Schlussbericht im BMBF-Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“

Teil I - Kurzbericht

Vorhabenbezeichnung: ÖkoTroP – Ökologisch schonende Trockenbeschichtung von Batterie-Elektroden mit optimierter Elektrodenstruktur *Teilvorhaben - Technische Universität Braunschweig*	
Zuwendungsempfänger: Technische Universität Braunschweig - Battery LabFactory Braunschweig / Institut für Partikeltechnik (iPAT)	**Förderkennzeichen** 03XP0241B
Projektleitung Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade **Projektkoordination** HAW Landshut, Prof. Dr. Karl-Heinz Pettinger	**Berichtszeitraum** 01.02.2020 – 31.01.2024 **Bewilligungszeitraum** 01.02.2020 – 31.01.2023 (verlängert bis 31.01.2024)

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Braunschweig

Ort	Datum	Unterschrift Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0241B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

I. Kurzbericht

1. Aufgabenstellung

Aufbauend auf wegweisenden Erkenntnissen und Vorarbeiten aus der ersten Phase des Kompetenzclusters ProZell (Projekte „LoCoTroP – Low–cost Trockenbeschichtung von Batterieelektroden für energieeffiziente und umweltgerechte Produktionsprozesse“ und „HiLo – Umweltfreundliche Hoch-Energie-NCM 622-Kathoden mit optimierter Speicherkapazität/High Load-Kathoden“) sollte durch den innovativen Ansatz der Trockenbeschichtung von Kathoden und Anoden der Einsatz gesundheits- und umweltschädlicher Lösungsmittel vermieden werden und dieser als konkurrenzfähige Alternative etabliert werden. Ausgehend vom Projektfokus auf Entwicklung und Vergleich neuartiger Beschichtungstechniken war das Hauptziel die Entwicklung trockenbeschichteter Hochenergie-Elektroden (mind. 4 $mAh \cdot cm^{-2}$) mit Nachweis von mind. 1 Ah Kapazität für mehrlagige Vollzellen, einhergehend mit der Reduktion der erforderlichen Investitionskosten um 30 % und des Energiebedarfs bei der Elektrodenbeschichtung um 50 %. Die TU Braunschweig (TU BS, Institut für Partikeltechnik) hat dabei die Aufgaben der Pulverprozessierung und –strukturierung, der Elektrodenherstellung mittels Siebauftrag und mittels Direktkalandrierung bearbeitet.

2. Voraussetzungen

Die durchgeführten Arbeiten stützten sich auf essentielle Vorarbeiten der Projektpartner aus den Projekten LoCoTroP, HiLo und OptiBatt. Dabei wurden Erkenntnisse und Erfahrungen zur Pulvermischung und Herstellung PVDF-basierter Graphit-Elektroden (LoCoTroP), zur Herstellung von NCM 622-Kathoden (HiLo) sowie zum Einsatz und zur Optimierung kapazitiver Sensorik zur Charakterisierung von Elektrodendicke und Elektrodenoberfläche (OptiBatt) genutzt.

Der Fokus des Instituts für Partikeltechnik (iPAT) liegt i. A. auf der Erforschung der Herstellung, Formulierung und Verarbeitung von Partikeln zu innovativen Produkten. Im Bereich der Lithium-Ionen-Batterieforschung sind tiefgreifende Kompetenzen durch langjähige Expertise in der Trockenmischung/ -strukturierung von Batteriepulvern sowie der Beschichtung von Elektroden vorhanden [1–5], an welchen das iPAT weiterhin als Teil des Forschungsverbunds „Braunschweig LabFactories for Batteries and more“ (BLB^+; früher: BLB) arbeitet. Hier steht eine anwendungsnahe Forschungsumgebung u. a. mit umfangreicher Ausstattung zur intensiven Pulverprozessierung zur Verfü-

gung. Für den trockenen Pulverauftrag zur lösungsmittelfreien Elektrodenbeschichtung war die Beschaffung entsprechender Anlagen zur Bearbeitung der projektspezifischen Aufgabenstellung notwendig.

Das Projekt ÖkoTroP wurde durch mehrere akademische Partner mit breiter Expertise im Bereich der Batterieforschung bearbeitet (Tab. 1).

Tabelle 1: *Konsortium des Projektes ÖkoTroP.*

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

3. Planung und Ablauf

Im Projekt wurden insbesondere vier neuartige Beschichtungsansätze von Pulvermischungen zur lösemittelfreien Elektrodenbeschichtung entwickelt und verglichen – der Bürstenauftrag (FhG ISIT), der elektrostatische Auftrag (FhG IPA), der Siebauftrag und die Direktkalandrierung (beides TU BS). Dazu wurden im Projekt durch die jeweiligen Partner neue Demonstrator-Anlagen zur Pulverbeschichtung entwickelt und aufgebaut. Das Intensivmischen und Strukturieren der Pulver zur Elektrodenherstellung wurde, ausgehend von den Erkenntnissen der Vorprojekte, in Arbeitspaket AP 1 vom Teilprojekt des Partners TU BS zentral vorgenommen und identische Chargen vorgemischter Elektrodenpulver an die Projektpartner verteilt. In Unterarbeitspaket UAP 2.1.2 sowie UAP 2.1.4 wurden die neuen Beschichtungsverfahren des Siebauftrags bzw. des Direktkalandrierens sowohl für Kathode und Anode etabliert, um diese in UAP 2.2.2 sowie 2.2.4 auf einen kontinuierlichen Betrieb zu übertragen und in UAP 2.3 die Machbarkeit einer doppelseitigen Beschichtung zu prüfen. Die Charakterisierung der Elektroden zur Beurteilung der Trockenbeschichtungsverfahren wurde in UAP 2.4 durchgeführt. Unter Einbeziehung aller Arbeitspakete wurden Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für Misch- und Beschichtungsverfahren betrachtet. Der Partner TU BS war ebenfalls Teil des AP 7 zur ökologischen und ökonomischen Bewertung der neuen Trockenbeschichtungsverfahren.

Infolge der Maßnahmen zur Eindämmung der Corona-Pandemie war der Zugang zu den Versuchslaboratorien insbesondere in 2020 und 2021 deutlich eingeschränkt, sodass sich deutliche Verzögerungen der Projektarbeiten insbesondere bzgl. der Weiterentwicklung der Beschichtungsanlagen ergaben. Zudem musste durch deutliche Sicherheitsbedenken hinsichtlich der starken Staubentwicklung bei den Beschichtungsverfahren im Jahreswechsel 2022/23 ein Austausch des kathodenseitigen Aktivmaterials NMC 622 zu Lithiumeisenphosphat (LFP) erfolgen, um die weitere Projektbearbeitung sicher zu ermöglichen. Die Fälligkeit der Abbruchmeilensteine M2 sowie M4 wurde in Absprache mit dem Projektträger um 12 Monate verschoben, sowie die Gesamtdauer des Projektes von 36 auf 48 Monate erweitert. Die verschobenen Abbruchmeilensteine M2 und M4 konnten planmäßig zum 31.01.2022 bzw. 31.01.2023 erfüllt werden.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Im Vorfeld des Projektes ÖkoTroP waren mehrere Ansätze der lösemittelfreien Elektrodenbeschichtung in Grundzügen bekannt. Insbesondere bezüglich des Mischens und Strukturierens des Elektrodenpulvers wurden erste Erkenntnisse bereits im Vorgängerprojekt LoCoTroP generiert, wobei in mehrstufigen Mischprozessen die Einzelkomponenten unter angepassten Mischintensitäten entsprechend einer guten Eignung zur Trockenbeschichtung vorbereitet wurden [5].

Kalanderbasierte Beschichtungsverfahren wurden bereits von Maxwell, Fraunhofer IWS und vom DLR beschrieben [6–8]. Die hier bestehenden Ansätze fokussieren sich auf die Herstellung freistehender Elektrodenfilme unter Verwendung einer Vielzahl von Kalanderwalzen mit anschließender Applikation, z. T. auf separaten Anlagen, auf den Stromkollektor, während in diesem Projekt ein Ein-Schritt-Verfahren mit direkter Filmbildung auf der Stromkollektorfolie angestrebt wird. Bezüglich eines Siebauftrags wurden von Toyota [9] erste Ansätze beschrieben, wobei die hier angewendete Vorverdichtung des Elektrodenpulvers zu einem Granulat in ÖkoTroP nicht zur Anwendung kommt. Weitere Methoden zum freien Pulverübertrag mittels gasstromgetriebenem Pulversprühverfahren oder elektrostatisch gestütztem Pulverauftrag wurden bereits im Vorfeld beschrieben [6,7,9], mitunter durch den teilnehmenden Konsortialpartner FhG IPA [7]. Erste Testaufbauten wurden vom Konsortialpartner FhG IPA im Vorprojekt LoCoTroP entwickelt und validiert. Der Ansatz des Projektes ÖkoTroP verfolgt hierbei

insbesondere das Ziel, die maximal applizierbare Flächenbeladung zu erhöhen. Ansätze zum Bürstenauftrag wurden im Vorfeld ausschließlich durch den Konsortialpartner FhG ISIT untersucht. Erste Testaufbauten wurden vom Konsortialpartner FhG IPA im Vorprojekt LoCoTroP entwickelt und validiert. Im Projekt ÖkoTroP liegt der Fokus auf Automatisierung und Durchsatzerhöhung.

Zur weiteren Stabilisierung des Ansatzes der lösemittelfreien Elektrodenherstellung werden im Projekt zudem die Schwachstellen Haftung Elektrode-Stromkollektor sowie Benetzbarkeit mit Elektrolyt adressiert. Hierfür werden Corona-plasma-basierte Verfahren eingesetzt. Der Ansatz der plasma-chemischen Abscheidung dünner Schichten ist z.B. aus der Displayherstellung bekannt [10]. Die Anwendung zur Herstellung von Primerschichten für LIB-Elektroden wurde im Vorfeld nur in Grundzügen untersucht und beschrieben, unter anderem durch FhG IFAM und den Konsortialpartner HAW Landshut basierend auf Vorarbeiten im Vorprojekt SurfaLIB [11,12]. Der Ansatz der plasmabasierten Ätzung ist insbesondere bei der Herstellung von LIB-Aktivmaterialien bekannt [13–16] Die Anwendung des Plasma-Ätzens zur Erhöhung der Oberflächenbenetzbarkeit, wurde im Vorfeld vordergründig für Separatoren [17–19], für die Elektrodenbeschichtung jedoch nur grundlegend untersucht [20–22]. Der ÖkoTroP-Ansatz, d. h. der Wechsel von Plasma Jet- auf Corona Plasma Verfahren zur direkten Ätzung der beschichteten Elektrode mit deutlich erhöhter Eindringtiefe, wurde im Vorfeld nicht beschrieben. Als zusätzliches Instrument zur Automatisierung der Trockenbeschichtungsansätze wird im Projekt zudem die kapazitive Sensorik zur Charakterisierung von Elektrodendicke und –oberfläche eingesetzt. Erste Beschreibung einer ähnlichen Anwendung erfolgte im Vorfeld zum Projektstart unter anderem durch den Konsortialpartner HAW Landshut [23].

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

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

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

Tabelle 2: *Weitere Kooperationspartner des Projektkonsortiums ÖkoTroP.*

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

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

Tabelle 3: *Kooperation der TU BS im Projekt ÖkoTroP mit weiteren Projekten in den BMBF Kompetenzclusters ProZell und InZePro.*

Projekt	Cluster	Themenfeld
Entwicklung einer Methodik zur Auslegung und Skalierung kontinuierlicher Dispergierprozesse in der Lithium-Ionen-Batterieproduktion mittels simulativer und experimenteller Untersuchungen (MultiEx)	ProZell	Methodenentwicklung zur Bestimmung pulverrheologischer Eigenschaften intensiv gemischer Komposite
Kontinuierliche, lösungsmittelfreie Elektrodenherstellung mit intelligenter Qualitätssicherung und Prozessüberwachung gekoppelt mit KI (KontElPro)	InZePro	Informationsaustausch über trockenbeschichtete Elektroden und Herausforderungen bei deren Herstellung

6. Literaturverzeichnis

1. Haselrieder, W.; Ivanov, S.; Christen, D.K.; Bockholt, H.; Kwade, A. Impact of the Calendering Process on the Interfacial Structure and the Related Electrochemical Performance of Secondary Lithium-Ion Batteries. *ECS Trans.* **2013**, *50*, 59–70, doi:10.1149/05026.0059ecst.

2. Meyer, C.; Bockholt, H.; Haselrieder, W.; Kwade, A. Characterization of the calendering process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Processing Technology* **2017**, *249*, 172–178, doi:10.1016/j.jmatprotec.2017.05.031.

3. Bockholt, H.; Haselrieder, W.; Kwade, A. Intensive Dry and Wet Mixing Influencing the Structural and Electrochemical Properties of Secondary Lithium-Ion Battery Cathodes. *ECS Trans.* **2013**, *50*, 25–35, doi:10.1149/05026.0025ecst.

4. Bockholt, H.; Haselrieder, W.; Kwade, A. Intensive powder mixing for dry dispersing of carbon black and its relevance for lithium-ion battery cathodes. *Powder Technology* **2016**, *297*, 266–274, doi:10.1016/j.powtec.2016.04.011.

5. Schälicke, G.; Landwehr, I.; Dinter, A.; Pettinger, K.-H.; Haselrieder, W.; Kwade, A. Solvent-Free Manufacturing of Electrodes for Lithium-Ion Batteries via Electrostatic Coating. *Energy Technol.* **2020**, *8*, 1900309, doi:10.1002/ente.201900309.

6. Kaz, T.; Wagner, N. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode oder Memb-ran-Elektrodenverbundeinheit, und Gasdiffusionselektrode, February 26, 2002.

7. Bruckner, J.; Tschocke, S.; Althues, H.; Kaskel, S.; Thieme, S. Cathode for lithium-containing batteries and solvent-free method for the production thereof.

8. Mitchell, P.; Xi, X.; Zhong, L.; Zou, B. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode.

9. Tanihara, K.; Sakashita, Y.; Hasama, N.; Hosono, Y. Apparatus for manufacturing electrode for lithium ion secondary battery, December 19, 2014.

10. Illiberi, A.; Grob, F.; Kniknie, B.; Frijters, C.; van Deelen, J.; Poodt, P.; Beckers, E.H.A.; Bolt, P.J. High-throughput Processes for Industrially Scalable Deposition of Zinc Oxide at Atmospheric Pressure. *Energy Procedia* **2014**, *44*, 37–43, doi:10.1016/j.egypro.2013.12.007.

11. Pettinger, K.–H.; Frankenberger, M. Verbundvorhaben SurfaLIB: Verbesserte Lithium-Ionen-Batterien durch Modifikation der Elektrodenoberflächen; Teilprojekt: Prozessieren und elektrochemische Performance von strukturierten Dickschichtelektroden auf modifizierten Stromableiterfolien : Schlussbericht. Available online: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1757032118/Verbundvorhaben-SurfaLIB-Verbesserte-Lithium-Ionen?cHash=e92db9c3337e1f786685e54dc4e2340e (accessed on 5 January 2023).

12. Regula, C. Schlussbericht zum Vorhaben: Leitfähige AD-Plasma-Schichten des Verbundprojekts: SurfaLIB, Verbesserte Lithium-Ionen-Batterien durch Modifikation der Elektrodenoberflächen. Available online: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1743264089/Schlussbericht-zum-Vorhaben-Leitf%C3%A4hige-AD-Plasma?cHash=c59bcca8c409a582bd461afce49bc177 (accessed on 5 January 2023).

13. Wang, J.; Zhang, Q.; Li, X.; Wang, Z.; Guo, H.; Xu, D.; Zhang, K. Sputtering graphite coating to improve the elevated-temperature cycling ability of the LiMn2O4 electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16021–16029, doi:10.1039/C4CP01069H.

14. Lamontagne, P.; Soucy, G.; Veilleux, J.; Quesnel, F.; Hovington, P.; Zhu, W.; Zaghib, K. Synthesis of silicon nanowires from carbothermic reduction of silica fume in RF thermal plasma. *Phys. Status Solidi A* **2014**, *211*, 1610–1616, doi:10.1002/pssa.201431033.

15. Jiang, Q.; Zhang, H.; Wang, S. Plasma-enhanced low-temperature solid-state synthesis of spinel LiMn 2 O 4 with superior performance for lithium-ion batteries. *Green Chem.* **2016**, *18*, 662–666, doi:10.1039/C5GC01563D.

16. Doğan, İ.; van de Sanden, M.C.M. Gas-Phase Plasma Synthesis of Free-Standing Silicon Nanoparticles for Future Energy Applications. *Plasma Processes Polym.* **2016**, *13*, 19–53, doi:10.1002/ppap.201500197.

17. Wang, Z.; Zhu, H.; Yang, L.; Wang, X.; Liu, Z.; Chen, Q. Plasma Modified Polypropylene Membranes as the Lithium-Ion Battery Separators. *Plasma Sci. Technol.* **2016**, *18*, 424–429, doi:10.1088/1009-0630/18/4/16.

18. Nava-Avendaño, J.; Veilleux, J. Plasma processes in the preparation of lithium-ion battery electrodes and separators. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, *50*, 163001, doi:10.1088/1361-6463/aa6245.

19. Han, M.; Kim, D.-W.; Kim, Y.-C. Charged Polymer-Coated Separators by Atmospheric Plasma-Induced Grafting for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 26073–26081, doi:10.1021/acsami.6b08781.

20. Plasmatreat GmbH. Verbesserte Lithium-Ionen-Batterien durch Modifikation der Elektrodenoberflächen (SurfaLIB); Teilvorhaben: Plasma-Aktivierung, -Reinigung und -Beschichtung von Ableitfolie und Aktivmaterial : Schlussbericht. Available online: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1757465863/Verbesserte-Lithium-Ionen-Batterien-durch-Modifikation?cHash=6f10f1405ab06224bee1ae0ad634acad (accessed on 5 January 2023).

21. Chen, C.-L.; Chiu, K.-F.; Chen, Y.-R.; Chen, C.C.; Lin, H.C.; Chiang, H.Y. High rate performance of LiMn2O4 cathodes for lithium ion batteries synthesized by low temperature oxygen plasma assisted sol–gel process. *Thin Solid Films* **2013**, *544*, 182–185, doi:10.1016/j.tsf.2013.03.127.

22. Endo, E.; Yasuda, T.; Kita, A.; Yamaura, K.; Sekai, K. A LiCoO2 Cathode Modified by Plasma Chemical Vapor Deposition for Higher Voltage Performance. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1291.

23. Toigo, C.; Singh, M.; Gmeiner, B.; Biso, M.; Pettinger, K.-H. A Method to Measure the Swelling of Water-Soluble PVDF Binder System and Its Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 20514, doi:10.1149/1945-7111/ab68c2.

