AiF-Forschungsvereinigung
„Energie- und Umwelttechnik“

2017

Innovationsreport
Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF Forschungsvorhabennummer: 18437 BG

Entwicklung industrieller Beschichtungsverfahren für Li-Ionen-Batterien auf Basis umweltfreundlicher Bindersysteme

Laufzeit: 01.01.2015 – 30.09.2017

Beteiligte Forschungsstelle(n):

1. Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH, Duisburg

2. Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Hermsdorf

3. Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Energietechnik

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.
Bliersheimer Straße 58 - 60
47229 Duisburg

Bereich Industrielle Gemeinschaftsforschung
www.iuta.de/igf

Industrielle Gemeinschaftsforschung

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18437 BG

Thema

Entwicklung industrieller Beschichtungsverfahren für Li-Ionen-Batterien auf Basis umweltfreundlicher Bindersysteme

Berichtszeitraum

01.01.2015 - 30.09.2017

Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.

Forschungsstelle(n)

Forschungsstelle 1: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT)

Forschungsstelle 2: Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)

Forschungsstelle 3: Universität Duisburg-Essen (UDE)

Duisburg, 5.2.2018	Bernd Oberschachtsiek (ZBT)
Hermsdorf, 6.2.2018	Beate Capraro (IKTS)
Duisburg, 5.2.18	Prof. Dr. Angelika Heinzel (UDE)
Ort, Datum	Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Forschungsnetzwerk Mittelstand

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung 1
2 Bewertung der erzielten Ergebnisse 7
3 Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (ZBT) 16
3.1 $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden 16
3.1.1 Ergebnisse unter Verwendung von $Li_4Ti_5O_{12}$ vom Hersteller 1 16
3.1.2 Ergebnisse unter Verwendung von $Li_4Ti_5O_{12}$ vom Hersteller 2 29
3.2 $LiFePO_4$-Elektroden 33
3.2.1 Benchmark 33
3.2.2 Einfluss des Binders 35
3.2.3 Na-CMC/PAA-Bindermischung 36
3.2.4 Elektrochemische Charakterisierung von Technikumselektroden (PAA-Binder) 38
3.2.5 Einfluss unterschiedlicher PAA 40
3.3 $LiFePO_4$ // $Li_4Ti_5O_{12}$ Vollzellen 42
4 Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (IKTS) 45
4.1 Arbeitspaket 8: 45
4.2 Arbeitspaket 9: 51
4.3 Arbeitspaket10 57
4.4 Arbeitspaket 11: 64
4.5 Arbeitspaket 12: 64
4.6 Arbeitspaket 11/12: 65
4.7 Arbeitspaket13: 68
4.8 Zusammenfassung der Ergebnisse des IKTS 69
5 Ergebnisse der Forschungsstelle 3 (UDE) 71
5.1 Experimenteller Teil 71
5.1.1 Elektrodenherstellung 71
5.2 Ergebnisse 72
5.2.1 Messung der Haftfestigkeit von Elektrodenbeschichtungen 72
5.2.2 Einfluss unterschiedlicher wasserbasierter Binderpolymere 73
5.2.3 Einfluss des Si/C-Anteils in Anoden mit PAA 79
5.2.4 Einsatz von Laponite® RD als Dispergieradditiv für Siliziumelektroden mit PAA 82
5.2.5 Untersuchung von im Technikumsmaßstab herstellten Siliziumelektroden 87
6 Verwendung der Zuwendung 91
6.1 Forschungsstelle 1 (ZBT) 91
6.1.1 Personaleinsatz 91

6.1.2 Geräte ... 91
6.2 Forschungsstelle 2 (IKTS) ... 91
6.2.1 Personaleinsatz ... 91
6.2.2 Geräte ... 92
6.3 Forschungsstelle 3 (UDE) ... 92
6.3.1 Personaleinsatz ... 92
6.3.2 Geräte ... 93
7 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit ... 93
8 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse ... 94
9 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft ... 95
10 Publikationen ... 96
11 Förderhinweis und Danksagung ... 97
12 Literaturverzeichnis ... 97

1 Einleitung und Zielsetzung

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zeichnen sich durch hohe Energiedichten von bis zu 200 $Wh \cdot kg^{-1}$, hohe Zyklenfestigkeit und Schnellladefähigkeit aus. Sie eignen sich daher besonders für Anwendungen, bei denen der elektrochemische Speicher häufig ge- und entladen wird. Generell besteht eine LIB aus einer negativen Elektrode (Anode), einem mit Elektrolyt getränktem Separator und einer positiven Elektrode (Kathode), dargestellt in Abbildung 1.

