
Schlussbericht

ZE:

Hochschule für Angewandte Wissenschaften
Landshut
Am Lurzenhof 1
84036 Landshut

Förderkennzeichen:

03XP0241A

Vorhabenbezeichnung: OekoTroP*Gesamtvorhaben*

ÖkoTroP – Ökologisch schonende Trockenbeschichtung von Batterie-Elektroden mit optimierter Elektrodenstruktur

Teilvorhaben

Charakterisierung und Verifizierung der Zellen

Laufzeit des Vorhabens:

01.02.2020 – 31.01.2023 (verlängert bis 31.01.2024)

Berichtszeitraum:

01.02.2020 – 31.01.2024

Antragsteller

Hochschule für angewandte Wissenschaften Landshut
Technologiezentrum Energie (TZE)

Prof. Dr. Karl-Heinz Pettinger

Am Lurzenhof 1, 84036 Landshut

Tel. +49 8531 91 40 44 11

Mobil +49 179 66 30 909

E-Mail karl-heinz.pettinger@haw-landshut.de

weitere Ansprechpartner

Dr. Martin Frankenberger

M. Sc. Jakob Veitl

Dipl. Ing. Andreas Miesenberger

Tel. +49 8531 91 40 44 36

E-Mail

andreas.miesenberger@haw-landshut.de

Autoren: Dr. Martin Frankenberger, Jakob Veitl, Andreas Miesenberger, Prof. Dr. Karl-Heinz Pettinger

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Inhalt

1	Kurze Darstellung	3
1.1	Aufgabenstellung.....	3
1.2	Voraussetzungen	3
1.3	Planung und Ablauf	4
1.4	Stand der Wissenschaft und Technik	5
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	6
2	Einhergehende Darstellung	8
2.1	Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse im Hinblick auf Projektziele.....	8
2.1.1	AP 4 – Kontrolle der Flächenbeladung	8
2.1.2	AP 6 – Zellbau und elektrochemische Charakterisierung.....	10
2.1.2.1	UAP 6.1 – Halbzellcharakterisierung	12
2.1.2.2	UAP 6.2 – Vollzell- und weitere elektrochemische Charakterisierung.....	23
2.1.3	AP 7 – Ökologische und ökonomische Bewertung der Trockenbeschichtungsprozesse 33	
2.2	Zahlenmäßiger Nachweis	37
2.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	38
2.4	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit.....	39
2.5	Wesentliche Fortschritte durch Dritte	40
2.6	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen.....	41
3	Literaturverzeichnis.....	42

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Aufbauend auf wegweisenden Erkenntnissen und Vorarbeiten aus Phase 1 des Kompetenzclusters ProZell (Projekte „LoCoTroP – Low-cost Trockenbeschichtung von Batterieelektroden für energieeffiziente und umweltgerechte Produktionsprozesse“ und „HiLo – Umweltfreundliche Hoch-Energie-NCM 622-Kathoden mit optimierter Speicherkapazität/High-Load-Kathoden“ arbeiten die Partner im aktuellen Projekt in Phase 2 des Clusters ProZell daran, den innovativen Ansatz der lösemittelfreien Elektrodenherstellung zu entwickeln und als konkurrenzfähige Alternative zu etablieren. Ausgehend vom Projektfokus auf Entwicklung und Vergleich neuartiger Beschichtungstechniken sind die Hauptziele des Projektes

- Die Entwicklung von trockenbeschichteten Hochenergie-Elektroden mit mindestens $4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ Flächenbeladung
- Nachweis von mindestens 1 Ah Kapazität für mehrlagige Vollzellen
- Reduktion der erforderlichen Investitionskosten um 30 %
- Senkung des Energiebedarfs bei der Elektrodenbeschichtung um 50 %

Die HAW Landshut übernimmt hierbei die Aufgaben

- elektrochemische Charakterisierung
- Charakterisierung mittels Kapazitiver Sensorik
- Projektkoordination

1.2 Voraussetzungen

Die Arbeiten stützten sich auf essentielle Vorarbeiten der Projektpartner in den Projekten

- LoCoTroP – Low-cost Trockenbeschichtung von Batterieelektroden für energieeffiziente und umweltgerechte Produktionsprozesse
 - Techniken zur Anmischung und Herstellung PVDF-basierter Graphit-Anoden
- HiLo – Umweltfreundliche Hoch-Energie-NCM 622-Kathoden mit optimierter Speicherkapazität/High-Load-Kathoden
 - Techniken zur Herstellung von NMC 622-Kathoden
- OptiBatt – Optimierte Messmethoden zur Fehlerreduktion in der Batterieproduktion
 - Einsatz und Optimierung kapazitiver Sensorik zur Charakterisierung von Elektrodendicke und Elektrodenoberfläche

Die HAW Landshut bringt dabei insbesondere die Expertise der vergangenen Jahre aus der Forschung und Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien. Es konnte auf ein gut ausgestattetes Batterielabor

zurückgegriffen werden, in dem ein komplettes Verfahren zur Zellherstellung von Lithium-Ionen-Batterien im Labormaßstab zur Verfügung stand. Alle Produktionsschritte vom Mischen und Beschichten über Zellbau bis hin zu elektrischen Zelltests waren vorhanden und stellten die Bewertung der trocken beschichteten Elektroden sicher. Zudem brachte Prof. Dr. Pettinger Prozess-Know-how aus der industriellen Elektrodenherstellung mit.

Das Projekt ÖkoTroP wurde durch mehrere akademische Partner bearbeitet.

Tab. 1: Konsortium des Projektes ÖkoTroP.

Partner	Abkürzung
Hochschule für Angewandte Wissenschaften Landshut – Projektkoordinator Technologiezentrum Energie	HAW
Technische Universität Braunschweig Institut für Partikeltechnik	TU BS
Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA	FhG IPA
Fraunhofer-Institut für Siliziumtechnologie ISIT	FhG ISIT

1.3 Planung und Ablauf

Im Projekt wurden insbesondere vier neuartige zur Beschichtung Ansätze lösemittelfreier Pulvermischungen entwickelt und verglichen

- Bürstenauftrag (FhG ISIT)
- elektrostatischer Auftrag (FhG IPA)
- Siebauftrag (TU BS)
- Direktkalandrierung (TU BS)

Dazu wurden im Projekt durch die jeweiligen Partner neue Demonstrator-Anlagen zur Pulverbeschichtung entwickelt und aufgebaut. Die Anmischung lösemittelfreier Pulvermischungen zur Elektrodenherstellung wurde, ausgehend von Erkenntnissen der Vorprojekte, durch den Partner TU BS vereinheitlicht, identische Chargen vorgemischter Elektrodenrezepturen an alle Demonstrator-Anlagen bereitgestellt. Darüber hinaus nutzte FhG IPA eine Demonstrator-Anlage aus dem Vorprojekt LoCoTroP, zur Plasmabehandlung (Corona-Plasma) von unbeschichteter Kollektorfolie bzw. beschichteter NMC 622 Kathoden und Graphit Anoden.

Elektrochemische Charakterisierung aller Proben erfolgte einheitlich durch die HAW, zudem wurden vereinzelt Haftzugmessungen durch TU BS und HAW durchgeführt. Die HAW setzte eine aus dem Vorprojekt OptiBatt vorhandenen Demonstrator-Anlage zur Charakterisierung von Versuchselektroden mittels kapazitiver Sensorik (KapaScan) ein.

Durch Corona-bedingte Lockdown-Maßnahmen war der Zugang zu den Versuchslaboratorien insbesondere in 2020 und 2021 deutlich eingeschränkt, somit ergaben sich deutliche Verzögerungen

der Projektbearbeitung insbesondere bzgl. der Weiterentwicklung der Demonstrator-Anlagen zum lösemittelfreien Pulverauftrag. Zudem musste durch verschärfte Sicherheitsauflagen bzgl. kanzerogener und mutagener Pulver-Materialien im Jahreswechsel 2022/2023 ein Wechsel des kathodenseitigen Aktivmaterials (NMC 622 -> LFP) erfolgen, um alle Projektziele uneingeschränkt zu einzuhalten.

Infolgedessen wurde Fälligkeit der Abbruchmeilensteine M2 sowie M4 in Absprache mit dem Projektträger um 12 Monate verschoben, sowie die Gesamtdauer des Projektes von 36 auf 48 Monate ausgedehnt.

Die verschobenen Abbruchmeilensteine M2 und M4 konnten planmäßig zum 31.01.2022 bzw. 31.01.2023 erfüllt werden.

Die Projektarbeiten zeigten insbesondere bei den Auftragsformen Bürstenauftrag, Siebauftrag und Direktkalandrierung die zwingende Präsenz haftvermittelnder Primerschichten auf der Kollektorfolie. In der finalen Projektbearbeitungsphase konnte durch Kooperation mit dem HAW Projekt „IntelliSpin – Intelligentes Electrospinning in der Zellfertigung mittels Maschinellern“ eine innovative, lösemittelarme Methode auf Labormaßstab zur Herstellung funktionaler, haftvermittelnder Primerschichten deutlich verringerter Massenbeladung mittels Electrospinning demonstriert werden.

1.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Im Vorfeld des Projektes ÖkoTroP waren mehrere Ansätze der lösemittelfreien Elektrodenbeschichtung in Grundzügen bekannt.

- Kalanderbasierte Verfahren wurden bereits von Maxwell, Fraunhofer und DLR beschrieben.¹⁻³ Jedoch fokussieren sich bestehende Ansätze meist auf Herstellung freistehender Elektrodenfilme im Kalandrier (auch mehrstufige Kalandrierungen möglich) mit anschließender Applikation auf den Stromkollektor, während im ÖkoTroP-Ansatz ein Ein-Schritt-Prozess angestrebt wird.
- Erste Ansätze eines Siebauftrags wurden von Toyota beschrieben.⁴ Jedoch unterscheidet sich der ÖkoTroP-Ansatz klar durch direkten Auftrag des Elektrodenpulvers ohne Vorverdichtung zum Elektrodengranulat.
- Methoden zum freien Pulverübertrag mittels gasstromgetriebenem Pulversprühverfahren oder elektrostatisch gestütztem Pulverauftrag wurden bereits im Vorfeld beschrieben,⁵⁻⁷ mitunter durch den teilnehmenden Konsortialpartner FhG IPA.⁸ Erste Testaufbauten wurden vom Konsortialpartner FhG IPA im Vorprojekt LoCoTroP entwickelt und validiert. Der Ansatz des Projektes ÖkoTroP verfolgt hierbei insbesondere, die maximal applizierbare Flächenbeladung zu erhöhen.

- Ansätze zum Bürstenauftrag wurden im Vorfeld ausschließlich durch den Konsortialpartner FhG ISIT untersucht. Erste Testaufbauten wurden vom Konsortialpartner FhG IPA im Vorprojekt LoCoTroP entwickelt und validiert. Im Projekt ÖkoTroP liegt der Fokus auf Automatisierung und Durchsatzerhöhung.

Zur weiteren Stabilisierung des Ansatzes der lösemittelfreien Elektrodenherstellung werden im Projekt zudem die Schwachstellen Haftung Elektrode-Stromkollektor sowie Benetzbarkeit mit Elektrolyt adressiert. Hierfür werden Corona-plasma-basierte Verfahren eingesetzt

- Der Ansatz der plasma-chemischen Abscheidung dünner Schichten ist z.B. aus der Displayherstellung bekannt.⁹ Die Anwendung zur Herstellung von Primerschichten für LIB-Elektroden wurde im Vorfeld nur in Grundzügen untersucht und beschrieben, unter anderem durch FhG IFAM und den Konsortialpartner HAW Landshut basierend auf Vorarbeiten im Vorprojekt SurfaLIB.^{10,11}
- Der Ansatz der plasmabasierten Ätzung ist insbesondere bei der Herstellung von LIB-Aktivmaterialien (als spätere Ausgangsbasis der Elektrodenbeschichtung) bekannt.^{12–15} Die Anwendung des Plasma-Ätzens zur Erhöhung der Oberflächenbenetzbarkeit, wurde im Vorfeld vordergründig für Separatoren,^{16–18} für die Elektrodenbeschichtung jedoch nur grundlegend untersucht,^{19,20} mitunter auch durch Plasmatrete GmbH sowie den Konsortialpartner HAW Landshut im Vorprojekt SurfaLIB.^{11,21} Der ÖkoTroP-Ansatz, i.e. Wechsel von Plasma-Jet- auf Corona-Plasma-Verfahren zur direkten Ätzung der beschichteten Elektrode mit deutlich erhöhter Eindringtiefe, wurde im Vorfeld nicht beschrieben.

Als zusätzliches Instrument zur Automatisierung der Trockenbeschichtungsansätze wird im Projekt zudem die Kapazitive Sensorik zur Charakterisierung von Elektrodendicke und –oberfläche eingesetzt. Erste Beschreibung einer ähnlicher Anwendung erfolgte im Vorfeld zum Projektstart unter anderem durch den Konsortialpartner HAW Landshut.²²

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Durch die Projektpartner fand regelmäßiger Austausch (mind. 1x monatlich) zum Projektfortschritt statt, zusätzlich zu den halbjährlichen Konsortialtreffen unter Einbeziehung des Projektträgers.

Darüber hinaus wurde an ausgewählter Stelle mit akademischen bzw. Industriepartnern kooperiert, zur Erweiterung der Versuchsansätze über Projektvorgaben hinaus

Tab. 2: Weitere Kooperationspartner des Projektkonsortiums ÖkoTroP.

Partner	Abkürzung	Themenfeld
Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung	FhG IFAM	Plasma-basierte Abscheidung von Primer Schichten
MICRO-EPSILON MESSTECHNIK GmbH & Co. KG	µε	KapaScan zur inline-Charakterisierung bei kontinuierlicher Elektrodenherstellung

Zudem erfolgte intensive Vernetzung mit weiteren Projekten der BMBF-Kompetenzcluster ProZell sowie InZePro.

Tab. 3: Direkte Kooperation der HAW Landshut im Projekt ÖkoTroP mit weiteren Projekten in der BMBF-Kompetenzcluster ProZell und InZePro.

Projekt	Cluster	Themenfeld
Datenbasierte Prozess- und Methodenentwicklung zur Effizienz- und Qualitätssteigerung in der Li-Ionen-Zellproduktion (E-Qual)	ProZell	Bereitstellung und Charakterisierung von Referenzelektroden
Digitalisierungsplattform – Simulation für die Batteriezellproduktion (Sim4Pro)	ProZell	Informationstransfer als Basis für Prozess - Simulationen
Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehung für Befüllungs- und Wettingprozesse von großformatigen Lithium-Ionen-Batterien (Cell-Fill)	ProZell	Benetzungsverhalten plasma-behandelter Elektroden
Umwelt- und Kostenbewertung, Modell- und Kommunikationsmanagement für das Kompetenzcluster Batteriezellproduktion (ekoZell)	ProZell	Ökologische und ökonomische Bewertung von Verfahren zur lösemittelfreien Elektrodenherstellung
Intelligentes Electrospinning in der Zellfertigung mittels Maschinellern Lernen (IntelliSpin)	InZePro	Electrospinning zur Herstellung funktionaler Primerschichten

Basierend auf der Zusammenarbeit mit dem ProZell-Projekt Cell-Fill wurde ein gemeinsamer Artikel in der Fachzeitschrift *Energy Technology* veröffentlicht.²³

2 Einhergehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse im Hinblick auf Projektziele

2.1.1 AP 4 – Kontrolle der Flächenbeladung

In AP 4 – Kontrolle der Flächenbeladung bestand die Aufgabe der HAW Landshut in der Adaption der neuartigen Anwendung kapazitiver Sensorik (KapaScan) für Charakterisierung von LIB-Elektroden. Im Einzelnen wurden zwei Anwendungsfälle untersucht:

a) offline-KapaScan: 3D-Charakterisierung der Elektrodendicke, Charakterisierung der Oberfläche

Ein an der HAW entwickelter Teststand wurde in Zusammenarbeit mit dem Projekt OptiBatt entwickelt, validiert und auf den Anwendungsfall adaptiert. Durch Applikation der Methodik auf trockenbeschichtete Elektroden konnten u.a. Inhomogenitäten der Schichtdicke bei kontinuierlicher Herstellung von Graphit-Anoden mittels Bürstenauftrag ermittelt werden.

