

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil I - Kurzbericht

Vorhabenbezeichnung: ProLiT - Prozess- und Materialentwicklung von Lithium-Ionen-Batteriekathoden für die großtechnische Trockenbeschichtung	
Zuwendungsempfänger: Universität Münster – MEET Batterieforschungszentrum	Förderkennzeichen: 03XP0413G
Projektleiter & -mitarbeiter: Prof. Dr. Martin Winter Dr. Katrin Junghans	Berichtszeitraum: 01.01.2022 – 30.04.2025 Bewilligungszeitraum: 01.01.2022 – 30.04.2025

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung, Technologie und Raumfahrt unter dem Förderkennzeichen 03XP0413G gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

Teil I

Kurzbericht

1. Aufgabenstellung sowie Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Das Forschungsprojekt ProLiT hatte die Entwicklung zur großtechnischen Trockenbeschichtung von Lithium-Ionen-Batteriekathoden zum Ziel. Zu Projektbeginn wurde lediglich die Machbarkeit der Trockenprozessierung beschrieben. Das Prinzip des Maxwell-Verfahren, welches auch im Projekt genutzt wurde, beschreibt die Prozessansätze zur Fertigung von Elektrodenfilmen. Eine Skalierung zum TRL5-6 im industriellen Maßstab waren nicht bekannt. Die Homogenisierung von Aktivmaterial, Leitruß und Binder ohne den Einsatz von Lösungsmittel bedingt verglichen mit der etablierten Nassprozessierung ein neues Verständnis des Mischprozesses. Prozess-Materialeigenschafts-Zusammenhänge bzw. Abhängigkeiten sowie deren Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode waren nicht dokumentiert. Des Weiteren fehlen etablierte Charakterisierungsmethoden die trockenprozessierte Zwischenprodukte zu bewerten.

Der Fokus des MEET lag auf der Material- und Rezepturentwicklung von trockenprozessierten Kathoden sowie einer hinreichenden Beschreibung von deren physikalischen Eigenschaften. Die Skalierung erfolgte bei den Projektpartnern. Die elektrochemische Beurteilung der Material- und Rezepturentwicklung erfolgte in Batteriezellen unterschiedlicher Kapazität ebenfalls am MEET. An der Pilotlinie können Multilagenpouchzellen automatisiert assembliert werden, auch stehen etablierte Rezepturen für die eingesetzten Aktivmaterialien in einer industriennahen Fertigungslinie als Referenzelektroden im Projekt zur Verfügung.

Die auf LIBs spezialisierte Analytik des MEET stützt die Untersuchung der Effekte durch die elektrochemische Alterung mit verschiedenen oberflächensensitiven Methoden.

2. Ablauf des Vorhabens

Im Projekt ProLiT war das MEET in den Arbeitspaketen AP 0 Definition Anforderungen, AP 1 Material- und Rezepturentwicklung, AP 6 Zellcharakteristik, AP 7 Industrialisierungskonzepte beteiligt. Insbesondere im Arbeitspaket 1 förderte das MEET mit der Rezepturentwicklung hinsichtlich Materialzusammensetzung sowie Mischprozessanpassungen sowie den Austausch mit den Projektpartnern die Entwicklung der Trockenprozessierung von Kathoden. Bei Projektpartnern konnten aus den gemischten Granulaten Elektroden mittels Friktion im Kalandergefertigt werden. Alle unterschiedlichen Erkenntnisse wurden im Projektkonsortium aktiv ausgetauscht, sodass Entwicklungen unabhängig vom TRLevel weiter optimiert wurden. Insbesondere die Struktur-Prozess-Zusammenhänge zur Bewertung neu-entwickelter LFP-Sorten für die Trockenprozessierung brachte neuartige Erkenntnisse auf dem Forschungsgebiet. Um die Elektrodenfertigung zu beschleunigen wurde in einen Kalandergeschwindigkeit investiert.

Der Austritt eines Aktivmaterialherstellers im 2. Projektjahr verzögerte die Rezepturoptimierung für das NMC622.

Die Bearbeitung des Arbeitspaketes 6 Zellcharakteristik erfolgte im gesamten Projektzeitraum hauptsächlich im Knopfzellformat. Verzögerungen beim Projektpartner führten zur Lieferung von beidseitig beschichteten trockenprozessierten Elektroden ans MEET zur Fertigung einer Multilagen-Pouchzelle erst zu Beginn der Projektverlängerung. Trotz unpassender unpassende Geometrie der Elektroden konnten funktionstüchtige Multilagen-Batteriezellen gefertigt und elektrochemisch charakterisiert werden.

Für das Arbeitspaket 7 Industrialisierungskonzept engagierten sich materialorientierte, Anlagenspezialisierte und akademische Projektpartner zur Erstellung des Whitepaper durch konstruk-

tive regelmäßige Workshops.

3. Wesentliche Ergebnisse sowie ggf. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Im ProLiT-Projekt war das MEET an den Arbeitspaket 0 Definition Anforderungen beteiligt zur Abstimmung der Charakterisierungsmethoden und dem Austausch sowie der Untersuchung von Referenzelektroden. Den größten Umfang nahmen die Arbeiten im Arbeitspaket 1 zur Material- und Rezepturenentwicklung ein. Mit bekannten Materialien wurden die Fertigungsschritte der Trockenprozessierung hinsichtlich Aktiv- und Inaktivmaterialanteil sowie der Prozessschritt der Homogenisierung und Elektrodenfilmbildung grundlegend entwickelt. Mangels bekannter Methoden wurde auch die analytische Bewertung der Produktzwischenritte studiert. Hier ist der produktive und regelmäßige Austausch mit den Binderhersteller und Projektpartner positiv hervorzuheben. Am MEET stand während der Rezepturenentwicklung kein filmbildender Kalender für die Prozessparameterentwicklung der Filmfertigung zur Verfügung. In wiederholten Besuchen beim verschiedenen Projektpartnern konnten die Prozessschritte etabliert und ausgetauscht werden. Ein gemeinsamer Workshop beim assoziierten Projektpartner und Mischerhersteller führte zum Austausch über Pulverdynamiken während des Mischens und die damit verbundenen Kraftereinwirkung sowie materialspezifische Anforderungen welche zu berücksichtigen sind. Die Erkenntnisse der Rezepturenentwicklung wurden auf die Charakterisierung der entwickelten Lithiumeisenphosphat-Materialien für die Trockenprozessierung angewandt. Nach Ausstieg des Projektpartners und NMC622-Herstellers Umicore fokussierten sich die Arbeiten des MEET auf neuartige LFP-Materialien.

Sachbericht zum Verwendungsnachweis Teil II - Eingehende Darstellung

Vorhabenbezeichnung: ProLiT - Prozess- und Materialentwicklung von Lithium-Ionen-Batteriekathoden für die großtechnische Trockenbeschichtung	
Zuwendungsempfänger: Universität Münster – MEET Batterieforschungszentrum	Förderkennzeichen: 03XP0413G
Projektleiter & -mitarbeiter: Prof. Dr. Martin Winter Dr. Katrin Junghans	Berichtszeitraum: 01.01.2022 – 30.04.2025 Bewilligungszeitraum: 01.01.2022 – 30.04.2025

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung, Technologie und Raumfahrt unter dem Förderkennzeichen 03XP0413G gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

II	Eingehende Darstellung	6
1.	Verwertung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	6
a)	AP 0 Definition Anforderungen	6
b)	AP 1 Material- und Rezepturenentwicklung	6
c)	AP 6 Zellcharakteristik	23
d)	AP 7 Industrialisierungskonzepte	32
4.	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	33
5.	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	33
6.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF	33

Teil II

Eingehende Darstellung

1. Verwertung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

a) AP 0 Definition Anforderungen

UAP 0.1 Definition von Zielgrößen sowie Produkt- Prozess- und Anlagenanforderungen

Um die Bewertung der entwickelten trockenbeschichteten Kathode an den Standorten aller Projektpartner mit vergleichbaren Charakterisierungsmöglichkeiten durchzuführen, wurden zu Projektbeginn die gerätetechnischen Voraussetzungen im Konsortium dargestellt. Beispielsweise können die Adhäsion der Elektrodenbeschichtung und Durchgangsfähigkeit bei mehreren Projektpartnern mit dem gleichen Gerät an mehreren Standorten bestimmt werden. Im Verlaufe des Projekts konnten am MEET Batterieforschungszentrum durch gerätetechnische Erweiterungen das Messverfahren zur Pulverleitfähigkeit vom Projektpartner etabliert werden [Montes et. al.]. Die Mischversuche in AP 1.1 wurden im typengleichen Intensivmischer mit gleicher Mischerwirblerkonfiguration durchgeführt. Die standardisierten elektrochemischen Tests der Industrie für Lithium-Ionen-Batteriezellen wurden an die Aktivmaterial spezifischen Spannungsbereiche angepasst und allen Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Es wird eine hohe Energiedichte für die Elektroden angestrebt, welches mit einer Flächenkapazität von etwa 4 mA cm^{-2} zu erreichen ist.

UAP 0.2 Herstellung und Charakterisierung von Nassfilm-Referenzelektroden [NMC, LFP]

Aufgrund der Konsortialvertragsverhandlungen mit dem damaligen NMC622-Aktivmaterialhersteller (Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid - $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$) und Projektpartner Umicore fokussierten sich die Arbeiten zunächst auf ein kommerzielles LFP (Lithium-Ferrophosphat - LiFePO_4) des Projektpartners. Nachdem Projektausstieg von Umicore wurde kommerzielles NMC622 von BASF im Projekt verwendet. Hier lagen am MEET Batterieforschungszentrum bereits etablierte Nassfilm-Rezepturen vor, welche auf der Pilotlinie des Forschungszentrums mit unterschiedlichen Flächengewichten gefertigt werden können (Ergebnisse s. AP 6.2).

Für das LFP-Aktivmaterial des Projektpartners wurde die nass-beschichtete Elektrodenfertigung zunächst im Labormaßstab entwickelt. Vor der erfolgreichen Skalierung der Rezeptur von LFP-basierten Elektroden an der MEET Batterielinie fokussierte sich die Studien auf den Einfluss der Porosität. Insbesondere bei der höchsten Entladerate mit 5 C erzielten die Batteriezellen mit 40 % die höchste spezifische Entladekapazität mit 84 mA h g^{-1} (s. Abb. 1).

Die damit halb-automatisiert gefertigten Elektroden wurden zum Abgleich der definierten Messbedingungen an die Projektpartner versandt. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der entwickelten Nass-Referenzelektroden des MEET denen des Projektpartners gegenübergestellt. Die Adhäsion und Durchgangsfähigkeit konnte an beiden Standorten mit dem typengleichen Gerät von ZwickRoell bestimmt werden.

Trotz der unterschiedlichen Materialrezeptur zeigt sich eine Korrelation zwischen der eingestellten Porosität und der Adhäsion. Eine höhere Verdichtung führt zu einer höheren Haftkraft und höheren Leitfähigkeit trotz geringerem Leitrußanteil.

b) AP 1 Material- und Rezepturentwicklung

Im Arbeitspaket fokussierten sich die Arbeiten des MEET im Hinblick auf die Materialentwicklung auf die entwickelten LFP-Sorten des Projektpartners.

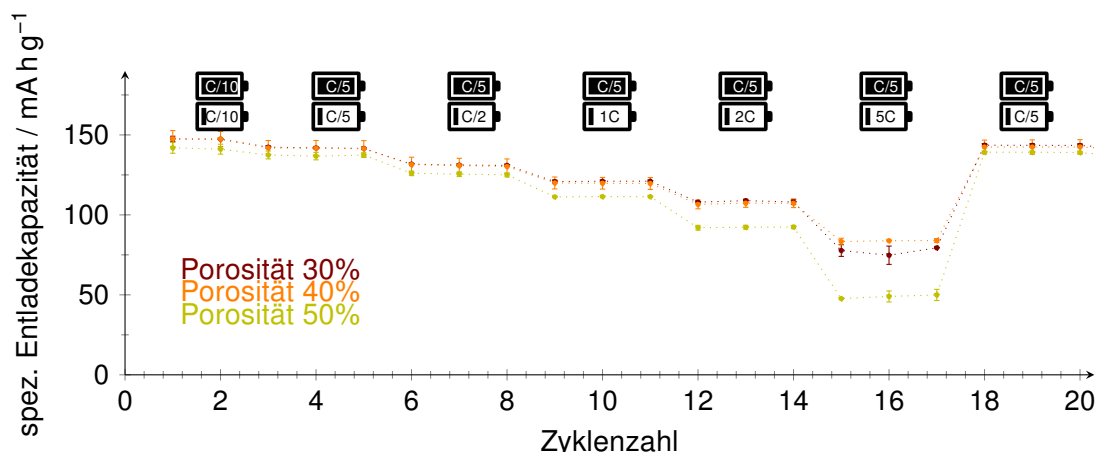


Abbildung 1: C-Raten-Belastungstest Lithium-Ionen-Batteriezelle (LFP400||SMG-A5 mit 1 M LiPF₆ in EC:EMC 3:7wt% 2 wt% VC) im Knopfzellformat mit der nass-prozessierten LFP-Referenzelektrode folgender Zusammensetzung LFP400:SuperC:PVdF 96:1:3 wt%; Ladung mit jeweils 0,2 C bis 3,8 V und Entladung mit steigender C-Rate von 0,1 C bis 5 C bis bis 2,5 V bei Raumtemperatur

Tabelle 1: Vergleich der mechanischen sowie physikalisch-chemischen Eigenschaften von Nassbeschichteten LFP-Elektroden

LFP:SuperC:PVdF Flächengewicht Gew. %	mg cm ⁻²	Porosität %	Adhäsion N mm ⁻²	Leitfähigkeit S cm ⁻¹
96:1:3	14,1	30	1,80	-
96:1:3	14,1	40	1,75	11,2
96:1:3	14,1	50	1,53	-
92:4:4 (Part.)	29,1	63	1,12	4,1

UAP 1.1 Bindermodifikation,- funktionalisierung, und Charakterisierung

Zur Formulierungsstudie stellte der Binderhersteller und Projektpartner zwei unterschiedliche PTFE-Binder (Polytetrafluorethylen) zur Verfügung, ein kommerzielles und ein nicht-kommerzielles PTFE. Durch Voruntersuchungen beim Projektpartner wurde jedoch bereits zu Projektbeginn das nicht-kommerzielle PTFE für die Trockenprozessierung empfohlen. Hier tritt eine schnellere und stärkere Fibrillenbildung des Bindermaterials während der Verarbeitung auf. Die in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Mischverfahren und Rezepturenentwicklungen wurden im Wesentlichen mit den nicht -kommerziellen PTFE-Bindermaterial durchgeführt.

UAP 1.2 Rezepturstudien mit Batch-Referenzmischverfahren und Weiterentwicklung LFP

Die Rezepturstudien wurden im Intenasivmischer mit einem Fassungsvermögen von 1 l durchgeführt. Nach Herstellerempfehlungen ist ein Füllvolumen von 500 bis 770 ml für den Mischprozess empfehlenswert. Dies entspricht bei einer Stampfdichte von 1 bis 1,4 g l⁻¹ für jeden Mischversuch eine Gesamtmenge von 550 g. Die im Arbeitspaket beteiligten Partner und MEET nutzen den typengleichen Mischer mit gleichen Mischwerkzeugen. Im ersten Projektjahr wurde vom Mischerhersteller und assoziierten Partner ein Training im Technikum organisiert. Hierbei wurde auch die Expertise hinsichtlich geeigneter Pulverwirbelströmungen, beispielsweise aufwärts gerichteter Materialstrom, während des Mischprozesses in Hinblick auf die Trockenprozessierung bzw. Skalierung erläutert.

Zuvor wurden die LFP-Sorten eingehend untersucht. Eine Rasterelektronenmikroskopieauf-

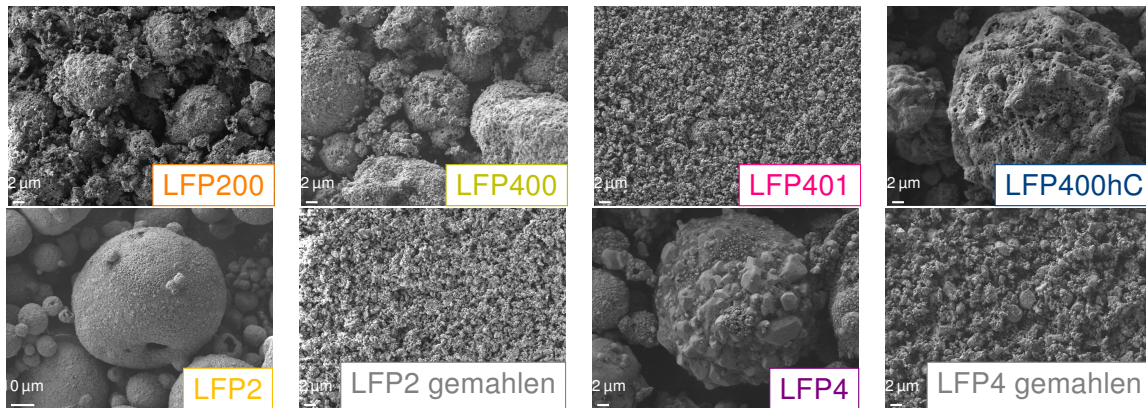


Abbildung 2: REM Aufnahmen von den unbehandelten, untersuchten LFP Sorten

Parameter	LFP400	LFP200	LFP401	LFP2	LFP4
$a / \text{\AA}$	10.3208 ± 0.0005	10.3203 ± 0.0009	10.3245 ± 0.0006	10.3221 ± 0.0006	10.3237 ± 0.0003
$b / \text{\AA}$	6.0045 ± 0.0003	6.0053 ± 0.0005	6.0054 ± 0.0004	6.0050 ± 0.0003	6.0040 ± 0.0002
$c / \text{\AA}$	4.6910 ± 0.0003	4.6924 ± 0.0005	4.6901 ± 0.0004	4.6919 ± 0.0003	4.6898 ± 0.0002
$L_{\text{Scherrer}} / \text{nm}$	65.8 ± 1.9	48.6 ± 1.6	63.4 ± 6.1	69.2 ± 2.1	107.2 ± 7.1

Tabelle 2: Gitterparameter und Kristallitgrößen der LFP-Sorten (LFP400hC, LFP2 gemahlen und LFP4 gemahlen war zum Zeitpunkt der XRD-Studie bereits elektrochemisch als Möglichkeit ausgeschlossen)

nahme (REM-Aufnahme) des Materials ist in Abbildung 2 und zeigt die Morphologie der Partikel. LFP400, LFP200 und LFP401 wurden, laut Materialhersteller, gleichartig synthetisiert und unterschiedlich mechanisch nachbehandelt. Für die LFP-Sorten LFP2, LFP4 und LFP400hC wurde die Herstellung beim Projektpartner variiert. LFP2 besitzt die größten Sekundärpartikel, welche teilweise hohl sind, was auch in der Partikelgrößenverteilung deutlich wird. LFP4 ist ebenfalls größer als die LFP400 basierten Sorten mit deutlich größeren Primärpartikeln. Das entwickelte LFP400hC weist eine poröse, raue und inhomogene Sekundärpartikeloberflächenstruktur auf.