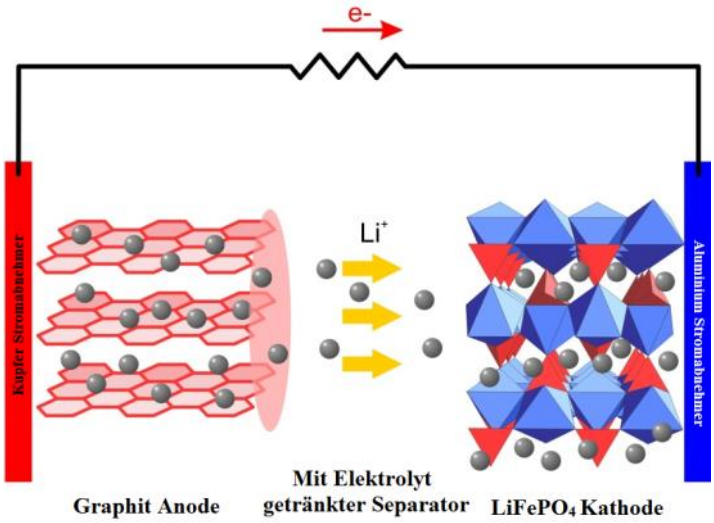

Abbildung 1: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie am Beispiel der Materialkomposition $LiFePO_4$ (Kathode) / Graphit (Anode); die schematische Darstellung wurde anhand eines Sammelwerkes[1] (Editor: J., Cuppoletti) erstellt

Während des Entladens (Oxidationsvorgang) werden die Lithium-Ionen (Li^+) aus der Graphitstruktur ausgelagert (siehe Gleichung 1) und anschließend über den Elektrolyten zur Kathode transportiert. Die Elektronen e^- werden dabei über den äußeren Stromkreis geleitet.

$$LiC_6 \rightarrow Li^+ + e^- + C_6 \qquad \text{Gleichung 1}$$

An der Kathode werden nun die Li^+ und die Elektronen aufgenommen. Dabei wird gemäß Gleichung 2 $Fe^{(III)}$ zu $Fe^{(II)}$ reduziert und Li^+ in die Kristallstruktur eingelagert[2].

$$Fe^{(III)}PO_4 + Li^+ + e^- \rightarrow LiFe^{(II)}PO_4 \qquad \text{Gleichung 2}$$

Der für Li^+ durchlässige und für Elektronen undurchlässige Separator dient zur elektrischen Isolierung beider Elektroden und verhindert somit einen elektrischen Kurzschluss.

Mittels des Gesetzes von Faraday kann nun die theoretische Kapazität C_{th} der elektrochemisch aktiven Materialien berechnet werden:

$$C_{th} = \frac{I \cdot t}{m} = \frac{z \cdot F}{M} \qquad \text{Gleichung 3}$$

Hierbei ist I der angelegte Strom, t die Zeit, m die Masse an elektrochemisch aktivem Material, z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, F die Faraday-Konstante und M die molare Masse des elektrochemisch aktiven Materials. Am Beispiel von Graphit ist die Berechnung der theoretischen Kapazität C_{th} gezeigt:

$$C_{th} = \frac{1 \cdot 26798{,}7\ \text{mAh} \cdot \text{mol}^{-1}}{72{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 372\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1} \qquad \text{Gleichung 4}$$

Gemäß Gleichung 1 ist die Anzahl der ausgetauschten Elektronen z = 1 und die Molmasse von C_6 beträgt 72,1 g ·mol^{-1}.Generell ist die Kapazität von Batteriematerialien ein Maß für die Speicherfähigkeit von Lithium und den korrespondierenden Elektronen in einem elektrochemisch aktiven Material und wird üblicherweise in der physikalischen Einheit mAh · g^{-1} angegeben. Im Folgenden wird detaillierter auf unterschiedliche Aktivmaterialien für die Anode sowie für die Kathode von LIB eingegangen.

In kommerziell verfügbaren LIB sind Lithium-Übergangsmetalloxide (LMO) mit der formalen Summenformel $LiMO_2$ (M = Ni, Co), Mischoxide der Form $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ oder der Zusammensetzung $LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O_2$ als **Kathodenmaterial** weit verbreitet[3–8]. Nachteilig dieser Materialien ist entweder die recht geringe thermische Beständigkeit[9], die Sensibilität gegen Überladung[10,11], die Toxizität von Cobalt sowie Nickel, hohe Kosten[12,13] oder die limitierte Hochstromfähigkeit von Mischoxiden[5,6] und damit eine begrenzte Hochstromfähigkeit.