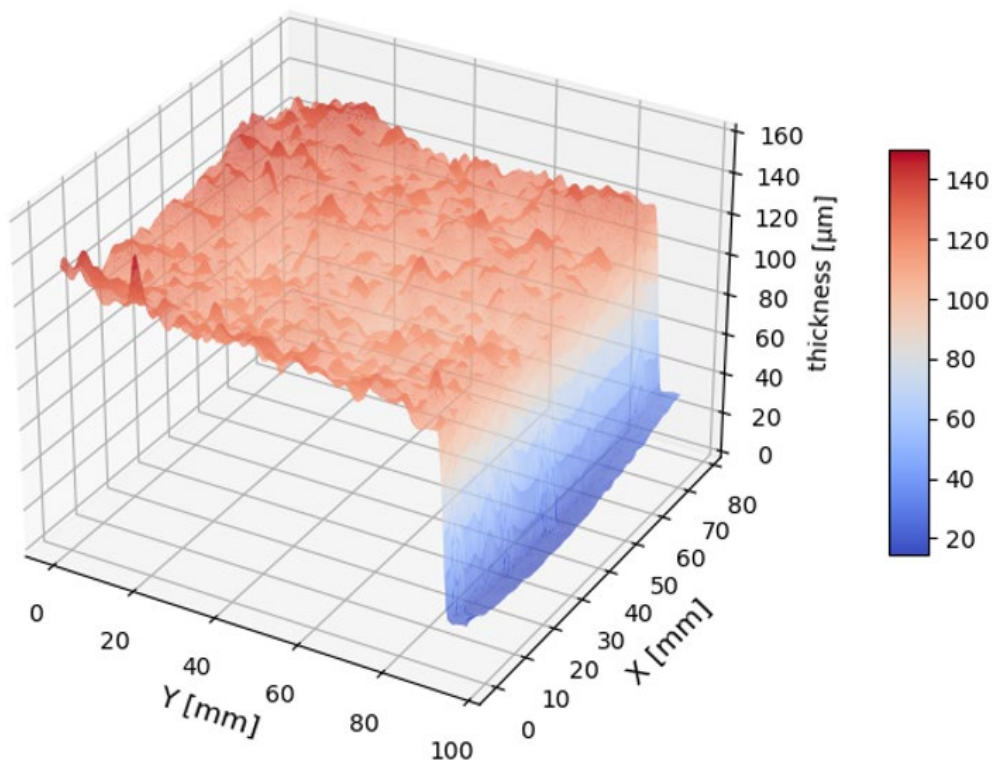


Abb. 1: Charakterisierung der Schichtdicke einer elektrode mittels kapazitiver Sensorik (offline), am Beispiel trockenbeschichtete Anode aus kontinuierlichem Bürstenauftrag.

b) inline-KapaScan: Ermittlung der Schichtdicke einer bewegten Elektrode (R2R) als Basis einer Live-Feedback-Regelung

In Zusammenarbeit mit dem Projekt OptiBatt sowie dem Partner $\mu\epsilon$ wurde ein adaptierter Teststand entwickelt, der final die Charakterisierung der Schichtdicke einer bewegten Graphit-Anode (R2R) auf drei parallelen Bahnen ermöglichte.

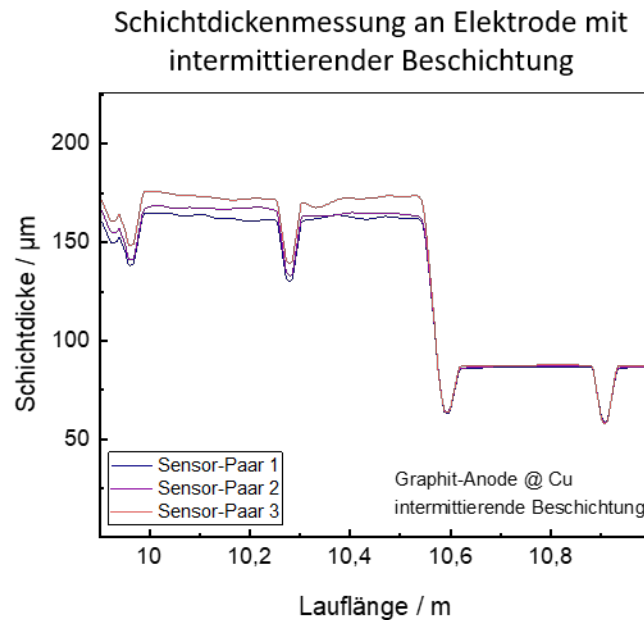


Abb. 2: Schichtdicke einer intermittierend beschichteten Graphit-Anode (auf Cu-Folie) an der Kante zwischen beidseitiger und einseitiger Beschichtung. Messwert ermittelt anhand Signal-Differenz des gemessenen Probenabstandes zu beidseitig platziertem Sensor-Paar. Rohdaten bereitgestellt durch $\mu\epsilon$.

Somit wurde AP4 innerhalb der Projektbearbeitungszeit erfolgreich abgeschlossen.

2.1.2 AP 6 – Zellbau und elektrochemische Charakterisierung

Als Vergleichsmaterial für trockenbeschichtete Elektroden werden die vom Clusterpartner ZSW Ulm bereitgestellten Referenzelektroden (08/2020), eine kommerzielle LFP Kathode (UniverCell, 05/2023), sowie ergänzend eine kommerzielle unkalandrierte Graphit-Anode (UniverCell, 01/2021) herangezogen.

Tab. 4: NMC-Referenz-Kathode #1 & Referenz-Anode #1 aus Bereitstellung des ZSW (08/2020); LFP-Referenz-Kathode #2 (05/2023, kommerziell), Referenz-Anode #2 (01/2021, kommerziell).

Elektrode	Eigenschaften	Lauflänge	Flächenbeladung (einseitig)
Kathode NMC 622 #1	beidseitig, kalandriert	50 m	14,4 mg _{AM} ·cm ⁻² ; 2,37 mAh·cm ⁻²
Kathode LFP #2	beidseitig, kalandriert	200 m	16,9 mg _{AM} ·cm ⁻² ; 2,41 mAh·cm ⁻²
Anode Graphit #1	beidseitig, kalandriert	50 m	8,7 mg _{AM} ·cm ⁻² ; 2,70 mAh·cm ⁻²
Anode Graphit #2	beidseitig, unkalandriert	50 m	7,7 mg _{AM} ·cm ⁻² ; 2,70 mAh·cm ⁻²

Die Zusammensetzung dieser Referenz-Elektroden ist nachfolgend dargestellt.

Tab. 5: Zusammensetzung der Referenz-Kathode #1, Referenz-Kathode #2, Referenz-Anode #1, Referenz-Anode #2.

Material	Funktion	Anteil nach Beschichtung
Referenz-Kathode #1		
NMC 622	Aktivmaterial	95,5 %
Carbon Black – Super C65	Leitzusatz	2,25 %
Graphit – SFG6L	Leitzusatz	0,75 %
PVDF	Binder	1,5 %
Referenz-Kathode #2		
LFP	Aktivmaterial	93 %
	Leitzusatz	4 %
	Binder	3 %
Referenz-Anode #1		
Graphit	Aktivmaterial	94 %
CMC	Binder	2 %
SBR	Binder	3 %
Carbon Black – Super C65	Leitzusatz	1 %
Referenz-Anode #2		
Graphit	Aktivmaterial	94 %
CMC	Binder	2,25 %
SBR	Binder	2,25 %
Carbon Black – Super C65	Leitzusatz	1,5 %

Neben der in Tab. 4 gelisteten Flächenbeladung der Referenzelektroden, wurde zudem im Projektantrag eine erhöhte Flächenbeladung $\geq 4,0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ als zentrales Projektziel definiert.

Durch den Partner TU BS/iPAT wurden entsprechend der im Projekt definierten Referenz-Zusammensetzung einheitliche lösemittelfreie Pulvermischungen (TU BS/iPAT) hergestellt und an die vier Demonstrator-Beschichtungsanlagen des Projektes verteilt.

Tab. 6: Zusammensetzung der Referenz-Pulvermischungen.

NMC-Kathode				
Komponente	Material	Hersteller	Funktion	Anteil
NMC622	NCM 622	BASF	Aktivmaterial	93 %
PVDF	Hylar®	Solvay	Binder	4 %
Carbon Black	Super C65	Imerys	Leitzusatz	3 %
LFP-Kathode				
Komponente	Material	Hersteller	Funktion	Anteil
LFP	IBUvolt LFP400	Univercell	Aktivmaterial	93 %
PVDF	Hylar®	Solvay	Binder	4 %
Carbon Black	Super C65	Imerys	Leitzusatz	3 %
Graphit-Anode				
Komponente	Material	Hersteller	Funktion	Anteil
Graphit	SMG A5	Hitachi	Aktivmaterial	93,75 %
PVDF	Hylar®	Solvay	Binder	5 %
Carbon Black	Super C65	Imerys	Leitzusatz	1,25 %

Anhand einheitlicher Pulvermischungen wurden somit durch die Projektpartner FhG IPA, FhG ISIT sowie TU BS/iPAT Versuchselektroden mittels der im Projekt entwickelten Beschichtungsmethoden elektrostatischer Auftrag, Bürstenauftrag sowie Siebauftrag erstellt und der HAW bereitgestellt.

Dabei war bei allen Ansätzen der Einsatz modifizierter Stromableiterfolien (idR Primerschichten) zwingend erforderlich.

2.1.2.1 UAP 6.1 – Halbzellcharakterisierung

Zur Charakterisierung im Halbzellformat wurden etablierte Prozesse zur Assemblage und Analyse von T-Zellen und Knopfzellen eingesetzt.

Neben den Referenzelektroden wurden mehrere Proben durch die Projektpartner zur Halbzellcharakterisierung bereitgestellt (soweit möglich, wurden zur geeignete Probenbereiche für den Vergleich bei moderater – siehe Tab. 4 – bzw. erhöhter Flächenbeladung identifiziert).

Mit enthalten ist dabei auch eine exemplarische Testreihe zum Einfluss des Kompressionsgrades beim Bürstenauftrag einer hochbeladenen, trockenbeschichteten Anode.

Tab. 7: Übersicht zu Graphit-Anoden (Bürstenauftrag, hohe Beladung); Kompressionsgrad variiert.

Modus	Zeitraum der Herstellung	Flächendruck	Temperatur
Kompression Level 1	11.2021	0,31 kN·cm ⁻²	120 °C
Kompression Level 2	11.2021	0,60 kN·cm ⁻²	120 °C
Kompression Level 3	11.2021	1,14 kN·cm ⁻²	120 °C
Kompression Level 4	11.2021	1,14 kN·cm ⁻²	150 °C
Kompression Level 5	06.2021	-- Rollenlaminator --	170 °C

Tab. 8: Flächenbeladung der elektrochemisch analysierten Elektroden mit moderater bzw. erhöhter Beladung.

NMC-Kathode				
Hersteller	Auftragsmethode	Ankunft	Aktivmaterialbeladung [mg·cm ⁻²]	Flächenbeladung [mAh·cm ⁻²]
ZSW ¹	lösemittelbasiert ¹	07.2020	14	2,4
FhG ISIT	Bürstenauftrag	12.2021	16	2,7
FhG IPA	elektrostatisch	11.2021	15	2,7
FhG ISIT	Bürstenauftrag	12.2021	22	3,8
FhG IPA	elektrostatisch	11.2021	23	4,0
TU BS – iPAT	Siebauftrag	11.2021	24	4,3
Graphit-Anode				
ZSW ¹	lösemittelbasiert ¹	07.2020	7,9	2,9
extern ¹	lösemittelbasiert ¹	01.2021	7,9	2,9
FhG ISIT	Bürstenauftrag	06.2021	8,1	2,9
FhG IPA	elektrostatisch ²	11.2021	7,9	2,9
TU BS – iPAT	Siebauftrag	11.2021	6,6	2,4
FhG IPA	elektrostatisch	11.2021	11	4,0
FhG ISIT	Bürstenauftrag	06.2021 & 11.2021	10 – 11	3,6 – 4,1

Somit konnten mit jeder der drei Auftragsformen Bürstenauftrag, elektrostatischer Auftrag und Siebauftrag je eine Kathode und eine Anode in mindestens einer der definierten Zielbeladungen bereitgestellt werden.

Die vierte untersuchte Auftragsform Direktkalandrierung erlaubt ebenfalls die Prozessierung der Referenzpulvermischungen (Tab. 6) zu Elektrodenbeschichtungen. Jedoch war es bis Projektende nicht möglich, die Flächenbeladung bis in den spezifizierten Zielbereich (Tab. 8) abzusenken.

a) Vorbewertung

Zur Vorbewertung der Elektroden erfolgte zunächst eine Charakterisierung hinsichtlich Porosität (Abschätzung durch Vergleich der Elektrodendichte mit Dichte der Beschichtungskomponenten) und Tortuosität (Impedanzspektroskopie an symmetrischen Zellen, Methode Landesfeind et al.).²⁴

¹ Elektroden aus Nassbeschichtung (Referenz-Kathode & -Anode Kompetenzcluster ProZell, Referenz-Anode aus industrieller Fertigung)

² oberflächenmodifizierter Stromkollektor mit Metall dendriten, ohne Primerschicht

Die dimensionslose Kennzahl MacMullin-Number N_M , die Messgröße ionischer Widerstand R_{ion} , sowie Porosität ε und Tortuosität τ unterliegen folgendem Zusammenhang:

$$N_M = \frac{\tau}{\varepsilon} = \frac{R_{\text{ion}} A \kappa}{2d}$$

mit Elektrolytleitfähigkeit κ , geometrischer Probenfläche A sowie einfacher Elektrodendicke d . Aufbauend darauf kann eine Datenbank der an die HAW übermittelten Versuchselektroden erstellt werden.

Tab. 9: Vorvergleich von trockenbeschichteten und Referenz-Elektroden (Zuordnung Serien siehe Tab. 8).

NMC-Kathode				
Elektrode	Beladung der Testelektroden	Porosität ε	Tortuosität τ	Ion Widerstand
Referenz-Kathode	2,33 mAh·cm ⁻²	36 ± 1 %	4,12 ± 0,03	257 ± 1 Ω·cm ²
ISIT Serie 1a	2,45 mAh·cm ⁻²	43 ± 3 %	1,81 ± 0,02	110 ± 4 Ω·cm ²
ISIT Serie 1b	4,02 mAh·cm ⁻²	43 ± 2 %	1,71 ± 0,04	172 ± 15 Ω·cm ²
iPAT Siebauftrag Serie 1	4,86 mAh·cm ⁻²	54 ± 10 %	4,04 ± 0,19	509 ± 38 Ω·cm ²
IPA Serie 1a	2,39 mAh·cm ⁻²	54 ± 3 %	3,21 ± 0,44	192 ± 32 Ω·cm ²
IPA Serie 1b	4,02 mAh·cm ⁻²	47 ± 2 %	2,03 ± 0,01	202 ± 8 Ω·cm ²
Graphit-Anode				
Referenz-Anode #1	2,70 mAh·cm ⁻²	38 %	7,58 ± 0,10	531 ± 7 Ω·cm ²
Referenz-Anode #2	2,70 mAh·cm ⁻²	58 %	3,91 ± 0,06	274 ± 4 Ω·cm ²
ISIT Serie 1a	2,89 mAh·cm ⁻²	52 ± 3 %	4,17	265 Ω·cm ²
ISIT Serie 1b Kompr. Lvl. 5	4,12 mAh·cm ⁻²	45 ± 2 %	4,23	394 Ω·cm ²
ISIT Serie 2 Kompr. Lvl. 1	3,85 mAh·cm ⁻²	55 ± 2 %	2,85	238 Ω·cm ²
ISIT Serie 2 Kompr. Lvl. 2	3,66 mAh·cm ⁻²	52 ± 1 %	2,97	250 Ω·cm ²
ISIT Serie 2 Kompr. Lvl. 3	3,89 mAh·cm ⁻²	49 ± 5 %	2,97	267 Ω·cm ²
ISIT Serie 2 Kompr. Lvl. 4	3,68 mAh·cm ⁻²	51 ± 1 %	3,28	278 Ω·cm ²
iPAT Siebauftrag Serie 1	1,85 mAh·cm ⁻²	43 ± 5 %	5,79	251 Ω·cm ²
IPA Serie 1a	2,73 mAh·cm ⁻²	46 ± 4 %	5,46 ± 0,15	344 ± 10 Ω·cm ²
IPA Serie 1b	4,03 mAh·cm ⁻²	42 ± 2 %	3,48 ± 0,02	328 ± 3 Ω·cm ²

b) Elektrochemische Charakterisierung der Graphit-Anoden

Die bereitgestellten Versuchsanoden wurden hinsichtlich Ratenfestigkeit und Zyklenstabilität in Halbzellen (T-Zelle) charakterisiert. Der Vergleich der im Projekt hergestellten trockenbeschichteten Anoden mit moderater Beladung (siehe Tab. 9) mit der unkalandrierten Referenzanode #2 ist nachfolgend dargestellt.

