

Gefördert durch:



Projekt zur BMWi – Fördermaßnahme
Angewandte nichtnukleare Forschungsförderung im 7. Energieforschungsprogramm
„Innovationen für die Energiewende“

Abschlussbericht zum Verbundprojekt

gekürzter, öffentlicher Bericht

Die Aluminiumbatterie: Herausforderungen für die industrielle Fertigung

Akronym: ProBaSol

Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., Postfach 20 07 33, 80007 München

Ausführende Stelle: Fraunhofer Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP, Winterbergstraße 28, 01277 Dresden

Teilvorhaben: Untersuchungen zu Technologien zur vakuumtechnischen Abscheidung von elektrischen Funktionsschichten für Aluminiumbatterien

Förderkennzeichen.: 03EI3014B

Laufzeit: 01.01.2020 – 31.12.2023

Projektleiter FEP: Claus Luber
Abteilung Flexible Produkte
Tel 0351/2586 123
Fax 0351/2586 55 123
E-Mail: claus.luber@fep.fraunhofer.de

Verfasser: Steffen Straach, Claus Luber, Bastian Zeis

Zeitraum: Abschlussbericht

Für den Inhalt dieser Veröffentlichung haften die Autoren.

Inhalt:

1	Aufgabenstellung	3
2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	7
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	11
6	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	11
6.1	AP 1.3 Festkörperelektrolyt	11
6.2	AP 1.4 Kathode.....	12
6.2.1	Voraussetzungen	12
6.2.2	Realisierung eines Laboraufbaus	13
6.2.3	Versuche zur Vorbehandlung	15
6.2.4	Physikalisches Prinzip der Vorbehandlung und elektrische Beschaltung... ..	17
6.2.5	Einfluss der Vorbehandlung auf die Oberflächeneigenschaften des Substrates	18
6.2.6	Beschichtungen unter Nutzung der Vorbehandlung	20
6.2.7	Versuche zur Rolle-zu-Rolle Abscheidung	21
6.2.8	Versuche zur Einlagerung von Al ⁺ -Ionen in VWO _x -Schichten	24
6.2.9	Änderung der Aufgabenstellung	26
6.2.10	Abscheidung von WO _x Schichten als Kathode	26
6.3	AP 1.4 Stromableiter.....	28
6.3.1	Stromableiter auf Basis von Grafitfolie.....	28
6.3.2	Stromableiter.....	29
7	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	29
8	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	30
9	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	30
10	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	31
11	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses.....	31

1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Verbundprojekts „ProBaSol“ war die Entwicklung von industriellen Technologien zur Herstellung von Aluminiumbatterien. Teilziele dieses Verbundprojektes waren die Entwicklung von Feststoffelektrolyten und Kathodenmaterialien für Festkörperbatterien auf Aluminium-Basis. Diesen Zielen des Verbundprojektes folgend, war das Ziel dieses Teilprojektes die Entwicklung einer Vakuum-Dünnschichttechnologie zur Abscheidung solcher elektrischer Funktionsschichten auf einem flexiblen Träger.

Am Ende des Projekts sollte als Träger zum Beispiel Edelstahlfolie dienen, die in einem Rolle-zu-Rolle Prozess, mit dem Kathodenmaterial und dem Festkörperelektrolyten beschichtet wurde. Die Verwendung eines Festkörperelektrolyten in einem entsprechenden Akkumulator sollte die Lebensdauer der Batterie auf mehrere Tausend Lade- und Entladezyklen steigern und vor allem deren sicheren und nachhaltigen Betrieb gewährleisten. Die Entwicklung der Technologie zur Abscheidung der Funktionsschichten ist eng mit der materialwissenschaftlichen Entwicklung dieser verknüpft.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Ein wichtiges Geschäftsfeld und wesentlicher Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkt des Fraunhofer FEP liegt auf dem Gebiet der großflächigen Beschichtung von flexiblen Substraten (Kunststofffolien, Metallfolien, Vliese) mittels RZR-Verfahren im Vakuum. Das Fraunhofer FEP verfügt diesbezüglich über Kompetenzen im Bereich der Entwicklung von Permeationsbarriereschichten, optischen, dekorativen sowie elektrischen Funktionsschichten.

Die Kombination aus hochproduktiven Bedampfungstechnologien und entsprechend angepassten Plasmaverfahren wird am FEP seit mehr als 15 Jahren intensiv untersucht und weiterentwickelt. Erfolgreich konnte z.B. ein hochproduktives Beschichtungsverfahren zur reaktiven Abscheidung von Al₂O₃-Barriereschichten auf Kunststofffolien entwickelt und in Mexiko und in Japan installiert werden.

Im Rahmen des vorhergegangenen Projekts „R2R-Battery“ (FKZ: 03SF0542B) wurde am FEP begonnen Erfahrungen zur PVD-Abscheidung von Feststoffelektrolyten und anderen Funktionsschichten für Aluminiumbasierte Batterien aufzubauen.

Das aktuelle Projekt sollte an diese Vorarbeiten anknüpfen und als Ziel skalierbare Prozesse zur Rolle-zu-Rolle Beschichtung von Kathodenmaterialien und Festkörperelektrolyten für Aluminiumbasierte Batterien zur Verfügung stellen.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die im Antrag fixierte Planung der Arbeitspunkte umfasst die Mitarbeit des FEP an ursprünglich vier Arbeitspaketen. Diese Arbeitspakete und die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden kurz dargestellt.

Arbeitspakete (jeweils nur FEP Teil)	Titel	Inhalt / Ziel	Tätigkeiten / Ergebnisse
AP1.3	Festkörperelektrolyt (FKE)	<p>Startpunkt für die Präparation von FKE sind die vorab beschriebenen sowie die aus AP 1.1 und mittels aliovalenter Dotierung modifizierten Materialien. Die Materialien werden als Kandidaten für AP 2.1 und AP 2.2 durch physikalische Präparation (Sputtern, inklusive Tests zur Verbesserung der Schichthaftung), PCL, Austrocknung/ Kristallisation von Hydraten sowie in Form von Gelen bereitgestellt.</p>	<p>Tätigkeiten:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Prüfung der ausgewählten Materialien hinsichtlich ihrer Eignung zur Abscheidung in PVD-Prozessen - grundsätzliche experimentelle Machbarkeitsuntersuchungen bzgl. Abscheidung durch Vakuumbeschichtungsverfahren - Identifikation von Haftungs- oder Interfaceproblemen zwischen Kathode und FKE und ggf. Prozessoptimierung - Bereitstellung von Proben an die Partner für die Untersuchung elektrochemischer Parameter <p>Ergebnisse:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Aufgrund von schlechten Ergebnissen bei der Kathodenentwicklung wurde in Abstimmung mit dem Partner TUBAF die Zellchemie gewechselt, so dass ein Festkörperelektrolyt nicht mehr möglich war. Das Thema wurde zu Gunsten der Entwicklung geeigneter Stromableiter fallen gelassen.

Arbeitspakete (jeweils nur FEP Teil)	Titel	Inhalt / Ziel	Tätigkeiten / Ergebnisse
AP1.4	Kathode	<p>Neben bereits bekannten Kathodenmaterialien werden die in AP 1.1 identifizierten Materialien analog zu AP 1.3 mittels AO bzw. Sputtern/ FLA präpariert und charakterisiert sowie als Kandidaten für AP 2.1 und AP 2.2 bereitgestellt</p>	<p>Tätigkeiten:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Prüfung der ausgewählten Materialien hinsichtlich ihrer Eignung zur Abscheidung in PVD-Prozessen - grundsätzliche experimentelle Machbarkeitsuntersuchungen bzgl. Abscheidung durch Vakuumbeschichtungsverfahren - Identifikation von Haftungs- oder Interfaceproblemen zwischen Kathode und FKE und ggf. Prozessoptimierung - Bereitstellung von Proben an die Partner für die Untersuchung elektrochemischer Parameter <p>Ergebnisse:</p> <p>Im Rahmen des Projekts wurden an verschiedenen Laboraufbauten wolframdotierte Vanadiumoxidschichten auf Kupersubstraten mittels Magnetronsputtern abgeschieden. Es konnten ausreichende Haftfestigkeiten erzielt werden. In elektrochemischen Untersuchungen beim Partner TUBAF konnten allerdings für diese Schichten keine nennenswerten Ein- und Auslagerungen von Al Ionen nachgewiesen werden, weshalb diese Route zum Ende des Projekts nicht weiterverfolgt wurde.</p>

Arbeitspakete (jeweils nur FEP Teil)	Titel	Inhalt / Ziel	Tätigkeiten / Ergebnisse
AP 1.4b	Stromableiter	<p>Es sollten neue Stromableiter entwickelt werden, die gegenüber dem verwendeten Elektrolyten stabil sind und wirtschaftlich herstellbar sind.</p> <p>Aufgrund des Wechsels der schlechten elektrochemischen Ergebnisse der ursprünglichen Materialien und dem damit begründeten Wechsel der Zellchemie wurden die Pakete AP 1.3 und AP 2.3. zugunsten des neuen Pakets AP 1.4b aufgegeben.</p> <p>.</p>	<p>Tätigkeiten:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Auswahl der Materialien hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber dem Elektrolyten - grundsätzliche experimentelle Machbarkeitsuntersuchungen bzgl. Abscheidung durch Vakuumbeschichtungsverfahren - Identifikation von Haftungs- oder Interfaceproblemen und ggf. Prozessoptimierung - Bereitstellung von Proben an die Partner für die Untersuchung elektrochemischer Parameter <p>Ergebnisse:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Darüber hinaus wurden Haftungsverbesserungen der Schichten durch ZTO-Vorbeschichtungen gezeigt. - Es wurde versucht, die Stabilität von Al-Folie zu erhöhen.
AP2.3	Stromkollektor + Kathode + FKE	<p>Die am besten geeigneten Kathoden-Materialien aus AP 1.4 werden physikalisch auf geeignete Stromableiterfolien (z. B. Stahl) abgeschieden bzw. mittels AO bereitgestellt. Anschließend werden geeignete FKE analog in den Verbund eingebracht. Präparation und Charakterisierung erfolgen analog AP 2.1.</p>	<p>Tätigkeiten:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Entwicklung von Vakuumdünnschichtverfahren zur Beschichtung von Kathodenmaterialien (u.a. VO₂:W) auf geeignete Stromkollektoren (Edelstahlband) - Entwicklung von Vakuumdünnschichtverfahren zur Beschichtung von Festkörperelektrolyten auf vorbeschichtete Kathodenfolien - Erweiterung der Verfahren auf Rolle-zu-Rolle-Betrieb (Substratbreite <200mm) <p>Ergebnisse:</p> <p>Das Arbeitspaket wurde zugunsten des Pakets AP 1.4b fallen gelassen.</p>

Arbeitspakete (jeweils nur FEP Teil)	Titel	Inhalt / Ziel	Tätigkeiten / Ergebnisse
AP4.2	Fertigungstechnologie	Erarbeitung einer Produktionskette, welche die Industriepartner einschließt und ggf. durch eine Ergänzung/ Erweiterung vorhandener Produktionsanlagen realisierbar ist. Hierbei sind die Anforderungen an den Produktionsprozess und zugeordnete Kenngrößen (u. a. Komplexitätsgrad, Fehlertoleranzen, Durchsatz) sowie die Einbindung weiterer Prozessschritte (FLA, AO, Fügen, Kontaktieren, Packaging) bedeutsam. Nach erfolgreicher Evaluierung der MHI-Batterie wird in Kooperation aller Partner eine Pilotlinie konzeptioniert.	Tätigkeiten: - Erarbeitung einer Anlagenspezifikation basierend auf den technologischen Erkenntnissen des Projektes zu diesem Zeitpunkt (FEP) Ergebnisse: - Es konnte eine grundsätzliche Maschinenkonfiguration zur R2R-Herstellung von Stromableitern identifiziert werden.

Kurzzusammenfassung:

Das FEP befasste sich innerhalb dieses Projekts zunächst mit der Abscheidung von verschiedenen Varianten von Vanadiumoxid mittels Magnetronspütern. Diese Schichten sollten als aktive Materialien (Elektrolyt und Kathode) in Al^{3+} -Ionen basierten Batteriezellen eingesetzt werden. Leider konnten trotz weitreichender Versuche keine elektrochemisch geeigneten Materialien erzeugt werden, sodass ein Wechsel der Zielstellung erfolgte. Gemeinsam mit dem Projektkoordinator und Partner TUBAF wurde entschieden die Zellchemie anzupassen und von Al^{3+} -Ionen weg, hin zu AlCl_4^- -Ionen zu ändern. Da die hierfür benötigten Aktivmaterialien nicht durch PVD-Prozesse herstellbar waren, wurde die Zielstellung des FEP geändert. Von da an befasste sich das FEP mit der Herstellung von Stromableitern in o.g. Batteriezellen.