Als Alternative zu den LMOs bieten sich Lithium-Metallphosphate an. Insbesondere das in der Olivinstruktur kristallisierende **$LiFePO_4$** erregte durch die gute Umweltverträglichkeit, geringe Kosten, hohe thermische Stabilität und einer theoretischen Kapazität von 170 mAh · g^{-1} beachtenswerte Aufmerksamkeit[14]. Im Vergleich zu den Lithium-Metalloxiden ist das durchschnittliche Entladepotential von $LiFePO_4$ mit einem Wert von ca. 3,4 V vs. Li/Li$^+$[15] allerdings geringer, resultierend in einer niedrigeren Energiedichte. Allerdings konnte durch die Verringerung der Primärpartikelgröße, der Kationendotierung sowie der Ummantelung der $LiFePO_4$-Partikel mit einer elektrisch leitfähigen Matrix eine hervorragende Zyklenbeständigkeit sowie Hochstromfähigkeit erreicht werden[16–24].

Das **Standardanodenmaterial** für LIB ist Graphit mit einer theoretischen Kapazität von 372 mAh · g^{-1} (siehe Gleichung 4). Die Ein- bzw. Auslagerung von Li^+ in bzw. aus der Graphitstruktur erfolgt bei einem Potential zwischen 100 und 300 mV vs. Li/Li$^+$[25]. Dabei sind die reversiblen elektrochemischen Reaktionen mit einer Volumenänderung von ca. 10 % verbunden[26]. Hierbei ist zu erwähnen, dass die in LIB genutzten Elektrolyte in dem oben genannten Potentialbereich elektrochemisch nicht stabil sind[27]. Während des ersten Ladevorgangs beginnt die reduktive Elektrolytzersetzung bei einem Potential knapp oberhalb von 1,0 V vs. Li/Li$^+$[28]. Diese Reaktion führt im Folgenden zum Aufbau einer elektrisch isolierenden, stabilen Passivschicht (Solid Electrolyte Interface, SEI), wobei in der Regel eine weitere Elektrolytzersetzung in den folgenden Zyklen verhindert wird[25]. Durch den Aufbau der SEI werden allerdings Li^+ verbraucht, resultierend in einem irreversiblen Kapazitätsverlust in den ersten Zyklen[28,29]. Ein weiterer Nachteil der SEI ist der Aufbau einer zusätzlichen Barriere, die Überpotentiale erzeugt. Darüber hinaus kann Graphit nicht bei tiefen Temperaturen und nicht schnell geladen werden, weil ansonsten die Wahrscheinlichkeit für eine metallische, dendritische Lithiummetallabscheidung steigt[30,31]. Lithiumdendriten können wiederum zu einem internen Kurzschluss führen.

Eine interessante Alternative zu Graphit stellt **Lithiumtitanat $Li_4Ti_5O_{12}$** dar. Dieses Material zeichnet sich durch seine hervorragende Reversibilität bezüglich der Lithiumein- und -auslagerung gemäß Gleichung 5, geringer Volumenausdehnung während der Zyklisierung und einer ausgezeichneten Zyklenstabilität aus[32–34].

$$Li_4Ti_5O_{12} + 3\ e^- + 3\ Li^+ \rightarrow Li_7Ti_5O_{12} \qquad \text{Gleichung 5}$$

$Li_4Ti_5O_{12}$ ist durch eine flache Lade- und Entladekurve bei einem Potential von 1,55 V vs. Li/Li$^+$ sowie einer Kapazität von 175 mAh · g^{-1} charakterisiert[33]. Aufgrund des hohen Redoxpotentials

des Materials wird sowohl die Bildung der SEI als auch die metallische Lithiumabscheidung an der Partikeloberfläche vermieden[35,36], sodass insgesamt eine hervorragende Betriebssicherheit erreicht wird. Analog zum $LiFePO_4$ konnte durch die Verringerung der Primärpartikelgröße, der Kationen- oder Anionendotierung und der Einbettung von $Li_4Ti_5O_{12}$ in eine elektrisch leitfähige Matrix eine hervorragende Hochstromfähigkeit realisiert werden[37–44]. Darüber hinaus ist $Li_4Ti_5O_{12}$ schnellladefähig. Nachteilig ist infolge des hohen Redoxpotentials und der im Vergleich zu Graphit geringen Kapazität eine recht geringe Energiedichte.

