

Schlussbericht

Teil I - Kurzbericht

| | |
|---|---|
| Vorhabenbezeichnung: Epic – Erhöhung der Durchsatzgeschwindigkeit in der Elektrodenproduktion durch ein innovatives Trocknungsmanagement | |
| Zuwendungsempfänger: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig Battery LabFactory Braunschweig, Institut für Partikeltechnik Volkmaroder Str. 5, 38104 Braunschweig | Förderkennzeichen 03XP0295B |
| Projektleiter Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade Projektkoordinatoren: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) – Thin Film Technology (TFT) Prof. Dr.-Ing. Wilhelm Schabel (wilhelm.schabel@kit.edu) Dr.-Ing. Philip Scharfer (philip.scharfer@kit.edu) | Berichtszeitraum 01.08.2020 – 31.03.2024 Bewilligungszeitraum 01.08.2020 – 31.07.2023 (kostenneutral verlängert bis 31.03.2024) |

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 [03XP0295B] gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

I. Kurzbericht

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

Ziel des Projektes Epic war die Reduzierung der Produktionskosten von Batterieelektroden durch eine Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit um mindestens 50 % und eine Senkung der Energiekosten bei der Trocknung um mindestens 20 % gegenüber dem aktuellen Stand der Technik. Erreicht wurde dies durch die Verwendung innovativer Trocknungstechnologien und eine wissenschaftsbasierte Optimierung der Prozessführung bei der Trocknung und Nachtrocknung in Kombination mit einem materialsystemspezifisch angepassten Feuchtemanagement. Daraus ergaben sich ein erhebliches Kosteneinsparpotenzial und eine entscheidende Verbesserung der Umweltbilanz, was den Batterieproduktionsstandort Deutschland im internationalen Wettbewerb stärkt.

Als Ausgangspunkt zum Erreichen der Projektziele ist zunächst die Prozessführung der rein konvektiven Trocknung optimiert worden. Darüber hinaus sind alternative Trocknungsverfahren erforscht und in einen industriell skalierbaren Prozess überführt worden. Die Optimierung der Trocknung und des Feuchtemanagements erfolgte aufbauend auf den Erkenntnissen aus den Projekten HighEnergy, Roll-It und QS-Zell anhand eines bewertenden Vergleichs unterschiedlicher Prozessrouten unter Berücksichtigung von anforderungsgerechten Qualitätsaspekten und Prozess-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Darüber hinaus ist betrachtet worden, wie eine signifikante Kostenminimierung erreicht werden kann, indem der Energieaufwand für den Trockenraum reduziert oder sogar vollständig eingespart wird. Insbesondere sollte untersucht werden, ob die Einstellung einer geforderten Restfeuchte vor der Elektrolytbefüllung durch die Verarbeitung in einem lokal optimierten Mikroenvironment und/oder durch eine Verknüpfung einzelner Prozessschritte sinnvoll ist. Im Rahmen des geplanten Forschungsvorhabens Prozess-Differenzkosten-Betrachtungen für die Trocknung und das Feuchtemanagement entwickelt worden.

Das **iPAT** (TU Braunschweig) untersuchte die (Nah-)Infrarottrocknung im Technikumsmaßstab. Insgesamt lag der Schwerpunkt beim **iPAT** auf einer Erforschung der Prozess-Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, während die AG **TFT** sich auf die Verbesserung des Prozessverständnisses fokussiert hat. Das **ifs** (TU Braunschweig) entwickelte ein Verfahren zur konduktiven Elektrodentrocknung. Parallel untersuchte das **ifs** den Einsatz eines induktiven Trocknungsverfahrens. **iPAT** und **ifs** betrachteten dabei sowohl wasserbasierte Anoden als auch NMP-basierte Kathoden. Die Bewertung verschiedener Ansätze zur Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit anhand geeigneter Prozess-Kosten-Modelle sowie deren Einfluss auf die ökologischen Auswirkungen erfolgte durch alle Projektpartner gemeinsam.

Im Hinblick auf eine prozessübergreifende Optimierung des Trocknungs- und Feuchtemanagements untersuchte das **iPAT** unterschiedliche Nachtrocknungsszenarien unter definierten Umgebungsbedingungen mit variierenden

resultierenden Restfeuchten in der Elektrode und deren Einfluss auf Qualität, Kosten und Zellperformance. Mögliche Konzepte stellen die konvektive Trocknung, die IR-Trocknung und die Vakuumtrocknung dar. In allen Fällen wird der Einfluss von Trocknungsintensität und -dauer auf die Zelleigenschaften (**wbk**, **iPAT**) und die Mikrostruktur (**iPAT**) der getrockneten Elektroden und Separatoren evaluiert.

Bezug zu den Clusterzielen

Das Vorhaben adressierte insbesondere die Clusterziele **Minimierung der Kosten** und **Verbesserung des ökologischen Impacts**. Die im Projekt geplanten Arbeiten führten zu einem besseren Prozessverständnis der maßgeblich für die Zellperformance verantwortlichen Trocknungs- und Nachtrocknungsprozesse in der Li-Ionen-Batteriezellproduktion. Die erstellten Prozess-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind die Basis für einen gesteigerten Durchsatz durch eine beschleunigte Trocknung bei gleichbleibender oder besserer Zellperformance und reduzierten Produktionskosten und Umweltbelastungen gegenüber dem aktuellen Stand der Technik.

Gleichzeitig ist ein reproduzierbarer Zellbau mit deutlich geringeren Qualitätsschwankungen und verringertem Ausschuss ermöglicht worden. Durch die Erarbeitung von Prozess-Kosten- und Prozess-Ressourceneffizienz-Modellen unter Berücksichtigung der neu entwickelten Trocknungsstrategien sind die Zellbaukosten und der spezifische Energieverbrauch minimiert worden. Ein direkter Transfer in die Industrie ist möglich. Im Rahmen von **Epic** ging es insbesondere um eine Verbesserung des gesamten Trocknungsmanagements. Neben der Formierung ist hier das größte Einsparpotential vorhanden, da durch den Einsatz optimierter Prozesse Energiekosten gesenkt und Durchsätze gesteigert werden können.

2. Ablauf des Vorhabens

Seitens des iPAT sind Referenzelektroden hergestellt worden. Im nächsten Schritt (UUAP 2.1.1) sind für Anoden als auch Kathoden Konvektionsstromuntersuchungen durchgeführt worden. Auf deren Basis ist das Trocknungsprofil der Elektroden optimiert worden. Bereits hier sind ohne Verwendung innovativer Trocknungstechnologien die KPIs erreicht worden. Die in UUAP 2.1.2 untersuchte Pulvervorstrukturierung führte bei Anoden zu keinen erkennbaren, bei Kathoden zu keinen signifikanten Verbesserungen der Elektrodenstruktur, bzw. der Trocknungseigenschaften und des Outputs. Ebenfalls in dem Zeitraum ist zum 31.07.2021 der Meilensteinbericht bzgl. Meilenstein 1 zur Integration von (N)IR-Modulen in die Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsanlage eingereicht worden.

Weiterhin sind in Kombination mit einer den Konvektivtrocknern vorgeschalteten (N)IR-Trocknung Feststoffgehalte in der Elektroden suspension sowie Flächengewichte der Elektroden variiert worden. Abschließend sind die in den Konvektivtrocknern integrierten (N)IR-Module und ihre Auswirkung auf die Trocknung, bzw. die Elektrodenqualität untersucht worden.

Bei der Inbetriebnahme des Versuchsstandes mit einstellbarem Taupunkt ist es aufgrund Corona-bedingter Lieferschwierigkeiten und eines herstellerseitigen Softwarefehlers zu starken Verzögerungen gekommen. Der Versuchsstand konnte erst ab 2023 für die geplanten Versuche genutzt werden. Durch die kostenneutrale Verlängerung des Projektes war es dennoch möglich mehrere umfangreiche Studien zur Untersuchung von Nachtrocknung, Rückbefeuchtung und Zellbau unter definiertem Taupunkt durchzuführen.

Seitens des ifs wurde entsprechend des UAP 2.3 auf Grundlage eines vorhandenen Prüfstands aus dem Vorgängerprojekt Roll-It ein elektrisch sicherer Prüfstand zur konduktiven Erwärmung von Elektroden-Einzelsheets entwickelt und aufgebaut. Anschließend wurden umfangreiche Untersuchungen zur Anwendung der konduktiven Erwärmung für die Trocknung von sowohl Anoden als auch Kathoden durchgeführt. Im Rahmen der Untersuchungen wurden der konduktive Trocknungsprozess mithilfe thermografischer und gravimetrischer Analysemethoden charakterisiert und sowohl Parameter- als auch Flächenbeladungsvariationsversuche sowie Prozesseffizienzuntersuchungen durchgeführt. Im Anschluss wurden die prozessierten Elektroden hinsichtlich des Einflusses des konduktiven Trocknungsprozesses sowie der variierten Parameter auf ihre mechanischen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

Gemäß des UAP 2.4 wurde ein Prüfstand für die induktive Trocknung von Batterieelektroden konzipiert und konstruiert, sodass der Meilenstein 2 innerhalb des Zeitraums 2021 erfolgreich erreicht werden konnte. Es wurden verschiedene Induktorgeometrien und -Anordnungen mit dem Ziel der Erzeugung einer möglichst breiten und homogenen Heizzone getestet. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde ein zusätzlicher Linieninduktor beschafft und in den Prüfstand integriert. Untersuchungen fokussierten sich zunächst analog zur Konduktionstrocknung auf die Charakterisierung des stationären induktiven Trocknungsprozesses, dessen Auswirkungen auf die Elektrodeneigenschaften sowie die Optimierung des Prozesses hinsichtlich dessen Effizienz. Durch die Erweiterung des Prüfstands um eine mechanische Linearführung sowie ein Air-Knife wurden Versuche für die in UAP 2.4.2 – 2.4.4 vorgesehenen Untersuchungen der kombinierten Induktions- und Konvektionstrocknung durchgeführt.

3. Wesentliche Ergebnisse sowie ggf. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Es sind die Ziele der Durchsatzoptimierung im Elektrodentrocknungsprozess im Anschluss an den Beschichtungsschritt erreicht worden. Dies wurde bereits bei der Optimierung der Konvektionsstrom behafteten Trocknung erreicht und mit der Nutzung der (N)IR-Emitter nochmals verbessert.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte die Anwendbarkeit der konduktiven und induktiven Trocknung für die Herstellung von Batterieelektroden erfolgreich und reproduzierbar nachgewiesen werden. Mithilfe beider Methoden

konnten signifikante Trocknungsratensteigerungen für die untersuchten Materialsysteme im Vergleich zum Referenzprozess erzielt werden. Diese belaufen sich im Fall der Konduktionstrocknung auf ca. 160% für die Anoden- und auf ca. 475% für die Kathodentrocknung bei einer gleichzeitigen Senkung des durchschnittlichen Energieverbrauchs [kWh/m²] von jeweils ca. 57% und 74%. Im Fall der Induktionstrocknung betragen die maximal erreichten Trocknungsratensteigerungen für die Anodentrocknung ca. 345% und für die Kathodentrocknung ca. 416% bei einer Senkung des durchschnittlichen Energieverbrauchs von ca. 45% und 48%. Analog zur state-of-the-art Konvektionstrocknung konnte ebenfalls ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen der Trocknungsrate und Haftfestigkeit der Beschichtungen festgestellt werden, welcher auf eine einsetzende Migration der Elektrodenkomponenten hindeutet. Ein negativer Einfluss der gesteigerten Trocknungsraten auf die elektrochemische Performance der prozessierten Anoden konnte im Rahmen der durchgeführten Zelluntersuchungen allerdings nicht detektiert werden. Aufgrund der innerhalb des Projektes erzielten Ergebnisse ist die weiterführende Untersuchung hinsichtlich der Hochskalierung beider Prozesse erstrebenswert.

Durch den Zellbau unter definiertem Taupunkt war es möglich die Zellperformance in Abhängigkeit des Taupunktes mit hoher Genauigkeit zu untersuchen. Eine wichtige Erkenntnis dieser Versuche war, dass es erst bei Überschreiten eines kritischen Taupunktes von -30 °C bei polyolefinen bzw. von -40°C bei keramischen Separatoren zu einer Verringerung der Zellperformance kommt. Diese drückt sich primär durch eine erhöhte irreversible Kapazität während der Formierung aus. Eine Variation des Flächengewichtes der Elektroden sowie des CMC-Gehaltes der Anode hat keinen Einfluss auf den kritischen Taupunkt gezeigt. Die Korrelation des kritischen Taupunktes mit der gemessenen Restfeuchte zur Definition eines allgemeingültigen kritischen Restfeuchte-Wertes war nicht erfolgreich, da sich eine starke Abhängigkeit von der Elektrodenrezeptur gezeigt hat. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass der aktuelle Kenntnisstand zur Wechselwirkung zwischen Restfeuchte und Zellperformance noch unvollständig ist und weiterführende Untersuchungen notwendig sind um zu klären, welche Sorptionsmechanismen zu elektrochemisch aktiver Restfeuchte führen.

Teil II – Eingehende Darstellung

| | |
|---|--|
| Vorhabenbezeichnung: Epic – Erhöhung der Durchsatzgeschwindigkeit in der Elektrodenproduktion durch ein innovatives Trocknungsmanagement | |
| Zuwendungsempfänger: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig Battery LabFactory Braunschweig, Institut für Partikeltechnik Volkmaroder Str. 5, 38104 Braunschweig | Förderkennzeichen 03XP0295B |
| Projektleiter Prof. Dr.-Ing. Arno Kwade Projektkoordinatoren: Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT) – Thin Film Technology (TFT) Prof. Dr.-Ing. Wilhelm Schabel (wilhelm.schabel@kit.edu) Dr.-Ing. Philip Scharfer (philip.scharfer@kit.edu) | Berichtszeitraum 01.08.2020 – 31.03.2024 |
| | Bewilligungszeitraum 01.08.2020 – 31.07.2023 (kostenneutral verlängert bis 31.03.2024) |

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen [03XP0295B] gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----------|
| II. Eingehende Darstellung | 3 |
| 1. Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele | 3 |
| a) Arbeitspaket 1: Referenzprozess im Pilotmaßstab | 3 |
| b) Arbeitspaket 2: Trocknung und Strukturausbildung im Anschluss an den Beschichtungsschritt 4 | 3 |
| c) Arbeitspaket 3: Nachrocknung und Feuchtmanagement | 32 |
| d) Arbeitspaket 4: Prozessverständnis | 34 |
| e) Arbeitspaket 5: Ökonomische Betrachtung und Handlungsempfehlung | 36 |
| 2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises | 39 |
| 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit | 39 |
| 4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans | 39 |
| 5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen | 40 |
| 6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF | 40 |

II. Eingehende Darstellung

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

a) Arbeitspaket 1: Referenzprozess im Pilotmaßstab

Das Ziel des AP1 war es, Referenzelektroden herzustellen und zu charakterisieren, um die Auswirkungen der Prozessänderungen hinsichtlich Strukturausbildung und Prozesseffizienz an der TU Braunschweig bewerten zu können. Dazu wurden im UAP1.1 durch das iPAT Referenzelektroden im Pilotmaßstab hergestellt. Die jeweiligen Suspensionen für Anode und Kathode wurden unter Verwendung eines Taumelmischers (homogenisierendes Mischverfahren) in Kombination mit einem Planetenmischer für den Nassmischprozess hergestellt. Die Ausgangszusammensetzung der Suspensionen ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ausgangsrezepturen zur Herstellung der Referenzelektroden

| Kathode | | Anode | |
|------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| Material | Gew.-% | Material | Gew.-% |
| NCM 622 | 95,50 | Graphitmischung | 94,00 |
| SC 65 | 1,50 | SC 65 | 1,00 |
| SFG6L | 0,75 | CMC | 2,00 |
| PVDF 5130 | 2,25 | SBR | 3,00 |
| Feststoffgehalt | 70 | Feststoffgehalt | 50 |
| NMP | 30 | Wasser | 50 |

Die Stromsammler aus Kupfer- bzw. Aluminiumfolien wurden im Pilotmaßstab unter Nutzung der in der Abbildung 1 schematisch dargestellten Anlage LabCo der Kroenert GmbH mit den jeweiligen Suspensionen beschichtet und anschließend getrocknet aufbauend auf den Erfahrungswerten des iPAT. Hierbei wurden Elektroden mit hohen Flächenbelastungen (Anode ca. 120-150 g/m², Kathode ca. 270-300 g/m²) angestrebt und schließlich Kathoden mit einer Flächenbelastung von 243 g/m² und Anoden mit 130 g/m² umgesetzt.

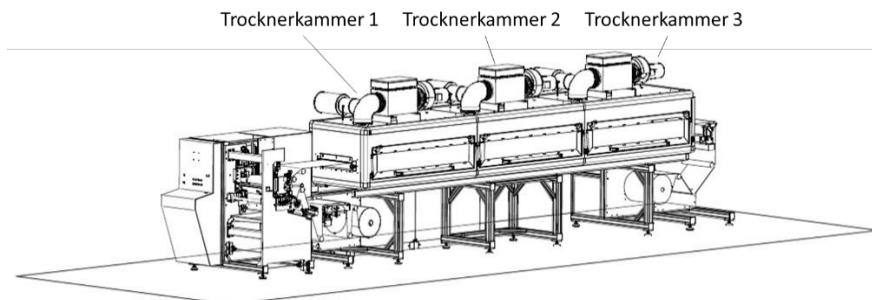


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Beschichtungsanlage zur Herstellung der Referenzelektroden mit drei separat temperierbaren Trocknerkammern

Dabei wurden die Anoden mit einer Bahngeschwindigkeit von 1,5 m/min und einer Temperatur von 60 °C in allen drei Trocknerkammern prozessiert, während die Kathoden mit einer Geschwindigkeit von 2,0 m/min hergestellt wurden. Darüber hinaus wurden die Temperaturen in den Trocknerkammern zur Kathodenproduktion angepasst, sodass die Trocknungstemperaturen ausgehend von 80 °C in der ersten Trocknerkammer über 100 °C in der zweiten Kammer auf 120 °C in der dritten Kammer kontinuierlich gesteigert wurden. Die produzierten Referenz- bzw. Prozessvergleichselektroden wurden über das gesamte Projekt am iPAT und am ifs als Referenz genutzt. Die Elektroden bildeten die Basis zur Bewertung der mechanischen und elektrochemischen Performance der mit angepassten und innovativen Prozessen hergestellten Elektroden, aber auch zur Bewertung der Energieeffizienz der Trocknungsprozesse. Diese grundlegenden Daten fanden somit auch in den Arbeitspaketen 4 und 5 Verwendung.

b) Arbeitspaket 2: Trocknung und Strukturausbildung im Anschluss an den Beschichtungsschritt

In Arbeitspaket 2 wurden durch das **iPAT** unterschiedliche Trocknungsvariationen eingehend hinsichtlich ihres Einflusses auf die Strukturausbildung der Elektroden untersucht. Im Fokus stand dabei die Verbesserung der Trocknungseffizienz unter gezielter Kontrolle der Strukturausbildung. Im Rahmen der Konvektionstrocknung wurden die Konvektionsströme in der kontinuierlichen Pilotanlage durch die Variation der Anströmung mittels der Trocknungsdüsen mit dem Ziel einer Steigerung der Verdunstungsrate optimiert. Basierend auf dem ermittelten optimierten konvektiven Strömungsprofil wurde weiterführend sowohl der Einfluss einer Vorstrukturierung der Ruß/Binder/Aktivmaterial-Pulvermischung durch eine Intensivmischung auf das konvektive Trocknungsverhalten, als auch der Einfluss einer Erhöhung des Feststoffgehalts auf die Prozesseffizienz und Elektrodenqualität untersucht (UAP 2.1).

In **UAP 2.2** wurde ein zusätzlicher Energieeintrag mit Infrarotstrahlern vom **iPAT** betrachtet. Das **iPAT** untersuchte im Pilotmaßstab den Einfluss einer vorgeschalteten, initialen Infrarottrocknung, mit dem Ziel den Einfluss einer schnellen Temperaturangleichung der Suspension an die Ofentemperatur und des damit verbundenen veränderten Entmischungsverhaltens der Komponenten zu Trocknungsbeginn zu bewerten. Zudem wurden entlang der Trocknungsstrecke Kombinationen von Infrarot- und Konvektivtrocknung eingehend erforscht.

Neben der Infrarottrocknung wurden durch das **ifs** die Trocknungsvariationen der induktiven (UAP 2.3) und induktiven Trocknung (UAP 2.4) betrachtet. Dazu wurden Prüfstände konzipiert und aufgebaut, um die Anwendbarkeit beider Trocknungsmethoden auf die untersuchten Materialsysteme zu verifizieren. Anschließend wurden beide Trocknungsmethoden hinsichtlich ihres Trocknungsverhaltens (Heizrate, Filmtemperaturen, Temperaturverteilung) und Effizienz (Trocknungsrate, Energiebedarf) charakterisiert und parametrisiert. Abschließend erfolgt die Elektrodencharakterisierung hinsichtlich des Einflusses der Trocknungsmethoden und variierten Parameter auf deren mechanische, elektrische und elektrochemische Eigenschaften.

Konvektionsstromoptimierung (UAP 2.1.1)

Das Ziel des AP2.1.1 war es, durch die Variation des Konvektionsstroms im kontinuierlichen Trockner die Verdunstungsrate zu steigern. Dazu wurde während der Elektrodentrocknung die Temperaturen in den drei Trocknungskammern variiert. Zudem wurden unterschiedliche Einstellungen der Trocknungsdüsen in allen drei Trocknerkammern betrachtet. Dabei wurde im Wesentlichen zwischen einer direkten Prallstrahl Anströmung (nachfolgend mit „p“ bezeichnet) und einer diffusen Anströmung (nachfolgend mit „d“ bezeichnet) unterschieden. Nachfolgend sind exemplarische Ergebnisse für die Anoden und Kathoden dargestellt.

Konvektionsstromvariationen bei der Anodentrocknung

Eine exemplarische Darstellung ausgewählter Ergebnisse bei der Anodentrocknung ist in Abbildung 2 aufgeführt. Das Diagramm zeigt die Haftfestigkeit der Anoden in Abhängigkeit der Bahngeschwindigkeit, der gewählten Anströmung im ersten Trocknersegment sowie der Temperaturen im ersten und dritten Trocknersegment. Aus dem Diagramm ist klar ersichtlich, dass die Anströmung einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der produzierten Elektroden hat. Dabei ist festzuhalten, dass eine direkte Anströmung im ersten Trocknersegment bei niedrigen Geschwindigkeiten (1,5 und 2 m/min) gegenüber den Elektroden, die mit einer diffusen Anströmung hergestellt wurden, negative Auswirkung auf die Haftfestigkeit hat. Demgegenüber zeigt sich, dass es bei höheren Bahngeschwindigkeiten von 3 m/min und einer damit verbundenen Reduzierung der Verweilzeit (VWZ) von 180 s auf 120 s möglich ist, eine relative Steigerung der Haftfestigkeit durch eine direkte Anströmung zu erreichen. Die Haftfestigkeit erreicht zwar nicht ganz das Niveau der Elektroden, die mit geringeren Bahngeschwindigkeiten hergestellt wurden, erfüllen allerdings die Mindestanforderung an die Haftfestigkeit. Dieses Verhalten zeigt das Potential, durch eine gezielte Anströmung den Durchsatz zu erhöhen und dabei zugleich grundlegende Anforderungen, in diesem Fall an die Haftfestigkeit, zu erfüllen.