Die LFP-Sorten zeigen nahezu identische, LFP-typische Gitterparameter einer Pnma-Kristallstruktur. Die Kristallitgröße (L_{Scherrer}) von LFP400, LFP401 und LFP2 liegen bei 65 nm, während die des gesichteten LFP200 deutlich kleiner ist und des LFP4 deutlich größer. Bei LFP4 ist bereits in den REM-Aufnahmen eine die deutlich größere Kristallitgröße erkennbar und wurde mittels XRD bestätigt (s. Abb. 2).

Um Aktivmaterialveränderungen während des Mischens zu bestimmen wurde dies zunächst ohne weitere Inaktivmaterialien bei steigenden Rotorgeschwindigkeiten für 5 Minuten gemischt (Wirblerdrehgeschwindigkeit $4,2 \text{ m s}^{-1}$ bis 30 m s^{-1} , Behälterdrehgeschwindigkeit $4,2 \text{ m s}^{-1}$ in entgegengesetzte Richtung, 0° Behälterneigung). Das Mischergebnis wurde jeweils mittels Partikelgrößenverteilung und Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Insbesondere die Partikelgrößenverteilung verdeutlicht die Veränderungen des Materials, was die REM-Aufnahmen nicht eindeutig belegen.

NMC622 und LFP200, als einige LFP-Sorte, scheinen keine erkennbare Partikelzerstörung aufzuweisen. Die Rezepturstudie wurde im wesentlichen mit dem kommerziell verfügbaren LFP

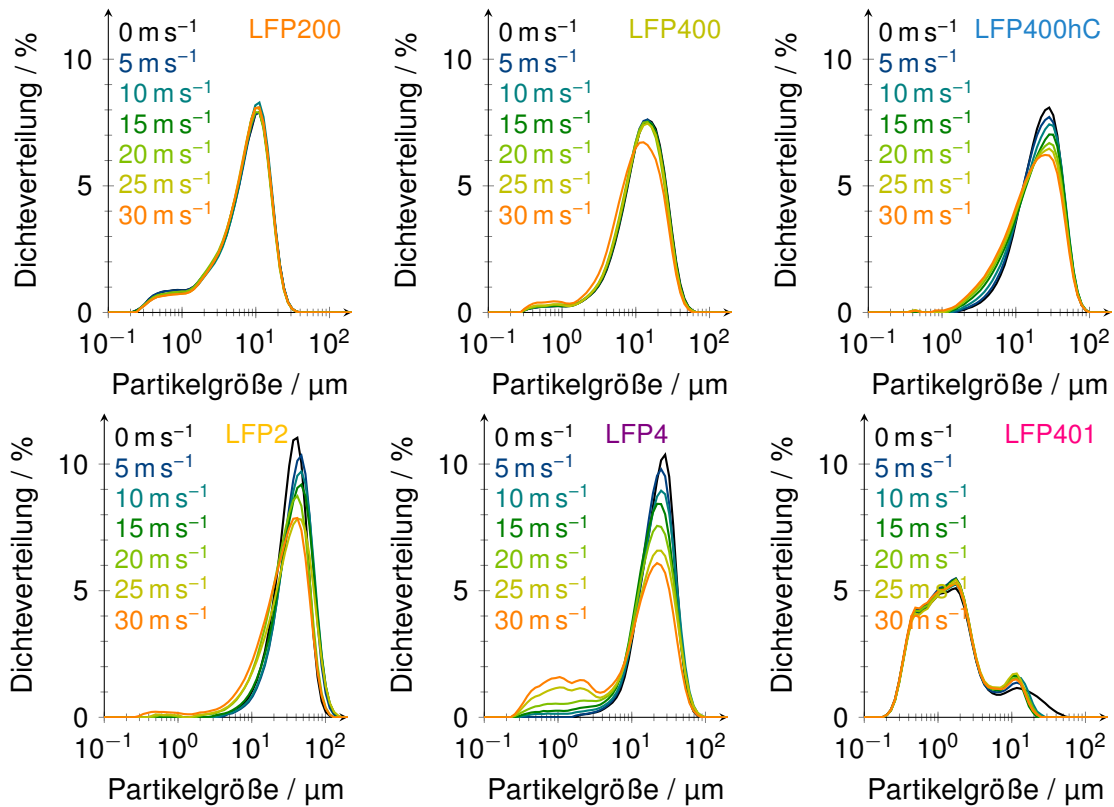


Abbildung 3: Partikelgrößenverteilungen der getesteten LFP-Sorten nach Mischung bei unterschiedlichen Drehgeschwindigkeiten im Intensivmischer

durchgeführt und auf die neu-entwickelten LFP-Sorten übertragen. Mit den Erkenntnissen aus der LFP-Studie wurde die NMC-Mischungsstudie angepasst und erfolgreich spätestens mit dem Abbruchmeilenstein nach 18 Projektmonaten für die Skalierung an die Projektpartner weitergegeben.

Die Mischerstudie hat zum Ziel ein optimiertes Granulat aus Aktivmaterial, Leitruß und Binder hinsichtlich der Prozessauslegung und des Materialanteils sowie geeigneter Charakterisierungen zu entwickeln. Die Prozessauslegung beschreibt, mit Kenntnis der Aktivmaterialstabilität, die Umfangsgeschwindigkeit der Mischwerkzeugs sowie die Mischzeit unter Berücksichtigung der Temperaturveränderung des Mischguts. Auch die Reihenfolge der Materialzugabe von Aktivmaterial, Leitruß und Binder zum Mischprozess ist Teil der Prozessauslegung. Beim Fokus auf die Materialien wurde das Leitruß variiert (Super C65 oder C45) und die Gewichtsanteile von Aktivmaterial, Leitruß und Binder studiert. Ausgewählte erfolgreiche und informative Zwischenergebnisse werden im folgenden dargestellt.

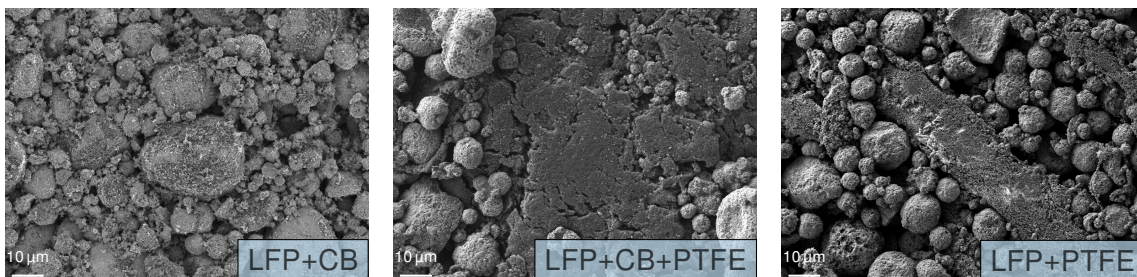


Abbildung 4: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der unterschiedlichen Mix-Ansätze; links: Ein-Topf-Mischung, rechts: Vormischen mit LFP und Binder sowie anschließender Leitrußzugabe

Die Mischerstudie fokussierte sich zunächst auf die Reihenfolge des Vormischens von LFP400

und dem, aus der Nassprozessierung etablierten, Leitruß Super C65. Hintergrund ist die Deagglomeration des Leitruß und Verteilung auf den schlecht leitfähigen LFP-Sekundärpartikeln (s. Abb. 4 links). Das gleichzeitige Vermischen von LFP, Leitruß und PTFE bzw. einem Vormischen von Leitruß und PTFE-Binder zeigte eine Aufnahme und Integration des Leitruß im PTFE-Polymer sowie eine schlechtere Fibrillenbildung im Anschluss in den Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (s. Abb. 4 Mitte und rechts). Ein Vormischen von Aktivmaterial und Leitruß wird für das Mischverfahren weiter angewandt. Dabei erwärmt sich das Pulvergemisch (s. Abb.9). Temperaturen über 20 °C fördern die Strukturänderung und Fibrillierung des PTFE. Ein Abkühlen der Pulvermischung vor der PTFE-Zugabe wurde untersucht, jedoch als nicht wirtschaftlich verworfen. Für eine möglichst homogene Verteilung des PTFE, wurde dies bei reduzierter Rotordrehgeschwindigkeit dem Pulvergemisch aus deagglomerierten Leitruß und Aktivmaterial dosiert.

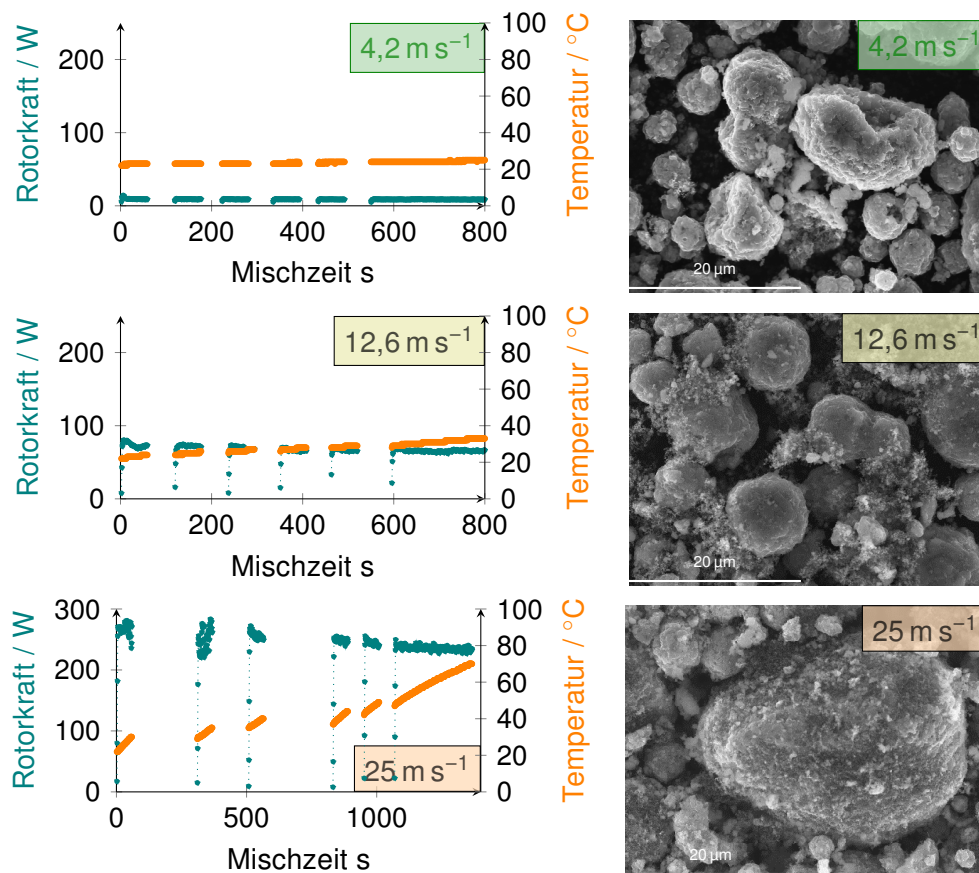


Abbildung 5: Vormischversuch von LFP400 mit Leitruß Super C65 mit 97:3 wt% bei unterschiedlichen Rotordrehgeschwindigkeiten (links) mit resultierender Rotorkraft (grün) und Temperatur, sowie die REM-Untersuchungen (rechts)

Die minimal notwendige Geschwindigkeit der Mischwerkzeuge zur Zerschlagung von Leitrußagglomeraten und möglichst gleichmäßigen Verteilung auf dem Aktivmaterial wurde untersucht. Um Veränderungen des Mischgutes charakterisieren zu können erfolgte jede Minute eine Probenahme. Die Konstanz der benötigten Rotorkraft zur Aufrechterhaltung der Drehgeschwindigkeit deutet darauf hin, dass keine Änderungen im Mischgut mehr erfolgen (s. Abb. 5 links).

Zur Charakterisierung des Pulvers aus Aktivmaterial LFP und Leitruß Super C65 wurden unterschiedliche Methoden gewählt. Die Schütt- und Stampfdichte zeigte Tendenzen des Erreichens der Leitrußdeagglomeration jedoch wurde die Methode nicht weiterverfolgt aufgrund der hohen Operatorabhängigkeit. Die Pulverleitfähigkeit wies eine unzureichend hohe Standardabweichung auf (gemessen beim Projektpartner). REM-Aufnahmen verdeutlichen die Verteilung von Aktivmaterial und Leitruß (s. Abb. 5 rechts oben und rechts Mitte). Bei einer Rotorgeschwin-

digkeit von $4,2 \text{ m s}^{-1}$ und $12,6 \text{ m s}^{-1}$ sind Leitrußagglomerate erkennbar. Erst mit einer Rotorgeschwindigkeit von 25 m s^{-1} wurden die Agglomerate hinreichend zerschlagen und bedecken das Aktivmaterial was mittels EDX bestätigt wurde (s. Abb. 5 rechts unten). Eine weitere Charakterisierungsmethode mittels rheologischer Messungen wurde entwickelt und publiziert [Raffenberg et. al.]. Sie basiert auf der Tatsache, dass sich die Reibung der Aktivmaterialpartikel durch eine vollständige Leitrußbeschichtung verringert (s. Abb. 6).

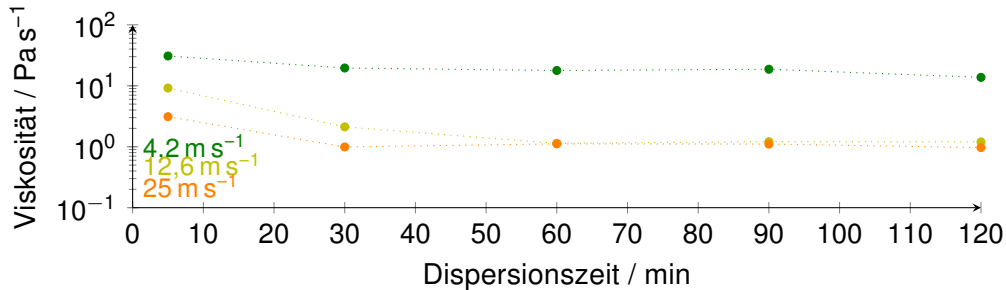


Abbildung 6: Viskosität des Gemisch aus LFP400 mit Leitruß Super C65 dispergiert im Lösungsmittel bei unterschiedlichen Rotordrehgeschwindigkeiten

Mit bekannter Mischprozessreihenfolge, -intensität und -dauer erfolgte die Optimierung der Rezeptur, welche im Wesentlichen mit LFP400 durchgeführt wurde. Zur hinreichenden Überprüfung wurden die Mischversuche auch auf das Aktivmaterial NMC622 und NMC811 angewandt. Der Partikeldurchmesser und die Oberflächenchemie beeinflussen den Mischprozess

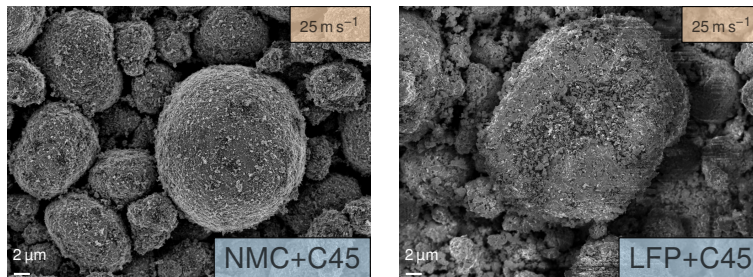


Abbildung 7: REM-Untersuchungen der Vormischversuche von LFP400 bzw. NMC622 mit Leitruß C45 nach dem Mischen bei einer Rotordrehgeschwindigkeit von 25 m s^{-1}

sowie die spätere Fibrillierung. Die Vormischung wurde sowohl mit LFP als auch für NMC622 und mit größeren Leitrußpartikeln C45 ($45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) als auch mit C65 ($62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) erfolgreiche durchgeführt. In den REM-Untersuchungen in Abbildung 7 ist die Bedeckung beider Aktivmaterialsekundärpartikel mit Leitruß nachweisbar.