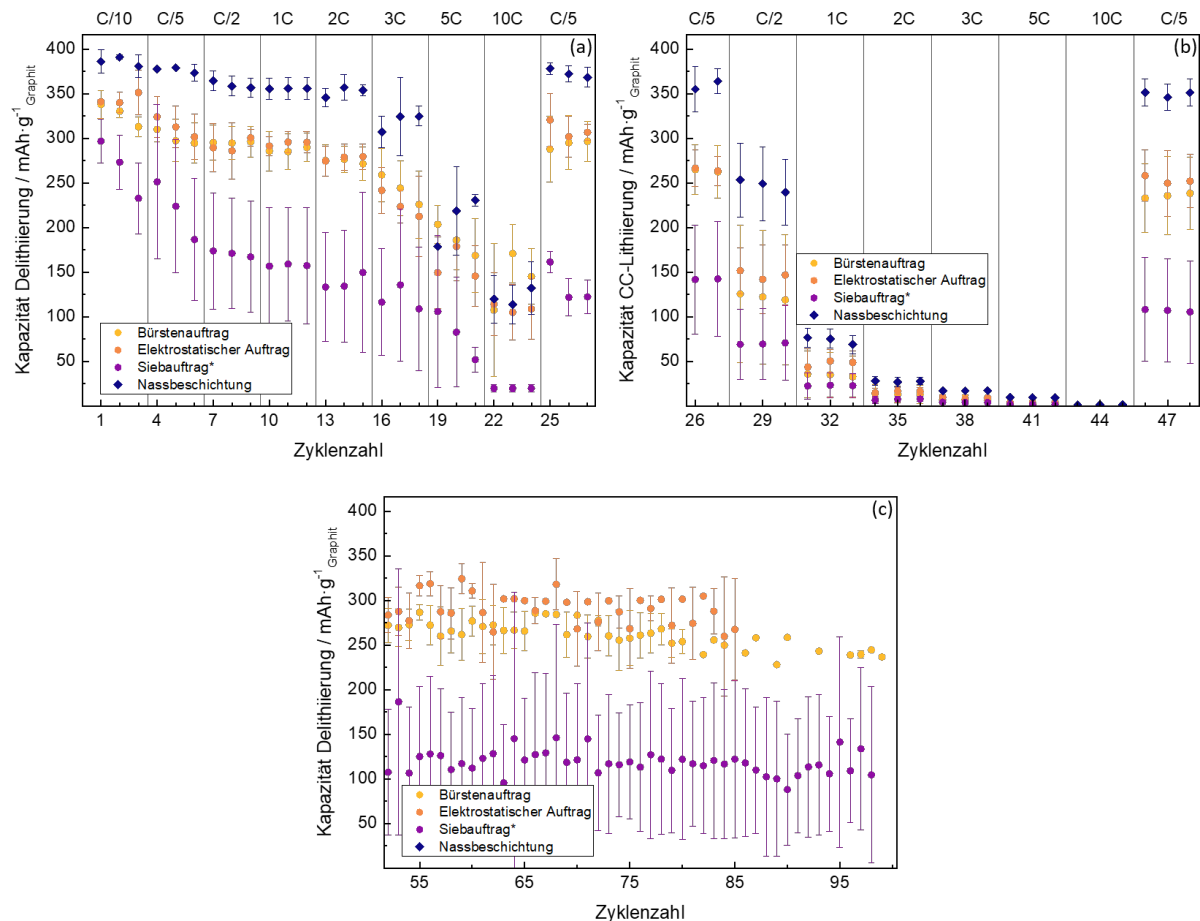


Abb. 3: Erzielte Kapazitäten von Graphit-Anoden ($2,9 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$) in Halbzellen (T-Zelle) bei Zyklisierung im Bereich 0,02 – 1,5 V; (a) Ratentest Delithierung: Lithierung in allen Zyklen bei 0,2 C (CCCV-Modus); (b) Ratentest Lithierung (CC-Anteil): Delithierung in allen Zyklen bei 0,2 C (CC-Modus); (c) Zyklentest, Lithierung bei 1 C (CCCV-Modus), Delithierung bei 1 C (CC-Modus); * reduzierte Flächenbeladung $2,4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Bereits bei niedrigen C-Raten ab C/10 deutet sich ein systematischer Offset aller trockenbeschichteten Anoden zu niedrigeren Werten an. Die trockenbeschichteten Anoden liegen bei C/10 knapp unter der Herstellerangabe zum Aktivmaterial SMGA5 ($C_{\text{spez}} = 362 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), während die nassbeschichtete Referenzanode #2 (doppelseitig beschichtete Proben in der Halbzelle) sogar die theoretische Kapazität von Graphit ($C_{\text{spez}} = 372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) leicht übersteigt; derzeit wird ein Nebeneinfluss der rückseitigen Elektroden-schicht als möglicher Störfaktor der Halbzellmessung geprüft.

Es ergibt sich somit ein systematischer Offset zwischen nassbeschichteten und trockenbeschichteten Anoden in Ratentest und Zyklentest. Mit Ausnahme der unerwartet hohen Ratenfestigkeit der Anoden

aus elektrostatischem Auftrag entspricht die Ratenfestigkeit in etwa den Trends aus der Vorbewertung (siehe Tab. 9).

Der Vergleich von Anoden mit moderater bzw. hoher Flächenbeladung (siehe Abb. 4) aus ansonsten identischer Herstellung offenbart sinkende Ratenfestigkeit mit steigender Flächenbeladung. Dies ist maßgeblich auf den Einfluss von Stofftransport zurückzuführen.

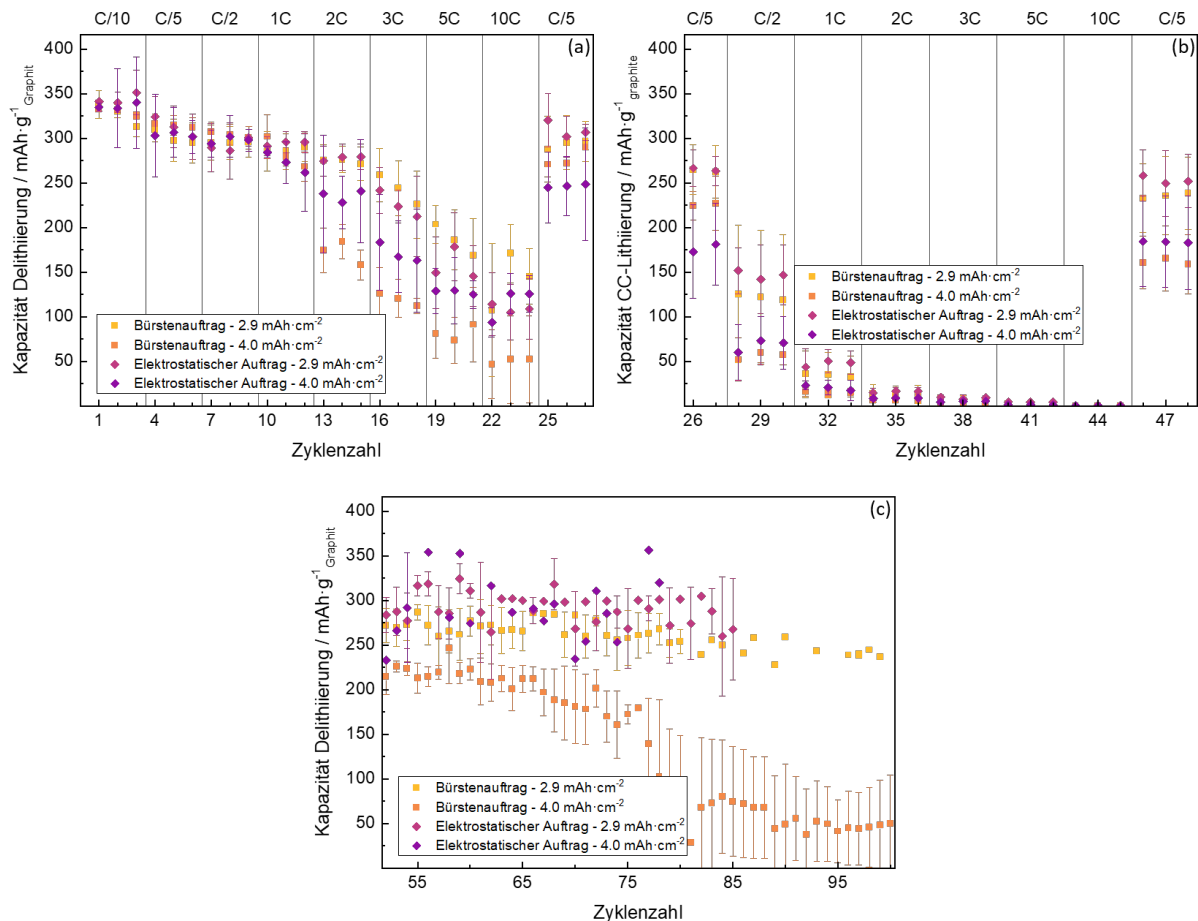


Abb. 4: Erzielte Kapazitäten von Graphit-Anoden (2,9 / 4,0 mAh·cm⁻²) in Halbzellen (T-Zelle) bei Zyklisierung im Bereich 0,02 – 1,5 V; (a) Ratentest Delithiierung: Lithiierung in allen Zyklen bei 0,2 C (CCCV-Modus); (b) Ratentest Lithiierung (CC-Anteil): Delithiierung in allen Zyklen bei 0,2 C (CC-Modus); (c) Zyklentest, Lithiierung bei 1 C (CCCV-Modus), Delithiierung bei 1 C (CC-Modus).

Die elektrochemische Charakterisierung der exemplarischen Probenserie zum Einfluss der Kompression ist nachfolgend dargestellt.

c) Elektrochemische Charakterisierung der NMC Kathoden

Analog zu Graphit-Anoden wurden auch trockenbeschichtete NMC622-Kathoden aus den verschiedenen Auftragsverfahren zunächst bei moderater Beladung mit der nassbeschichteten Referenz-Kathode #1 anhand von Halbzelltests verglichen:

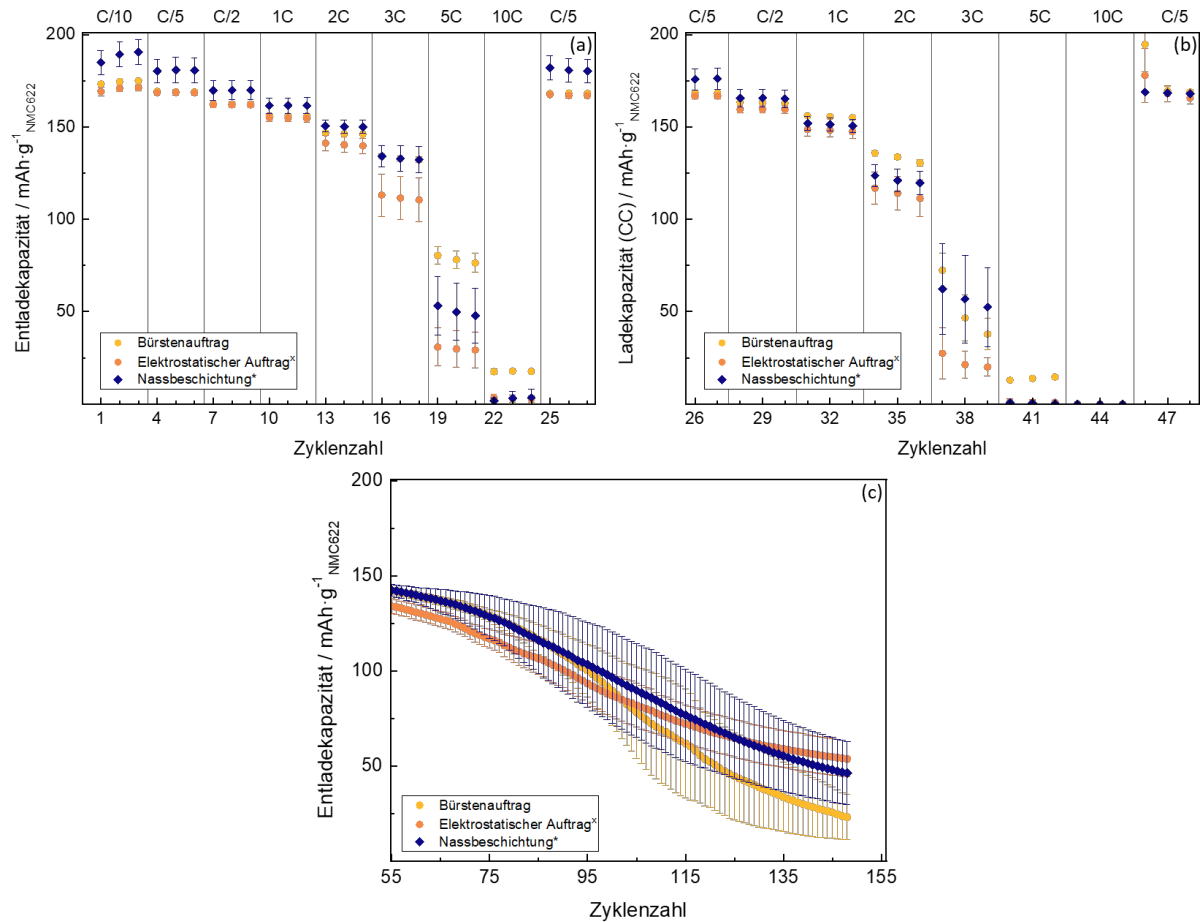


Abb. 5: Erzielte Kapazitäten von NMC622-Kathoden ($2,7 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$) in Halbzellen (Knopfzelle) bei Zyklisierung im Bereich 3,0 – 4,3 V; (a) Entladeratentest: Laden in allen Zyklen bei 0,2 C (CCCV-Modus); (b) Laderatentest (CC-Anteil): Entladen in allen Zyklen bei 0,2 C (CC-Modus); (c) Zyklentest, Laden bei 1 C (CCCV-Modus), Entladen bei 1 C (CC-Modus); * reduzierte Flächenbeladung $2,4 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$; x Delithiierung bei C/7 in Zyklen 1 – 3.

Wie auch bereits bei Graphit-Anoden zeigt sich über alle C-raten ein systematischer Offset zwischen nass- und trockenbeschichteten Kathoden. Bei Entladung mit C/10 Rate erzielen dabei die trockenbeschichteten Kathoden Kapazitäten nahe der Herstellerangabe ($C_{\text{spez}} = 176 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$); ein möglicher Nebeneinfluss durch den Einsatz beidseitiger Elektroden in der Halbzellmessung wird auch für Kathoden derzeit geprüft.

Abseits des systematischen Offsets sind sowohl Ratenfestigkeit als auch Zyklenstabilität für nass- bzw. trockenbeschichtete Kathoden (siehe Tab. 5 bzw. Tab. 8) sehr ähnlich. Passend zu den Trends der ionischen Widerstände (siehe Tab. 9) zeigt die moderat beladene Kathode aus dem Bürstenauftrag die höchste Ratenfestigkeit.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der analogen Charakterisierung von hochbeladenen Kathoden dargestellt:

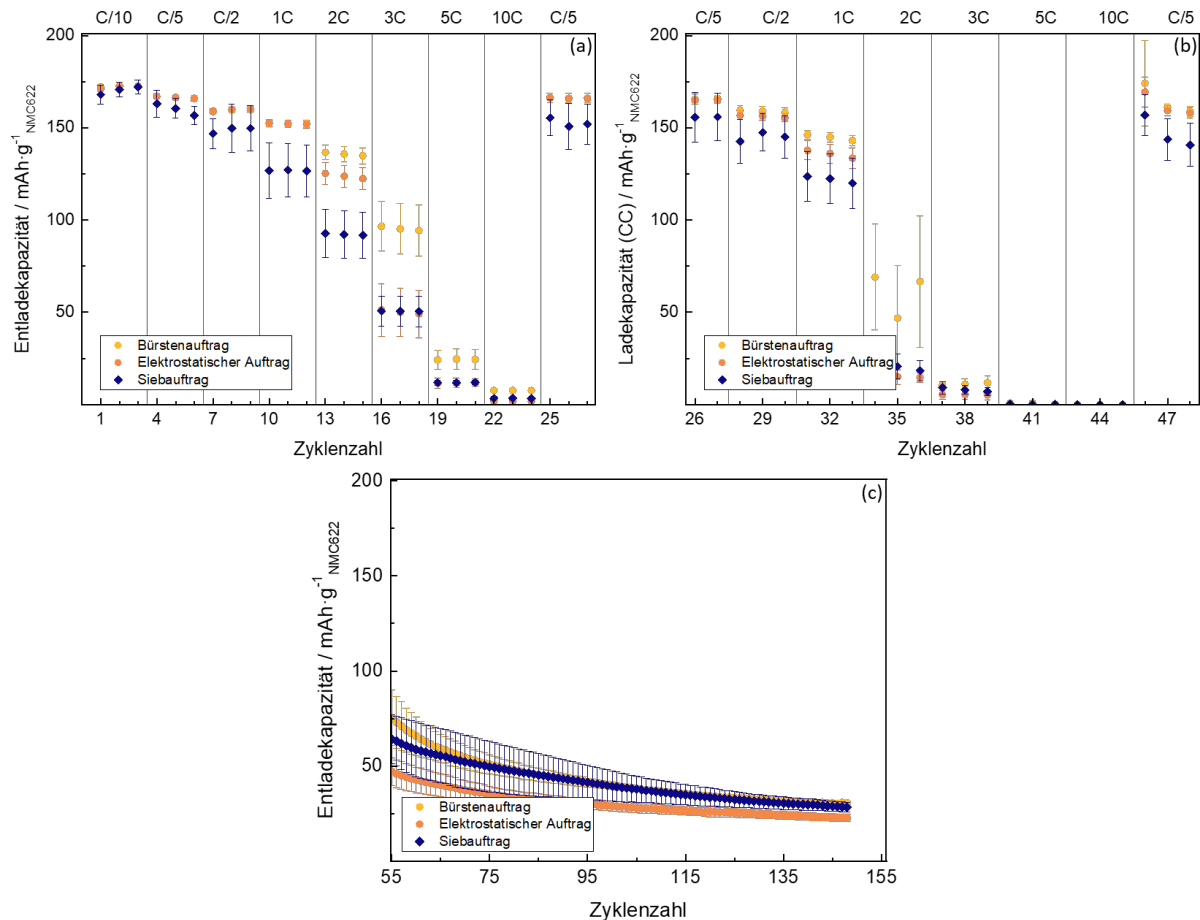


Abb. 6: Erzielte Kapazitäten von NMC622-Kathoden ($4,0 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$) in Halbzellen (Knopfzelle) bei Zyklisierung im Bereich 3,0 – 4,3 V; (a) Entladeratentest: Laden in allen Zyklen bei 0,2 C (CCCV-Modus); (b) Laderatentest (CC-Anteil): Entladen in allen Zyklen bei 0,2 C (CC-Modus); (c) Zyklentest, Laden bei 1 C (CCCV-Modus), Entladen bei 1 C (CC-Modus).