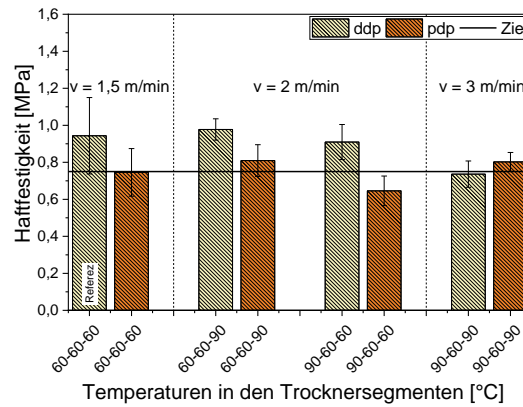


Abbildung 2: Einfluss direkter Anströmung im ersten Trocknersegment auf die Haftfestigkeit der Anoden

Die Anströmung hat darüber hinaus Einfluss auf weitere Elektroden Eigenschaften, so etwa auf die Restfeuchte der Elektroden (s. Abbildung 3). Um die Aufwendungen für die Nachtrocknung zu minimieren, wird angestrebt, die Restfeuchte nach der Prozessierung bis zum Zellbau/-verschluss möglichst gering zu halten. Durch die direkte Anströmung kann die Restfeuchte der Elektroden gesenkt werden.

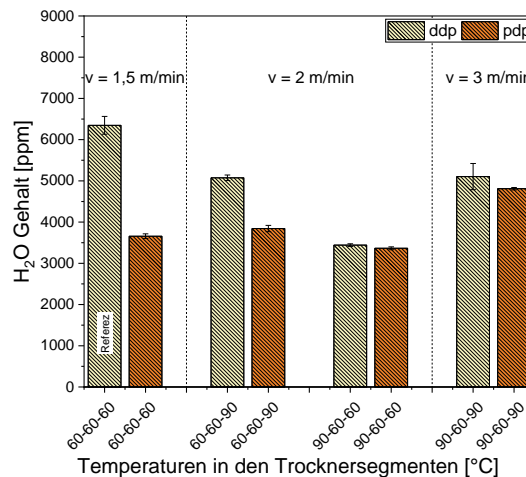


Abbildung 3: Einfluss direkter Anströmung im ersten Trocknersegment auf den Feuchtegehalt der Anoden

Um eine Bewertung des Prozesses und insbesondere eine Korrelation der Elektroden Eigenschaften und der zur Trocknung benötigten Energie geben zu können, wurde die von der Beschichtungsanlage aufgenommene Leistung zu jeder Versuchseinstellung über die Dateninfrastruktur der BLB ausgelesen und mit der Verweilzeit (VWZ) multipliziert und somit die bei der Trocknung umgesetzte Arbeit bestimmt. In Abbildung 4 sind die Kerndaten der Anoden mit den zielführendsten Trocknungsprofilen mit den Temperaturen T1, T2 und T3 in den drei Trocknersegmenten dargestellt. Durch die Konvektionsstromoptimierung kann der Verdunstungsstrom trotz einer geringeren zur Trocknung aufgewendeten Arbeit gesteigert werden. Darüber hinaus kann auch der Restfeuchtegehalt gegenüber der Referenz verringert werden. Zeitgleich erhöht sich die spezifischen Leitfähigkeit. Lediglich bei der Haftfestigkeit kommt es zu einem Abfall, allerdings werden die definierten Mindestanforderungen erreicht.

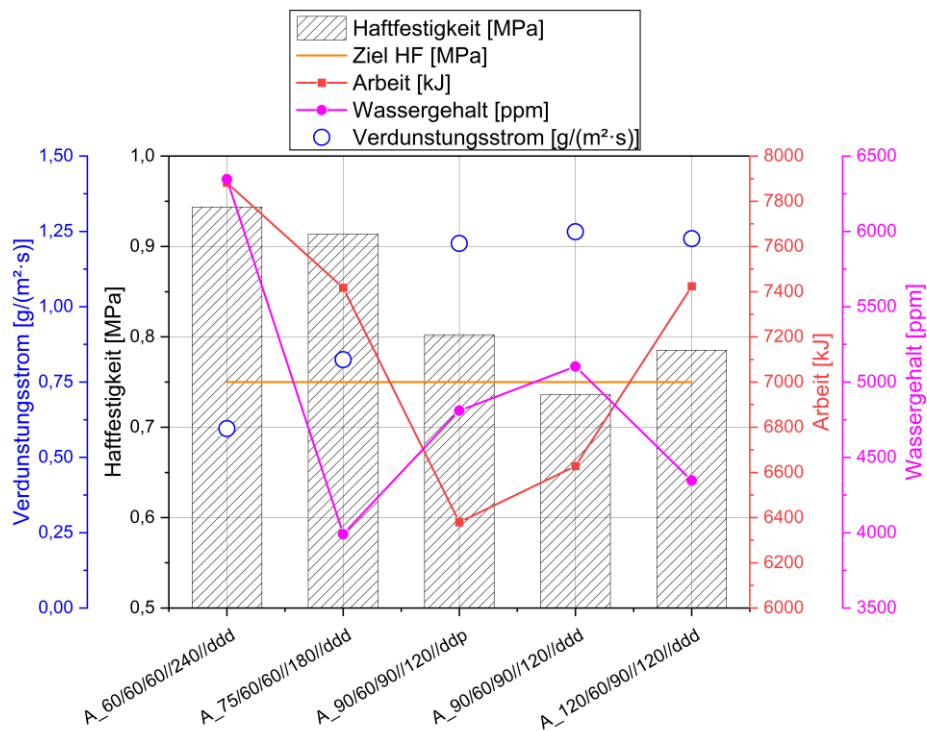


Abbildung 4: Eigenschaften ausgewählter Anoden in Abhängigkeit der Herstellungsrandbedingungen (A(node)_T1/T2/T3//VWZ//Anströmung)

Die dargestellten Mess- und Prüfergebnisse zeigen, dass die Elektroden trotz kürzerer Trocknungszeiten und geringerem Energieaufwand bezüglich der Haftfestigkeiten und der spezifischen Leitfähigkeit ein gutes Eigenschaftsprofil aufweisen. Zudem ist eine Erhöhung des Verdunstungsstroms von bis zu 105% möglich, womit der KPI 1 anodenseitig erfüllt ist.

Konvektionsstromvariationen bei der Kathodentrocknung

Aufbauend auf den Referenzuntersuchungen wurden auch für die Kathoden mit einem Flächengewicht von 243 g/m² Untersuchungen zur Konvektionsstromvariation durchgeführt. Die hergestellten Kathoden wurden hinsichtlich Struktur und Produktionseffizienz analysiert. Exemplarische Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, kann durch angepasste Trocknungsprofile, die gezielte Einstellung der Anströmung, sowie eine Erhöhung der Bahngeschwindigkeit die Trocknungsarbeit signifikant gesenkt werden. So lässt sich die zur Trocknung benötigte Arbeit gegenüber der Referenz mehr als halbieren. Somit wurde der KPI 1 (Steigerung der Verdunstungsrate um 50 % gegenüber der Referenzelektrode) durch die Anpassung des Konvektionsstroms bei der konvektiven Trocknung auch für Kathoden durch das **iPAT** erfüllt.

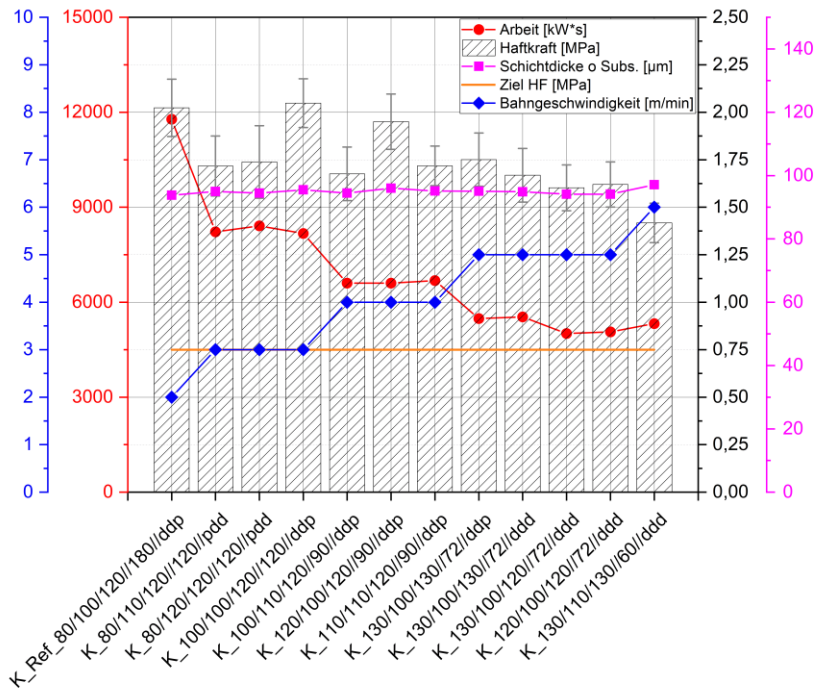


Abbildung 5: Eigenschaften ausgewählter Kathoden in Abhängigkeit der Herstellungsrandbedingungen (K(athode)_T1/T2/T3//VVWZ//Anströmung in den einzelnen Trocknersegmenten)

Die hergestellten Elektroden zeigten durchgehend ausreichende Haftfestigkeiten oberhalb der Zielhaftfestigkeit. Um sicherzustellen, dass die Struktur der Kathoden durch den Trocknungsprozess nicht beeinflusst wird, wurde die Schichtdicke nach der Trocknung gemessen, da zu starke Abweichungen zwischen den einzelnen Variationen, insbesondere zur Referenz, ein Indikator für Abweichungen in der Porosität und somit strukturelle Unterschiede sind, die aus den geänderten Trocknungsprofilen resultieren. Die Messungen zeigten jedoch, dass alle Schichtdicken nahezu identisch sind und somit davon auszugehen ist, dass keine gravierenden Unterschiede in der Beschichtungsstruktur vorliegen. Zusätzlich durchgeführte Porosimetrieuntersuchungen sowie REM-Aufnahmen bestätigten diese Erkenntnis.

Zusammenfassung zur Konvektionsstromoptimierung

Als zentrales Ergebnis der Konvektionsstromoptimierung und als Handlungsempfehlung lässt sich aus den Ergebnissen ableiten, dass ein mindestens dreistufiges Trocknungsprofil bei der konvektiven Trocknung von Anode und Kathode eingesetzt werden sollte. Hierbei sind in der ersten und der dritten Trocknungsstufe höhere Temperaturen zu wählen als in der mittleren. Hierdurch kann in der zweiten Stufe eine diffusive Gradientenreduktion erfolgen, die die Binderentmischung und damit die Strukturschwächung reduziert. Die jeweiligen Maximaltemperaturen sind auf die Materialien und Komponenten abzustimmen und von der Bahngeschwindigkeit bzw. der gewünschten Verweilzeit sowie der eingesetzten Anlagentechnik abhängig. Für die hier betrachteten Anode liegen die Temperaturen bei der Anlage des iPATs bei 60-120 °C und für die Kathode bei 80-130 °C, wobei im mittleren Sektor anodenseitig die Temperatur nicht über 60 °C und kathodenseitig nicht über 100 °C liegen sollte. Die Ergebnisse der Konvektionsstromoptimierung sind in Tabelle 2 als Prozesseinstellung dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse Konvektionsstromoptimierung

| Elektrode | Referenz-trocknung | | Optimierte konvektive Trocknung | |
|-----------|-----------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|
| | Bahngeschwindigkeit [m/min] | Trockner [°C] | Bahngeschwindigkeit [m/min] | Trockner [°C] |
| Anode | 1,5 | 60/60/60 | 3,0 | 90/60/90 |
| Kathode | 2,0 | 80/100/120 | 5,0 | 130/100/130 |

Festzuhalten ist, dass eine individuelle Anpassung an den Anwendungsfall unumgänglich ist. Allerdings ist aufgrund des hohen Einsparpotentials bei der Trocknung der hohe Aufwand wirtschaftlich sinnvoll und die Spielräume bei der Prozessgestaltung sollten in jedem Fall ausgeschöpft werden. Im Rahmen der Arbeiten durchgeführte elektrochemische Untersuchungen zeigen, dass bei einer angepassten Trocknung Kathoden und Anoden hergestellt werden können, die ähnliche Performanceeigenschaften zeigen wie konventionell getrocknete Elektroden und ein stabiles Verhalten in der Langzeitzyklisierung aufweisen.

Ruß/Binder/AM-Strukturierung über Intensivmischung (UUAP 2.1.2)

Die Pulvervorstrukturierung und ihre Auswirkung auf die Trocknung ist für Anoden- als auch Kathodenmischungen untersucht worden. Das Ziel war es, eine industrierelevante, fein vorstrukturierte Intensivmischung zu etablieren und die strukturabhängigen Mechanismen der Binder-Segregation zu verstehen. Diese sollte durch die Strukturierung im Mischschritt sowie die optimierte Trocknung eingeschränkt und der mögliche Durchsatz der Elektrodentrocknung deutlich erhöht werden. Dazu wurden die in Tabelle 3 dargestellten Rezepturen betrachtet.

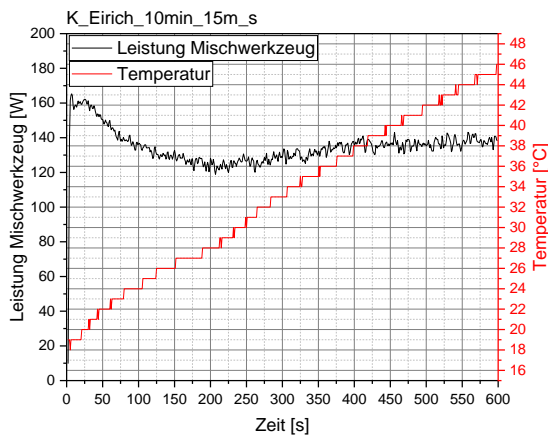
Tabelle 3: Rezepturen zur Kathodenpulvervorstrukturierung

| Material Kathode | Rezeptur/Anteil [Gew.-%] | | |
|---------------------|--------------------------|-------|-------|
| | R1 | R2 | R3 |
| NCM 622 | 95,50 | 96,00 | 97,00 |
| C65 | 2,25 | 2,00 | 1,50 |
| SFG6L | 0,75 | 0,5 | 0,00 |
| PVDF5130 | 1,50 | 1,50 | 1,50 |
| Material Anode | Rezeptur/Anteil [Gew.-%] | | |
| | R1 | R2 | R3 |
| Graphit | 94,00 | 95,50 | 97,00 |
| C65 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| CMC | 2,00 | 1,50 | 1,00 |
| SBR | 3,00 | 2,00 | 1,00 |

In einem ersten Schritt wurde bei einer mittleren Beanspruchung die Grundrezepturen in unterschiedlichen Zeitschritten in einem Intensivmischer, sowie einem Taumelmischer als Referenzgerät, verarbeitet. Bis auf das SBR der Anode wurden alle Komponenten der Vorstrukturierung zugeführt. Die „mittlere Beanspruchung“ ist bei diesem Vorgehen über die Umdrehungsgeschwindigkeit (max. 30 m/s) des Intensivmischer auf 15 m/s eingestellt worden. Bei dieser Einstellung sind in den Zeitintervallen 0, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 25 und 30 min Proben entnommen worden und auf Partikelbruch (REM) sowie Partikelgrößenverteilung (PGV; Laserbeugung) untersucht worden. Weder bei der Anodenrezeptur noch bei der Kathodenrezeptur wurden Partikelbrüche über die Zeitintervalle beobachtet.

Über die PGV wurde mit der Betrachtung der Verteilungssumme, bzw. Dichteverteilung sowie den Relative Span Factor, eine optimale Prozesszeit festgelegt, die für die Kathodenvorstrukturierung 10 min und für die Anodenvorstrukturierung bei 5 min lag. Diese Prozesszeiten wurden für die weitere Betrachtung des Arbeitspakets konstant gehalten. Exemplarische Ergebnisse zum Leistungseintrag bei der Vorstrukturierung der Rezepturen für Anoden und Kathoden sind in Abbildung 6 gegeben.

a)



b)

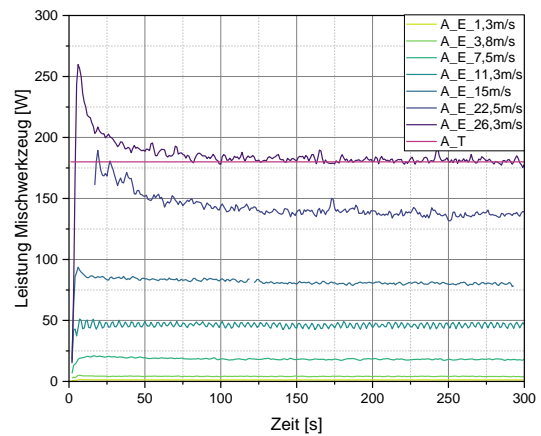


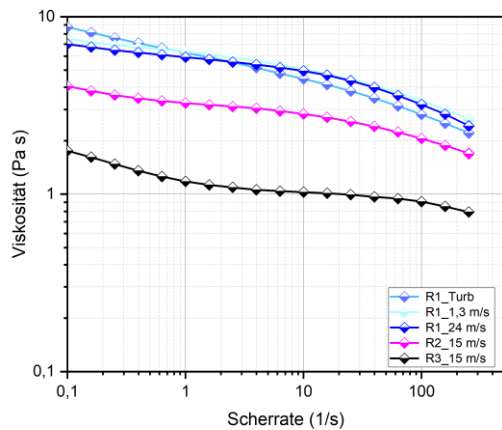
Abbildung 6: Leistungseintrag Intensivmischer bei gewählten Prozessparametern zur Pulvervorstrukturierung in der a) Kathodenherstellung und b) Anodenherstellung

Bei der Verarbeitung des Kathodenmaterials ist zu sehen, dass sich nach einem anfänglich erhöhten Leistungseintrag bei 160 W nach 200 s ein Leistungseintragsplateau bei 130 W einstellt. Für die Anodenmaterialien stellt sich das Plateau bei gleicher Umfangsgeschwindigkeit (15 m/s) bereits nach 50 s, für andere Prozessparameter bereits noch früher ein. An dieser Stelle können die Prozesse durchaus abgekürzt und so ökologischer und ökonomischer gestaltet werden (geringerer Energieverbrauch bei gleichem Durchsatz).

Nach der Untersuchung der zeitabhängigen Beanspruchung sind bei den o.g. Prozesszeiten die Umfangsgeschwindigkeiten des Mischwerkzeugs und somit die Beanspruchungsintensitäten variiert worden. Zur Beurteilung der Mischqualität wurde auch während dieser Untersuchungen die PGV über die Verteilungssumme analysiert. Auf Basis dieser Arbeiten wurden optimale Beanspruchungen für tiefere Versuchsreihen festgelegt. Diese betragen 15 m/s für die Kathoden- und 7,5 m/s für die Anodenmischungen. Aus den vorstrukturierten Pulvern wurden in einem Dispermaten bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 9 m/s Suspensionen für die Beschichtung hergestellt. Der Feststoffgehalt der Anodensuspension lag bei 45 %, der der Kathodensuspension bei 70 %.

Die jeweiligen Suspensionen wurden hinsichtlich ihrer Viskosität analysiert. Die Analyseergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt. Kathodenseitig ist deutlich zu sehen, dass die Beanspruchung im Vorstrukturierungsprozess keine signifikanten Auswirkungen auf die Viskosität der Suspension R1 hat. Unabhängig davon, ob die Vorstrukturierung im Taumelmischer („Turb“) oder bei Umfangsgeschwindigkeiten von bis zu 24 m/s im Intensivmischer erfolgt, liegen die Kurven auf einem vergleichbaren Niveau. Die Abhängigkeit von der Rezeptur, bzw. der Verringerung von Binder- und Rußanteile durch die Erhöhung des Aktivmaterialanteils überwiegt hier deutlich, wie die dargestellten Referenzen der Rezepturen R2 und R3 zeigen. Anodenseitig ist der gleiche Effekt zu beobachten. Auch hier gilt, je niedriger die Binder- und Rußanteile, desto geringer sind die Viskositäten, bis hin zum Scherversagen.

a)



b)

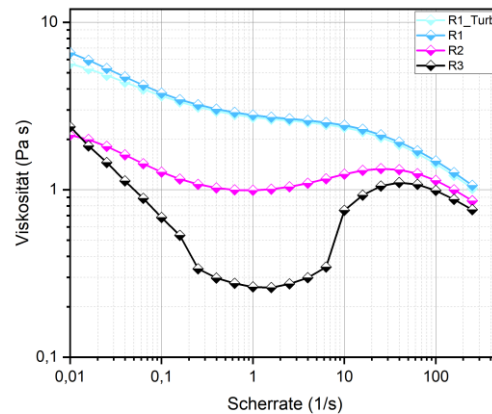


Abbildung 7: Scherrate der Suspensionen bei unterschiedlicher Beanspruchung und Aktivmaterialanteilen für a) Kathode und b) Anode

Abschließend wurden aus den Suspensionen erfolgreich Elektroden hergestellt. Dazu wurden die in der Tabelle 4 dargestellten Parameter eingesetzt. Somit konnte gezeigt werden, dass durch eine Intensivmischung Elektroden hergestellt werden können und der Energiebedarf zur Mischung erheblich reduziert werden kann.

Tabelle 4: Beschichtungs- und Trocknungsparameter

| Prozessparameter | Anode | Kathode |
|--|--------|---------|
| Bahngeschwindigkeit | 2,5 | 5,0 |
| Trockner 1 (T1) [°C] | 120 | 80 |
| Trockner 2 (T2) [°C] | 60 | 100 |
| Trockner 3 (T3) [°C] | 90 | 120 |
| Anströmung Trocknersegment 1 | diffus | Diffus |
| Anströmung Trocknersegment 2 | diffus | Diffus |
| Anströmung Trocknersegment 3 | direkt | Direkt |
| Relative Gebläseleistung Trocknersegment 1 [%] | 40 | |
| Relative Gebläseleistung Trocknersegment 2 [%] | 40 | |
| Relative Gebläseleistung Trocknersegment 3 [%] | 40 | |
| Flächengewicht 1 [g/m ²] | 13,0 | 24,3 |
| Flächengewicht 2 [g/m ²] | 14,9 | 28,0 |
| Flächengewicht 3 [g/m ²] | 17,0 | 32,0 |

Studien zur Trocknung mit vorgeschalteter Infrarottrocknung und Feststoffgehalts- und Flächengewichtsvariation (UUAP 2.1.3 & UUAP 2.2.3)

Im Rahmen der Arbeiten wurde die Möglichkeit der Effizienzsteigerung bei der Trocknung durch den Einsatz einer vorgeschalteten Infrarottrocknung untersucht. Hierzu wurde ein Infrarotstrahler vor dem ersten Trocknersegment installiert. Darüber hinaus wurde der Einfluss des Feststoffgehalts und des Flächengewichts auf das Trocknungsergebnis untersucht und evaluiert.