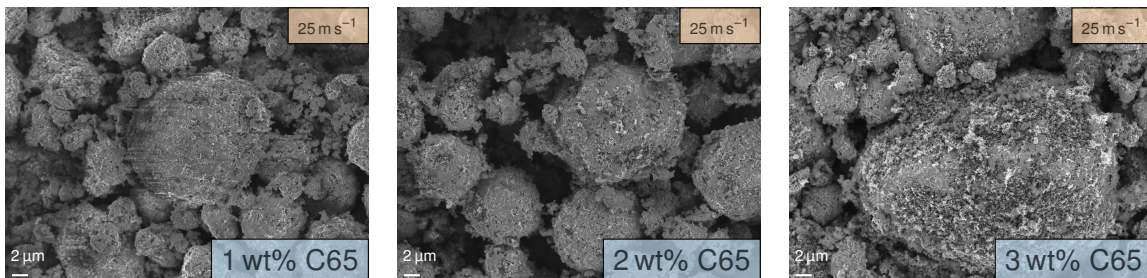


Abbildung 8: REM-Untersuchungen der Vormischversuche von LFP400 mit unterschiedlichem Leitrußgehalt (Super C65) und einer Rotordrehgeschwindigkeit von 25 m s^{-1} nach 5 min Mischen

Da das LFP400 bereits 3,5 wt% bis 3,9 wt% enthält wurde untersucht den Leitrußgehalt zu reduzieren. In Abbildung 8 sind die Rasterelektronenmikroskopuntersuchungen dargestellt. So-

wohl mit 1 wt% als auch mit 2 wt% ist die unvollständige und inhomogene Bedeckung auf dem Aktivmaterial zu erkennen.

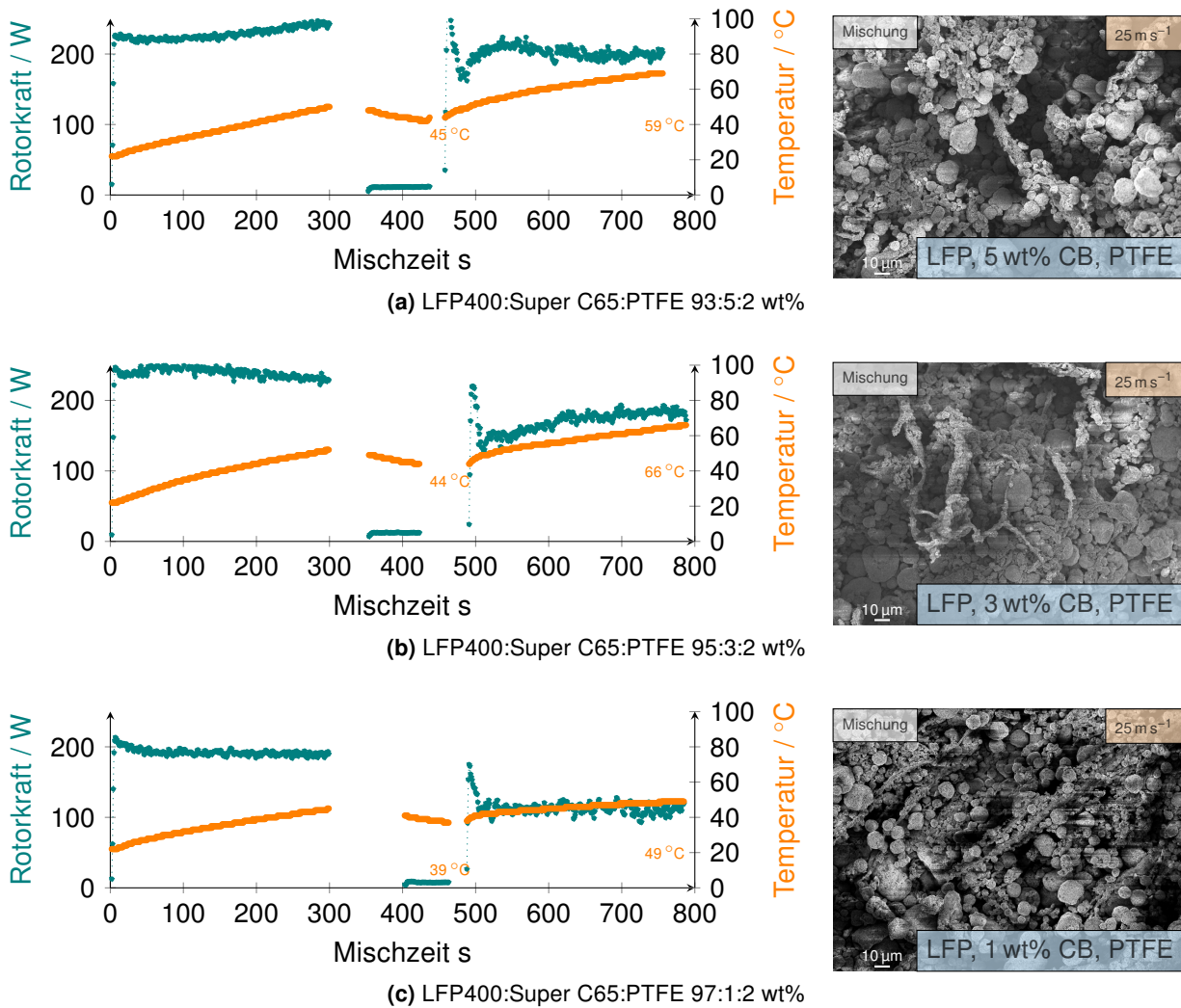


Abbildung 9: links: Mischprozessdaten der Trockenprozessierung mit unterschiedlicher Zusammensetzungen LFP400:Super C65:PTFE, 5 Minuten Vormischen von LFP400 und Super C65 bei 25 m s^{-1} , 1 Minute PTFE-Zugabe bei $4,2 \text{ m s}^{-1}$, 5 Minuten Fibrillierung bei 25 m s^{-1} , Rotordrehgeschwindigkeiten, konst. Drehgeschwindigkeit des Behälters mit $0,7 \text{ m s}^{-1}$; rechts: REM-Untersuchungen des trockenprozessierten Granulates unterschiedlicher Zusammensetzung

Die dargestellte Sequenz der Mischprozedur aus fünf minütiger Leitruß Deagglomeration, der PTFE-Zugabe bei reduzierter Rotorgeschwindigkeit sowie anschließender fünf minütiger PTFE Fibrillierung führte zu mit der optimierten Rezeptur zu einem Granulat mit welchem Elektrodenprüflinge gefertigt wurden. Im elektrochemischen Test der Elektroden resultierten sowohl mit NMC622 als auch mit LFP400 spezifische Entladekapazitäten, welche den nasschemischen Referenzelektroden gleicher Flächenkapazität überlegen waren (s. Abbruchmeilensteinbericht und Abschnitt 6. Der Abbruchmeilenstein wurde damit nach 18 Projektmonaten erreicht und die Rezeptur an die Projektpartner zur Skalierung übermittelt.

Der Schritt des Vormischens dient der Erhöhung der Leitfähigkeit der LFP-Partikel. In Kooperation mit dem Projektpartner wurde eine neue LFP Sorte entwickelt, welche die physiochemischen Eigenschaften des LFP400 aufweist jedoch die Kohlenstoffmenge des Leitruß (3 wt%) bereits in der Aktivmaterialstruktur enthält. Der Schritt des Vormischens entfällt dadurch und reduzierte die Gesamtmischzeit. In Abbildung 3 ist die mechanische Instabilität der LFP400hc (high carbon) Sorte zu erkennen. Das fehlende Leitruß beeinflusste auch den Fibrillierungs-

schritt im Intensivmischer hinzu einer intensiveren Fibrillierung (Rotorleistung nicht dargestellt).

Im Projektverlauf sorgten Erkenntnisse beim Projektpartner mit kühlbaren Intensivmischern zu folgender Weiterentwicklung der Mischprozedur. Das Vormischen aus Aktivmaterial und Leitruß wurde auf 10 min erweitert. Die Pulvermischung kühlte anschließend auf 40 °C vor der PTFE-Zugabe. Auch die Fibrillierung wurde auf 30 min verlängert und um einen anschließenden Schritt geringer Rotorumdrehung bei 4 m s^{-1} für vier Minuten ergänzt. Nach der Kühlung des Granulats unter 25 °C erfolgt ein 20 sek Schritt mit 15 m s^{-1} zur Homogenisierung der Granulatpartikelgröße. Insbesondere die entwickelten LFP-Sorten wurden mit dieser Mischprozedur verarbeitet (s. Abb. 10). Weiterführende Studien zeigen, mit einem morphologisch unterschiedlichen Leitruß, wird die Fibrillierung anders beeinflusst und Sequenzen des Mischprozess musste angepasst werden.

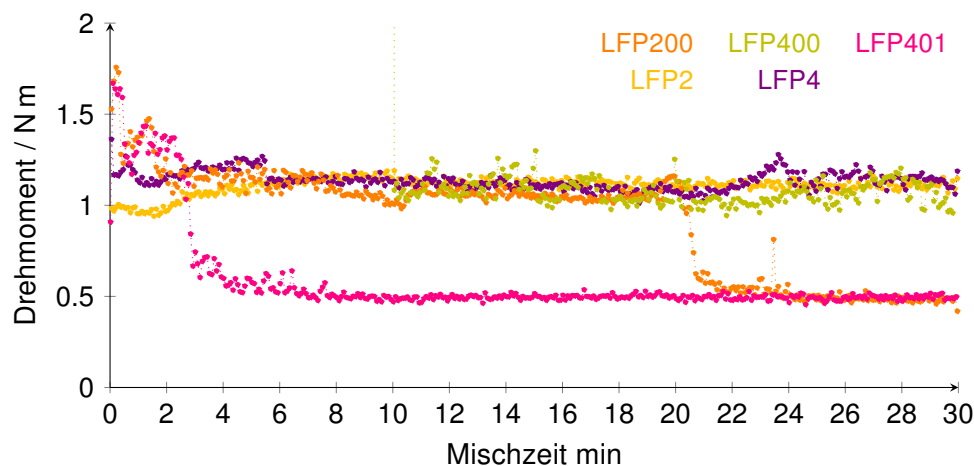


Abbildung 10: Drehmomentsverlauf des Hochintensitätsmischers während der Fibrillierung mit unterschiedlichen LFP Sorten, Leitruß Super C65 und PTFE

Aus der Rotorkraft des Intensivmischers wurde das Drehmoment während der Fibrillierung bestimmt. Über alle Mischversuche hinweg variiert das Drehmoment um einen Mittelwert. Ausnahme bildet die stufenartige Verringerung des Drehmoments während des Mischens der kleinsten LFP Sorten, LFP200 und LFP401. Dies wurde als ein Nachlassen der Fibrillierung interpretiert, was auf eine mögliche Behinderung der Fibrillierung oder Überfibrillierung, also den Riss zu dünner, mechanisch instabiler Fibrillen deutete. Kleinere Partikel blieben hierbei an dem PTFE haften und verhindern eine weitere Scherung. Die REM-Aufnahmen der Granulate bestätigen diese Annahme (s. Abb. 11 LFP200 und LFP401).

UAP 1.3 Trockene Elektroden-Prüflingsfertigung

Im Arbeitspaket wird die Fertigung von Kathoden aus dem gemischten Granulat beschrieben. Zu Projektbeginn lag kein Standardprozess analog der Nassfilmbeschichtung mittels Rakel vor. Eine Elektrodenherstellung aus den gemischten Granulaten mittels Heißpresse scheiterte. Die resultierenden Elektroden waren jedoch zu spröde für eine Weiterverarbeitung. In Zusammenarbeit mit den Projektpartner wurde ein Herstellungsprozess am Laborkalender GK 300 L von Saueressig für LFP-basierte Elektroden entwickelt (s. Tab. 3).

Der erste Schritt dient der Filmbildung aus dem Granulat. Mit Friktion, d.h. unterschiedlicher Walzendrehgeschwindigkeit, wird der Film im vier Schritten auf die gewünschte Schichtdicke gebracht. Dazu sind am GK 300 L verschiedene Einstellungen möglich, einerseits eine Kraftsteuerung mit variabler Spaltbreite und andererseits eine Spaltsteuerung mit konstantem Walzenabstand und von der Filmdicke abhängiger Kraft. Im letzten Schritt wird der freistehende Elektrodenfilm auf einen kohlenstoffbeschichteten Stromsammelner laminiert.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Fibrillierung im Kalendar zu testen, wurden die drei

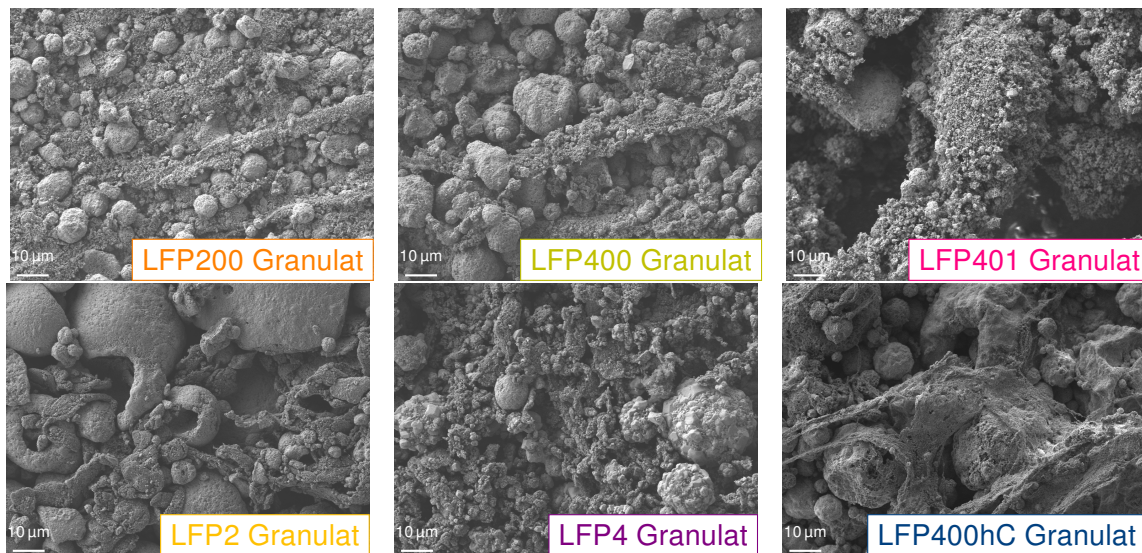


Abbildung 11: REM Aufnahmen von den untersuchten LFP Sorten

Tabelle 3: Kalandersprozessparameter am Laborkalender GK 300 L für LFP-basierte Elektroden, die unterschiedliche Walzengeschwindigkeiten (in Prozent angegeben) führt zu einer Scherung des Elektrodenfilms [A. Gyulai et al.]

Schritt	Spaltsteuerung	Wert	Walzdrehgeschwindigkeit	Scherung
1	Kraft	10 kN	0,1 m s ⁻¹	100 %
2	Spalt	500 µm	0,3 m s ⁻¹	160 %
3	Spalt	300 µm	0,3 m s ⁻¹	160 %
4	Spalt	200 µm	0,3 m s ⁻¹	160 %
5	Kraft	0,47 kN cm ⁻¹ x Filmdicke	0,3 m s ⁻¹	160 %
6	Spalt	Filmdicke - 10 µm	0,1 m s ⁻¹	100 %

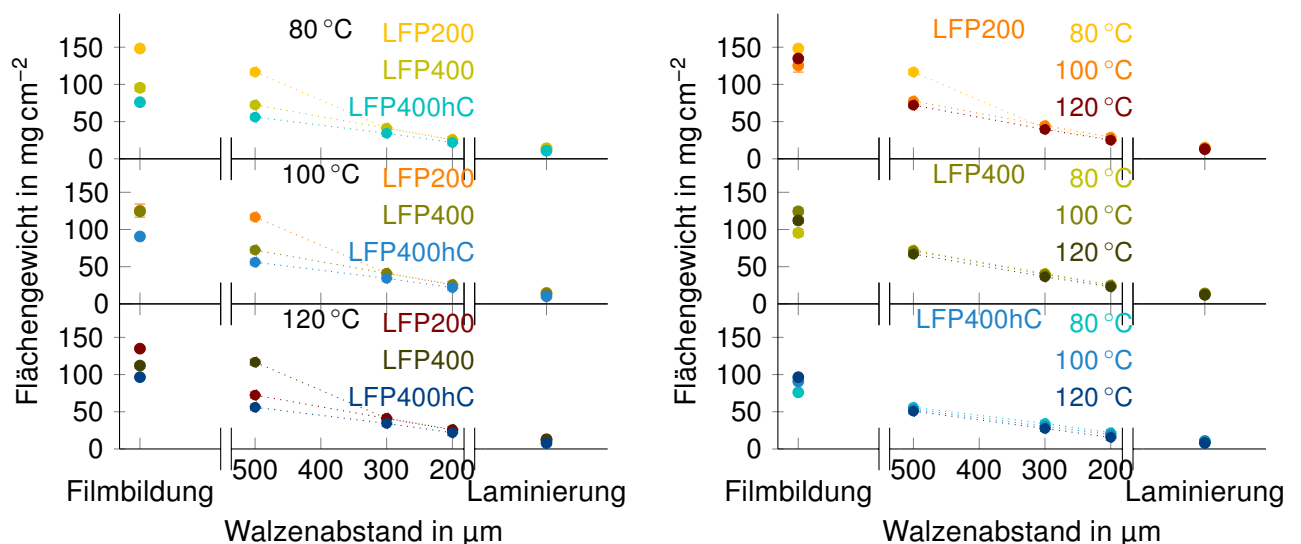


Abbildung 12: Veränderung des Flächengewichts unterschiedlicher LFP-Batches während der Elektrodenfilmbildung mit Fokus auf die Partikelmorphologie (rechts) bzw. der Walzentemperatureinflusses (links)

zu diesem Projektzeitpunkt relevanten LFP-Sorten, LFP200, LFP400 und LFP400hC, bei jeweils verschiedenen Kalandertemperaturen prozessiert: 80 °C, 100 °C und 120 °C. Den einzel-

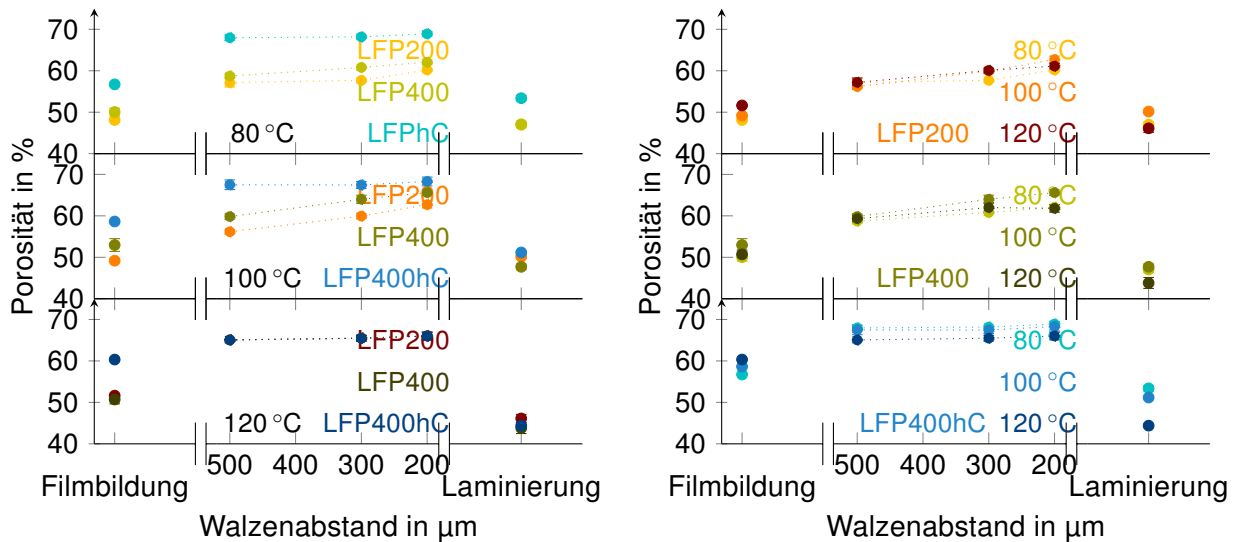


Abbildung 13: Veränderung der Porosität unterschiedlicher LFP-Batches während der Elektrodenfilmbildung mit Fokus auf die Partikelmorphologie (rechts) bzw. der Walzentemperatureinflusses (links)

nen Kalanderschritten wurden Proben entnommen und auf Flächengewicht, Filmdicke, Dichte und Porosität untersucht.