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) sind derzeit die ausgereifteste Technologie für leistungsfähige Energiespeicher bei der Elektromobilität und auch bei stationären Einrichtungen, werden jedoch aktuell für Großanwendungen aufgrund der Kosten und der begrenzten Ressourcen von Li kritisch diskutiert ^{1,2}. Die Suche nach Post-Li-Lösungen begründet sich zudem in den erwarteten Anwendungen in der Breite sowie dem zurückliegend erfolgten Abstecken von Patentfeldern insbesondere durch asiatische Wettbewerber, womit für Deutschland ein Rückstand entsteht. Laut einer Studie von Frost

¹ D. Larcher, J.-M. Tarascon: *Nat. Chem.* 7, 19, 2014

² J.-M. Tarascon: *Nat. Chem.* 2, 510, 2010

& Sullivan³ sind Energiedichte, Sicherheit und Kosten die drei wichtigsten Faktoren für die erfolgreiche Markteinführung neuer Batterietechnologien. Konzepten mit MHI wird insbesondere ein hohes Potential für mobile Anwendungen aufgrund hoher volumetrischer Energiedichten beigemessen. Die Forschung und Entwicklung daran befand sich zu Beginn des Projekts in einer Frühphase. Insgesamt wurde bisher eine zu geringe Forschungsaktivität in Europa, respektive Deutschland, festgestellt; eine stärkere Beachtung erfolgt in China, Südkorea und den USA. Der nationale TRL lag zur Zeit der Projektbeantragung bei 3 (Nachweis der Funktionstüchtigkeit) und soll durch **ProBaSol** für ausgewählte Systeme auf die Stufe 6 (Prototyp in Einsatzumgebung) gehoben werden.

Post-Li-Technologien: Mehrere andere metallische Anodenmaterialien wie Na^{4,5,6,7,8}, K^{9,10}, Ca^{11,12}, Mg^{13,14} und Al^{15,16,17,18} werden als geeignete Kandidaten für elektrochemische Speichermedien angesehen, die im Vergleich zu Lithium deutlich häufiger in der Erdkruste zu finden sind^{19,20}. Diese Materialien werden voraussichtlich die Kosten für alternative elektrochemische Speichersysteme senken und eine langfristige Nachhaltigkeit ermöglichen. In Bezug auf Ressourcenverfügbarkeit und Herstellungskosten sind beispielsweise wiederaufladbare Na-basierte Systeme den LIB überlegen. Hinsichtlich der volumetrischen Energiedichte sind sie aber im Allgemeinen nicht konkurrenzfähig. Zwar weisen beispielsweise Na-S-Batterien vergleichbare Leistungsdichten zu LIB auf, jedoch erst bei Temperaturen von einigen 100 °C. Ähnlich wie das hochreaktive Li stellt das reine Na als Anodenmaterial ebenfalls ein Sicherheitsrisiko dar. Ein weiteres Konzept, das der sekundären Metall-Luft-Batterie, wird intensiv verfolgt. Der Vorteil liegt hier darin, dass der Sauerstoff der Umgebungsluft als Reaktionspartner fungiert, was theoretisch hohe Kapazitätsdichten, vergleichbar mit flüssigen Brennstoffen, ermöglicht, praktisch bisher jedoch nicht realisiert werden konnte. Eine Kommerzialisierung dieses Konzepts wird allgemein nicht vor dem Jahr 2030 erwartet.

Mobile Hochvalente Ionen für FKB: Derzeit werden Sekundärbatterien im industriellen Maßstab zum Großteil auf Basis von einfach geladenen Metall-Kationen (Li, Na) gefertigt. Im Rahmen von **ProBaSol** soll im Ergebnis eigener Arbeiten (insbesondere aus **R2RBattery**) ein Ansatz auf Basis von MHI²¹ weiterverfolgt werden. Da sie eine höhere Wertigkeit als eins aufweisen, können sie mehrere Elektronen pro Atom und elektrochemischer Reaktion übertragen, was signifikant höhere Kapazitätsdichten ermöglicht. Zurzeit erfolgen international, neben Arbeiten zu Mg-Batterien, vorrangig wissenschaftliche Untersuchungen zur Al-Technologie, zumeist jedoch in Kombination mit flüssigen Elektrolyten²² und nicht, wie hier vorgesehen (und aus eigenen Vorarbeiten begründet), mit FKE. Für die kommerzielle Anwendung von Al-Ionen-Batterien fehlen bisher allgemein optimierte Kathodenmaterialien und FKE. Die untersuchten

³ Frost & Sullivan: Post Li-ion Battery R&D Trends, 2017

⁴ B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon: *Science* 334, 928, 2011

⁵ N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba: *Chem. Rev.* 114, 11636, 2014

⁶ C. Nithya, S. Gopukumar: *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 4, 253, 2015

⁷ I. Hasa, D. Buchholz, S. Passerini, J. Hassoun: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 5206, 2015

⁸ I. Hasa, S. Passerini, J. Hassoun: *RSC Adv.* 5, 48928, 2015

⁹ Q. Zhao, Y. Hu, K. Zhang, J. Cheng: *Inorg. Chem.* 9000, 2014

¹⁰ X. Ren, Y. Wu: *J. Am. Chem. Soc.* 135, 2923, 2013

¹¹ A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, M. R. Palacín: *Nat. Mater.* 15, 169, 2015

¹² K. A. See, J. A. Gerbec, Y. S. Jun, F. Wudl, G. D. Stucky, R. Seshadri: *Adv. Energy Mater.* 15, 169, 2015

¹³ D. Aurbach, Z. Lu, A. Schlechtr, Y. Gofer, H. Gisbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi: *Nature* 407, 724, 2000

¹⁴ M.C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.J. Hwang, H. Dai: *Nature* 520, 324, 2015

¹⁵ H. Sun, W. Wang, Z. Yu, Y. Yuan, S. Wang, S. Jiao: *Chem. Commun.* 51, 11892, 2015

¹⁶ E. I. Shkolnikov, A. Z. Zhuk, M. S. Vlaskin: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 4611, 2011

¹⁷ Q. Lin, N. J. Bjerrum: *J. Power Sources* 110, 1, 2002

¹⁸ G. A. Elia, K. Marquardt, K. Hoeppe, S. Fantini, R. Lin, E. Knipping, S. Passerini, R. Hahn *et al.*: *Adv. Mater.* 28, 7564, 2016

¹⁹ M. Fleischer: *Geol. Surv. Circ.* 285, 1953

²⁰ J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory: *Chem. Rev.* 114, 11683, 2014

²¹ G. A. Elia: *Adv. Mater.* 28, 7564, 2016

²² G. A. Elia: *Adv. Mater.* 28, 7564, 2016

Kathodenmaterialien erfüllen demnach die Anforderungen bezüglich Zyklenstabilität, Energiedichte, Coulomb-Effizienz, Kosten usw. nicht gleichzeitig. Die bisher verwendeten Elektrolyte, z. B. ionische Flüssigkeiten, wirken stark korrosiv gegenüber anderen Batteriekomponenten und sind extrem hygroskopisch, weshalb Produktionsschritte, wie auch bei der LIB-Technologie, unter Luftabschluss stattfinden müssen²³. Im Jahr 2013 wurde von der Firma Phinergy (Israel) eine nicht wiederaufladbare Al-Luft-Batterie für Elektrofahrzeuge vorgestellt. Die mit dieser Speichertechnologie erreichbaren Distanzen von bis zu 1000 Kilometern sind deutlich höher als jene von LIB. Dies verdeutlicht zum einen das große Potential von Al als Anodenmaterial bzw. MHI und zum anderen die damit erreichbaren hohen Energiedichten. Aufgrund der genannten Vorteile von FKE arbeiten bereits große Unternehmen und kleinere Ausgründungen an FKB, so z. B. Planar Energie, Cymbet, Seeo und Sakti3 (alle USA) sowie Toyota (Japan). Gegenwärtig wird die Leistungsdichte solcher Systeme durch verschiedene Faktoren, wie der Degradation des Kathodenmaterials durch elektromechanisches Mahlen und der zu großen Dicke von FKE bei vergleichsweise geringer Ionen-Leitfähigkeit, begrenzt. Nach eigener Kenntnis aufgrund von Recherchen für eigene Schutzrechtsanmeldungen werden diesbezüglich keine Bedenken für **ProBaSol** gesehen.

Das Kurzzeittempern mit FLA ist ein innovatives Verfahren zur thermischen Vor- und Nachbehandlung mittels Xe-Lampen im Zeitbereich von wenigen tausendstel Sekunden. Durch die kurze Prozesszeit werden neben zeitlicher Flexibilität völlig neue technologische Möglichkeiten eröffnet, wie z. B. die Realisierung einzigartiger Einlagerungsanoden, was durch eigene Arbeiten gezeigt wurde. Dazu bestehen eigene Schutzrechtsanmeldungen. Im März 2019 erhielten Mitglieder der Arbeitsgruppe des Antragstellers hierfür den Innovationspreis des Helmholtz-Zentrums Dresden-Rossendorf.

Das anodische Oxidieren (AO), auch Plattieren, stellt ein einfaches R2R-taugliches Verfahren zur gezielten Phasenbildung und Strukturierung dar. Hinsichtlich des Aufbaus eines elektrochemischen Elements nicht unerwartet, haben sich besondere Erfolge durch die Nutzung dieser galvanischen Oxidationsprozesse ergeben. Neben der Einfachheit sind diese Prozesse durch die große Variabilität der Parameter der angestrebten Zielstrukturen gekennzeichnet. Als einfache Erklärung des Potentials dieser Methodik kann das Eloxieren von Aluminium mit anschließendem elektrochemischen Färben betrachtet werden.

Die Polymerisation mittels Licht (PCL) birgt im Vergleich zu alternativen Möglichkeiten besondere Optionen²⁴. Dies ist zum einen in der ortsbezogenen selektiven Wirkung unter Verwendung von Masken und zum anderen durch die mögliche Kopplung mit Radikalen und auch der Initiierung ionischer Reaktionen begründet. Die lichtinduzierte Polymerisation von multifunktionalen Monomeren, die flüssige Harze nahezu sofort und selektiv in den beleuchteten Bereichen in feste Polymere verwandelt, wird in aktuellen Arbeiten diskutiert, so auch ein konkretes Beispiel für die Verwendung als MHI für Al²⁵.

Polymere FKE für Al-Batterien: Al kann offen an Luft gehandhabt werden, was wiederum enorme Vorteile bei der Zellherstellung als auch hinsichtlich der Sicherheit der Speichersysteme hat. Elektrochemische Al-Ionen-Speichersysteme können dabei in wässrige und nicht-wässrige Elektrolytsysteme bzw. FKE unterteilt werden, wobei im Folgenden auf letztere näher eingegangen werden soll. Interessant sind dabei Al-Ionen-Batterien, welche auf Basis ionischer Flüssigkeiten arbeiten und das reversible Auf- und Entladen des Systems für den Einsatz in Sekundärbatterien ermöglichen. Die Erforschung von Al-Ionen-Batterien hat sich erst in den letzten 5 Jahren intensiviert. Zuvor war deren Anwendung durch den Einsatz von wässrigen Elektrolyten eingeschränkt²². Trotz einer Veröffentlichung durch Glifford und Palmisano im Jahr 1988, wo bereits ein nicht-

²³ T. Nestler *et al.*: *Chemistry of Materials* 31, 737, 2019

²⁴ C. Decker: *Polymer International* 51, 1141, 2002

²⁵ T. Yao: *Results in Physics* 10, 529, 2018

wässriger Elektrolyt, wie das AlCl₃-Imidazoliumchlorid in einer elektrochemischen Zelle zum Einsatz kam, wurde zu der Zeit die Forschung mit diesem Elektrolyten für Al-Ionen-Batterien nicht weiter fortgesetzt²⁶. In den letzten Jahren gewann dieser jedoch immer mehr an Bedeutung, und es erfolgten zahlreiche Untersuchungen hinsichtlich der Weiterentwicklung (Mischungsverhältnis von AlCl₃ mit ionischen Flüssigkeiten (z. B. 1-butyl-3-methylimidazolium (BMIM) oder 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMIM))²⁷, Harnstoff²⁸ oder schwefelbasierten Lösungsmitteln^{29,30}) in Kombination mit optimierten Kathodenmaterialien (schwefelhaltig³¹, TiO₂^{32,33,34} Nanopartikel³⁴, Schaumkathode auf Basis von Graphit¹⁴, V₂O₅^{27,35}). Um die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Systems AlCl₃/ionische Flüssigkeit zu verringern, wurde ein möglicher weiterer Ansatz verfolgt, den Elektrolyten in eine Polymermatrix in Form von Polymer-Gel-Elektrolyten einzubinden³⁶. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die elektrochemische Aktivität von Al²⁺Cl⁻ in konventionellen Polymeren wie Polyethylenoxid (PEO), Polyacrylonitril (PAN), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polyvinylidendifluorid (PVdF), wie sie in LIB eingesetzt werden, deutlich abnahm. Vor kurzem veröffentlichten Yu *et al.*³⁷ und Sun *et al.*³⁶, dass eine verbesserte Stabilität (mehrere Minuten) des Elektrolyten gegenüber Feuchtigkeit durch die Polymerisation von Acrylamid mit Dichlormethan-[EMIM]Cl-AlCl₃ erzielt werden kann. Yao *et al.*³⁸ berichten erstmals von einer Synthese eines Festkörperelektrolyten mit Al-Ionen-Leitfähigkeit. Mittels UV-Vernetzung wird ein Copolymer bestehend aus Polytetrahydrofuran (PTHF) und einem cycloaliphatischen Epoxid hergestellt. Die Ionenleitfähigkeit des Festkörperelektrolyten wird durch die Einbindung eines Al-Nitratsalzes in die Polymermatrix erzielt.