Eine weitere Alternative zu Graphit stellt das Hochkapazitätsmaterial **Silizium** dar[45–47]. Im Zuge des Ladevorgangs legiert Silizium gemäß Gleichung 6 mit Lithium:

$$Si + 3{,}75\ Li^+ + 3\ e^- \rightarrow Li_{3{,}75}Si \qquad \text{Gleichung 6}$$

Bei Raumtemperatur kann hierbei eine theoretische Kapazität 3579 mAh · g^{-1} erreicht werden[48]. Die Legierungsbildung ist allerdings mit einer Volumenausdehnung von bis zu 280 % verbunden[49]. Die dabei entstehenden mechanischen Spannungen können zum Partikelbruch, zur Störung des elektrischen Leitfähigkeitsnetzwerkes der Elektrode und sogar zur Ablösung der Beschichtung vom Stromabnehmer führen. Durch Reduzierung der Partikelgröße, der Synthese von kohlenstoffbeschichteten Silizium-Nanoröhren oder die Einbettung von Silizium in ein flexibles Kohlenstoffgerüst kann den durch die Volumenänderung hervorgerufenen Kräften entgegengewirkt und somit die Zyklenfestigkeit erhöht werden[45,46,50,51]. Die elektrochemische Legierungsbildung erfolgt bei einem Potential von weniger als 400 mV vs. Li/Li^+, sodass auch hier der Elektrolyt reduktiv zersetzt wird und eine SEI an der Oberfläche der Siliziumpartikel entsteht[28,46]. Die immensen Volumenänderungen während der elektrochemischen Zyklisierung führen hierbei zum partiellen Bruch der SEI, die allerdings an den wieder frei zugänglichen Stellen rekonstruiert wird. Daraus resultiert jedoch ein irreversibler Lithium- und Elektrolytverlust, eine elektrische Isolation der Aktivpartikel, eine Partikelagglomeration und somit eine Verringerung der Porosität der Elektrode, eine Erhöhung von Überpotentialen und schließlich ein Kapazitätsverlust[45,52–55]. Durch die gezielte Einstellung des Elektrolyten kann dem entgegengewirkt werden. Die Zugabe des Additivs Fluoroethylencarbonat führt beispielsweise zu einer dünneren, homogeneren sowie stabileren SEI, resultierend in einer besseren Zyklenfestigkeit[56].

Eine **Lithium-Ionen-Batterie-Elektrode** ist allerdings nicht ausschließlich aus dem jeweiligen elektrochemisch aktiven Material aufgebaut, sondern besteht aus weiteren Komponenten. Der meistens metallische Stromabnehmer leitet Elektronen über den äußeren Stromkreis und trägt maßgeblich zur mechanischen Stabilität der Elektrode bei. Mindestens ein Leitfähigkeitsadditiv wird zugesetzt, um den elektrischen Kontakt zwischen den Aktivpartikeln zu verbessern. Somit wird ein durchgängiges Leitfähigkeitsnetzwerk ausgebildet, über das der Elektronentransport innerhalb der Elektrode zum Stromabnehmer erfolgt. Ein **Binder**, in der Regel ein organisches Polymer, wird hinzugefügt, um eine ausreichende Haftfestigkeit in der Schicht sowie zum Stromabnehmer zu realisieren. Da die Ein- und Auslagerung der Li^+ in Abhängigkeit der Aktivmaterialien mit unterschiedlichen Gitterspannungen verbunden ist, müssen die aktiven Partikel in einem **elastischen Bindernetzwerk** zu einer kompakten, aber ausdehnungsfähigen Elektrode verbunden werden. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 2 dargestellt.

Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau einer LIB-Elektrode

Außerdem muss der Binder gegenüber dem Elektrolyten chemisch sowie im Betrieb einer LIB elektrochemisch beständig sein. Der Anteil des Binders sollte so gering wie möglich sein, um eine hohe, auf die Beschichtung bezogene spezifische Kapazität zu erreichen.