Schlussbericht im BMBF-Rahmenprogramm „Vom Material zur Innovation“

Teil II – Eingehende Darstellung

Vorhabenbezeichnung: ÖkoTroP – Ökologisch schonende Trockenbeschichtung von Batterie-Elektroden mit optimierter Elektrodenstruktur *Teilvorhaben - Technische Universität Braunschweig*	
Zuwendungsempfänger: Technische Universität Braunschweig - Battery LabFactory Braunschweig / Institut für Partikeltechnik (iPAT)	**Förderkennzeichen** 03XP0241B
Projektleitung Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade **Projektkoordination** HAW Landshut, Prof. Dr. Karl-Heinz Pettinger	**Berichtszeitraum** 01.02.2020 – 31.01.2024 **Bewilligungszeitraum** 01.02.2020 – 31.01.2023 (verlängert bis 31.01.2024)

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Braunschweig

Ort	Datum	Unterschrift Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03XP0241B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele ... 3

a. AP 1: Pulverprozessierung ... 3

i) UAP 1.1: Herstellung und Charakterisierung auf Pulverebene ... 4

ii) UAP 1.2: Bereitstellung von Pulvermischungen ... 12

b) AP 2: Beschichtungsverfahren ... 12

i) UAP 2.1: Vorarbeiten zur Übertragung auf R2R mit projektspezifischer Materialmischung (Anode/Kathode) ... 13

UAP 2.1.2: Siebauftrag ... 14

UAP 2.1.4: Direktkalandrierung – Walzenstuhlverfahren ... 17

ii) UAP 2.2: Übertragung auf R2R (Anode/Kathode) ... 22

UAP 2.2.2: Siebauftrag ... 22

UAP 2.2.4: Direktkalandrierung - Walzenstuhlverfahren ... 26

iii) UAP 2.3: Doppelseitige Beschichtung (Anode/Kathode) ... 26

iv) UAP 2.4: Charakterisierung der hergestellten Elektroden ... 27

v) AP 7: Ökologische und ökonomische Bewertung der Trockenbeschichtungsprozesse ... 31

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises ... 36

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit ... 37

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit ... 37

5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen ... 38

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF ... 39

References ... 40

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

Das Gesamtziel des Projekts ÖkoTroP war die (Weiter-) Entwicklung von Technologien zur Herstellung homogener trockenbeschichteter Elektroden mit optimierter Elektrodenstruktur sowie die ökologische und ökonomische Bewertung und der Vergleich dieser Technologien (Abb. 1).

Abbildung 1: *Projektziele, Methodik und Aufgabenverteilung*

Nachfolgend werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete auf Seiten des Projektpartners TU Braunschweig näher vorgestellt. Darin wurden die Pulverprozessierung, die Beschichtungsverfahren des Siebauftrags und der Direktkalandrierung sowie die ökonomische und ökologische Bewertung behandelt.

a. AP 1: Pulverprozessierung

Ziel des Arbeitspakets war die Entwicklung von Formulierungsstrategien auf Basis der Erkenntnisse vorangegangener ProZell-Projekte für Pulvermischungen zur lösungsmittelfreien Beschichtung von Kathoden und Anoden. Die eingehende Ergebnisdarstellung erfolgt in den Beschreibungen der Unterarbeitspakete. Als Formulierung wurde durch das gesamte Projektkonsortium eine Zusammensetzung der Kathoden- und Anodenpulver gewählt, welche vergleichbar mit der aus den Vorgängerprojekten und auf allen Anlagen grundsätzlich beschichtungsfähig ist. Die Herstellung der Komposite erfolgte aufgrund der bereits vorhandenen Erfahrungen ebenfalls in Anlehnung an die Vorgängerprojekte (Tab .1). Durch den Wechsel des Kathodenaktivmaterials

von NCM 622 auf LFP musste der Prozess angepasst werden, da die hohen Umfangsgeschwindigkeiten des Intensivmischers zu einer ausgeprägten Zerschlagung der porösen LFP-Partikel führten.

Tab. 1: *Formulierungsparameter in ÖkoTroP*

	Anode	Kathode
	Material	
Aktivmaterial (AM)	Artificial Graphite 93,75 Gew.-%	NCM622/ LFP400 93 Gew.-%
Binder (Bi)	PVDF – Hylar 301F 5,0 Gew.-%	4,0 Gew.-%
Leitadditiv (CB)	Super-C65 1,25 Gew.-%	3,0 Gew.-%
	Mischen	
Aggregat	Eirich Intensivmischer EL1/EL5	
Mischdauer	2-10 Minuten	
Werkzeug	Eirich Z-Wirbler @ 30 $m \cdot s^{-1}$ (NCM) / 25 $m \cdot s^{-1}$ (LFP) Umfangsgeschwindigkeit	

i) UAP 1.1: Herstellung und Charakterisierung auf Pulverebene

In diesem Unterarbeitspaket sollten Formulierungsstrategien umgesetzt und die resultierenden Pulvermischungen hinsichtlich ihrer pysiko-chemischen Eigenschaften charakterisiert werden, um Prozess-Struktur-Eigenschaft-Beziehungen aufzustellen.

Sowohl anoden- als auch kathodenseitig soll eine Mikrostrukturierung der Partikel erreicht werden, welche vorteilhaft für die mechanischen als auch die elektrischen Eigenschaften der späteren Elektroden ist. Zur Evaluierung des Einflusses unterschiedlicher Mischparameter wurden sowohl die eingetragene Energie beim Mischen durch Variation der Mischzeiten als auch die Einführung unterschiedlicher Mischschritte betrachtet.

In Ein-Schritt-Mischprozessen bis zu 10 Minuten Mischdauer konnte festgestellt werden, dass ein höherer Energieeintrag, also eine längere Mischdauer, sowohl beim Anoden- als auch beim Kathodenpulver sowohl zu einer hinreichenden Desagglomerierung der Leitruß-Aggregate als auch zu einer zunehmenden Belegung der Aktivmaterialoberfläche führt. Die Oberflächenbelegung fällt dabei für das Anodenmaterial

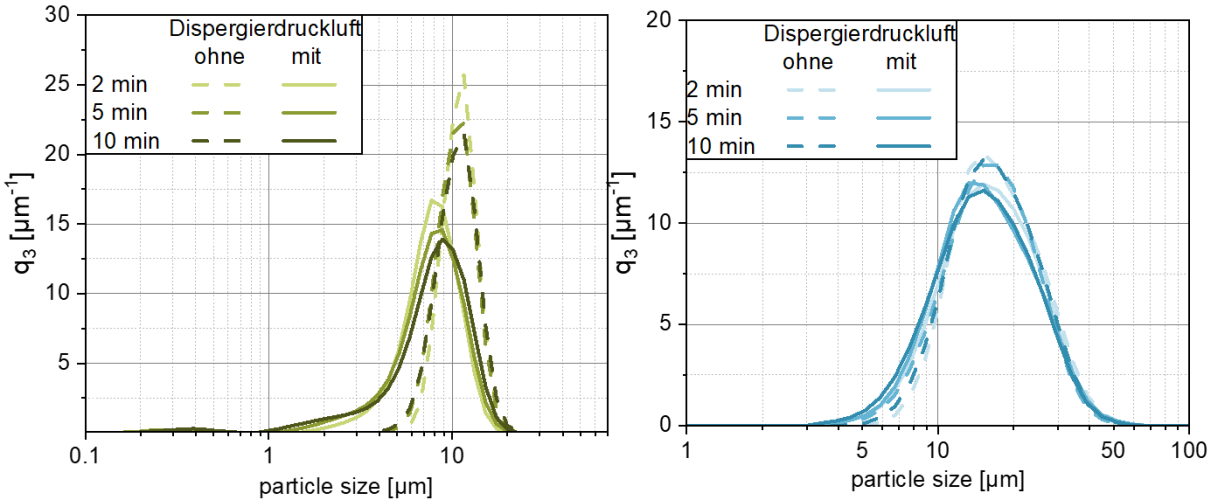


Abbildung 2: links: *Partikelgrößenverteilungen der Kathodenmischung zu unterschiedlichen Mischzeitpunkten und* ***rechts:*** *Partikelgrößenverteilungen der Anodenmischung zu unterschiedlichen Mischzeitpunkten. Beide Verteilungen sind jeweils mit und ohne Dispergierdruckluft aufgezeichnet worden.*

Graphit jedoch deutlich ausgeprägter aus als für das Kathodenmaterial NCM 622. Zusätzlich ist die Stabilität der Anodenkomposite höher, was sich gut anhand der Partikelgrößenverteilungen erkennen lässt, welche zum einen mit Dispergierdruckluft gemessen wurden, um eine mechanische Beanspruchung, z.B. in einer Dosiereinheit, zu simulieren und zum anderen ohne Dispergierdruckluft (Abb. 2).

Bei Anwendung von Dispergierdruckluft findet für die Kathodenmischung eine signifikante Verschiebung der Partikelgrößenverteilungen in Richtung kleinerer Partikel statt, was auf eine Desagglomeration der gebildeten Komposite hinweist. Für die Anodenmischung ist dieser Effekt nicht zu erkennen. Auch für die Kathodenmischung ist jedoch mit steigender Mischzeit eine leichte Stabilisierung der Komposite zu erkennen. Dies spiegelt sich ebenfalls bei optischer Betrachtung der Kompositpartikel mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wider (Abb. 3). Hier ist deutlich zu erkennen, dass sowohl Binder als auch Leitruß-Partikel fest auf der Oberfläche der Graphit-Partikel

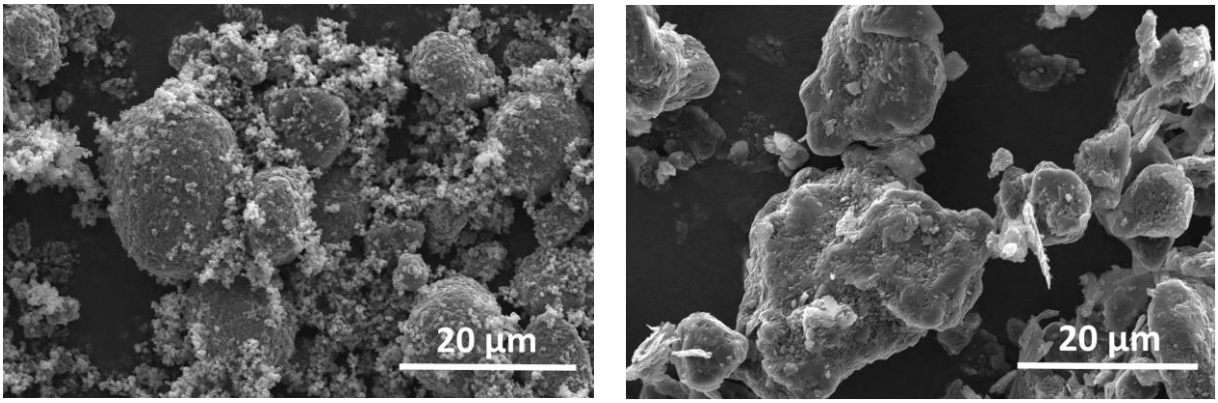


Abbildung 3: *REM-Aufnahmen von* ***links:*** *der Kathoden-Komposite und* ***rechts:*** *der Anodenkomposite; beides nach einer Mischzeit von 10 Minuten*

anhaften, während diese bei der Kathodenmischung die NCM-Partikel vorwiegend locker umhüllen und größtenteils in Binder-Ruß-Agglomeraten vorliegen. Dieses unterschiedliche Verhalten lässt auf eine unterschiedliche Affinität der Partikel zueinander schließen, wobei die Affinität der Binder- und Ruß-Partikel untereinander größer ist als zu den NCM-Partikeln, aber geringer als zu den Graphit-Partikeln. Hier spielt möglicherweise auch das Deformationsverhalten der Materialien eine Rolle. Während NCM-Partikel sehr hart und spröde sind, sind Graphit-Partikel weich und plastisch deformierbar, sodass Binder und Ruß unter mechanischer Beanspruchung fest in die Oberfläche integriert werden können.

Als Abschätzung zur Performance der Beschichtungen wurde die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Pulvermischungen ermittelt (Abb. 4). Hier konnte ein gegensätzliches Verhalten von Anoden- und Kathodenmaterial festgestellt werden. Neben der generell höheren Eigenleitfähigkeit des Anodenmaterials konnte hier mit zunehmender Mischdauer eine weitere Erhöhung durch Schaffung großflächiger Partikelkontakte er-

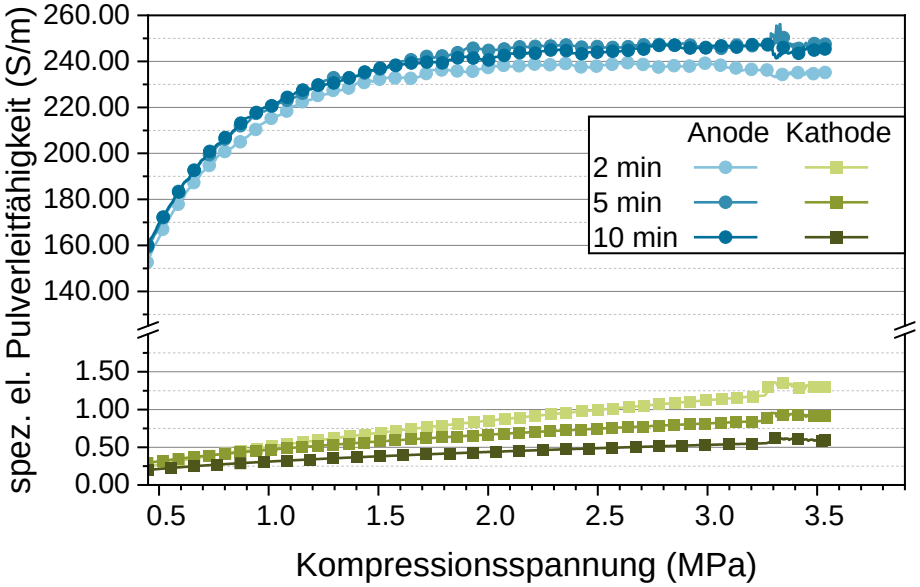


Abbildung 4: *Spezifische elektrische Pulverleitfähigkeit von Anoden- und Kathodenmischungen bei unterschiedlichen Mischdauern als Funktion der Kompressionsspannung bei der Messung*

zielt werden. Beim Kathodenmaterial hingegen kam es zu einer deutlichen Verringerung der Leitfähigkeit, welche vermutlich durch sukzessive Auftrennung großer Ruß-Binder-Agglomerate hervorgerufen wurde, welche in Mischungen mit kürzerer Mischzeit Leitpfade über die schlecht leitenden NCM-Partikel hinweg geschaffen und somit die Pulverleitfähigkeit erhöht haben.

Um die Mikrostruktur weiterhin positiv beeinflussen zu können, wurden neben den Ein-Schritt-Mischungen ebenfalls Zwei-Schritt-Verfahren untersucht. Hier war das Ziel,

eine primäre Beschichtung der wenig leitfähigen NCM-Partikel mit Leitruß zu erzeugen. Auf Basis dessen wurde zunächst ein Mischschritt durchgeführt, bei welchem nur Aktivmaterial und Leitruß zugegeben wurden. Dabei konnte mit zunehmender Mischdauer von 2 Minuten auf 90 Minuten die spez. elektrische Leitfähigkeit von etwa 1,2 S/cm auf etwa 4,1 S/cm nahezu vervierfacht werden (Abb. 4). Dies kann auf die deutlich bessere Beschichtung der NCM-Partikel mit Leitruß infolge der verbesserten Desagglomierung durch mechanischen Energieeintrag zurückgeführt werden. Ohne Vorhandensein der Binderpartikel bilden sich keine Binder-Ruß-Agglomerate und die Rußpartikel bilden eine Hülle um die NCM-Partikel, wie auf den REM-Aufnahmen in Abb. 5 erkennbar ist. Hier werden die Aktivmaterialoberflächen durch Belegung mit den kleinen Leitrußpartikeln deutlich geglättet. Bei Zugabe von Binder im konsekutiven Mischschritt kommt es jedoch wieder zu einer Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Mischzeit auf Werte von etwa 1,5 S/cm nach 30 Minuten.

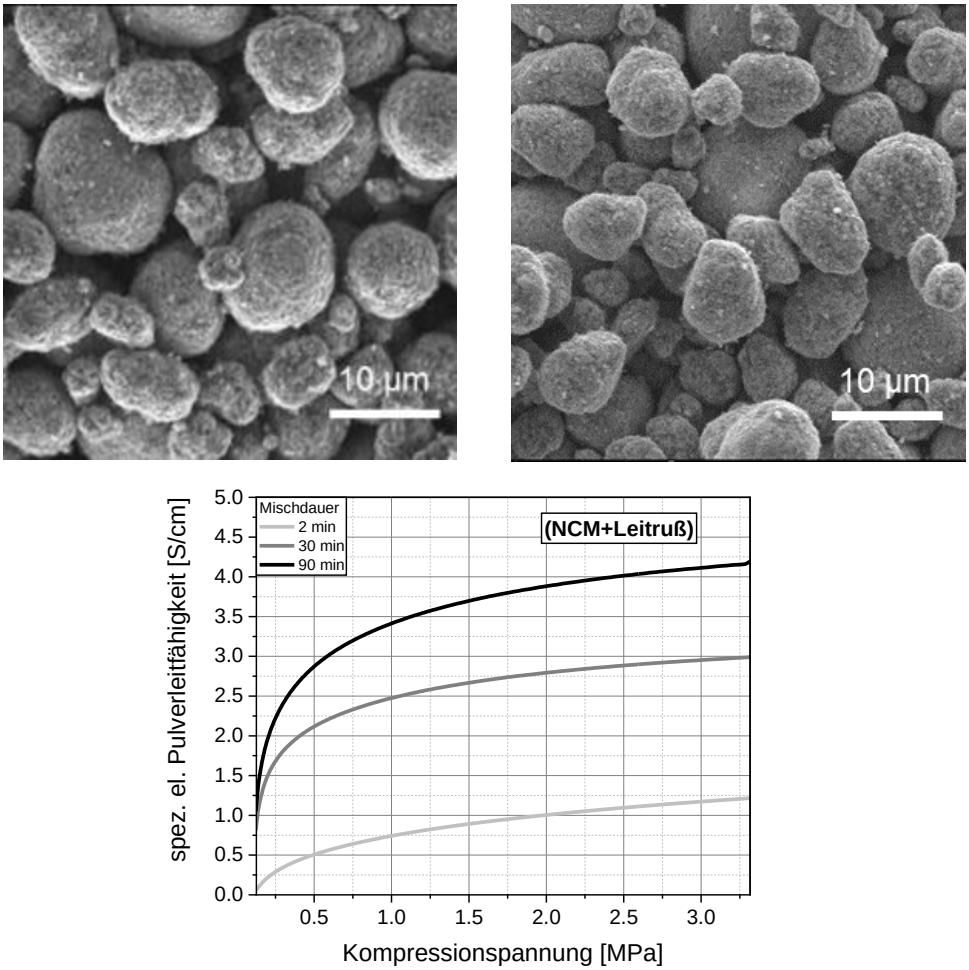


Abbildung 5: *REM-Aufnahmen unterschiedlicher lang gemischter Komposite aus NCM 622 und Leitruß ohne Binder.* ***links:*** *10 Minuten und* ***rechts:*** *30 Minuten Mischzeit sowie* ***unten:*** *spez. el. Pulverleitfähigkeit bei verschiedenen Mischzeiten und Kompressionsspannungen während der Messung*

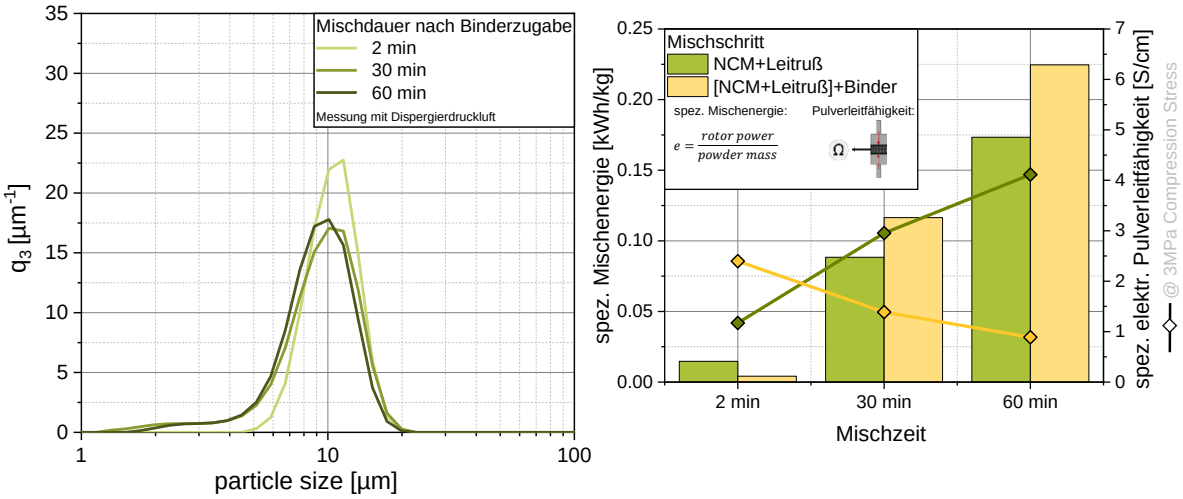


Abbildung 6: links: *Partikelgrößenverteilung des Kathodenkomposits im Zwei-Schritt-Mischverfahren nach Zugabe des Binders. DIe Messungen wurden unter Anwendungen von Dispergierdruckluft durchgeführt.* ***rechts:*** *Vergleich von spez. Leitfähigkeit und spez. Mischenergie in Abhängigkeit von Mischzeit und Mischschritt.*

Zum einen wird dies durch die Zugabe und Verteilung des isolierend wirkenden Binders, zum anderen aber auch durch die hohe Affinität des Rußes zum Binder hervorgerufen, wodurch Leitadditiv von der Aktivmaterialoberfläche wieder entfernt wird und Agglomerate mit den Binderpartikeln bildet. Dies lässt sich ebenfalls wieder in der Partikelgrößenverteilung für den zweiten Mischschritt nach Binderzugabe erkennen (Abb. 6). Hier kommt es zu einer Verschiebung der Partikelgrößenverteilung in Richtung kleinerer Partikel mit zusätzliche erhöhtem Anteil von Partikeln/Agglomeraten unter 10 µm, sodass sich hier vermuten lässt, dass infolge der Agglomeratbildung von Binder und Leitruß eben dieser von der Aktivmaterialoberfläche wieder abgebaut wird.