Oberflächenfunktionalisierung zur Haftverbesserung: Für die Konditionierung von Oberflächen vor dem Beschichten steht eine Reihe verschiedener Verfahren zur Verfügung, die je nach Anforderung an die zu erzielenden Oberflächeneigenschaften, die Bauteilgeometrie und die Produktionskette ausgewählt werden. Die industrielle Behandlung großflächiger sowie dreidimensionaler Bauteile erfolgt hauptsächlich mittels Beflammung, Fluorierung und Niederdruck(ND)plasmen. Bei der Behandlung bahnenförmiger Materialien wird primär die Dielektrische Barrierenentladung (DBE), oft auch als Corona-Behandlung bezeichnet, bei Atmosphärendruck (AD) eingesetzt. Können die geforderten Oberflächeneigenschaften mit der DBE nicht erreicht werden, kommen in vielen Fällen auch Primer insbesondere zur Verbesserung der Haftfestigkeit zum Einsatz. Verschiedenste Plasmaverfahren finden oft dann Anwendung, wenn nasschemische Verfahren aufgrund physikalisch-chemischer, ökonomischer und ökologischer Aspekte an ihre Grenzen kommen. Aufgrund der günstigen Investitions- und Betriebskosten ist die DBE eine der am weitesten verbreiteten Varianten der AD-Plasma-Systeme für zweidimensionale Substrate. Hierfür werden zwei Metallelektroden verwendet, von denen mindestens eine durch ein dielektrisches Material wie Korund oder Silikon isoliert ist. Wenn die Elektroden mit einer Wechselspannung beaufschlagt werden, verhindert die Isolierung einen direkten Durchschlag in Form eines Lichtbogens und es entsteht stattdessen eine Entladung, die sich über den Zwischenraum der Elektroden verteilt. Über das Aktivieren mittels Luftplasma hinaus lassen sich DBE-Anordnungen durch Hinzufügen einer Prozessgasversorgung für das Aufbringen von Beschichtungen (Haftvermittlern)

²⁶ P. R. Gifford, J. B. Plamisano: *J. Electrochem. Soc.* 135, 650, 1988

²⁷ H. Wang, Y. Bai, S. Chen, X. Luo, C. Wu, F. Wu, J. Lu, K. Amine: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 80, 2002

²⁸ M. Angell, C.-J. Pan, Y. Rong, C. Yuan, M.-C. Lin, B.-J. Hwang, H. Dai: *PNAS* 114, 834, 2017

²⁹ L. Legrand, A. Trachant, R. Messina, F. Romain, A. Lautie: *Inorg. Chem.* 35, 1310, 1996

³⁰ Y. Nakayama, Y. Senda, H. Kawasaki, N. Koshiani, H. Morioka, M. Nagamine *et al.*: *Phys. Chem. Phys.* 17, 5758, 2015

³¹ X. Lu, M. E. Bowden, V. L. Sprenkle, J. Liu: *Adv. Mater.* 27, 5915, 2015

³² S. Liu, J. J. Hu, N. F. Yan, G. L. Pan, G. R. Li, X. P. Gao: *Energy, Environ. Sci.* 5, 9743, 2012

³³ Y. Liu, S. Sang, Q. Wu, Z. Lu, K. Liu, H. Liu: *Electrochimica Acta* 143, 340, 2014

³⁴ Y. J. He, J. F. Peng, W. Chu, Y. Z. Li, D. G. Tong: *J. Mater. Chem. A* 2, 1721, 2014

³⁵ N. Jayaprakash, S. K. Das, L. A. Archer: *Chem. Commun.* 47, 12610, 2011

³⁶ X.-G. Sun, Y. Fang, X. Jiang, K. Yoshii, T. Tsuda, S. Dai: *Chem. Commun.* 52, 292, 2016

³⁷ Z. Yu, S. Jiao, S. Li, X. Chen, W.-L. Song, T. Teng, J. Tu, H.-S. Chen, G. Z., D.-N. Fang: *Adv. Funct. Mater.* 29, 1806799, 2019

³⁸ T. Yao, F. S. Genier, S. Biria, I. D. Hosein: *Physics* 10, 529, 2018

einsetzen. Hierzu wird ein Prozessgas, angereichert mit einem Precursor, in den Entladungsspalt geführt, wo es durch die reaktiven Spezies des Plasmas zu einer Polymerisation kommt. Hierbei erlaubt die große Bandbreite der einsetzbaren Precursoren eine Vielzahl unterschiedlicher Schichteigenschaften, so dass sich Oberflächen mit spezifischen Funktionalitäten ausrüsten lassen^{39,40}. Die Ausbildung von chemisch reaktiven Gruppen in der Randschicht der Substrate ist ein Schlüssel für das Verständnis der gesteigerten Adhäsion nach der Plasmavorbehandlung. Die Plasmaprozess- bzw. Atmosphärgase bestimmen dabei entscheidend, welche Reaktionen auf den Materialoberflächen dominieren. Der gezielte Einsatz dieser Gase zur Beeinflussung der Bildung funktioneller Gruppen auf den Oberflächen wird als Oberflächenfunktionalisierung bezeichnet. Ziel der Oberflächenfunktionalisierung hinsichtlich der Verbesserung der Haftung ist, möglichst kovalente Bindungen zwischen den Fügepartnern durch die funktionellen Gruppen der Oberflächen zu realisieren.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.

Im Rahmen dieses Projekts erfolgte in unregelmäßigen Abständen eine bilaterale Zusammenarbeit mit dem Partner TUBAF zur elektrochemischen Charakterisierung von Probenmaterial, das am FEP hergestellt wurde.

Eine Zusammenarbeit mit Stellen außerhalb des Projektkonsortiums ergab sich nicht.

6 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Im Folgenden werden die erzielten Projektergebnisse, die durch die Verwendung der Zuwendung erzielt wurden, ausführlich dargestellt. Die Darstellung ist entsprechend der einzelnen Arbeitspakete (AP) gegliedert.

6.1 AP 1.3 Festkörperelektrolyt

Zur Zeit der Beantragung des Projekts wurde von einem Kathodenschichtsystem auf Basis von Vanadium-Oxid und einem passenden Festkörperelektrolyten ebenfalls auf diesem Material basierend, ausgegangen. Da sich sowohl die Materialien als auch die Prozesse sehr ähnlich sind, wurde zunächst mit Versuchen zur Abscheidung von Kathodenmaterialien begonnen (vgl. AP 1.4). Leider zeigte sich während dieser Versuche und der elektrochemischen Analyse relativ bald, dass keine Leitfähigkeit und Aufnahme von Al^+ -Ionen in dieses Materialsystem nachgewiesen werden konnte. Beim Projektpartner TU Bergakademie Freiberg (TUBAF) ergaben sich erhebliche Zweifel, dass die Auslösung von Al^+ -Ionen aus einer Al-Feststoffanode in einen oxydischen Feststoffelektrolyten auf Basis von Vanadium und weiter in eine Kathode hinein überhaupt erfolgen kann.

Parallel dazu wurden beim Partner TUBAF andere erfolgversprechende Möglichkeiten, das Problem auf Basis eines anderen Stoffsystems zu lösen, untersucht.

Letztlich wurde das Zellkonzept auf einen gelartigen Elektrolyten umgestellt, mit dem eine Leitfähigkeit für $AlCl_4$ -Ionen erzielt werden konnte.

Da dieser Elektrolyt nun nicht mehr mittels Vakuumdünnschichtverfahren darstellbar war wurde dieser Teil der FEP-Aufgaben aufgegeben und die freiwerdenden Mittel den Arbeiten zur Kathode und dem Stromableiter zugeschlagen.

Der Festkörperelektrolyt war somit nicht mehr Teil der FEP-Aufgaben.

³⁹ C.-P. Klages *et al.*: Plasma Assisted Deposition Using Dielectric Barrier Discharge, Vortrag, Denver, 2000

⁴⁰ C.-P. Klages, K. Höpfner, N. Kläke, R. Thyen: Plasmas and Polymers 5, 78, 2000

6.2 AP 1.4 Kathode

6.2.1 Voraussetzungen

Ausgehend von den Ergebnissen im vorangegangenen R2R –Battery Projekt, sollten im FEP zunächst weitere Laborversuche zum Abscheiden von Materialien zur Verwendung als Kathoden und Feststoffelektrolytschichten durchgeführt werden.

Dort zeigten sich interessante Ansatzpunkte bei der Verwendung von Vanadiumoxid als Basismaterial. Dieses Material, abgeschieden mittels reaktiven Magnetronspütern, konnte durch einen Zusatz von ca. 2 at-% strukturell so verändert werden, dass einige elektrochemische Messungen ansatzweise eine Einlagerung von Al-Ionen nahegelegt haben. Aber dieser Ausgangszustand zeigte auch, dass für einen Einsatz in einer Batteriezelle noch erhebliche Herausforderungen bestanden:

- Die ca. 1 µm dicken Schichten waren bisher sicherlich dick genug, um die Materialeigenschaften mit bestimmten Tests bewerten zu können. Aber eine solche Schichtdicke erlaubt keine ausreichenden Kapazitäten. Die Schichtdicke musste bis in den Bereich 5...10 µm gesteigert werden.
- Die Haftung der Schicht auf dem Untergrund, hier einer Nickel-Rückseitelektrode, war nicht ausreichend. Größere Schichtdicken erzeugen erheblich stärkere mechanische Spannungen und verstärken damit das Problem. Dem war durch geeignete Mittel zu begegnen.
- Die Abscheidung derartigen Schichtdicken ist immer auch von einem erheblichen Wärmeeintrag in das Substrat begleitet. Es war aber zu vermuten, dass bei Temperaturen deutlich über 100°C eine Phasenumwandlung in eine nicht nutzbare Materialphase erfolgt. Die Temperatur muss also während der gesamten Beschichtungszeit auf eine Temperatur kleiner oder gleich 100°C begrenzt werden.
- Si-Wafer, auch mit Nickel beschichtet, stellen ein übliches Substrat für Beschichtungsversuche und nachfolgende Analytik dar. Jedoch sind sie kein geeignetes Substrat im Sinne einer Nutzung in einer Batteriezelle. Hier ist eine passende Lösung zu finden.

Folgende Maßnahmen sollten helfen, die benannten Herausforderungen zu bewältigen:

Zunächst wurde vereinbart, Kupfer als Substrat zu nutzen, da dieses Material bzgl. der Zellchemie auch später sehr wahrscheinlich als Stromableiter Verwendung finden wird. Hier können zunächst ca. 1 mm starke Bleche für Versuchszwecke genutzt werden. Später kann dann auch auf bis zu 10µm dünne Cu-Folien zurückgegriffen werden, die kommerziell verfügbar sind. Darüber hinaus besitzt das FEP bereits Erfahrungen im Umgang mit dünnen Metallfolien in Rolle-zu-Rolle-Verfahren.

Eine Aufgabe besteht darin, die Kathodenschicht sehr gut auf dieser Cu-Oberfläche zu verankern. Hierzu ist es oft erforderlich Oberflächenkontaminationen wie z.B. Oxidhäute unmittelbar vor der eigentlichen Beschichtung, ohne Vakuumunterbrechung effektiv zu entfernen. Die Reinigung soll mittels Ionensputterätzen im gleichen Rezipienten wie die Beschichtung erfolgen.

Auf die gereinigte Oberfläche soll optional eine Primerschicht abgeschieden werden können. Gemeinsam mit der TUBAF wurde entschieden, eine Primerschicht aus metallischem Vanadium zu testen.

Ob die abschließende VWOx Schicht besser auf ein Vanadiumprimerschicht oder gleich auf das gereinigte Cu-Substrat abgeschieden wird, wurde durch anhand von Tests untersucht.

6.2.2 Realisierung eines Laboraufbaus

Es wurde auf die bereits im Projekt R2R-Battery genutzte Laboranlage des FEP LB450 zurückgegriffen. Um die o.g. Maßnahmen umsetzen zu können waren folgende Änderungen notwendig:

- Austausch der Sputterquelle 1 gegen eine Vorbehandlungsquelle, hier eines auf einer Hohlkathodenbogenentladung basierenden Ionensputteräzters
- Elektrische Isolation des Substrattellers gegen die Anlagenmasse bei gleichzeitiger Einhaltung der Drehbarkeit, um auch bei bewegten Substratteller mittels einer negativen BIAS-Spannung eine ausreichende Ionensputterätzwirkung zu erzielen
- Neuordnung der verbliebenen Sputterquellen 2&3, damit die Substrate bei der Drehbewegung eine Bahn zunächst über dem Ionensputteräzter, dann über der Sputterquelle 2 und zuletzt über Sputterquelle 3 beschreiben

Die nachfolgenden Darstellungen zeigen, wie dieses Problem gelöst wurde.