Mit der kommerziellen Einführung der ersten LIB etablierte sich neben den Aktivmaterialien Graphit und Lithiumcobaltoxid ($LiCoO_2$) auch der Binder Polyvinylidenfluorid **PVDF** als Standardmaterial[57]. PVDF ist durch eine hohe elektrochemische Beständigkeit charakterisiert und Elektroden mit diesem Binder weisen eine hervorragende Haftfestigkeit auf. Allerdings ist PVDF teuer, nicht einfach zu recyceln, und wird üblicherweise in dem toxischen und somit umweltschädlichen Lösungsmittel *N*-Methyl-*2*-pyrrolidon (NMP) gelöst[58]. Zur Kostensenkung sowie der Realisierung von umweltverträglichen Elektroden werden international Anstrengungen unternommen, dieses Bindersystem durch **wasserbasierte Polymerlösungen** zu substituieren. Hierbei kommen beispielsweise die Polymere *Na*trium-*C*arboxy*m*ethyl*c*ellulose (**Na-CMC**)[59,60], **Alginat**[58], Polyacrylsäure (*p*oly *a*crylic *a*cid, **PAA**)[61] oder Salze der PAA[62] in Frage. Abbildung 3 zeigt die Strukturformeln der genannten Polymere.

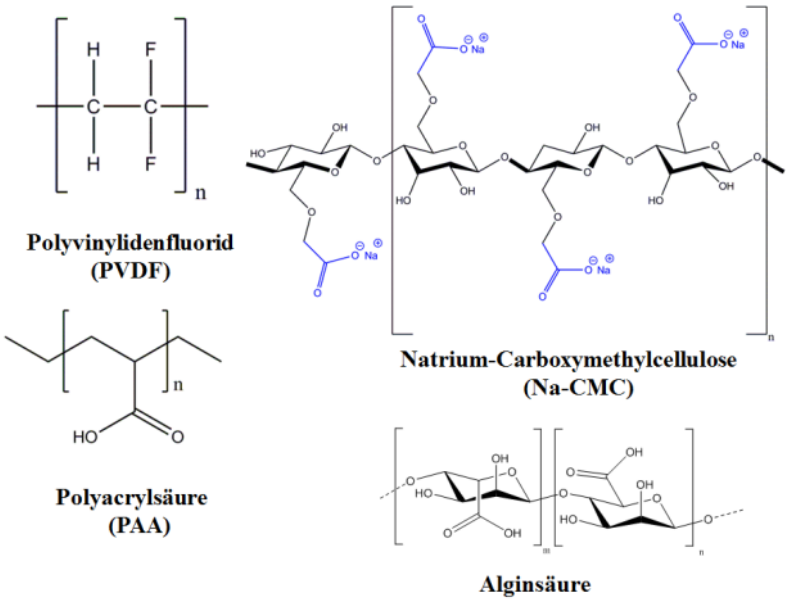

Abbildung 3: Strukturformeln der Polymere PVDF, Na-CMC, PAA und Alginsäure. Alginate sind die Salze der Alginsäure.

Mit der Einführung von Carboxymethyl-Gruppen ($R\text{-}CH_2COO^-Na^+$) in das in der Natur vorkommende Cellulosegerüst kann bei Na-CMC eine gute Wasserlöslichkeit realisiert werden[60]. PAA sowie Alginsäure können durch die Carbonsäuregruppe (R-COOH) mit polaren, protischen Lösungsmitteln wie z. B. Wasser wechselwirken. PVDF hingegen tritt besser mit polaren aprotischen Lösungsmitteln in Wechselwirkung. Aufgrund der verschiedenen chemischen Strukturen der Polymere und die damit zusammenhängende Wahl des Lösungsmittels werden die Pasteneigenschaften und somit die Elektrodenstruktur in Abhängigkeit des gewählten Bindersystems beeinflusst. Aufgrund der verschiedenen chemischen Eigenschaften der Aktivmaterialien ist der Einfluss des Binders auf spezifische elektrochemisch aktive Materialien unterschiedlich. Nachfolgend wird am Beispiel der Materialien $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiFePO_4$ sowie Silizium-Kohlenstoffkomposite der Einfluss des Binders auf die Struktur sowie die elektrochemischen Eigenschaften dargestellt.

Es wurden **$Li_4Ti_5O_{12}$**-Elektroden mit wässrigen Binderlösungen[62,63] (Na-CMC und einem Acrylbinder) hergestellt und charakterisiert. Im Vergleich zu PVDF-Elektroden wurde bei Na-CMC-Anoden eine kompaktere Struktur festgestellt[63]. Auf einer Pilotanlage wurden acrylbasier-

te $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden hergestellt und mit PVDF-Analoga verglichen[62]. Im Vergleich zu den PVDF-Elektroden weisen die Acryl-Anoden Agglomerate auf, wobei die Entladekapazität vergleichbar ist[62]. Eigene Arbeiten zeigen, dass bei der Verwendung von wasserlöslichen Polymeren im Vergleich zu der Verwendung von PVDF eine bessere Hochstromfähigkeit von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden erreicht wird[64]. Darüber hinaus wird gezeigt, dass PAA-Elektroden eine kompaktere Struktur als Na-CMC-Anoden aufweisen, resultierend in einem Kapazitätsabfall ab einer Strombelastung von 16 C[64].