In den Versuchen wurde kathodenseitig die Rezeptur R1 mit einem Gewichtsanteil NCM22 von 96% eingesetzt und anodenseitig die Rezeptur R1 mit einem Gewichtsanteil Graphit von 94%. Es wurden jeweils zwei unterschiedliche Zielflächengewichte (Anode: 130 und 149 g/m²; Kathode: 243 und 280 g/m²) sowie drei verschiedene Feststoffgehalte (Anode: 45%, 50% und 55%; Kathode: 70% 72,5% und 75%) untersucht.

Zunächst wurde jeweils zwei ausschließlich konvektiv getrocknete Referenzelektrode mit den zwei Zielflächengewichten ohne vorgeschaltete IR-Trocknung hergestellt. Danach wurde die Heizleistung der konvektiven Trockner stark reduziert sodass die Auswirkungen der IR-Trocknung untersucht werden

konnte. Die Anströmung erfolgte in den ersten beiden Segmenten jeweils diffus (d) und im dritten Segment direkt (p). Die Temperaturen in den Trocknersegmenten, die betrachteten Bahngeschwindigkeiten sowie die Bandbreite der Strahlungsleistung sind in der Tabelle 5 zusammengefasst. Der Leistungseintrag des Boosters wurde bei der Anodenherstellung geringer gewählt als bei der Kathodenherstellung, da Vorversuche zeigten, dass ein zu hoher Leistungseintrag Anodenbeschichtungen schneller zerstört als Kathodenbeschichtungen.

Tabelle 5: Herstellungsparameter zur Betrachtung der unterstützenden IR-Strahlung

| Elektrode | Bahngeschwindigkeit [m/min] | Temperaturen im Trocknersegment | | | Strahlerleistung [kW] |
|--------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------|---------|-----------------------|
| | | T1 [°C] | T2 [°C] | T3 [°C] | |
| Anodenreferenz 1 | 1,5 | 60 | 60 | 60 | - |
| Anodenreferenz 2 | 3 | 120 | 60 | 90 | - |
| Anode + IR | 3 | 60 | 30 | 30 | 2,6-5,8 |
| Kathodenreferenz 1 | 2 | 80 | 100 | 120 | - |
| Kathodenreferenz 2 | 5 | 130 | 100 | 130 | - |
| Kathode + IR | 4-8 | 80 | 50 | 30 | 4,8-14,4 |

Innerhalb der Versuchsreihen für die Anodenproduktion zeigte sich, dass die gewählten Einstellungen der (N)IR-Emitter nur bei der geringeren Flächenbeladung von 130 g/m² ausreichten, um die Anoden vollständig zu trocknen. Bei dem höheren Flächengewicht von 149 g/m² und somit einer höheren Wassermenge pro m² war die (N)IR-Einstellung nicht ausreichend. Hier konnten keine verwertbaren Elektroden hergestellt werden. In der Kathodenproduktion ist die Wirkung der (N)IR-Emitter sichtbar, jedoch nicht zwingend bei der Restfeuchte. Diese ist auf vergleichbarem Niveau zu den Referenzelektroden.

Die Wirkung des Energieeintrags durch den vorgeschalteten Booster kann bei beiden Elektrodenvarianten beobachtet werden. Dabei läuft die Elektrode mit einer höheren Filmtemperatur als ohne Booster in den Konvektivtrockner der Beschichtungsanlage ein. Dieser Effekt ist bei der NMP-basierten Kathodensuspension stärker ausgeprägt (20 °C – 35 °C höher) als bei der wasserbasierten Anodensuspension (5 °C – 15 °C höher) (s. Abbildung 8).

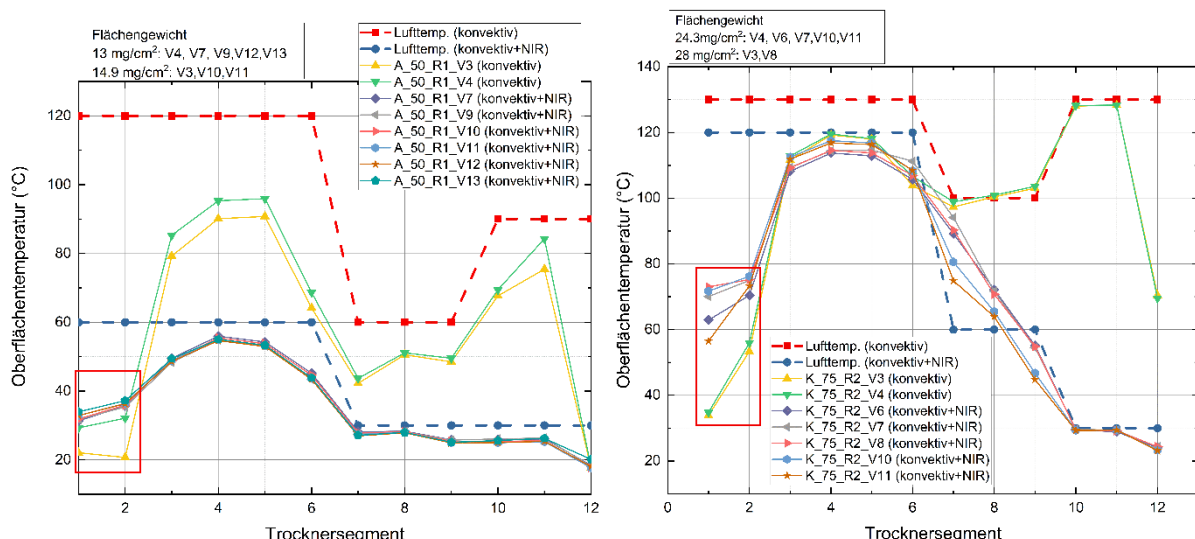


Abbildung 8: Temperatureinfluss Booster: links: Anode; rechts: Kathode

Die Qualität der Elektroden ist sowohl anoden- als auch kathodenseitig vergleichbar mit den Referenzelektroden. Dies kann etwa anhand des Durchgangswiderstandes belegt werden. In Abbildung 9 (Bezeichnung: A(node)/K(athode)_Feststoffgehalt_Variante_Bahngeschwindigkeit) ist zu sehen, dass der Durchgangswiderstand bei den mittels Booster getrockneten Kathoden etwa gleichwertig zu denen

der konvektiv getrockneten Referenzen ist, obwohl schneller getrocknet wird. Dies deutet darauf hin, dass die diffusionsgetriebene Migration von Leitruß und/oder Binder durch die (N)IR-Technologie nicht negativ beeinflusst wird. Bei den Anoden liegen die Widerstände der (N)IR-getrockneten Elektroden leicht über denen der Referenzen. Insgesamt kann aber gezeigt werden, dass auch hier die Elektrodeneigenschaften vergleichbar zu den Referenzen ist.

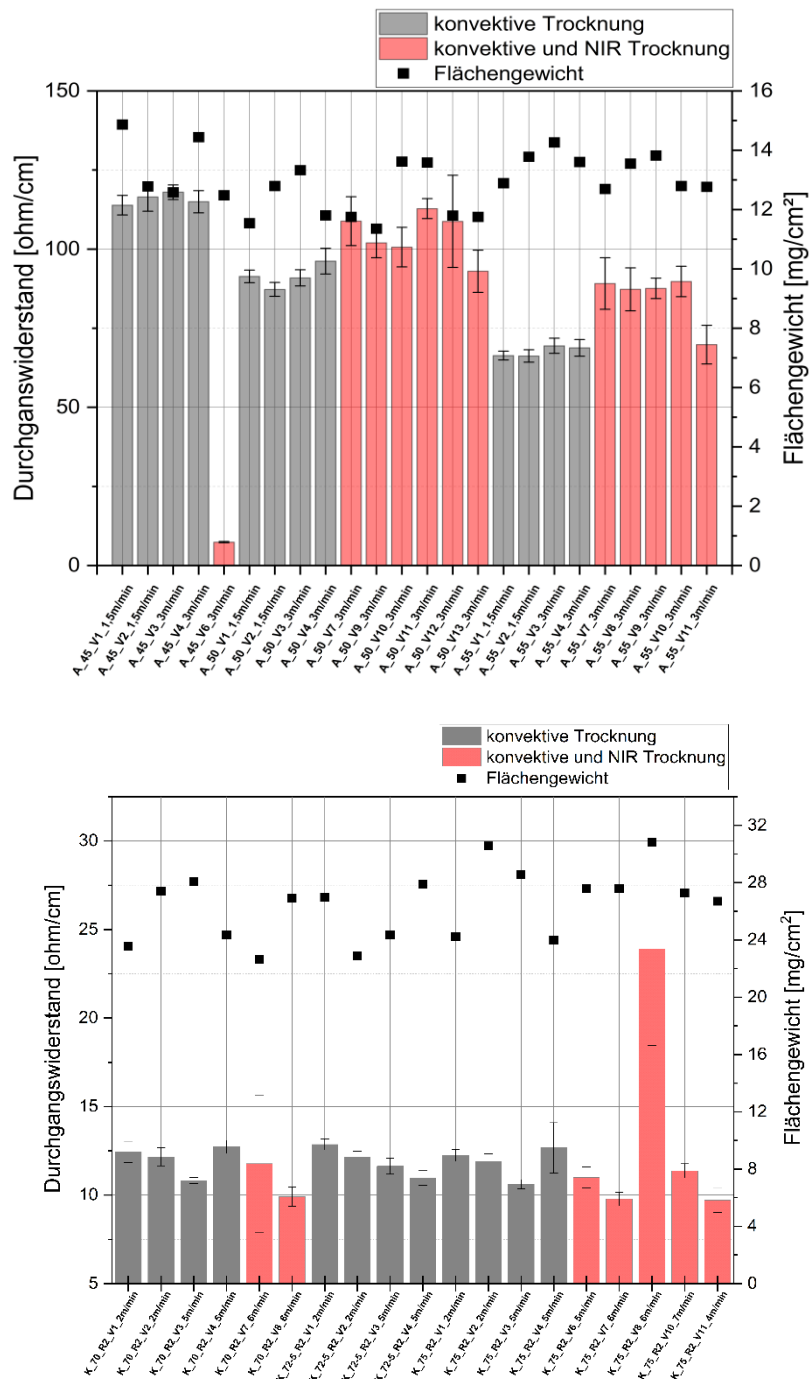


Abbildung 9: Durchgangswiderstände: oben: Anode; unten: Kathoden

Die empfohlenen Einstellungen zur Kombination einer (N)IR-Booster-Einheit mit dem konvektiven Trockner sind in Tabelle 6 für die verwendete Anlage zusammengefasst. Hierbei ist hervorzuheben, dass bei der Anodenfertigung zwei von drei Trocknern, bei der Kathodenfertigung ein Trockner nichttemperiert (Raumtemperatur (RT)) waren. Dies sorgt für erhebliche, energetische Einsparungen im Produktionsprozess.

Tabelle 6: Ergebnisse vorgeschalteter (N)IR-Booster

| Elektrode | Projektstart Konvektiv | | optimierte konvektive Trocknung | | NIR + konvektive Trocknung | |
|-----------|-----------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
| | Bahngeschwindigkeit [m/min] | Trockner [°C] | Bahngeschwindigkeit [m/min] | Trockner [°C] | Bahngeschwindigkeit [m/min] | Trockner [°C] |
| Anode | 1,5 | 60/60/60 | 3,0 | 90/60/90 | 3,0 | 60/RT/RT |
| Kathode | 2,0 | 80/100/120 | 5,0 | 130/100/130 | 5,0-8,0 | 80/50/RT |

Prozessparametervariation kombinierte Infrarot-/Konvektivtrocknung mit vorbeladener Trocknungsluft (UUAP 2.2.4)

In einer letzten Prozessvariation wurde die Elektrodentrocknung mittels in einen Konvektivtrockner integrierter (N)IR-Trockner untersucht. Dabei wurden die (N)IR-Module an den in der Abbildung 10 illustrierten Positionen 1-3 in dem neuen 6 m langen und in 1 m-Segmente unterteilten Konvektivtrockner der Fa. Mathis eingebaut.

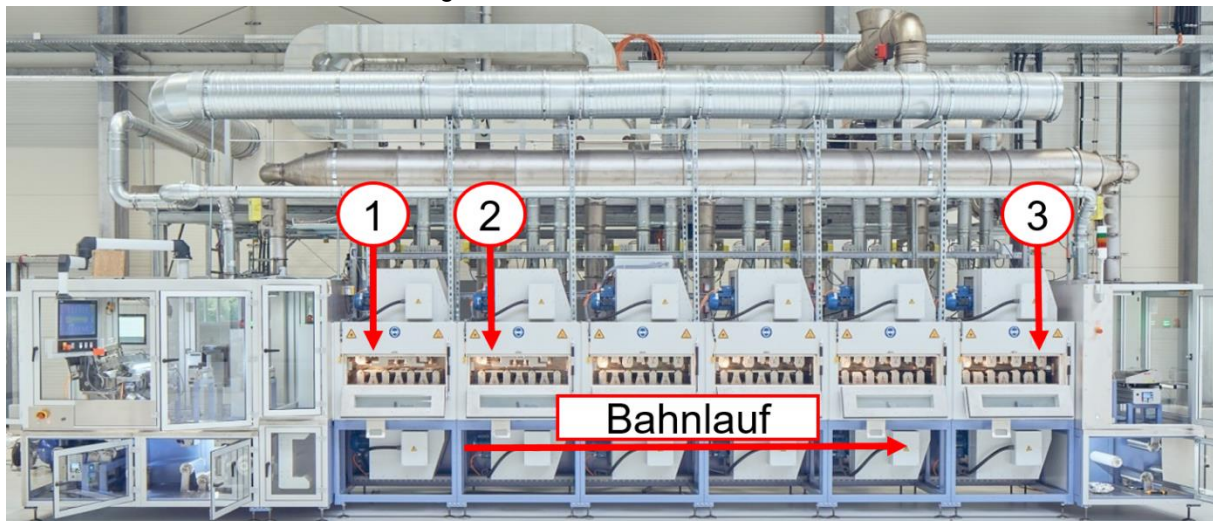


Abbildung 10: Anordnung der (N)IR-Module innerhalb des Konvektivtrockners

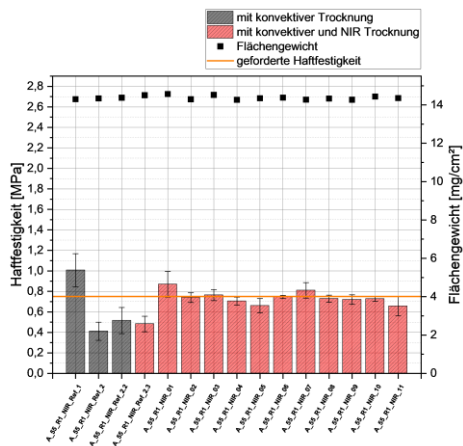
Dabei wurden unterschiedliche Trocknungsprofile betrachtet, wobei die eingetragenen IR-Leistungen variiert wurden. Weiterhin wurde bei der Kathodenherstellung der Einfluss vorbeladener Trocknungsluft untersucht. Eine Übersicht der Bandbreite der Trocknungsparameter zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7: Prozessparameter Elektrodentrocknung mit (N)IR-Integration

| Prozessparameter | Anode | Kathode |
|--|-------------------|--------------------------|
| (N)IR-Leistung [kW] | 2,8-6,9 | 3,7-5,25 |
| Bahngeschwindigkeit [m/min] | 3,0-6,0 | 4,0-5,0 |
| Temperaturen in den Kammern 1 bis 6 [°C] | RT/RT/60/60/RT/RT | RT/RT/80-120/60-80/RT/RT |
| Luftfeuchte [g _{Wasser} /kg _{Luft}] | 6,5 | 5,0/5,75/6,5 |

Im Rahmen der Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die mechanische Stabilität der Anoden als auch der Kathoden bei einem Großteil der Variationen der kombinierten Trocknung gegeben ist. Auffällig ist jedoch, dass die mechanische Stabilität der Anoden vergleichsweise gering ist und die aus der Handhabung resultierenden Anforderungen hinsichtlich der Haftfestigkeit nur knapp oder nicht erfüllt werden. Bei den Kathoden liegt die Haftfestigkeit des überwiegenden Teils der produzierten Elektroden deutlich oberhalb der Mindestanforderung von 0,75 MPa (s. Abbildung 11). Die mechanische Stabilität der unter konditionierter Trocknerluft getrockneten Kathoden (5,0 und 5,75 g_{Wasser}/kg_{Luft}) ist leicht höher, als die derer mit 6,5 g_{Wasser}/kg_{Luft} (ca. 0,1 MPa). Dies rechtfertigt jedoch nicht den energetisch deutlich höheren Aufwand in der Elektrodentrocknung, zumal die Veränderungen innerhalb der Messabweichungen liegen.

a)



b)

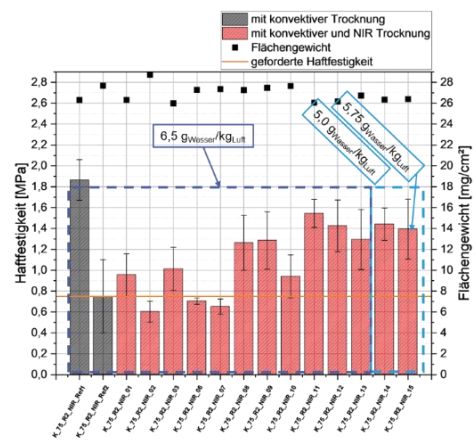
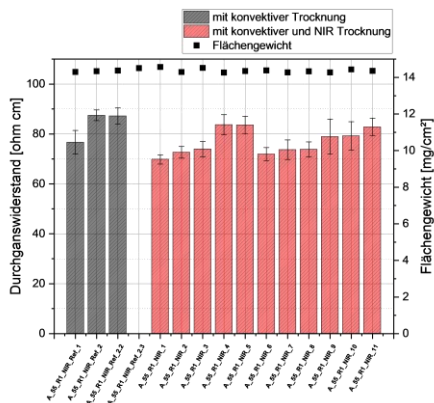


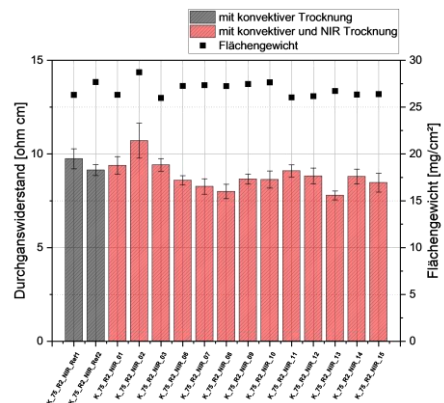
Abbildung 11: Haftfestigkeiten (N)IR-Integration: links: Anode; rechts: Kathode

Auch die Durchgangswiderstände (s. Abbildung 12 a und b) sowie die Restfeuchten nach der Elektrodentrocknung (s. Abbildung 12 c und d) zeigen keine signifikante Qualitätserhöhung durch eine Vorbelastung der Trocknungsluft. Die Durchgangswiderstände sind zwar niedrig, der energetische Eintrag ist durch die Konditionierung der Luft jedoch höher und gleicht die durch die (N)IR-Trockner erreichten Einsparungen nahezu aus (die Zuordnungen der Kathodenvarianten bezüglich der konditionierten Luft sind analog zu Abbildung 11).

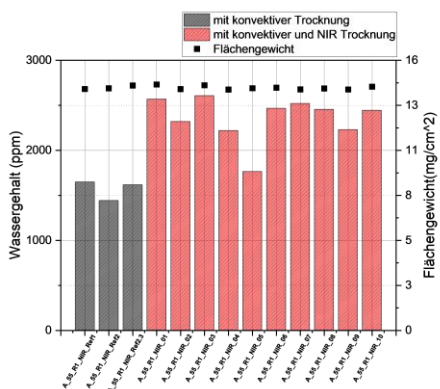
a)



b)



c)



d)

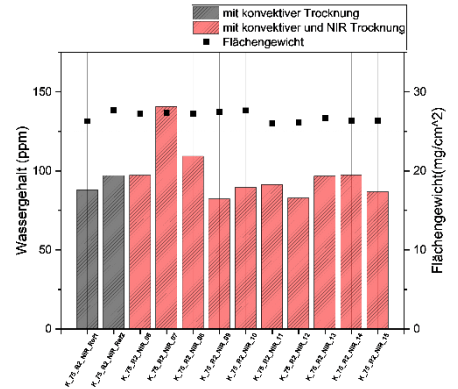


Abbildung 12: Durchgangswiderstände der a) Anoden und b) Kathoden sowie der Wassergehalte der a) Anoden und d) Kathoden bei der kombinierten Infrarot-/Konvektivtrocknung mit vorbelasteter Trocknungsluft

Alles in allem lässt sich festhalten, dass die Produktionsgeschwindigkeit durch die Nutzung alternativer Trocknungstechnologien deutlich erhöht werden kann und sich somit der Output der Beschichtungsanlagen ebenfalls erhöhen lässt (Anode von 1,5 auf 3,0 m/min, Kathode von 2,0 auf 5,0 m/min). Dabei zeigte sich, dass die Vorkonditionierung der Luft keinen signifikanten Einfluss sowohl auf die Durchgangsfähigkeit als auch auf den verbleibenden Wassergehalt hat. Der einzig positive Effekt der konditionierten Luft äußert sich in einer leicht gesteigerten Haftheftigkeit, welche allerdings den zusätzlichen, energetischen Aufwand nicht rechtfertigt.

In Tabelle 8 sind die Kennzahlen der kombinierten (N)IR- & Konvektionstrocknung denen der optimierten Konvektionstrocknung sowie den Ausgangswerten gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, dass schon eine Optimierung der Konvektionstrocknung erhebliche Einsparpotentiale bietet. Darüber hinaus können durch eine kombinierte (N)IR- & Konvektionstrocknung weitere Kostenreduktionen erreicht werden.