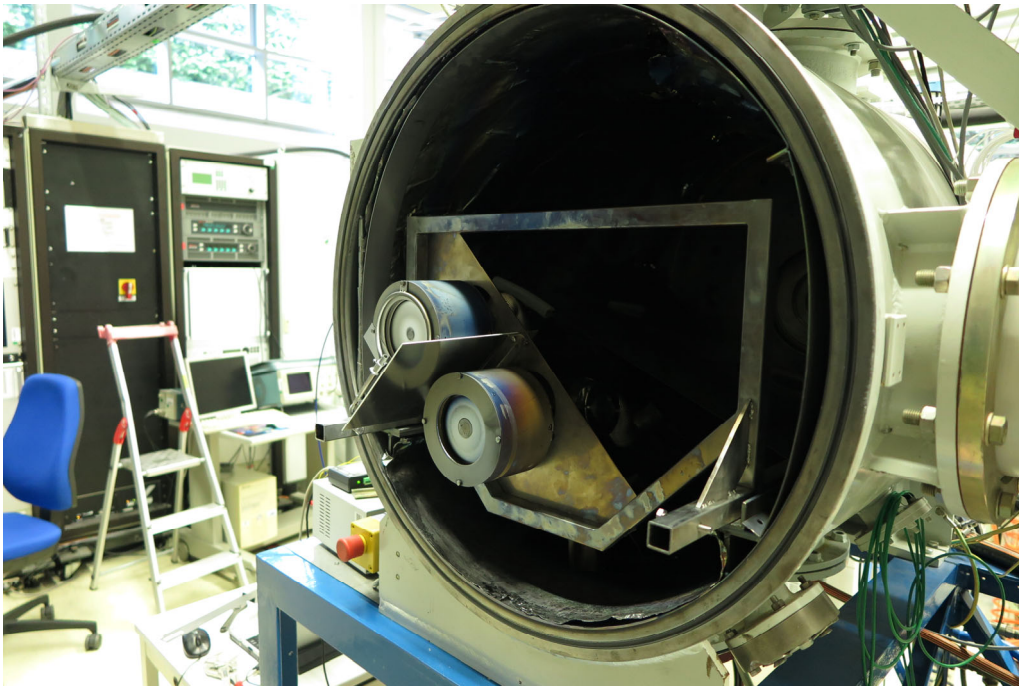


Abbildung 1: Blick in den Rezipienten auf die Sputterquellen

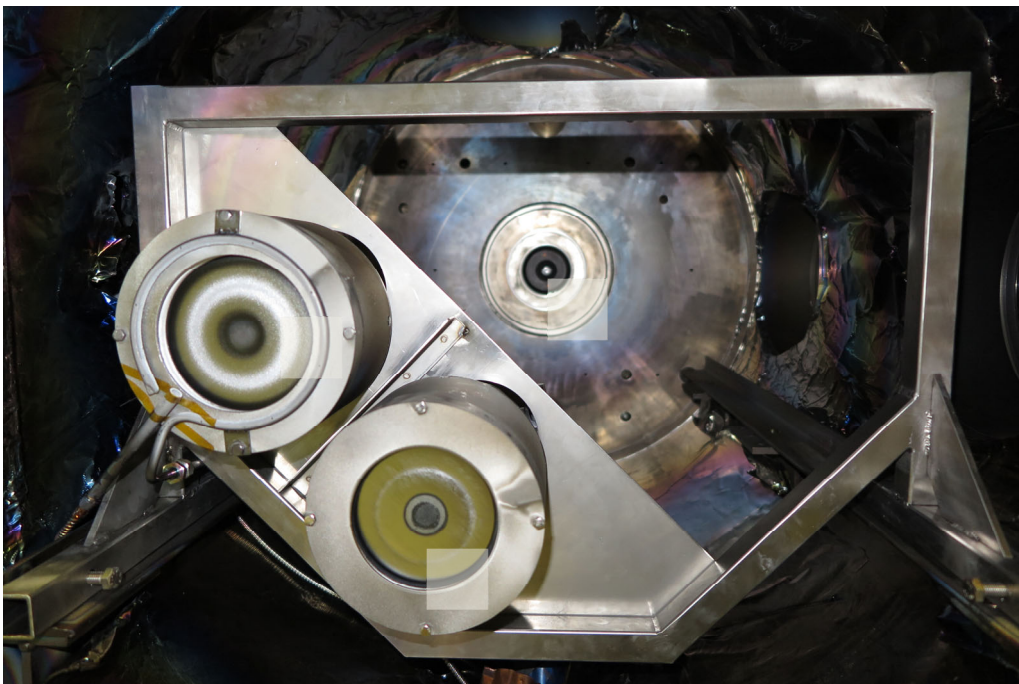


Abbildung 2: Ansicht der Sputterquellen (2 und 3) und der Hohlkathode (1) von vorne.

In der Kammer wurden zwei Sputterquellen, eine für Vanadium (Pos. 2) und eine für Vanadiumoxid (Pos. 3) angeordnet. An Position 1 in der Rückwand des Rezipienten ist ein Ionensputterträger auf Basis einer Hohlkathodenentladung angeordnet.

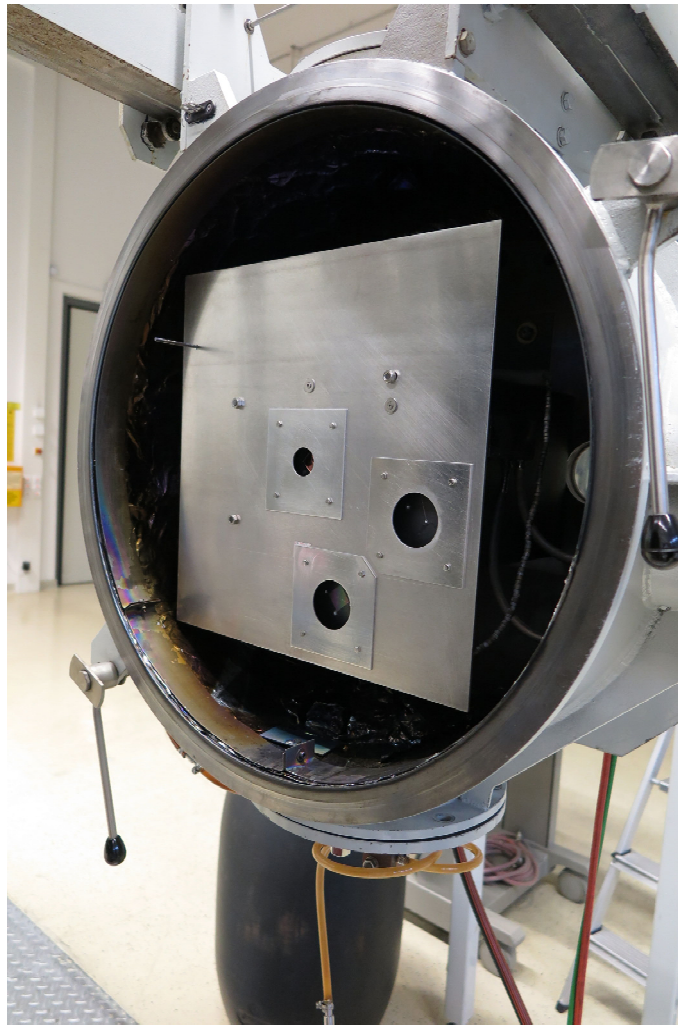


Abbildung 3: Blick in den Rezipienten auf die Substrathalterung

Auf der Substratseite wurde der Substratteller hinter eine Abdeckung mit entsprechenden Durchbrüchen versetzt. Es besteht die Möglichkeit zwischen dem Substratteller und dem Sputterzylinder eine BIAS-Spannung anzulegen um die Ätzwirkung zu steuern.

6.2.3 Versuche zur Vorbehandlung

Zur Bewertung der Vorbehandlung wurde ein Probensatz mit 3 Proben präpariert, bei denen jeweils die lokale Plasmapintensität variiert wurde. Die relative, lokale Plasmapintensität wurde zwischen 1, 0,25 und als Referenz 0 (ohne Vorbehandlung) variiert und danach die Proben mit Vanadium besputtert.

Die Auswertung erfolgte mittels optischer Glimmentladungsspektroskopie (RF-GDOES, engl. radio frequency glow discharge optical emission spectroscopy).

Die RF-GDOES Analyse beruht auf dem Absputtern des zu untersuchenden Materials mittels eines RF-Plasmas im Vakuum und der anschließenden Analyse der Emissionsspektren der gesputterten Species mit Hilfe eines Spektrometers. Durch die charakteristische Lage der Spektrallinien und deren Intensitäten lassen sich Rückschlüsse auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Probe ziehen. Zusätzlich sind tiefeaufgelöste Analysen der zu untersuchenden Materialien möglich.

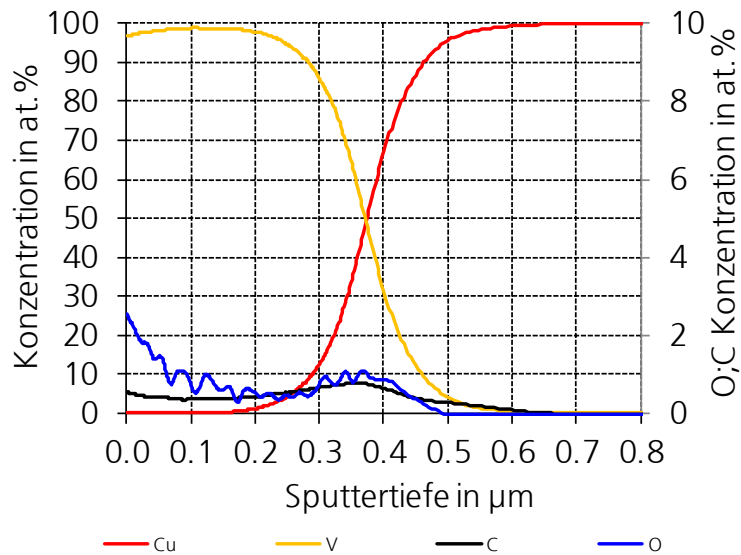


Abbildung 4: RF-GDOES Analyse Referenzprobe ohne Vorbehandlung. Im Übergang der Vanadiumschicht zur Kupferoberfläche zeigen sich deutliche Sauerstoff- und Kohlenstoffanteile die sowohl die Haftfestigkeit als auch den elektrischen Übergangswiderstand negativ beeinflussen.

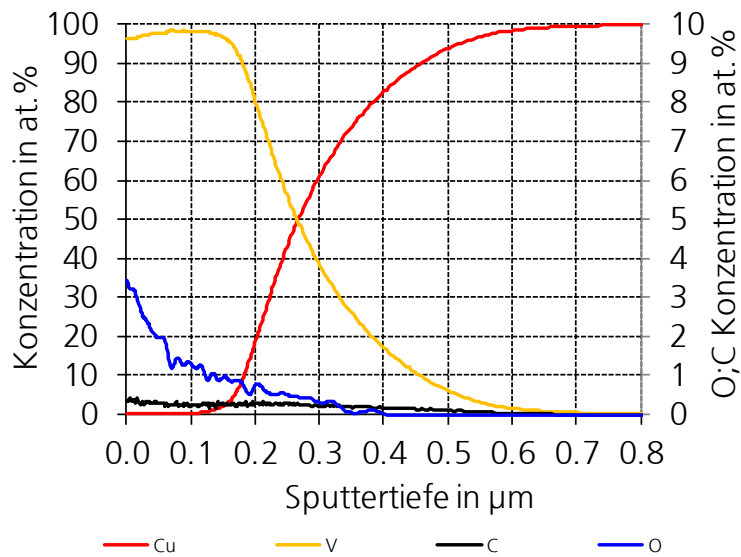


Abbildung 5: RF-GDOES Analyse Probe mit relativer Plasmatensität 0,25. Es ist eine deutliche Reduktion der Sauerstoff- und Kohlenstoffanteile im Übergang der Schicht zur Substratoberfläche zu sehen.

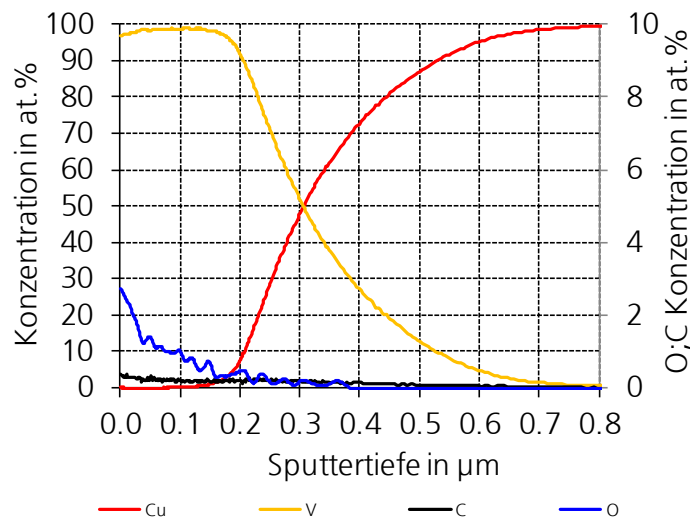


Abbildung 6: RF-GDOES Analyse der Probe mit relativer Plasmaintensität 1. An der Übergangsstelle zwischen Schicht und Substrat ist quasi kein Kohlenstoff mehr und nur ein sehr geringer Sauerstoffanteil nachweisbar. Es wird daher von einer erfolgreichen Reinigung ausgegangen.

Anhand der RF-GDOES Analyse ist zu erkennen, dass eine Ätzwirkung des Sputterätzers auf die Proben erfolgt. Die Referenzprobe ohne Vorbehandlung zeigt in der Übergangzone von Vanadiumschicht zu Kupfersubstrat deutliche Anteile an Kohlenstoff und Sauerstoff, wie sie von üblichen nativen Oxidschichten des Kupfers und organischen Verunreinigungen der Oberfläche der Substratfolie herrühren. Die Probe die mit voller Plasmaintensität behandelt wurde zeigt dagegen nur noch vernachlässigbar kleine Anteile an Sauerstoff und Kohlenstoff in der Übergangzone, sodass von einer erfolgten Reinigung ausgegangen werden kann. Allerdings erwärmt sich die Probe stark während der Behandlung, was für den späteren Prozess und die abgeschiedenen Vanadiumoxidschichten nachteilig sein kann. Entsprechend wurde nochmal eine Probe mit reduzierter Plasmaintensität (ein Viertel der vollen Intensität) behandelt. Hier zeigt sich auch eine schwächere Reinigungswirkung im Vergleich zur vorigen Probe, allerdings bleibt auch die Erwärmung in einem deutlich geringeren Bereich. Es erfolgten weitere Versuche um die Intensität der Reinigungswirkung zu steigern, ohne dabei das Substrat zu schädigen.

6.2.4 Physikalisches Prinzip der Vorbehandlung und elektrische Beschaltung

Die Vorbehandlungseinrichtung sieht schematisch wie folgt aus.