Die deutlichste Veränderung in der Porosität bzw. Dichte (aus dem sich dieser Wert berechnet) kann nach Einsetzen des initial gebildeten Films und nach der Laminierung erkannt werden. Im Anschluß an die initiale Filmformierung wird der Kalandrierer mit Scherung betrieben, wodurch der Elektrodenfilm weiteren lateralen Kräften und somit auch zusätzlicher Fibrillierung ausgesetzt wird. Somit wird der Film nicht nur verjüngt, sondern auch auseinandergezogen, wobei die Poren im Komposit entsprechend gestreckt werden und sich leicht vergrößern (s. Abb. 13 bei LFP200 und LFP400). Nach der Laminierung wird der selbststehende Film auf dem Stromsammelverdrichtet und erfährt aufgrund der Operationseinstellung des Kalanders keine zusätzliche Scherung bzw. Fibrillierung. Daher die deutliche Reduktion der Porosität nach Laminierung.

Innerhalb einer Materialstudie, beispielsweise für LFP200, unterscheiden sich die Flächengewichte und Porosität kaum in Abhängigkeit von der Kalandrierwalzentemperatur (s. Abb. 12 und 13 jeweils rechts). Hinsichtlich der Partikelmorphologie bzw. Rezeptur sind größere Unterschiede erkennbar. Im Granulat mit LFP200 und LFP400 sind 3 wt% enthalten. Im Granulat des LFP400hC ist dieser Kohlenstoffanteil bereits enthalten (s. Abb. 1.2). Der fehlende Rußanteil an der Partikeloberfläche des LFP400hC führt zu einer leichteren Fibrillierung, da die Scherung nicht durch Rußschmiereffekte beeinflusst wird. Somit ließen sich geringere Flächengewichte erstellen als aus LFP200 und LFP400 Granulaten.

Die Kalandertemperaturstudie zeigte eine geringe Abhängigkeit des Flächengewichts oder der Porosität von der genutzten Walzentemperatur sowie ein Optimum bei 100 °C.

Für die weiteren Arbeiten im Projekt wurde eine Walzentemperatur von 100 °C am MEET Batterieforschungszentrum ein Vertikalkalander (MSK-HRP-02) genutzt. Die Friktion findet hier ausschließlich mittels Spaltsteuerung statt. Der Herstellungsprozess der freistehenden Filme und laminierten Elektroden war bei mit allen LFP-Granulaten der Sorten erfolgreich, außer mit dem LFP401-basierten Granulat.

Mit dem LFP401-basierten Granulat konnten keine kohäsiven Filme gebildet werden. Die resultierenden Elektroden waren glänzend und spröde, was zu einem sofortigen Zerbrechen bei Handhabung der Elektroden führte. Außerdem wiesen die Elektroden ein pulverförmiges Inneres auf, was darauf schließen lässt, dass das Granulat nur an der Außenseite verdichtet wurde und während des eigentlich filmbildenden Kalandrierprozesses keine ausreichende Fibrillierung

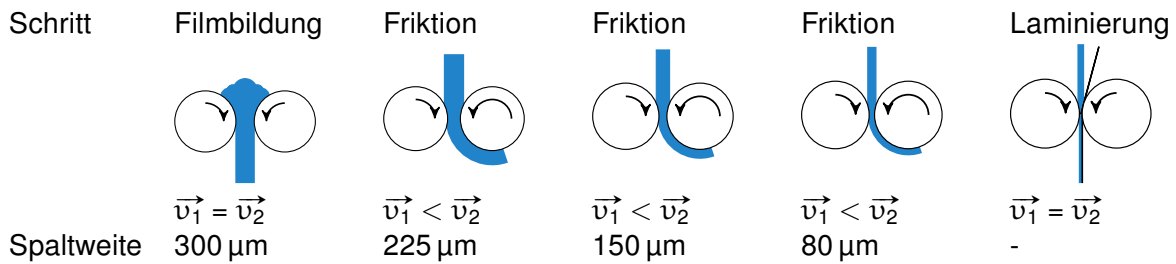


Tabelle 4: Kalandersprozessparameter am Vertikallaborkalender MSK-HRP-02 für LFP-basierte Elektroden

LFP Sorte	Einzugsverhalten	Haftung am Kalender	Filmabriss	Kohäsion	Kalender-rückfederung	Gesamtprozessierbarkeit
LFP400	o	+	+	+	+	+
LFP200	o	o	+	+	o	o
LFP401	+	-	-	-	-	-
LFP2	+	+	+	o	-	o
LFP4	+	-	-	-	-	-

Tabelle 5: Qualitative Parameter zur Bewertung der Prozessierbarkeit der getesteten LFP-Granulate

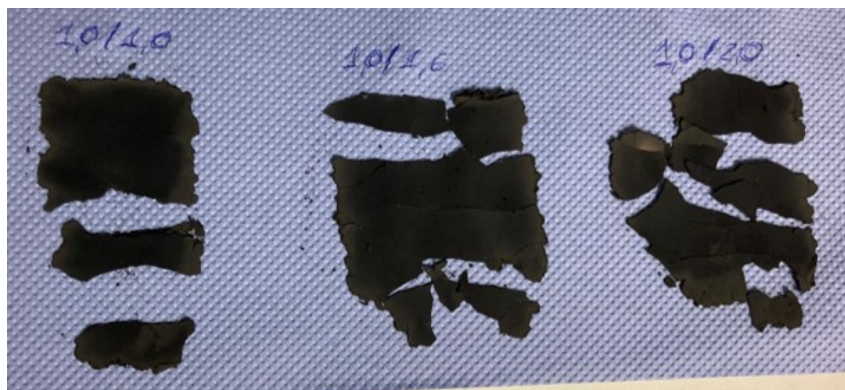


Abbildung 14: Kompositfilme auf Basis von LFP401, nach erstem Kalanderschritt

erfahren hat. Trotz Anpassung der Prozessparameter des Kalenders war es nicht möglich, das LFP401-basierte Granulat zu einer kohäsiven Elektrode zu verarbeiten (s. Abb. 14). Daher wurde LFP401 von den weiteren Studien ausgeschlossen.

UAP 1.4 Charakterisierung von Pulver- und Prüflings-Struktureigenschaften

Methoden zur Charakterisierung der gefertigten Granulate werden im Arbeitspaket beschrieben und evaluiert. Die REM-Aufnahmen zur Charakterisierung der Granulate wurden bereits im Arbeitspaket 1.2 genutzt. Der fokussierte Elektronenstrahl des REM kann Fibrillen beschädigen, sodass diese anschließend nicht mehr abbildbar sind. Trotzdem bietet die Methode bei gleichbleibenden gerätetechnischen Einstellungen eine hinreichend qualitative Analyse der gemischten Granulate.

Im Konsortium wurde auch die Klopfdichte bzw. Stampfdichte angewandt. Mit einheitlichen Messzyklengrößen und gleichzahligen, automatisiert, klopfenden Verdichtungen konnte bei verschiedenen Projektpartnern die Methode im Projekt normiert werden. Das manuelle Ablesen am Meniskus führt jedoch zu stark Operator abhängigen Ergebnissen, weshalb diese Pulveranalytik nicht weiterverfolgt wurde. Erst mit dem automatisierten Ablesen des Meniskus im Messgerät GranuPack (Granutools) führte zu geringeren, Operator unabhängigen Messungen der Klopfdichte. Parallele elektrochemische Studien zeigten eine geringe spezifischen Leitfähigkeit des LFP400hC, welches in den nachgehenden Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt wurde.

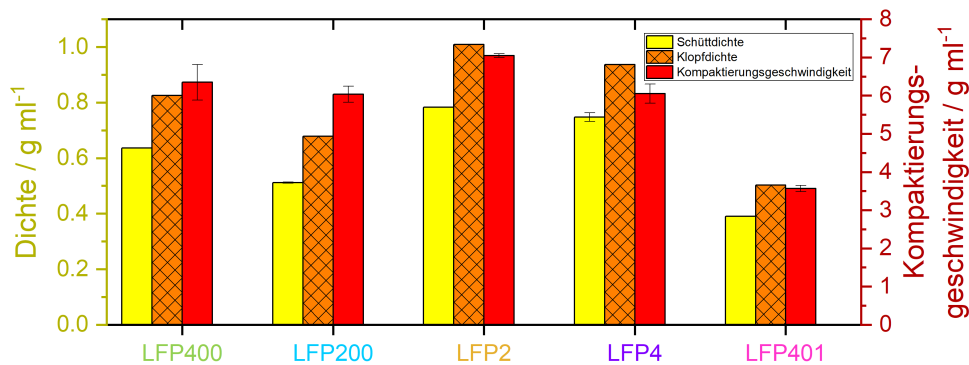


Abbildung 15: Schüttdichte, Klopfdichte und Kompaktierungsgeschwindigkeit der untersuchten Granulate

Abbildung 15 veranschaulicht die Klopfdichtenmessungen. Es wurde festgestellt, dass die Granulate mit größeren LFP-Partikeln eine höhere Schüttdichte aufweisen, was sich in höheren Klopfdichten und schnelleren Kompaktierungsgeschwindigkeiten widerspiegelt.

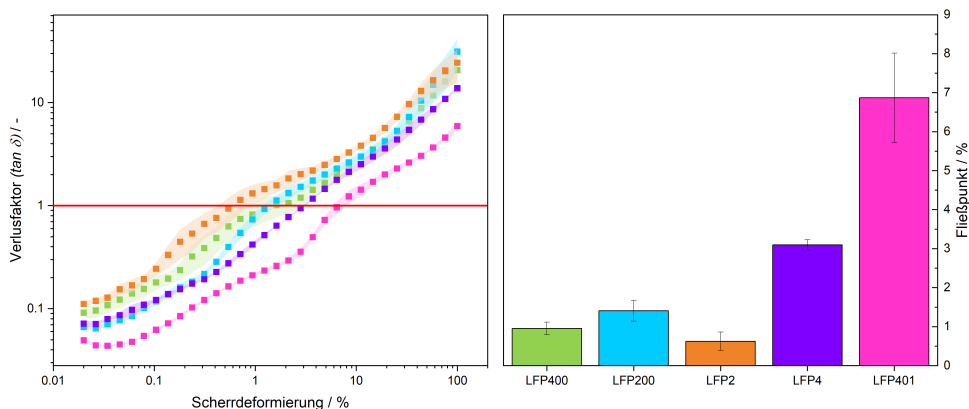


Abbildung 16: Verlustfaktor der untersuchten Granulate in Abhängigkeit der Scherdeformation (links) und resultierende Fließpunkte (rechts)

In Abbildung 16 sind der Verlustfaktor und die Fließgrenzen der Proben bei verschiedenen Scherverformungen für die untersuchten Granulate dargestellt. Die Verlustfaktoren zeigten eine vergleichbare S-förmige Kurve während der Zunahme der Scherverformung, wenn auch mit

unterschiedlicher Intensität. Daher wurde festgestellt, dass die Fließgrenzen der Granulate mit LFP400, LFP200 und LFP2 bei einer Scherverformung von 1 % liegen, im Gegensatz zu denen von LFP4 und LFP401, die über 3 % liegen.

Der Fließpunkt gibt den Übergang der elastischen zur plastischen Verformung an. Ein niedrigerer Fließpunkt deutet auf eine vereinfachte Fibrillierung hin. Diese Beobachtung stimmt mit der Beobachtung von bedecktem und überfibrilliertem PTFE im Granulat von LFP401 sowie mit dem starken Partikelbruch von LFP4 überein, der möglicherweise auch PTFE-Partikeln bedecken und die Fibrillierung weiter hindern könnte. Wenn jedoch noch fibrillierbares PTFE vorhanden ist und durch Kohlenstoff und kleinere LFP-Partikel behindert wird, wie es bei LFP400, LFP200 und LFP2 der Fall ist, kann ein niedrigerer Fließpunkt beobachtet werden.

Die gemessenen Fließpunktes des Granulats korreliert mit der Prozessierbarkeit im Kalandrieren und können als Qualitätsparameter für die Verarbeitung der trockenprozessierten Kathodengranulate dienen (vgl. Tab. 5).

UAP 1.5 Analyse der Struktur und Homogenität der Elektrodenprüflinge

Die Untersuchung der Elektrodenstruktur erfolgte mit verschiedenen qualitativen und quantitativen Verfahren. Qualitative erfolgt dies mittels REM-Untersuchungen, während für eine quantitative Beschreibung die Porosimetrie genutzt wird.

Tabelle 6: Vergleich der mechanischen sowie physikalisch-chemischen Eigenschaften von Trocken-beschichteten LFP-Elektroden

LFP400:C65:PTFE wt%	Elektroden Dicke μm	Flächenkapazität mA h cm^{-2}	Porosität %	Leitfähigkeit mS cm^{-1}
93:5:2	354	7,6	54	$5,70 \pm 1,59$
95:3:2	263	6,9	44	$1,11 \pm 0,12$
97:1:2	267	6,6	53	$0,06 \pm 0,02$

Die Rezepturstudie mit unterschiedlichem Leitrußanteil im Gemisch. Die Aufnahme der Kathode mit höchstem Leitrußanteil zeigt PTFE-Fibrillen und eine Häufung des Leitruß in der Nähe des PTFE. Die Kathode mit 3 wt% zeigt eine gleichmäßige Verteilung des Leitrußes (s. Abb. 9b). Ein deutlicher Bruch des LFP-Aktivmaterialpartikels ist in Abbildung 9c zu erkennen, möglicherweise ist der Aktivmaterialanteil zu hoch, sodass weniger Leitruß (1 wt%) ein aneinander gleiten der LFP-Partikel während des Kalandrieren verhindert.

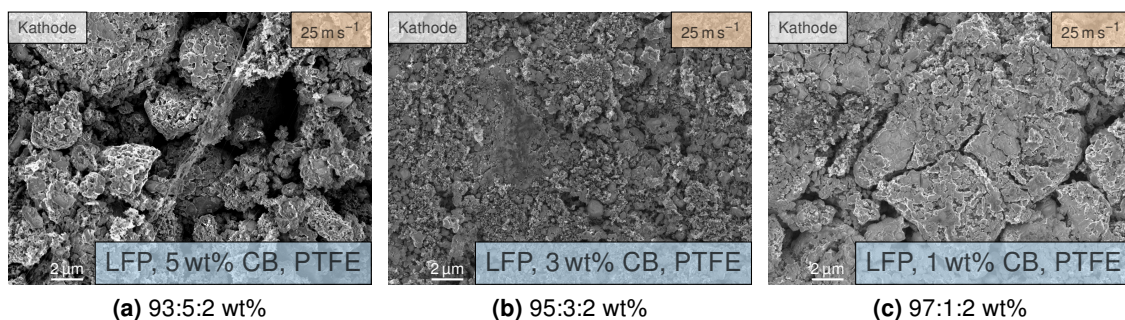


Abbildung 17: REM-Untersuchungen der kalandrierte trockenprozessierten LFP-Kathode mit unterschiedlichen Formulierungszusammensetzungen von LFP400:C65:PTFE

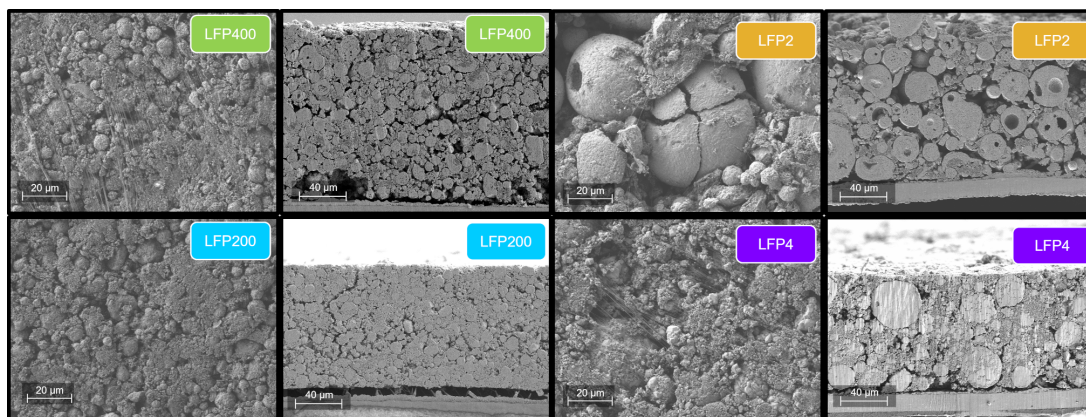
Die Eigenschaften der Kathoden mit unterschiedlichem Leitrußanteil sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Wie zu erwarten steigt mit dem Leitrußanteil die elektronische Leitfähigkeit der Elektrode.