Insgesamt ist die erzielte Ratenfestigkeit etwas geringer als bei moderater Flächenbelastung, was aufgrund der stärkeren Stofftransportlimitierung so zu erwarten war. Erneut zeigt die Kathode aus Bürstenauftrag die höchste Ratenfestigkeit.

Durch Ermittlung der in UAP 6.1 – Halbzellcharakterisierung gezeigten Daten (Abb. 5 & Abb. 6) wurde der Abbruchmeilenstein M2

„M2 (Abbruchmeilenstein): Für mindestens drei der vier zu etablierenden Auftragsverfahren sind anoden- und kathodenseitig Rezepturen (Graphit / NCM) mit maximal 5 Gew.-% Bindermaterial erarbeitet, die im diskontinuierlichen Betrieb beschichtet werden können und ein Weiterverarbeiten im Zellbau zur elektrochemischen Analyse ermöglichen.“

fristgerecht innerhalb des verlängerten Bearbeitungszeitraums bis Projektmonat 24 erreicht.

d) Randstudie: Elektrogesponnene Haftvermittler zur Trockenbeschichtung von Elektroden

Aufbauend auf bisherigen Erkenntnissen der zwingenden Verfügbarkeit haftvermittelnder Primerschichten als Voraussetzung der erfolgreichen Trockenbeschichtung insbesondere bei Bürstenauftrag, Siebauftrag und Direktkalandrierung, wurden Kompetenzen der HAW aus anderen Projekten eingesetzt, um die Erzeugbarkeit der erforderlichen haftvermittelnden Schichten mittels Elektrosponning zu erzeugen. Hierzu wurden zunächst Proben unbeschichteten Cu-Stromkollektors durch HAW mit PVDF-Fasern unterschiedlicher Massenbeladung besponnen, anschließend durch FhG ISIT mit Graphit-Anode beschichtet (Bürstenauftrag). Die resultierenden Proben wurden durch HAW charakterisiert.

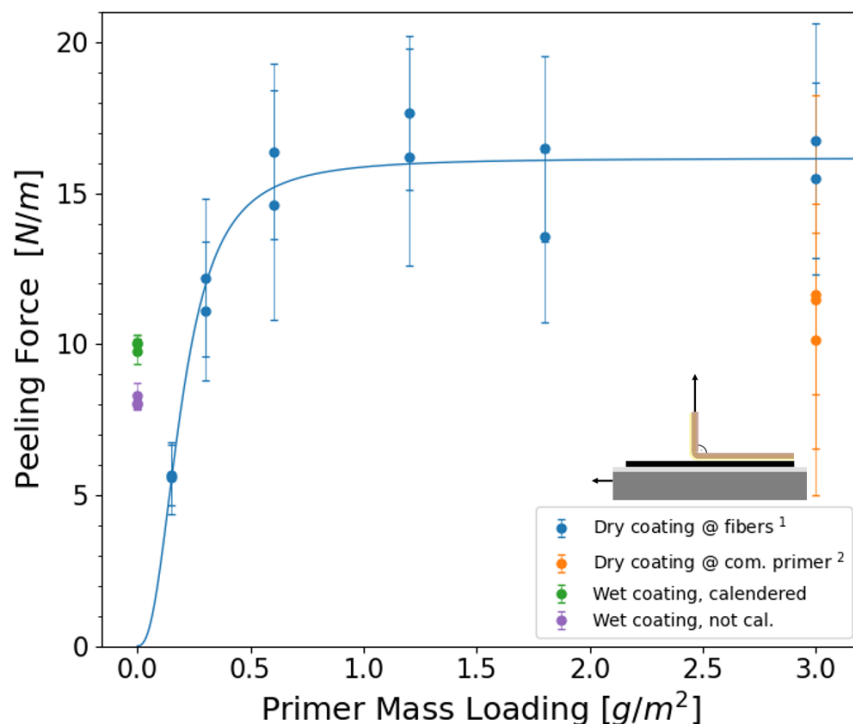


Abb. 7: Haftung von Graphit-Anodenschichten auf Kollektorfolie, ermittelt im 90 ° Schälversuch (≥ 2 Proben je Zustand, $w=25\text{mm}$, $l=50\text{mm}$, 1 Messpunkt / μm entlang Abzugsrichtung.); ¹ PVDF-Faserschicht durch Elektrosponning; ² Commabar-Beschichtung Binder+Leitadditiv.

Mit steigender Flächenbeladung der gesponnenen Primer-Schicht zeigt sich zunächst ein linearer Anstieg der Haftfestigkeit einer trockenbeschichteten Graphit-Anode auf dem Stromableiter, bis ab einer Primer-Beladung von $\geq 0,6\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ein Sättigungseffekt eintritt. Die Haftung der Versuchselektroden im Sättigungsbereich übersteigt die Haftfestigkeiten trockenbeschichteter Elektroden auf kommerzieller Primer-Schicht und die Haftfestigkeit der Referenz-Anoden #1 und #2 (siehe Tab. 4).

In metallischem Setup (T-Zelle trocken) wurde der ohm'sche Widerstand beschichteter Graphit-Anoden ermittelt:

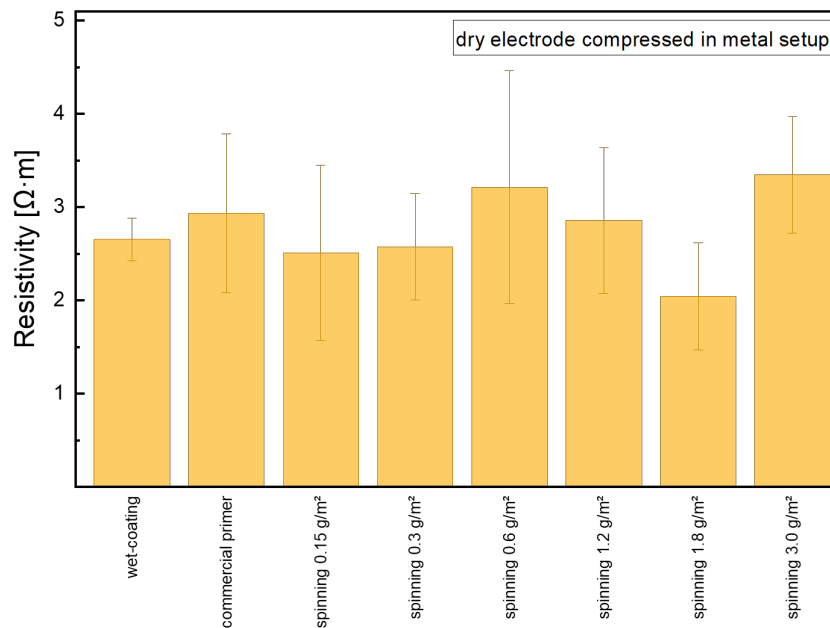


Abb. 8: Ohm'scher Widerstand von Graphit-Anoden in metallischem Setup (T-Zelle trocken).

Innerhalb der begrenzten Auflösung des Mess-Ansatzes zeigen sich vergleichbare Übertrittswiderstände nassbeschichteter Graphit-Anode, trockenbeschichteter Graphit-Anoden auf kommerziellem Primer bzw. trockenbeschichteter Graphit-Anoden auf gesponnenem Primer.

Die Ergebnisse bzgl. Haftfestigkeit bzw. Übertrittswiderstand deuten gute Funktionalität der Test-Elektroden für den Einsatz als LIB-Elektrode an. Ausgewählte Zustände wurden deshalb im Halbzellformat (T-Zelle) hinsichtlich Ratenfestigkeit charakterisiert.

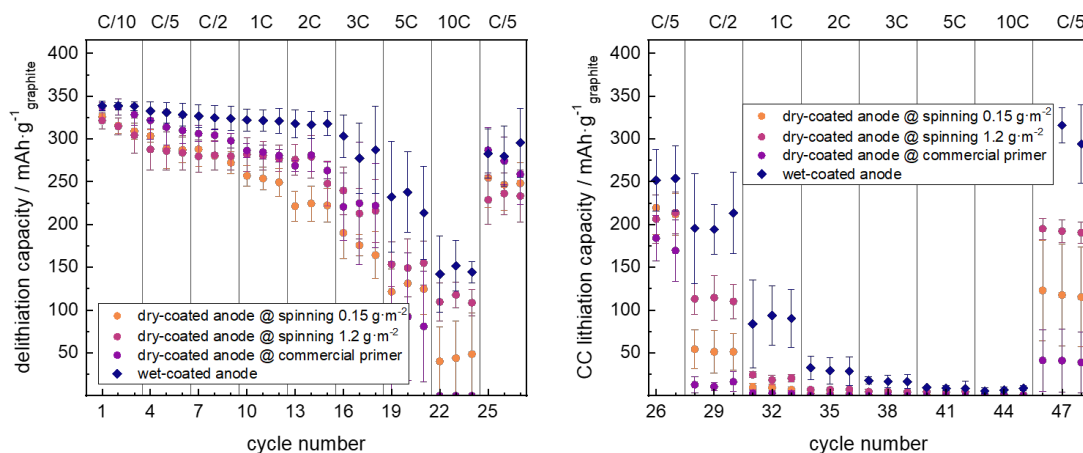


Abb. 9: Erzielte Kapazitäten von Graphit-Anoden ($2,7 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$) in Halbzellen (T-Zelle) bei Zyklisierung im Bereich 0,02 – 1,5 V; (a) Ratentest Delithiierung: Lithiierung in allen Zyklen bei 0,2 C (CCCV-Modus); (b) Ratentest Lithiierung (CC-Anteil): Delithiierung in allen Zyklen bei 0,2 C (CC-Modus).

Trockenbeschichtete Elektroden zeigen vergleichbare Ratenfestigkeit sowohl bei Beschichtung auf gesponnener wie auch auf kommerzieller Primer-Schicht. Insgesamt ist die Ratenfestigkeit der vorliegenden Proben trockenbeschichteter Anoden leicht reduziert im Vergleich zur nassbeschichteten Referenz-Anode #2 (siehe Tab. 4).

e) Elektrochemische Charakterisierung der LFP Kathoden

Im Projekt wurde während der Laufzeit eine Umstellung von NMC-622 zu LFP durchgeführt. Folglich werden trockenbeschichtete LFP-Kathoden mit moderater Beladung ($2,7 \text{ mAh cm}^{-2}$), mit der nassbeschichteten Referenz-Kathode #2 anhand von Halbzelltest (Knopfzelle) verglichen (Abb. 10):

Tab. 10: Flächenbeladung der elektrochemisch analysierten Elektroden mit moderater Beladung.

LFP-Kathode				
Hersteller	Auftragsmethode	Ankunft	Aktivmaterialbeladung [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Flächenbeladung [$\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Univercell	lösemittelbasiert ¹	05.2023	16	2,4
FhG IPA	Elektrostatisch	12.2023	18	2,7
FhG ISIT	Bürstenauftrag	01.2024	18	2,7

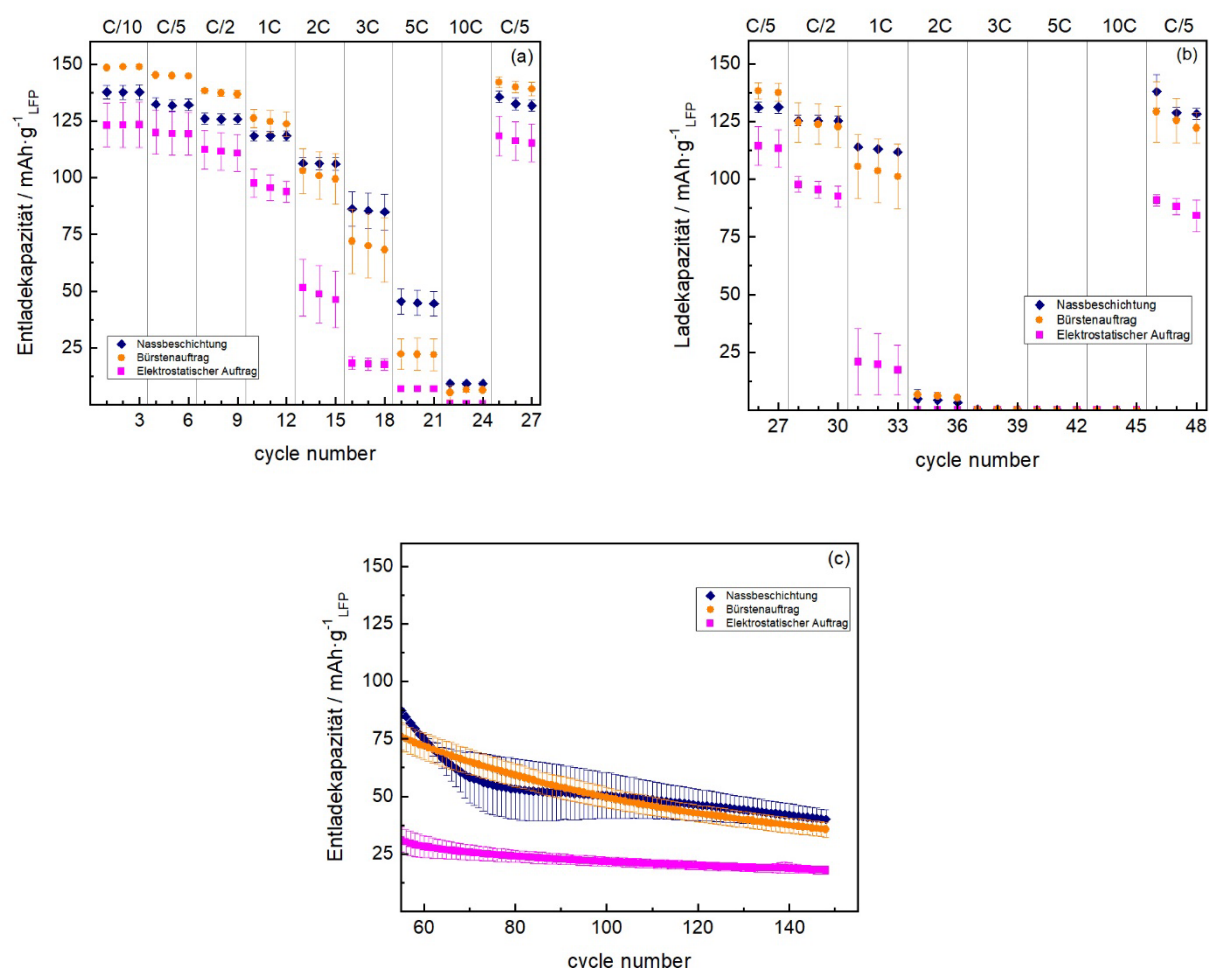


Abb. 10: Erzielte Kapazitäten von LFP-Kathoden ($2,7 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$) in Halbzellen (Knopfzelle) bei Zyklisierung im Bereich 2,5 – 3,65 V; (a) Entladeratentest: Laden in allen Zyklen bei 0,2 C (CCCV-Modus); (b) Laderatentest (CC-Anteil): Entladen in allen Zyklen bei 0,2 C (CC-Modus); (c) Zyklentest, Laden bei 1 C (CCCV-Modus), Entladen bei 1 C (CC-Modus).