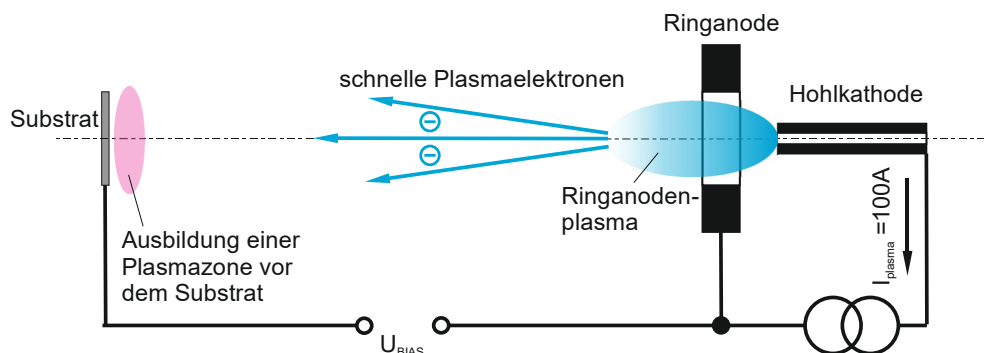


Abbildung 7 Schematische Darstellung der elektrischen Beschaltung und Plasmaerzeugung

Im Idealfall genügt es, ein Plasma zu generieren und das vorzubehandelnde Substrat mit einer negativen BIAS Spannung (U_{BIAS}) zu beaufschlagen, um negative Ionen mit ausreichender Energie auf das Substrat zu beschleunigen. Dort erfolgt durch Impulsübertrag ein Abtrag von Teilchen der Oberfläche, was z.B. Wasserbestandteile und auch Oxide sein können. Dieser Vorgang, üblicherweise als Sputtern bezeichnet, führt bei Nutzung eines Kupfersubstrates zu einer metallisch reinen Oberfläche, auf der kondensierende Schichtteilchen in nachfolgenden Prozessen deutlich bessere Haftungsbedingungen vorfinden.

Leider zeigte sich aber, dass diese einfache Methodik in dieser Konfiguration auf Grund der Anlagendimensionen nicht nutzbar war. Das in Abbildung 1 gezeigte Ringanodenplasma konnte am Substrat nur eine sehr niedrige Ladungsträgerdichte generieren, weshalb der dort extrahierte Ionenstrom nur sehr klein war und die Vorbehandlungszeiten in Folge dessen extrem lang. Abhilfe wurde durch den Einsatz einer im Bereich einiger 10 kHz pulsenden Bias-Spannungsquelle geschaffen, die wie folgt dargestellt genutzt wurde.

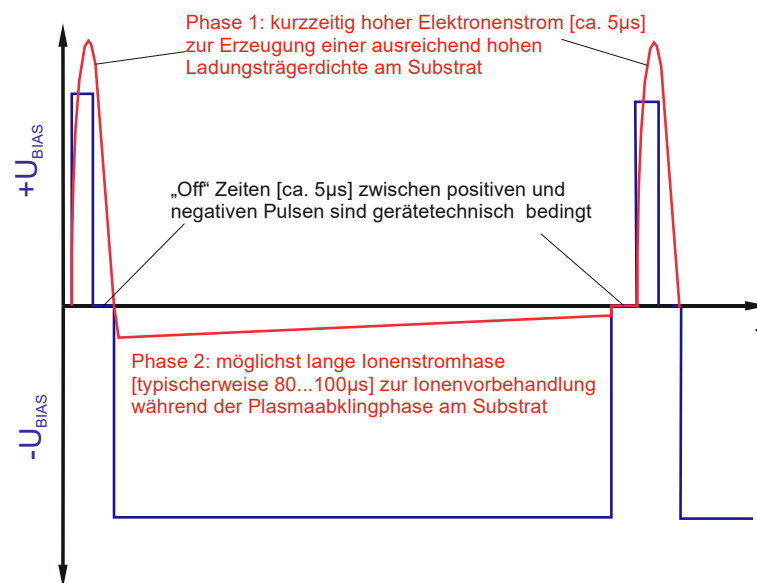


Abbildung 8 Einstellungen der BIAS-Spannung für einen stabilen und effizienten Vorbehandlungsprozess

Es erwies sich als erforderlich, zunächst einen kurzen positiven Spannungspuls von ca. 5 µs Dauer anzulegen, um mittels dadurch in Richtung Substrat beschleunigter Elektronen dort eine stabile Plasmazone zu schaffen.

Nach dem Umschalten in eine negative Spannung konnten dann Argonionen aus dieser Plasmazone heraus auf das Substrat beschleunigt werden, um den Sputterprozess zu initiieren. Dieser Vorgang war für eine Dauer von ca. 80...100 µs nutzbar, danach war das Plasma zu weit abgeklungen bzw. ausgedünnt und der Vorgang begann mit einem neuen Elektronenpuls.

Durch unterschiedlich Einstellung der Pulsdauer und der Gasmengen konnten Einstellungen mit sehr Ionenströmen am Substrat im Bereich von mehr als 300mA generiert werden. Diese wurden dann in Ihrer Wirkung verglichen mit Einstellungen bei denen ca. 100 mA Ionenstrom extrahiert wurde.

6.2.5 Einfluss der Vorbehandlung auf die Oberflächeneigenschaften des Substrates

Zunächst wurden 2 unterschiedliche Substrate einer Vorbehandlung mit 100 mA BIAS-Strom und 20 Minuten Dauer unterzogen.

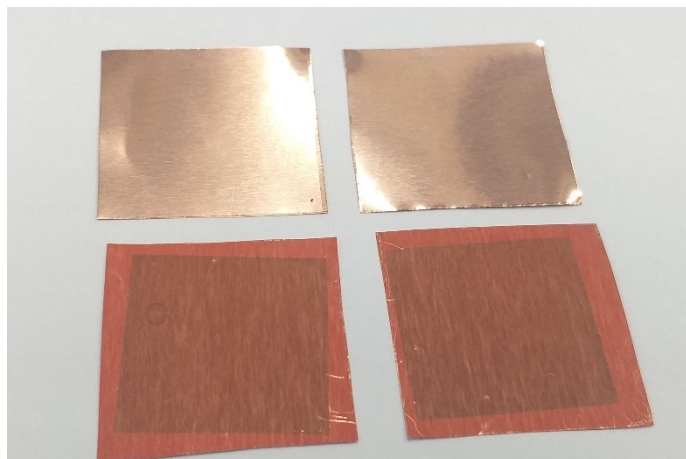


Abbildung 9 Zwei paar Kupferproben nach der Vorbehandlung

Oben: Glatte Kupferfolie mit 500 µm Dicke / Abtrag: 60 nm

Unten: 30 µm Folie mit dendritisch aufgerauter Oberfläche / Abtrag 30 nm

Die sehr hochglänzende Oberfläche der glatten Kupferfolie ist sehr gut zu erkennen. Verfärbungen durch Oberflächenkorrosion und den Walzprozess wurden entfernt.

Bei der dendritischen Oberfläche der Folie unten ist ein eindeutiger Abtrag in einem mittleren Bereich gut zu erkennen. Die Ränder waren in diesem Fall abgedeckt und wurden nicht behandelt.

Bei beiden Proben konnte ein Abtrag gravimetrisch eindeutig nachgewiesen werden.

Für eine weitere Bewertung der Vorbehandlung wurde ein Probensatz mit 3 Proben glatter 500 µm dicker Kupferfolie präpariert, bei denen jeweils der Ionenstrom variiert wurde. Verglichen wurden Einstellungen mit 0 mA; 100 mA und 300 mA Ionenstrom. Anschließend wurden die Proben mit einer mehrere 100 nm dicken Vanadiumschicht besputtert. Durch eine RF GDOES Analyse konnte der Vorbehandlungseffekt eindeutig gezeigt werden.

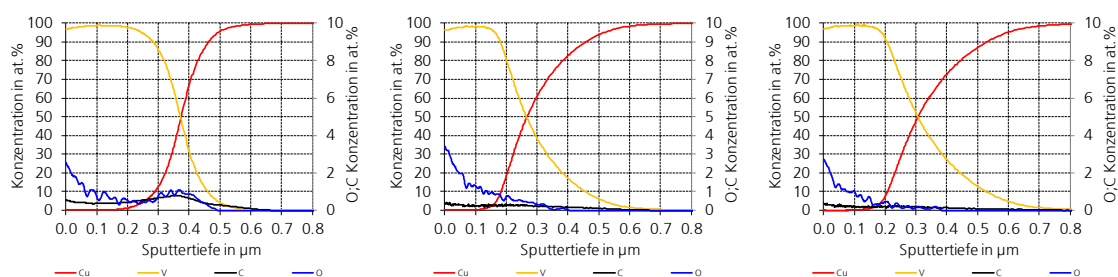


Abbildung 10 Mittels RF GDOES erstellte Tiefenprofile von Substraten welche ohne Vorbehandlung (links), mit 100mA Vorbehandlung (Mitte) und 300mA Vorbehandlung (rechts) mit Vanadium besputtert wurden

In jedem Diagramm ist etwa in der Mitte das Interface zwischen Kupfersubstrat und der Vanadiumschicht durch die Schnittpunkte des roten mit dem orangenen Graphen zu erkennen. Die Übergänge sind fließend, da der durch den Sputterabtrag entstehende Krater nicht vollflächig gleich tief ist. So wird in einigen Bereichen bereits Kupfer abgetragen, während in anderen Bereichen noch Vanadium gesputtert wird.

Im linken Diagramm, welches zur Probe ohne Vorbehandlung gehört, ist im Interfacebereich eindeutig zusätzlich je ein Maximum der blauen und schwarzen Graphen (Sauerstoff und Kohlenstoff) zu erkennen. Diese resultieren aus der noch vorhandenen Oberflächenkontamination des Kupfersubstrates. Der Kohlenstoff könnte ein Überbleibsel der Reinigung des Substrates mit Lösungsmitteln sein.

In beiden Diagrammen in der Mitte und rechts, welche das Ergebnis von Proben zeigt, die vor der Vanadiumbeschichtung vorbehandelt wurden, sind die Anteile des Sauerstoffs und Kohlenstoffs im Interfacebereich drastisch reduziert oder gar ganz eliminiert. Der Anteil des Sauerstoffs scheint sogar durch Nutzung eines höheren Ionenstroms noch geringer zu werden.

6.2.6 Beschichtungen unter Nutzung der Vorbehandlung

Weiterführend erfolgten Beschichtungen bei denen jeweils 5 Kupfersubstrate (hier 500 µm dicke Kupferfolie mit glatter Oberfläche) in einem Run wie folgt beschichtet worden sind:

- Evakuieren der Anlage bis in einem Startdruck $< 5 \cdot 10^{-5}$ mbar
- 20 min Vorbehandlung aller Substrate mit 100 mA Ionenstrom wie oben beschrieben
- Abscheidung einer ca. 400 nm dicken, metallischen Vanadium-Interfaceschicht oder auch Matchingschicht zur Aufnahme mechanischer Spannungen und der Verringerung einer potenziellen Interdiffusion von Kupfer in die nachfolgende Beschichtung
- Abscheidung einer ca. 1.500 nm dicken Vanadium-Wolfram-Oxidschicht als spätere Kathodenbeschichtung

Es erfolgten Variationen des Sauerstoff-Arbeitspunktes bei der Abscheidung der Vanadium-Wolfram-Oxidschicht, um deren Oxidationsgrad zu beeinflussen.

Beispielhaft werden hier eine REM-Aufnahme des Querschnittes und das mittels RF-GDOES bestimmte Tiefenprofil der Elemente des Schichtstapels gezeigt.

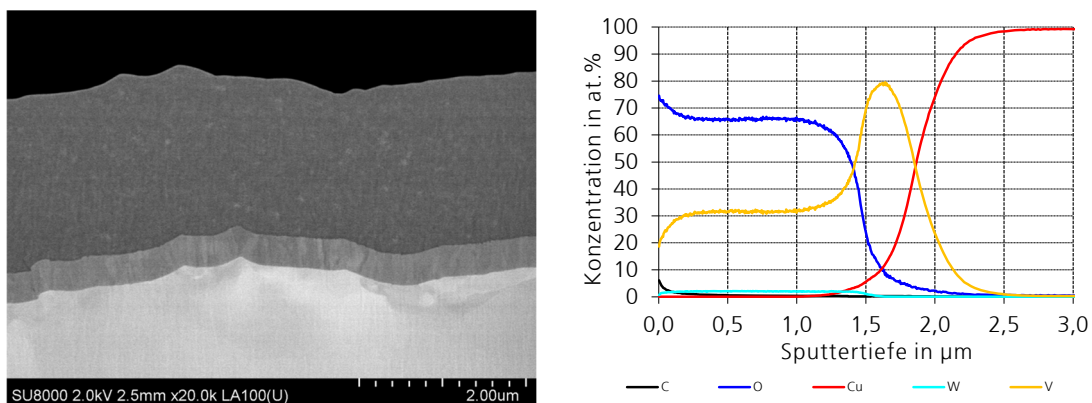


Abbildung 11 links: REM-Aufnahme (Cross section mittels Ionenschnitt präpariert)
rechts: mittels RF-GDOES gemessene Tiefenverteilung der Elemente

In der REM Aufnahme ist eine sehr kompakte Beschichtung ohne Fehlstellen, ohne sichtbare Ausbildung von Interfacebereichen und ohne Interdiffusionen zu sehen.