$LiFePO_4$ wurde bisher in Verbindung mit den folgenden wasserlöslichen Bindern untersucht: Na-CMC[60,60,65], „*wa*ter *s*oluble *b*inder"-Bindern (WASB)[66] und PAA[61]. Im Vergleich zu den PVDF-Elektroden wird bei den wasserbasierten Elektroden eine kompaktere Struktur festgestellt[60,61,66]. Außerdem werden eine höhere Zyklenstabilität und geringere irreversible Verluste bei wasserbasierten $LiFePO_4$-Elektroden beobachtet[60]. PAA-$LiFePO_4$-Kathoden weisen zudem eine höhere Kapazität als die korrespondierenden PVDF-Elektroden auf[61]. Um das Fließverhalten der Pasten bzw. das elektrochemische Verhalten der resultierenden Elektroden zu beeinflussen, können Bindermischungen erstellt werden. Durch Zusatz von PAA zu einer Mischung von WASB und Na-CMC wird die Viskosität der Paste reduziert sowie die Hochstromfähigkeit verbessert[67]. Der Einfluss der Elektrodendicke (proportional zur Aktivmassenbeladung), des Anteils an Leitfähigkeitsadditiv und der Verdichtung wurde eingehend für PVDF-Elektroden untersucht[68–70].Generell werden durch das Verdichten von Kathoden für LIB die Dicke der Beschichtung reduziert, die Porosität verringert, die Elektronendiffusionswege verkürzt und somit der elektrische Widerstand reduziert[71,71–73]. Daraus resultiert bei moderater Verdichtung eine bessere Hochstromfähigkeit sowie eine Erhöhung des Entladepotentials[72–74]. Bei starker Verdichtung wird indes eine Kapazitätsabnahme beobachtet, insbesondere bei einer hohen Stromdichte. Dieser Effekt kann auf eine Limitierung der Li^+-Diffusion zurückgeführt werden[71–73].

Für **Silizium-Anoden** ist ebenso der Einfluss des Binders analysiert worden. Durch die Verwendung der wesentlich steiferen Binder **Na-CMC** und **PAA** wird im Vergleich zum PVdF eine stärkere Bindung und intensivere Interaktion des Polymers mit den Siliziumpartikeln realisiert[75]. Darüber hinaus quellen Na-CMC und PAA nicht in dem Elektrolyten auf, und weisen ein hohes Elastizitätsmodul auf. Die beste Zyklenfestigkeit wird nun erreicht, wenn PAA als Binder fungiert, rückführbar auf die hohe Konzentration an Carboxyl-Gruppen[75].

Die dargestellten Sachverhalte bezüglich unterschiedlicher Bindersysteme zeigen, dass zu wesentlichen Fragestellungen im Zusammenhang mit wasserbasierten Bindern bisher keine fundierten Untersuchungen durchgeführt wurden. In diesem Vorhaben sollte daher der Einfluss unterschiedlicher wasserlöslicher Binderpolymere auf die Leistungsfähigkeit von LIB-Elektroden systematisch untersucht werden. Hierbei wurden folgende **Forschungsziele** angestrebt:

- Einfluss der **Kettenlänge** der wasserlöslichen Binderpolymere (für PAA und Na-CMC) auf die Struktur der daraus hergestellten Elektroden,
- gezielte Mischung von verschiedenen Polymeren zur Anpassung des Feststoffanteils der Dispersionen,
- Einfluss des Binderanteils und dessen Kettenlänge auf die **Haftfestigkeit** der Elektrode,
- Einfluss der **Verdichtung** auf die Elektrodenmikrostruktur und somit auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode,

Außerdem sollte in Anlehnung an eigene Vorarbeiten[64] die elektrische und mechanische Anbindung der Aktivschicht an den Stromabnehmer in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers untersucht werden. Ein weiterer Kernaspekt in diesem Projekt war die Übertragung der im Labormaßstab ermittelten Zusammenhänge auf industrienahe Produktionspro-

zesse. Dazu sollten Verfahren für die Herstellung von Elektrodendispersionen sowie für die Beschichtung entwickelt werden.