Bei Entladung mit C/10 Rate erzielen die trockenbeschichteten Kathoden Kapazitäten nahe der Herstellerangabe ($C_{\text{spez}} = 150 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). Um einen möglichen Einfluss der beidseitigen Beschichtung, der nassbeschichteten Referenzelektrode zu bewerten, wurde die Beschichtung auf einer Seite abgelöst. Das Ablösen bewirkte eine leichte Kapazitätserniedrigung, wie in Abb. 10 zu sehen.

Die Ratenfestigkeit der trockenbeschichteten LFP-Kathoden, speziell des Bürstenauftrags, ist vergleichbar zu der nassbeschichteten Referenz. Die Zyklenstabilität der Referenzkathode ist jedoch im Vergleich zum elektrostatischen Auftrag deutlich besser.

Im Laufe der Projektlaufzeit konnten nur moderat beladene LFP-Beschichtungen hergestellt werden. Es wird versucht die Beladung auch nach der Projektlaufzeit noch zu erhöhen. Ein Vergleich des Verhaltens unterschiedlicher Flächenbelastungen ist daher ausständig.

2.1.2.2 UAP 6.2 – Vollzell- und weitere elektrochemische Charakterisierung

Studien im Vollzellformat gliedern sich auf in Studien zur Plasma-Aktivierung von Elektroden sowie Studien zu lösemittelfrei hergestellten Elektroden.

a) Plasma-Aktivierung von Elektroden

Durch den Partner FhG IPA wurden mehrere Chargen plasma-behandelter Elektroden bereitgestellt:

Tab. 11: Durch FhG IPA vorbehandelte (Corona-Plasma) Elektroden zur Untersuchung an der HAW.

Elektrode	Eigenschaften	Vorbehandlung	Bereitstellung
Kathode NMC 111, Referenz #0 ³	beidseitig, kalandr.	beidseitig, 1 Variante	Projektstart
Anode Graphit, Referenz #0 ³	beidseitig, kalandr.	beidseitig, 1 Variante	Projektstart
Kathode NMC 622, Referenz #1	beidseitig, kalandr.	beidseitig, 3 Varianten	09.2020
Anode Graphit, Referenz #1	beidseitig, kalandr.	beidseitig, 3 Varianten	09.2020

Die behandelten Elektroden wurden durch HAW zu Vollzellen assembliert (Paarung: behandelte Elektrode – unbehandelte Gegenelektrode); die Tätigkeiten innerhalb des kritischen Zeitfensters Plasma-Behandlung, Stanzen, Assemblage, Trocknen, Elektrolyt-Befüllung erfolgten von maximal 48h. Die Zellen wurden hinsichtlich Ratenfestigkeit sowie Zyklenstabilität charakterisiert.

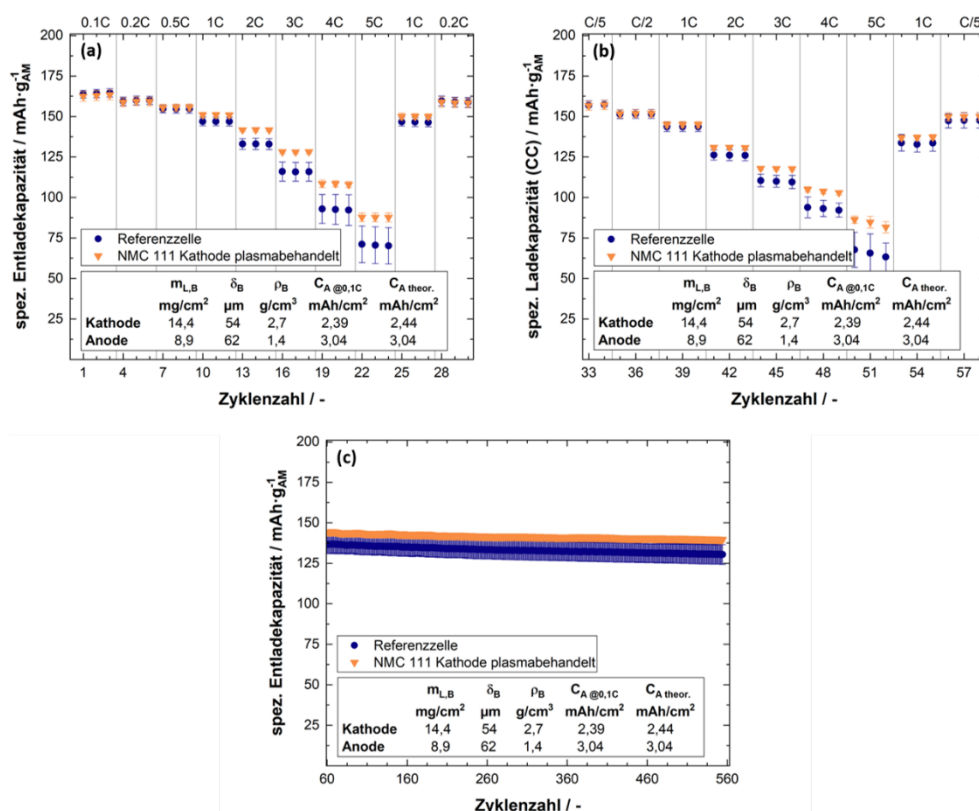


Abb. 11: Kapazitäten von NMC 111 – Graphit Vollzellen (Referenzelektroden ProZell 1) im Spannungsbereich 2,9 – 4,2 V; a) Entladeratentest, Entladerate (CC) angezeigt, Laden (CCCV) 0,2 C; b) CC-Anteile im Laderatentest, Laderate (CCCV) wie angezeigt, Entladen (CC) 0,2C; c) Zyklentest 1C Laden (CCCV) / 1C Entladen (CC).

³ Referenzkathode ProZell Phase 1 (ZSW 07/2017, Projekt QS-Zell an Projekt LoCoTroP)

Die Vorstudie (Abb. 11) deutet klare Verbesserung der Ratenfestigkeit durch Plasmabehandlung an, bei unveränderter Zyklenstabilität. Diese Effekte werden durch die Hauptstudie (Abb. 12) bestätigt.

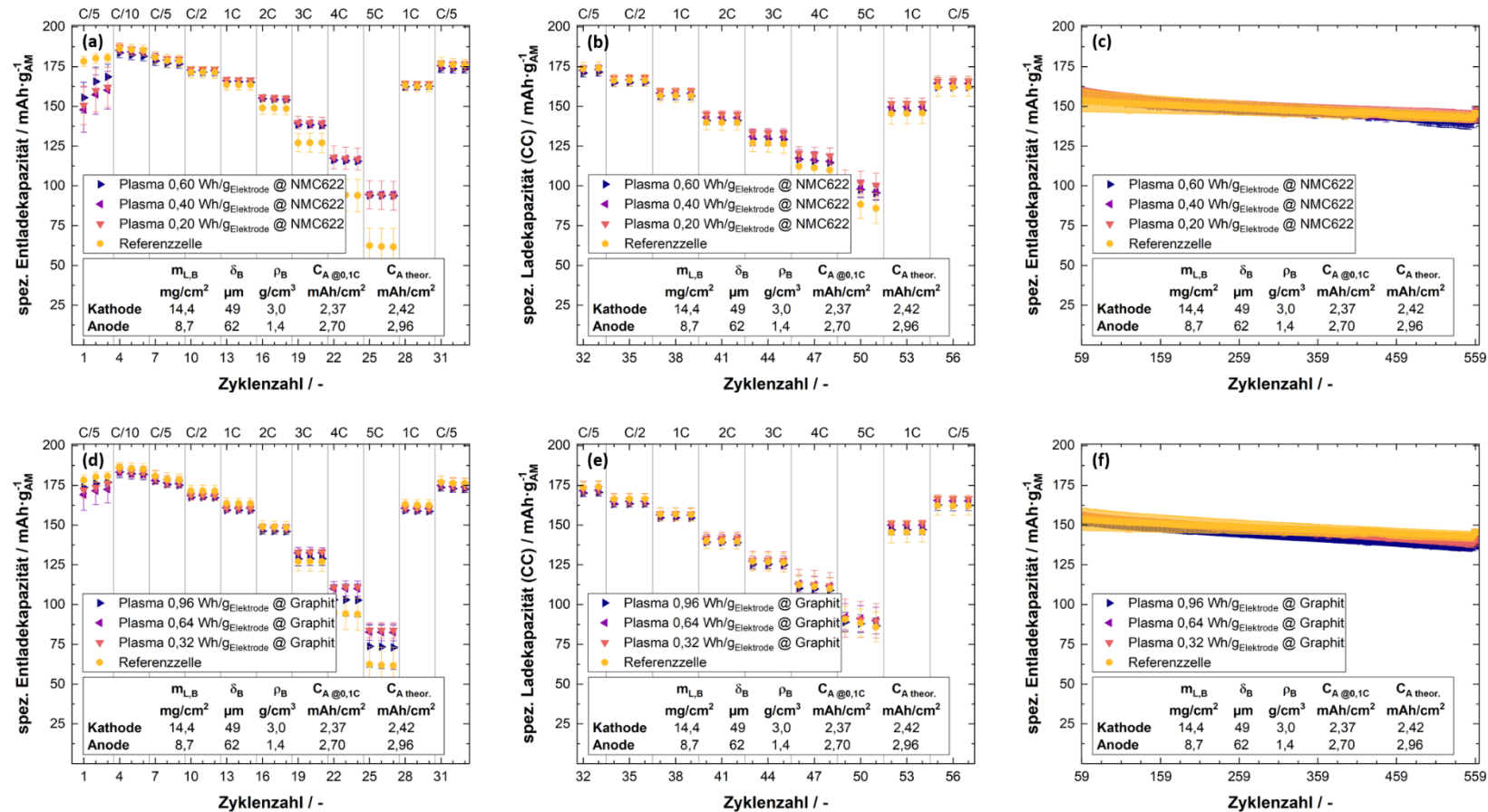


Abb. 12: Kapazitäten von NMC 622 – Graphit Vollzellen (Referenzelektroden ProZell 2) im Spannungsbereich 2,9 – 4,2 V; a/d) Entladeratentest, Entladerate (CC) angezeigt, Laden (CCCV) 0,2 C; b/e) CC-Anteile im Laderatentest, Laderate (CCCV) wie angezeigt, Entladen (CC) 0,2C; c/f) Zyklientest 1C Laden (CCCV) / 1C Entladen (CC).

Zur weiteren Untersuchung der vorliegenden Effekte auf Ratenfestigkeit erfolgte zusätzlich die Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie (Zyklus 7, vor Start des Ratentests).

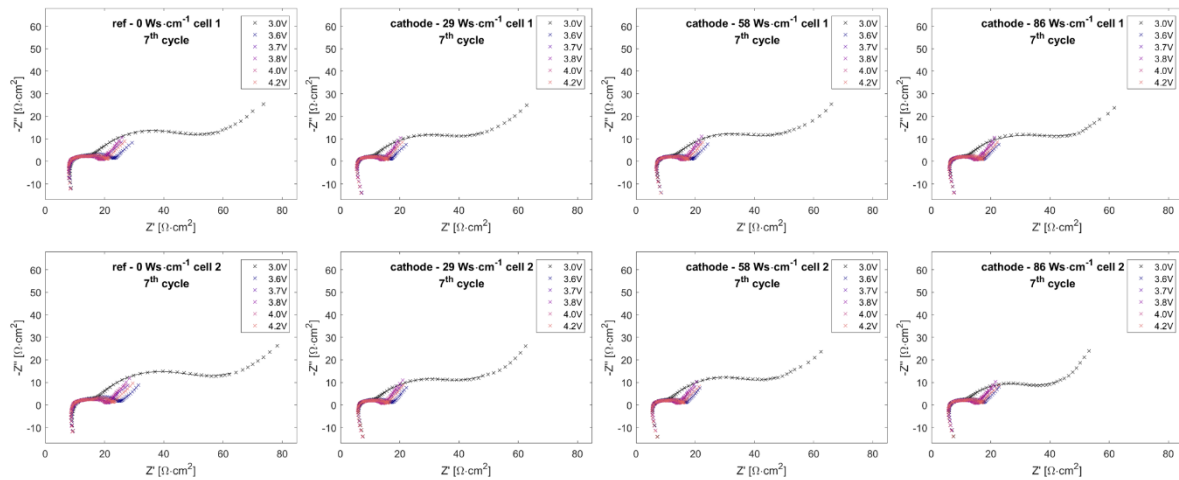


Abb. 13: Nyquist-Darstellung potentiostatischer EIS Messungen (100 kHz – 10 mHz, Amplitude 10 mV_{rms}) von NMC 622 – graphite single cells; Vergleich unbehandelter / plasma-aktivierter Kathoden; Fit-Kurven hinterlegt als durchgehende Linien.

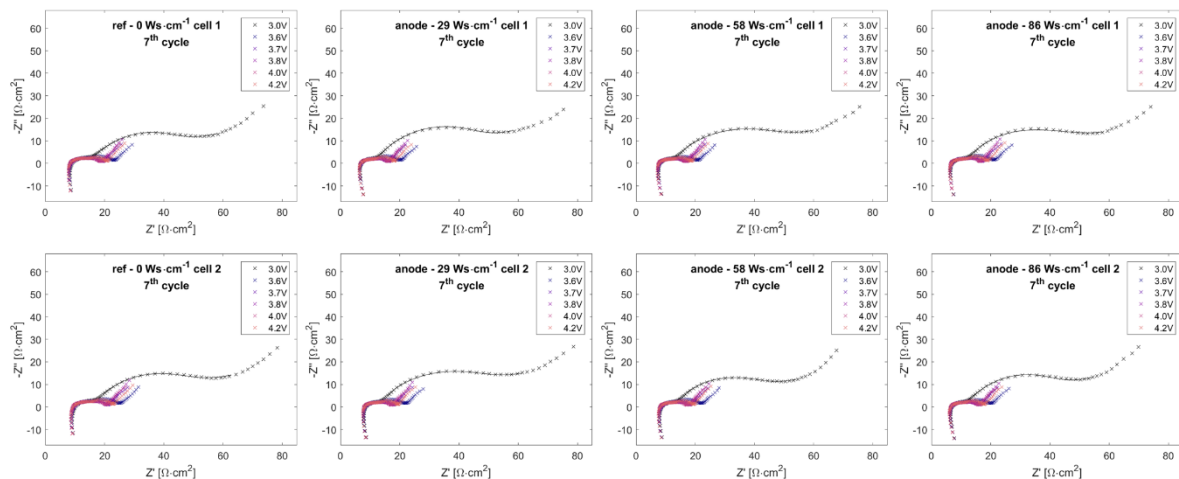


Abb. 14: Nyquist-Darstellung potentiostatischer EIS Messungen (100 kHz – 10 mHz, Amplitude 10 mV_{rms}) von NMC 622 – graphite single cells; Vergleich unbehandelter / plasma-aktivierter Anoden; Fit-Kurven hinterlegt als durchgehende Linien.

Auswertung der gezeigten EIS-Daten erfolgte mittels Equivalent-Circuit-Analysis (Schaltbild siehe Abb. 14) sowie durch DRT-Analyse.^{25–29}

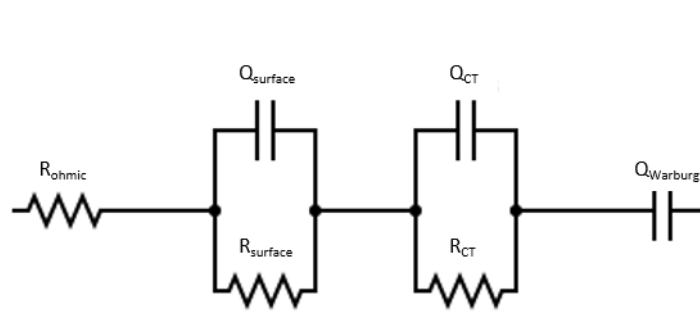


Abb. 15: Äquivalent-Schaltbild zur EIS fit analysis.

