicht in die Beschichtung zu überführen. Des Weiteren werden in dieser Anmeldung, ein Doppelschneckenextruder für die Mischung und ein Einschneckenextruder für die Formgebung kombiniert und damit keine direkte Kopplung aus Mischung- und Formgebung mittels Doppelschneckenextruder wie im aktuellen Vorhaben.

Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF und NKBF

Heubner, C.; Nikolowski, K.; Reuber, S.; Schneider, M.; Wolter, M.; Michaelis, A. Recent Insights into Rate Performance Limitations of Li-ion Batteries. *Batteries & Supercaps* 2020. DOI: 10.1002/batt.202000227.

Heubner, C.; Voigt, K.; Marcinkowski, P.; Reuber, S.; Nikolowski, K.; Schneider, M.; Partsch, M.; Michaelis, A. From Active Materials to Battery Cells: A Straightforward Tool to Determine Performance Metrics and Support Developments at an Application-Relevant Level. *Adv. Energy Mater.* 2021, 2102647. DOI: 10.1002/aenm.202102647.

Jashari, G.; Werwein, A.; Heubner, C.; Voigt, K.; Nikolowski, K.; Partsch, M.; Michaelis A. Solvent reduced direct extrusion of battery electrodes. *Dry Coating Forum: Shaping the future of dry battery electrode processing.* Dresden, 12. - 13. September 2023.

Jashari, G.; Werwein, A.; Heubner, C.; Voigt, K.; Zelinskyi, S.; Nikolowski, K.; Partsch, M.; Michaelis A. Advancements in continuous extrusion coating of battery electrodes: Process development and pilot-scale scaling. *International Battery Production Conference.* Braunschweig, 7th to 9th November 2023.

Maxharraj, F.; Werwein, A.; Nikolowski, K.; Partsch, M.; Michaelis A. Investigation of Electrochemical Performance and Morphology of Multilayer Electrodes with Graded Porosity. *International Battery Production Conference.* Braunschweig, 7th to 9th November 2023.