Das RF GDOES Profil zeigt eine ausgesprochen homogene Verteilung aller Elemente. Kohlenstoff kann in der Schicht nahezu nicht nachgewiesen werden. Der Sauerstoff ist sehr gleichmäßig verteilt und besitzt im Vanadium-Kupfer-Interfacebereich eine ähnliche Konzentration wie sie auch vorher bei den Vorbehandlungstests ermittelt wurde.

Fraunhofer FEP hat der TU Bergakademie Freiberg verschiedene Probensätze für batteriespezifische Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Bei den Tests wurden keinerlei Schichtablösungen beobachtet. Es ist also davon auszugehen, dass die Anwendung und Anpassung der Vorbehandlungsmethode zum gewünschten Ergebnis führt.

Jedoch haben die Untersuchungen der TU Bergakademie Freiberg keine der gewünschten batterierelevanten Eigenschaften zeigen können. Es besteht der Verdacht, dass die mit viel Aufwand erreichte niedrige Substrattemperatur während der Abscheidung die Ausbildung der gewünschten Kristallphase unterdrückt. Darüber hinaus konnten die Kollegen der TU Bergakademie Freiberg an einer anderweitig beschafften Probe, bei welcher das VWOx mit Puls Laser Deposition bei mehr als 600°C abgeschieden worden ist, eine Ionenleitfähigkeit nachweisen. In weiteren Kampagnen wurden danach Beschichtungen bei einer erhöhten Temperatur durchgeführt.

6.2.7 Versuche zur Rolle-zu-Rolle Abscheidung

Bisher erfolgten die Beschichtungsversuche zur Abscheidung von Vanadium-Wolfram-Oxid (VWOx) auf einzelnen Kupfersubstraten. Für weitere Versuche, und um auch eine wirtschaftliche Verwertbarkeit der Prozesse zu ermöglichen, konzentrierten sich die weiteren Arbeiten darauf, die Beschichtungen aus dem Stadium der Laborbeschichtung kleiner Proben in eine Rolle-zu-Rolle (R2R) Beschichtung zu überführen, wie sie für eine spätere kosteneffektive Produktion unerlässlich ist.

Folgende Bedingungen sollten durch eine R2R Anlage mindestens erfüllbar sein:

- R2R Handling von Kupferfolien mit einer Breite von mindestens 300 mm, einem Dickenbereich von 10...100 µm und einer Rollenlänge von mindestens bis zu 100 m
- Möglichkeiten des Wickelns der Cu-Folie unter erhöhter Temperatur und im Idealfall zum Einsatz einer aktiven Bandheizung
- Bauraum zum Einsatz einer inline Vorbehandlungsquelle zur Vorbehandlung der Cu-Folie vor dem Einlaufen in die Beschichtungszone
- Einsatz einer Sputterquelle zur Abscheidung von vorerst Vanadium-Wolfram-Oxid und später auch alternativer Kathodenschichtsysteme

Das FEP betreibt verschiedene R2R Anlagen, welche die meisten dieser Bedingungen erfüllen können. Aber die Möglichkeit einer aktiven Bandheizung ist nur in der R2R Versuchsanlage FOSA labX330 vorhanden.

Die Anlage FOSA labX330 wird dem FEP durch die VON ARDENNE GmbH für Entwicklungsarbeiten zur Beschichtung von flexiblen Glas zur Verfügung gestellt. Auf Grund des optimierten Handlings von etwas weniger flexiblen Materialien bei höheren Temperaturen erschien dieser Anlagentyp gut geeignet, im Gegensatz zu üblichen Folienbeschichtungsanlagen, welche eher für den Betrieb sehr dünner und hochflexibler Kunststofffolien optimiert sind. Ein weiterer Pluspunkt war der bereits vorhandene Prozess zum Sputtern von mit Wolfram dotierten Vanadiumoxid. Dadurch reduzierten sich Kosten für Material und Prozessbetriebnahme.

Nachfolgen werden die Anlage und der Aufbau für die Beschichtung erläutert.

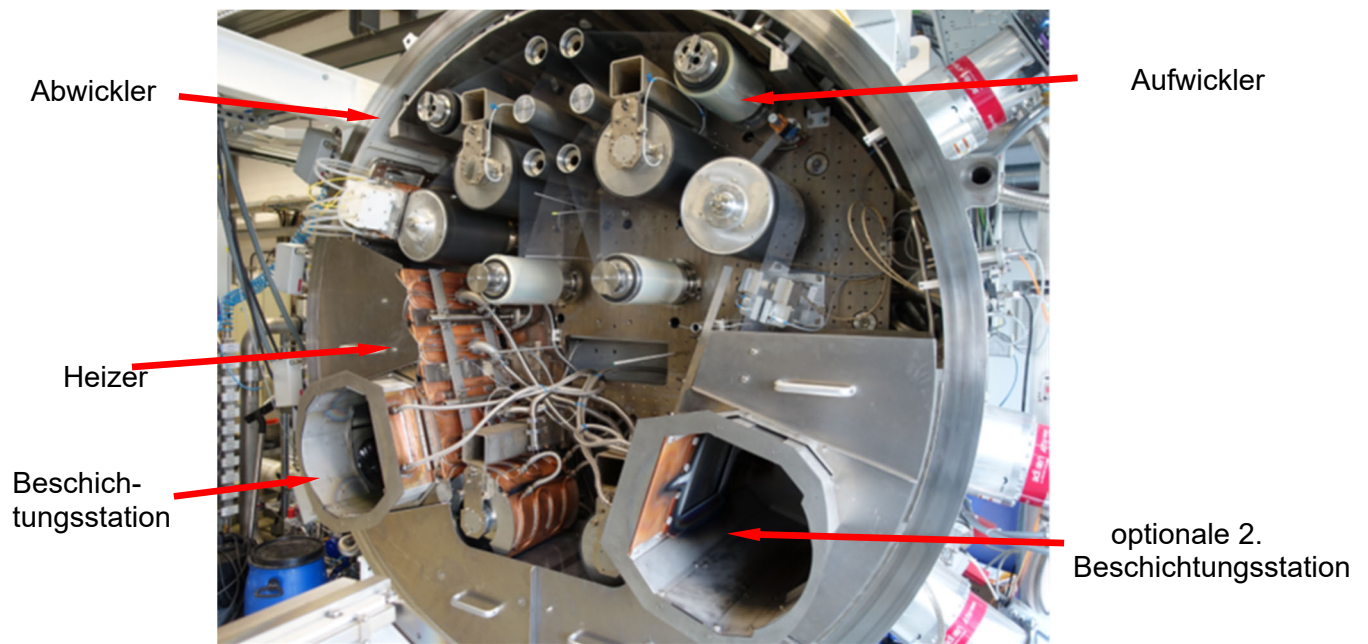


Abbildung 12 Einblick in die geöffnete Anlage

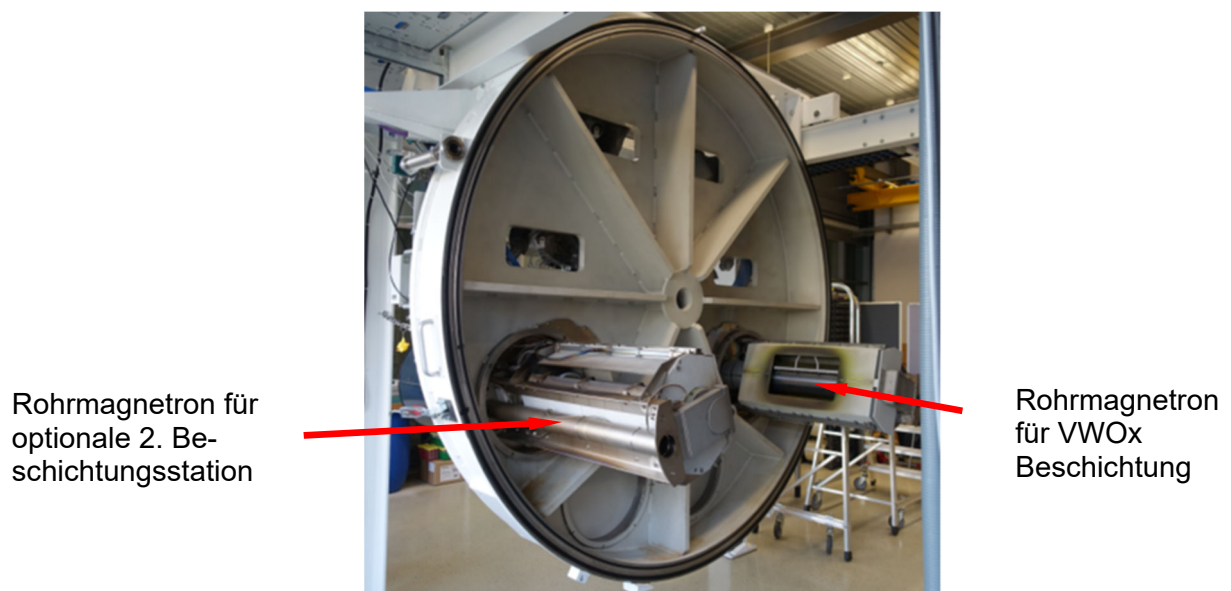


Abbildung 13 Blick auf den geöffneten Deckelflansch mit Rohrmagnetrons

Folgende Darstellungen sollen den Versuchsaufbau und –ablauf erläutern.

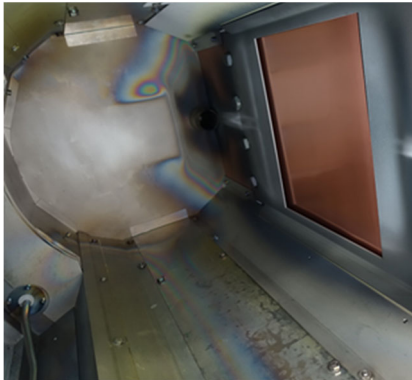


Abbildung 14 Einblick auf das Beschichtungsfenster in der Beschichtungskammer (linkes Bild) und auf eine laufende Folie im Vakuum (rechtes Bild)

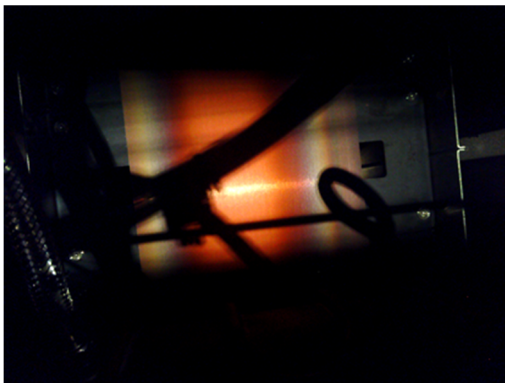


Abbildung 15 Einblick auf die Rückseite der laufenden Folie während der Beschichtung (linkes Bild) und Rolle mit einer ca. 2 m langen Probe mit VWOx Beschichtung

Als Substrat diente eine 300 mm breite 30µm dicke Kupferfolie, welche sich in diesem Prozess ohne nennenswerte Probleme beschichten ließ.

Aus Kosten- und Zeitgründen wurde auf ein vorhandenes Vanadiumtarget mit einem Wolframanteil von 1,5 at-% Wolfram zurückgegriffen. Der Wolframanteil wurde zwar als wahrscheinlich zu gering eingeschätzt, aber das Target war für eine Untersuchung der Machbarkeit absolut ausreichend. Der Sputterprozess konnte problemlos in Betrieb genommen werden. Jedoch erwies sich die erzielbare Abscheiderate als so gering, dass mit einer Geschwindigkeit von nur 0,1 m/min trotzdem zehn Mal durch die Beschichtungszone gefahren werden musste, um eine relevante Schichtdicke $> 1 \mu\text{m}$ zu erzielen.

Auch wenn der Prozess unproblematisch erschien, ist die Beschichtungsrate so niedrig, dass hinterfragt werden muss, ob es sich dabei um eine ökonomisch sinnvolle Anwendung handelt.

Allein für diese ca. 2 m lange Probe wurde inklusive Vorbereitung und Vorsputtern einer ca. 300 nm dicken, metallischen Vanadiumprimerschicht eine ganze Woche benötigt.

Auch von diesen Versuchen wurden Proben beim Projektpartner TUBAF elektrochemisch untersucht.

6.2.8 Versuche zur Einlagerung von Al⁺-Ionen in VWOx-Schichten

Leider konnte bei keiner der Proben beim Projektpartner TUBAF eine Auslösung von Al⁺-Ionen aus einer aufgesputterten Al-Schicht und auch keine Einlagerung von Al in VWOx Schichten nachgewiesen werden.

Es ist nicht eindeutig geklärt, ob die Ursachen in einer mangelhaften Auslösung von Al⁺-Ionen aus der Al-Schicht und/oder einer mangelhaften Ionenleitfähigkeit der gesputterten VWOx Schichten zu suchen sind.

FEP führte nun erste Untersuchungen durch, ob die Penetration von Al⁺-Ionen in eine Kathodenschicht hinein ggf. dadurch gesteigert oder initialisiert werden kann, dass beim Abscheiden der Al-Anodenschicht mittels Sputtern, eine BIAS Spannung zur Anwendung kommt, um die ohnehin vorhandenen Al⁺-Ionen zusätzlich auf das Substrat zu beschleunigen.

Dem liegt der Gedanke zu Grunde, dass sich ohne BIAS immer eine elektrisch neutrale Oberfläche einstellt. Bei einer BIAS Spannung dagegen baut sich ein elektrisches Feld zwischen der Oberfläche der aufwachsenden Schicht und dem Substrat auf. Die Frage ist nun, können dadurch Al⁺-Ionen bei einer vorliegenden Ionenleitfähigkeit der Kathodenschicht in diese hineinpenetrieren.