Um dünnere Kathodenbeschichtungen zu erreichen ist die Filmverjüngung und Kalandrierung auf den Stromsammler bei erhöhter Temperatur notwendig. Die wichtigsten physikalischen Parameter der laminierten Kathoden sind in Tabelle 7 dargestellt. Hier scheint kein eindeutiger Trend mit steigender Temperatur für die Elektroden basierend auf LFP200 und LFP400 zu erkennen. Die geringen Abweichungen sind durch die manuelle Zuführung des Granulates in den Kalanderspalt erklärbar. Die laminierten Kathoden auf Basis von LFP400hC ohne Leitruß weisen jedoch merkbare Unterschiede zu den anderen Ansätzen auf. Das Flächengewicht und die Flächenkapazität sowie die Porosität nehmen signifikant mit zunehmender Temperatur ab, während sich die Dichte erhöht. Der erhöhte Grad der Fibrillierung, den diese Elektrode aufgrund des fehlenden Leitrußes und somit direkten Partikelreibung erfährt, scheint die treibende Kraft hinter diesem Trend zu sein. Die REM-Untersuchungen (nicht dargestellt) bestätigen einen gut ausgebildetes Fibrillennetzwerk für alle Elektroden bei allen untersuchten Kalandrierwalzentemperaturen. Mit steigender Prozesstemperatur steigt das Ausmaß an Mikrofibrillen.

Die Elektroden auf LFP400-Basis konnten mit der geringsten Beschichtungshöhe hergestellt werden. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 18 zeigten keine Partikelzerstörung. Außerdem

Tabelle 7: Physikalische Parameter der hergestellten LFP-Elektroden bei unterschiedlicher Kalandertemperatur

LFP	T _{Walzen} °C	Flächengewicht mg cm ⁻²	Dichte g cm ⁻³	Porosität %	Flächenkapazität mA h cm ⁻²
LFP200	80	13,84 ± 0,26	1,75 ± 0,04	46,99 ± 1,21	1,91 ± 0,04
	100	14,89 ± 0,37	1,64 ± 0,03	50,17 ± 0,91	2,05 ± 0,05
	120	12,97 ± 0,20	1,77 ± 0,07	46,12 ± 1,98	1,79 ± 0,03
LFP400 7,5 kN 10,0 kN 12,5 kN	80	14,11 ± 0,13	1,77 ± 0,05	47,07 ± 1,56	2,02 ± 0,02
	100	13,50 ± 0,19	1,52 ± 0,05	55,09 ± 1,61	1,94 ± 0,03
	100	13,77 ± 0,53	1,77 ± 0,05	47,70 ± 0,01	1,98 ± 0,08
	100	15,05 ± 0,30	1,81 ± 0,05	46,36 ± 1,51	2,16 ± 0,04
	120	12,15 ± 0,62	1,90 ± 0,09	43,81 ± 2,65	1,74 ± 0,09
LFP400hC LFP400hC:PTFE 98:2 wt%	80	10,82 ± 0,17	1,52 ± 0,04	53,39 ± 1,56	1,13 ± 0,02
	100	10,26 ± 0,05	1,59 ± 0,02	51,17 ± 0,59	1,08 ± 0,01
	120	8,01 ± 0,12	1,81 ± 0,03	44,38 ± 0,83	0,84 ± 0,01

**Abbildung 18:** REM Aufnahmen der laminierten Elektroden sowie der Elektrodenquerschnitte mit unterschiedlichen LFP-Sorten

zeigten die Querschnittsbilder ein großes Porenvolumen in der Elektrode. Die Elektroden auf LFP200-Basis zeigten ebenfalls keine Anzeichen von Partikelzerstörung auf. Aufgrund der kleineren Sekundärpartikel dieser Sorte, wiesen die hergestellten Elektroden einen höheren Verdichtungsgrad auf, was zu einem geringeren Porenvolumen und einer geringeren Porosität der Elektrode führte, was sich auch aus den REM-Querschnittsaufnahmen schlussfolgern lässt. Die Querschnittsansicht der LFP2-basierten Elektroden zeigt das hohe Porenvolumen, das auf die größeren Sekundärpartikel zurückzuführen ist, die wesentlich größere Poren in ihren Zwischenräumen erzeugen und deutliche Hohlräume in den Sekundärpartikeln selbst aufweisen. Die Elektroden auf LFP2-Basis wiesen den höchsten Porositätsgrad auf, begleitet von erheblicher Rissbildung in den Partikeln, die in den REM-Aufnahmen zu sehen ist und eine minimale Netzwerkkonnektivität mit Mikrofasern aufweist. Die gleichartigen Schritte der Elektrodenfilmbildung im Kalandrieren führten für die Elektroden auf LFP2-Basis zu dem dicksten Kompositfilm. Die Elektroden auf LFP4-Basis wiesen den höchsten Verdichtungsgrad und damit auch die höchste theoretische Flächenkapazität unter den getesteten LFP-Sorten auf. Die Untersuchung der REM-Aufnahmen zeigt jedoch, dass ein erheblicher Anteil der Sekundärpartikel während des Granulationsprozesses und der Filmbildung zerstört wurde. Die Fragmente dieser zerstörten Partikel wurden zwischen den intakten Sekundärpartikeln komprimiert, was letztlich zu der beobachteten geringen Porosität führte.

Wie aus Abbildung 19 hervorgeht, waren die Adhäsionswerte der hergestellten trockenprozessierten Elektroden niedrig. Nass-prozessierte LFP-basierte Elektroden zeigen einen durch-

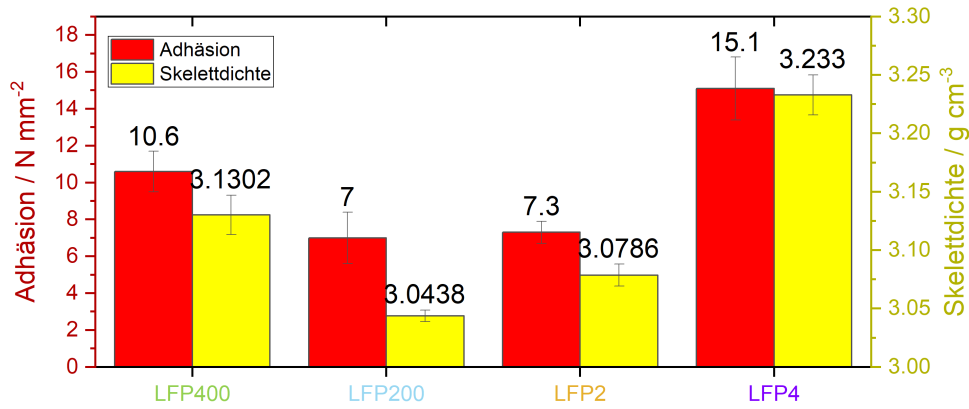


Abbildung 19: Adhäsion und Skelettdichte der laminierten Elektroden

schnittlich 10fach höheren Adhäsionswert. Der Adhäsionswert ist jedoch ein Indikator für die Elektrodendichte, wobei höhere Dichten zu einer verbesserten Adhäsion führen. Die mittels Gaspknometrie bestimmte Skelettdichte folgt dem Trend der Adhäsion.

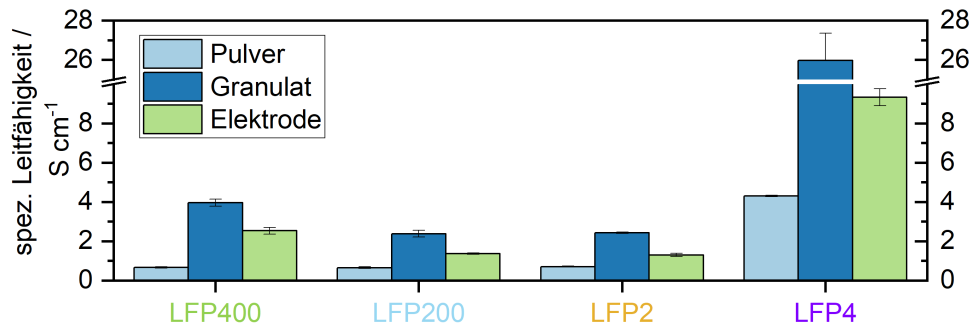


Abbildung 20: spezifische elektronische Leitfähigkeit der getesteten LFP-Sorten entlang der Elektrodenherstellungskette

Die Pulver der LFP-Sorten, die gemischten Granulate und die Elektroden zeigen einen einheitlichen Trend in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit (s. Abb. 20). LFP4 wies jeweils den geringsten Widerstand auf, ein Phänomen, das auf den starken Partikelbruch zurückzuführen ist, der zu einem verbesserten elektrischen Kontakt bei den Messungen führt. Die LFP-Sorten mit einer breiteren Partikelgrößenverteilung (LFP400 und LFP200) zeigten eine höhere spezifische Leitfähigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Sorten einen kürzeren elektrischen Weg für die Elektronen bieten.

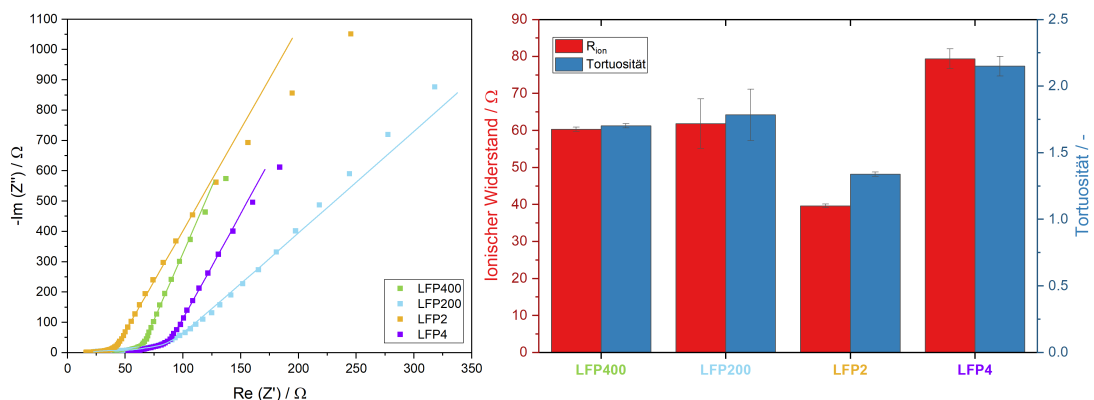


Abbildung 21: Nyquist-Diagramm (links) und die daraus resultierenden ionischen Widerstände, sowie Elektrodentortuosität (rechts) der untersuchten LFP-Elektroden

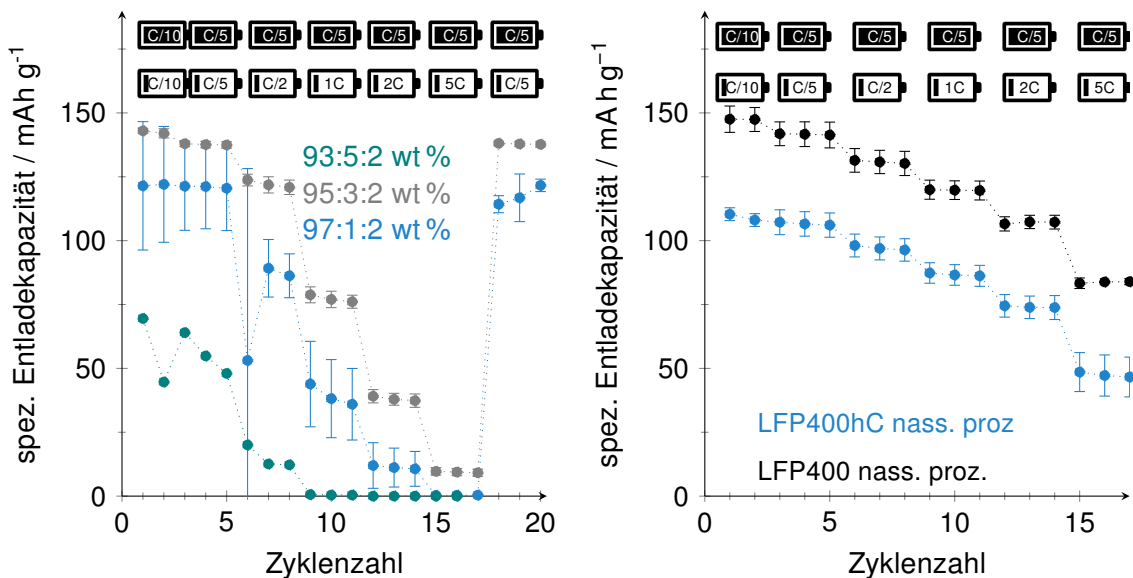
Die Partikelmorphologie der LFP-Sorten unterscheidet sich stark. Zur Bewertung der ionischen Leitfähigkeit und Struktur der trockenprozessierten Elektroden wurden Impedanzmessungen durchgeführt. Alle LFP-Sorten ohne beobachteten Partikelbruch wurden Tortuositätswerte von weniger als 2 ermittelt, diese ergeben sich aus der Auswertung der Nyquist-Diagramme in Verbindung mit dem in Abbildung 21 dargestellten Ionenwiderstand. Die erhöhten Tortuositätswerte, die für die LFP4-basierten Elektroden beobachtet wurden, können erneut auf den Partikelbruch von LFP4 während der Elektrodenherstellung zurückgeführt werden. Dies führt zu einer Verlängerung der ionischen Diffusionswege und folglich zu einer Erhöhung der Tortuosität. Die auf LFP400 und LFP200 basierenden Elektroden weisen nahezu identische Werte auf, da ihre aktiven Materialeigenschaften mit Ausnahme der Partikelgröße weitgehend vergleichbar sind. Da der Ionentransport jedoch in einer anderen Größenordnung stattfindet, wird der Unterschied in der Partikelgröße der LFP-Sorten für die Tortuosität vernachlässigbar. Die Tortuosität der Elektroden auf LFP2-Basis war die niedrigste unter den getesteten Elektroden, obwohl LFP2 den größten Partikeldurchmesser aufweist. Die bei dieser Messung beobachteten niedrigen Tortuositätswerte sind typisch für trockenprozessierte Elektroden, da PTFE eine gut vernetzte Porenstruktur bildet, die die Ionendiffusion erleichtert, was zu einem geringeren Ionenwiderstand und zu geringeren Tortuositätswerten im Vergleich zu nass verarbeiteten Elektroden führt.

c) AP 6 Zellcharakteristik

Im Konsortium wurde eine einheitliche Zyklisierungsprozedur zur elektrochemischen Evaluation festgelegt. Alle elektrochemischen Tests erfolgen bei einer Temperatur von 25 °C und zwischen den Spannungsgrenzen von 2,8-4,2 V für Lithium-Ionenzellen mit dem Aktivmaterial NMC622 in der Kathode gegen eine graphitische Anode bzw. zwischen 2,3-3,6 V für LFP-basierte Kathoden gegen Graphit. Nach der dreistündigen Elektrolytbenetzung erfolgt die Formierung der Zellen mit einem 0,1 C CC-CV-Ladevorgang (CC constant current - konstanter Strom, CV constant voltage - konstante Spannung), gefolgt von einem 0,1 C CC-Entladevorgang. Als Abbruchkriterien für die elektrochemischen Tests bei konstanter Spannung dient einerseits ein Strom von weniger als 0,05 C als ein Zeitlimit von vier Stunden. Die nominale Kapazität wird dabei zunächst über das Gewicht und die theoretische Kapazität des Aktivmaterials bestimmt. Die anschließende Selbstentladung in einer fünf tägigen Ruhezeit erfolgt bei einem Ladezustand von 50 %.

Die anschließende Kapazitätsbestimmung erfolgt im dritten CC-CV-Lade-CC-Entladezyklus bei einer Stromstärke von 0,3333 C. Diese Kapazität wird zur Berechnung der Stromstärke für alle folgenden Tests angewendet. Das gesamte Testprotokoll umfasst nach Formierung und Kapazitätstest einen Puls-Test, ein C-Raten-Belastungstest und 75 Zyklen elektrochemischer Alterung, gefolgt von einem weiteren Puls-Test sowie weiteren 75 Zyklen Alterung. Dies wird so lange wiederholt, bis der SOH unter 70 % (State of Health - Kapazitätserhalt) fällt, woraufhin ein letzter Puls- und C-Raten-Belastungstest durchgeführt wird.