Aus den oben beschriebenen Forschungszielen ergeben sich die im Folgenden erläuterten angestrebten **Forschungsergebnisse**:

- Ermittlung des Einflusses wasserlöslicher Binder und deren Kettenlänge auf die Struktur und die elektrochemischen Eigenschaften von LIB-Elektroden,
- Experimentelle Ergebnisse hinsichtlich der Verwendung wasserlöslicher Binder in Bezug auf Vorbehandlung der Stromsammler und Verdichtung der Elektroden,
- Entwicklung von Elektrodenformulierungen auf der Basis wasserlöslicher Bindersysteme für die Verarbeitung auf industrienahen Beschichtungsanlagen,
- Informationen zur Abhängigkeit der Parameter des Beschichtungsprozesses vom verwendeten Bindersystem zur Verbesserung der Maschinentechnik,
- Angepasstes Auftragsverfahren und Herstellungsvorschriften für LIB-Elektroden auf einer Beschichtungsanlage im Technikumsmaßstab,
- Experimentelle Daten zur Langzeitstabilität von Elektroden, die mit wasserlöslichen Bindern im Labor- sowie im Technikumsmaßstab hergestellt wurden,
- Demonstration der Leistungsfähigkeit von im Technikumsmaßstab hergestellten Elektroden in anwendungsnahen Pouchzellen mit Elektrodenflächen bis zu 25 cm^2.

2 Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die Aufteilung des gesamten Vorhabens ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Arbeitspakete der FS1 und FS3 wurden jeweils in enger Absprache mit der FS2 abgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Arbeitspakete werden im Folgenden in der Reihenfolge der AP bewertet.