Tabelle 8: Darstellung der Kennzahlen zum KPI 1

| Elektrode | Ausgangswerte | | Konvektions-optimierung | | (N)IR- & Konvektionstrocknung | | |
|----------------|------------------------|--------|-------------------------|--------|-------------------------------|--------|------------------------------|
| | Verdunstungsrate | | ggü. Ausgangswerten | | | | ggü. Konvektions-optimierung |
| | [g/(m ² s)] | [%] | [g/(m ² s)] | [%] | [g/(m ² s)] | [%] | [%] |
| Anode | 0,54 | 100,00 | 1,28 | 237,39 | 1,46 | 269,83 | 13,67 |
| Kathode | 0,48 | 100,00 | 1,56 | 324,40 | 1,86 | 387,42 | 19,43 |

Anwendung der elektrisch konduktiven Erwärmung zur Elektrodentrocknung (UAP 2.3)

Ziel des UAP 2.3 war die Untersuchung der Anwendung der konduktiven Erwärmung für die Trocknung von Batterieelektroden durch das ifs. Durch die Modifizierung eines bestehenden Prüfstands sollte ein Konzept entwickelt werden, welches die konduktive Trocknung von Nassbeschichtungen bei gleichzeitiger thermografischer Ermittlung der erreichten Filmtemperaturen erlaubt, um die Trocknungsgeschwindigkeit abbilden und eine Einschätzung zur Homogenität des Trocknungsprozesses geben zu können. Für die konduktive Trocknung benötigte Leistungen und erreichte Geschwindigkeiten sollten untersucht und die Qualität der prozessierten Elektroden durch anschließende Charakterisierungsuntersuchungen evaluiert werden.

Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen zur Konduktionstrocknung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Erfolgreiche Konzeptentwicklung zur konduktiven Trocknung von Batterieelektroden
- Der Prozess ist durch einen von außen nach innen „wandernde“ Trocknungsfront charakterisiert
- Mittels Konduktionstrocknung lassen sich durch die Variation des elektrischen Leistungseintrags signifikante Trocknungsratensteigerungen im Vergleich zum Referenzprozess erzielen
- Es lassen sich Elektroden prozessieren, die mit dem Referenzsystem vergleichbare oder verbesserte Elektrodeneigenschaften aufweisen

Prüfstands- und Konzeptentwicklung

Ein am ifs bestehender Prüfstand zur Elektrodenentrocknung wurde modifiziert, sodass die konduktive Initialtrocknung experimentell betrachtet werden konnte und die Charakterisierung des Trocknungsprozesses sowie der resultierenden Elektroden ermöglicht wurden. Die folgende Abbildung 13 zeigt den modifizierten Prüfstand sowohl schematisch (links), als auch im aufgebauten Zustand (rechts).

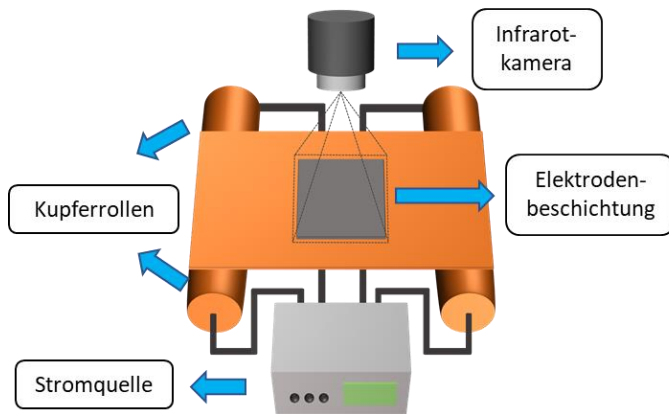


Abbildung 13: Prüfstand für die konduktive Elektrodentrocknung, schematisch links und im aufgebauten Zustand rechts gezeigt.

Kernbestandteil des Prüfstands sind zwei Kupferrollen, welche an eine Gleichstromquelle angeschlossen sind. Über diese Rollen werden die zu trocknenden Kupfer- und Aluminiumfolien gespannt, sodass ein Stromfluss von der ersten zur zweiten Rolle erfolgen kann. Dabei wirken die Folien als elektrischer Widerstand und erwärmen sich, wobei durch die Regulierung der Stromstärke gezielt unterschiedlichen Aufheizraten und somit Trocknungsintensitäten eingestellt werden können. Die Stromquelle verfügt über eine automatische Spannungsregelung, um die eingestellte Stromstärke während der gesamten Trocknungsdauer konstant zu erhalten. Der Prüfstand verfügt darüber hinaus über ein elektrisches Leistungsmessgerät, um die während der Trocknung benötigte elektrische Leistung zu ermitteln und somit den Wirkungsgrad bestimmen zu können. Mithilfe einer oberhalb der Elektrodenfolien montierten Infrarot-Thermokamera können die während der Trocknung erreichten Filmtemperaturen in Abhängigkeit der variierten Trocknungsintensitäten kontaktlos über den gesamten Trocknungszeitraum ermittelt werden.

Prozesscharakterisierung &-parametrisierung

Mithilfe des aufgebauten Prüfstands wurden konduktive Trocknungsversuche an wasserbasierten Graphitanoden mit einem Flächengewicht von ca. 130 g/m² und einem Feststoffgehalt der Elektroden suspension von 50% sowie NMP-basierten NMC₆₂₂ Kathoden mit einem Flächengewicht von ca. 270 g/m² und einem Feststoffgehalt von 70% gemäß der festgelegten Referenzzusammensetzung durchgeführt. Durch eine Kombination aus Rakel und Filmziehgerät mit integrierter Vakuumpumpe sowie einer Schablone aus silikonisiertem Papier wurden für beide Materialsysteme Elektroden reproduzierbar auf einer definierten Fläche von 140 x 140 mm beschichtet (Abbildung 14).

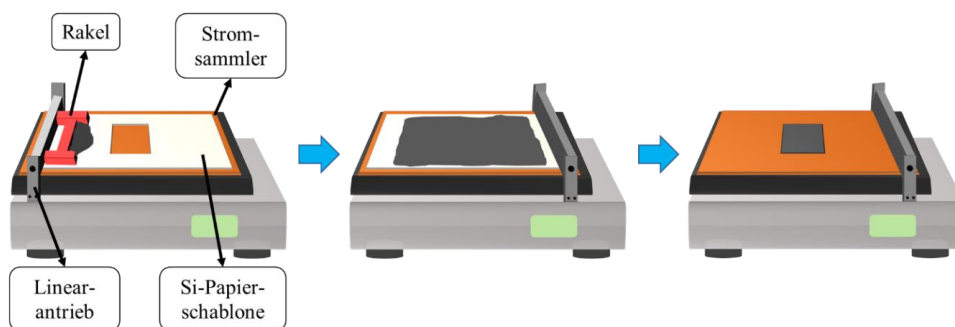


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Elektrodenbeschichtungsvorganges für die Konduktionstrocknung.

Diese wurden im Anschluss bei unterschiedlichen Stromstärkeeinstellungen konduktiv getrocknet. Der betrachtete Parameterraum umfasste Stromstärken zwischen 250 A bis maximal 400 A. Dabei zeigte sich ein Einfluss des zu erwärmenden Stromsammlermaterials auf die während der Trocknung aufgewendete elektrische Leistung. Die durchschnittlichen Leistungseinträge sind für beide Materialsysteme in Abhängigkeit der eingestellten Stromstärke in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Ermittelte durchschnittliche elektrische Leistungseinträge in Abhängigkeit der eingestellten Stromstärke für die Materialsysteme Anode und Kathode.

| Stromstärke [A] | Elektrische Leistung [kW] | |
|-----------------|---------------------------|---------|
| | Anode | Kathode |
| 250 | 0,7 | 0,7 |
| 275 | 0,8 | 0,8 |
| 300 | 0,9 | 1,1 |
| 325 | 1,1 | 1,3 |
| 350 | 1,2 | 1,5 |
| 375 | 1,3 | 1,7 |
| 400 | 1,5 | 1,9 |

Im Fall geringere Stromstärken existieren keine Unterschiede zwischen den Materialsystemen Anode und Kathode hinsichtlich der für die Aufrechterhaltung der eingestellten Stromstärke benötigten elektrischen Leistung. Mit zunehmender Stromstärke steigt die aufgewendete elektrische Leistung für die Kathode allerdings stärker an, als für die Anode. So wird für die Aufrechterhaltung einer Stromstärke von 250 A für beide Materialsysteme eine durchschnittliche elektrische Leistung von 0,7 kW benötigt, während für eine Stromstärke von 400 A im Fall der Anode 1,5 kW und im Fall der Kathode 1,9 kW benötigt werden. Infolge des höheren elektrischen Widerstands des bei der Kathode als Stromsammelmaterial genutzten Aluminiums erhitzt sich dieses entsprechend des Jouleschen Gesetzes bei identischer eingestellter Stromstärke im Vergleich zur Anoden-Kupferfolie stärker. Infolge der stärkeren Temperaturentwicklung innerhalb der Aluminiumfolie steigt deren elektrischer Flächenwiderstand stärker an als innerhalb der Kupferfolie. Daher wird für Aluminium für die Aufrechterhaltung derselben eingestellten Stromstärke eine höhere Spannung benötigt als für Kupfer, was wiederum in einer höheren aufgewendeten elektrischen Leistung resultiert.

Zur Untersuchung des konduktiven Aufheizverhaltens der Elektroden und des Einflusses der variierten elektrischen Leistungseinträge auf den Trocknungsprozess wurden die Beschichtungstemperaturen während des gesamten Trocknungsprozesses mittels der integrierten Infrarotkamera ermittelt. Im Fokus stand dabei die Bestimmung der erreichten Aufheizraten, Filmtemperaturen sowie die sich entlang der Elektroden einstellenden Temperaturverteilungen. Ein Beispiel für den Filmtemperaturverlauf während des konduktiven Trocknungsprozesses bei einem Leistungseintrag von 0,8 kW ist in der folgenden Abbildung 15 gezeigt. Dieser wurde mithilfe der Analyseverfahren des thermografischen Flächenscans über die gesamte Elektrodenoberfläche entsprechend der in derselben Abbildung gezeigten thermografischen Aufnahmen ermittelt. Die Thermografie-Aufnahmen zeigen die Temperaturverteilung entlang der beschichteten Fläche zu den unterschiedlichen Trocknungszeitpunkten a) 35 s, b) 120 s, c) 160 s und d) 190 s.

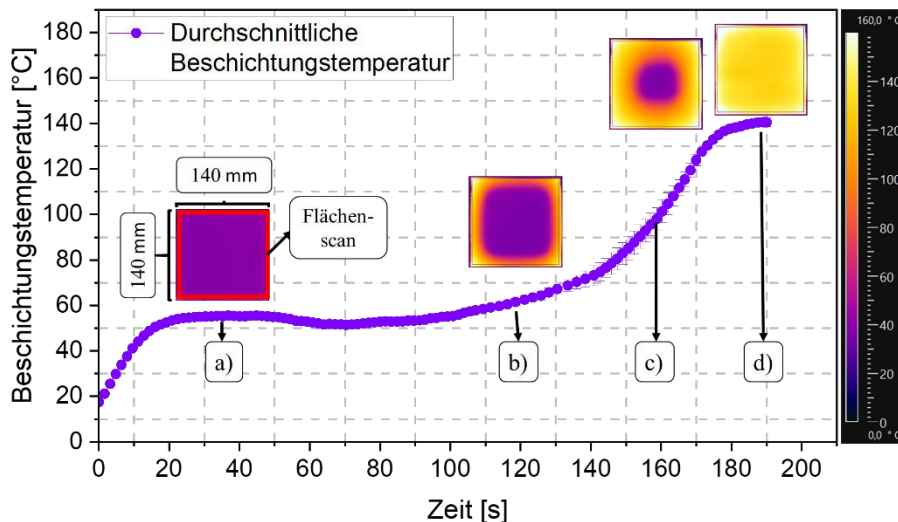


Abbildung 15: Exemplarischer Filmtemperaturverlauf während der konduktiven Anodentrocknung bei einem elektrischen Leistungseintrag von 0,8 kW. Die thermografischen Aufnahmen zeigen die Oberflächentemperaturverteilung der Beschichtung bei verschiedenen Trocknungszeiten: a) 35 s, b) 120 s, c) 160 s und d) 190 s.

Der Verlauf der Temperaturkurve zeigt einen unmittelbaren Temperaturanstieg direkt nach Trocknungsbeginn. Nach der anfänglichen Heizphase stellt sich ein stationärer Zustand ein, der durch eine konstante Temperatur gekennzeichnet ist. Die zu diesem Zustand zugehörige thermografische Aufnahme a) zeigt während dieser Phase eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die gesamte Beschichtungsfläche. Mit fortschreitender Trocknung steigt die Durchschnittstemperatur erneut an. Dies ist auf die Ausbildung eines Temperaturgradienten zwischen dem Rand- und Zentrumsbereich der Elektrode entsprechend der thermografischen Aufnahme b) zurückzuführen. Mit fortschreitender Trocknungszeit vergrößert sich der Bereich erhöhter Temperatur vom Elektrodenrand zum Zentrum hin entsprechend der thermografischen Aufnahme c), womit ein weiterer Anstieg der durchschnittliche Beschichtungstemperatur einhergeht. Schließlich erreicht die Beschichtungstemperatur ein zweites Plateau, das entsprechend der thermografischen Aufnahme d) eine näherungsweise homogenen Temperaturverteilung über die gesamten Beschichtungsfläche aufweist. Gravimetrische Messungen zeigen, dass zu diesem Zeitpunkt das Lösemittel komplett verdampft ist und somit eine vollständig getrocknete Elektrode vorliegt.

Der beschriebene Temperaturverlauf entspricht qualitativ einer typischen Trocknungskurve, wie sie auch bei der konvektiven Trocknung auftritt. Allerdings unterscheiden sich die Trocknungsmechanismen. Bei der konduktiven Trocknung kommt es unmittelbar nach dem Anlegen eines elektrischen Stroms an die metallische Stromableiterfolie zu einer Erwärmung der Folie aufgrund des ohmschen Widerstands. Die dabei entstehende Wärmeenergie wird über Kontaktwärmeleitung auf die Beschichtung übertragen, was den sofortigen Temperaturanstieg während der ersten Sekunden des Trocknungsprozesses verursacht. Die sich anschließend einstellende konstante Temperatur stellt die Beharrungstemperatur T_{Steady} dar und resultiert aus der gleichzeitig stattfindenden Erwärmung der Beschichtung infolge der konstanten Wärmezufuhr über den Stromsammler und deren Kühlung durch den Lösemittelverdampfungsprozess. Der nach ca. 100 s eintretende erneute Anstieg der mittleren Beschichtungstemperatur ist auf den sich ausbildenden Temperaturgradienten zwischen Elektrodenrand- und Zentrum zurückzuführen. Die zum Elektrodenzentrum erhöhten Temperaturen lassen auf einen geringeren Lösemittelgehalt in den Elektrodenrändern im Vergleich zum Elektrodenzentrum schließen, da sich mit abnehmendem Lösemittelgehalt die Verdampfungsrate und der damit verbundene Kühlungseffekt durch die Lösemittelveaporation reduzieren. Demnach liegen in den Randbereichen der Elektrode höhere Trocknungsraten vor, als innerhalb des Elektrodenzentrums. Basierend auf der beobachteten Ausdehnung der Bereiche erhöhter Temperaturen entsprechend der thermografischen Aufnahmen b) und c) ist der konduktiven Trocknungsprozess durch einen inhomogenen Trocknungsfortschritt charakterisiert, der sich durch eine von außen nach innen

wandernden Trocknungsfront kennzeichnet. Dieses Phänomen ist materialsystemunabhängig und konnte qualitativ ebenfalls bei der Kathodentrocknung beobachtet werden. Weiterführende thermografische Untersuchungen ergaben, dass während der konduktiven Trocknung die unbeschichteten Bereiche des Stromsammlers höhere Oberflächentemperaturen aufweisen, als die mit Material beschichteten Bereiche. Die Folge ist ein über den gesamten Trocknungsprozess bestehender Temperaturgradient an der Grenzfläche zwischen der beschichteten und unbeschichteten Oberfläche, der zu den erhöhten Temperaturen in den Elektrodenrandbereichen und zu dem beobachteten inhomogenen Trocknungsfortschritt führt.

Der Trocknungsprozess ist abgeschlossen, sobald sich erneut eine näherungsweise homogene Temperaturverteilung über der gesamten Beschichtungsfläche entsprechend der thermografischen Aufnahme d) ausgebildet hat, da in diesem Zustand keine für die Initialtrocknung relevanten Trocknungsprozesse mehr stattfinden. Demnach sind die Randbereiche der Beschichtungen bis zur vollständigen Trocknung der gesamten Elektrode über einen längeren Zeitraum einer höheren thermischen Belastung ausgesetzt, als die Elektrodenmitte.

Im Rahmen der konduktiven Trocknungsversuche wurde der Einfluss unterschiedlicher elektrischer Leistungseinträge auf die Temperaturentwicklung der Beschichtungen für beide Materialsysteme thermografisch ermittelt. Die aufgenommenen Temperaturkurven sind in Abhängigkeit des elektrischen Leistungseintrags in Abbildung 16 für die Anodentrocknung links und für die Kathodentrocknung rechts dargestellt.

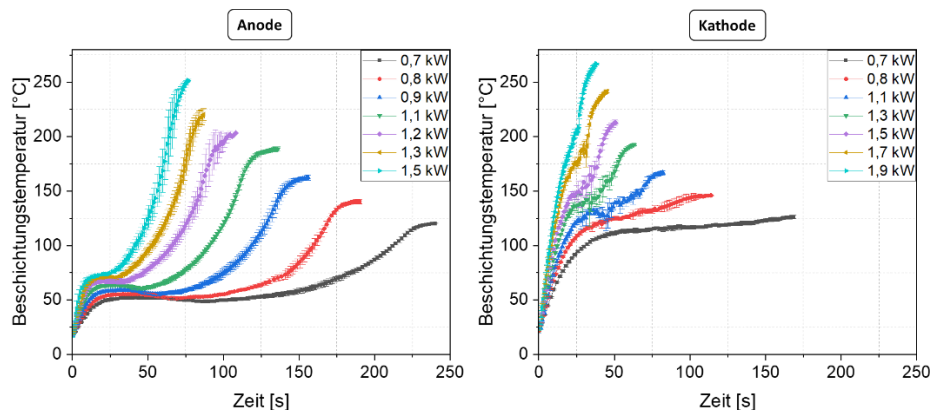


Abbildung 16: Filmtemperaturverläufe in Abhängigkeit des elektrischen Leistungseintrags konduktiv getrockneter Anoden (links) und Kathoden (rechts).

Die ermittelten Temperaturkurven weisen für beide Materialsysteme den zuvor beschriebenen qualitativen Verlauf einer charakteristischen Trocknungskurve auf. Die Temperaturkurven zeigen für beide Materialsysteme einen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Leistungseintrag und den erreichten Heizraten, Filmtemperaturen und Trocknungszeiten. In allen Fällen führt eine Erhöhung der elektrischen Leistung nicht nur zu einer Verkürzung der anfänglichen Heizphase, sondern auch zu einer Erhöhung der erreichten Filmtemperaturen sowie einer Verkürzung der benötigten Trocknungszeit. So hat beispielsweise eine Verdoppelung der Leistungsaufnahme von 0,7 auf 1,5 kW im Fall der Anodentrocknung eine Verkürzung der initialen Aufheizphase auf die Beharrungstemperatur von ca. 25 s auf ca. 15 s zur Folge. Gleichzeitig erhöht sich die erreichte Beharrungstemperatur T_{steady} von etwa 51 °C auf 72 °C, während sich die Gesamttrocknungszeit von 240 s auf 75 s verringert. Die quantitativen Unterschiede zwischen den Temperaturkurven sind auf die erhöhte Wärmeerzeugung innerhalb des metallischen Substrats mit steigendem elektrischen Leistungseintrag zurückzuführen. Folglich erhöht die vom Stromkollektor auf die Beschichtung übertragene thermische Energie, und führt zur nachgewiesenen Erhöhung der Filmtemperatur und Verkürzung der benötigten Trocknungszeit.

Allerdings ergeben sich im Vergleich zur Anodentrocknung grundsätzliche quantitative Unterschiede, die im Folgenden beispielhaft bei einem elektrischen Leistungseintrag von 1,1 kW beschrieben werden: Es zeigt sich, dass sich bei der Kathodentrocknung die initiale Aufheizphase unmittelbar nach Trocknungsbeginn über einen längeren Zeitraum erstreckt als bei der Anodentrocknung. Gleichzeitig werden bei der Kathodentrocknung höhere Beharrungstemperaturen erreicht. Die höheren

Beharrungstemperaturen während der Trocknung von Kathoden sind auf die geringere Verdampfungsenthalpie des verwendeten Lösemittels NMP im Vergleich zu H₂O zurückzuführen (565 kJ/kg vs. 2450 kJ/kg). Weiterhin unterliegen die Temperaturkurven bei der Kathodentrocknung ab einem elektrischen Leistungseintrag von 1,1 kW im Beharrungstemperaturbereich starken Schwankungen. Dies ist auf die zunehmende Lösemitteldampfentwicklung infolge der Erwärmung zurückzuführen. Aufgrund des aufsteigenden Dampfes kommt es in den thermografischen Messungen zu Peaks in den Temperaturwerten, da dieser ebenfalls im Messbereich erfasst wird.

Zur Bestimmung der als Vergleichsgröße dienenden mittleren Trocknungsrate wurde die Menge an verdampftem Lösemittel nach der Trocknung gravimetrisch sowie die benötigte Trocknungszeit thermografisch ermittelt. In Kombination mit der bekannten Beschichtungsfläche wurde die mittlere Trocknungsrate ermittelt. Darüber hinaus wurde mithilfe der Leistungsmessungen der Energiebedarf pro m² produzierte Elektrode bestimmt. Die Trocknungsraten und Energieverbräuche sind in Abhängigkeit der eingestellten Leistung in Abbildung 17 für die Anodentrocknung links und für die Kathodentrocknung rechts dargestellt. Zusätzlich ist die innerhalb des Projektes zu erreichende Steigerung der Trocknungsrate um 50% gegenüber der Referenz (KPI 1) sowie die zu erreichende Verringerung des Energiebedarfs von 20% (KPI 2) gezeigt.

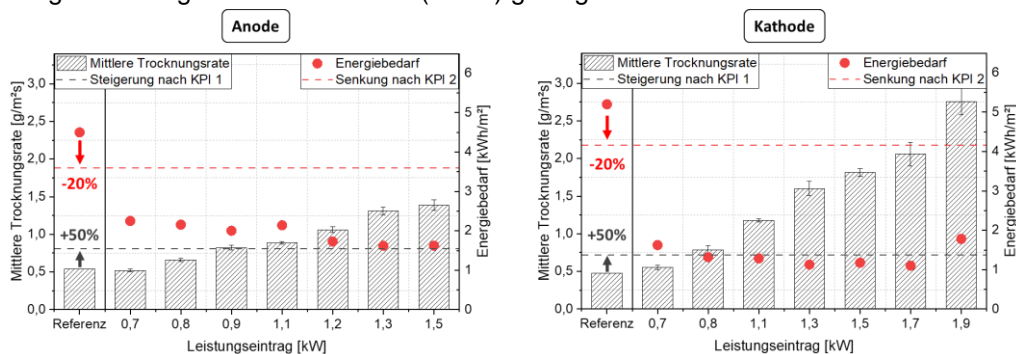


Abbildung 17: Mittlere Trocknungsrate sowie durchschnittlicher elektrischer Energiebedarf in Abhängigkeit des elektrischen Leistungseintrags für leitend getrocknete Anoden (links) und Kathoden (rechts).