An dieser Stelle muss ein Trade-Off zwischen Partikelstrukturierung bzw. Leitfähigkeit und Beschichtbarkeit stattfinden, da für eine vorteilhafte Haftung der Elektrode der Binder ausreichend homogen verteilt sein muss. Zur energetischen Beurteilung wurde dabei ebenfalls der Energieintrag beim Mischen und die erhaltene Pulverleitfähigkeit betrachtet (Abb.6, rechts). Hier lässt sich erkennen, dass ein erhöhter Energieeintrag im ersten Mischschritt aus o.g. Gründen vorteilhaft für die Leitfähigkeit ist. Nach der Binderzugabe hingegen sollte energiesparender gemischt werden, um eine hohe Leitfähigkeit zu erhalten. Hier muss jedoch auch auf eine ausreichende Desagglomerierung und Dispergierung in Hinblick auf die spätere Beschichtbarkeit geachtet werden.

Als Variation der Mischschritte wurde zunächst das Aktivmaterial mit Binder gemischt mit Zugabe des Leitadditivs als konsekutivem Mischschritt. Zusätzlich wurden die Auswirkungen der Variation des Binderanteils als wichtiger Formulierungsparameter untersucht. Das Massenverhältnis der anderen Mischungskomponenten wurde dabei konstant gehalten.

Bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilungen ist auffällig, dass bei dieser Mischschrittvariation große Agglomerate auftreten, welche auch durch Anwendung von Dispergierdruckluft nicht vollständig desagglomeriert werden können (Abb. 7). Bei höherem Binderanteil ist dabei die Größe diese Agglomerate auch höher. Durch die geringe Affinität des Binders zur NCM-Oberfläche bilden sich womöglich nach kurzer Zeit bereits Binder-Ruß-Agglomerate und die primären Ruß-Agglomerate werden nicht mehr desagglomeriert. Interessanterweise ist die spez. elektrische Leitfähigkeit bei höheren Binderanteilen verbessert. Dies ist könnte mit ebendieser Agglomeratstruktur begründet werden. Da der Binder vermehrt in Binder-Ruß-Agglomeraten vorliegt, ist die Oberflächen-isolierende Wirkung vermindert und die Binder-Ruß-Agglomerate bilden Leitpfade, welche die ebenfalls eher schlecht leitenden NCM-Partikel umgehen. Zudem liegt eine leicht höhere Porosität bei höheren Kompressionsspannungen für die Mischungen mit höherem Binderanteil vor, infolgedessen ein großflächiger isolierender Oberflächenkontakt der Binderpartikel zu den anderen Partikeln vermindert ist.

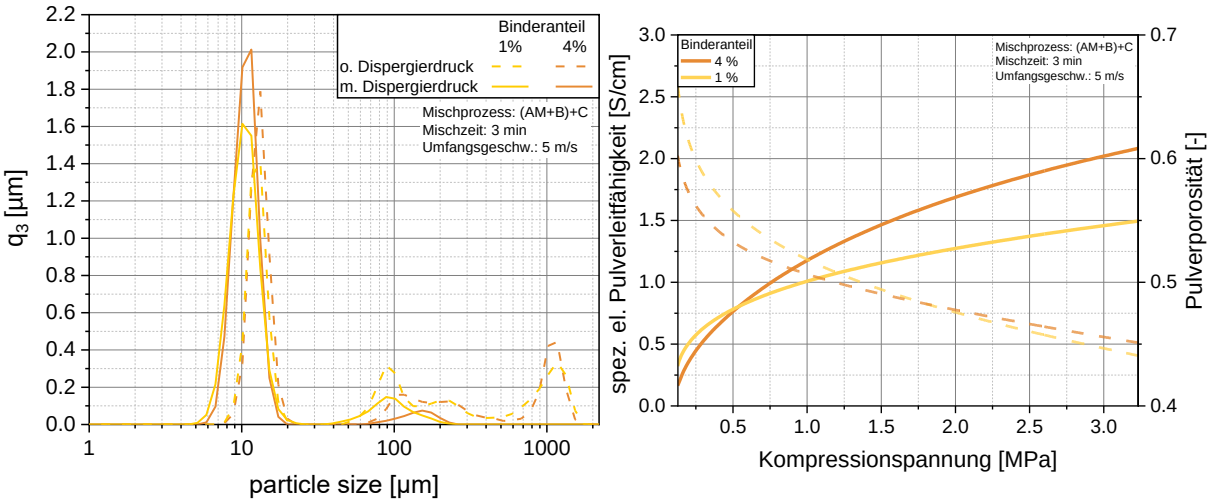
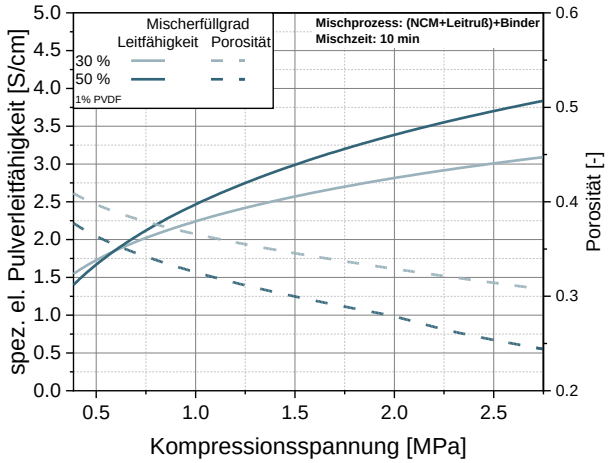


Abbildung 7: links: *Partikelgrößenverteilung des Kathodenkomposits bei Einsatz unterschiedlicher Binderanteile.* ***rechts:*** *spez. elektrische Pulverleitfähigkeit des Kathodenkomposits mit unterschiedlichen Binderanteilen in Abhängigkeit der Kompressionsspannung bei der Messung.*

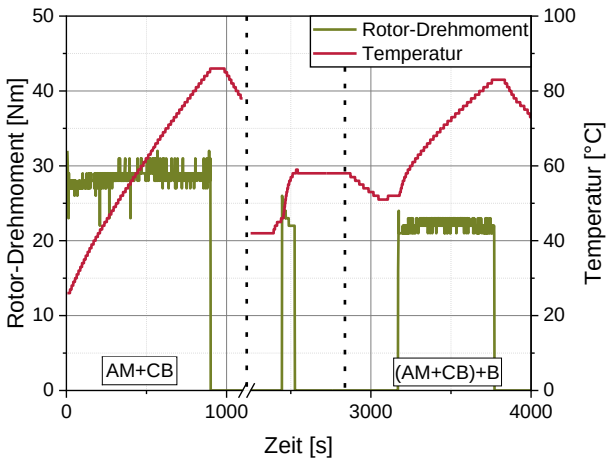


Mischprozess	Füllgrad	Fließfähigkeit ff_c
(NCM+Leitruß)+Binder	0,5	3,0
(NCM+Binder)+Leitruß	0,5	3,3
(NCM+Leitruß)+Binder	0,3	3,4

Abbildung 8: links: *spez. elektrische Pulverleitfähigkeit des Kathodenkomposits nach Mischen bei verschiedenen Mischerfüllgraden in Abhängigkeit von der Kompressionsspannung bei der Messung.* ***rechts:*** *Fließfähigkeit des Kathodenkomposits in Abhängigkeit vom eingesetzten Mischerfüllgrad und Mischprozess.*

Als weiterer Prozessparameter wurde eine Variation des Füllgrads des Intensivmischers betrachtet. Hier ist für Pulvermischungen bei geringerem Füllgrad von 30% eine geringere Pulverleitfähigkeit erzielt worden, welche im Zusammenhang mit der gleichzeitig höheren Porosität steht (Abb. 8). Hier kam es möglicherweise infolge der höheren massenspezifischen Mischenergie zu einer intensiven Zerstörung der vorher erzielten vorteilhaften Partikelstrukturierung. Die höhere Porosität lässt darauf schließen, dass weniger Oberflächenkontakte zum Elektronenfluss zur Verfügung stehen und somit die Pulverleitfähigkeit sinkt. Als weitere wichtige Eigenschaft, insbesondere in Bezug auf die Dosierfähigkeit, ist in Abb. 8 die Fließfähigkeit anhand des ff_c- Werts dargestellt. Hier sind die betrachteten Mischungen eher im kohäsiven Bereich angesiedelt, was herausfordernd für die spätere Dosierung im Beschichtungsverfahren ist.

Beim Wechsel des Kathodenaktivmaterials von NCM 622 auf Lithiumeisenphosphat wurde die bisherige Strategie zur Pulverprozessierung weitestgehend übernommen.



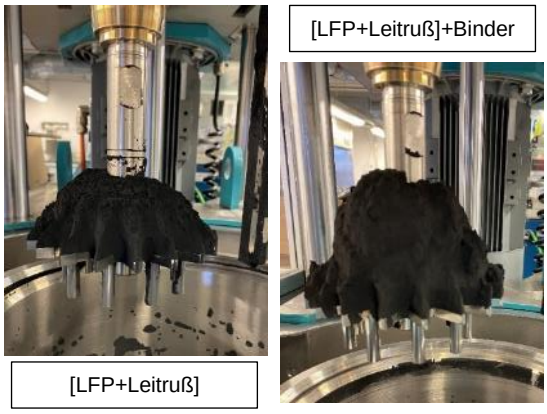
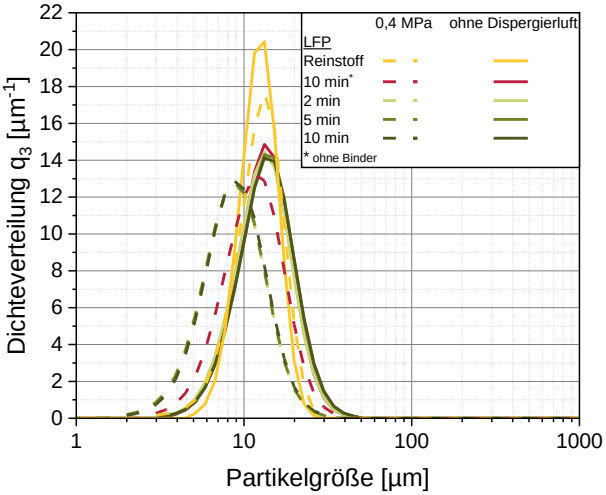


Abbildung 9: links: *Verläufe von Drehmoment und Temperatur bei der Mischung des Kathodenmaterials.* ***rechts****: Volumenzunahme der Kathodenmischung nach Zugabe und Desagglomeration des PVDFs.*

Allein die Geschwindigkeit des Schnellläufers (Z-Wirbler) wurde auf 25 m/s herabgesetzt, um eine Zerstörung der LFP-Partikel zu verhindern. Der Verlauf des Zwei-Schritt-Mischvorgangs ist in Abb. 9 dargestellt sowie die Kathodenmischung nach dem ersten und nach dem zweiten Mischschritt. Interessanterweise nimmt die benötigte Mischleistung, dargestellt als Drehmoment, nach Binderzugabe ab. Da die PVDF-Partikel eine Primärpartikelgröße im Nanometerbereich besitzen, kommt es hier zu einer Herabsetzung der Haftkräfte zwischen den Aktivmaterialpartikeln durch Anlagerung der Binderpartikel und somit zu einer vereinfachten Schüttgutbewegung. Zusätzlich kommt es jedoch durch den Aufbruch der Binderagglomerate auch zu einer starken Volumenexpansion, wie exemplarisch rechts in Abb. 9 zu erkennen ist. Diese Volumenexpansion sollte bei den Mischvorgängen berücksichtigt werden, um die Effizienz durch den Anstieg des Füllgrads nicht negativ zu beeinflussen.



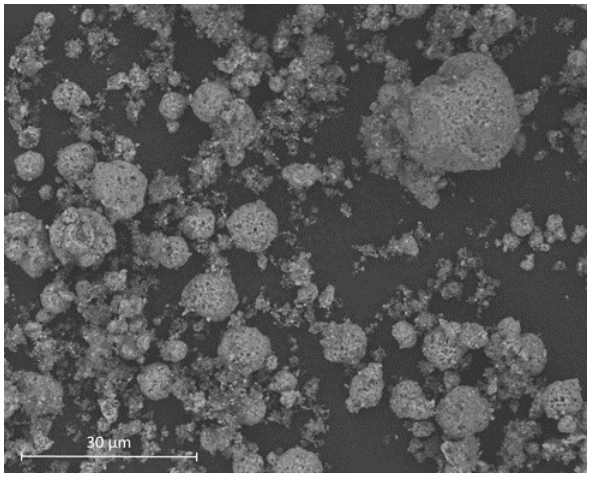


Abbildung 10: links: *Partikelgrößenverteilungen der Kathodenmischungen nach unterschiedlichen Mischzeiten bei Verwendung von LFP als Aktivmaterial.* ***rechts:*** *Elektronenmikroskopische Aufnahmen der finalen Kathodenmischung mit LFP.*

Analog zu den Mischungen mit NCM ist in der Partikelgrößenverteilung in Abb. 10 zu erkennen, dass auch bei Nutzung von LFP zwar Komposite gebildet werden können, was an der leichten Erhöhung der Partikelgrößen zu erkennen ist. Diese werden aber ebenfalls unter Einsatz von Dispergierdruckluft wieder aufgetrennt. Dies ist insbesondere für die Mischungen nach Binderzugabe zu erkennen. Auf der REM-Aufnahme in Abb. 10 lässt sich zudem erkennen, dass es zwar zu einer leichten Adhäsion von Ruß und Binder an die Oberfläche der LFP-Partikel kommt, aber ebenfalls wieder Binder-Ruß-Agglomerate infolge der hohen Affinität zueinander gebildet wurden.

Insgesamt lässt sich also aus den Untersuchungen zum Mischen der trockenen Elektrodenmischungen schließen, dass ein mehrschrittiger Mischprozess generell vorteilhafter ist als ein Ein-Schritt-Prozess, wenn zunächst unter hoher Mischintensität ein

Coating aus Leitruß um die Aktivmaterialpartikel gebildet wird und im konsekutiven Mischschritt der Binder unter geringerem Energieeintrag in die Mischung eingebracht wird. Hier sollte darauf geachtet werden, dass der Mischprozess so eingestellt wird, dass es zwar noch zu einer ausreichenden Desagglomerierung des Binders kommt, jedoch nicht zu lang und intensiv gemischt wird. Es sollte nicht zu einer starken Abnahme der Leitfähigkeit kommen infolge der isolierenden Wirkung des Binders und das Coating der Aktivmaterialpartikel mit Leitruß sollte nicht wieder durch die Agglomeratbildung mit Binder abgetragen werden. Zusätzlich dazu kann mit geringerer Mischintensität Energie im Mischprozess eingespart werden. Insgesamt sollten die Einstellungen für den Mischprozess jedoch so gewählt werden, dass eine feste Elektrodenbeschichtung mit den Pulvern erzielt wird.

ii) UAP 1.2: Bereitstellung von Pulvermischungen

In diesem Unterarbeitspaket sollten einheitliche Pulvermischungen zur verbesserten Vergleichbarkeit der Beschichtungsergebnisse aller Projektpartner untereinander hergestellt werden. Hier war es möglich, die erforderlichen Mischungen auch im größerskaligen Eirich EL5 herzustellen und somit Pulver aus einer Charge an die Projektpartner zu verteilen. Somit konnte eine vorteilhafte Vergleichbarkeit der Beschichtungsprozesse erzielt werden. Eine Anpassung der Formulierung war nur im Rahmen des Wechsels von NCM 622 auf LFP nötig.

b) AP 2: Beschichtungsverfahren

In diesem Arbeitspaket sollten auf Seiten der TU Braunschweig die neuen Verfahren des Siebauftrags und der Direktkalandrierung ohne Vorerfahrungen aus den Vorgängerprojekten auf Machbarkeit untersucht und etabliert werden. Dies sollte sowohl für Anode als auch Kathode geschehen und die Basis für die Entwicklung eines Rolle-zu-Rolle(R2R)-Verfahrens darstellen. Die hergestellten Elektroden wurden optisch, elektrisch und physiko-chemisch analysiert. Die Ergebnisse sind nachfolgend in den Unterarbeitspaketen detaillierter dargestellt.

i) UAP 2.1: Vorarbeiten zur Übertragung auf R2R mit projektspezifischer Materialmischung (Anode/Kathode)

Um die generelle Beschichtbarkeit des Systems zu zeigen, wurden hier diskontinuierliche Beschichtungsvorversuche mittels Heißpresse unter Variation des Binderanteils in der Kathodenmischung durchgeführt. Die Beurteilung der Beschichtbarkeit erfolgte sowohl optisch als auch durch die Ermittlung der Elektrodenhaftfestigkeit (Abb. 11). Hier ergab sich eine deutlich höhere Adhäsion zur Stromkollektorfolie mit steigendem Binderanteil sowie mit steigender Presszeit. Der Pressdruck zeigte nur einen geringen Einfluss. Hier sollte die Wahl der Beschichtungsparameter so ausfallen, dass zwar eine ausreichend hohe Adhäsion gegeben ist, aber vor allem mit Blick auf das Recycling ebenfalls eine Obergrenze nicht überschritten werden sollte. Eine ausreichende Haftfestigkeit im Vergleich mit dem Vorgängerprojekt (LoCoTroP-Meilenstein: 150 kPa) konnte bei geringen Binderanteilen von 2,5 % bereits nach kurzen Presszeiten von 2 Sekunden erreicht werden, was zum Vergleich mit dem Kalandrierprozess vorteilhaft erscheint, da dort die Phase der höchsten Belastung bzw. Verdichtung der Elektrode ebenfalls nur sehr kurz ist. Im Vergleich mit Erfahrungswerten aus der Nassbeschichtung (Haftfestigkeiten von etwa 800 kPa) ist ein höherer Binderanteil zur Ausbildung ausreichender Haftfestigkeiten nötig.