Die entsprechenden elektrischen Verhältnisse sind nachfolgend schematisch dargestellt.

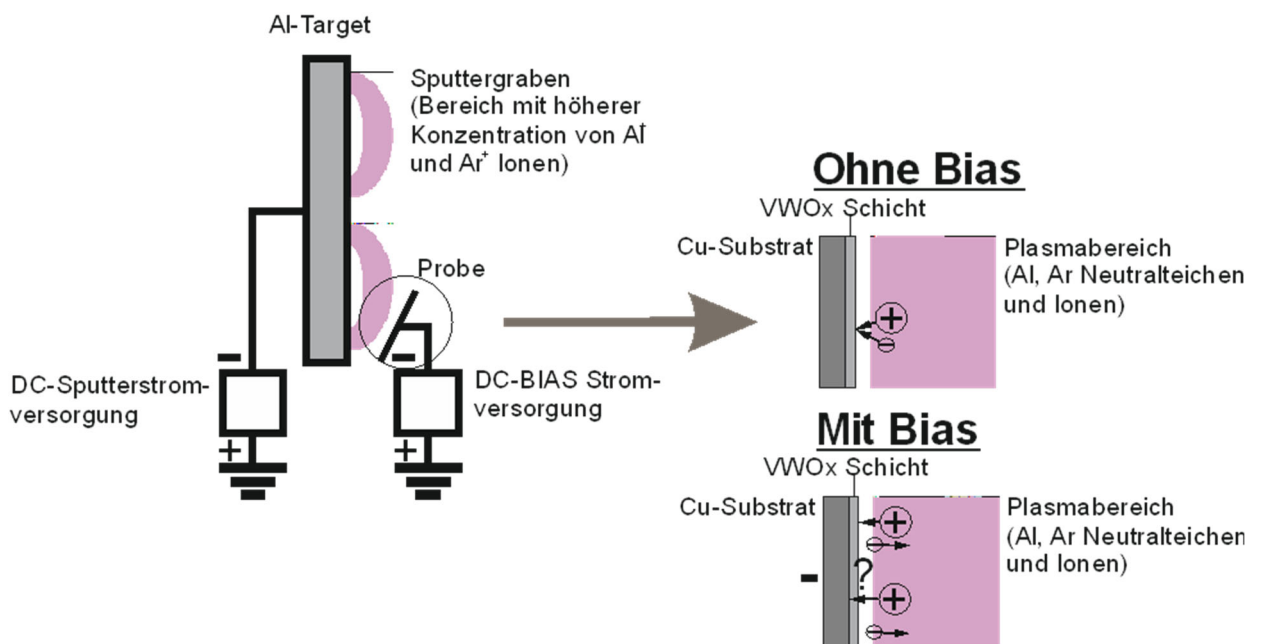


Abbildung 16 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus und der Vorgänge an der Plasmagrenzschicht mit und ohne BIAS-Spannung.

Gegenständlich stellte sich das wie folgt dar.



Abbildung 17 Substrathalter mit VWOx beschichtetem Muster vor einem Al-Sputtertarget

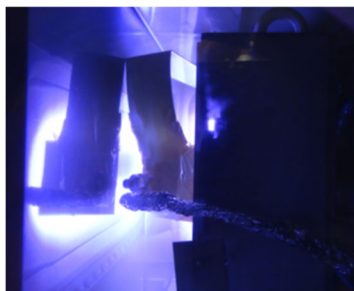


Abbildung 18 Einblick in den Sputterprozess durch ein Vakuumeinblickfenster

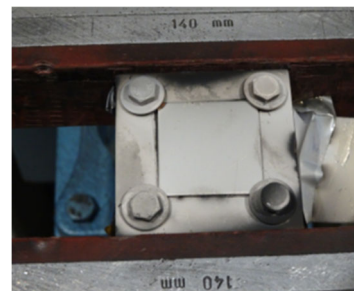


Abbildung 19 Mit Al beschichtete Probe

Angestrebt wurde eine mindestens 1 μm dicke Al-Schicht, welche durch eine Sputterzeit von mind. 10 min. erzielt werden sollte. In Vorversuchen zeigte sich, dass bei ca. 35 V BIAS Spannung ein Maximum des Ionenstromes, also eine Art Sättigung auftrat. Im Detail bedeutet das, dass alle in die Plasmagrenzschicht vor dem Substrat mit thermischer Energie hineindriftenden Ionen vollständig abgesaugt werden. In diesem Zustand betrug die Ionenstromdichte ca. 50 mA/cm^2 . Bei diesem Wert ist aber zu beachten, dass er sich aus einer Mischung aus Al^+ - und auch Ar^+ -Ionen zusammensetzt. Argon wird im Sputterprozess als Arbeitgas verwendet.

Leider offenbarte die Auswertung noch erhebliche Mängel sowohl im Versuchsaufbau als auch in der Versuchsdurchführung.

Das z.T. für die Isolation der Anschlüsse verwendete Kaptonband (Polyimid-Klebeband) wurde vermutlich z.T. zu heiß und begann Bestandteile zu verdampfen. Bei einigen Proben wurden in der Folge Kohlenstoff bei der Schichtanalyse gefunden.

Darüber hinaus erwies sich die Al-Schicht mit z.T. 3..4 μm als deutlich dicker, als ursprünglich angenommen. Ursache war sicher, dass die Zunahme der Beschichtungsrate durch die nähere Substratposition der Probe deutlich unterschätzt wurde. Auch das war vermutlich ein Grund für die stärkere Erwärmung der Probe.

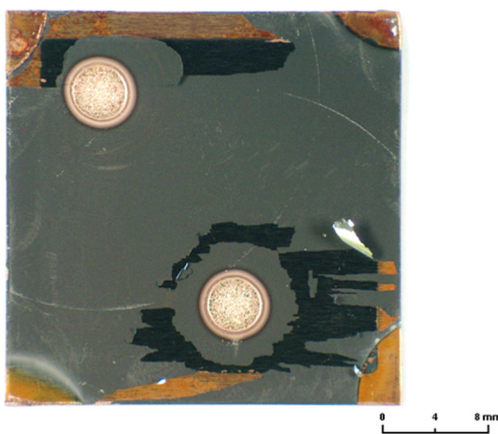


Abbildung 20 Mit Al beschichtete Probe mit deutlich sichtbaren Verunreinigungen (Schicht grau anstatt metallisch blank) und auch Delaminierungserscheinungen

Offensichtlich war auch die Haftung der Al-Schicht auf dem VWOx noch mangelhaft.

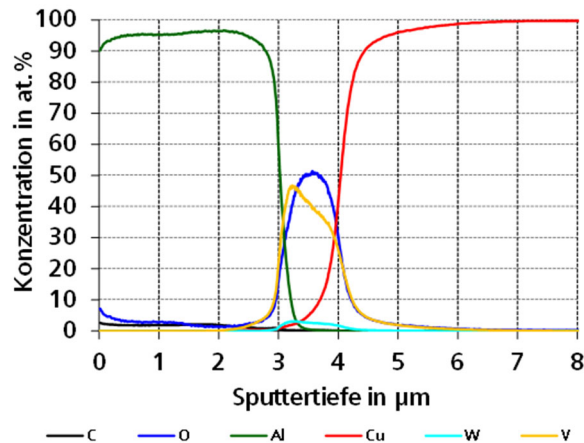


Abbildung 21 Darstellung des Element-Tiefenprofils ermittelt mittels einer GDOES Untersuchung
 Ergebnis: Kohlenstoffanteil in der Al-Schicht ca. 2 at- %;
 Kein nennenswertes Penetrieren von Al in die VWOx Schicht hinein

Die angestrebte Penetration von Al in die VWOx Schicht hinein konnte leider nicht nachgewiesen werden. Jedoch kann das Ergebnis auch durch die beschriebenen Unzulänglichkeiten des Versuchsaufbaus beeinträchtigt worden sein

6.2.9 Änderung der Aufgabenstellung

Nachdem die Untersuchungen des Partners TUBAF an allen von FEP gelieferten Proben keine der gewünschten batterierelevanten Eigenschaften zeigen konnten und auch keine Leitfähigkeit und Aufnahme von Al³⁺-Ionen in dieses Materialsystem nachgewiesen werden konnte, ergaben sich erhebliche Zweifel, ob die Auslösung von Al³⁺-Ionen aus einer Al-Feststoffanode in einen oxydischen Feststoffelektrolyten auf Basis von Vanadium und weiter in eine Kathode hinein überhaupt erfolgen kann.

Parallel dazu untersuchte der Partner TUBAF andere erfolgversprechende Möglichkeiten, das Problem auf Basis eines anderen Stoffsystems zu lösen.

Letztlich wurde das Zellkonzept auf AlCl₄-Ionen als bewegliche Spezies und einen gelartigen Elektrolyten umgestellt, mit dem eine Leitfähigkeit für AlCl₄-Ionen erzielt werden konnte.

Aus diesem geänderten Ansatz ergaben sich ebenfalls Anpassungen in der Aufgabenstellung für das FEP. Nach Recherchen der TUBAF erschien eine Wolframoxidschicht WO₃ ein geeignetes Material zu sein, um AlCl₄ Ionen einzulagern.

Diese WO₃ Kathodenschicht sollte auf einer Grafitfolie abgeschieden werden, welche auch als Stromableiter fungiert.

Es bestand somit die Aufgabe für das FEP

- die kommerzielle Verfügbarkeit von Grafitfolie in Rollenform zu prüfen,
- derartiges Material zu beschaffen und
- einen Prozess zu entwickeln, mit dessen Hilfe WO₃ darauf abgeschieden werden kann.

6.2.10 Abscheidung von WO_x Schichten als Kathode

Für die Herstellung einer Kathode wurde ebenfalls geprüft, ob sich bei der Wolframoxid-Abscheidung (DMS) die Struktur, das Wachstum oder die

Zusammensetzung der Schicht durch eine Plasmaunterstützung positiv beeinflussen lassen. Für Vorversuche wurde zunächst PET als Substrat verwendet.

Es zeigte sich, dass die Abscheidungsrate durch das Zuschalten der Hohlkathode leicht verringert wurde.

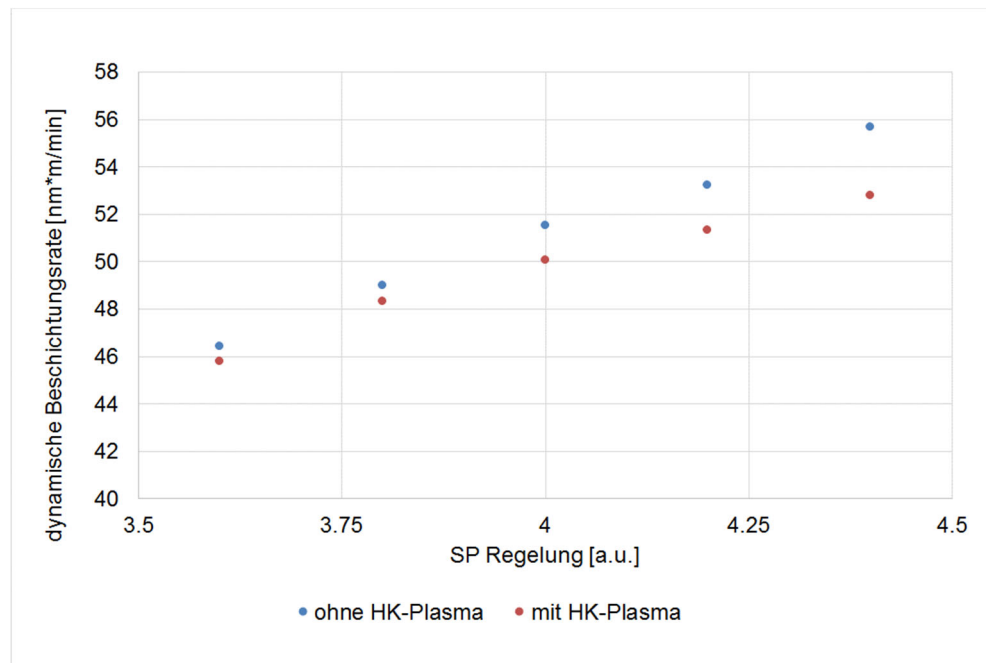


Abbildung 22: Dynamische Sputterrate in Abhängigkeit des SP-Arbeitspunktes und des Entladungsstroms

In Abbildung 22 ist die dynamische Sputterrate für verschieden Arbeitspunkte ohne bzw. mit Hohlkathodenplasma dargestellt. Die Rate sank mit dem Zünden des Plasmas und konnte auch durch eine Erhöhung des Hohlkathodenstroms nicht wieder erhöht werden. Um einen möglichen Effekt auf die Schichtzusammensetzung zu prüfen wurde diese mittels EDS-Verfahren bestimmt.

Tabelle 1: Mittels EDS bestimmte Schichtzusammensetzung

SP-Regelung	O2-Fluss [sccm]	Hohlkathodenstrom [A]	O/W-Verhältnis
4.4	120.7	0	2.97
	116.8	160	2.98
4.0	124.8	0	2.95
	118.1	160	2.89
3.6	134.7	0	2.94
	125.6	160	2.92

An den Ergebnissen ist erkennbar, dass die Schichtzusammensetzung sehr nah am angestrebten Verhältnis von WO_3 liegt. Auch bei den Proben, die mit einem Hohlkathodenstrom von 160A abgeschieden wurden, war die Schichtzusammensetzung trotz des niedrigeren Sauerstoffflusses während des Sputterprozesses zufriedenstellend. Ob sich die Schichten mit Plasmaunterstützung im Hinblick auf ihre elektrochemischen

Eigenschaften von denen ohne Plasmaunterstützung unterscheiden, muss wieder von der TUBAF geprüft werden.