Eine Steigerung des Leistungseintrags führt sowohl bei der Kathoden- als auch bei der Anodentrocknung zu einer Erhöhung der Trocknungsrate, da die benötigte Trocknungszeit mit steigendem Leistungseintrag sinkt. Für beide Materialsysteme konnte die im Rahmen des KPI 1 geforderte Trocknungsratensteigerung erfolgreich erreicht werden, sofern der Leistungseintrag hoch genug ist. So wird im Fall der Anodentrocknung die Zielsetzung einer 50%-igen Steigerung gegenüber der Referenz ab einem Leistungseintrag von 0,9 kW und im Fall der Kathodentrocknung bereits ab einem Leistungseintrag von 0,8 kW erreicht. Die im Rahmen des betrachteten Parameterraums maximal erzielbare Trocknungsratensteigerung liegt für Anoden bei einem Leistungseintrag von 1,5 kW bei ca. 160% und bei Kathoden bei einem Leistungseintrag von 1,9 kW bei ca. 475%. Gleichzeitig konnte die Zielsetzung des KPI 2 für beide Materialsysteme für jeden der untersuchten Leistungseinträge erreicht werden. Für die jeweiligen maximal erreichten leitend getrockneten Trocknungsraten wurde der Energiebedarf für die Anodentrocknung um ca. 64% und für die Kathodentrocknung um ca. 66% gegenüber der festgelegten Referenz reduziert. Die im Rahmen der Prozesscharakterisierung erzielten Ergebnisse verdeutlichen das Potenzial der leitend getrockneten Technologie als energieeffiziente und durchsatzsteigernde alternative Trocknungstechnologie.

Elektrodencharakterisierung

Im Rahmen der Charakterisierungsuntersuchungen wurde der Einfluss der leitend getrockneten Technologie und der variierten Trocknungsintensität auf die Elektrodenqualität untersucht. Dazu wurden Messungen der Haftfestigkeit und des spezifischen elektrischen Widerstands der Beschichtungen an beiden Materialsystemen durchgeführt. Zur Bestimmung des Einflusses des detektierten inhomogenen Trocknungsfortschritts auf die lokalen Elektrodencharakteristika wurden Messungen sowohl innerhalb des Rand-, als auch des Zentrumsbereichs der getrockneten Elektroden durchgeführt.

Anodentrocknung

Die Ergebnisse der Haftfestigkeits- und elektrischen Widerstandsmessungen sind für die konduktiv getrockneten Anoden in Abhängigkeit der mittleren Trocknungsrate im Vergleich zu den Ergebnissen der konvektiv prozessierten Referenzanode in Abbildung 18 dargestellt. Die im Zentrumsbereich der Elektroden ermittelten Werte sind in blau gezeigt, während die in den Randbereichen ermittelten Werte grün dargestellt sind. Die rote gestrichelte Linie repräsentiert die in KPI 1 definierte erforderliche Mindesthaftfestigkeit von 0,75 MPa.

Die Ergebnisse der Haftfestigkeitsmessungen zeigen einen antiproportionalen Zusammenhang zwischen den erreichten Haftfestigkeiten der konduktiv getrockneten Anoden und der mittleren Trocknungsrate. Dieser Zusammenhang wird auch bei der konventionellen Konvektionstrocknung beobachtet und kann auf eine mit steigender Trocknungsrate zunehmende Migration der Binderkomponente zur Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden. Die bei höheren Trocknungsraten höheren Filmtemperaturen führen während der Trocknung aufgrund des temperaturabhängigen Wasserdampfdrucks zu einem höheren molaren Anteil an Lösemittel an der Phasengrenze zwischen Beschichtung und Umgebungsluft und damit zu einem höheren Lösemittelstrom aus dem Schichtinneren zur Schichtoberfläche. Mit zunehmendem Lösemittelstrom (Trocknungsrate) werden Binder- und Leitrußpartikel zur Beschichtungsoberfläche transportiert. Die resultierende inhomogene Binderverteilung hat die beobachtete Verringerung der Haftfestigkeit zur Folge. Dies erklärt ebenfalls die erkennbaren quantitativen Unterschiede zwischen den Haftfestigkeiten der Elektrodenrand und -zentrumsbereiche. Die höheren Filmtemperaturen in den Randbereichen während des Trocknungsvorgangs führen zu höheren Trocknungsraten was wiederum zu einer erhöhten Bindermigration und somit zu vergleichsweise geringeren Haftfestigkeiten führt. Zusätzlich sind die Randbereiche nach der vollständigen Trocknung über einen längeren Zeitraum höheren Temperaturen ausgesetzt, was wiederum potentiell zu einer thermisch induzierten Schädigung des Binders in den betroffenen Bereichen führt somit möglicherweise zu einer Verringerung der Haftfestigkeit beiträgt. Dennoch weisen alle konduktiv getrockneten Anoden unabhängig der mittleren Trocknungsrate im Vergleich zur Referenzprobe vergleichbare oder sogar gesteigerte Haftfestigkeiten auf. So kann beispielsweise bei Anoden, die bei mit der Referenzprobe vergleichbaren Trocknungsraten konduktiv getrocknet wurden, eine um ca. 60% höhere Haftfestigkeit als die Referenz detektiert werden. Demnach zeigt sich ein positiver Einfluss der Konduktionstrocknung auf die Anodenhaftfestigkeit, welcher eine maximale Trocknungsratensteigerung von 160% gegenüber der Referenz bei gleichzeitiger Einhaltung der in KPI 1 geforderten Mindesthaftung von 0,75 MPa erlaubt.

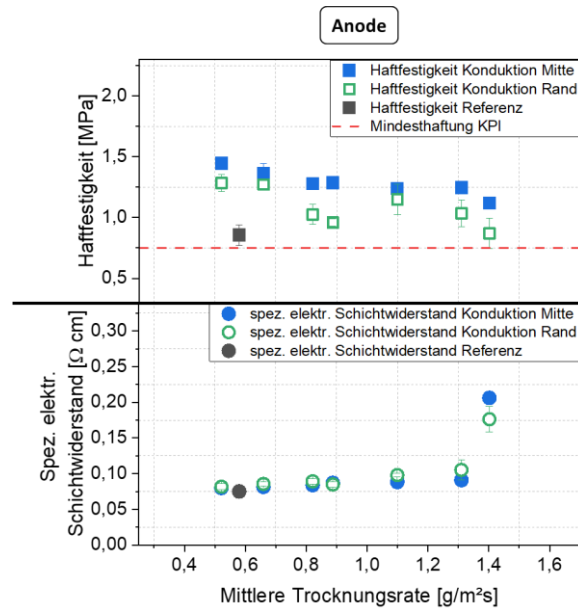


Abbildung 18: Für konduktiv getrocknete Anoden ermittelte Haftfestigkeiten (oben) und elektrische Schichtwiderstände (unten) in Abhängigkeit der mittleren Trocknungsrate.

Die Untersuchung des Einflusses der Trocknungsrate auf den elektrischen Schichtwiderstand zeigt, dass innerhalb des Trocknungsratenbereichs von 0,52 bis 1,31 g/m²s eine Erhöhung der Trocknungsrate mit einer näherungsweise linearen Erhöhung des elektrischen Schichtwiderstandes korreliert. Dies spricht in Kombination mit den Ergebnissen der Haftfestigkeitsuntersuchungen für eine mit zunehmender Trocknungsrate stattfindenden Ansammlung elektrisch isolierender Binders an der Elektrodenoberfläche infolge von Bindermigrationsprozessen. Eine weitere Erhöhung der Trocknungsrate über den zuvor genannten Bereich hinaus führt zu einem signifikanten Anstieg des elektrischen Schichtwiderstandes von ca. X% gegenüber der Referenzanode und deutet auf die Existenz einer kritischen Trocknungsrate hin, ab deren Überschreitung es zu einer signifikanten Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften der getrockneten Anoden kommt. Ein statistisch relevanter Einfluss des inhomogenen Trocknungsfortschritts der konduktiven Trocknung auf den

elektrischen Schichtwiderstand konnte im Gegensatz zu den gezeigten Haftfestigkeiten nicht festgestellt werden.

Zusätzlich wurden C-Ratentests an konduktiv getrockneten Anoden durchgeführt. Dazu wurden bei verschiedenen Trocknungsraten konduktiv getrocknete Anoden in Kombination mit konvektiv getrockneten Referenzkathoden zu Knopf-Vollzellen verbaut und einem Laderatenvariationstest unterzogen. Analog zu den Haftfestigkeits- und elektrischen Schichtwiderstandsuntersuchungen wurden Proben aus dem Rand- und Zentrumsbereich der jeweiligen Anode entnommen und getestet. Die ermittelten spezifischen Entladekapazitäten der Vollzellen bestehend aus konduktiv getrockneten Anoden aus dem Elektrodenzentrum sind in der folgenden Abbildung 19 links und die der konduktiv getrockneten Anoden aus dem Randbereich enthaltenden Vollzellen rechts gezeigt.

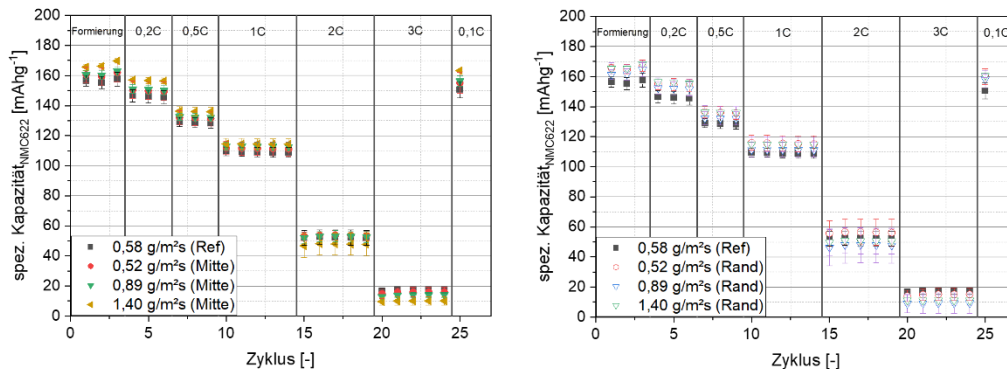


Abbildung 19: Spezifische Entladekapazitäten von konduktiv bei verschiedenen Trocknungsraten getrocknete Anoden enthaltenden Vollzellen vs. ausschließlich aus konvektiv getrockneten Referenzelektroden gefertigter Referenzzellen.

Ein direkter Vergleich zwischen Zellen, die konduktiv getrocknete Anoden aus dem Zentrums- und Randbereich enthalten, zeigt, dass unabhängig der Trocknungsrate und der eingestellten C-Rate kein statistisch relevanter Unterschied zwischen den erreichten spezifischen Entladekapazitäten besteht, da sich die Standardabweichungen aller Variationen überlappen. Demnach kann basierend auf den bisherigen Ergebnissen kein negativer Einfluss der wandernden Trocknungsfrent auf die Elektrodenrandbereiche hinsichtlich der erreichten Entladekapazitäten nachgewiesen werden. Die fehlende Korrelation zwischen den festgestellten Unterschieden in Haftfestigkeiten und einer Beeinträchtigung der Zellperformance könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Haftfestigkeiten sämtlicher konduktiv getrockneter Anoden, unabhängig von Trocknungsrate und Entnahmeort der Probe, über dem geforderten Mindestwert von 0,75 MPa liegen. Ein potentiell kritischer Schwellenwert für die Haftfestigkeit, der eine nachweisbare Verschlechterung der Zellperformance verursacht, wurde demnach nicht unterschritten.

Im Rahmen zusätzlich durchgeführte Hg-Porosimetriemessungen konnte kein statistisch relevanter Einfluss der Konduktionstrocknung oder der mittleren Trocknungsrate auf die Elektrodenstruktur hinsichtlich Porenradienverteilung oder Porosität nachgewiesen werden.

Kathodentrocknung

Die Ergebnisse der Haftfestigkeits- und elektrischen Schichtwiderstandsuntersuchungen der konduktiv getrockneten Kathoden sind in Abbildung 20 dargestellt. Die farblichen Markierungen der Messwerte entsprechen denen der zuvor gezeigten Ergebnisse der konduktiven Anodentrocknung. Im Fall der Kathodentrocknung kann ebenfalls eine Verringerung der Haftfestigkeiten mit einer zunehmenden mittleren Trocknungsrate beobachtet werden. Weiterhin weisen die aus dem Randbereich entnommenen Proben geringere Haftfestigkeiten als die aus dem Zentrum derselben Elektrode entnommenen Proben auf. Demnach ist analog zur Anodentrocknung auch bei der Kathodentrocknung ein negativer Einfluss der höheren Trocknungsrate sowie der länger anhaltenden thermischen Belastung in den Randbereichen der Elektroden auf die Haftfestigkeiten nachweisbar. Auch hier zeigt sich ein positiver Einfluss der Konduktionstrocknung auf die erreichten Haftfestigkeiten, da die konduktiv getrockneten Kathoden bei mit der Referenzprobe vergleichbaren Trocknungsraten um bis zu 45% höhere Haftfestigkeiten aufweisen als die Referenzelektrode. Zuletzt kann festgestellt werden, dass sich mithilfe der konduktiven Trocknung auch bei höheren Trocknungsraten mechanisch stabile Kathoden prozessieren lassen, da trotz der mit steigender Trocknungsrate nachgewiesenen Verringerung der Haftfestigkeiten diese auch bei höchsten erzielten konduktiven Trocknungsrate oberhalb der innerhalb des KPI 1 geforderten Mindesthaftung liegen.

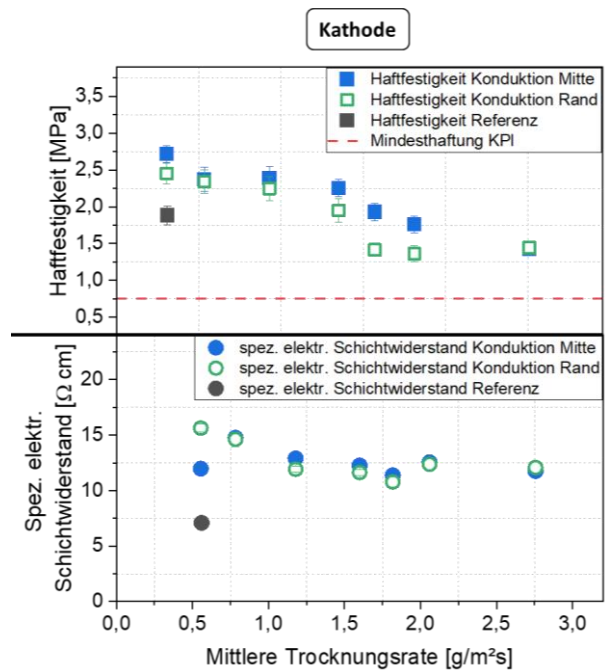


Abbildung 20: Für konduktiv getrocknete Kathoden ermittelte Haftfestigkeiten (oben) und elektrische Schichtwiderstände (unten) in Abhängigkeit der mittleren Trocknungsrate.

Die Ergebnisse der elektrischen Schichtwiderstandsmessungen zeigen, dass alle konduktiv getrockneten Kathoden unabhängig des Messortes (Zentrum vs. Rand) einen vergleichsweise höheren elektrischen Schichtwiderstand aufweisen, als die konvektiv getrocknete Referenzprobe. Ein Einfluss der mittleren konduktiven Trocknungsrate auf die ermittelten Werte ist ausschließlich innerhalb eines Trocknungsratenbereichs zwischen 0,55 g/m²s bis 1,2 g/m²s festzustellen, innerhalb dessen sich der elektrische Schichtwiderstand mit zunehmender Trocknungsrate verringert. Eine zusätzliche Erhöhung der Trocknungsrate über den genannten Bereich hinaus führt zu keiner statistisch relevanten Veränderung der gemessenen Werte. Ein eindeutiger Einfluss des inhomogenen Trocknungsfortschrittes auf den elektrischen Schichtwiderstand ist analog zur Anodentrocknung nicht detektierbar.

Analog zur Anodentrocknung zusätzlich durchgeführte Hg-Porosimetriemessungen zeigten ebenfalls keinen statistisch relevanten Einfluss der Konduktionstrocknung oder der mittleren Trocknungsrate auf die Elektrodenstruktur hinsichtlich Porenradienverteilung oder Porosität. Im Rahmen durchgeführter C-Ratentests an konduktiv getrockneten Kathoden zeigte sich bei höheren C-Raten ein signifikanter Abfall der erreichten Entladekapazitäten im Vergleich zu den Referenzzellen. Die Ermittlung der dieses Phänomens zugrunde liegenden Ursache ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Arbeiten zur kontinuierlichen Prozessbetrachtung

Zur Betrachtung des konduktiven Trocknungsprozesses bei kontinuierlicher Prozessführung wurde der Prüfstand um eine Nassbeschichtungsanlage erweitert. Diese besteht aus einer Kombination aus Raketunterlage und -Fixierung, die sich individuell an die jeweilige Größe der eingesetzten Raket

anpassen lässt. Somit sind Beschichtungen variabler Breiten ohne zeitintensive Umbauarbeiten applizierbar. Die Konstruktion wurde als Zusatzmodul konzipiert, welches sich mit minimalem Zeitaufwand in den Prüfstand zur induktiven Elektrodentrocknung integrieren lässt. Die nachfolgende Abbildung 21 zeigt eine schematische Darstellung der konzipierten Nassbeschichtungsanlage. Die Rollenführung wurde der Skizze entsprechend angepasst, um eine konstante Bahnspannung während des Beschichtungsvorgangs zu gewährleisten und potenzielle Beschichtungsfehler zu minimieren. Um ein Abstreifen der frischen Elektrodenbeschichtung an den Umlenkrollen II und III zu verhindern, wurden diese entsprechend durch das Entfernen der Rollenmitte modifiziert.

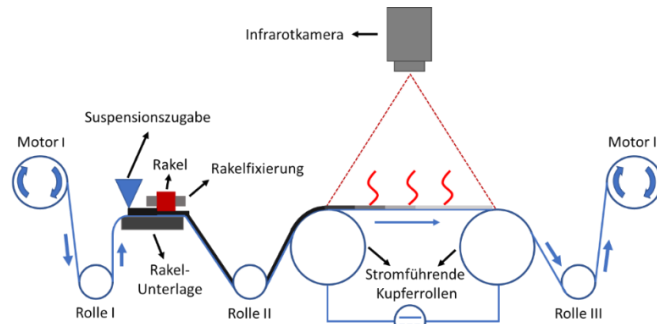


Abbildung 21: Schematische Darstellung der konzipierten Nassbeschichtungsanlage.

Die in den Prüfstand integrierte Nassbeschichtungsanlage ist in der Abbildung L gezeigt. Es ließen sich im Rahmen von Beschichtungs- und Trocknungsversuchen reproduzierbar Beschichtungen erzeugen und bei geringen Bahngeschwindigkeiten (0,1 bis 0,5 m/min) sowie geringer Strombelastung (bis max. 300 A) und entsprechend geringeren Temperaturen trocknen. Die prozessierten Elektroden wiesen dabei mit der Referenzelektrode vergleichbare Schichteigenschaften auf. Allerdings kam es während des Beschichtungsvorganges zu Schädigungen der Stromsammelrollen infolge der auf den Folien aufliegenden Kufen der Rakel. (Abbildung 22 rechts). In Kombination mit der auf die Folie aufgetragenen Bahnspannung und der erhöhten Folientemperatur bei höherer Strombelastung infolge der konduktiven Erwärmung kam es bei höheren Bahngeschwindigkeiten zum Abreißen der Stromsammelrollen, die eine kontinuierliche Betrachtung des konduktiven Trocknungsprozesses verhinderten. Die Umsetzung einer kontinuierlichen konduktiven Trocknungsanlage erfordert demnach weiterführende Optimierungsarbeiten hinsichtlich der Schichtapplikation und Bahnführung.



Abbildung 22: Seitenansicht der in den Prüfstand integrierten Nassbeschichtungsanlage (links), mittels Anlage applizierte Beschichtung (mittig) sowie infolge der Rakelkufen aufgetretene Schädigungen der Stromsammelrolle (rechts).

Anwendung der induktiven Erwärmung zur Elektrodentrocknung (UAP 2.4)

Ziel des UAP 2.4 war die Untersuchung der induktiven Trocknung von Elektrodenfolien. Dazu sollte zunächst eine entsprechende Methodik sowie ein Prüfstand für die Induktionstrocknung entwickelt und aufgebaut werden. Dazu sollten im Labormaßstab verschiedenen Induktorgeometrien hinsichtlich ihrer Eignung für die Induktionstrocknung evaluiert werden. Weiterhin sollten Parameter ermittelt werden, die die ausreichende Trocknung ohne Beschädigung oder Haftfestigkeitsverringern der Beschichtungen erlauben. Abschließend sollte die induktive Trocknung in die Pilotanlage der BLB integriert und Versuche mit vorgeschalteter Induktionstrocknung sowie kombinierter induktiver und konvektiver Erwärmung durchgeführt werden.

Die wesentlichen Ergebnisse resultierend aus den Untersuchungen zur induktiven Trocknung von Batterieelektroden sind im Folgenden zusammengefasst:

- Erfolgreiche Konzeptentwicklung zur induktiven Trocknung von Batterieelektroden
- Mittels Induktionstrocknung lassen sich für die untersuchten Materialsysteme signifikante Trocknungsratensteigerungen im Vergleich zum Referenzprozess erzielen
- Es lassen sich Elektroden prozessieren, die mit dem Referenzsystem vergleichbare oder verbesserte Elektroden Eigenschaften aufweisen
- Die Induktionstrocknung zeigt hohes Potential, die effektive Trocknerlänge durch nachweisbar hohe Heizraten zu verkürzen und so Produktionszeiten- und kosten zu reduzieren

Konzeptentwicklung & Induktorcharakterisierung

Der für die anfänglichen induktiven Erwärmungsversuche konzipierte und aufgebaute Prüfstand ist in Abbildung 23 a) gezeigt. Der Prüfstand umfasst eine höhenverstellbare Vorrichtung zur Fixierung von Induktoren unterschiedlicher Geometrien unterhalb der eingespannten Elektrode. Die Trocknungsintensität kann durch eine Anpassung der Pulsweitenmodulation variiert werden. Analog zur Konduktionstrocknung erlaubt die integrierte Infrarot-Wärmebildkamera die thermografische Analyse des induktiven Aufheizverhaltens der erwärmten Folien. Weiterhin verfügt der Prüfstand ebenfalls über ein elektrische Leistungsmessegerät, um den elektrischen Energieverbrauch während des induktiven Trocknungsprozesses ermitteln zu können. Nach erfolgreicher Verifizierung der Funktionsfähigkeit des Prüfstands wurden zu Beginn verschiedene Induktorgeometrien, -abstände und -anordnungen mit dem Ziel der Erzeugung einer möglichst breiten homogenen Heizzone variiert. Zu den verwendeten Geometrien zählten zum einen bereits im Inventar des ifs vorhandene Blockinduktoren sowie der im Berichtszeitraum 2022 zusätzlich beschaffte Linieninduktor (Abbildung 23 b)).