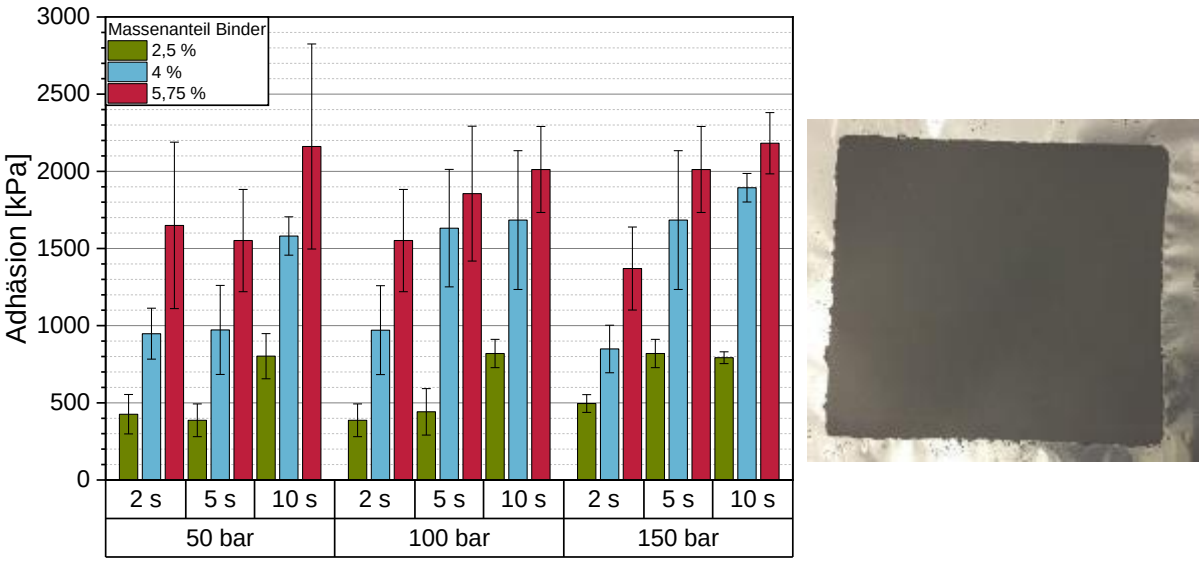


Abbildung 11: links: *Haftfestigkeiten diskontinuierlich trocken beschichteter Kathoden, in Abhängigkeit des Pressdrucks, der Pressdauer und des Bindergehalts,* ***rechts:*** *exemplarische diskontinuierlich gepresste Elektrode im Format 8x8 cm²*

UAP 2.1.2: Siebauftrag

Ziel des Siebauftrags waren der Aufbau, die Inbetriebnahme und anschließende Untersuchung einer Anlage, bei welcher mittels eines Plansiebs ein konstanter Pulvermassenstrom auf eine darunterliegende Stromableiterfolie dosiert wird. Die Machbarkeit sollte anhand von Anodenmaterial gezeigt und auf Kathodenmaterial übertragen werden.

In Abb. 12 ist sowohl der schematische Aufbau als auch die anlagentechnische Umsetzung der Anlage zum Siebauftrag dargestellt.

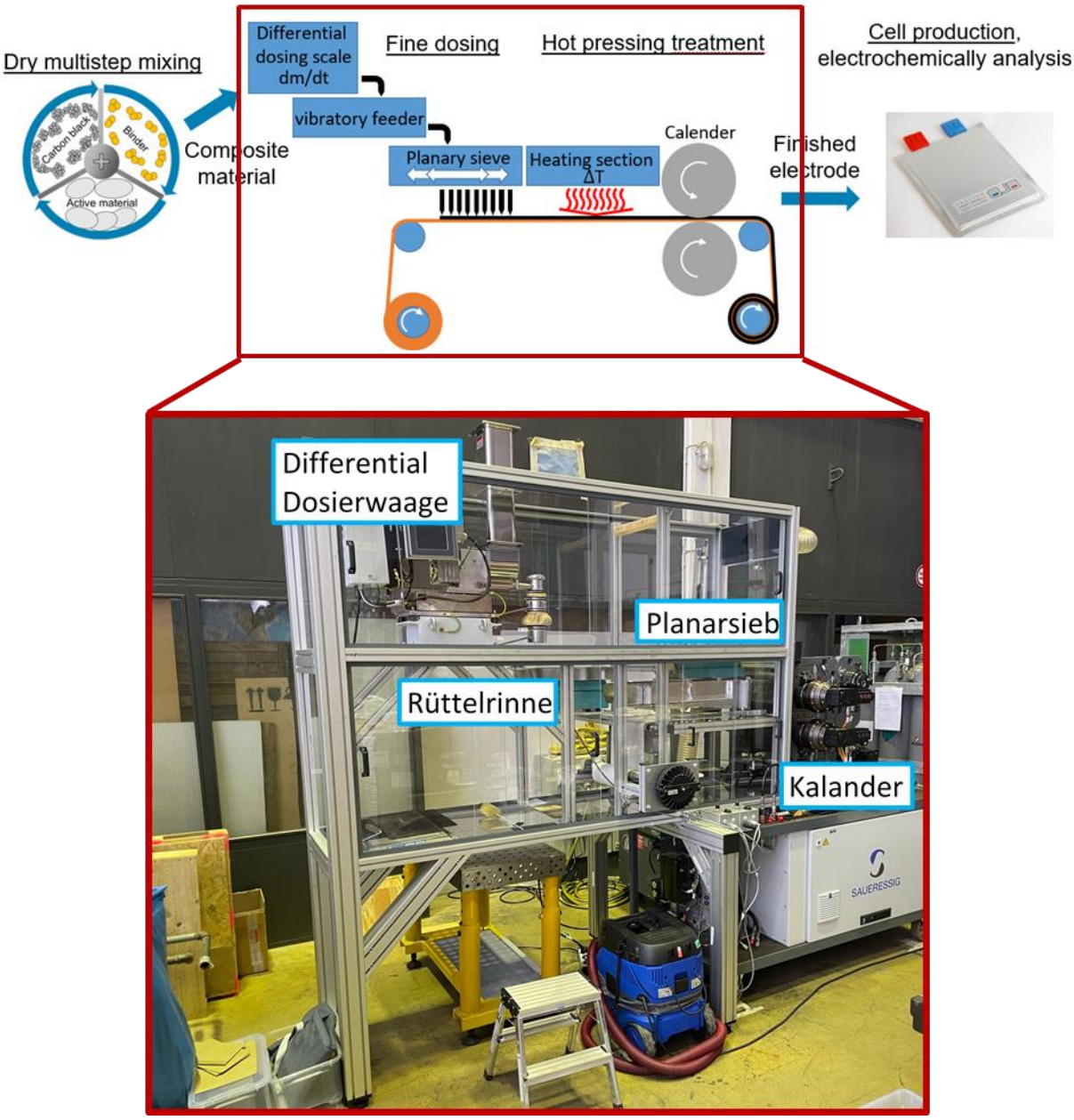


Abbildung 12: oben: *schematische Darstellung des Trockenbeschichtungsprozesses mit Siebauftragsanlage als Kernstück.* ***Unten:*** *Neu entworfene und aufgebaute Anlage zur Trockenbeschichtung mittels Siebauftrag*

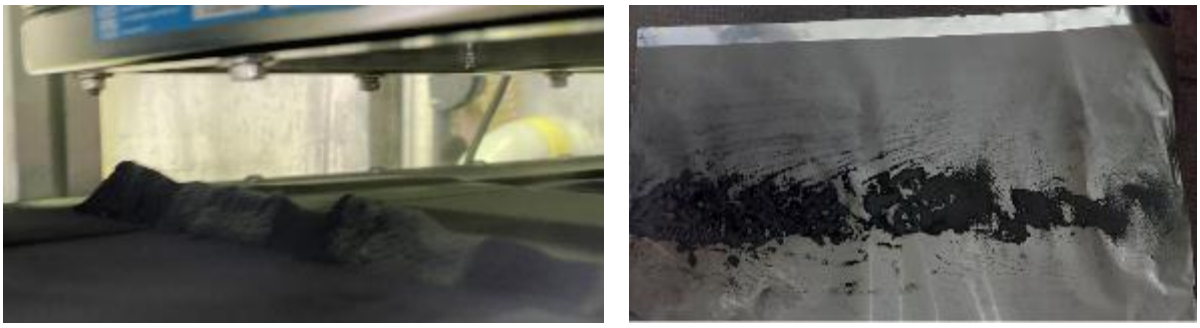


Abbildung 13: links: *Aufgebaute Pulverschüttung nach kurzzeitigem Betrieb der Dosiereinheit des Siebauftrages.* ***rechts:*** *Beschichtungsbild einer beispielhaften Kathodenbeschichtung verdeutlicht die Herausforderungen einer homogenen Dosierung.*

Abweichend von der Schemazeichnung wurde keine Heizeinheit nach dem Planarsieb verbaut, da die Kalanderwalzen auf bis zu 170 °C direkt beheizbar sind. Als Herausforderung ergab sich insbesondere der ungleichmäßige Auftrag auf das unter dem Rüttelsieb hindurchlaufende Substrat, was sich bei stationärem Betrieb durch das inhomogene Anhäufen des Pulvers darstellen lässt (Abb. 13). Dies führt im kontinuierlichem Betrieb beim Kalandrieren zu Lastspitzen an Stellen mit einer hohen Menge an Elektrodenpulver und zu unzureichender Verdichtung an Stellen mit wenig Pulver (Abb. 13 rechts). Zurückzuführen ist dies auf das schlechte Fließverhalten sowohl der Anoden- als auch der NCM-Kathoden-Pulver (s. UAP 1.1), infolgedessen eine inhomogene Verteilung von der Dosiereinheit über das Rüttelsieb bis hin zum Planarsieb erfolgte.

Um die schlechte Fließfähigkeit zu kompensieren und das Beschichtungsbild zu verbessern, wurde zum einen die Siebfläche deutlich begrenzt, um eine unkontrollierte Verteilung des Materials auf dem Sieb zu verhindern, und zum anderen eine Totzeit

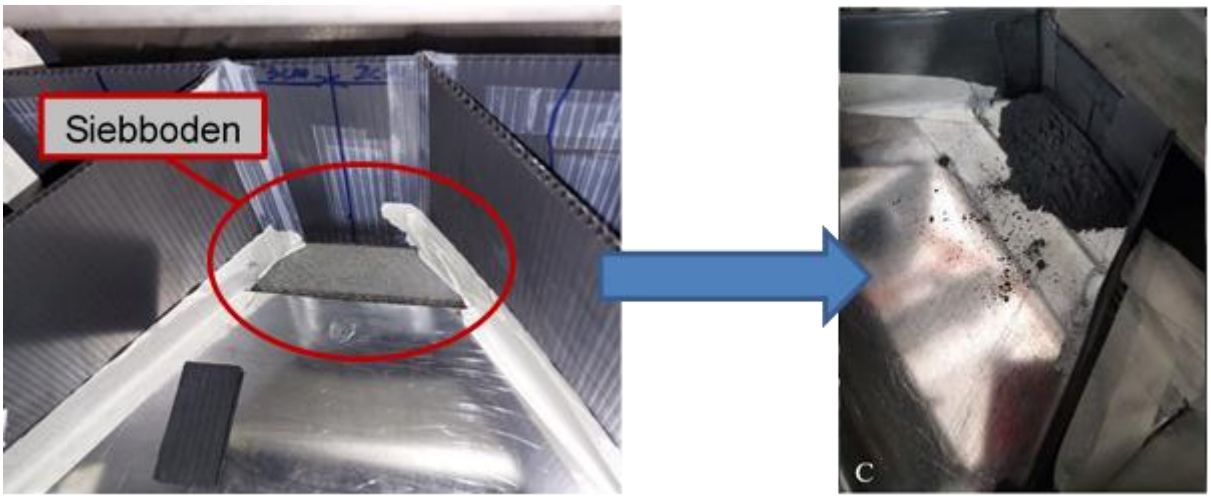
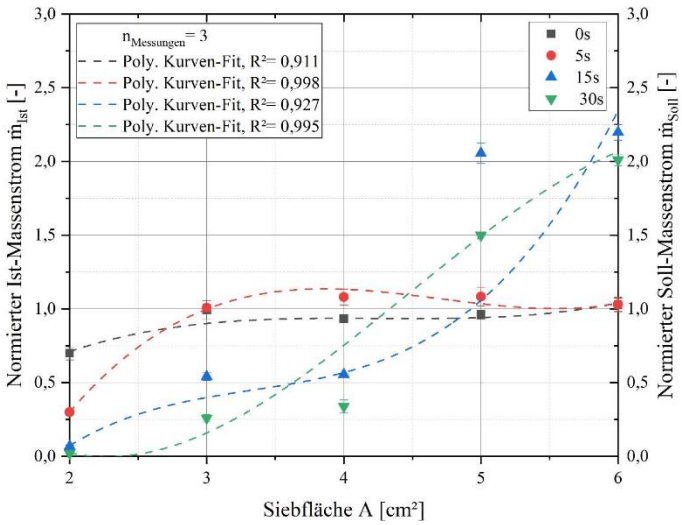


Abbildung 14: links: *Verringerung der Siebfläche als Maßnahme zur Erreichung einer homogenen Beschichtung.* ***rechts:*** *Veranschaulichung der Bildung des Materialreservoirs zur Etablierung der Totzeit.*

eingeführt. Diese Totzeit wird erreicht, indem das Sieb später aktiviert wird als die Dosiereinheit, sodass sich ein Materialreservoir bildet, welches Schwankungen der Dosiereinheit abpuffern kann (Abb. 14).

Zur Einstellung des korrekten Pulvermassenstroms können sowohl die zur Verfügung stehende Siebfläche als auch die Totzeit eingestellt werden. Die Abhängigkeiten sind in Abb. 15 dargestellt, wobei hier die Massenströme auf den Soll-Massenstrom normiert sind, welcher für eine Beladung von 4 mAh/cm² erreicht werden muss. Hier sollte die Wahl so getroffen werden, dass die Totzeit nicht zu kurz ist und somit Dosierschwankungen direkt auf die Substratbeschichtung weitergegeben werden, aber auch nicht so lang, dass es im Materialreservoir infolge der ständigen Vibration zu Entmischungserscheinungen im Pulver kommt.

Anhand der Anodenbeschichtung in Abb. 15, für welche eine Siebfläche von 3 cm² und eine Totzeit von 5 Sekunden gewählt wurde, lässt sich das deutlich bessere Beschichtungsergebnis erkennen. Aber auch hier sind noch Löcher in der Beschichtung und eine einseitig leicht stärkere Beschichtung zu erkennen. Bei Weiterverfolgung des Trockenbeschichtungsansatzes sollte die Formulierung weiterhin hinsichtlich ihrer Fließ- und Rieselfähigkeit verbessert werden, um ein homogeneres Beschichtungsbild zu erhalten. Zudem sollte darauf geachtet werden, dass der Abstand zwischen Sieb und Substrat nicht zu groß ist, da es aufgrund des längeren Fallwegs der Partikel zu einem Klassierungseffekt kommen kann.



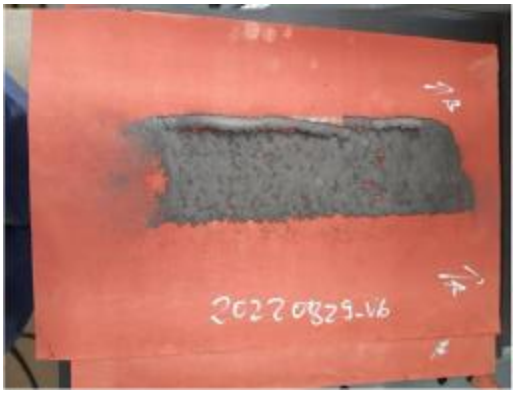


Abbildung 15: links: *Analyse des Massenstroms in Abhängigkeit der Totzeit und Siebfläche.* ***rechts:*** *Beispielhafte Anodenbeschichtung mittels Siebanlage nach Einführung der Totzeit.*

UAP 2.1.4: Direktkalandrierung – Walzenstuhlverfahren

Ziel der Direktkalandrierung war die direkte Schichtbildung und –verdichtung in einem beheizbaren Walzenstuhl (Kalander) als neuartiges, innovatives Verfahren der lösemittelfreien Elektrodenbeschichtung. Hier sollte die prinzipielle Umsetzbarkeit sowohl für Anoden-, als auch für Kathodenmaterialien gezeigt werden. Das Prinzip des Di-

Abbildung 16: *Kalander GK300L der Firma Saueressig, mit vertikal angeordnetem Kalanderspalt zum lösungsmittelfreiem Direktkalandrieren*

rektkalandrierens basiert dabei auf der direkten Verdichtung des Pulvers im Spalt zwischen den zwei Walzen des Kalanders ohne eine vorherige Dosierung auf ein Substrat. Für die Versuche wurde dabei der Zwei-Walzen-Laborkalander GK300L der Fa. Saueressig eingesetzt (Abb. 16).

Die diskontinuierliche Direktkalandrierung wurde sowohl für Anode, als auch für die Kathode durchgeführt. Da sich insbesondere die Prozessierung der Kathode als herausfordernd dargestellt hat, wurde sich auf die Untersuchungen mit LFP-Kathodenpulver konzentriert. Grundlegend ließen sich die besten Ergebnisse bzw. überhaupt ein Verbund des Pulvers zu einer zusammenhängenden Elektrode erzielen, wenn der Kalander bei 170 °C (Maximaltemperatur; Schmelzpunkt PVDF: 168 °C) und kraftgesteuert, also mit variabler Spaltbreite und fest eingestellter Linienlast, betrieben wurde. Bezüglich der Temperatur ist zu erwähnen, dass trotz Erreichen der Schmelztemperatur des Binders ein Aufschmelzen in den Elektrodenfilmen nicht erzielt wurde, sondern eher auf die plastische Verformbarkeit gesetzt wurde.

Die Herstellung freistehender Elektrodenfilme, also ohne Laminierung auf Stromkollektorfolie, war möglich, indem geringe Differenzgeschwindigkeiten der Walzen zueinander (0-5%) und sehr hohe Linienlasten von etwa 800 N/mm gewählt wurden.