Es ergeben sich folgende Fit-Ergebnisse:

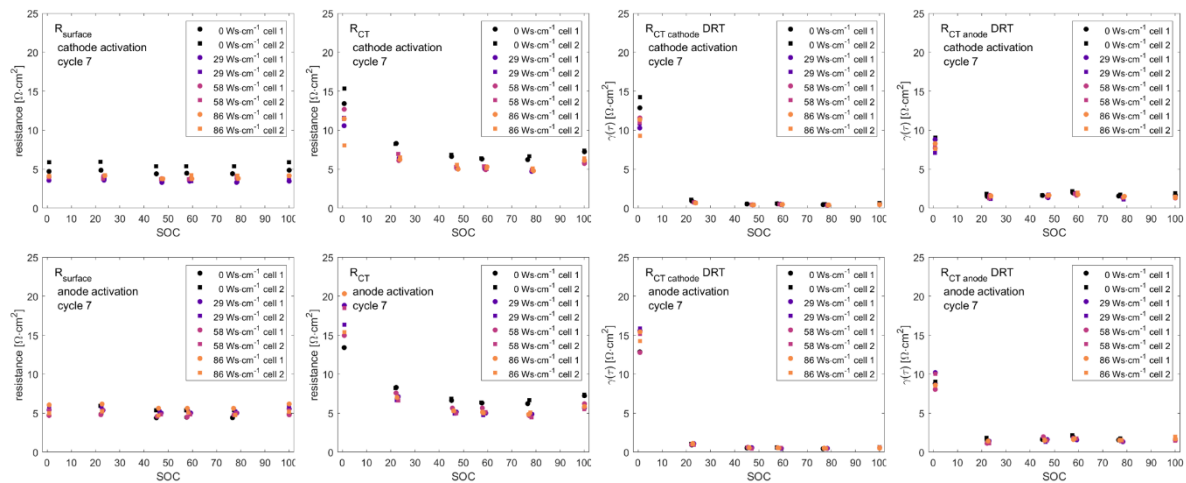


Abb. 16: Ausgewählte Ergebnisse von Equivalent-Circuit-Analysis und DRT-Analyse von EIS-Messungen zu NMC 622 – graphite single cells beim Vergleich unbehandelter / plasma-aktivierter Elektroden.

Insbesondere im Fall der kathodenseitigen Plasma-Behandlung korrelieren die Trends des R_{CT} sowie des $R_{\text{CT cathode}}$ klar mit den Trends der Ratenfestigkeit (Abb. 13) und deuten Änderungen der NCM-622 Kristallstruktur als mögliche Ursache an.

Weitere Details der Untersuchungen plasma-behandelter Elektroden (unter Einbeziehung zusätzlicher Analysen der Partner TU BS, FhG IPA und des Projektes Cell-Fill) finden sich in der zugehörigen Fachveröffentlichung:

<https://doi.org/10.1002/ente.202200636>

b) Trockenbeschichtung – Vollzell-Studien in T-Zelle & Knopfzelle

Durch die Partner wurden zusätzliche Elektroden zur Durchführung von Vollzell-Studien bereitgestellt:

Tab. 12: Weitere elektrochemisch analysierte Elektroden mit moderater bzw. erhöhter Beladung.

NMC-Kathode			
Hersteller	Auftragsmethode	Art der Probe	Ankunft
FhG ISIT	Bürstenauftrag	Sheets ca. 5 x 5 cm ²	11.2022
FhG IPA	elektrostatisch	Sheets ca. 5 x 5 cm ²	12.2022
Graphit-Anode			
FhG ISIT	Bürstenauftrag	Sheets kont. Herstellung & Sheets kont. Beschichtung	11.2022

Analog zur Charakterisierung von Proben in UAP 6.1 – Halbzellcharakterisierung (Abbruchmeilenstein M2, Tab. 8) wurde erneut zwischen moderater Beladung (Kathode $\approx 2,4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$; Anode $\geq 2,7 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ -> analog ProZell-Referenzelektroden) und hoher Beladung (Kathode $\approx 4,0 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$; Anode $\geq 4,4 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ -> internes Projektziel ÖkoTrop) unterschieden.

Tab. 13: Zellkampagnen zur Prüfung auf Eignung für Abbruchmeilenstein M4.

Kampagne	Graphit-Anode	NMC-Kathode	Format/Datum Assemblage	Anmerkung
#1	IPA – 11.2021 hohe Beladung	ISIT – 12.2021 moderate Beladung	Knopfzelle – 08.2022	Restbestände M2: Balancing Anode/Kathode >> 120%
#2	IPA – 11.2021 moderate Beladung	ISIT – 12.2021 moderate Beladung	T-Zelle – 09.2022	Restbestände M2: Fläche Kathode > Fläche Anode
#3	ISIT – 11.2022 moderate Beladung	ISIT – 11.2022 moderate Beladung	T-Zelle – 12.2022	--
#4	ISIT – 11.2022 hohe Beladung	ISIT – 11.2022 hohe Beladung	T-Zelle – 12.2022	--
#5	ISIT – 11.2022 moderate Beladung	ISIT – 11.2022 moderate Beladung	Knopfzelle – 12.2022	--
#6	ISIT – 11.2022 hohe Beladung	ISIT – 11.2022 hohe Beladung	Knopfzelle – 12.2022	--
#7	IPA – 12.2022 moderate Beladung	ISIT – 11.2022 moderate Beladung	Knopfzelle – 12.2022	--

Die Zellkampagnen #1 – #4 sind nicht geeignet, den Abbruchmeilenstein M4 zu erfüllen. Die zugehörigen Zellen zeigen jeweils deutlich verringerte initiale Kapazität [$\text{mAh} \cdot \text{g}_{\text{NMC}}^{-1}$] und im 0.5C-Zyklentest deutlich beschleunigte Alterungserscheinungen im Vergleich zum Verhalten der Referenzzelle (Referenzkathode ProZell & Referenzanode ProZell, Tab. 8) im 1C-Zyklentest (siehe Abb. 11c & Abb. 11f).

Die Zellkampagnen #5 – #7 zeigen im 0.5C-Zyklentest hingegen folgendes Verhalten:

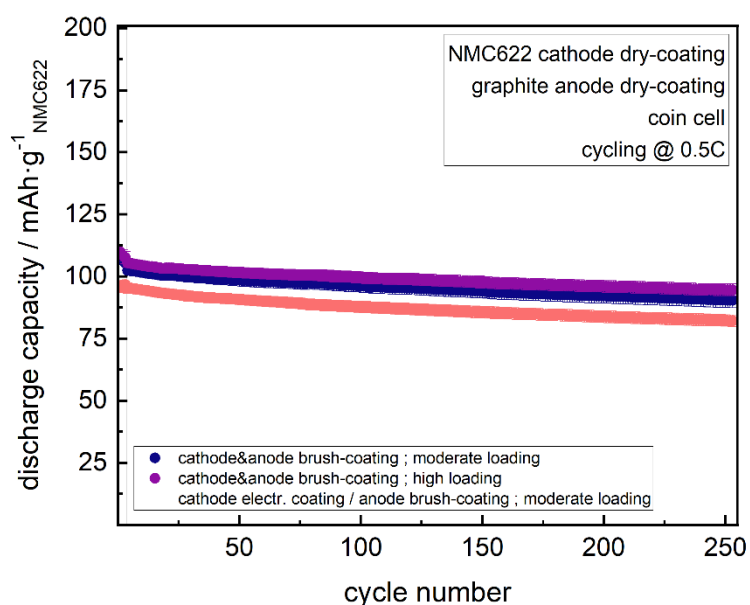


Abb. 17: Entladekapazität von trockenbeschichteten NMC622-Kathoden / trockenbeschichteten Graphit-Anoden in Vollzelle (Knopfzellformat); Zyklen 1-3 @ 0.1C, Zyklen 4-253 @ 0.5C.

Durch stark verzögerte Verfügbarkeit der Proben, sowie der projektinternen Absprache auf 0.5C-Zyklentest konnten die Zellen der Zellkampagne #7 den für Abbruchmeilenstein M4 relevanten Zyklus 204 bis zum Stichtag 31.01.2023 nicht überschreiten. Dennoch zeigen die Zellkampagnen #5 – #7 vergleichbare, moderate Alterung:

Tab. 14: Mittlere Entladekapazitäten relevanter Zellkampagnen zur Erfüllung des Abbruchmeilensteins M4.

Zellkampagne	Kapazität @ Zyklus 4 [mAh · g _{NMC} ⁻¹]	Kapazität @ Zyklus 204 [mAh · g _{NMC} ⁻¹]	SOH
#5	102 ± 2	92 ± 3	90 %
#6	105 ± 2	96 ± 2	91 %
#7	95 ± 2	84 ± 2	88 %

Durch Ermittlung der in Abb. 16 gezeigten Daten wurde der Abbruchmeilenstein M4

„M4: (Abbruchmeilenstein): Neu entwickelte Anode und Kathode erreichen in Vollzelltests mehr als 200 Zyklen bei mehr als 50 % SOH.“ fristgerecht innerhalb des verlängerten Bearbeitungszeitraums bis Projektmonat 36 erreicht.

Nach der Umstellung von NMC622 zu LFP als Aktivmaterial sollten auch trockenbeschichteten LFP-Kathoden in Vollzellen getestet werden. Folgende Beschichtungen wurden verwendet:

Tab. 15: Weitere elektrochemisch analysierte Elektroden mit moderater Beladung.

LFP-Kathode			
Hersteller	Auftragsmethode	Art der Probe	Ankunft
FhG IPA	elektrostatisch	Sheets ca. 5 x 5 cm ²	11.2023
FhG ISIT	Bürstenauftrag	Sheets ca. 5 x 5 cm ²	1.2024
Graphit-Anode			
FhG ISIT	Bürstenauftrag	Sheets kont. Herstellung & Sheets kont. Beschichtung	11.2022

Folgende Zellkampagnen wurden zu Vollzellen assembliert:

Tab. 16: Weitere Zellkampagnen unter der Verwendung von LFP-Kathoden.

Kampagne	Graphit-Anode	LFP-Kathode	Format/Datum Assemblage	Anmerkung
#8	ISIT – 11.2022 moderate Beladung	IPA – 12.2023 moderate Beladung	Knopfzelle – 12.2023	Restbestände Anode: Anode/Kathode >> 120%
#9	ISIT – 11.2022 moderate Beladung	ISIT – 1.2024 moderate Beladung	Knopfzelle – 2.2024	Restbestände Anode: Anode/Kathode >> 120%

In der folgenden Graphik ist ein Vergleich der Alterung von trockenbeschichteten Vollzellen der Zellkampagnen #8 und #9 im 0.5 C Test gegeben.

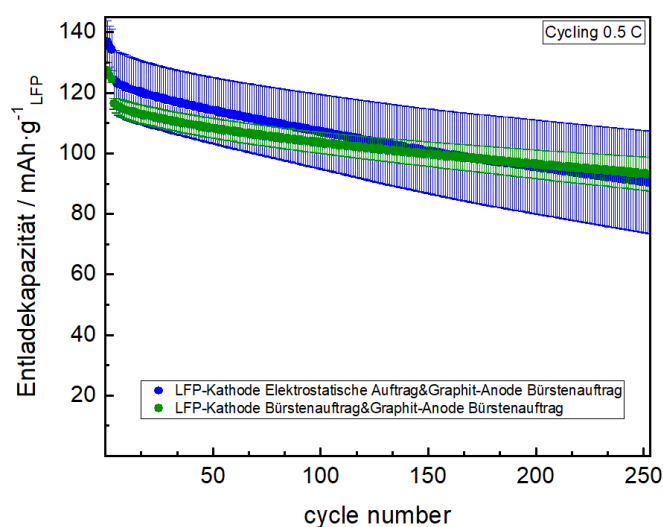


Abb. 18: Entladekapazität von trockenbeschichteten LFP-Kathoden / trockenbeschichteten Graphit-Anoden in Vollzelle (Knopfzellformat); Zyklen 1-3 @ 0.1C, Zyklen 4-253 @ 0.5C.

Die Vollzellen zeigen eine deutliche Alterung im Zyklientest. Die verbauten elektrostatischen LFP-Kathoden aus Messserie #8 zeigen zudem eine starke Schwankung der Werte. Die Messungen der wurden am 26.1.2024 abgeschlossen und sollten bestenfalls wiederholt werden.

Tab. 17: Mittlere Entladekapazitäten relevanter Zellkampagnen zur Erfüllung des Abbruchmeilensteins M4.

Zellkampagne	Kapazität @ Zyklus 4 [mAh · g _{LFP} ⁻¹]	Kapazität @ Zyklus 204 [mAh · g _{LFP} ⁻¹]	SOH
#8	124 ± 10	90 ± 17	73 %
#9	116 ± 2	96 ± 5	82 %

Trotz der höheren Initialkapazität der Zellkampagne #8 zeigt die Kampagne #9 eine etwas höhere SOH am Ende des Tests. Der Bau der Vollzellen mit den LFP-Kathoden zeigte vergleichbar zu den Vollzellen mit NMC622 die Erfüllung von M4.

c) Trockenbeschichtung – Vollzell-Studien in der großformatigen Pouchzelle

Zunächst wurden unter Einsatz der ProZell-Referenzelektroden (siehe Tab. 8) fünf Referenz-Zellen assembliert.

Tab. 18: NMC622-Graphit Zellstapel basierend auf Referenzelektroden ProZell.

Kampagne	Stapeleinheit	Anzahl Stapeleinheiten	Balancing Anode/Kathode	theoretische Kapazität
#1	Single Cell	12	117 %	1,11 Ah

Zur ersten Bewertung trockenbeschichteter Graphit-Anoden auf Eignung zur Assemblage großformatiger Zellen wurden diese zunächst mit konventionell hergestellten NMC622-Kathoden gepaart. Hierzu wurden Proben aus Bürstenauftrag (siehe Tab. 11) sowie die Referenzkathode des Clusters ProZell (siehe Tab. 8) eingesetzt. Durch HAW wurden im definierten Elektrodenformat Zellstapel im Pouchzellformat assembliert und charakterisiert:

Tab. 19: NMC622-Graphit Testzellen zur Prüfung auf Eignung für Meilenstein M5 – Szenario A.

Zelle	Stapeleinheit	Anzahl Stapeleinheiten	Balancing Anode/Kathode	theoretische Kapazität
#532	Monozelle	12	116 ± 4 %	1,35 Ah
#534	Single Cell	14	89 ± 27 %	1,23 Ah

Nach Formierung (3 Zyklen @ 0.1C) wurden die Zellen mittels Entladeratentest, Laderatentest und Zyklientest charakterisiert:

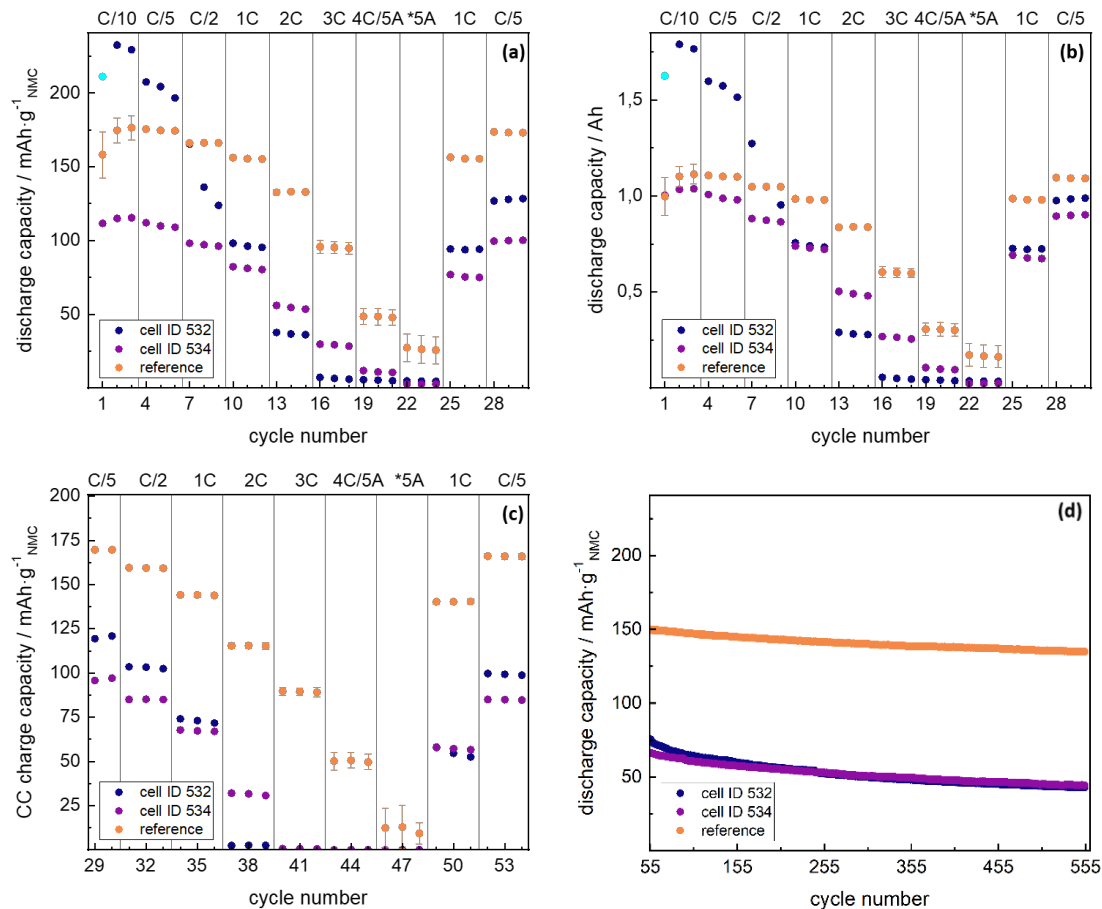


Abb. 19: Kapazitäten von NMC622 – Graphit Zellstapeln (Pouchzellformat); (a, b) CC Entladerate wie angezeigt, Laden @ 0.2C (CCCV); (c) CC Laderate des CCCV Ladeschritts wie angezeigt, Entladen @ 0.2C (CC); (d) Laden (CCCV) @ 1C, Entladen (CC) @ 1C.