UAP 6.1 Laborzellbau und Zyklisierung



(a) Mit trockenprozessierten LFP-Kathoden mit unterschiedlichem Gewichtsanteil von LFP400 :C65 :PTFE in wt%

(b) Mit nassprozessierten LFP-Kathoden mit LFP400 bzw. LFP400hC

Abbildung 22: C-Raten-Belastungstest Lithium-Ionen-Batteriezelle (LFP||Li mit 1 M LiPF₆ in EC:EMC 3:7wt% 2 wt% VC) im Knopfzellformat ; Ladung mit jeweils 0,2 C bis 3,8 V und Entladung mit steigender C-Rate von 0,1 C bis 5 C bis bis 2,5 V bei Raumtemperatur

Die Rezepturvariation hinsichtlich der Kohlestoffmenge konnte auch elektrochemisch untersucht werden. Nur bei der Formulierung mit der Zusammensetzung mit 95 wt%:3 wt%:2 wt% LFP400 :Super C65 :PTFE zeigt im C-Ratenbelastungstest eine geringe Standardabweichung und bei niedrigen Entladeströmen mit 137 mA h g⁻¹ eine spezifische Entladekapazität welche

der erwarteten von 149 mA h g^{-1} nahe kommt. Die zuvor beschriebenen Analysenergebnisse, 5 wt% SuperC sind zu viel und 1 wt% zu wenig, werden von der elektrochemischen Charakterisierung bestätigt. Dass vor allem bei höheren Entladeströmen kleinere Werte der spez. Entladekapazitäten erreicht werden ist auch mit einer Diffusionslimitierung aufgrund der hohen Kathodendicke von $263 \mu\text{m}$ zu begründen. Im weiteren Projektverlauf wurde diese Elektrodendicke reduziert. Mit einem höheren Leitrußgehalt von 5 wt% werden in dem elektrochemischen Vergleich die geringsten spezifischen Entladekapazitäten erhalten. Der hohe Leitrußanteil fördert zwar die elektronische Leitfähigkeit nicht jedoch die ionische Mobilität. Die Zellen mit Kathoden der Formulierung 97 wt%:1 wt%:2 wt% (LFP400:Super C65:PTFE) sind trotz der geringen elektronischen Leitfähigkeit und Adhäsion für die elektrochemisch zu charakterisieren auch wenn die Standardabweichung hoch ist und geringere spezifische Entladekapazitäten erreicht werden verglichen mit der Probe der Zusammensetzung 95 wt%:3 wt%:2 wt% LFP400 :Super C65 :PTFE.

Die trockenprozessierten Elektroden auf Basis von LFP400hC konnten nicht zyklisiert werden. Dies liegt höchstwahrscheinlich an der mangelnden elektronischen Leitfähigkeit aufgrund des fehlenden Leitrußes. Die nassprozessierten Referenzelektroden wurden ebenfalls gegen Lithiummetall untersucht. Nach zwei CC-CV-Formierungsschritten bei 0,1 C wurde ein Kapazitätscheck samt C-Raten-Test durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 22b im Vergleich zu den von der Batterielinie hergestellten Nassreferenzen für AP1 aufgeführt.

Die LFP400hC-Elektroden weisen deutlich geringere Entladekapazitäten auf als das bisherige Standardmaterial LFP400. Als Vergleich wurde eine Knopfzelle mit LFP400-basierten Elektroden der Batterielinie mit gleicher Komposition und einer Porosität von 30 %, sowie einer Flächenkapazität von $2,3 \text{ mA h g}^{-1}$ herangezogen. Aufgrund dieser vergleichbar geringeren Werte von $107,0 \pm 6,7 \text{ mA h g}^{-1}$ bei 0,1 C wurden keine weiteren Kompositionen mit LFP400hC und zusätzlichem Leitruß hergestellt.

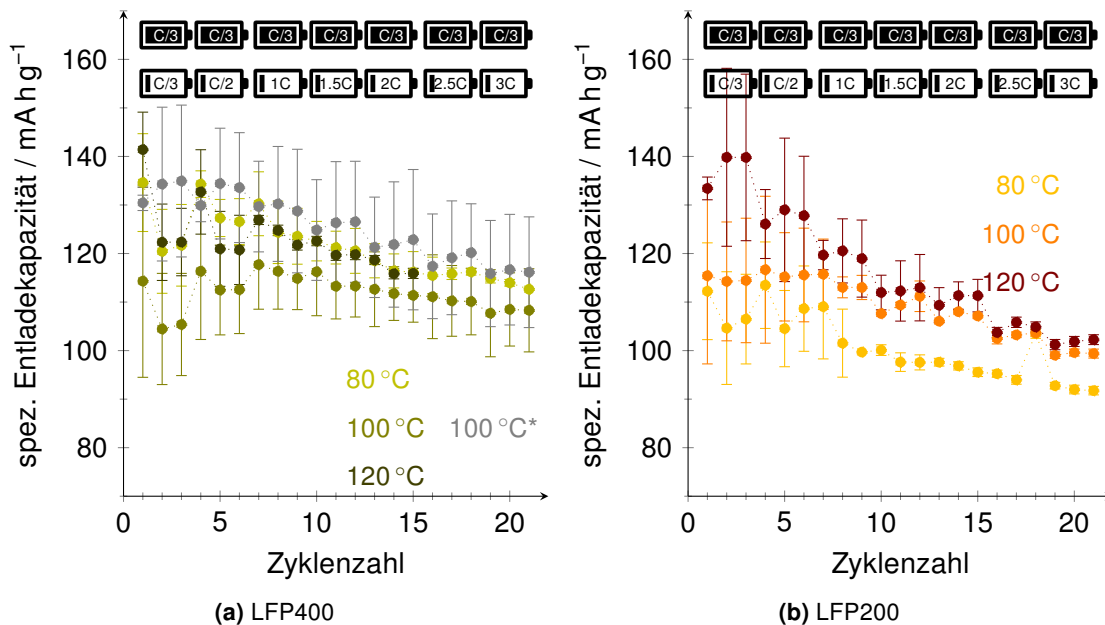


Abbildung 23: C-Raten-Belastungstest der trockenprozessierten LFP400- bzw. LFP200-Elektroden (95 Gew % AM : 3 Gew % Leitruß : 2 Gew % PTFE) gegen Lithiummetall mit Celgard2320 als Separator und einem Elektrolyt aus 1 M LiPF_6 in EC : EMC mit 3 : 7 Gew % sowie 2 Gew % VC, Flächenkapazität s. Tab. 7, das * bezeichnet Elektroden welche nach der Laminierung auf den Stromsammler bei Raumtemperatur nochmals verdichtet wurden

Im Weiteren werden die C-Raten-Belastungstests mit der abgestimmten, einheitlichen Prozedur untersucht. Dieser C-Raten-Belastungstests erfolgt asymmetrisch mit einer gleichbleiben-

den Ladeprozedur von 0,3333 C CC-CV. Die zu testenden Entladestromraten sind 0,3333 C, 0,5 C, 1 C, 1,5 C, 2 C, 2,5 C, 3 C und werden in einer Dreifachbestimmung mit 30-minütige Ruhezeit an den Spannungsgrenzen durchgeführt.

Alle LFP400-basierten Elektroden zeigen spezifische Entladekapazitäten zwischen 110 und 150 mA h g⁻¹ über alle C-Raten, was der angegebenen Entladekapazität von 151 mA h g⁻¹ nahekommt. Die Verluste an spezifischer Entladekapazität sind zwischen 0,3333 C und 3 C mit bis zu maximal 20 mA h g⁻¹ vergleichsweise gering, was für eine gute C-Raten-Belastbarkeit spricht [vgl. Yao et. al.]. Aufgrund der hohen Standardabweichungen der Entladekapazitäten ist es jedoch schwierig, eine fundierte Aussage über den Einfluss der Kalandertemperatur zu treffen. Vielmehr deutet diese hohe Abweichung auf eine Inhomogenität der Elektroden hin. Diese Inhomogenitäten könnten auf den Mischprozess sowie die Granulatzuführung im Kalandrier zurückgeführt werden. Die Ergänzung des Mischprozesses im weiteren Projektverlauf wurde im Arbeitspaket 1.2 beschrieben. Die Elektroden mit * wurden bei Raumtemperatur zusätzlich verdichtet. Hier konnte jedoch die Ausfallquote der gebauten Knopfzellen von 64 % auf 25 % reduziert werden, was für diesen zusätzlichen Prozessschritt spricht.

Auch bei den LFP200-Elektroden erfolgte eine elektrochemische Charakterisierung gegen Lithiummetall (s. Abb. 23b). Die etwas niedrigere Entladekapazität von 145 mA h g⁻¹ im Vergleich zum LFP400 spiegelt sich im C-Raten-Belastungstest wider, dargestellt in Abbildung 23b. Dabei liegen die spezifischen Entladekapazitäten zwischen 130 und knapp unter 100 mA h g⁻¹. Auch die C-Raten-Belastbarkeit scheint etwas schlechter auszufallen als bei den Elektroden auf Basis von LFP400, wie z.B. die bei 120 °C prozessierte Elektrode, die über den Bereich der getesteten C-Raten mehr als 25 mA h g⁻¹ einbüßt.

Durch geringere Standardabweichungen lässt sich hier eine genauere Aussage über den Einfluss der Kalandertemperatur auf die elektrochemische Leistung treffen. Die erhöhten Kalandertemperaturen führen bei allen getesteten C-Raten auch zu höheren spezifischen Entladekapazitäten. Hierbei scheint der Unterschied zwischen 80 °C und 100 °C deutlich höher zu sein als zwischen 100 °C und 120 °C, wobei die letzteren beiden fast identische Entladekapazitäten unter Berücksichtigung der Standardabweichung aufweisen.

In Abbildung 24 ist die Elektrodenleistung im Vergleich zur Nassbeschichtungsreferenz dargestellt (Abbruchmeilenstein M18). Während bei geringen Entladeströmen alle NMC622-basierten Kathoden noch vergleichbare spezifische Entladekapazitäten von rund 150 mA h g⁻¹ erreichen und eine geringe Standardabweichung vorliegt werden die Unterschiede ab einer Entladerate von 0,5 C deutlich. Die bei 100 °C kalandrierte NMC622-basierte Kathode des trocken-prozessierten Granulates weist eine spezifische Entladekapazität von 146 mA h g⁻¹ auf, die spezifische Entladekapazität der bei 80 °C kalandrierten beträgt 126 mA h g⁻¹. Im Gegensatz dazu liegt die spezifische Entladekapazität der Lithium-Metall-Batteriezelle mit nass-prozessierter, hochbeladener NMC622-basierte Kathode bei 114 mA h g⁻¹ und somit niedriger als für die trocken-prozessierten Kathoden. Der Vergleich mit einer NMC622-basierte Kathode geringerer Flächenkapazität der MEET-Batterielinie, welche im gleichen elektrochemischen Test charakterisiert wurde, zeigt den Zusammenhang der spezifischen Entladekapazität von der Elektrodendicke bzw. der dazugehörigen Flächenkapazität aufgrund der Diffusionslimitierung. Bei einer Entladerate von ebenfalls 0,5 C liegt die spezifische Entladekapazität der Kathode mit 155 mA h g⁻¹ geringfügig höher als die erst genannten trocken-prozessierten NMC622-basierte Kathode. Da somit elektrochemisch nachgewiesen wurde, dass die trocken-prozessierten NMC622-basierten Kathoden eine höhere spezifische Entladekapazität aufweisen bei vergleichbarer Flächenkapazität wie die nass-prozessierten NMC622-basierten Kathoden wurde der Abbruchmeilenstein erfüllt. Für trocken-prozessierte LFP-basierte Elektroden wurden im Abbruchmeilensteinbericht eine 2,0 mA h cm⁻² nass-prozessierte Kathode einer 6,9 mA h cm⁻² trocken-prozessierten Kathode gegenübergestellt. Die beschriebene Diffusionslimitierung bei der hohen Flächenkapazität führte zu niedrigeren Entladekapazitäten für die optimierte trocken-prozessierte LFP-basierte Elektrode. Mit vergleichbaren Flächenkapazitäten (s. Tabelle 7) errei-

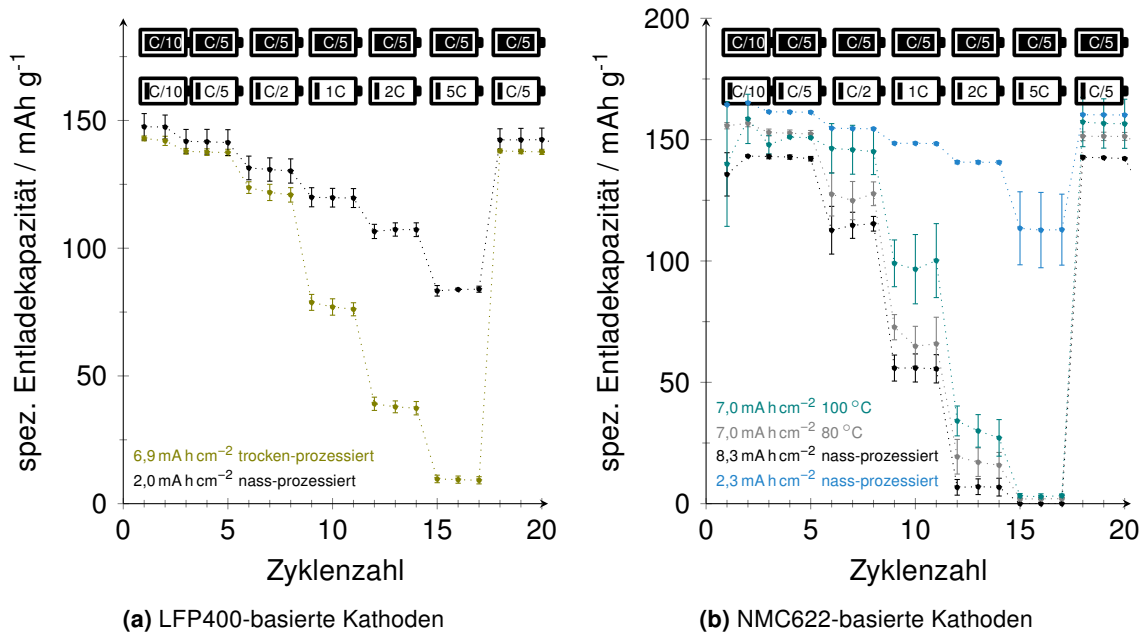


Abbildung 24: C-Raten-Belastungstest der trockenprozessierten LFP400- bzw. NMC622-Elektroden (95 Gew % AM : 3 Gew % Leitruß : 2 Gew % PTFE) gegen Lithiummetall mit einem Elektrolyt aus 1 M LiPF₆ in EC : EMC mit 3 : 7 Gew % sowie 2 Gew % VC; die trocken-prozessierten NMC622-basierten Elektroden wurden bei unterschiedlichen Kalandrierwalzentemperaturen gefertigt

chen auch trocken-prozessierte LFP-basierte Elektroden mit 134 mA h g⁻¹ höhere spezifische Entladekapazität als nass-prozessierte mit 120 mA h g⁻¹ bei einem Entladestrom von 1C (vgl. Abb. 24a mit Abb. 23a).

Die vom Projektpartner entwickelten LFP-Sorten wurden mit den abschließend beschriebenen Mischverfahren trockenprozessiert zu Kathoden verarbeitet und gegen Lithiummetall elektrochemisch getestet. In Abbildung 25 sind die spezifischen Entladekapazitäten im C-Ratenbelastungstest dargestellt. Die höchste spezifische Entladekapazität bei 0,1 C wurde von LFP2 mit 151,92 ± 3,10 mA h g⁻¹ erreicht, gefolgt von LFP400 mit 145,61 ± 2,58 mA h g⁻¹. LFP200 wies eine etwas geringere spezifische Entladekapazität von 139,00 ± 2,55 mA h g⁻¹ auf, während LFP4 eine deutlich geringere spezifische Entladekapazität von 114,63 ± 2,72 mA h g⁻¹ zeigte.

Obwohl LFP2 die höchste getestete spezifische Entladungskapazität bei 0,1 C und die geringste Tortuosität aufweist, zeigt es die schlechteste Stromratentoleranz mit einem erheblichen Kapazitätsverlust bei 5C und liegt dabei unter den LFP400-basierten Elektroden. Bemerkenswert ist, dass die spezifische Entladekapazität von LFP2 bei 5C der von LFP200 nahe kommt. Dieses Phänomen ist auf die Größe der LFP-Sekundärpartikel und die eingeschränkte elektrische Leitfähigkeit der Elektrode zurückzuführen. Angesichts der Größe dieser Partikel, welche die größten der durchgeführten Studie sind, hat die kinetische Hinderung der Lithiierung des Aktivmaterials bei höheren C-Raten einen größeren Einfluss. Darüber hinaus kann angenommen werden, dass die Tortuosität einen geringeren Einfluss auf die Stromratentoleranz von trockenprozessierten Elektroden hat als die elektrische Leitfähigkeit. Wie bereits erwähnt, bieten trockenprozessierte Elektroden ein Porennetzwerk, das Ionendiffusion erleichtert; es steht jedoch vor der kritischen Herausforderung der Agglomeration von Leitadditiven und Binder während der Granulation. Dies kann die Struktur der Leitruß-Binder-Domäne und somit der elektrischen Leitfähigkeit sowie folglich der Stromratentoleranz beeinflussen.

Die Elektroden mit kleineren Aktivmaterialpartikeln (LFP200 und LFP400) weisen eine höhere elektrische Leitfähigkeit auf und zeigen daher bei höheren C-Raten weniger Kapazitätsver-

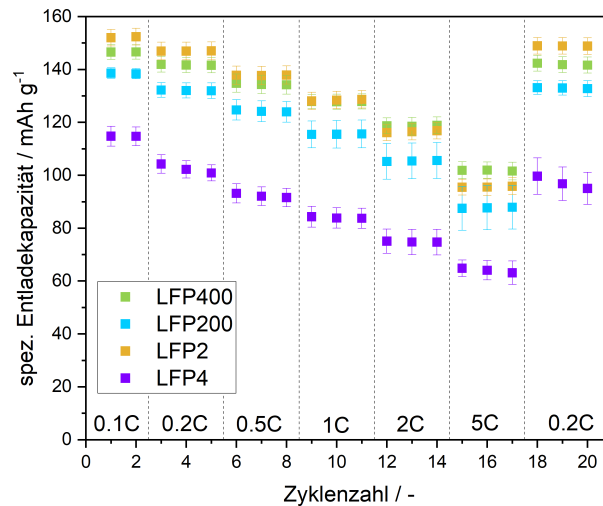


Abbildung 25: C-Raten-Belastungstest der untersuchten Elektroden mit jeweils unterschiedlicher LFP-Sorte gegen Li-Metall

luste als LFP2. Das Aktivmaterial dieser Elektroden besitzt zudem eine bimodale Partikelgrößenverteilung, die sowohl kleine, kinetisch vorteilhaftere Partikel für hohe C-Raten beinhaltet, als auch große Partikel mit hoher Kristallinität und damit hoher spezifischer Entladekapazität für niedrige C-Raten bietet.