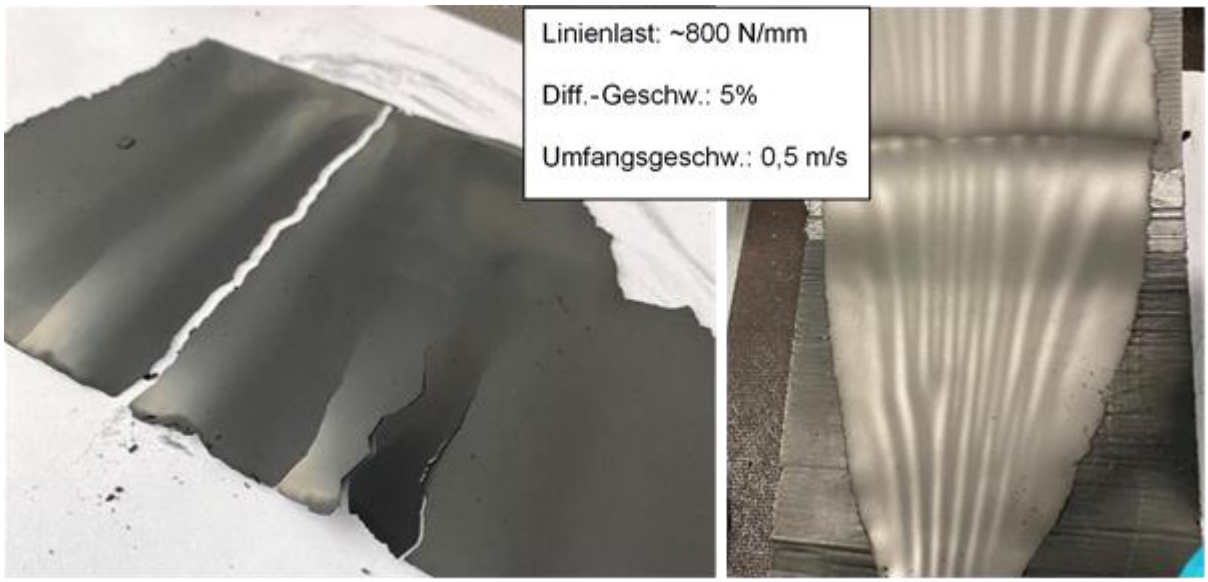


Abbildung 17 links: *Direktkalandrierter Kathodenfilm mit Bruch aufgrund der hohen Sprödigkeit;* ***rechts:*** *Direktkalandrierter Anodenfilm mit etwas geringerer Sprödigkeit*

Gleichzeitig wurden im Vergleich zur klassischen Nassbeschichtung geringe absolute Walzenumfangsgeschwindigkeiten von 0,5 m/s gewählt. Dies war nötig, da es sonst infolge der Reibungsbedingungen innerhalb des Pulvers sowie zwischen Pulver und Walzenoberfläche zu einem übermäßigen und inhomogenen Pulvereinzug kommt, infolgedessen sehr dicke Elektrodenfilme entstehen oder der Kalander überlastet wird.

In Abb. 17 sind exemplarisch ein freistehender Kathoden- und ein Anodenfilm zu sehen. An diesen lassen sich auch gut die Herausforderungen bei der Herstellung trockenbeschichteter, freistehender Elektroden mit PVDF erkennen. Die Filme sind insgesamt mit etwa 500-700 µm (Kathode) bzw. etwa 300 µm (Anode) noch sehr dick und zudem steif und spröde, sodass sich die Filme nicht flexibel formen lassen und es leicht zu einem Brechen der Elektroden, z.B. Erstellen von Stanzlingen für weitere Tests, kommt. Dabei sind die Anodenfilme aufgrund der etwas besseren Fließfähigkeit und der geringeren interpartikulären und Wandreibung etwas flexibler als die Kathodenfilme. Zudem konnte bei den Kathodenfilmen eine glänzende Oberfläche beobachtet werden, was auf die Zerstörung der LFP-Partikel bei solch hohen Linienlasten hinweist.

Zur Verbesserung der Schichtbildung wurde die Direktkalandrierung diskontinuierlich ebenfalls unter hohen Differenzgeschwindigkeiten der Walzen durchgeführt. Dabei sind anlagenseitig Geschwindigkeitsdifferenzen bis zu 50 % möglich. Bei Anwendung der hohen Geschwindigkeitsdifferenz der Walzen werden höhere Scherraten erzeugt, da die Scherrate proportional abhängig ist von der Geschwindigkeitsdifferenz über den Walzenspalt. Bei höheren Scherraten können dünnere Filme erzeugt werden, da durch

die schnellere Walze innerhalb des Pulvers eine Scherebene induziert und hierüber kontinuierlich Pulver in einer dünnen Schicht aus der Pulverschüttung im Walzenspalt abgetragen und im Spalt verdichtet wird. Da nicht die gesamte Pulvermenge eingezogen wird, wirken bei gleicher Linienlast des Kalanders höhere Verdichtungskräfte auf das Pulver und sorgen für eine hinreichende Verdichtung. Obwohl die Linienlast deutlich niedriger ist als in den ersten Versuchen, kann ein kohärenter Film hergestellt werden. Dabei wird jedoch kein freistehender Film geformt, sondern der Film wird von der schneller drehenden Walze mitgenommen und bleibt auf dieser haften (Abb. 18). Infolge von Schlupf bildet sich zudem eine geriffelte Struktur der Elektroden aus, wie beim manuellen Abtragen der Beschichtung von der Walze in Abb. 18 zu erkennen ist. Da sich die Filme nicht zerstörungsfrei von den Kalanderwalzen abtrennen lassen,

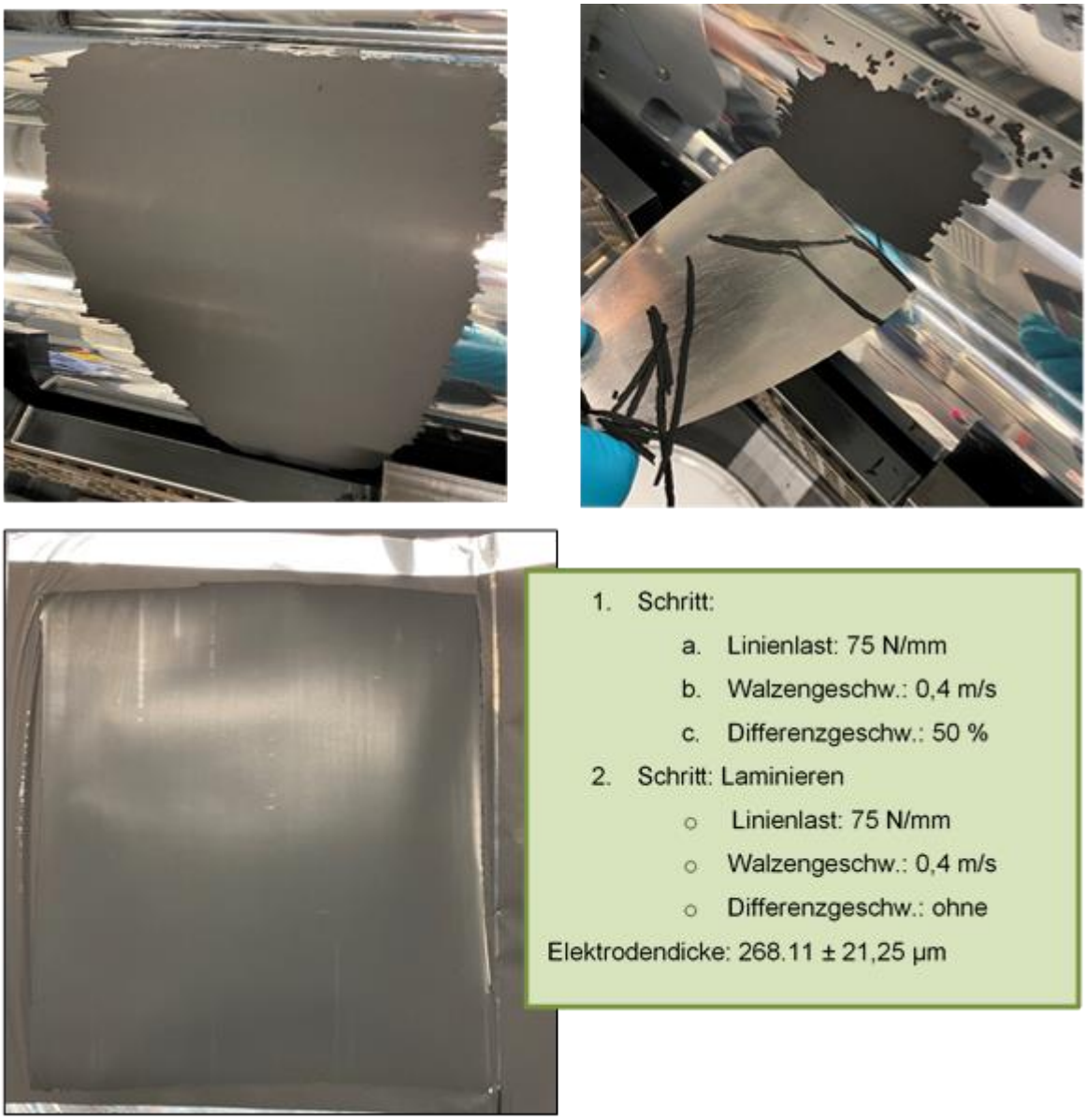


Abbildung 18: oben *links:* *Kathodenfilm – hergestellt unter hoher Scherung im Kalanderspalt;* ***oben rechts:*** *Filmstrukturierung beim Entfernen von den Walzen erkennbar;* ***unten:*** *Trockenbeschichtete Kathode auf Stromableiterfolie laminiert – mit Angabe der Prozessführung*

können keine freistehenden Elektroden erzeugt werden. Zum Ablösen der Elektrodenfilme können diese jedoch in einem nachfolgenden Schritt im Kalanderspalt auf die Stromableiterfolie laminiert werden. Dabei wurde eine mit Kohlenstoff-beschichtete Aluminiumfolie verwendet. Die Haftung des Films zur Stromableiterfolie bzw. deren Coating ist stärker als die Haftung zur besonders glatten Walzenoberfläche. Exemplarisch ist eine solche Elektrode in Abb. 18 gezeigt. Im Vergleich zu den freistehenden Kathoden ohne Anwendung von Geschwindigkeitsdifferenzen konnte die Elektrodendicke signifikant verringert werden.

In einem Zwei-Schritt-Kalandrierprozess, bestehend aus Filmbildung im ersten Schritt sowie einem konsekutiven Laminierschritt ergibt sich, dass mit steigenden Linienlasten bei konstanten Walzenumfangsgeschwindigkeiten infolge der stärkeren Verdichtung dünnere Elektroden erzeugt werden (Abb. 19). Eine beliebige Erhöhung ist dabei aber nicht möglich, da es bei hohen Linienlasten zu einer verstärkten Haftung an der Kalanderwalze und nicht mehr an der Stromkollektorfolie kam. Bei Variation der Umfangsgeschwindigkeit der Kalanderwalzen bei konstanter Linienlast lässt sich hingegen ein Optimumsverlauf bezüglich der Elektrodendicke erkennen. Bei steigenden Geschwindigkeiten kann zunächst nicht mehr so viel Pulver durch die Schwerkaft in den Kalanderspalt zur Verdichtung nachrücken und die Elektroden werden dünner. Steigt die Geschwindigkeit jedoch noch weiter, wird infolge des größeren Schergefälles wieder mehr Pulver in den Kalanderspalt gezogen (Abb. 19).

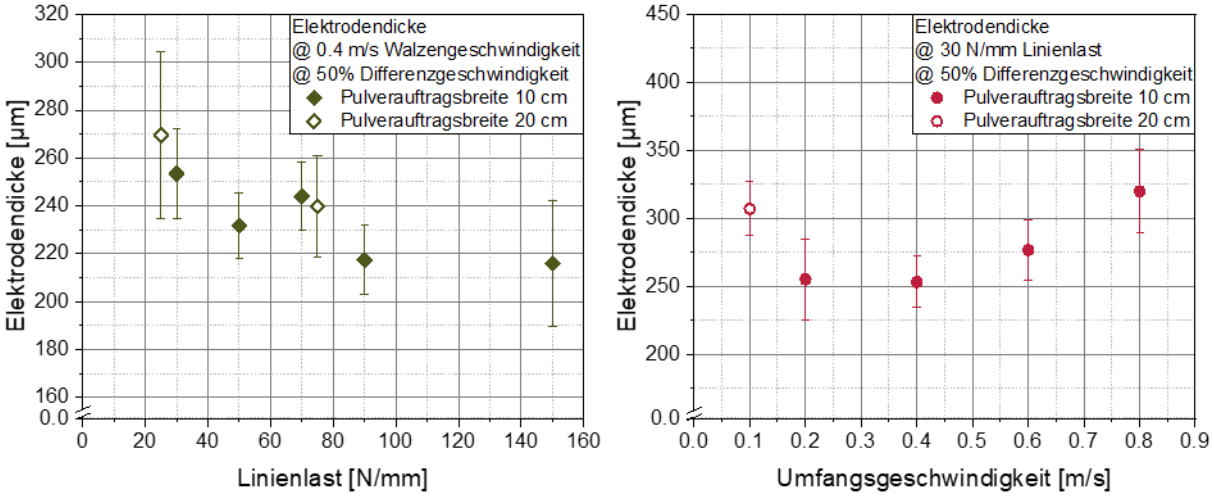


Abbildung 19: *Gemessene Elektrodendicken ohne Stromableiterfolie nach Variation der Linienlasten bzw. Walzen-Umfangsgeschwindigkeiten im Direktkalandrierprozess*

Als weiterer Parameter zur Reduzierung der Filmdicke wurde die Anzahl der Kalandrierschritte betrachtet, wobei hier zunächst zwar eine Verringerung der Elektrodendicke erzielt werden kann, jedoch die Gefahr von Lochbildung in den Filmen steigt. Der

Grund dafür ist die Zerstörung und Neubildung des Films bei jedem Kalandrierdurchgang, was die Wahrscheinlichkeit für einen inhomogenen Einzug in den Kalanderspalt erhöht. Zusätzlich steigt bei geringeren Spaltbreiten die Scherrate, wodurch die Filme auseinandergerissen werden.

Des Weiteren wurde die Direktkalandrierung im Einschrittverfahren untersucht, also das gleichzeitige Kalandrieren und Laminieren des Elektrodenpulvers auf die Stromableiterfolie. Hier konnten jedoch keine zielführenden Ergebnisse generiert werden. Infolge der unterschiedlichen Oberflächen der verchromten Walze auf der einen Seite und der Stromableiterfolie auf der anderen Seite kann kein gleichmäßiger Pulvereinzug erzeugt werden. Aufgrund des hohen Reibungswinkels an der Folie wird das Pulver direkt mit in den Kalanderspalt gezogen, anstatt der Scherwirkung zu unterliegen. Somit ergibt sich das in Abb. 20 dargestellte Beschichtungsbild.

Abbildung 20: *Beschichtungsbild einer LFP-Kathode mittels Direktkalandrierung direkt auf die Stromkollektorfolie; Kalandrierrichtung im Bild von oben nach unten.*

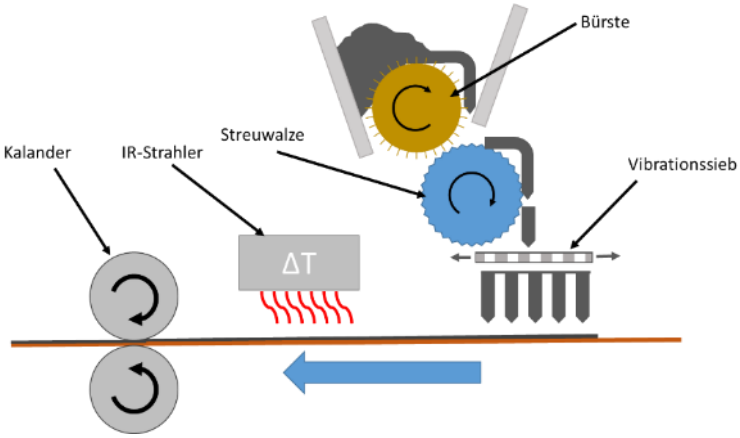
Insgesamt zeichneten sich die mittels Direktkalandrierung hergestellten Elektroden auch unter Anwendung hoher Geschwindkeitsdifferenzen bzw. Scherraten im Kalanderspalt noch durch eine hohe Steifigkeit und Sprödigkeit aus, was für einen kontinuierlichen R2R- Betrieb sehr herausfordernd ist, da so kein Aufrollen der hergestellten Elektroden möglich ist. Generell zeigte sich jedoch, dass die Direktkalandrierung sowohl von Anoden- als auch Kathodenpulvern mit den gegebenen Formulierungen möglich ist und ein homogeneres Beschichtungsbild ergibt als beim Siebauftrag (Abb. 18). Auch eine ausreichende Haftfestigkeit war gegeben, sodass Stanzlinge für den Zellbau zur weiteren Charakterisierung hergestellt werden konnten. Für den Direktkalandrierprozess zur erfolgreichen lösemittelfreien Elektrodenbeschichtungen sollten dabei hohe Scherraten unter Nutzung eher weniger Kalandrierschritte angewendet werden. Die bisher noch relativ hohe Elektrodendicke könnte in zukünftigen Projekten durch bessere Fließfähigkeiten bzw. optimierte Reibungswinkel noch weiter reduziert werden.

ii) UAP 2.2: Übertragung auf R2R (Anode/Kathode)

Ziel dieses Unterarbeitspakets war, die meist diskontinuierlichen trockenen Beschichtungsverfahren auf eine kontinuierliche Betriebsweise zu übertragen. Die Ergebnisse sind nachfolgend in den Unterarbeitspaketen detaillierter dargestellt.

UAP 2.2.2: Siebauftrag

Auf Basis der Erkenntnisse aus UAP 2.1.2 sollte die Beschichtung mittels Siebauftrag in den kontinuierlichen Betrieb übertragen werden, wobei insbesondere eine homogene Auftragung des Pulvers auf die sich bewegende Stromkollektorfolie wichtig ist. Im Rahmen des kontinuierlichen Siebauftrags sollte eine kleinere Beschichtungsanlage im Rahmen von ProZell beschafft werden, welche auf die Trockenbeschichtung angepasst ist.



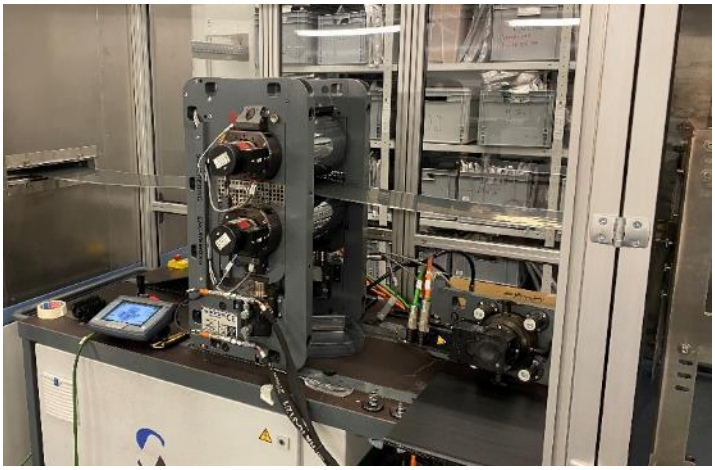


Abbildung 21: oben: *Schematische Darstellung der neuen Siebauftragsanlage mit vorgeschalteter Pulverdosierung.* ***unten links:*** *Zweiwalzenkalander GK300L mit horizontalem Kalanderspalt eingebaut in die kontinuierliche Beschichtungsanlage.* ***unten rechts:*** *Siebauftragseinheit der neuen Beschichtungsanlage.*

Im Rahmen dieses Unterarbeitspakets ergab sich die Herausforderung, dass aufgrund der durch die Corona-Pandemie bedingten Verzögerung von Bau und Lieferung der

eigens beschafften Anlage zum Siebauftrag der Zeitrahmen zur Anlagennutzung innerhalb des Projektzeitraums deutlich reduziert wurde.