Die mangelbedingten Assemblage-Abweichungen der Zellstacks #532 und #534 erweisen sich jeweils als problematisch:

Stapelung von Monozellen (#532) ohne konsequenten Einsatz beidseitiger Elektroden (trockenbesch. Anode einseitig beschichtet) bedingt anfänglich deutlich überhöhte Zellkapazität (Li-Plating an inaktiver Cu-Rückseite der Anoden), welche mit steigender Zyklenzahl schnell wieder abfällt. Die Ratenfestigkeit der Zelle #532 wird durch überhöhte Nominalkapazität (Zyklus) im weiteren Ratentest und Zyklentest negativ beeinflusst.

Assemblage teilweise anodisch limitierter und teilweise kathodisch limitierter Single Cells (#534) bedingt unvollständige Nutzung der vorhandenen Kathodenkapazität und äußert sich in permanentem systematischen Verringerung der Zellkapazität im Vergleich zur Referenz.

2.1.3 AP 7 – Ökologische und ökonomische Bewertung der Trockenbeschichtungsprozesse

a) Ökologische Bewertung

Zur ökologischen Bewertung der untersuchten Methoden der lösemittelfreien Pulverbeschichtung wurde der Energieaufwand beim Verfahrensschritt Beschichten bewertet.

Als Referenz dienen Annahmen für einen industrietypischen Prozess der lösemittelbasierten Elektrodenbeschichtung, die als Vergleich zu bereits real erzielten Werten der jeweiligen Demonstrator-Anlagen der Partner TU BS, FhG ISIT, FhG IPA dienen.

Tab. 20: Parameter zur Bewertung des Energieeintrags bei Beschichtung von NMC622-Kathoden.

Parameter	NMP-basiert	Siebauftrag	Bürstenauftrag	elektrostatischer Auftrag
Länge Trockentunnel [m]	24	0,1	0,4	0,5
Breite Trockentunnel [mm]	800	300	350	250
Höhe Trockentunnel [m]	0,3	0,01	0,1	0,1
Breite Stromkollektor [mm]	800	250	320	200
Breite Elektrode [mm]	650	85	250	85
Geschwindigkeit [m·min ⁻¹]	25	2	0,14	1,25
Höhe Stromkollektor [μm]	12	20	15	15
Höhe Elektrodenschicht ⁴ [μm]	31	54	54	54
Bindergehalt in Feststoffen	1,50%	4,00%	4,00%	4,00%
verbleibende Feststoffe	98,50%	96,00%	96,00%	96,00%
Feststoffgehalt in Slurry	60%	100%	100%	100%
Temperatur Beschichtung [°C]	130	170	150	180
Temperatur Umgebung [°C]	25	25	25	25
Temperatur Abluft [°C]	40	150	100	150

Tab. 21: Parameter zur Bewertung des Energieeintrags bei Beschichtung von Graphit-Anoden.

Parameter	H ₂ O-basiert	Siebauftrag	Bürstenauftrag	elektrostatischer Auftrag
Länge Trockentunnel [m]	24	0,1	0,4	0,5
Breite Trockentunnel [mm]	800	300	350	250
Höhe Trockentunnel [m]	0,3	0,01	0,1	0,1
Breite Stromkollektor [mm]	800	250	320	200
Breite Elektrode [mm]	650	85	250	120
Geschwindigkeit [m·min ⁻¹]	25	2	0,14	1
Dicke Stromkollektor [μm]	12	10	18	10
Dicke Elektrodenschicht ⁴ [μm]	37	63	63	63
Bindergehalt in Feststoffen	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%
verbleibende Feststoffe	95,00%	95,00%	95,00%	95,00%
Feststoffgehalt in Slurry	60%	100%	100%	100%
Temperatur Beschichtung [°C]	100	170	150	180
Temperatur Umgebung [°C]	25	25	25	25
Temperatur Abluft [°C]	40	150	100	150

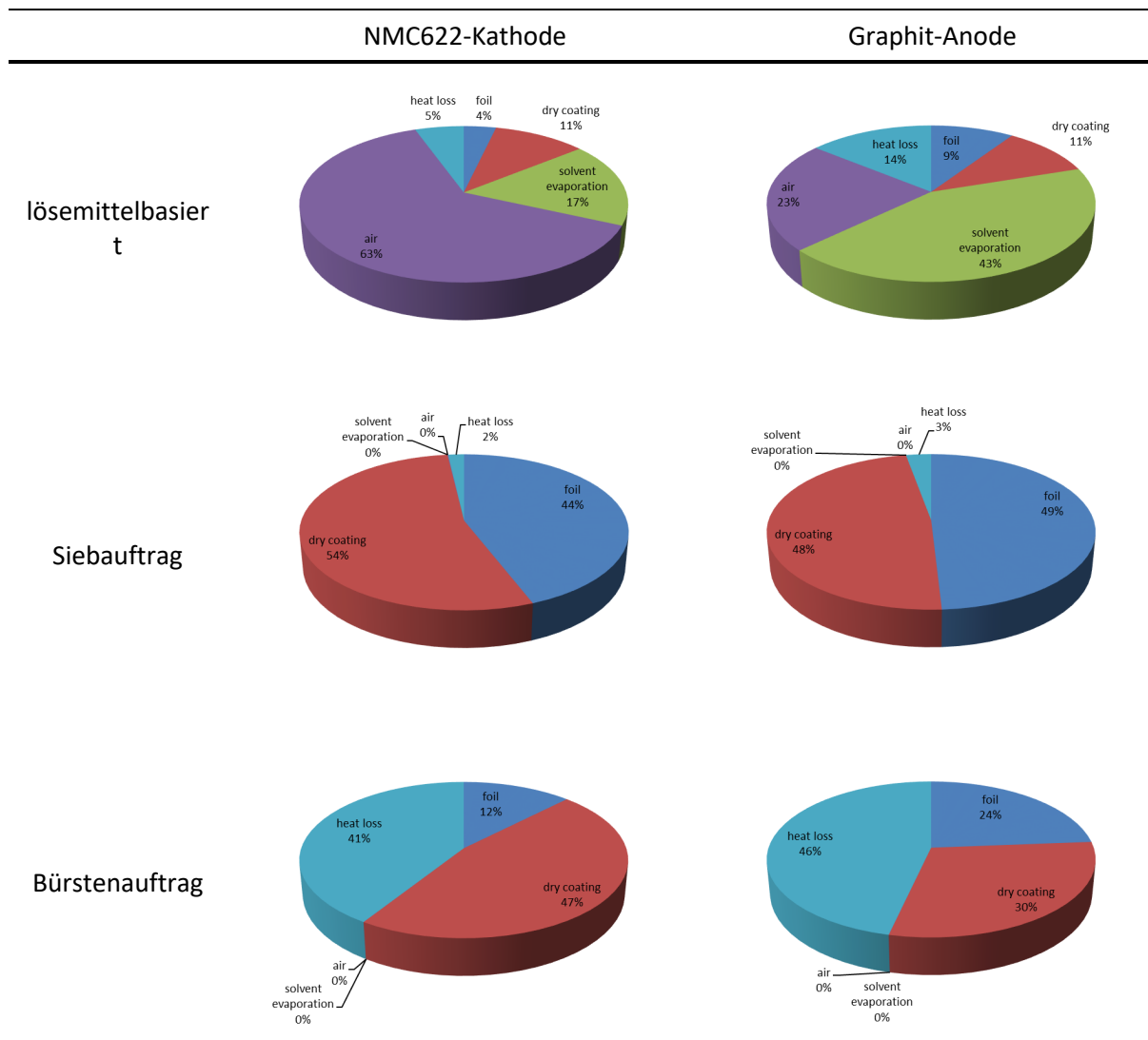
⁴ beidseitig; extrapoliert -> Porosität 100%

Um Vergleichbarkeit zu erzielen, werden alle Anlagen auf identische Herstellungsrate je Elektrodenkapazität [$\text{Ah}\cdot\text{min}^{-1}$] normiert (hypothetische Parallelschaltung mehrerer baugleicher Demonstrator-Anlagen).

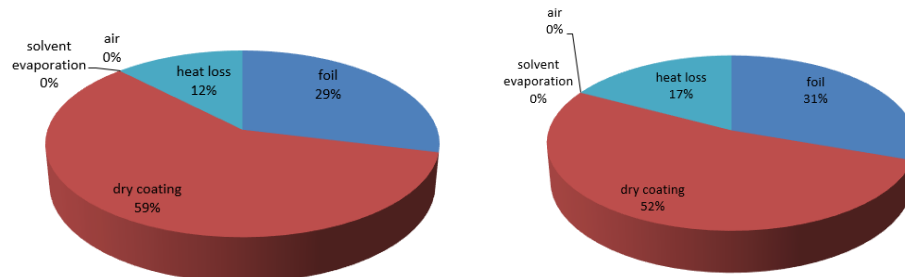
Tab. 22: Energieeintrag beim Beschichten der Elektrode.

	NMC622-Kathode @ 390 $\text{Ah}\cdot\text{min}^{-1}$	Graphit-Anode @ 455 $\text{Ah}\cdot\text{min}^{-1}$
lösemittelbasiert	27,645	10,832
Siebauftrag	7,606 (- 72 %)	4,015 (- 63 %)
Bürstenauftrag	7,617 (- 72 %)	5,600 (- 48 %)
elektrostatischer Auftrag	7,457 (- 73%)	3,930 (- 64 %)

Es ergeben sich folgende Anteile des Energieeintrags:



elektrostatischer
Auftrag



Der Ansatz der Direktkalandrierung konnte innerhalb der Projektlaufzeit mangels aussagekräftiger Betriebsdaten nicht bewertet werden.

Faktoren wie die CO₂-Ersparnis/Energiereduktion etc. werden derzeit auf Basis der obigen Parameter mit dem LCA-Tool von eKoZell bewertet, konnte allerdings leider nicht im Projektzeitraum abgeschlossen werden. Alternativ wurde die Bewertung siehe Tab. 22 durchgeführt.

Zur ökonomischen Bewertung wurden zunächst die Investitionskosten bei Skalierung der untersuchten Methoden der lösemittelfreien Elektrodenherstellung auf das exemplarische Szenario einer Gigafactory (10 GWh·a⁻¹) betrachtet.

Tab. 23: Geschätzte Kosten bei Skalierung der Methoden (10 GWh·a⁻¹).

	Pulvermischung	Siebauftrag	Bürstenauftrag	elektrostatischer Auftrag
Investition	≈ 2.000.000,00 €	≈ 3.000.000,00 €	≈ 3.000.000,00 €	≈ 3.050.000,00 €

Die veränderten Annahmen für Energieaufwand und Investitionskosten der Elektrodenherstellung wurden anhand der Methode zur Kostenbewertung des Projektes eKoZell für die gesamte Zelle bewertet.³⁰ Der ÖkoTroP Bürstenauftrag wurde dazu in das Kostenbewertungs-Tool integriert. Es ergibt sich folgender Vergleich zum ProZell-Referenz-Szenario (ekoZell-Szenario „PHEV2“) mit dem ÖkoTroP Szenario für die Produktion der gesamten Zelle:

Tab. 24: Vergleich Gesamtkosten für die Zelle zwischen eKoZell Referenz-Szenario „PHEV2“ mit dem ÖkoTroP Bürstenauftrag.

	Pro-Zell Referenz Szenario	ÖkoTroP-Bürstenauftrag
<i>Levelized cost</i> ¹ [€/kWh]	240,89	212,61
<i>Marginal cost</i> ² [€/kWh]	177,62	152,76
<i>Full cost</i> ³ [€/kWh]	214,15	187,31
<i>Material cost</i> [€/kWh]	127,79	106,12

¹ Beschreibt die Produktionskosten unter Berücksichtigung der Abschreibung und Steuer.

² Beschreibt die laufenden Produktionskosten.

³ Beschreibt die Vollkosten inklusive Abschreibung ohne Kapitalkosten.

Die gegebene Abschätzung des eKoZell-Kostenrechners (siehe Tab. 24) zeigt eine Preisreduktion für die gesamte Zelle in den genannten Parametern. Dies basiert auf mehreren Faktoren: Erstens der Erniedrigung des Energieeintrags von rund 70% (siehe Tab. 22) für die Beschichtung des ÖkoTroP Szenario im Vergleich zur konventionellen Nassbeschichtung. Zweitens der Senkung von Materialkosten durch die Vermeidung der Lösemittel NMP und Wasser.

Zusätzlich wird erwartet, dass mit den veränderten Annahmen der Investitionskosten (siehe Tab. 23), aufgrund der Einsparung der Trockenstrecke, die Kosten auf rund 31 % für die Beschichtungseinheit gesenkt werden können. Der Flächenbedarf kann hierbei auf rund 25 % verringert werden.

Die Werte des eKoZell-Kostenrechners geben eine erste Tendenz bezüglich des Potentials der Trockenbeschichtung für die Produktion der gesamten Zelle. Nichtsdestotrotz wird die Einbindung unserer Kalkulationen in die Ergebnisse des Kostenrechners als niedrig betrachtet, und eine deutlichere höhere Kostenreduktion in der Praxis erwartet.

Um den erwarteten Vorteil des ÖkoTroP-Szenarios besser zu unterstreichen, werden in der folgenden Tab. 25 die zuvor genannten Parameter der Investitionskosten, des Energieeintrags und des Flächenbedarfs für den Beschichtungsschritt erneut aufgeführt und den Capital Expenditures (CapEx) und Operational Expenditures (OpEx) zugewiesen. Die Parameter werden mit dem ProZell-Referenz-Szenario (ekoZell-Szenario „PHEV2“) verglichen und prozentual gelistet:

Tab. 25: Erwarteter Vergleich von CapEx und OpEx für den Beschichtungsschritt zwischen eKoZell Referenz-Szenario „PHEV2“ und dem ÖkoTroP Szenario.

Vergleich ÖkoTroP zu ekoZell-Szenario	
<i>CapEx – Investitionskosten Beschichtung [€]</i>	31 %
<i>OpEx – Energieeintrag Beschichtung [kW]</i>	28 %
<i>OpEx – Flächenbedarf Beschichtung [m²]</i>	25 %
<i>OpEx – Lösungsmittel [€]</i>	0 %

2.2 Zahlenmäßiger Nachweis

Im Zuge der vom Projektträger genehmigten Projektverlängerung um 12 Monate wurden die bewilligten Gesamtmittel von ursprünglich 562.854,00 € auf final 608.146,91 € erhöht.

Tab. 26: Vergleich der bewilligten und tatsächlich angeforderten Mittel im Projekt ÖkoTroP.

		Bewilligung [€]	angeforderte Mittel [€]
A Personalausgaben			
Beschäftigte E12 – E15	0812	299.033,21	216.288,62
Beschäftigte E1 – E11	0817	164.680,40	148.754,26
Lohnempfänger	0820	0,00	0,00
Beschäftigungsentgelte	0822	0,00	0,00
Summe A		463.713,61	365.042,88
B Sächliche Verwaltungsausgaben			
Gegenstände bis zu 410 / 400 €	0831	0,00	0,00
Mieten und Rechnerkosten	0834	0,00	0,00
Vergabe von Aufträgen	0835	0,00	0,00
Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben	0843	16.000,00	13.235,45
Reisekosten	0846	9.155,39	8.559,23
Summe B		25.155,39	21.794,68
Gegenstände und andere Investitionen über 410 / 400 €	0850	17.920,09	17.920,09
Summe C		17.920,09	17.920,09
Summarisch	0899	0,00	0,00
Gesamtausgaben	0861	506.789,09	407.757,65
Eigenmittel	0862	0,00	0,00
Mittel Dritter	0863	0,00	0,00
Bundesmittel	0864	506.789,09	407.757,65
Projektpauschale	0865	101.357,82	80.951,53
Bundesmittel zzgl. Projektpauschale	0866	608.146,91	485.709,18

Im Zuge der planmäßigen Erweiterung des Potentiostat-Teststandes (2 Kanäle zusätzlich) zeigte sich die Notwendigkeit des Betriebs jedes Einzelkanales in separat abgeschirmter und temperierter Umgebung. Infolgedessen wurden mit Zustimmung des Projektträgers Teile der Investitionsmittel für die Anschaffung eines zusätzlichen Temperaturschranks eingesetzt.