Abbildung 26 zeigt die Ergebnisse des Langzeitstabilitätstestes der hergestellten Elektroden gegen Graphit-basierte Anoden in Knopfzellen bei einem Lade-/Entladestrom von 1 C. Hier zeigte die Elektrode auf LFP400-Basis im Vergleich zu den anderen LFP-Sorten eine höhere spezifische Entladekapazität als Zellen mit Elektroden aus LFP2 und LFP200. Während der Relaxationsschritte wurde beobachtet, dass ein erheblicher Teil des Kapazitätsverlustes reversibel war. Dort wurde bei Entladestromraten von 0,1 C der gleiche Trend wie im Stromratentoleranztest beobachtet, wobei LFP2 die höchste spezifische Entladekapazität erreichte, gefolgt von LFP400 und LFP200.

Die Elektroden auf LFP4-Basis wiesen jedoch während der ersten 100 Zyklen einen erheblichen Kapazitätsabfall auf, der nur zu einem geringen Teil reversibel war, wie sich aus den Erholungsphasen ergibt. Betrachtet man den SoH-Wert (State of Health), so zeigt sich, dass neben den unterschiedlichen Kapazitäten die Zellen mit den LFP-Typen LFP400, LFP200 und LFP2 (ohne Partikelbruch) in ähnlichem Maße altern und nach 500 Zyklen des Langzeitstabilitätstests einen SoH-Wert im Bereich von 74 bis 80 % erreichten.

Eine Untersuchung der inkrementellen Kapazitätsdiagramme, wie sie in Abbildung 27 dargestellt sind, zeigt typische Potenziale von LFP gegenüber Graphit, wie sie in der Literatur beschrieben werden. Graphitelektroden durchlaufen während der Interkalation von Lithiumionen eine allmähliche Umwandlung von C in LiC_6 , was zu drei verschiedenen Spannungsplateaus für die Lade-/Entladekurven der Zellen führt. Diese Spannungsplateaus können als Scheitelpunkte im inkrementellen Kapazitätsdiagramm identifiziert werden und wurden unter Bezugnahme auf die Literatur als (1), (2) bzw. (5) markiert.

Die Elektroden auf LFP4-Basis wiesen jedoch während der ersten 100 Zyklen einen erheblichen Kapazitätsabfall auf, der nur zu einem geringen Teil reversibel war, wie sich aus den Erholungsphasen ergibt. Betrachtet man den SoH-Wert (State of Health), so zeigt sich, dass neben den unterschiedlichen Kapazitäten die Zellen mit den LFP-Typen LFP400, LFP200 und LFP2 (ohne Partikelbruch) in ähnlichem Maße altern und nach 500 Zyklen des Langzeitstabilitätstests einen SoH-Wert im Bereich von 74 bis 80 % erreichten.

Eine Untersuchung der inkrementellen Kapazitätsdiagramme, wie sie in Abbildung 27 dargestellt sind, zeigt typische Potenziale von LFP gegenüber Graphit, wie sie in der Literatur beschrieben werden. Graphitelektroden durchlaufen während der Interkalation von Lithiumionen eine allmähliche Umwandlung von C in LiC_6 , was zu drei verschiedenen Spannungsplateaus für

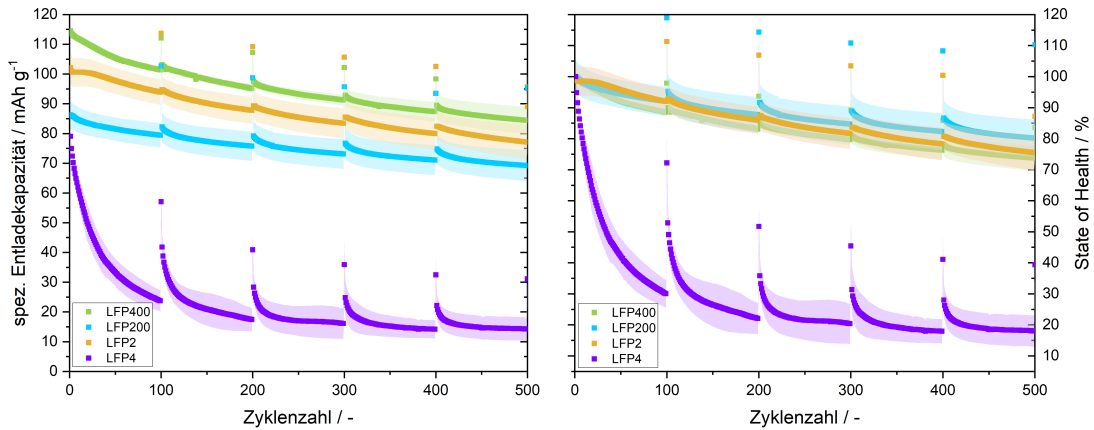


Abbildung 26: Langzeitstabilitätstest der untersuchten LFP-Elektroden gegen Graphit-basierte Anoden in Knopfzellenzellen dargestellt als spezifische Entladekapazität (links) und State of Health (rechts)

die Lade-/Entladekurven der Zellen führt. Diese Spannungsplateaus können als Scheitelpunkte im inkrementellen Kapazitätsdiagramm identifiziert werden und wurden unter Bezugnahme auf die Literatur als (1), (2) bzw. (5) markiert.

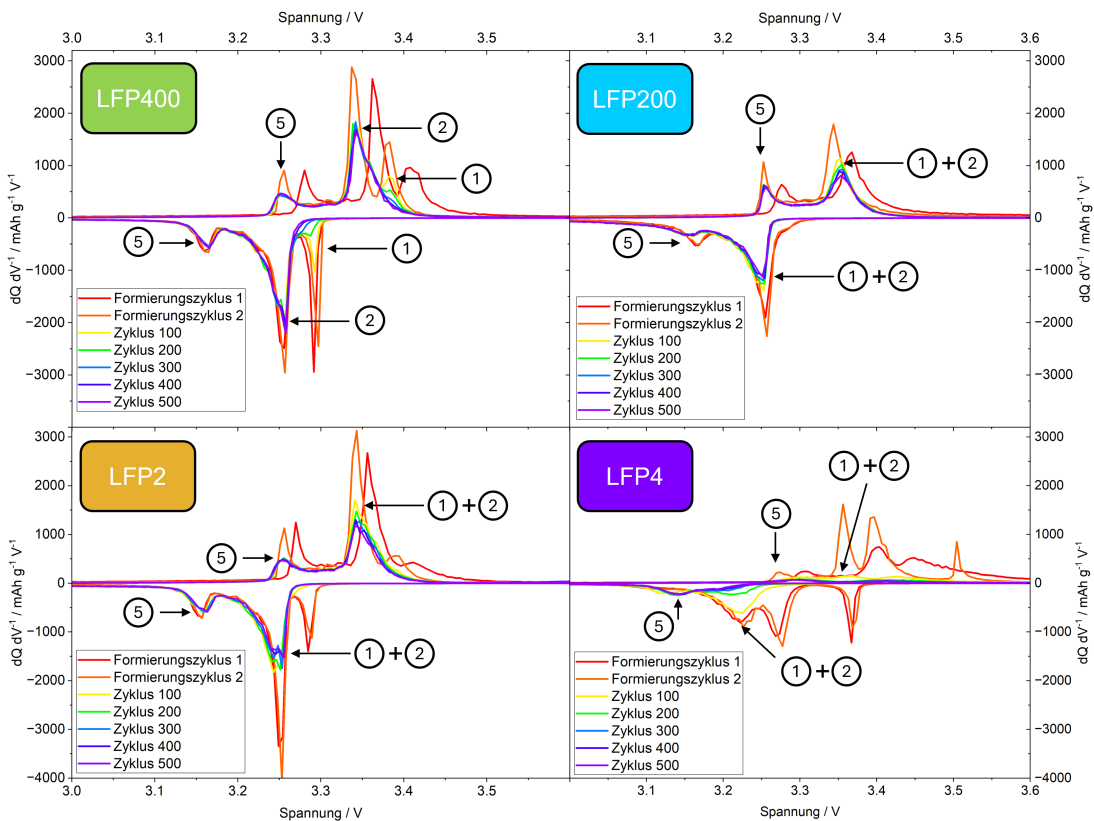


Abbildung 27: Inkrementelle Kapazitätsdiagramme des Langzeitstabilitätstestes

Bei allen Elektroden mit LFP400, LFP200 und LFP2 (ohne Partikelbruch) konnten alle in der Literatur erwähnten Scheitelpunkte bei der gleichen Spannung über die elektrochemische Alterung identifiziert werden. Dies bedeutet, dass es keinen Anstieg des Batteriewiderstands über die Zyklusdauer gibt. Die starke Veränderung und Verschiebung der Scheitelpunkte während und direkt nach der Formierung kann auf die Zersetzung des Elektrolyten in Form von SEI- und CEI-Bildung zurückgeführt werden.

Nach der Formierung konnten nur für LFP400 drei unabhängige Scheitelpunkte identifiziert

werden, von denen sich nur (1) über die Zyklusdauer verringerte. Da die beiden anderen Scheitelpunkte konstant blieben und nicht schrumpfen, wurde festgestellt, dass der größte Teil des Kapazitätsverlustes der LFP400-basierten Elektroden auf den Verlust der Lithiummenge zurückzuführen ist und es keinen Aktivmaterialverlust gibt, was sich in einer Abnahme aller Scheitelpunkte widerspiegeln würde.

Bei den Elektroden auf LFP200- und LFP2-Basis überschneiden sich (1) und (2). Es bleiben nur zwei sichtbare Spitzen im Diagramm sichtbar. Dies ist nicht auf einen fehlenden Phasenübergang des Graphits zurückzuführen, sondern auf die zu geringe Auflösung des Zellsystems. Auch hier gilt für beide Sorten, dass nur der verschmolzene Scheitelpunkt (1+2) mit der Zyklusdauer abnimmt, während (5) konstant bleibt. Aufgrund der schlechten Auflösung ist unklar, ob (1) und (2) im Laufe der Zyklusdauer abnehmen oder ob dies nur für (1) zutrifft. Da für beide LFP-Sorten der Peak (5) konstant bleibt und LFP200 den gleichen Herstellungsursprung wie LFP400 hat, kann geschlossen werden, dass auch hier für beide LFP-Sorten der größte Teil des Kapazitätsabfalls durch Verlust der zugänglichen Lithiummenge verursacht wird und es keinen Kapazitätsverlust durch das Aktivmaterial gibt.

Da sich alle Scheitelpunkte der LFP4-basierten Elektrode im Laufe der Zyklusdauer nicht nur verschieben, sondern auch abnehmen, kann man daraus schließen, dass der schnelle Kapazitätsverlust dieser Sorte nicht nur auf Verlust des Lithiums im Aktivmaterial zurückzuführen ist, sondern auch durch das Aktivmaterial in Form von z. B. Partikelrisbildung, parasitären Reaktionen, Auflösung von Übergangsmetallen oder anderen Kapazitätsverlust-Mechanismen. Die hohe spezifische Oberfläche der Elektroden und die REM-Bilder dieser Elektroden unterstützen diese Theorie.

UAP 6.2 Testzellbau Multilagen-Pouchzelle

Beim Projektpartner konnten in der zweiten Hälfte des letzten Projektjahres doppelseitigbeschichtete trocken prozessierte NMC622-basierte Kathoden hergestellt werden mit einer Flächenkapazität von $4,4 \text{ mA h cm}^{-2}$. Der Projektpartner fertigte kapazitiv dazugehörige Graphit-basierte Anoden. Beide Elektroden wurden zu Beginn der Projektverlängerung ans MEET Batterieforschungszentrum geliefert. Die kontinuierlich beschichteten Kathoden und Anoden erforderten eine manuelle Vereinzelung. Die hohe Porosität und Flexibilität sowie das hohe Flächengewicht der Kathode machten eine automatisierte Assemblierung des Zellstapels an der MEET Batterielinie unmöglich. Es erfolgte eine manuelle Assemblierung der trocken prozessierten NMC622-basierten Kathoden und Graphit-basierten Anoden im Z-Faltenstapel. Insgesamt konnten drei Multilagenpouchzellen mit einer Zellkapazität von rund 4 A h funktionstüchtig gefertigt werden (s. Abb. 28). Zum elektrochemischen Vergleich wurden an der MEET Batterielinie nassprozessierte NMC622-basierte Elektroden mit gleicher Flächenkapazität und der MEET-Standard-Flächenkapazität (High-Power) gefertigt mit den entsprechend kapazitiv dazugehörigen Graphit-basierten Anoden. Unabhängig vom Flächengewicht der Elektroden ließen sich die nass-prozessierten Elektroden automatisiert in Z-Falter jeweils zu 4 A h-Stapeln assemblierten.

Der zuvor beschriebene standardisierte elektrochemische Test wurde auch für diese Multilagenpouchzellen im MEET-11966-Format genutzt. Zunächst erfolgte die Formierung bei statischem Überdruck. Hier erreichten die handgestapelten Zellen mit trockenprozessierten Kathoden mit die geringste Zellkapazität. Die automatisiert assemblierten Zellen mit nassprozessierten Kathoden gleicher Flächenbeladung erreichten mit die höchste Zellkapazität während der ersten Entladung bei der Formierung. Ein Überblick zur Formierung und dem Kapazitätscheck nach dem Entgasen, welches der Formierung folgt ist in Tabelle 8 dargestellt.

Die durchschnittlich um 0,5 A h geringeren Kapazitäten der trockenprozessierten Zellen sind im Wesentlichen mit der unterschiedlichen Assemblierung manuell bzw. automatisiert uns somit steigender Ablagegenauigkeit begründet. Die zunächst gering erscheinende Leitung und hohe Standardabweichung der Zellen mit trockenprozessierten Zellen liegt an der manuellen Kathodenvereinzelung und Assemblierung analog den Unterschieden in der Formierung. Mit

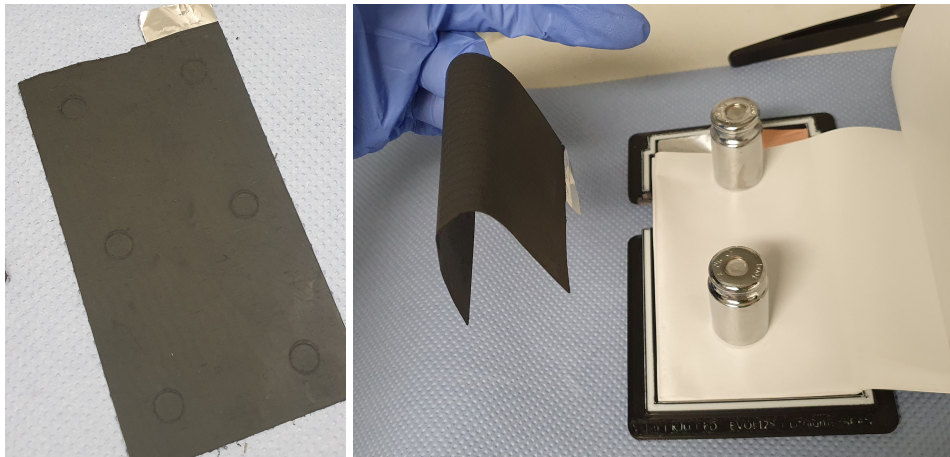


Abbildung 28: Manuelle Assemblierung der Multilagenpouchzellen mit trockenprozessierten Kathoden. links: Spuren nach versuchter automatisierter Assemblierung. rechts: Flexibilität bzw. geringe Steifigkeit der Kathode und manuelle Assemblierung

Tabelle 8: Formierung der Mehrlagigen NMC622-basierten 4 A h-Pouchzellen mit unterschiedlich prozessierten Kathoden

Prozessierung	Flächenkapaz. mA h cm^{-2}	1. Ladekapaz. Ah	1. Entladekapaz. Ah	2. Ladekapaz. Ah
trocken-prozessiert	$4,4 \text{ mA h cm}^{-2}$	$3,44 \pm 0,08$	$2,82 \pm 0,14$	$3,01 \pm 0,10$
nass-prozessiert	$4,4 \text{ mA h cm}^{-2}$	$4,08 \pm 0,32$	$3,59 \pm 0,03$	$3,80 \pm 0,41$
nass-prozessiert	$2,3 \text{ mA h cm}^{-2}$	$3,90 \pm 0,07$	$3,38 \pm 0,70$	$3,46 \pm 0,25$

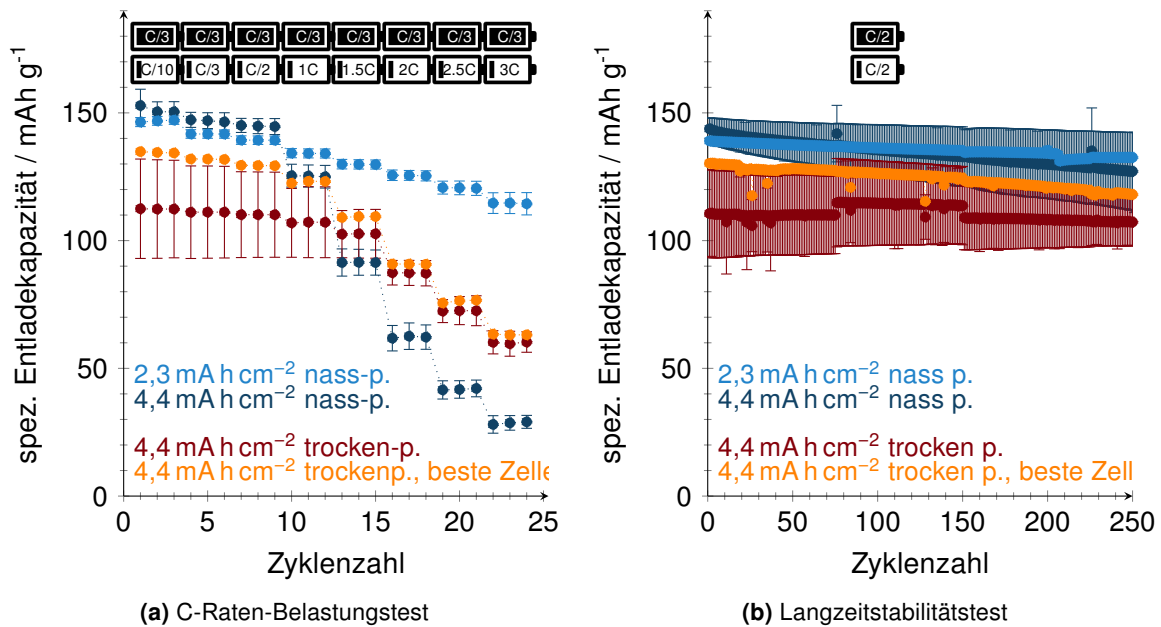


Abbildung 29: Elektrochemische Untersuchung der Multilagen 4 A h-Pouchzellen mit NMC622|Graphit dargestellt als spezifische Entladekapazität

Fokus auf die trocken-prozessierte Zelle mit höchster spezifischer Entladekapazität unterscheiden sich die absoluten Werten zu den nass-prozessierten 4 A h-Zellen nur um 16 mA h cm^{-2} bei gleicher Flächenkapazität und gleicher Entladestromrate (C/10). Ab einer Entladestromrate von 0,6 A kann mit trocken-prozessierten Kathoden eine höhere Entladekapazität erzielt werden.