Der schematische Aufbau der Beschichtungsanlage ist in Abb. 21 gegeben. Das Elektrodenpulver wird aus einem Pulverreservoir über eine rotierende Bürste auf einer strukturierten Streuwalze verteilt. Durch die Rotation der Streuwalze wird das Pulver gleichmäßig auf ein mehrstufiges Vibrationssieb gegeben, welches das Pulver auf dem Substrat verteilt. Somit kann einer ungleichmäßigen Dosierung wie in UAP 2.1.2 entgegengewirkt werden, da das Pulver nicht über eine Rüttelrinne, sondern mittels Bürste und Streuwalze zwangsdosiert wird. Das mit dem Pulver beschichtete Substrat durchläuft eine IR-Heizeinheit und wird anschließend im Zweiwalzenkalander verdichtet. Die Dosiereinheit sowie der in die Anlage eingebrachte Zweiwalzenkalander, hier mit horizontalem Kalanderspalt, sind ebenfalls in Abb. 21 gezeigt.

In Anlehnung an UAP 2.1.2 wurde die Dosierung der neuen Beschichtungsanlage - als Kerneinheit zur erfolgreichen Elektrodenbeschichtung - für LFP-Kathoden- und Anodenpulver detailliert untersucht (Abb. 22). Dabei wurde das durch die Dosierung erzielte Flächengewicht (berechnet für eine Durchlaufgeschwindigkeit des Substrats von 0,1 m/min) unter Variation der Leistung der Bürste und der Streuwalze auf das Soll-Flächengewicht für eine Kapazität von 4 mAh/cm² normiert. Während das Soll-Flächengewicht beim Anodenpulver bis auf eine Parametereinstellung immer übertroffen wird, kann das Soll-Flächengewicht für das Kathodenpulver nur für wenige Einstellungen erreicht werden. Dies kann mit der schlechteren Fließfähigkeit bzw. höheren Kohäsivität des Kathodenpulvers ($ff_{c,\ Kathode}$ = 1,70; $ff_{c,\ Anode}$ = 3,14) begründet werden, da

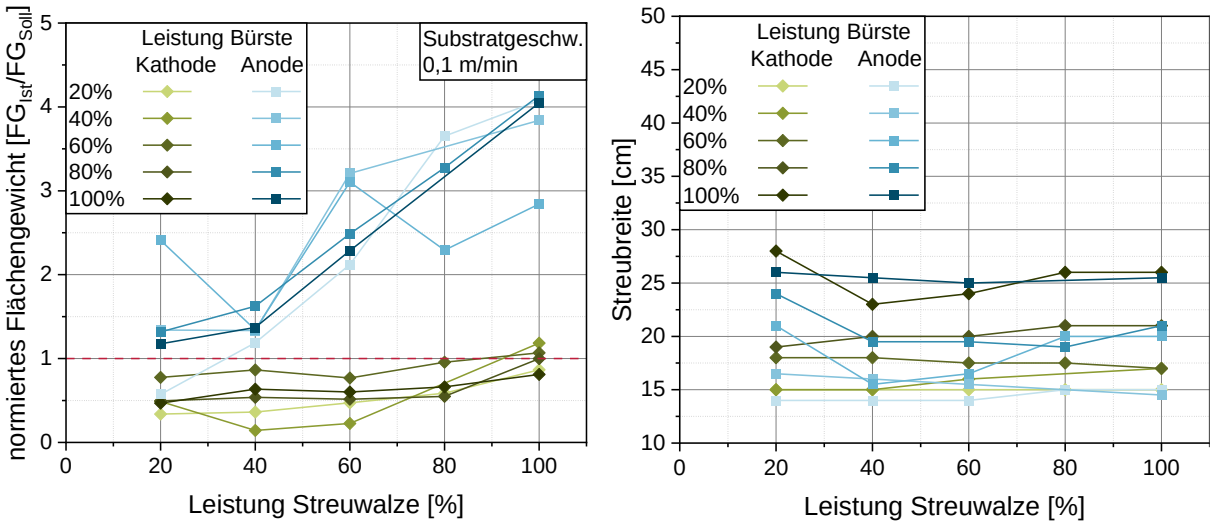


Abbildung 22: links: *Flächengewicht von Anode und Kathode für den kontinuierlichen Siebauftrag; berechnet auf Grundlage der Messung der Dosiermassenströme und* ***rechts:*** *Streubreite der Beschichtung beim kontinuierlichen Siebauftrag. Beides in Abhängigkeit der eingestellten Leistungen von Bürste und Streuwalze der Dosiereinheit.*

ebenfalls zu erkennen ist, dass das Anoden-Flächengewicht deutlich stärker in Abhängigkeit der Streuwalzenleistung steigt. Dies deutet darauf hin, dass das Anodenpulver besser durch die Bürste auf die Streuwalze übertragen werden kann bzw. sich im weiteren Verlauf wieder besser von der Walze löst und somit eine höhere Masse pro Walzenumdrehung gefördert wird. Bei Steigerung der Bürstenleistung lässt sich kein klarer Trend ausmachen, was mit der ebenfalls dargestellten Erhöhung der Streubreite mit höheren Bürstenleistungen zu tun hat (Abb. 22). Hier wird infolge der schnelleren Bürstendrehung mehr Pulver auf der Streuwalze bzw. breiter verteilt, sodass dies auch mit einer größeren Breite wieder auf das Substrat fällt. Die tatsächlich beschichtete Fläche wird also größer und somit das Flächengewicht wieder geringer.

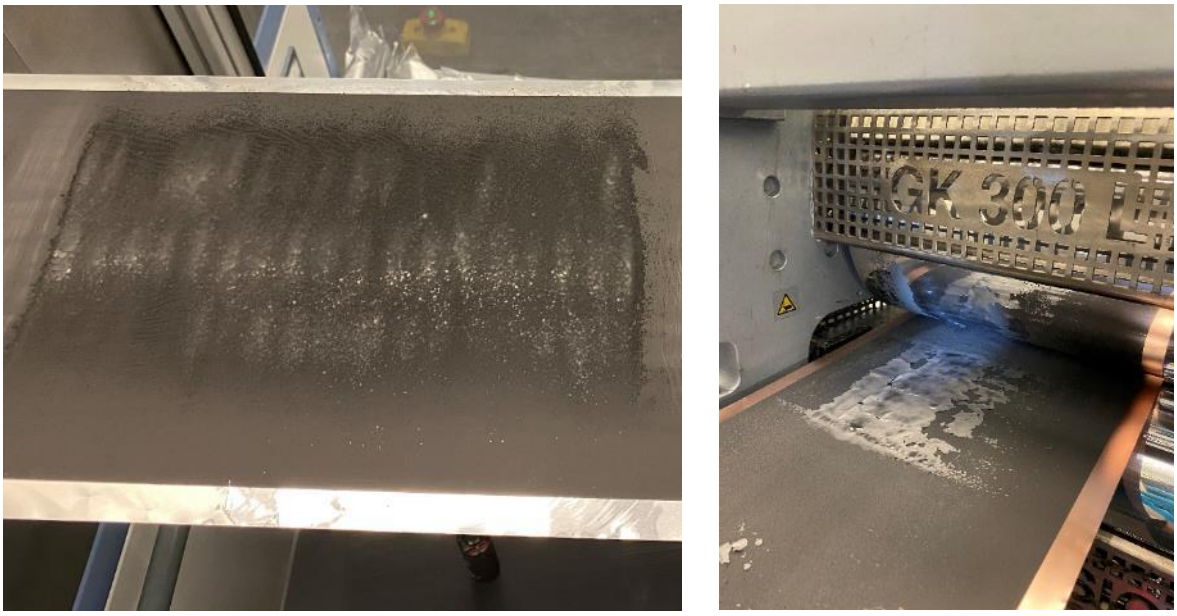
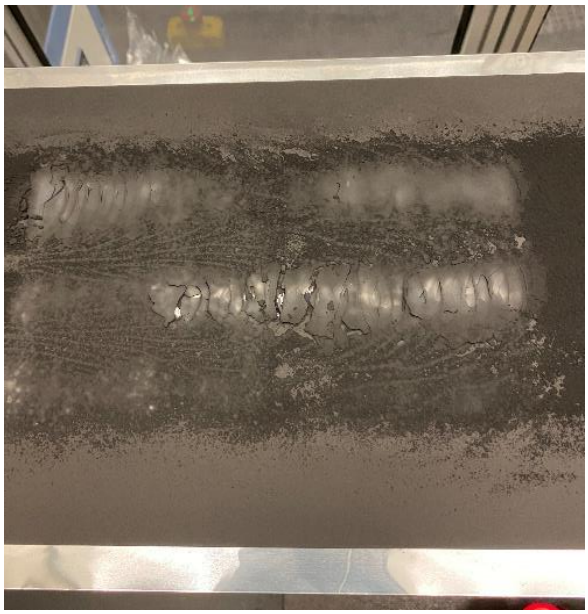


Abbildung 23: *Beschichtungsbild des kontinuierlichen Siebauftrags nach dem Kalandrieren für LFP-Kathode (links) und Graphit-Anode (rechts).*

In Abb. 23 sind exemplarisch sowohl eine LFP-Kathode als auch eine Anode nach der Kalandrierung dargestellt. Hier lässt sich gut erkennen, dass es aufgrund von inhomogener Streuung durch das Sieb insbesondere in der Mitte der Elektroden bereits bei Kalandrierkräften von 3 kN (Bahngeschwindigkeit: 0,1 m/min) zu Lastspitzen gekommen ist, sodass das Pulver stark verdichtet wurde, während es an den Rändern kaum verdichtet wurde. In weiteren Versuchsreihen zur Kalandrierung mittels Siebauftrag kam es zu einem noch ungünstigeren Beschichtungsbild (s. Abb. 24 links). Hier waren die Linienlasten infolge der inhomogenen Dosierung in Querrichtung der Elektrode so hoch, dass die Beschichtung durch eine Steifigkeit von der Stromkollektorfolie abgeplatzt ist. Dies verdeutlicht nochmals die Herausforderung einer gleichmäßigen Pul-

ververteilung durch den Siebauftrag. Da hierfür konstruktive Maßnahmen an der Dosiereinheit notwendig wären, konnte diese Herausforderung im Projektzeitraum nicht mehr gelöst werden.



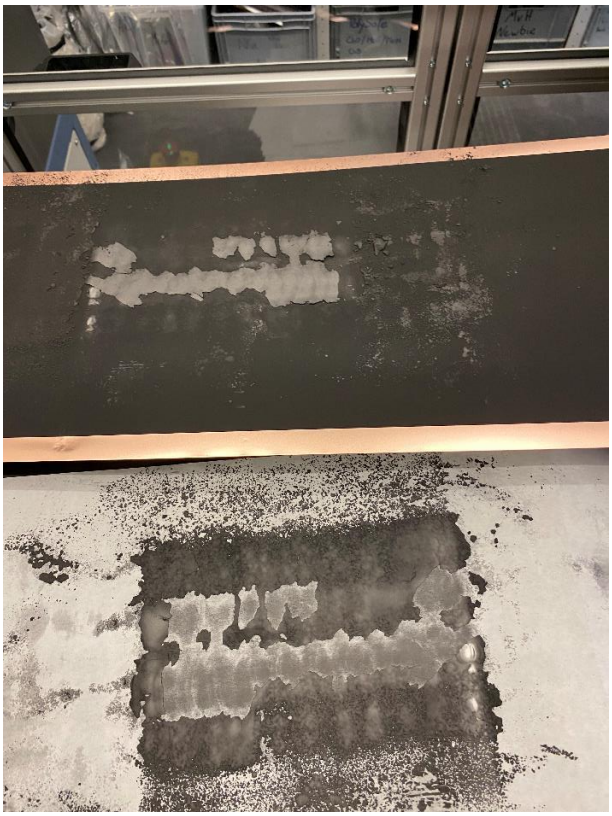


Abbildung 24: links: *Beschichtungsbild einer LFP-Kathode nach dem Kalandierschritt (hier exemplarisch bei 5 kN und 0,2 m/min). Hier sind deutlich die Abplatzungen der Elektrodenschicht infolge einer lokalen Überbeanspruchung durch inhomogenen Pulverauftrag zu erkennen.* ***rechts:*** *Erscheinungsbild einer Anodenbeschichtung (oben) nach Verwendung von Release-Folie (unten) im Kalanderspalt.*

Bei den Anoden kam ebenfalls dazu, dass die Elektroden trotz beschichtetem Substrat eher an den Walzen hafteten als am Substrat. Um dem entgegenzuwirken wurden weitere Versuche durchgeführt. Zum einen sollte durch Einsatz des IR-Strahlers im Nachgang der Auftragung der pulverförmigen Elektrode der Binder aufgeschmolzen und somit eine größere Haftung zum Susbtrat erzeugt werden. Hier konnte jedoch auch bei unterschiedlichen eingestellten Temperaturen (180°C – 220°C) sowie Verweilzeiten unter dem Strahler (gesteuert durch die Warenlaufgeschwindigkeit; 0,5 m/min – 0,1 m/min) keine signifikante Verbesserung der Haftung bei gleichbleibender Pulverformulierung erzeugt werden. Zum anderen wurde zusätzlich Release-Folie mit in den Kalanderspalt geführt, um die Haftung des Pulvers zu den Walzen zu verringern. Auch hier konnte keine Verbesserung erzielt werden und die Beschichtung haftete sowohl an der Release-Folie als auch an der Stromkollektorfolie (Abb. 24 rechts). Interessanterweise wurden Herausforderungen in dieser Form z. B. im Laminierschritt bei der Direktkalandrierung nicht beobachtet.

Im Allgemeinen lässt sich die Anlage sowohl mit Anoden- als auch Kathodenpulver kontinuierlich betreiben und die notwendigen Flächengewichte können bei den richtigen Einstellungen erreicht werden. Ein homogeneres Beschichtungsbild könnte zum einen durch leichte konstruktive Anpassungen erzielt werden, indem der Abstand der Dosiereinheit zum Substrat verringert wird. Hier kommt es infolge der benötigten Absaugung zu Verwehungseffekten beim Fallen des Pulvers auf das Substrat. Zusätzlich könnten weitere Anpassungen der Formulierungen für eine bessere Fließfähigkeit und somit eine vereinfachte Dosierung sorgen, wie dies beim Vergleich von Kathoden- und Anodenpulver bereits festgestellt wurde.

UAP 2.2.4: Direktkalandrierung - Walzenstuhlverfahren

In diesem Unterarbeitspaket sollte analog zu UAP 2.2.2 die diskontinuierliche Beschichtung mittels Direktkalandrierung auf eine kontinuierliche Betriebsweise übertragen werden, wobei hier insbesondere der Einfluss von Kalandriergeschwindigkeit, Walzenspalt und Walzentemperatur untersucht werden sollte.

Ein kontinuierlicher Betrieb der Beschichtung mittels Direktkalandrierung stellt sich aufgrund der mechanischen Eigenschaften der Elektroden als sehr herausfordernd dar. Es ist generell möglich, längere Elektroden herzustellen, diese können im Anschluss jedoch nicht aufgerollt werden, da ein zu starkes Biegen der Elektroden nach dem Kalandrieren aufgrund der Sprödigkeit zur Zerstörung der Beschichtung führt. Zur Umsetzung einer kontinuierlichen Beschichtung sollte zudem ein Mehrwalzenkalander eingesetzt werden, um zunächst im ersten Kalanderspalt die Schichtbildung aus dem Elektrodenpulver auf den Kalanderwalzen durchzuführen. Dabei muss auf einen konstanten Füllgrad des Pulvers im Kalanderspalt geachtet werden, da der Pulvereinzug abhängig vom auflastenden Gewicht ist. Die kontinuierliche Direktkalandrierung im Ein-Schritt-Verfahren direkt auf das Substrat ist infolge der stark unterschiedlichen Reibungskoeffizienten von Kalanderwalzen und Substrat sowie der benötigten hohen Scherrate im Spalt herausfordernd, könnte jedoch in weiterer Forschungsarbeit durch konstruktive Anpassungen der Kalanderwalzen bzw. deren Oberflächen untersucht werden.

iii) UAP 2.3: Doppelseitige Beschichtung (Anode/Kathode)

Für die Beschichtungsverfahren sollte die Machbarkeit einer doppelseitigen Beschichtung, welche für den industriellen Einsatz notwendig ist, zunächst mindestens diskontinuierlich und konsekutiv gezeigt werden.

Für die Direktkalandrierung konnte gezeigt werden, dass eine doppelseitige Beschichtung von LFP-Kathoden mittels des Direktkalandrierverfahrens auf dem Zweiwalzen-

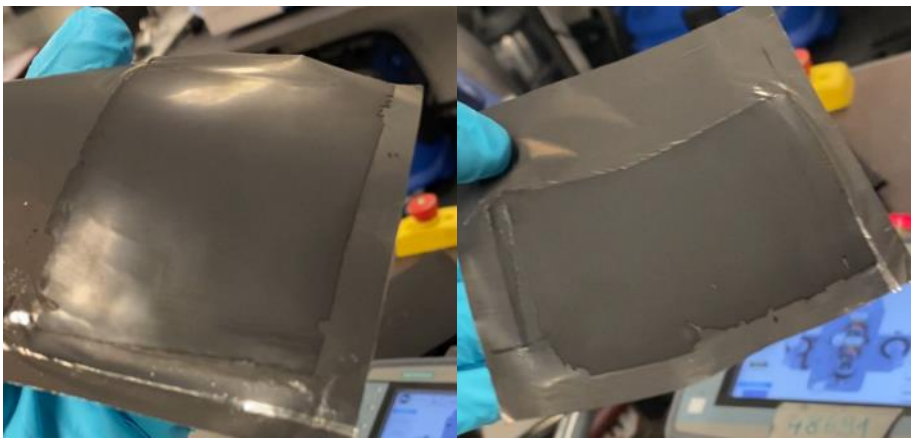


Abbildung 25: links: *Elektrodenschicht der final doppelseitig beschichteten Elektrode, welche als erstes auf die Folie laminiert wurde.* ***rechts:*** *Seite der final doppelseitig beschichteten Elektrode, welche als zweites auf die bereits einseitig beschichtete Stromableiterfolie laminiert wurde.*

kalander diskontinuierlich möglich ist. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Elektroden ist dies jedoch aufwendig durchzuführen. Dabei muss der Prozess infolge der hohen Steifigkeit und Sprödigkeit der Elektroden diskontinuierlich erfolgen. Zunächst werden die Kathodenfilme wie in UAP 2.1.4 beschrieben einseitig auf den Stromableiter laminiert. Im Anschluss wird analog ein zweiter Film geformt und auf die gegenüberliegende Seite der Elektrode laminiert. Eine ausreichende Haftung ist dabei gegeben. Die beiden Seiten der doppelseitig beschichteten Elektrode sind in Abb. 25 dargestellt.

iv) UAP 2.4: Charakterisierung der hergestellten Elektroden

Die hergestellten Elektroden sollten mittels unterschiedlicher Analysemethoden hinsichtlich ihrer mechanischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert werden, um Prozess-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufstellen zu können.