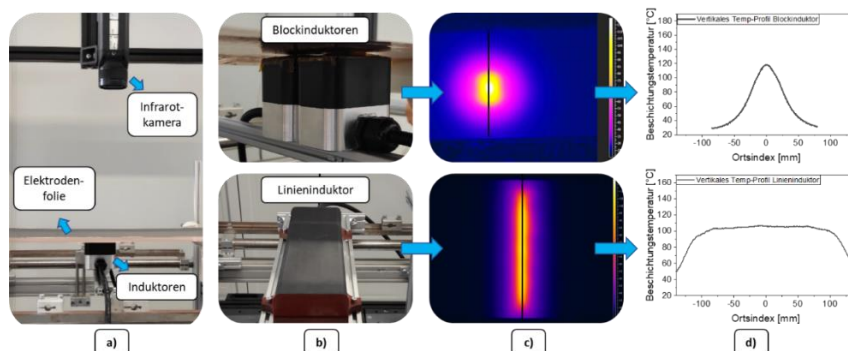


Abbildung 23: Prüfstand für die induktive Elektrodentrocknung (a), unterschiedliche verwendete Induktorgeometrien (b) sowie exemplarische thermografische Aufnahmen der generierten Heizzonen (c) und deren Temperaturprofile (d).

Es wurden Thermografie-Aufnahmen der verschiedenen induktiven Heizzonen aufgenommen (Abbildung 23 c)) und mithilfe von Linienprofilen hinsichtlich der erzeugten Temperaturverteilung analysiert (Abbildung 23 d)). Sowohl die gezeigten Thermografie-Aufnahmen als auch die dargestellten Temperaturprofile verdeutlichen, dass sich mithilfe des Linieninduktors die längste sowie homogenste Heizzone in vertikaler Richtung erzeugen lässt. Diese umfasst eine Länge von ca. 160 mm sowie eine Breite von ca. 14 mm. Innerhalb dieses Bereichs sind ausschließlich geringe Temperaturdifferenzen von $\Delta T \leq 4^\circ\text{C}$ nachweisbar. Um eine homogene Erwärmung der Elektrodenbeschichtung für die nachfolgenden Trocknungsexperimente zu garantieren, wurde demnach für die nachfolgenden Untersuchungen ein Linieninduktor Setup verwendet. Die zu trocknende Beschichtungsfläche wurde entsprechend des homogenen Temperaturbereichs der induktiven Heizzone auf einen Bereich von 14 mm x 140 mm festgelegt.

Prozesscharakterisierung &-parametrisierung

Aufbauend auf den Ergebnissen der Induktorcharakterisierung wurden induktive Trocknungsversuche an wasserbasierten Graphitanoden mit einem Flächengewicht von ca. 130 g/m² und einem Feststoffgehalt der Elektrodensuspension von 50% sowie NMP-basierten NMC₆₂₂ Kathoden mit einem

Flächengewicht von ca. 270 g/m² und einem Feststoffgehalt von 70% gemäß der festgelegten Referenzzusammensetzung durchgeführt. Die Elektroden wurden mithilfe einer Kombination aus Raket und Filmziehergerät mit integrierter Vakuumpumpe mit Suspension beschichtet und bei unterschiedlichen Trocknungsintensitäten durch Variationen des Leistungseintrags getrocknet. Aufgrund keines feststellbaren signifikanten Einflusses der Induktorfrequenz wurden die Versuche bei einer konstanten Frequenz von 19 kHz durchgeführt, um eine unnötige Wärmebelastung des Induktors während der Trocknungsversuche zu vermeiden. Analog zur Konduktionstrocknung wurden die Temperaturentwicklungen sowie die erreichten Trocknungszeiten der Beschichtungen während der Trocknung thermografisch ermittelt. Die im Rahmen der Untersuchungen aufgezeichneten Temperaturverläufe sind in Abhängigkeit des eingestellten Leistungseintrags in der folgenden Abbildung 24 für die Versuche der Anodentrocknung links und für die Kathodentrocknung rechts dargestellt. Zur exemplarischen Darstellung des Trocknungsfortschritts sind ebenfalls Thermografie-Aufnahmen der induktiv getrockneten Anoden und Kathoden bei einem eingestellten Leistungseintrag von 0,22 kW zu charakteristischen Trocknungszeitpunkten gezeigt.

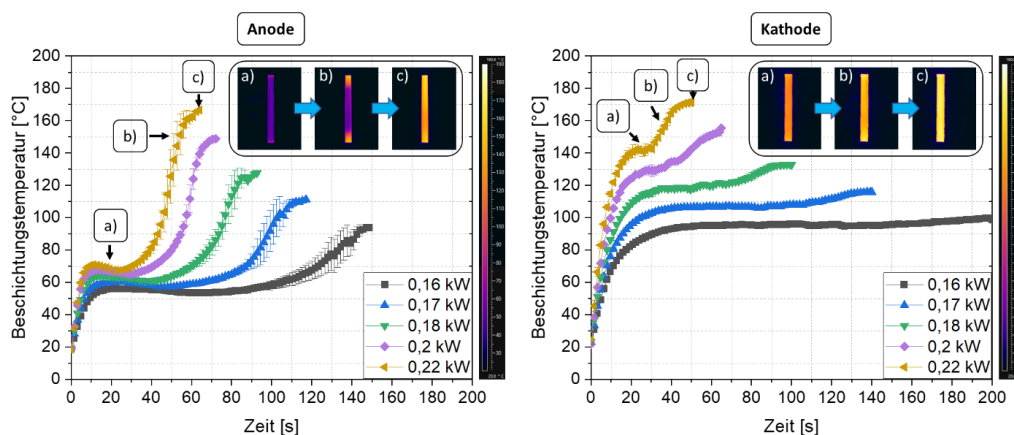


Abbildung 24: Filmtemperaturverläufe in Abhängigkeit des elektrischen Leistungseintrags induktiv getrockneter Anoden (links) und Kathoden (rechts) inklusive thermografischer Aufnahmen der Temperaturverteilung zu ausgewählten Trocknungszeitpunkten.

Die gezeigten Temperaturkurven weisen analog zur Konduktionstrocknung den charakteristischen Trocknungskurvenverlauf mit den bereits zuvor erläuterten qualitativen Unterschieden zwischen den Materialsystemen Anode und Kathode infolge der unterschiedlichen Verdampfungsenthalpien der verwendeten Lösemittel H₂O und NMP auf. Herauszustellen sind hier zum einen die geringen Standardabweichungen, die die sehr gute Reproduzierbarkeit der konzipierten Trocknungsmethode verdeutlichen. Zum anderen zeichnet sich die induktive Erwärmung durch hohe erzielbare Aufheizraten und Filmtemperaturen während des Beharrungszustands aus, welche entsprechend der Temperaturkurven mit dem eingestellten Leistungseintrag proportional korrelieren. Die exemplarisch gezeigten Thermografie-Aufnahmen zeigen auch hier eine zunächst homogene Erwärmung der Beschichtungen im Beharrungszustand während der Trocknung (Zeitpunkt a). Im weiteren Trocknungsverlauf kommt es im Fall der Anode zu einer fröheren Trocknung der vertikalen Beschichtungsränder (Zeitpunkt b). Dieser Zustand hält allerdings nur wenige Sekunden an, nach denen sich im vollständig trockenen Zustand eine erneut homogene Temperaturverteilung über die gesamte Beschichtung einstellt (Zeitpunkt c). Im Fall der Kathode liegt über den gesamten Trocknungszeitraum eine nherungsweise homogene Temperaturverteilung vor.

Zwecks Prozesseffizienzbewertung wurde mithilfe der aus den Trocknungskurven bestimmbaren Trocknungszeiten sowie der gravimetrisch bestimmten Menge an verdampftem Lösemittel die als Vergleichsgröße dienende mittlere Trocknungsrate bestimmt. Mithilfe der Leistungsmessungen konnte weiterhin der Energieverbrauch pro m² produzierte Elektrode ermittelt werden. Trocknungsraten und Energieverbräuche sind in Abhängigkeit der eingestellten Leistung in Abbildung 25 dargestellt. Zusätzlich ist die innerhalb des Projektes zu erreichende Steigerung der Trocknungsrate um 50%

gegenüber der Referenz (KPI 1) sowie die zu erreichende Verringerung des Energiebedarfs von 20% (KPI 2) gezeigt.

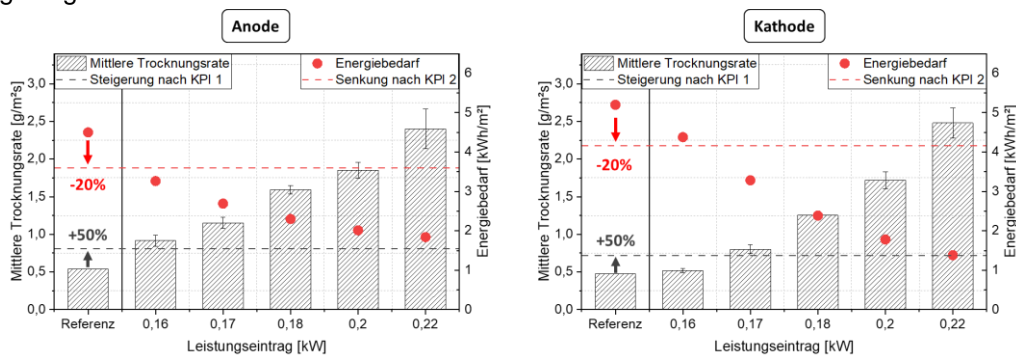


Abbildung 25: Mittlere Trocknungsrate sowie durchschnittlicher elektrischer Energiebedarf in Abhängigkeit des elektrischen Leistungseintrags für induktiv getrocknete Anoden (links) und Kathoden (rechts).

Die Ergebnisse zeigen, dass im Fall beider Materialsysteme eine Steigerung des Leistungseintrags sowohl mit in einer Steigerung der mittleren Trocknungsrate, als auch einer gleichzeitigen Senkung des Energiebedarfs resultiert. Dies ist begründbar durch die mit einer Steigerung des Leistungseintrags einhergehenden Verkürzung der benötigten Trocknungszeit, was sich wiederum positiv auf den für die Trocknung der Beschichtung benötigten Gesamtenergieverbrauch auswirkt. Weiterhin konnten im Fall der Anodentrocknung bereits bei der geringsten Trocknungsleistung die Zielsetzungen der KPIs 1 und 2 erreicht werden. Die bei einem Leistungseintrag von 0,22 kW maximal erzielte Trocknungsratensteigerung bezogen auf die Referenz beläuft sich hier auf ca. 345% bei einer gleichzeitigen Verringerung des Energiebedarfs um ca. 59%. Bei der Kathodentrocknung konnten die KPIs ebenfalls innerhalb des untersuchten Parameterraums mit Ausnahme des geringsten Leistungseintrags erfolgreich erreicht werden. Hier konnte die Trocknungsrate bezogen auf die Referenz um maximal ca. 416% gesteigert und gleichzeitig der Energiebedarf um ca. 73% reduziert werden. Die im Rahmen der Prozesscharakterisierung erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass bereits die rein induktive Trocknung von Batterieelektroden ein erhebliches Potenzial zur Durchsatzsteigerung sowie Energiekostensenkung aufweist.

Elektrodencharakterisierung

Analog zur Konduktionstrocknung wurde der Einfluss der induktiven Trocknung und der variierten Trocknungsintensität auf die Elektrodenqualität beider Materialsysteme untersucht. Analog zur Konduktionstrocknung wurden sowohl Messungen der Haftfestigkeit, als auch der spezifischen elektrischen Durchgangsfähigkeit durchgeführt.

Anodentrocknung

Die Ergebnisse der Haftfestigkeits- und elektrischen Durchgangsfähigkeitsmessungen sind für die induktiv getrockneten Anoden in Abhängigkeit der mittleren Trocknungsrate im Vergleich zu den Ergebnissen der konvektiv prozessierten Referenz in Abbildung 26 dargestellt. Die rote gestrichelte Linie repräsentiert erneut die in KPI 1 definierte Mindesthaftfestigkeit.

Im Fall der Anodentrocknung zeigt sich ein mit den Ergebnissen der Konduktionstrocknung qualitativ vergleichbarer antiproportionaler Zusammenhang zwischen den ermittelten Haftfestigkeiten sowie der

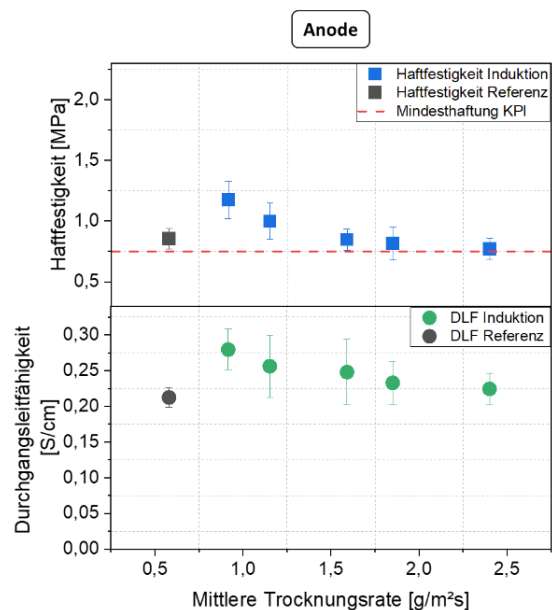


Abbildung 26: Für induktiv getrocknete Anoden ermittelte Haftfestigkeiten (oben) und elektrische Durchgangsfähigkeiten (unten) in Abhängigkeit der mittleren Trocknungsrate.

spezifischen elektrischen Durchgangsfähigkeiten und der mittleren Trocknungsrate. Dennoch weisen alle induktiv getrockneten Anoden im Vergleich zur Referenzprobe vergleichbare oder sogar gesteigerte Haftfestigkeiten auf. So kann beispielsweise bei induktiv getrockneten Anoden, welche bei einer Trocknungsrate von $0,92 \text{ g/m}^2\text{s}$ getrocknet wurden, eine um ca. 38% höhere Haftfestigkeit detektiert werden, als bei der bei einer Trocknungsrate von $0,54 \text{ g/m}^2\text{s}$ getrockneten Referenzprobe. Demnach zeigen die Ergebnisse analog zur Konduktionstrocknung einen positiven Einfluss der Induktionstrocknung auf die Haftfestigkeiten von Anoden. Zwar nehmen die Haftfestigkeiten mit steigender Trocknungsrate kontinuierlich ab, liegen im Fall der Anodentrocknung bei maximaler induktiver Trocknungsrate allerdings weiterhin oberhalb der vorgegebenen Mindesthaftung.

Weiterhin kann bei induktiv getrockneten Anoden bei geringeren Trocknungsraten ein analog zur Haftfestigkeit positiver Einfluss der Induktionstrocknung auf die DLF beobachtet werden. So weisen bei der geringsten Trocknungsrate von $0,92 \text{ g/m}^2\text{s}$ getrocknete Anoden eine um ca. 38% höhere DLF als die Referenzprobe auf. Trotz mit zunehmender Trocknungsrate sinkender DLF liegen die DLF induktiv getrockneter Anoden bei der höchsten untersuchten Trocknungsrate weiterhin auf einem mit der Referenzprobe vergleichbaren Niveau. Basierend auf den dargestellten Ergebnissen zur Induktionstrocknung von Anoden kann demnach bei geringen Trocknungsraten ein positiver Effekt der induktiven Trocknung auf deren mechanischen und elektrischen Eigenschaften beobachtet werden, welcher wiederum eine Steigerung der Trocknungsrate ohne negative Beeinflussung der Elektrodenqualität ermöglicht. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der zugrunde liegenden Ursache des beobachteten positiven Effekts auf die Elektrodeneigenschaften wären von höchstem Interesse.

Zusätzlich wurde außerdem der potentielle Einfluss der Induktionstrocknung auf die elektrochemische Performance evaluiert. Dazu wurden für ausgewählte Trocknungsraten die im Rahmen der stationären induktiven Trocknungsversuche prozessierte Anoden C-Ratentests unterzogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 27 dargestellt.

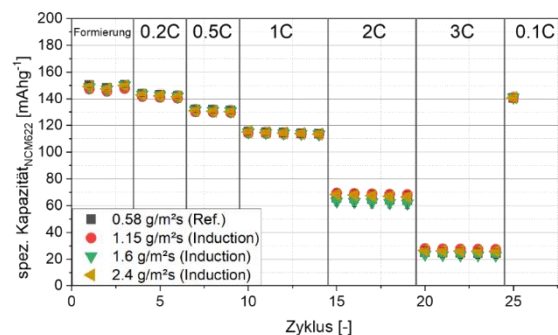


Abbildung 27: Spezifische Entladekapazitäten von induktiv bei verschiedenen Trocknungsraten getrocknete Anoden enthaltenden Vollzellen vs. ausschließlich aus konvektiv getrockneten Referenzelektroden gefertigter Referenzzellen.

Analog zu den Ergebnissen der Konduktionstrocknung lässt sich weder ein Einfluss der Induktionstrocknung noch der Trocknungsrate auf die erreichten Entladekapazitäten im Vergleich zum Referenzsystem erkennen, da jegliche Variationen innerhalb der jeweiligen Standardabweichung liegen. Basierend auf diesen Ergebnissen kann demnach der Rückschluss gezogen werden, dass sich mithilfe der reinen induktionsbasierten Trocknung die Trocknungsrate von Anoden im Vergleich zur konvektiv getrockneten Anodenreferenz signifikant (um ca. 300%) steigern lässt, ohne deren elektrochemische Eigenschaften negativ zu beeinflussen.

Kathodentrocknung

Im Fall der Kathodentrocknung weisen die induktiv getrockneten Kathoden vergleichbare oder geringer Haftfestigkeiten im Vergleich zur Referenzkathode auf, wodurch bei diesem Materialsystem ein ausgeprägter negativer Einfluss der Trocknungsrate auf die erreichte Haftfestigkeit deutlich wird. Jedoch kann kein inhärent negativer Einfluss der Induktionstrocknung festgestellt werden, da alle Kathoden, die mit einer mit der Referenz vergleichbaren Trocknungsrate getrocknet wurden, mit der

Referenz vergleichbare Haftfestigkeiten aufweisen. Auch hier wird bei maximaler induktiven Trocknungsrate die geforderte Mindesthaftung von 0,75 MPa erreicht. Zusätzlich weisen induktiv getrocknete Kathoden bei geringen Trocknungsraten mit der Referenz vergleichbare und bei gesteigerten Trocknungsraten geringere DLF als die Referenzprobe auf. Der erkennbare negative Einfluss höherer Trocknungsraten auf die DLF spiegelt sich ebenfalls in den ermittelten Haftfestigkeiten der Kathoden wider und deutet demnach zusätzlich auf die bereits erwähnte Ansammlung isolierenden PVDF's an der Kathodenoberfläche hin. Demnach konnte bei induktiv getrockneten Kathoden kein positiver Einfluss auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften erkannt werden. Zwar weisen diese bei geringen Trocknungsraten mit der Referenz vergleichbare Eigenschaften auf, allerdings hat eine Trocknungsratensteigerung eine Verschlechterung der Eigenschaften infolge von Bindermigrationseffekten auf unterhalb des Referenzniveaus zur Folge.

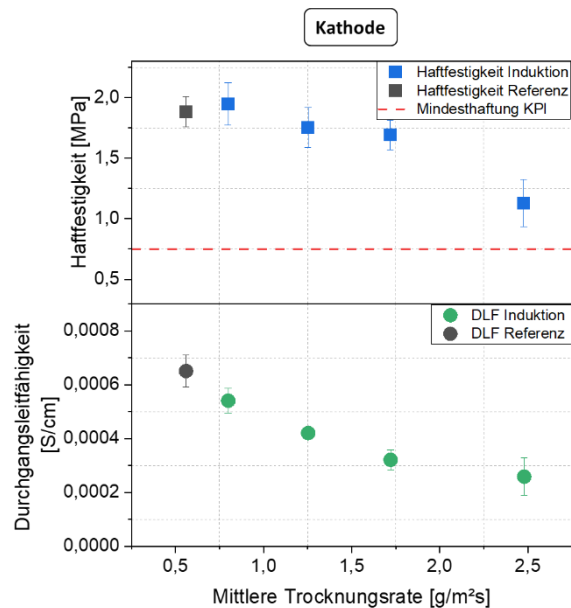


Abbildung 28: Für induktiv getrocknete Kathoden ermittelte Haftfestigkeiten (oben) und elektrische Durchgangsleitfähigkeiten (unten) in Abhängigkeit der mittleren Trocknungsrate.

Arbeiten zur kontinuierlichen Prozess-betrachtung

In Vorbereitung auf die UAPs 2.4.2 bis 2.4.4 wurden Voruntersuchungen mithilfe des bereits bestehenden stationären Prüfstands durchgeführt. Dazu wurde dieser um eine Linearführung erweitert, welche die Bewegung des Induktors unterhalb der fixierten Elektrode erlaubt. Weiterhin wurde ein Airknife beschafft und in den Prüfstand integriert, welches die Überströmung der zu trocknenden Beschichtung mit einem definierten laminaren Luftstrom ermöglicht (siehe Abbildung 29).

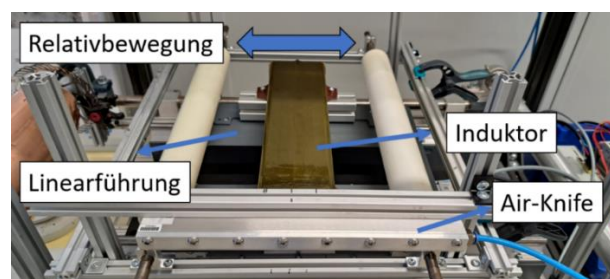


Abbildung 29: Prüfstand zur Untersuchung der induktiven Trocknung. Dieser wurde um eine Linearführung sowie ein Airknife erweitert, um im Zuge der Voruntersuchungen zu den UAPs 2.4.2 bis 2.4.4 das Aufheizverhalten induktiv erwärmter Elektroden unter in der kontinuierlichen Beschichtungsanlage vergleichbaren Bedingungen zu charakterisieren.