Die spezifische Entladekapazität im Langzeittest ist um geringer und sinkt sowohl für trocken-prozessierte als auch für Zellen mit nass-prozessierten Kathoden gleichartig (s. Abb. 29b). Mit einer automatisierten Assemblierung lassen sich Zellen trocken-prozessierten Kathoden mit mindestens gleicher Leistung herstellen.

UAP 6.3 Analyse Alterungsverhalten der Elektroden und Post-Mortem Analyse

Von den Projektpartnern konnten NMC622-basierte Kathoden trockenprozessiert hergestellt werden und einlagige Laborpouchzellen assembliert werden. Nachdem die elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt worden waren, erfolgten Post-Mortem-Untersuchungen am MEET. Mittels REM und XPS wurde das Alterungsverhalten der Elektrodenoberflächen analysiert (s. Abb. 30). Der in der Nassreferenz verwendete Binder PVdF zeigt eine unterschiedliche Elektrodenstruktur der Kathoden, die trockenprozessierte Verarbeitung zeigt höhere Porositäten, vor allem im Elektrodenquerschnitt. Als Anoden wurde für alle Laborpouchzellen Exemplar aus einem Produktionsbatch gewählt, des Weiteren wurden alle Zellen unter gleichen elektrochemischen Bedingungen untersucht. Unterschiede in den Post-Mortem-Untersuchungen der gealterten Anoden sind somit ausschließlich auf die Verarbeitung während der Kathodenprozessierung zurückzuführen. Mehr Ablagerungen bzw. eine deutlich dickere und auch rissigere SEI wurde bei der Naßreferenz und der mit dem Eirich-Intensivmischer hergestellten Elektrode aufgefunden. Dies passt auch zu den vom Projektpartner erhobenen Zyklisierdaten hinsichtlich der spezifischen Entladekapazität überein.

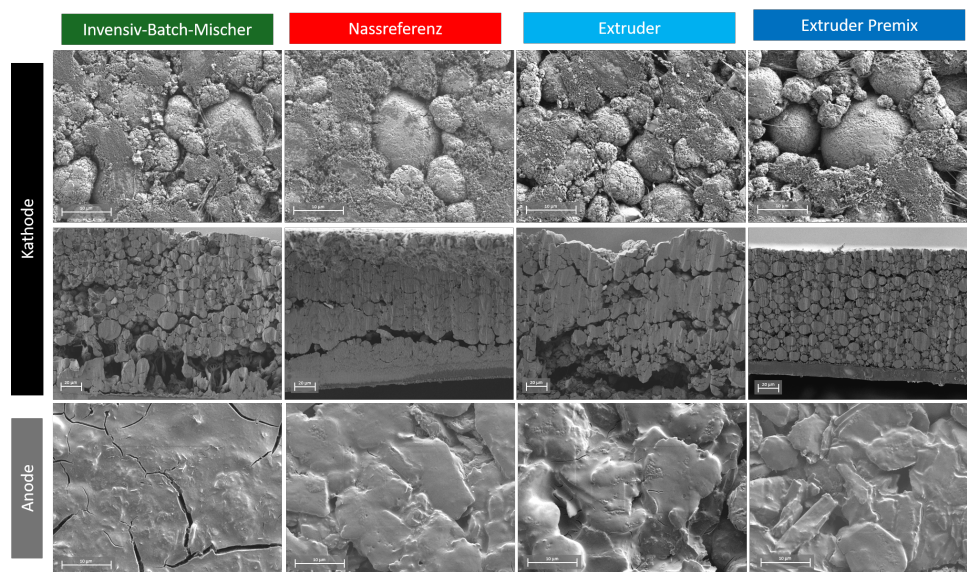


Abbildung 30: Post-mortem REM Aufnahmen der Elektroden aus den Langzeitstabilitätstests; Kathode (oben) Anode (unten)

Mittels XPS wurden zunächst zwei exemplarische Kathoden mit den größten zu erwartenden Unterschieden untersucht. Abbildung 31 stellt die XPS-Ergebnisse der Nassreferenz im Vergleich zu der mit dem Extruder mit Premix hergestellten Kathode. Das NMC622 als Aktivmaterial eingesetzt wurde, lässt sich dies anhand der gemessenen Sauerstoffverbindungen O1s (Metall-Sauerstoff-Bindung) mit vergleichbarer Intensität erkennen. Jedoch ist das Signal O1s für die Nassreferenz etwa um die Hälfte höher. Es kann von organischen Zersetzungsprodukten, beispielsweise der Elektrolytzersetzung, stammen. Zudem werden unterschiedlichen Binder deutlich detektiert, nämlich PTFE im Signal C1s, CF₂-CF₂ und PVdF im Singal C1s, CF₂-CH₂. Das C1s, C-C-Signal gibt den Anteil an Leitruß an der untersuchten Oberfläche wieder; dieser ist für die Nassreferenz rund 20 % höher. Außerdem wurde an der Elektrodenoberfläche der Nassreferenz mit einem höheren P2p, P-F-Signal deutlich mehr Leitsalz (LiPF₆)

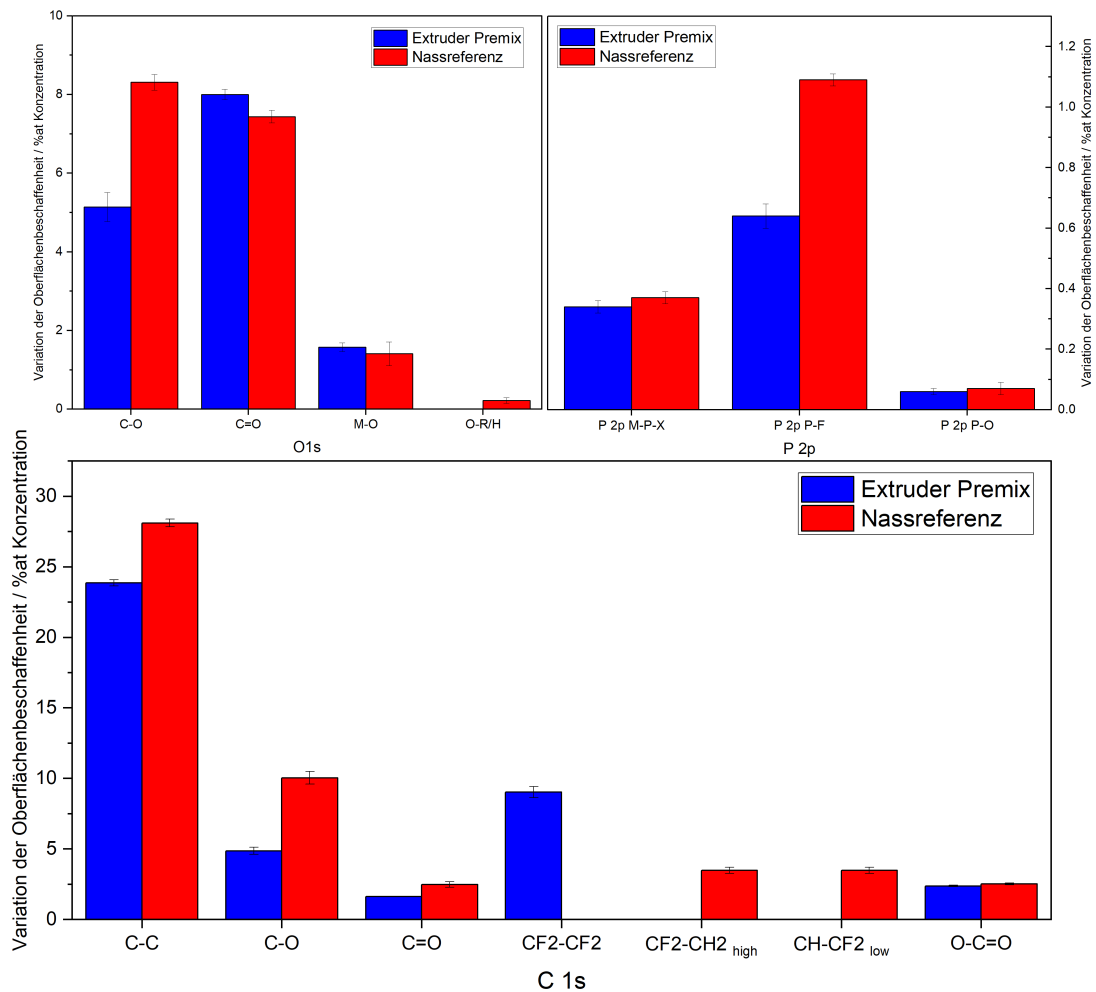


Abbildung 31: Quantitative Oberflächenzusammensetzungen der *Post-Mortem* Elektroden gegliedert nach Elektronenkonfiguration O1s (oben links), P2p (oben rechts) und C1s (unten)

im Vergleich zur trockenprozessierten Elektrode gefunden, obwohl auf den Oberflächen der Elektroden gleich viel Zersetzungsprodukte des LiPF_6 gefunden worden sind (P2P, M-P-X).

Diese Beobachtungen könnten unterschiedlicher Herkunft sein. Eine mögliche Theorie wäre, dass das Aktivmaterial der trockenprozessierten Elektrode aufgrund des unterschiedlichen Bindermechanismus gegenüber der Nassreferenz deutlich freiliegender und somit dem Elektrolyt und möglichen Zersetzungsreaktionen stärker ausgesetzt ist. Die unterschiedliche Leitsalzkonzentration kann auch durch den unterschiedlichen Bindermechanismus erklärt werden. So könnte die unterschiedliche Porosität und Porenstruktur dafür sorgen, dass sich unterschiedliche Mengen an Leitsalz auf der Elektrodenoberfläche absetzen. Eine weitere Möglichkeit für die unterschiedliche Oberflächenchemie der Elektroden könnte auch auf den unterschiedlichen funktionellen Gruppen der eingesetzten Binder beruhen, so dass die unterschiedliche Alterung auf Interaktion zwischen Binder und Lösungsmittel bzw. Carbonaten zurückzuführen ist.

Die im Arbeitspaket gezeigten Zellen konnten erst gegen Ende der Projektverlängerung getestet werden. Da die nass-produzierten Elektroden sowie die nass-prozessierten Elektroden bei unterschiedlichen Projektpartnern und somit variierenden Bedingungen gefertigt wurden ist ein Vergleich der gealterten Elektroden hinfällig.

d) AP 7 Industrialisierungskonzepte

Zur praxisnahen Umsetzung eines Industrialisierungskonzepts wurde in Zusammenarbeit im gesamten Konsortium das beigefügte WhitePaper erstellt. Basierend auf den im Projekt erwor-

benen Kennwerten und Maschinenauslegungen sind Handlungsempfehlungen zur Skalierung des Prozesses für eine 1 GW Produktionsanlage erstellt.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die im Teilvorhaben sowie im Konsortium gewonnenen Ergebnisse können maßgeblich dazu beitragen die Trockenprozessierung von Kathoden voranzutreiben. Es wurden Elektrodenrezepturen für unterschiedliche Aktivmaterialien entwickelt und insbesondere Materialmorphologien ermittelt, die sich besonders für die Trockenprozessierung eignen. Das Wissen zu Material-Prozess-Zusammenhängen und die kritischen Schritte im Fertigungsprozess der Trockenprozessierung konnten im Whitepaper und durch bereits veröffentlichte bzw. noch folgende Publikationen sowie Konferenzbeiträge veröffentlicht werden. Insbesondere im Whitepaper sind die wesentlichen Anforderungen an die Hochskalierung und Industrialisierung hinsichtlich der Anlagenauslegung zusammengestellt. Das generierte Fachwissen im Bereich der Trockenprozessierung sowie die im Projekt ausgebildeten Wissenschaftler stärken die Wettbewerbsfähigkeit des Batteriestandortes Deutschland.

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

Veröffentlichte Studien und Publikationen wurden über die gesamte Projektlaufzeit hinweg kontinuierlich hinsichtlich möglicher Auswirkungen auf die Projektinhalte und -ziele geprüft. Die folgende Arbeit welche im Zeitraum der Projektverlängerung erschien hat Relevanz hinsichtlich der in ProLiT studierten Rezepturentwicklung. Neuartige Leitrußmorphologien scheinen die Fibrillierung grundlegend zu beeinflussen. Dies beeinflusst die erzielten Projektergebnisse nicht negativ sondern wird als Fortschritt in der Weiterentwicklung der Trockenprozessierung genutzt.

- Damnali, S.; Mazloumi, K.; Tekin B.; Woehrl T.; Hoffmann A.; Hoelzle, M. Effect of carbon black properties on dry electrode processing of cathodes for lithium-ion batteries *Journal of Power Sources* **2025**, 646, 237243

Die folgenden Veröffentlichungen unterstützen die Erkenntnisse, jedoch unterscheiden sie sich im Inaktivmaterial.

- Kim et al., 10 mA h cm⁻¹ Cathode by Roll-to-Roll Process for Low Cost and High Energy Density Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 14, 2024, doi: 10.1002/aenm.22303455 - Einfluss Kalandertemperatur und Kraft, jedoch mit anderen Aktivmaterialien, Beschreibung der Elektrodenhomogenität und Stärke mit bezug zur Elektrochemie
- Kwon et al., Low-Resistance LiFePO₄ Thick Film Electrode Processed with Dry Electrode Technology for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 14, 2024, doi: 10.1002/aenm.20230030 - Mit LFP als Aktivmaterial, inkl. Vergleich zu NMP-nassprozessierten Elektroden

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

akademische Abschlussarbeit

- Masterarbeit, Laurenz Rößmann, März 2024, Formulation Development and Process Optimization of a Solvent-Free Cathode Manufacturing Process for Lithium Ion Batteries
- Masterarbeit, Maximilian Kaffke, Juli 2025, Influence of the Mixing Duration on the Performance of LFP-based Dry-Processed Electrodes

Konferenzbeiträge

- DryCoatingForum 2023, Dresden, S. Raffenberg et. al. Poster: Influence of high-intensive dry mixing carbon black with lithium iron phosphate for lithium-ion battery cathode productions.
- International Battery Production Conference 2023, Braunschweig, S. Raffenberg et. al. Poster: Influence of high-intensive dry mixing carbon black with lithium iron phosphate for lithium-ion battery cathode productions. (Das Poster wurde auf beiden Konferenzen vorgestellt. Beim DryCoatingForum handelte es sich im wesentlichen um eine materialseitige Konferenz. Die International Battery Production Conference zielte hauptsächlich auf die Verarbeitung und Produktion.)
- DryCoatingForum 2024, Dresden, S. Raffenberg et. al. Poster: Unveiling the Impact of Inherent Powder Properties of dry-Processed Lithium Iron Phosphate-Based Electrodes

Erfolgte Veröffentlichungen

- Raffenberg, S.; Junghans, K.; Winter, M.; Börner, M. Tailoring Carbon Black Distribution in LFP Based Electrodes via High-Intensity Drymixing *J. Electrochem. Soc.* **2025**, 172, 9. <https://doi.org/10.1149/1949-711/ae01e2>

Geplante Veröffentlichungen

- Raffenberg, S.; Junghans, K; Winter, M.; Börner, M. Unveiling The Impact of Inherent LiFePO₄ Powder Properties for Dry-Processed Electrodes
- Raffenberg, S.; Kaffke, M.; Junghans, K; Winter, M.; Börner, M. A Dimensionless Descriptor Linking Mixing History and Electrochemical Performance in LFP-Based Dry-Processed Electrodes

Quellenverzeichnis

- Montes et. al. J. M. Montes, J.; Cuevas, F.; Cintas, J.; Gallardo, J. Electrical conductivity of metal powder aggregates and sintered compacts *J. Mater Sci.* **2016**, 51, 822
- Raffenberg et. al. Raffenberg, S.; Junghans, K.; Winter, M.; Börner, M. Tailoring Carbon Black Distribution in LFP Based Electrodes via High-Intensity Drymixing *J. Electrochem. Soc.* **2025**, 172, 9
- Yao et. al. Yao, W; Chouchane, M.; Li, W.; Bai, S.; Liu, Z.; Li, L.; Chen, A. X.; Sayahpour, B.; Shimizu, R.; Raghavendran, G.; Schroeder, M.; Chen, Y.; Tan, D. H. S.; Sreenarayanan, B.; Waters, C. K.; Sichler, A.; Gould, B.; Kountz, Dennis. J.; Lipomi, D. J.; Zhang, M.; Meng, Y. S. A 5V-class Cobalt-free Battery Cathode with High Loading Enabled by Dry Coating *Energy Environ. Sci.* **2023**, 16, 1620