Die Charakterisierung der mittels Siebauftrag (Pilotanlage aus UAP 2.1.2) hergestellten Anoden wurde für verschiedene Formulierungen durchgeführt, wobei insbesondere die Analyse der Flächengewichtsverteilung (Abb. 26) Aufschluss über die Prozessstabilität und die Störanfälligkeit gegenüber einem Materialwechsel gibt. Zusätzlich können durch eine Schichtdickenanalyse indirekt anderweitige Qualitätsparameter wie beispielsweise die Porosität und Elektrodendichte eingeschlossen werden. Insgesamt haben sich hohe Standardabweichungen der Schichtdicke in allen Versuchen gezeigt, was auf eine relativ inhomogene Pulverbeschichtung durch den Siebauftrag schließen lässt. Hinsichtlich des Flächengewichts zeigt die Formulierung B, welche der

Formulierung	A	B	C
Material	Massenanteil [%]		
Graphit	88,75	93,75	96,25
Binder	10,0	5,0	2,5
Leitruß	1,25	1,25	1,25

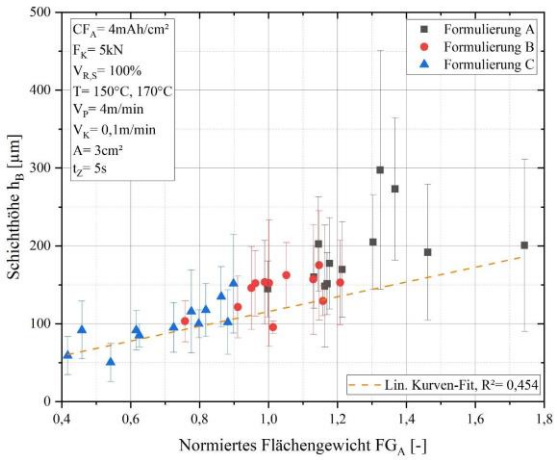


Abbildung 26: links: *Zusammensetzung der unterschiedlichen Formulierungen für die Dosierungsstudie.* ***rechts:*** *Darstellung der erreichten Beschichtungshöhe über das normierte Flächengewicht, für die unterschiedlichen Anodenformulierungen.*

Formulierung für die anderen Versuche entspricht, die geringste Streuung relativ nah um das Soll-Flächengewicht.

Für die hergestellten Anoden wurden zusätzlich Haftfestigkeiten und elektrische Leitfähigkeiten in Abhängigkeit des verwendeten Substrats charakterisiert (Abb. 27). Dabei lassen sich höhere Haftfestigkeiten bei Verwendung von geprimerten Folien erzielen (*Substrat A*: ungeprimert, *Substrat B*: 80% CMC, 20% Leitruß, *Substrat C*: Graphit, Leitruß, Vinylpyrrolidon [FhG ISIT-Substrat]). Insbesondere für das Substrat C konnten auch mit geringeren Bindergehalten hohe Haftfestigkeiten vergleichbar mit klassischen nassbeschichteten Elektroden erzielt werden. Bei der Messung der spezifischen Leitfähigkeit ergibt sich analog zu den Pulvern eine geringere Leitfähigkeit mit steigendem Anteil isolierend wirkendem Binder. Für die verwendeten Substrate lassen sich keine klaren Aussagen in Abhängigkeit des Binderanteils treffen. Bei hohen elektrischen

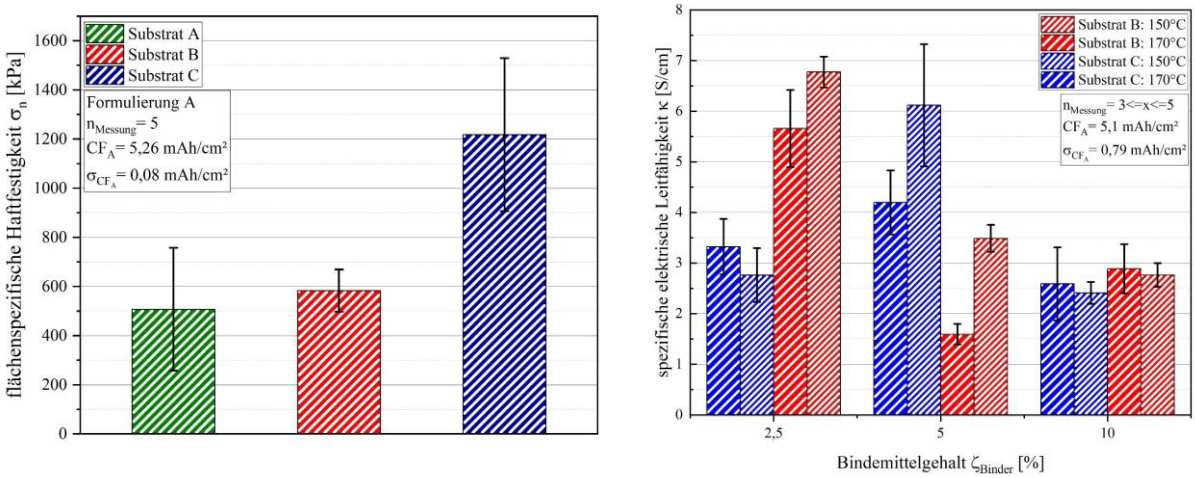


Abbildung 27: links: *Haftfestigkeiten von Anoden aus dem Siebauftrag in Abhängigkeit des Substrates.* ***rechts:*** *Spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Bindergehalts, Substrats (B=iPAT-Substrat, C=ISIT-Substrat) und Kalandertemperatur.*

Leitfähigkeiten lässt sich für höhere Temperaturen jedoch erkennen, dass die Leitfähigkeit deutlich geringer ist, was auf einen stärkeren isolierenden Effekt des Binders zurückzuführen sein könnte, welche bei höheren Temperaturen leichter plastisch verformbar ist und Leitpfade stärker abschirmt.

Für das Verfahren der Direktkalandrierung lässt sich der Einfluss der Linienlasten beim Kalandrieren gut an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, hier LFP-Kathoden, erkennen (Abb. 28). Bei höheren Linienlasten wird eine deutlich dichtere Elektrodenstruktur mit geringerer Porosität erreicht. Auffällig ist die Struktur des Binders, welcher trotz Temperaturen von 170 °C noch partikulär vorliegt. Dies kann auf die Schichtdicke der direktkalandrierten Elektroden zurückzuführen sein, welche mit etwa 300 µm deutlich größer ist als beim Siebauftrag und somit nicht durchdringend die Schmelztemperatur des Binders erreicht. Dennoch konnte durch die homogene Verteilung des Binders ein ausreichender Zusammenhalt sowie Haftfestigkeit der Elektroden erreicht werden.

Die genauere Charakterisierung des Einflusses der Prozessparameter auf die elektrochemischen Eigenschaften direktkalandrierte LFP-Kathoden ist in Abb. 29 dargestellt.

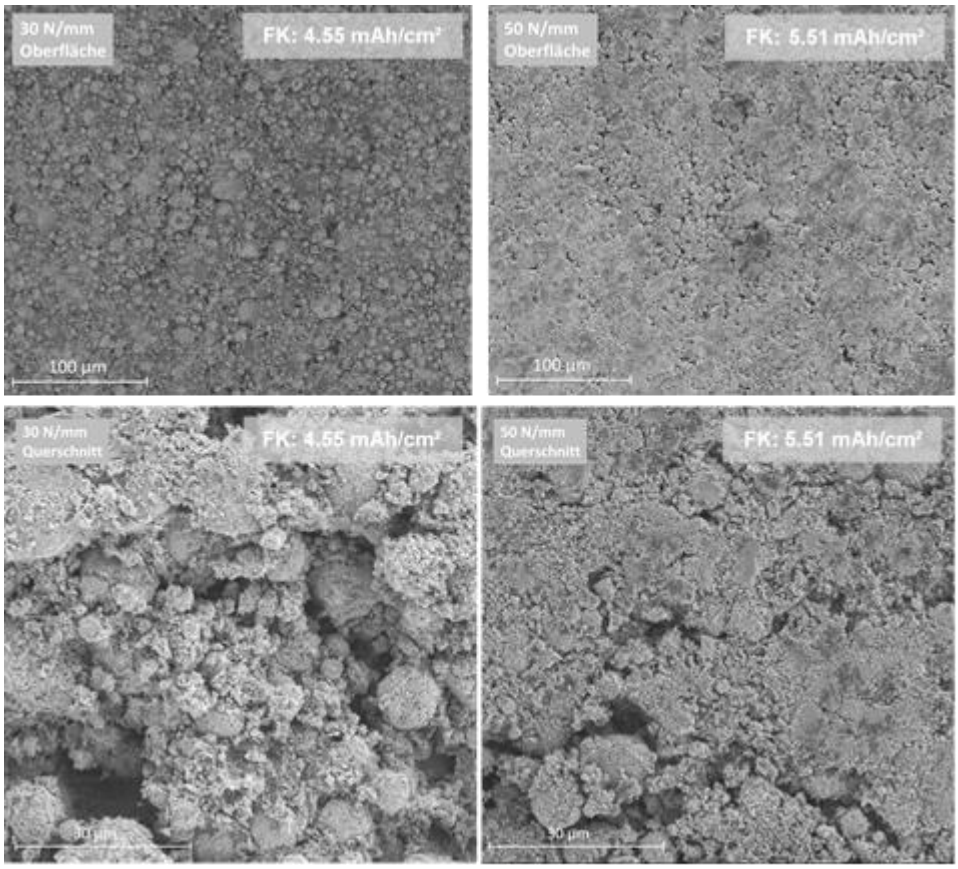


Abbildung 28: *Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche bzw. des Querschnitts von direktkalandrierten LFP-Kathoden bei einer Verdichtung mit Linienlasten von 30 N/mm (links) bzw. 50 N/mm (rechts). Dabei wurden Flächenkapazitäten von 4.55 mAh/cm² bzw. 5.51 mAh/cm² erreicht.*

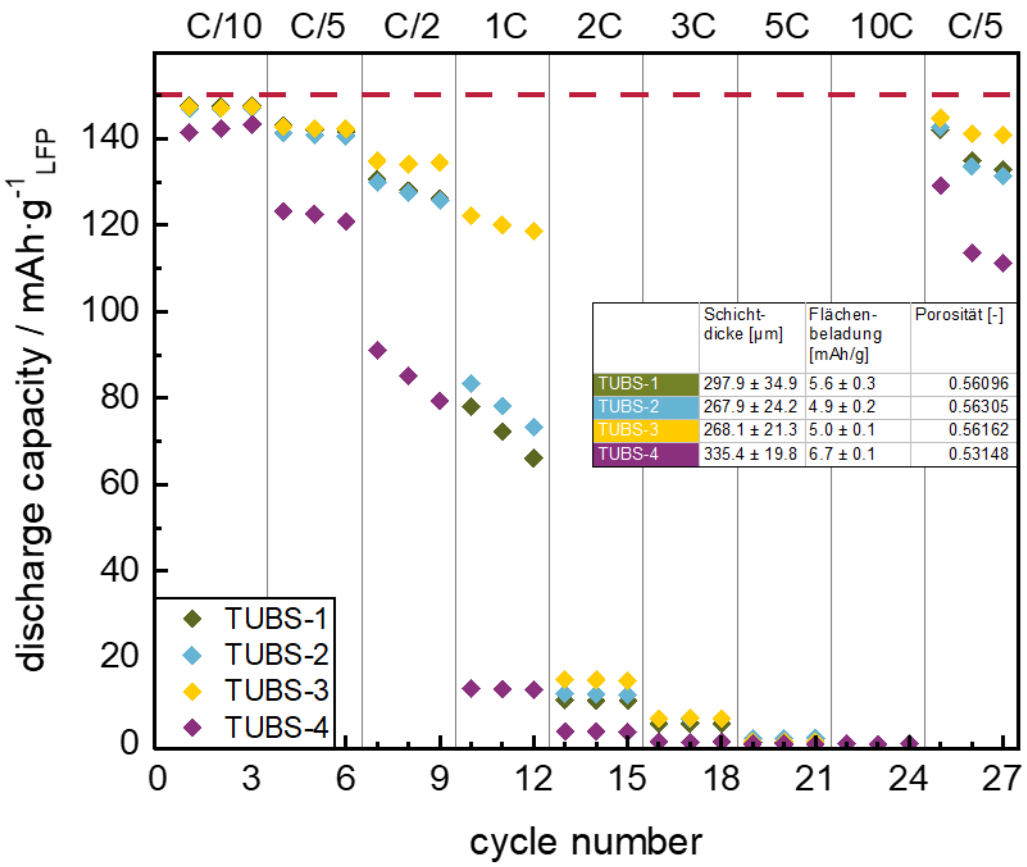


Abbildung 29: *Spez. Entladekapazität direktkalandrierter LFP-Kathoden bei unterschiedlichen Parametern im Kalandrierprozess. Die Zyklisierung wurde mit Knopf-Halbzellen durchgeführt.*

Die elektrochemische Charakterisierung der Elektroden wurde dabei durch den Projektpartner HAWL durchgeführt. Für alle Elektroden wurde die Zielbeladung von 4 mAh/g leicht übertroffen. Die Elektrode TUBS-1 wurde dabei als Referenz für den Direktkalandrierprozess gewählt, welche im ersten Schritt bei 5 kN und einer Walzengeschwindigkeit von 0,4 m/s (50% Geschwindigkeitsdifferenz) kalandriert und im zweiten Schritt bei gleichen Einstellungen (0% Geschwindigkeitsdifferenz) laminiert wurde. TUBS-2 wurde bei gleichen Einstellungen produziert, wobei hier zwei weitere Kalandrierschritte vor dem Laminieren durchgeführt wurden. TUBS-3 wurde wieder mit nur einem Kalandrierschritt hergestellt, dies jedoch bei einer Kraft von 15 kN. Bei TUBS-4 wurde die Walzengeschwindigkeit auf 0,1 m/s reduziert. Bei Betrachtung der Entladekapazitäten fällt direkt die im Vergleich schlechtere Performance der Elektrode TUBS-4 auf. Dies kann, insbesondere bei hohen C-Raten, auf die hohe Schichtdicke bei gleichzeitig geringerer Porosität zurückgeführt werden. Hier müssen zum einen längere Pfade von den Ionen zurückgelegt werden, zum anderen sind Leitpfade durch die geringere Porosität eingeschränkt. Die Elektrodenstruktur lässt sich dabei auf die langsamere Walzengeschwindigkeit zurückführen. Bei geringeren Scherraten kommt es zu weniger Schlupf des Pulvers, sodass eine größere Menge in den Kalanderspalt

eingezogen wird. Zudem bleibt genügend Zeit für das Pulver, durch Schwerkraft in den Walzenspalt nachzurücken. Infolgedessen wird hier auch bei gleichen Kräften bzw. Linienlasten eine geringere Porosität erreicht. Bei TUBS-1 kann eine verbesserte Performance beobachtet werden, da hier die Schichtdicke signifikant geringer ist. Die höhere Walzengeschwindigkeit wirkt durch die höheren Scherraten den beschriebenen Effekten bei TUBS-4 entgegen, sodass hier auch die Porosität höher ist. Für TUBS-3 kann die beste Performance für bis zu 1C erzielt werden. Interessanterweise wird durch den einzelnen Verdichtungsschritt bei deutlich höheren Kräften die Schichtdicke reduziert, ohne die Gesamtporosität signifikant zu reduzieren. Somit bleiben genügend Leitpfade bei gleichzeitig verringerter zurückzulegender Strecke für die Ionen. Für TUBS-2 werden ähnliche physikalische Eigenschaften wie für TUBS-3 erreicht, jedoch ist die Performance ähnlich zu TUBS-1. Dies könnte auf die Mehrfachkalandrierung zurückzuführen sein, da bei jedem Kalandrierschritt zum einen die Schicht wieder zerstört wird, zum anderen jedoch auch eine dünnere Schicht die Linienlast erfährt. Hier kann es potenziell zur Zerstörung gebildeter langer Leitpfade kommen, was die Performance negativ beeinflusst.

Somit ist, bezogen auf die elektrochemische Performance der Elektroden, ein Direktkalandrierungsverfahren vorteilhaft, welches in einem Verdichtungsschritt durch Anwendung höherer Kräfte in Kombination mit höheren Walzengeschwindigkeiten Elektrodenschichten mit geringer Schichthöhe und hoher Porosität bildet. Bezogen auf Prozess und Anlage ist ein solches Vorgehen ebenfalls vorteilhaft, da somit die Anzahl der benötigten Kalanderwalzen sowie die Prozesszeit an sich geringer gehalten werden kann. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich durch Direktkalandrierung trockenbeschichtete dicke Elektroden erfolgreich zyklisieren lassen, wobei hier bei Berücksichtigung der erzielten Schichtdicken und somit geringen Entladekapazitäten bei hohen C-Raten möglicherweise eher auf eine Anwendung als stationäre Speicher als auf eine Anwendung als schnell zu ladende Lithium-Ionen-Batterien als Traktionsbatterien abgezielt werden sollte.

v) AP 7: Ökologische und ökonomische Bewertung der Trockenbeschichtungsprozesse

In diesem Arbeitspaket erfolgt eine Bewertung der Trockenbeschichtungsprozesse, sowohl von Seiten der elektrochemischen Performance als auch in wirtschaftlicher Hinsicht durch das gesamte Projektkonsortium.

Zur ökologischen Bewertung der untersuchten Methoden der lösemittelfreien Pulverbeschichtung wurde der Energieaufwand beim Verfahrensschritt Beschichten bewertet. Als Referenz dienen Annahmen für einen industrietypischen Prozess der lösemittelbasierten Elektrodenbeschichtung, die als Vergleich zu bereits real erzielten Werten der jeweiligen Demonstratoranlagen der Partner TU BS, FhG ISIT, FhG IPA dienen.