Im Zuge der vom Projektträger genehmigten Projektverlängerung um 12 Monate wurden teilweise verfügbare Restmittel der Positionen Reisekosten und Investitionskosten umgewidmet auf die Positionen Verbrauchsmaterial sowie Personalkosten.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten trugen signifikant zum besseren Verständnis der praktischen Hürden bei lösemittelfreier Elektrodenherstellung für Lithium-Ionen-Batterien bei. Insbesondere konnte bereits frühzeitig ein hoher technologischer Reifegrad des Bürstenauftrags erzielen, darüber hinaus war es möglich die Anforderungen des Abbruchmeilenstein 2 mit elektrostatischem Auftrag, Siebauftrag und Bürstenauftrag zu erfüllen,³¹ während Abbruchmeilenstein 4 durch elektrostatischen und Bürstenauftrag erfüllt wurde.

Der Vergleich der neuartigen Beschichtungsmethoden untereinander verdeutlichte die Notwendigkeit einer getrennten Betrachtung der Teilschritte Pulverauftrag und Pulverfixierung. Insbesondere für den Ansatz der Direktkalandrierung zeigte sich die Notwendigkeit einer erhöhten Fokussierung auf den Teilschritt der Pulverdosierung, um die Methode sinnvoll einsetzen zu können.

Frühzeitig zeichnete sich die zwingende Notwendigkeit des Einsatzes geprimierter Folien bei Einsatz der lösemittelfreien Elektrodenbeschichtung ab, und führte jenseits der Projektaufgaben bereits in der Projektlaufzeit zur Entwicklung einer innovativen, lösemittelarmen Erzeugung geprimierter Stromkollektorfolien verringerter Massenbeladung, durch Einsatz von Elektrosponning (Laborskala).³²

Die weiteren Projektansätze der Elektrodencharakterisierung mittels kapazitiver Sensorik konnte signifikant weiterentwickelt, und für die beiden Anwendungsfälle offline-Charakterisierung der Oberfläche sowie inline-Charakterisierung der Schichtdicke an realen Elektroden demonstriert werden.

Zudem konnte im Projekt eine deutliche Verbesserung der Ratenfestigkeit von Zellen durch Corona-Plasma Vorbehandlung wahlweise beschichteter NMC-622 Kathoden oder Graphit-Anoden demonstriert werden.²³

Die wissenschaftlichen Tätigkeiten des Projektes ermöglichten die Bearbeitung mehrerer wissenschaftlicher Abschlussarbeiten an der HAW Landshut:

- Martin Frankenberger – Dr. rer. nat. (2022)
- Jakob Veitl – M.Sc. (2023)

2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Die Projektergebnisse der HAW Landshut wurden im Sinne der wissenschaftlichen Verwertung in Form von Konferenzbeiträgen und Publikationen in der Fachliteratur veröffentlicht, um sie der Wissenschaft und Industrie zugänglich zu machen.^{23,31,32}

Die untersuchten Methoden zur lösemittelfreien Elektrodenherstellung dienen der Vorarbeit der Industrialisierung. Beim Schritt des Pulvermischens wurde bewusst ein Mischsystem eingesetzt, das durch den Hersteller Eirich direkt auf größere Mengenskala skaliert werden kann.

Die untersuchten Trockenbeschichtungsmethoden wurden anhand Pilotanlagen untersucht, wobei auch hier die Skalierbarkeit auf industriellen Durchsatz in der gesamten Projektlaufzeit im Vordergrund stand. Unter den untersuchten Verfahren zeichnete sich insbesondere der Ansatz des Bürstenauftrags durch bereits sehr hohen Grad der technologischen Reife aus.

Eine direkte Fortführung der Tätigkeiten unter direkter Einbeziehung potentieller Industriepartner für die Skalierung ist in der vom BMBF angekündigten Phase 3 des Projektes ProZell geplant.

Darüber hinaus wurde Trockenbeschichtung als zentrales Untersuchungsthema in die Tätigkeiten der Forschungsfabrik aufgenommen.

Im Verlauf des Projektes wurden Kontakte zu vier Industrieinteressenten bezüglich der entwickelten Technologien hergestellt.

2.5 Wesentliche Fortschritte durch Dritte

Die Literaturrecherche zu den Basisveröffentlichungen wurde durchgeführt. Seit Projektbeginn liegen neue relevante FuE-Ergebnisse zur lösemittelfreien Elektrodenherstellung von dritter Seite vor.

Jüngere Entwicklungen zur Trockenbeschichtung für verschiedene Anwendungsfälle im Feld von Lithium-Ionen-Batterien wurden von mehrfach von verschiedenen Seiten in wissenschaftlichen Reviews zusammengefasst.^{33–37}

Mehrere Gruppen publizierten Ansätze zur lösemittelarmen oder lösemittelfreien Elektrodenherstellung unter Einbeziehung eines Extrusionsschrittes.^{38–41} B. A. Walker et al. präsentierten einen neuen Ansatz der lösemittelfreien Herstellung von NMC Kathoden unter Einbeziehung einer 3D-Graphen-Trägerstruktur.⁴² E. Zhen et al. präsentierten einen Ansatz zur lösemittelfreien Herstellung PVDF-basierter NMC532 Kathoden mittels Elektrospraying im Labormaßstab.⁴³ F. Schmidt et al. demonstrierten die Applizierbarkeit des bereits bekannten DRYtraec®-Verfahrens für die Herstellung von Kathoden in Lithium-Schwefel-Zellen.⁴⁴ Darüber hinaus wurden Ansätze lösemittelfreier Elektrodenherstellung für den Anwendungsfall als Superkondensator oder hybride Variante⁴⁵ (Batterie & Superkondensator -> „Supercabattery“).

Neben wissenschaftlichen Fachveröffentlichungen, wurden beim Tesla Battery Day (22.09.2020) Informationen zur Strategie der Trockenbeschichtung des Unternehmens Tesla publiziert.

Die benannten neuartigen Verfahren unterscheiden sich jeweils deutlich von den im Projekt ÖkoTroP verfolgten Ansätzen (weitere Details siehe Zwischenberichte 2020, 2021, 2022, 2023).^{46–48}

2.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Zentrale Forschungsergebnisse der HAW Landshut wurden in Form von Posterbeiträgen auf den jährlichen Fachkonferenzen des Batterieforum Deutschland präsentiert.

- Frankenberger, M.; *Trockenbeschichtung von Batterieelektroden – Vier Verfahren im Vergleich*, Batterieforum 2022, Kompetenznetzwerk Lithium-Ionen-Batterien, digital, **2022**.³¹
- Veitl, J.; *Elektrogesponnene Haftvermittler zur Trockenbeschichtung von Elektroden*, Batterieforum 2023, Kompetenznetzwerk Lithium-Ionen-Batterien, Berlin, **2023**.³²

Weiterhin wurden wichtige Nebenergebnisse der HAW Landshut in der wissenschaftlichen Zeitschrift *Energy Technology* veröffentlicht.

- Frankenberger, M.; Mock, C.; Kaden, N.; Landwehr, I.; Veitl, J.; Ophay, J.; Schällicke, G.; Görke, M.; Holeczek, H.; Kwade, A.; Dröder, K.; Pettinger, K.-H.; Improving Wetting Behavior and C-Rate Capability of Lithium-Ion Batteries by Plasma Activation; *Energy Technol.* **2022**, 2200636.

3 Literaturverzeichnis

1. Mitchell, P.; Xi, X.; Zhong, L.; Zou, B.; *Verfahren zur Herstellung einer Elektrode* **2013**, EP2357046B1.
2. Bruckner, J.; Tschocke, S.; Althues, H.; Kaskel, S.; Thieme, S.; *Cathode for lithium-containing batteries and solvent-free method for the production thereof* **2018**, US10062900B2.
3. Kaz, T.; Wagner, N.; *Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Membran-Elektrodenverbundeinheit, und Gasdiffusionselektrode* **2004**, EP1239528B1.
4. Tanihara, K.; Sakashita, Y.; Hasama, N.; Hosono, Y.; *Apparatus for manufacturing electrode for lithium ion secondary battery* **2018**, US9960409B2.
5. Park, D.-W.; Cañas, N.A.; Wagner, N.; Friedrich, K.A.; *Journal of Power Sources* **2016**, 306, 758–763.
6. Al-Shroofy, M.; Zhang, Q.; Xu, J.; Chen, T.; Kaur, A.P.; Cheng, Y.-T.; *Journal of Power Sources* **2017**, 352, 187–193.
7. Ludwig, B.; Zheng, Z.; Shou, W.; Wang, Y.; Pan, H.; *Sci Rep* **2016**, 6, 23150.
8. Cudazzo, M.; Lenz, A.; Landwehr, I.; *Elektrostatische Fluidisierungsvorrichtung und Verfahren zur Pulverbeschichtung eines Substrats* **2018**, DE102016212610A1.
9. Illiberi, A.; Grob, F.; Kniknie, B.; Frijters, C.; van Deelen, J.; Poedt, P.; Beckers, E.; Bolt, P.J.; *Energy Procedia* **2014**, 44, 37–43.
10. Regula, C.; *Schlussbericht zum Vorhaben: Leitfähige AD-Plasma-Schichten des Verbundprojekts: SurfaLIB, Verbesserte Lithium-Ionen-Batterien durch Modifikation der Elektrodenoberflächen.* <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1743264089/Schlussbericht-zum-Vorhaben-Leitf%C3%A4hige-AD-Plasma?cHash=c59bcca8c409a582bd461afce49bc177> **2020** (accessed on 5 January 2023).
11. Pettinger, K.-H.; Frankenberger, M.; *Verbundvorhaben SurfaLIB: Verbesserte Lithium-Ionen-Batterien durch Modifikation der Elektrodenoberflächen; Teilprojekt: Prozessieren und elektrochemische Performance von strukturierten Dickschichtelektroden auf modifizierten Stromableiterfolien : Schlussbericht.* <https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1757032118/Verbundvorhaben-SurfaLIB-Verbesserte-Lithium-Ionen?cHash=e92db9c3337e1f786685e54dc4e2340e> **2020** (accessed on 5 January 2023).
12. Doğan, İ.; van de Sanden, M.C.M.; *Plasma Processes Polym.* **2016**, 13, 19–53.
13. Jiang, Q.; Zhang, H.; Wang, S.; *Green Chem.* **2016**, 18, 662–666.
14. Lamontagne, P.; Soucy, G.; Veilleux, J.; Quesnel, F.; Hovington, P.; Zhu, W.; Zaghib, K.; *Phys. Status Solidi A* **2014**, 211, 1610–1616.

15. Wang, J.; Zhang, Q.; Li, X.; Wang, Z.; Guo, H.; Xu, D.; Zhang, K.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16021–16029.
16. Han, M.; Kim, D.-W.; Kim, Y.-C.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26073–26081.
17. Nava-Avendaño, J.; Veilleux, J.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, *50*, 163001.
18. Wang, Z.; Zhu, H.; Yang, L.; Wang, X.; Liu, Z.; Chen, Q.; *Plasma Sci. Technol.* **2016**, *18*, 424–429.
19. Endo, E.; Yasuda, T.; Kita, A.; Yamaura, K.; Sekai, K.; *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1291.
20. Chen, C.-L.; Chiu, K.-F.; Chen, Y.-R.; Chen, C.C.; Lin, H.C.; Chiang, H.Y.; *Thin Solid Films* **2013**, *544*, 182–185.
21. Plasmatrete GmbH; *Verbesserte Lithium-Ionen-Batterien durch Modifikation der Elektrodenoberflächen (SurfaLIB); Teilvorhaben: Plasma-Aktivierung, -Reinigung und -Beschichtung von Ableitfolie und Aktivmaterial : Schlussbericht.*
<https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1757465863/Verbesserte-Lithium-Ionen-Batterien-durch-Modifikation?cHash=6f10f1405ab06224bee1ae0ad634acad> **2020** (accessed on 5 January 2023).
22. Toigo, C.; Singh, M.; Gmeiner, B.; Biso, M.; Pettinger, K.-H.; *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 20514.
23. Frankenberger, M.; Mock, C.; Kaden, N.; Landwehr, I.; Veitl, J.; Ophey, J.; Schällicke, G.; Görke, M.; Holeczek, H.; Kwade, A.; Dröder, K.; Pettinger, K.-H.; *Energy Technol.* **2022**, 2200636.
24. Landesfeind, J.; Hattendorff, J.; Ehrl, A.; Wall, W.A.; Gasteiger, H.A.; *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1373-A1387.
25. Ciucci, F.; Chen, C.; *Electrochim. Acta* **2015**, *167*, 439–454.
26. Effat, M.B.; Ciucci, F.; *Electrochim. Acta* **2017**, *247*, 1117–1129.
27. Liu, J.; Wan, T.H.; Ciucci, F.; *Electrochim. Acta* **2020**, *357*, 136864.
28. Wan, T.H.; *DRTtools*. <https://sites.google.com/site/drttools/> (accessed on 14 March 2022).
29. Wan, T.H.; Saccoccio, M.; Chen, C.; Ciucci, F.; *Electrochim. Acta* **2015**, *184*, 483–499.
30. Bendzuck, K.; Mitrenga, M.; Berghäuser, P.; Kollenda, A.; Kemmer, L.; Blaschke, M.; Keilhofer, J.; Lechner, M.; Mayer, J.; *ProZell Kostenrechner*. <https://kostenmodell.prozell-cluster.de/#/> **2022** (accessed on 4 January 2023).
31. Frankenberger, M.; *Trockenbeschichtung von Batterieelektroden - Vier Verfahren im Vergleich*, Batterieforum 2022, Kompetenznetzwerk Lithium-Ionen-Batterien, digital, **2022**.
32. Veitl, J.; *Elektrogesponnene Haftvermittler zur Trockenbeschichtung von Elektroden*, Batterieforum 2023, Kompetenznetzwerk Lithium-Ionen-Batterien, Berlin, **2023**.
33. Degen, F.; Kratzig, O.; *IEEE Transactions on Engineering Management* **2022**, 1–19.
34. Lu, Y.; Zhao, C.-Z.; Yuan, H.; Hu, J.-K.; Huang, J.-Q.; Zhang, Q.; *Matter* **2022**, *5*, 876–898.
35. Verdier, N.; Foran, G.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Dollé, M.; *Polymers* **2021**, *13*, 323.

36. Bryntesen, S.N.; Strømman, A.H.; Tolstorebrov, I.; Shearing, P.R.; Lamb, J.J.; Stokke Burheim, O.; *Energies* **2021**, *14*, 1406.
37. Armand, M.; Axmann, P.; Bresser, D.; Copley, M.; Edström, K.; Ekberg, C.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Novák, P.; Petranikova, M.; Porcher, W.; Trabesinger, S.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Zhang, H.; *Journal of Power Sources* **2020**, *479*, 228708.
38. Sperling, T.; Hoffmann, A.; Krebs, M.; Barthel, H.; Bormann, J.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; *Solvent-free pastes for manufacture of high-energy LIB cathodes by extrusion*, Batterieforum Deutschland, Batterieforum 2021, Kompetenznetzwerk Lithium-Ionen-Batterien, **2021**.
39. Leeb, M.; *Statusbericht GranuProd*, InZePro 3. Forschungskolloquium, BMBF Kompetenzcluster InZePro, **2022**.
40. Hagen, M.; *Statusbericht KontElPro*, InZePro 3. Forschungskolloquium, BMBF Kompetenzcluster InZePro, **2022**.
41. El Khakani, S.; Verdier, N.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Rochefort, D.; Dollé, M.; *Journal of Power Sources* **2020**, *454*, 227884.
42. Walker, B.A.; Plaza-Rivera, C.O.; Sun, S.-S.; Lu, W.; Connell, J.W.; Lin, Y.; *Electrochimica Acta* **2020**, *362*, 137129.
43. Zhen, E.; Jiang, J.; Lv, C.; Huang, X.; Xu, H.; Dou, H.; Zhang, X.; *Journal of Power Sources* **2021**, *515*, 230644.
44. Schmidt, F.; Kirchhoff, S.; Jägle, K.; De, A.; Ehrling, S.; Härtel, P.; Dörfler, S.; Abendroth, T.; Schumm, B.; Althues, H.; Kaskel, S.; *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202201320.
45. Zhou, H.; Liu, M.; Gao, H.; Hou, D.; Yu, C.; Liu, C.; Zhang, D.; Wu, J.; Yang, J.; de Chen; *Journal of Power Sources* **2020**, *473*, 228553.
46. Frankenberger, M.; Veitl, J.; Pettinger, K.-H.; *Zwischenbericht ÖkoTroP 2022*, Ruhstorf a.d. Rott, **2023**.
47. Frankenberger, M.; Veitl, J.; Pettinger, K.-H.; *Zwischenbericht ÖkoTroP 2021*, Ruhstorf a.d. Rott, **2022**.
48. Frankenberger, M.; Veitl, J.; Pettinger, K.-H.; *Zwischenbericht ÖkoTroP 2020*, Ruhstorf a.d. Rott, **2021**.