Für diese Untersuchungen wurde ein kompletter Kathodenaufbau bestehend aus einem Stromableiter (Wolfram auf Polyimid), auf dem die Kathode (Wolframoxid) abgeschieden wurde, hergestellt. Der beidseitige Aufbau ist in Abbildung 23 dargestellt.

WO ₃ -Kathode 1 µm	WO ₃ -Kathode mit HK-Plasma 1 µm
Stromableiter W mit HK-Plasma 390 nm	
Primerschicht ZTO 50 nm	
PI-Substrat - ausgeheizt bei 60°C	
Primerschicht ZTO 50 nm	
Stromableiter W mit HK-Plasma 390 nm	
WO ₃ -Kathode 1 µm	WO ₃ -Kathode mit HK-Plasma 1 µm

Abbildung 23: Schematische Darstellung des kompletten doppelseitigen Schichtaufbaus

Um das Verhalten des DMS Prozesses mit Plasmaunterstützung besser zu verstehen und um mehr Daten zu sammeln sind am FEP weitere Untersuchungen notwendig. Vor allem Untersuchungen im Hinblick auf die Anbindung des Plasmastroms an den Sputterprozess sollten helfen die Interaktion zwischen Hohlkathoden- und Sputterplasma besser nachzuvollziehen, da das während der ProBaSol Versuchsreihen beobachtete Verhalten nicht den Erwartungen entsprach.

6.3 AP 1.4 Stromableiter

6.3.1 Stromableiter auf Basis von Grafitfolie

Nachdem die Aufgabenstellung des FEP zugunsten der Abscheidung von WO₃-Kathodenschichten geändert wurde, die auf Grafitfolien abgeschieden werden sollten, bestanden folgende Aufgaben:

- die kommerzielle Verfügbarkeit von Grafitfolie in Rollenform zu prüfen,
- derartiges Material zu beschaffen und
- einen Prozess zu entwickeln, mit dessen Hilfe WO₃ darauf abgeschieden werden kann.

Beschafft wurde nach Prüfung der Marktsituation eine 200mm breite und 200µm dicke Grafitfolie, aufgewickelt auf einem Pappkern, welche für die Versuche geeignet erschien.

Dem Vorschlag des Projektpartners TUBAF folgend wurde zunächst eine WO_x Kathodenschicht direkt auf der Grafitfolie abgeschieden.

Das war relativ unkritisch möglich, nachdem die Grafitfolie, welche leider auf den technisch üblich verwendeten Wickelhülsen nicht verfügbar war mehr oder weniger manuell umgewickelt wurde.

Es konnten ca. 1.000 nm dicke WO_x Schichten auf Grafitfolie abgeschieden werden.

Das auf C-Folie erzielte O/W Verhältnis betrug leider nur 2,6, obwohl die gleichen Beschichtungsparameter genutzt worden sind. Die Ursachen sind nicht klar und bedürfen bei Bedarf weiterer Untersuchungen.

Die nachfolgende Darstellung zeigt eine REM Aufnahme eines Querschnitts einer mit WO_x beschichteten Grafitfolie.

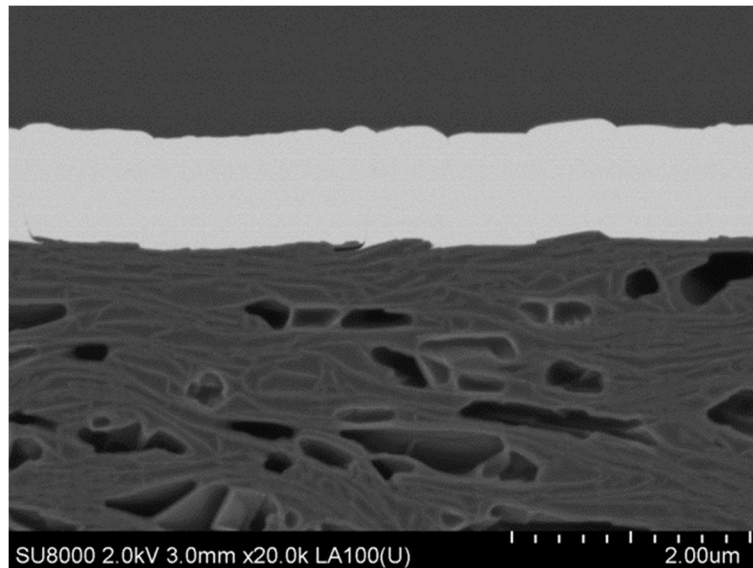


Abbildung 24 REM Aufnahme (cross section) einer mit WO_x (heller Bereich oben) beschichteten C-Folie (schwammartiger Bereich unten)

Es zeigt sich, dass die Haftung der WO_x Schicht auf dem Substrat gering ist. Die Schicht kann mit einem Tesa-Klebefilm bereits mit einer sehr geringen Abzugskraft entfernt werden. Jedoch gilt das auch für die Oberfläche der Grafitfolie. Man kann also nicht von einem Haftungsversagen reden, vielmehr ist die innere Stabilität der Grafitfolie scheinbar viel zu gering.

Darüber hinaus berichtete die TUBAF, dass sich die Grafitfolie offensichtlich während elektrochemischer Untersuchungen massiv mit dem Elektrolyten vollgesaugt hat. Das führt zu einem signifikanten Verlust an Elektrolytmenge und zum anderen, die Folie stark aufquoll. Die Folge waren auch Schichtablösungen.

Darüberhinaus zeigten Untersuchungen, dass keine elektrochemische Aktivität in einem wässrigen Elektrolyten nachzuweisen war und in einem alternativ verwendeten Polymerelektrolyten nur sehr geringe Reaktionen beobachtet werden konnten. Die Entladekapazität der Testzelle betrug weniger als 4 μ Ah. Aufgrund dieser geringen Ionenleitfähigkeit wurde das Thema Stromableiter auf Grafitfolie gestoppt und nicht mehr weiterbearbeitet.

6.3.2 Stromableiter

Aus Gründen der Geheimhaltung nicht im öffentlichen Bericht enthalten

7 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

FEP:

Im Folgenden sind für die wesentlichen Posten die beantragten Werte den tatsächlich angefallenen Werten gegenübergestellt.

Kosten-position	Soll lt. Antrag	Ist (Projektende)	Erläuterungen /Bemerkungen
Gesamt	292.135	294.217	
Personal	250.110	293.217	Auf Grund der zwischenzeitlichen Änderungen der Zielstellung fielen signifikant höhere Kosten für die Versuchsvorbereitungen, Versuchsauswertung und insbesondere für Analytik an
Reise	1.000	37	
Material	41.025	1.174	Es konnte in einem unerwartet hohen Maße auf bereits vorhandene Materialien zurückgegriffen werden
Sonst. Vorhabenkosten			

8 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

In der ersten Hälfte des Projektzeitraums führte das FEP entsprechend der Zielvorgaben des Projektpartners TUBAF umfangreiche Versuchsreihen zum Abscheiden von Aluminium-Vanadium-Oxid und reinen Vanadiumoxidschichten durch. Aufgrund dessen, dass die beabsichtigten Funktionen als Kathodenschicht bzw. als Feststoffelektrolyt sich nicht nachweisen ließen, erfolgten Optimierungsversuche durch zusätzliche Heizregime und Ionenbehandlungen. Etwa zur Hälfte der Projektdauer deutete sich an, dass der Ansatz einer Al⁺-Ionenzelle insbesondere als Feststoffbatterie mit den angedachten Materialein nicht darstellbar ist. Die Entwicklung der Schichten und Beschichtungsprozesse war aber notwendig, um dem Projektpartner TUBAF die entsprechenden Materialien für die Evaluierung bereitzustellen und somit in die Lage zu versetzen zu diesem Ergebnis zu kommen.

Der Projektpartner TUBAF passte dann auf Basis dieser Ergebnisse die Zielrichtung an. Das neue Zellkonzept basierte nun auf der Nutzung von AlCl₄-Ionen in einer gelartigen Umgebung. Dadurch ergaben sich andere Anforderung insbesondere an chemisch stabile Stromableiter, da Materialien wie z.B. Aluminium in der neuen, korrosiven Chemie keine ausreichenden Standzeiten erzielten.

Das FEP konnte dafür seine Rolle-zu-Rolle Kompetenz insbesondere für Magnetronsputterprozesse einbringen. ... Diese vom ursprünglichen Projektziel abweichenden Arbeiten leisteten so einen wesentlichen Beitrag, dass die TUBAF letztendlich funktionierende Zellen darstellen und testen konnte und somit einen positiven Projektabschluss erreichte.

9 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das FEP konnte durch dieses Projekt seine Kenntnisse im Bereich Magnetronsputtern von Metallen und Metalloxiden für Batterieanwendungen sowie der Plasmavorbehandlung von Metallfolien erweitern und ist dadurch in der Lage diese Technologien zur Unterstützung von Entwicklungsprojekten für neuartige Lithium- und vor allem auch Postlithium-Zellen zu nutzen. Damit wurde das FEP auch in die Lage versetzt im kleinen Maßstab derartige Mustermaterial für zukünftige Kunden und Projekte zur Verfügung zu stellen.

Erste Industriekontakte diesbezüglich sind bereits entstanden und es werden Entwicklungsprojekte diskutiert, in welchen die Bereitstellung und Anpassung derartiger, chemisch stabiler Stromableiter eine wichtige Rolle spielen.

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

“A Low-Cost Al-Graphite Battery with Urea and Acetamide Based Electrolytes”; F. Jach et al.; ChemElectroChem, 2023, doi.org/10.1002/celec.202100183

11 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

keine

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Untersuchungen zu Technologien zur vakuumtechnischen Abscheidung von elektrischen Funktionsschichten für Aluminiumbatterien	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Straach, Steffen Luber, Claus Zeis, Bastian	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.12.2023
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. Postfach 20 07 33, 80007 München Fraunhofer -Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP Winterbergstraße 28, 01277 Dresden	9. Ber. Nr. Durchführende Institution PT2024-06-12-CL_Abschlussbericht
	10. Förderkennzeichen 03EI3014B
	11. Seitenzahl 39
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. Literaturangaben
	14. Tabellen
	15. Abbildungen
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Die Bundesregierung hat sich zum Ziel der Treibhausgasneutralität bis 2045 bekannt. Das deutsche Klimaschutzgesetz sieht vor, bis zum Jahr 2030 den Ausstoß von Treibhausgasen um 65 Prozent und bis 2040 um 88 Prozent gegenüber dem Niveau von 1990 zu reduzieren. Dies setzt einen beschleunigten Ausbau der erneuerbaren Energien und eine signifikante Reduzierung des Primärenergieverbrauchs voraus. Dafür stellen Energiespeicher mit z.T. unterschiedlichen Spezifikationen eine Grundvoraussetzung dar. Im Mittelpunkt dieses Verbundprojekts stand die Implementierung einer neuartigen Technologie zur Fertigung elektrochemischer Energiespeicher auf Aluminiumbasis als Alternative zu Lithium basierten Batteriesystemen. Das FEP befasste sich innerhalb dieses Projekts zunächst mit der Abscheidung von verschiedenen Varianten von Vanadiumoxid mittels Magnetronputtern. Diese Schichten sollten als aktive Materialien (Elektrolyt und Kathode) in Al ³⁺ -Ionen basierten Batteriezellen eingesetzt werden. Leider konnten trotz weitreichender Versuche keine elektrochemisch geeigneten Materialien erzeugt werden, sodass ein Wechsel der Zielstellung erfolgte. Von da an befasste sich das FEP mit der Herstellung von Stromableitern für o.g. Batteriezellen. Die Abscheidung erfolgte mittels Sputterns auf Grafitfolien.	
19. Schlagwörter Aluminium, Batterie, Stromkollektor, Physical Vapor Deposition, Dünnschichttechnologie, Polymer	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN Planned	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report
3. title Investigations on technologies for vacuum deposition of electrical functional layers for aluminum batteries	
4. author(s) (family name, first name(s)) Straach, Steffen Luber, Claus Zeis, Bastian	5. end of project 31.12.2023
	6. publication date planned
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. Postfach 20 07 33, 80007 München Fraunhofer -Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP Winterbergstraße 28, 01277 Dresden	9. originator's report no. PT2024-06-12-CL_Abschlussbericht
	10. reference no. 03EI3014B
	11. no. of pages 39
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. no. of references
	14. no. of tables
	15. no. of figures
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract The German government has committed to the goal of greenhouse gas neutrality by 2045. The German Climate Protection Act provides for a 65% reduction in greenhouse gas emissions by 2030 and an 88% reduction by 2040 compared to 1990 levels. This requires an accelerated expansion of renewable energies and a significant reduction in primary energy consumption. Energy storage systems, some of which have different specifications, are a basic prerequisite for this. The focus of this joint project was the implementation of a new technology for the production of aluminum-based electrochemical energy storage systems as an alternative to lithium-based battery systems. Within this project, the FEP initially dealt with the deposition of different variants of vanadium oxide using magnetron sputtering. These layers were to be used as active materials (electrolyte and cathode) in Al ³⁺ ion-based battery cells. Unfortunately, despite extensive trials, no electrochemically suitable materials could be produced, so the objective was changed. From then on, the FEP focused on the production of current collectors for the above-mentioned battery cells. Deposition was carried out by sputtering graphite foils.	
19. keywords Aluminium, Battery, Current Collector, Physical Vapor Deposition	
20. publisher	21. price