Tab. 2: *Parameter zur Bewertung des Energieeintrags bei Beschichtung von NMC622-Kathoden.*

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

Tab. 3: *Parameter zur Bewertung des Energieeintrags bei Beschichtung von Graphit Anoden.*

Parameter	H_2O-basiert	Siebauftrag	Bürstenauftrag	elektrostatischer Auftrag
Länge Trockentunnel [m]	24	0,1	0,4	0,5
Breite Trockentunnel [mm]	800	300	350	250
Höhe Trockentunnel [m]	0,3	0,01	0,1	0,1
Breite Stromkollektor [mm]	800	250	320	200
Breite Elektrode [mm]	650	85	250	120
Geschwindigkeit [$m \cdot min^{-1}$]	25	2	0,14	1
Dicke Stromkollektor [µm]	12	10	18	10
Dicke Elektrodenschicht[1] [µm]	37	63	63	63
Bindergehalt in Feststoffen	5,00%	5,00%	5,00%	5,00%
verbleibende Feststoffe	95,00%	95,00%	95,00%	95,00%
Feststoffgehalt in Slurry	60%	100%	100%	100%
Temperatur Beschichtung [°C]	100	170	150	180
Temperatur Umgebung [°C]	25	25	25	25
Temperatur Abluft [°C]	40	150	100	150

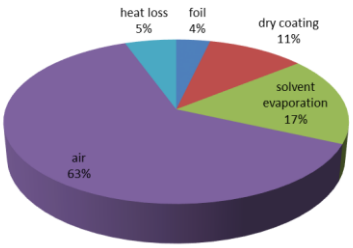
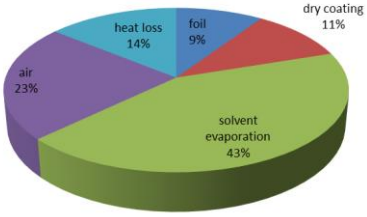
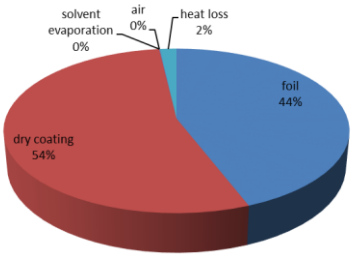
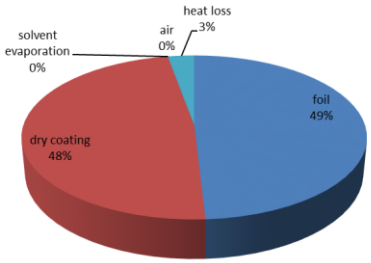
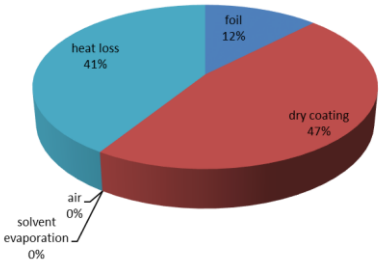
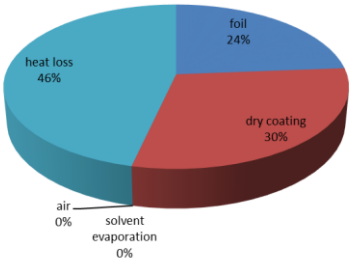
[1] beidseitig; extrapoliert -> Porosität 100%

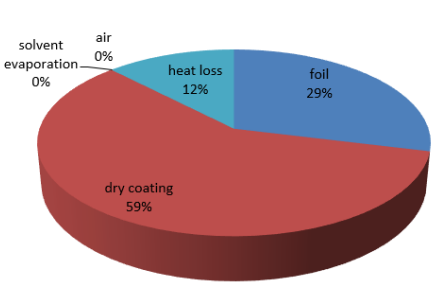
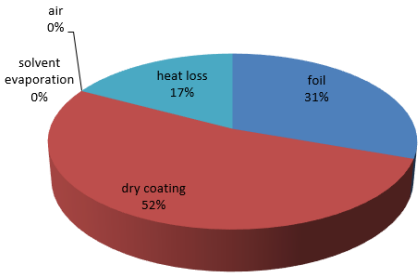
Um Vergleichbarkeit zu erzielen, werden alle Anlagen auf identische Herstellungsrate je Elektrodenkapazität [Ah·min^{-1}] normiert (hypothetische Parallelschaltung mehrerer baugleicher Demonstrator Anlagen).

Tab. 4: *Energieeintrag beim Beschichten der Elektrode.*

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

Es ergeben sich folgende Anteile des Energieeintrags:

	NMC622-Kathode	Graphit-Anode
lösemittelbasiert		
Siebauftrag		
Bürstenauftrag		

elektrostatischer Auftrag		
	NMC622-Kathode	Graphit-Anode

Der Ansatz der Direktkalandrierung konnte innerhalb der Projektlaufzeit mangels aussagekräftiger Betriebsdaten bzgl. eines industrierelevanten Beschichtungsprozesses nicht bewertet werden.

Faktoren wie die CO_2-Ersparnis/Energiereduktion etc. werden derzeit auf Basis der obigen Parameter mit dem LCA-Tool von eKoZell bewertet, konnten allerdings leider nicht im Projektzeitraum abgeschlossen werden. Alternativ wurde die Bewertung wie in Tab. 5 dargestellt durchgeführt.

Zur ökonomischen Bewertung wurden zunächst die Investitionskosten bei Skalierung der untersuchten Methoden der lösemittelfreien Elektrodenherstellung auf das exemplarische Szenario einer Gigafactory (10 $GWh \cdot a^{-1}$) betrachtet.

Tab. 5: *Geschätzte Kosten bei Skalierung der Methoden (10 $GWh \cdot a^{-1}$).*

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

Die veränderten Annahmen für Energieaufwand und Investitionskosten der Elektrodenherstellung wurden anhand der Methode zur Kostenbewertung des Projektes eKoZell für die gesamte Zelle bewertet [1]. Der ÖkoTroP *Bürstenauftrag* wurde dazu in das Kostenbewertungs-Tool integriert. Es ergibt sich folgender Vergleich zum ProZell-Referenz-Szenario (ekoZell-Szenario „PHEV2“) mit dem ÖkoTroP Szenario für die Produktion der gesamten Zelle:

Die gegebene Abschätzung des eKoZell-Kostenrechners (siehe Tab. 6) zeigt eine Preisreduktion für die gesamte Zelle in den genannten Parametern. Dies basiert auf mehreren Faktoren: Erstens der Erniedrigung des Energieeintrags von rund 70% (siehe Tab. 4) für die Beschichtung des ÖkoTroP Szenario im Vergleich zur konventionellen Nassbeschichtung. Zweitens der Senkung von Materialkosten durch die Vermeidung der Lösemittel NMP und Wasser.

Tab. 6: *Vergleich Gesamtkosten für die Zelle zwischen eKoZell Referenz-Szenario „PHEV2“ mit dem ÖkoTroP Bürstenauftrag.*

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

[1] Beschreibt die Produktionskosten unter Berücksichtigung der Abschreibung und Steuer.

[2] Beschreibt die laufenden Produktionskosten.

[3] Beschreibt die Vollkosten inklusive Abschreibung ohne Kapitalkosten.

Zusätzlich wird erwartet, dass mit den veränderten Annahmen der Investitionskosten (siehe Tab. 5), aufgrund der Einsparung der Trockenstrecke, die Kosten auf rund 31 % für die Beschichtungseinheit gesenkt werden können. Der Flächenbedarf kann hierbei auf rund 25 % verringert werden.

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

Um den erwarteten Vorteil des ÖkoTroP-Szenarios besser zu unterstreichen, werden in der folgenden Tab. 7 die zuvor genannten Parameter der Investitionskosten, des Energieeintrags und des Flächenbedarfs für den Beschichtungsschritt erneut aufgeführt und den Capital Expenditures (CapEx) und Operational Expenditures (OpEx) zugewiesen. Die Parameter werden mit dem ProZell-Referenz-Szenario (ekoZell-Szenario „PHEV2“) verglichen und prozentual gelistet:

Tab. 7: *Erwarteter Vergleich von CaPex und OpEx für den Beschichtungsschritt zwischen eKoZell Referenz-Szenario „PHEV2“ und dem ÖkoTroP Szenario.*

	Vergleich ÖkoTroP zu ekoZell-Szenario
CaPex – Investitionskosten Beschichtung [€]	31 %
OpEx – Energieeintrag Beschichtung [kW]	28 %
OpEx – Flächenbedarf Beschichtung [m^2]	25 %
OpEx – Lösungsmittel [€]	0 %

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Zuge der vom Projektträger genehmigten Projektverlängerung um 12 Monate wurden die bewilligten Gesamtmittel von ursprünglich 817.827,60 € auf final 907.827,60 € (inkl. Projektpauschale) erhöht.

Tab. 8: *Tabellarische Gegenüberstellung der im Projektantrag geplanten und im Projektverlauf benötigten Finanzmittel*

Bezeichnung	Posten	IST	SOLL	Differenz (Soll - Ist)
Personalkosten Wissenschaftliche Mitarbeiter	0812	259.728,43	286.504,28	26.775,85
Personalkosten Technische Mitarbeiter	0817	94.450,01	79.218,00	-15.232,01
Personalkosten HiWis	0822	20.203,57	18.720,00	-1.483,57
Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben	0843	13.251,54	15.570,00	2.318,46
Dienstreisen	0846	3.230,03	6.640,00	3.409,97
Investitionen	0850	369.699,48	352.647,00	-17.052,48
SUMME	**-**	**760.563,06**	**759.299,28**	**-1263,78**

Die Differenzen zwischen Soll und Ist für die Mitarbeiterentgelte (Pos. 0812 und 0817) und der Beschäftigungsentgelte (Pos. 0822) ergaben sich durch einen Mitarbeiterwechsel während der Projektlaufzeit, da der vorherige verantwortliche, langjährige Mitarbeiter das Institut verlassen hat. Somit wurden für die Pos. 0812 weniger Mittel benötigt. Im gleichen Zuge wurden jedoch mehr Mittel in den Positionen 0817 sowie 0822 benötigt, um die erfolgreiche Bearbeitung des Projekts zu gewährleisten.

Bei den sonstigen allgemeinen Verwaltungsausgaben (Pos. 0843) konnten Kosten eingespart werden, da infolge des Verzugs bei der Lieferung der kontinuierlichen Beschichtungsanlage weniger Material verbraucht wurde als geplant. Infolge der eingeschränkten Reisemöglichkeiten während der Corona-Pandemie wurden ebenfalls bei den Dienstreisen (Pos. 0846) weniger Mittel verbraucht, als geplant. Bei den Investitionen (Pos. 0850) kam es zu einem etwa 5 % höheren Mittelbedarf bei der Beschaffung der kontinuierlichen Beschichtungsanlage. Dies kann mit einer allgemeinen Preisstei-

gerung begründet werden, da zwischen grundliegender grober Kalkulation zum Zeitpunkt der Antragstellung und Zeitpunkt des Beschaffungsverfahren nach Projektbewilligung etwa 2 Jahre vergangen sind.
Insgesamt konnte das Projekt mit einem geringen Mehrbedarf von 1263,78 € abgeschlossen werden.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die in diesem Teilprojekt geleisteten Arbeiten trugen signifikant zum besseren Verständnis der praktischen Hürden bei lösemittelfreier Elektrodenherstellung für Lithium-Ionen-Batterien bei. Insbesondere konnten Erkenntnisse über die Strukturierung von Pulvern in Intensivmischprozessen zur Vorbereitung der Trockenbeschichtung mit unterschiedlichen Auftragsverfahren sowie über die Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen Pulver, jeweiligem Auftragsverfahren sowie den resultierenden Elektroden gewonnen werden. Dies treibt den Prozess der äußerst vielversprechenden Trockenbeschichtung voran. Die Anforderungen des Abbruchmeilensteins 2 konnten auch mit dem Verfahren des Siebauftrags erfüllt werden. Die, im Gegensatz zu den Beschichtungsverfahren der Projektpartner, neuartigen Beschichtungsverfahren konnten etabliert werden, sodass trockenbeschichtete Kathoden und Anoden sowohl mittels Siebauftrag als auch mittels Direktkalandrierung diskontinuierlich und in Ansätzen kontinuierlich hergestellt wurden.
Zeitliche Verzögerungen ergaben sich durch die beschränkte Zugänglichkeit der Laboratorien sowie der deutlich späteren Konstruktion und Lieferung der Beschichtungsanlage für den kontinuierlichen Siebauftrag aus UAP 2.2.2 infolge der Corona-Pandemie, weshalb hier die Arbeiten nicht so umfangreich wie geplant durchgeführt werden konnten. Ebenfalls war die Bearbeitung des UAP 2.2.4 infolge der Herausforderungen der mechanischen Elektrodeneigenschaften und der damit bereits langwierigen Entwicklung des diskontinuierlichen Direktkalandrierungsverfahrens kaum durchführbar.

4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit

Die Projektergebnisse der TU Braunschweig (Institut für Partikeltechnik) wurden im Sinne der wissenschaftlichen Verwertung in Form von Konferenzbeiträgen veröffentlicht, um sie der Wissenschaft und Industrie zugänglich zu machen.

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

Mengenskala skaliert werden kann. Die neue Anlage zum kontinuierlichen Siebauftrag wurde zusammen mit der Firma Werner Mathis AG entwickelt, sodass Erkenntnisse zum Siebauftrag schon an relevante Anlagenbauer weitergegeben werden konnten und in Zukunft effektiv genutzt werden können.

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

Im Rahmen des Projektes wurden studentische Arbeiten durchgeführt und somit wichtige Kompetenzen auf den wissenschaftlich und wirtschaftlich bedeutenden Feldern der Batterieverfahrenstechnik und der Elektrochemie vermittelt. Diese Studenten werden im weiteren Werdegang Forschungen zu diesen Themen weiterführen und/oder als Fachkräfte die Industrie stärken.

Die Ergebnisse und das Know-How zu Trockenbeschichtungsverfahren, welche im Projekt ÖkoTroP am Institut für Partikeltechnik erarbeitet wurden, stärken die Position des Instituts sowie der Battery LabFactory Braunschweig bei der weiteren Bewerbung um Forschungsgelder. Insbesondere konnte das im Projekt generierte Know-How über Misch- und Trockenbeschichtungsprozesse in weiteren genehmigten Projekten mit direkter Industriebeteiligung (ProLiT, GUTBatt (beide BMBF), NoVOC (EU)) zur lösemittelfreien Elektrodenfertigung genutzt werden, was die Erfolgsaussichten dieser Projekte verbessert. Zusätzlich wurde das Know-How für die effektive Erarbeitung von Folgeanträgen für die nächste Pro-Zell-Phase genutzt, sodass hier auf den Ergebnissen aus dem Projekt ÖkoTroP aufgebaut werden kann.

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

Jüngere Entwicklungen zur Trockenbeschichtung für verschiedene Anwendungsfälle im Feld von Lithium-Ionen-Batterien wurden von mehrfach von verschiedenen Seiten in wissenschaftlichen Reviews zusammengefasst [2–6]. B. A. Walker et al. präsentierten einen neuen Ansatz der lösemittelfreien Herstellung von NMC Kathoden unter Einbeziehung einer 3D-Graphen-Trägerstruktur [7]. E. Zhen et al. präsentierten einen Ansatz zur lösemittelfreien Herstellung PVDF-basierter NMC532 Kathoden mittels Elektrospraying im Labormaßstab, wobei eine Abhängigkeit von Bindergehalt mit späterer räumlicher Verteilung von Binder bzw. Leitadditiv in der Elektrode

gefunden wurde [8]. Insbesondere ist ebenfalls die Veröffentlichung von Gyulai, Bauer und Ehrenberg [9] interessant, da hier auch das Mischen und Trockenbeschichten von NCM mit PVDF als Bindersystem untersucht wurde. F. Schmidt et al. demonstrierten die Applizierbarkeit des bereits bekannten DRYtraec®–Verfahrens für die Herstellung von Kathoden in Lithium-Schwefel-Zellen [10]. Darüber hinaus wurden Ansätze lösemittelfreier Elektrodenherstellung für den Anwendungsfall als Superkondensator oder hybride Variante (Batterie & Superkondensator -> „Supercabattery“) bekannt [11]. Neben wissenschaftlichen Fachveröffentlichungen, wurden beim Tesla Battery Day (22.09.2020) Informationen zur Strategie der Trockenbeschichtung des Unternehmens Tesla publiziert. Die hier benannten neuartigen Verfahren unterscheiden sich größtenteils jeweils deutlich von den im Projekt ÖkoTroP verfolgten Ansätzen (weitere Details siehe Zwischenberichte 2020, 2021, 2022, 2023).

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

Zentrale Forschungsergebnisse der TU Braunschweig wurden in Form von Posterbeiträgen auf verschiedenen Fachkonferenzen präsentiert:

- Bahlmann, L; Schälicke, G.; Horst, M.; Kwade, A.; *Investigation of a high intensity mixing process with powders for the production of dry coated cathodes and anodes*, International Battery Production Conference **2023**
- Dege, J.; Bahlmann, L.; Horst, M.; Kwade, A.; *Model-based analysis of the compaction behaviour of powders in the calender gap dry film formation*, Dry Coating Forum Fraunhofer IWS, **2023**

Weiterhin sind wichtige Ergebnisse in eine Veröffentlichung des Projektpartners HAW Landshut im Rahmen des Projekts eingeflossen:

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

References

[1] K. Bendzuck, M. Mitrenga, P. Berghäuser, A. Kollenda, L. Kemmer, M. Blaschke, J. Keilhofer, M. Lechner, J. Mayer, ProZell Kostenrechner, 2022. https://kostenmodell.prozell-cluster.de/#/. Accessed 4 January 2023.

[2] F. Degen, O. Krätzig, Future in Battery Production: An Extensive Benchmarking of Novel Production Technologies as Guidance for Decision Making in Engineering, IEEE Trans. Eng. Manage. (2022) 1–19.

[3] Y. Lu, C.-Z. Zhao, H. Yuan, J.-K. Hu, J.-Q. Huang, Q. Zhang, Dry electrode technology, the rising star in solid-state battery industrialization, Matter 5 (2022) 876–898.

[4] N. Verdier, G. Foran, D. Lepage, A. Prébé, D. Aymé-Perrot, M. Dollé, Challenges in Solvent-Free Methods for Manufacturing Electrodes and Electrolytes for Lithium-Based Batteries, Polymers 13 (2021).

[5] S.N. Bryntesen, A.H. Strømman, I. Tolstorebrov, P.R. Shearing, J.J. Lamb, O. Stokke Burheim, Opportunities for the State-of-the-Art Production of LIB Electrodes—A Review, Energies 14 (2021) 1406.

[6] M. Armand, P. Axmann, D. Bresser, M. Copley, K. Edström, C. Ekberg, D. Guyomard, B. Lestriez, P. Novák, M. Petranikova, W. Porcher, S. Trabesinger, M. Wohlfahrt-Mehrens, H. Zhang, Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments, Journal of Power Sources 479 (2020) 228708.

[7] B.A. Walker, C.O. Plaza-Rivera, S.-S. Sun, W. Lu, J.W. Connell, Y. Lin, Dry-pressed lithium nickel cobalt manganese oxide (NCM) cathodes enabled by holey graphene host, Electrochimica Acta 362 (2020) 137129.

[8] E. Zhen, J. Jiang, C. Lv, X. Huang, H. Xu, H. Dou, X. Zhang, Effects of binder content on low-cost solvent-free electrodes made by dry-spraying manufacturing for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 515 (2021) 230644.

[9] A. Gyulai, W. Bauer, H. Ehrenberg, Dry Electrode Manufacturing in a Calender: The Role of Powder Premixing for Electrode Quality and Electrochemical Performance, ACS Appl. Energy Mater. 3 (2023) 83.

[10] F. Schmidt, S. Kirchhoff, K. Jägle, A. De, S. Ehrling, P. Härtel, S. Dörfler, T. Abendroth, B. Schumm, H. Althues, S. Kaskel, Sustainable Protein-Based Binder for Lithium-Sulfur Cathodes Processed by a Solvent-Free Dry-Coating Method, ChemSusChem 15 (2022) e202201320.

[11] H. Zhou, M. Liu, H. Gao, D. Hou, C. Yu, C. Liu, D. Zhang, J.-c. Wu, J. Yang, D. Chen, Dense integration of solvent-free electrodes for Li-ion supercabattery with boosted low temperature performance, Journal of Power Sources 473 (2020) 228553.