Diese Erweiterungen ermöglichen die thermografische Charakterisierung des Erwärmungsverhaltens der Elektroden bei einer Überfahrt über den Induktor unter Versuchsbedingungen, welche mit den Umgebungsbedingungen im angedachten eingebauten Zustand in der Pilotanlage vergleichbar sind. Im Zuge der Voruntersuchungen wurde der Induktor unterhalb frisch beschichteter Elektroden mit der in der Pilotanlage angedachten Geschwindigkeit von 1,5 m/min bei gleichzeitiger Luftüberströmung verfahren, um die Überfahrt der Elektrode in der kontinuierlichen Beschichtungsanlage zu simulieren. Ziel der Untersuchung war die Ermittlung der effektiven induktiven Verweilzeit der Beschichtung innerhalb des induktiven Erwärmfeldes, sowie die dabei erreichte Beschichtungstemperatur.

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen für eine der untersuchten Trocknungsintensitäten bei einer Anlagenleistung von 0,4 kW sind exemplarisch in Abbildung 30 gezeigt. Dargestellt sind der zeitliche Verlauf der Oberflächentemperatur eines einzelnen Messpunktes, welcher in der Mitte der Beschichtung positioniert ist, sowie die zu charakteristischen Zeitpunkten der Überfahrt aufgenommenen Thermografie-Aufnahmen der Beschichtung. Die Position des besagten Messpunktes ist in den thermografischen Aufnahmen als rotes Kreuz gekennzeichnet.

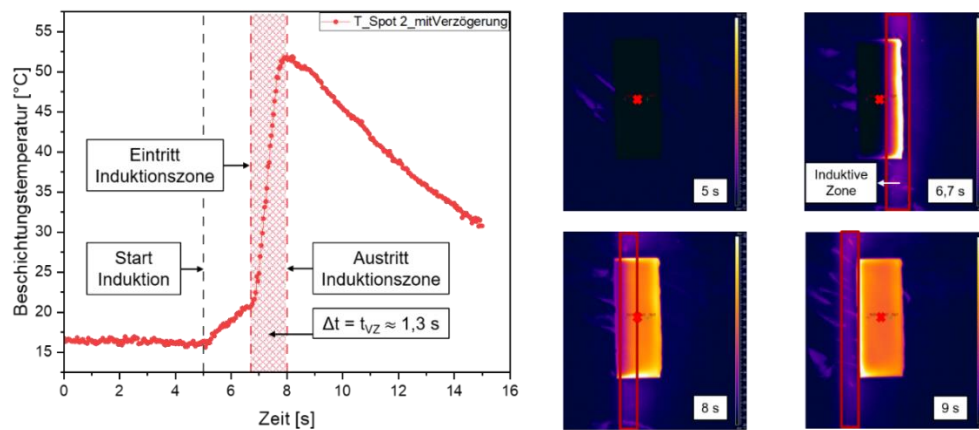


Abbildung 30: Thermografisch ermittelter Oberflächentemperaturverlauf während eines instationären Induktionstrocknungsversuchs bei einem Leistungseintrag von 0,4 kW und einer Induktorverfahrgeschwindigkeit von 1,5 m/min (links) sowie die dazugehörigen Thermografie-Aufnahmen zu spezifischen Trocknungszeiten (rechts).

Nach einem anfänglichen zeitlichen Offset von 5 s wurden sowohl der Induktor, als auch die Linearführung eingeschaltet. Dies spiegelt sich in dem gezeigten Temperaturverlauf des Messpunktes wieder. Unmittelbar nach dem Einschalten der Induktion ist ein Temperaturanstieg im besagten Bereich erkennbar. Nach weiteren 1,7 s kommt es zu einer deutlich erkennbaren signifikanten Steigerung der Heizrate und somit der Oberflächentemperatur. Besagter abrupter Temperaturanstieg korreliert mit dem Eintritt des Messpunktes in die induktive Heizzone des Induktors, welche in der entsprechenden Thermografie-Aufnahme nach 6,7 s deutlich erkennbar und als rot umrandetes Rechteck gekennzeichnet ist. Die Temperatur steigt innerhalb eines Zeitraums von ca. 1,3 s rapide von anfänglich ca. 22 °C auf eine erreichte Maximaltemperatur von ca. 52 °C an, was einer durchschnittlichen Heizrate von ca. 23 °C/s entspricht. Mithilfe der dazugehörigen Thermografie-Aufnahme (8 s) lässt sich deutlich erkennen, dass der Zeitpunkt des Erreichens der Maximaltemperatur dem Zeitpunkt des Austritts des Messpunktes aus der induktiven Zone entspricht. Die induktive Verweilzeit der Beschichtung bei einer Bahngeschwindigkeit von 1,5 m/min konnte demnach zu ca. 1,3 s bestimmt werden. Dies begründet auch den anschließenden erkennbaren Temperaturabfall, da der Beschichtung ab diesem Zeitpunkt keine Wärmeenergie zugeführt wird.

Aufgrund der nachweisbar hohen erzielbaren Heizrate durch einen induktiven Wärmeeintrag im instationären Zustand können die initiale Aufheizphase im Vergleich zur reinen Konvektionstrocknung durch eine vorgeschaltete Induktionserwärmung signifikant verkürzt und vergleichsweise hohe Filmtemperaturen in kürzester Zeit erreicht werden. Dies bietet wiederum das Potenzial, die effektive Trocknerlänge zu verkürzen und somit Produktionszeiten und -kosten zu reduzieren.

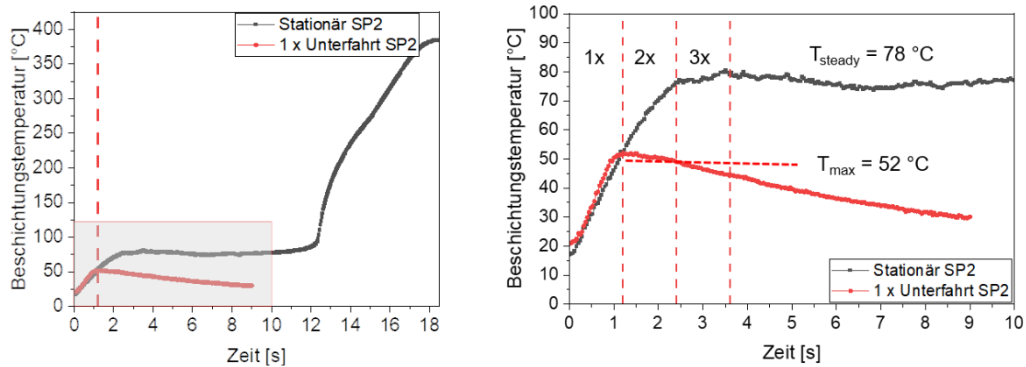


Abbildung 31: Vergleich der Beschichtungstemperaturverläufe der instationären (rot) und stationären (schwarz) Induktionstrocknungsversuche bei einem Leistungseintrag von 0,4 kW.

Zur Ermittlung der potenziell benötigten Induktoren, um die Beharrungstemperatur während der Trocknung zu erreichen, wurden zusätzlich stationäre Induktionstrocknungsversuche ohne Relativbewegung des Induktors durchgeführt, bis die dem jeweiligen Leistungseintrag zugehörige Beharrungstemperatur erreicht wurde. Durch den direkten Vergleich der Temperaturkurven der Einfach-Überfahrtsversuche und der stationären Trocknungsversuche, welche in Abbildung 31 dargestellt sind, kann die Anzahl der potenziell benötigten Induktoren ermittelt werden.

Anhand der gezeigten Ergebnisse ist erkennbar, dass die Beharrungstemperatur von 78 °C im stationären Versuch bereits nach ca. 2,4 s erreicht wird. Dies entspricht ca. der doppelten zuvor ermittelten induktiven Verweilzeit von ca. 1,3 s bei der angedachten Bahngeschwindigkeit der Pilotanlage von 1,5 m/min. Demnach wird mindestens ein weiterer Induktor benötigt, um den Beharrungstemperaturzustand zu erreichen. Entsprechend der Vorüberlegungen wurde der Versuchstand mit zwei Induktoren umgesetzt und es konnte nachgewiesen werden, dass es mit diesem Versuchstand möglich ist, die Elektroden effizient vorzuwärmen, sodass in der Umsetzung in der Roll-to-Roll-Anlage signifikante Energieeinsparungen zu erwarten sind, wie sie auch bei der (N)IR-Trocknung beobachtet wurden.

c) Arbeitspaket 3: Nachtrocknung und Feuchtemanagement

Temperatur und relative Luftfeuchte, sowie ihr zeitlicher Verlauf in der Prozesskette, bedingen die Restfeuchte von Batteriematerialien und können sich daher negativ auf die Zellqualität auswirken. Deshalb müssen Elektroden und Separatoren vor der Zellaussammlung nachgetrocknet werden, um ihre Restfeuchte unter ein kritisches, aber möglichst energie- und kosteneffizientes Level zu reduzieren. Ziel dieses Arbeitspaketes ist es, zu ermitteln, wo dieses kritische Restfeuchte-Level liegt und von welchen Faktoren es abhängig ist.

Liste der Ergebnisse:

- Erfolgreicher Aufbau eines Versuchsstandes zur Durchführung von Nachtrocknungsversuchen und Zellbau unter definierter Atmosphäre
- Gezielte **Nachtrocknung und Rückbefeuchtung von Elektroden und Separatoren*** mit unterschiedlichen Flächengewichten und Zusammensetzungen sowie Analyse der resultierenden Restfeuchten
- **Untersuchung des Einflusses des Separators*** auf die taupunktabhängige Zellperformance
- **Untersuchung des Einflusses von Flächengewicht und des CMC-Gehaltes*** auf die taupunktabhängige Zellperformance
- Interpretation der Ergebnisse in Bezug auf die **Bestimmung der kritischen Restfeuchte***
- Übertragung der etablierten Methoden auf hydrolyseempfindliche Materialien

***Die markierten Ergebnisse werden aktuell noch zur Veröffentlichung aufbereitet bzw. befinden sich im Review-Prozess und sind daher vertraulich zu behandeln. [Fenske et al., 2024 (2)]**

Aufbau des Versuchsstandes zur Durchführung von Nachtrocknungsversuchen und Zellbau unter definierter Atmosphäre

Der Versuchsstand zur Durchführung von Nachtrocknungsversuchen und Zellbau unter definierter Atmosphäre wurde im Austausch mit der Firma GS Glovebox Systemtechnik entworfen und dort in Auftrag gegeben. Der Versuchsstand besteht im Kern aus einer Glovebox, welche um die Funktionen einer gezielten Temperierung und Befeuchtung der Atmosphäre innerhalb der Box erweitert wurde. Um den Versuchsstand sowohl im klassisch „trockenen“ sowie auch dem neuen „feuchten“ Modus betreiben zu können, wurde das System mit zwei unterschiedlichen Filtersystemen ausgerüstet, welche je nach Arbeitsmodus zu- und abgeschaltet werden können (trocken = Filter für Sauerstoff & Wasser; feucht = Filter nur für Sauerstoff). Die Befeuchtung der Atmosphäre im Versuchsstand erfolgt durch kontrollierte Zugabe von feuchtem Argon über ein eigens hierfür konzipiertes Befeuchtungsmodul. Die Temperierung des Versuchsstandes erfolgt durch einen Lüfter-gekoppelten Wärmetauscher, welcher an der Decke der Glovebox montiert ist. Dieser sorgt, durch die konstante Umwälzung der Atmosphäre, gleichzeitig für eine gleichmäßige Verteilung der Feuchte innerhalb des Versuchsstandes. Temperatur und Feuchte können automatisch überwacht und geregelt werden. Die Messung der Feuchte innerhalb des Versuchsstandes erfolgt über einen Vaisala DRYCAP 180M Dew point Transmitter. Der Versuchsstand wurde für alle im Rahmen des Projektes durchgeführten Experimente mit Argon als Arbeitsgas betrieben, eine Umrüstung auf synthetische Luft ist jedoch prinzipiell möglich (Anpassung Filtersysteme notwendig).

Nachtrocknung und Rückbefeuchtung von Elektroden und Separatoren mit unterschiedlichen Flächengewichten und Zusammensetzungen (vertraulich)

Untersuchung des Einflusses des verwendeten Separator-Typs (vertraulich)

Untersuchung des Einflusses von Flächengewicht und Zusammensetzung (vertraulich)

Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich einer kritischen Restfeuchte (vertraulich)

Übertragung der etablierten Methoden auf hydrolyseempfindliche Materialien

In Kooperation mit den Projekten eKoZell und MultiEx wurden im Berichtszeitraum die in der eKoZell-Materialstudie durchgeführten Messungen durch weitere Versuche ergänzt und die Ergebnisse

gemeinsam veröffentlicht [Mayer und Huttner et al., 2022]. Abbildung 32 (links) zeigt beispielhaft die Untersuchungen der Feuchtemessungen, weitere Ergebnisse sind der beigefügten Veröffentlichung zu entnehmen. Es wird deutlich, dass nickelreiche Kathoden deutlich höhere Feuchtegehalte aufweisen. Weiterhin ist zu sehen, dass auch bei nickelreichen Kathoden die ebenfalls für NCM622 beobachtete Feuchtezunahme nach dem Kalandrieren vorliegt [Huttner et al. 2021].

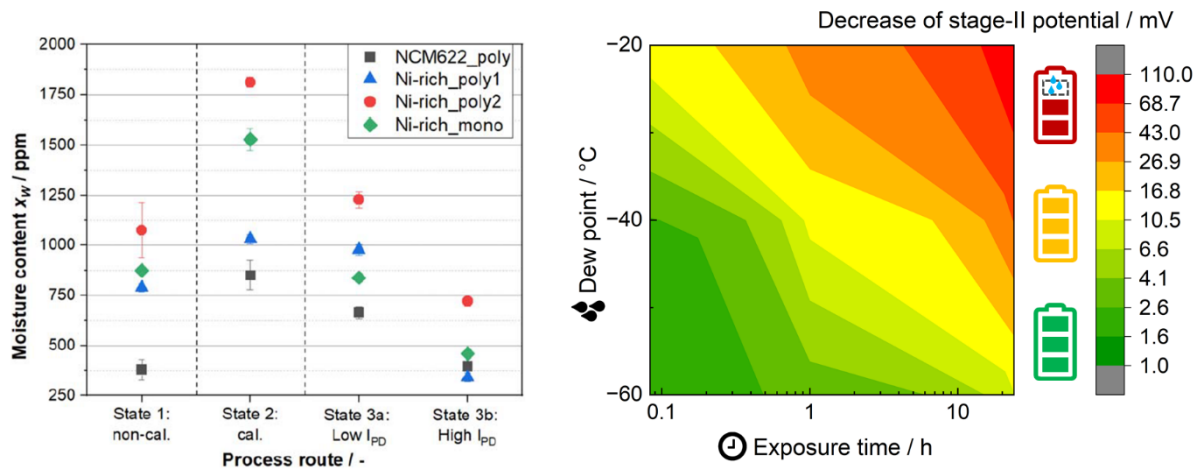


Abbildung 32: Feuchtegehalte der untersuchten Kathoden bei verschiedenen Prozessschritten (links) (cal. = calendered, I_{PD} = Post-drying Intensity. Gemessen mittels coulometrischer KFT). [Mayer and Huttner et al., 2022] Prozessfenster für die Feuchte-Exposition von elektrochemisch prälithierten Gr/SiOx Komposit-Anoden (rechts) (die Festlegung der Stabilitätsbereiche erfolgte auf Grundlage der Verschiebung der Graphit-Lithierungsplateaus während der Formierung). [Fenske et al. 2024]

In Kooperation mit dem Projekt PräLi wurde eine Studie zur Feuchteempfindlichkeit von prälithierten Elektroden durchgeführt. Hierfür wurden Gr/SiOx Komposit-Anoden mit einem Prälithierungsgrad von 30% innerhalb des Versuchsstandes mit einstellbarem Taupunkt ausgelegt. Als Ergebnis der Studie konnte ein Stabilitäts-/Prozessfenster für prälithierte Elektroden ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Studie wurden auf dem 244th ECS Meeting in Göteborg vorgestellt und anschließend im Journal of the Electrochemical Society veröffentlicht [Fenske et al. 2024].

d) Arbeitspaket 4: Prozessverständnis

AP4 dient dem übergeordneten Prozessverständnis sowie einer ganzheitlichen Betrachtung des Feuchtemanagements über die gesamte Prozesskette. Der Einfluss der verschiedenen Trocknungs- und Nachtrocknungsverfahren und -intensitäten sowie des umgebenden Taupunktes und damit der resultierenden Restfeuchte wurden durch strukturelle, physikalische, elektrochemische und bildgebende Verfahren untersucht werden. Die Ergebnisse dieses Arbeitspakets wurden zum Teil in die Ergebnisdarstellung zu den Arbeitspaketen 2 und 3 integriert. Dies gilt für die Auswirkungen der Trocknungsparameter auf die Elektrodeneigenschaften. Nachfolgend sind darüber hinaus erzielte zusätzliche Erkenntnisse aufgeführt:

- Untersuchung des Einflusses des Kalandrierens auf das Feuchteaufnahmeverhalten von Kathoden und Anoden
- Analyse der Feuchteaufnahme von hydrophilen Bindern für Anoden

Einfluss des Kalandrierens auf das Feuchteaufnahmeverhalten von Kathoden:

In Kooperation mit dem Projekt MiKal wurde eine Studie zum Einfluss des Kalandrierens auf das Feuchteaufnahmeverhalten von Kathoden durchgeführt. In Abbildung 33 links sind die Feuchtegehalte von unkalandrierten Kathode an normaler Atmosphäre, nach Exposition im Trockenraum sowie nach dem Kalandrieren, dem Nachtrocknen und dem Zellbau dargestellt. Nach dem Kalandrieren konnte mit steigender Dichte eine zunehmende Feuchteaufnahme beobachtet werden. Durch die Nachtrocknung konnte die Feuchte wieder reduziert werden, allerdings blieb der Feuchteverlauf, also eine zunehmende Feuchte mit steigender Dichte, sowohl nach der Nachtrocknung als auch im Zellbau erhalten. In REM-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass es mit zunehmender Verdichtung zu einem höheren Anteil an Rissen und Brüchen der Aktivmaterial-Partikel kommt. BET-Messungen ergaben zudem eine zunehmende spezifische Oberfläche mit steigender Verdichtung; die Korrelation mit den entsprechenden Feuchtegehalten zeigte eine lineare Abhängigkeit (Abbildung 33, rechts). Die erhöhte Feuchteaufnahme mit zunehmender Verdichtung ist also auf eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch Partikelrisse und -brüche während des Kalandrierens zurückzuführen

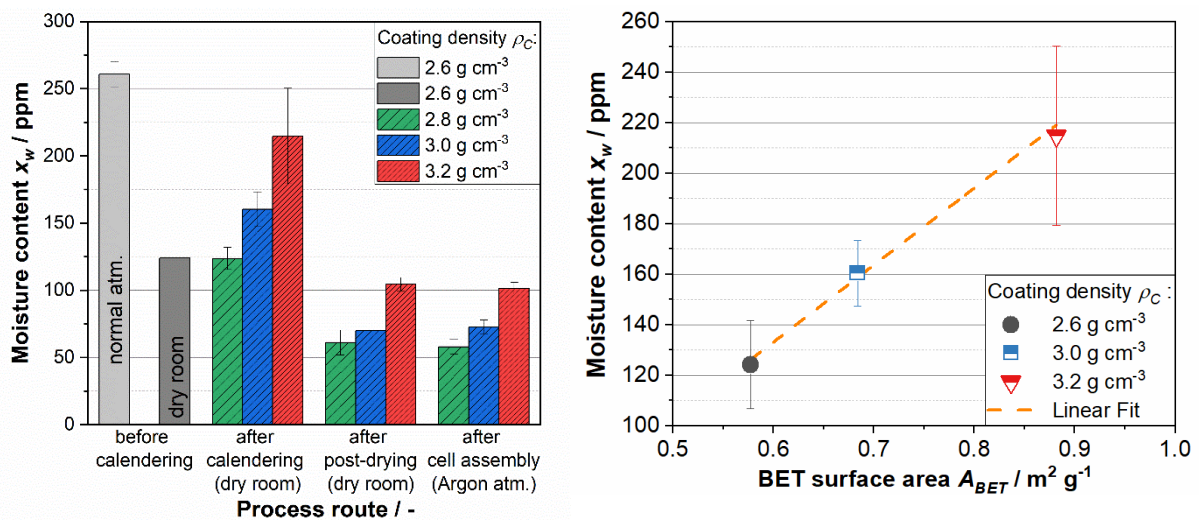


Abbildung 33: Feuchtegehalte von NCM-Kathoden in unkalandrierten Zustand an normaler Atmosphäre, nach Exposition im Trockenraum sowie nach dem Kalandrieren, dem Nachtrocknen und dem Zellbau (links) und Feuchtegehalt der Kathoden mit unterschiedlicher Verdichtung als Funktion ihrer BET-Oberfläche (bestimmt mittels N₂-Adsorption) (rechts). [Huttner et al. 2021]

Feuchteaufnahmeverhalten von hydrophilen Bindern für Anoden

In Kooperation mit dem Projekt MultiEx wurde eine Studie zum Einfluss unterschiedlicher Bindemittel aus Alginat und Carboxymethylcellulose auf den Feuchtigkeitsgehalt, die Elektrodenstruktur und die elektrochemischen Eigenschaften von Anoden auf Graphitbasis durchgeführt. [Jagau et al., 2022] In Abbildung 34 sind beispielhaft die gemessenen Feuchtegehalte von Anoden mit verschiedenen CMC- und Alginatbindern dargestellt. Es ist zu sehen, dass Anoden mit Alginatbinder mehr Wasser aufnehmen

als CMC-basierte Anoden und dass ihre Restfeuchte auch durch Nachrocknung nicht so stark reduziert werden kann wie bei Letzteren.

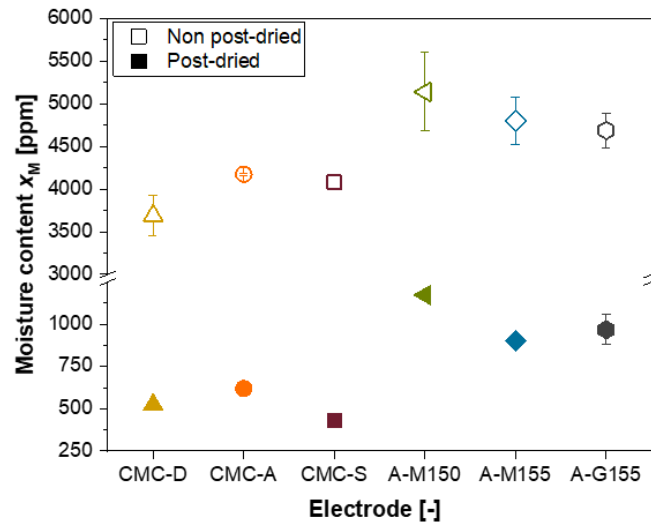


Abbildung 34: Feuchtegehalte von Graphitanoden mit verschiedenen CMC- und Alginatbindern (A) vor und nach der Nachrocknung. [Jagau et al., 2022]

e) Arbeitspaket 5: Ökonomische Betrachtung und Handlungsempfehlung

Arbeiten zum Prozessverständnis aus den vorangegangenen AP wurden in AP 5 in eine ökonomische Betrachtung überführt werden. Die unterschiedlichen Konzepte von Trocknung und Nachtrocknung sollen im Hinblick auf eine effiziente, d.h. kosten- und ressourcensparsame Prozessführung hin untersucht werden.

Die Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Es bestehen erhebliche energetische Einsparpotenziale bei der Roll-to-Roll Beschichtung und Trocknung.
- Die Eignung von kombinierten Trocknungstechniken zur energetischen und somit wirtschaftlichen Verbesserung der konvektiven Trocknung konnte aufgezeigt werden.
- Es konnte eine Korrelation der Trockenraum-Leistungsaufnahme mit der resultierenden elektrochemischen Performance von Batteriezellen durch Zellbau bei unterschiedlichen Betriebszuständen im Trockenraum der BLB nachgewiesen werden.
- Die in AP3 ermittelten kritischen Taupunkte bieten eine theoretische Grundlage zur effizienteren Auslegung von Trockenräumen oder Mikroenvironments.

Energetische Einsparpotenziale

Da die in den Projektzielen verankerte „Arbeit [kW*s]“ sowie der Verdunstungsstrom, bzw. die Verdunstungsrate [g/(m²*s)] Bestandteile eines komplexen, für die Industrie relevanten Faktors hinsichtlich der Fragestellung der Produktionseffizienz abbilden, ist unter Kombination der genannten Bestandteile die „spezifische Energie“ [(kW*s)/g_{NMP}] entwickelt worden. Dabei wird die eingetragene, elektrische Anlagenleistung auf die verdunstete Menge Lösemittel (*hier*: N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)) in Abhängigkeit der im Trockner befindlichen Elektrodenfläche bezogen:

$$E_{spez} = \frac{P_{el}}{\dot{m}_{NMP} * A_{Beschichtung}}$$

mit

$$\dot{m}_{NMP} = \frac{\frac{FG_{FS}}{x_{FS}} * x_{NMP}}{t_{VWZ}}$$

Abbildung 35 zeigt den Verlauf der spezifischen Energie für die Kathodentrocknung. Abgebildet ist sie nach Bahngeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Haftfestigkeit. Bei der hier getroffenen Auswahl ist deutlich zu sehen, dass sich die eingetragene, spezifische Energie um bis zu 60 % reduziert, die Elektroden jedoch mit mindestens 1,4 MPa mechanisch stabil sind und deutlich über dem Grenzwert von 0,75 MPa liegen.

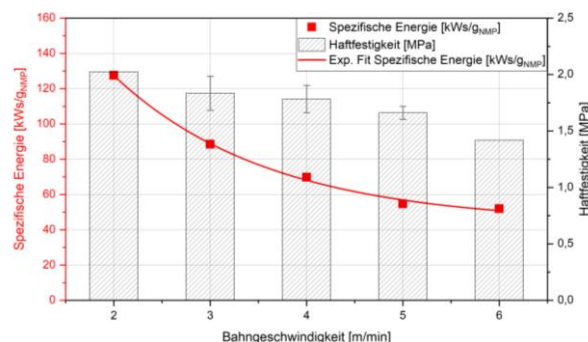


Abbildung 35: Spezifische Energie über die Bahngeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Haftfestigkeit in der Kathodenproduktion

Somit ist es dem Produzenten überlassen abzuwägen, welche mechanische Stabilität für ihn für das weitere Handling und die Nutzung akzeptabel ist, um bspw. in der Trocknung ökonomischer und ökologischer zu agieren. Aufgrund der hohen Haftfestigkeiten ggü. der Mindestanforderung von 0,75 MPa können noch höhere Geschwindigkeiten bei höheren Temperaturen gewählt werden. Hieran anlehnend kann eine Prozessdifferenzkostenbetrachtung vorgenommen werden (s. Abbildung 36). Diese ist exemplarisch anhand der tiefgehend analysierten Elektroden durchgeführt worden und

bezieht sich auf die Energiekosten für 1 m produzierte Elektrode mit 0,14 m breiter Beschichtung und den zuvor genannten Flächengewichten. Der Berechnung liegt ein Strompreis von 48,12 cent/kWh zugrunde.

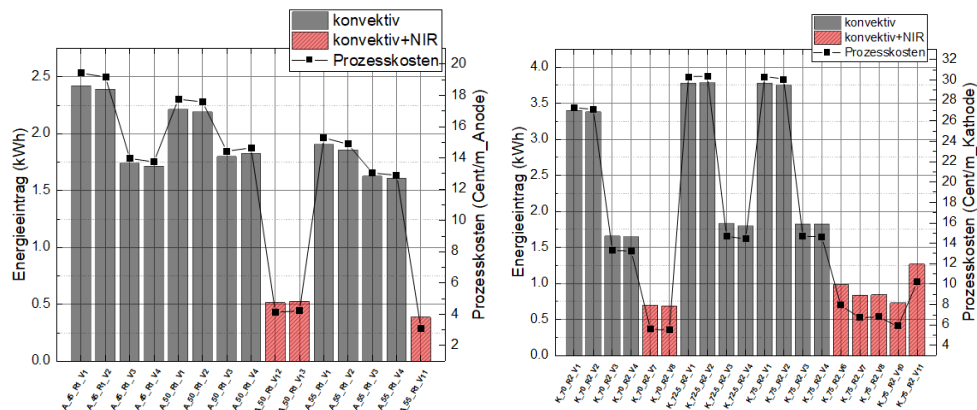


Abbildung 36: Prozessdifferenzkostenbetrachtung: links: Anode; rechts: Kathode

Das erhebliche Einsparpotenzial durch die Verwendung von (N)IR-Emittern ist deutlich festzustellen. In den genutzten Konfigurationen bedeutet dies in der Anodenproduktion Kosteneinsparungen von ca. 82 %, in der Kathodenproduktion Kosteneinsparungen von ca. 86 %. Da sich die eingesparten Kosten durch eingesparte Energien ergeben ist deutlich, dass der KPI 2 (Energieeinsparung i.H.v. 20 %) eindeutig erreicht worden ist. Dies hat gleichzeitig einen positiven Einfluss auf den ökologischen Fußabdruck. Die Elektrodenfertigung wird somit ebenfalls CO₂-neutraler.

Auch die strombasierten Trocknungstechniken versprechen ähnliche Ergebnisse. Insbesondere zur schnellen und wirtschaftlichen Energieeinbringung als Boostertechnologie zu Beginn des Trocknungsschrittes können diese Verfahren dazu beitragen, die Energiekosten zu senken und somit die Wirtschaftlichkeit der Elektrodenherstellung zu verbessern.

Zellbau bei unterschiedlichen Betriebszuständen des Trockenraumes

In Abbildung 37 sind die Gesamtzellfeuchte sowie die durchschnittlichen Entladekapazitäten von Knopfzellen über die durchschnittliche Gesamtleistung des Trockenraums bei den Betriebszuständen „Volllast“ sowie „Gedrosselt“ aufgetragen. Durch Drosselung des Trockenraums konnten zwar 28 % elektrische Leistung eingespart werden, allerdings kam es hierdurch zu einer um 56 % höheren Gesamtzellfeuchte und als Resultat zu einer durchschnittlich um 14 % niedrigeren Gesamtkapazität. Um Energiekosten einzusparen, ist das Drosseln der Trockenräume bei der vorliegenden Zellchemie daher nicht ratsam.

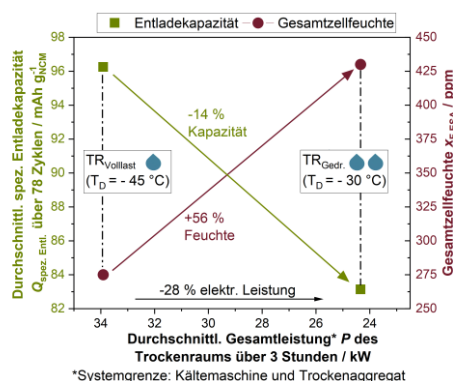


Abbildung 37: Durchschnittliche spezifische Entladekapazität sowie Gesamtzellfeuchte der Knopfzellen nach Zellbau bei verschiedenen Taupunkten mit der jeweiligen durchschnittlichen Gesamtleistung des Trockenraums. [Huttner, 2022]

Im Vergleich zu den Ergebnissen unter definierter Atmosphäre innerhalb des Versuchstandes mit einstellbarem Taupunkt (AP3) ergeben sich bei den Versuchen in realer Trockenraumatmosfera

höhere kritische Taupunkte bzw. stärkere Kapazitätseinbußen bei gleichem Taupunkt. Dies ist zu erwarten und lässt sich darauf zurückführen, dass der Taupunkt innerhalb eines begehbaren Trockenraumes starken lokalen Schwankungen unterliegt. So ist z.B. der Taupunkt im unmittelbaren Umfeld einer im Trockenraum arbeitenden Person gegenüber dem Durchschnitt des Raumes lokal erhöht, da z.B. durch die Atemluft Feuchte in den Raum eingetragen wird.

Ableitung von Handlungsempfehlungen für industrielle Prozesse

In Bezug auf die Elektrodentrocknung kann als Handlungsempfehlung aus dem Projekt Epic abgeleitet werden, dass in der industriellen Produktion von Batterieelektroden ein dreistufiger Trocknungsprozess mit Konvektion für die Lösemittelabfuhr, alternativem Energieeintrag zur Erhöhung der Filmtemperatur während der Trocknung und möglichst geringem Frischluftanteil zu einer Steigerung des Durchsatzes bei ähnlicher Elektrodenqualität und reduziertem Energieaufwand führt. Welche der im Projekt betrachteten alternativen Energieeintragungsmethoden (IR, Konduktion, Induktion) in Bezug auf CapEx und OpEx das Optimum darstellt, erfordert die Zusammenarbeit mit Anlagenbauern und Zellherstellern.

Hinsichtlich der Nachrocknung bzw. des Feuchtemanagements können basierend auf den untersuchten Zellchemien nachfolgende Handlungsempfehlungen ausgesprochen werden: Als Trockenraumbedingung ist eine Taupunkttemperatur von -40 °C ausreichend, um negative Beeinträchtigungen der Elektroden zu vermeiden. Die untersuchten Anoden wiesen auch bei Feuchteexposition über mehrere Tage keine negative Beeinträchtigung durch die Lagerung auf. Die betrachteten Kathoden sind dagegen als kritisch zu betrachten. Bei der Kathode tritt Chemiesorption auf, welche in der prozessierten Elektrode nicht reversibel ist. Für den klassischen Nachrocknungsprozess stehen die Rolle-zu-Rolle-Nachrocknung und die Vakuum-Nachrocknung im Coil bzw. im Stapel zur Auswahl. Für jede dieser Prozessrouten wurden Simulationen zur Beschreibung der Restfeuchte entwickelt, die konkrete Auswahl und Handlungsempfehlung muss jedoch zusammen mit einem Anlagenbauer definiert werden. Als alternative Prozessroute, bei der auf den Trockenraum im klassischen Sinn verzichtet werden kann, wodurch unter Umständen wirtschaftliche Vorteile erzielt werden können, wurde die Nachrocknung im Zellstapel analysiert. Die Machbarkeit wurde aufgezeigt und bewiesen. Eine finale Bewertung dieser Methode konnte nicht durchgeführt werden, da hierfür ebenfalls industrielle Stand- und Prozesszeiten notwendig sind.

Zusammenfassend ist bei der Trocknung wie bei der Nachrocknung zwingend eine Zusammenarbeit mit der Industrie notwendig. Bei beiden Prozessschritten müssen wesentliche prozessseitige sowie betriebswirtschaftliche Kenngrößen in die Betrachtung miteinbezogen werden, die den am Projekt beteiligten Forschungsinstitutionen leider nicht vorliegen. Es ist geplant, die aufgeworfenen Fragestellungen in Fortführung des Projektes Epic mit Industriebeteiligung zu adressieren, sofern die Batterieforschung in Deutschland wieder gefördert werden sollte. Die im Rahmen des Projektes angestellten Überlegungen und Modelle können zur Generierung der gesuchten Daten verwendet werden, wodurch man in der Lage ist, den Trocknungs- wie auch den Nachrocknungsprozess in Bezug auf eine ökonomische Betrachtung realitätsnah abzubilden.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Wie aus der Tabelle 10 hervorgeht, entsprechen die im Projektverlauf angefallenen Kosten weitestgehend den geplanten Kosten. Die Abweichungen werden nachfolgend begründet.

Tabelle 10: Zahlenmäßiger Nachweis

| | | Soll [€] | Ist [€] | Differenz [€] |
|--------------|----------------------------|--------------|--------------|---------------|
| F0812 | Entgeltgruppe E12-15 | 595.366,64 | 599.138,94 | -3.772,30 |
| F0817 | Entgeltgruppe E1-E11 | 83.258,15 | 82.671,30 | 586,85 |
| F0822 | Beschäftigungsentgelte | 50.650,16 | 45.360,00 | 5.290,16 |
| F0843 | Verbrauchsmaterial | 88.978,65 | 92.975,00 | -3.996,35 |
| F0846 | Dienstreisen | 20.710,12 | 22.665,00 | -1.954,88 |
| F0850 | Investitionen größer 410 € | 243.853,24 | 241.382,83 | 2.470,41 |
| Summe | | 1.082.816,96 | 1.084.193,07 | -1.376,11 |

Aufgrund erheblicher Verzögerungen bei der Lieferung notwendiger Anlagen und Ausgangsmaterialien infolge der Covid-19-Pandemie sowie des Umzugs der Pilotanlagen war eine kostenneutrale Verlängerung des Projekts unumgänglich, um die Projektziele erfolgreich umzusetzen. Die Kosten für wissenschaftliches Personal (812) sind aufgrund der Weiterfinanzierung während der kostenneutralen Verlängerung etwas höher als geplant. Dies begründet sich aus Sprüngen in den Entgeltstufen. Verbrauchsmaterialien (F0843) und Dienstreisen (F0846) sind durch die wirtschaftlichen Entwicklungen der letzten Jahre (Inflation) ebenso teurer geworden als geplant. Dafür konnten überwiegend im Bereich der Beschäftigungsentgelte (F0822) Einsparungen erreicht werden, da durch die Covid-19-Pandemie wissenschaftliche Hilfskräfte nicht im geplanten Umfang eingesetzt werden konnten. Auch ergaben sich Einsparungen von rund 1 % bei den Investitionen größer 410 € (F0850).

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführte Arbeit im Rahmen dieses Projektes entspricht dem genehmigten Antrag. Einschränkungen gab es lediglich bei der Integration der Induktionstrocknung in die Roll-to-Roll-Anlage. Diese war nur rudimentär zu Demonstrationszwecken möglich, da die für die Anwendung eingeplante Roll-to-Roll-Anlage aufgrund eines Umzugs und eines anschließenden Defekts außer Betrieb war. Daher wurde ein Ersatzprüfstand aufgebaut und genutzt (vgl. AP2), der die Bewertung der Induktionstrocknung als Boostertechnologie ermöglicht. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine initiale Aufheizung vergleichbar der (N)IR-Heizung möglich ist, sodass sich die Ergebnisse bezüglich der Wirtschaftlichkeit übertragen lassen.

Die Durchführung des Projekts erwies sich als relevant und angemessen, da zu Beginn des Vorhabens nur wenige wissenschaftliche Veröffentlichungen existierten, die sich mit innovativen Trocknungstechnologien und deren Beitrag zur Optimierung der Elektrodenproduktion auseinandersetzten. Im Verlauf dieses Projekts wurden grundlegende Erkenntnisse erlangt, die die gezielte Optimierung der Elektrodentrocknung und -nachrocknung ermöglichen und eine ressourceneffizientere Zellproduktion in Deutschland fördern können. Diese Erkenntnisse leisten einen bedeutenden Beitrag zur Erreichung der Ziele des ProZell Kompetenzclusters.

Darüber hinaus wurde im Rahmen dieses Projekts eine Vielzahl von studentischen Arbeiten betreut. Dieser Beitrag trägt aktiv zur Ausbildung von Fachkräften im Bereich der Lithium-Ionen-Batterieproduktion in Deutschland bei.

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

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die Nutzung der (N)IR-Trocknung birgt erhebliche Kosteneinsparpotenziale in der Elektrodenfertigung in sich. Einsparungen im Prozessschritt der Elektrodentrocknung i.H.v. 80 % oder mehr bei gleichbleibender Elektrodenqualität sind erreichbar. Dies kann den Standort Deutschland im Bereich

der Zellfertigung deutlich stärken, zumal rund 30 % der Energiekosten in der Zellfertigung auf den Trocknungsschritt nach Beschichtung zurückzuführen sind [Thiede et al.]. Hierdurch können wettbewerbsfähigere Zellpreise erreicht und somit Arbeitsplätze geschaffen und/oder erhalten werden.

Die strombasierten Trocknungstechnologien zeigen großes Potential zur wirtschaftlichen Nutzung. Insbesondere die Induktionstrocknung hat sich als sehr effizient erwiesen und bietet großes Potential zur industriellen Nutzung.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Mit der innovativen Trocknungstechnologie kann Know How zur Prozessoptimierung in der Elektrodenfertigung geschaffen und in Deutschland gehalten werden um den Standort zu stärken. Gleichzeitig kann hierdurch ein Teil des aufwendig beschafften und aufgebauten Anlagenparks in der deutschen Forschungslandschaft nun effizienter genutzt werden, was auch unter diesem Gesichtspunkt die internationale Konkurrenzfähigkeit erhöht.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die Verwendung konditionierter Luft in der Elektrodentrocknung sowie die Lösemittelrückgewinnung und direkte Wiederverwendung in der Suspensionsherstellung sollten in Folgeprojekten noch tiefergehend betrachtet werden.

Die Technologie der (N)IR-Trocknung wird seitens iPAT bereits im Technologiegebiet des sortenreinen Elektrodenausschussrecyclings angewendet, um getrocknete und fehlerhafte Schichten von den Stromleiterfolien abzutragen und das Pulver (getrocknete Beschichtung) in den Suspensionsherstellungsprozess zurückzuführen.

Seitens des ifs ist geplant, in Kooperation mit Industriepartnern modulare, anlagenintegrierbare Bausätze zur Konduktions- und Induktionstrocknung zu entwickeln, sodass Bestandsanlagen nachgerüstet und die Vorteile der Trocknungstechnologie genutzt werden können.

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

Dem Autor sind keine Fortschritte außerhalb des Projektkonsortiums anderer auf dem Gebiet der innovativen Trocknung hinsichtlich Nutzung von (N)IR-Strahlern bekannt.

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

[Huttner et al., 2021]

F. Huttner, A. Diener, T. Heckmann, J. C. Eser, T. Abali, J. K. Mayer, P. Scharfer, W. Schabel and A. Kwade, Increased Moisture Uptake of NCM622 Cathodes after Calendering due to Particle Breakage, *Journal of the Electrochemical Society*, 168(9) (2021)

[Huttner, 2022]

Huttner, F.: Vakuum-Nachtrocnung und Wassersorption von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien. Dissertation (2022). ISBN: 978-3-96548-153-1]

[Jagau et al., 2022]

Jagau, R.; Huttner, F.; Mayer, J. K.; Cavers, H.; Scheffler, S.; Brokmann, J.; Kwade, A.: Influence of Different Alginate and Carboxymethyl Cellulose Binders on Moisture Content, Electrode Structure, and Electrochemical Properties of Graphite-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology*, 2200871 (2022)

[Mayer und Huttner et al., 2022]

Mayer, J. K. and Huttner, F.; Heck, C. A.; Steckermeier, D.; von Horstig, M. W.; Kwade, A.: Investigation of Moisture Content, Structural and Electrochemical Properties of Nickel-Rich NCM Based Cathodes Processed at Ambient Atmosphere, *Journal of the Electrochemical Society*, 169, 060512 (2022)

[Krüger et al 2022]

T. Krüger, **Application of the conductive drying process for the production of lithium-ion batteries**, Vortrag, International Battery Production Conference, 7.-9.11.2022, Braunschweig (Germany), Internationale Fachtagung

[Krüger et. al 2023]

T. Krüger, H. Gruhn, M. W. Kandula, K. Dilger, **Grundlegende Charakterisierung der induktiven und konduktiven Elektrodentrocknung für die Lithium-Ionen-Batterieproduktion**. In Clausthaler Zentrum für Materialtechnik [Hrsg.]: Tagungsband : 5. Niedersächsisches Symposium Materialtechnik, 23. – 24. Februar 2023, Clausthal-Zellerfeld (Forschungsberichte der Materialforschung und Werkstofftechnik / Bulletin of Materials Research and Engineering, Band 12); Düren : Shaker Verlag, 2023: S. 689-703. ISBN: 978-3-8440-9105-2

[Krüger et. al 2023 (2)]

T. Krüger, H. Gruhn, M. Mund, K. Dilger, M. W. Kandula, **Inductive Drying of Lithium-Ion NMC₆₂₂ Cathodes**, Posterbeitrag, Advanced Battery Power, 27.-28.04.2023, Aachen (Germany), 15. Internationale Fachtagung

[Krüger et. al 2023 (3)]

T. Krüger, **Basic Characterization of Conductive and Inductive Electrode Drying for Lithium-Ion Battery Production**, Vortrag, Advanced Automotive Battery Conference, 11-14.12.2023, San Diego (USA), 14. Internationale Fachtagung

[Fenske et al. 2024]

Fenske, H., Lombardo, T., Gerstenberg, J., Kern, C., Steckermeier, D., Michalowski, P., Janek, J. & Kwade, A., Influence of Moisture on the Electrochemical Performance of Prelithiated Graphite/SiO_x Composite Anodes for Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 171(4), 040511 (2024)

[Fenske et al. 2024 (2)]

Fenske, H.; Heckmann, T.; Scharfer, P.; Michalowski, P.; Schabel, W.; Kwade, A.; Impact of Humidity on Moisture Resorption and Resulting Electrochemical Performance of Gr/NMC₆₂₂-based Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* (2024) – geplant

[Krüger et al 2024]

T. Krüger, H. Gruhn, M. Mund, K. Dilger, M. W. Kandula, **Basic Characterization of Conductive-Based Heating for Drying of Lithium-Ion Graphite Anodes**, *Energy Technology - geplant*

[Krüger et al 2024]

T. Krüger, H. Gruhn, M. Mund, K. Dilger, M. W. Kandula, **Basic Characterization of Induction-Based Heating for Drying of Lithium-Ion Graphite Anodes**, *Energy Technology - geplant*

Quellenverzeichnis**[Thiede et al. 2020]**

Thiede, S., Turetskyy, A., Loellhoeffel, T., Kwade, A., Kara, S., Herrmann, C.; Machine Learning Approach for systematic Analysis of Energy Efficiency Potentials in Manufacturing Processes: A Case of Battery Production. *CIRP Annals Manufacturing Technology* (2020)