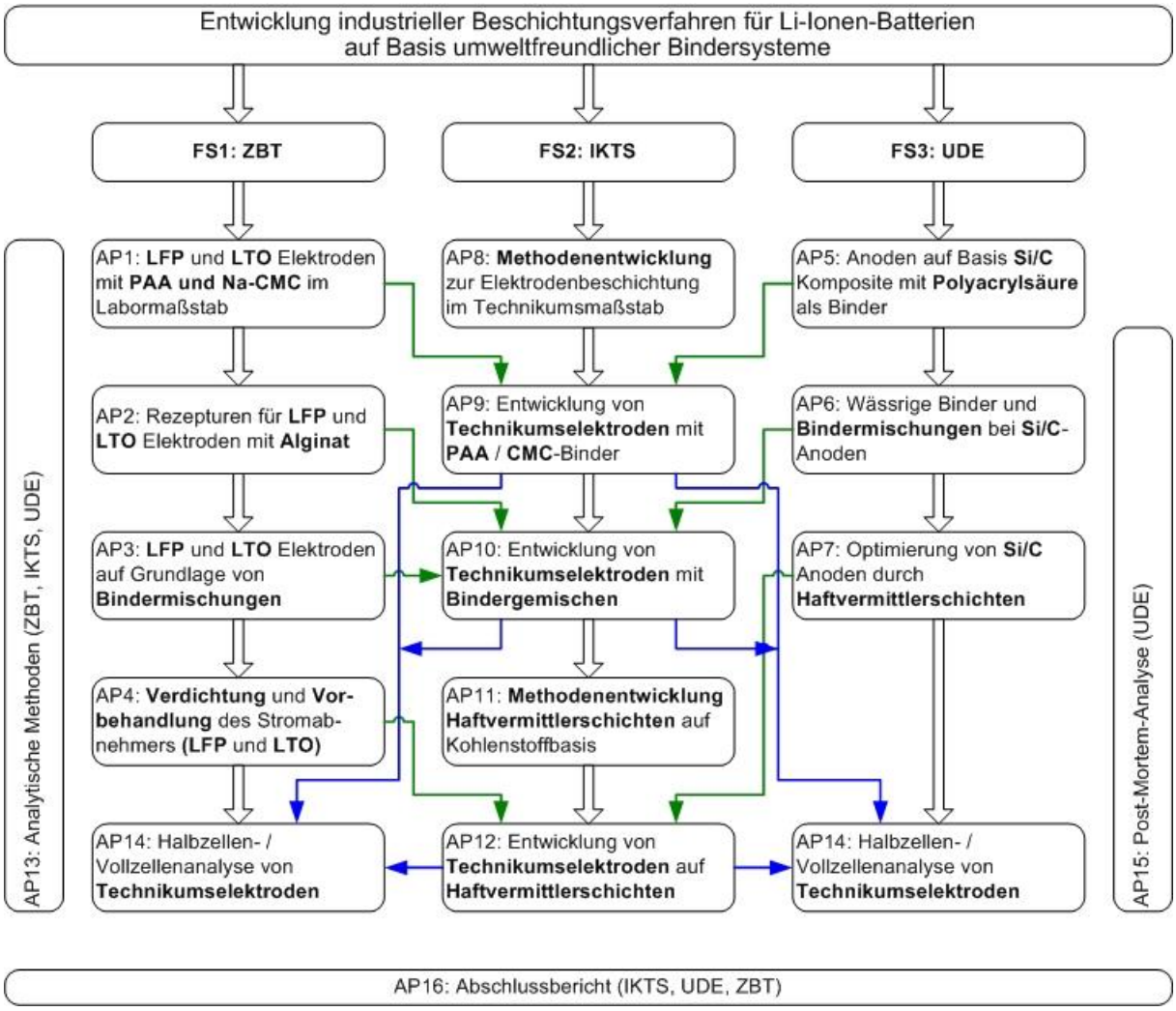

Abbildung 4: Darstellung der Arbeitspakete (AP) für das gesamte Vorhaben, die jeweiligen APs sind den entsprechenden Forschungspartnern zugeordnet

Allgemeine Anmerkung:

Im Laufe des Projekts musste der Hersteller für das $Li_4Ti_5O_{12}$ gewechselt werden, weil für die FS 2 keine ausreichenden Mengen an $Li_4Ti_5O_{12}$ zur Verfügung gestellt werden konnten. Vom ZBT wurde ein alternativer Hersteller für das Anodenmaterial ermittelt. Von „Venator“ wurde für das Projekt das $Li_4Ti_5O_{12}$ mit der Bezeichnung HOMBITEC® LTO5 bereitgestellt.

Allerdings unterscheidet sich sowohl die Pastenherstellung als auch das elektrochemische Verhalten der Elektroden bei der Verwendung von $Li_4Ti_5O_{12}$ der unterschiedlichen Hersteller. Somit mussten neue Rezepte für die Pasten erarbeitet und entsprechende Elektroden hergestellt sowie charakterisiert werden. Aufgrund dieses Mehraufwandes verschob sich der Zeitplan und es konnten generell nicht alle Projektziele erreicht werden. Das betrifft insbesondere AP 1 und AP 14.

AP 1 Weiterentwicklung von $Li_4Ti_5O_{12}$- bzw. $LiFePO_4$-Elektroden auf Basis von PAA und Na-CMC im Labormaßstab (ZBT)

Die Herstellung von $Li_4Ti_5O_{12}$- und $LiFePO_4$-Elektroden mit PAA sowie Na-CMC unterschiedlicher Kettenlängen war die Hauptaufgabe in diesem AP. Die Viskosität der jeweiligen Pasten sollte ermittelt und die Elektroden elektrochemisch charakterisiert werden. Außerdem sollte der absolute Binderanteil zur Steigerung der Energiedichte reduziert werden. Erfolgversprechende Rezepte sollten schlussendlich der FS2 zur Verfügung gestellt werden.

Zu Beginn des AP wurde der pH-Wert von Na-CMC basierten $Li_4Ti_5O_{12}$-Pasten gezielt eingestellt, resultierend in einer besseren Hochstromfähigkeit. Danach wurden unterschiedliche $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden unter Verwendung von Na-CMC mit unterschiedlicher Molmasse (Kettenlänge) und mit einem unterschiedlichen Substitutionsgrad hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Außerdem wurde die Viskosität der Elektrodenpasten gemessen. Darüber hinaus wurden die Herstellungsmethode sowie das Rezept für $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit PAA unter Verwendung des Aktivmaterials vom alternativen Hersteller angepasst. Entsprechende Elektroden wurden hergestellt und elektrochemisch charakterisiert.

Da der Einfluss des Binders auf $Li_4Ti_5O_{12}$- sowie $LiFePO_4$-Elektroden gemäß den gesammelten Erfahrungen am ZBT tendenziell ähnlich ist, wurde bei $LiFePO_4$-Elektroden darauf verzichtet unterschiedliche Na-CMC einzusetzen, weil hiervon kein wissenschaftlicher Mehrwert erwartet wird. Stattdessen wurde der Einfluss des pH-Werts der Na-CMC-Lösungen auf das elektrochemische Verhalten untersucht. Außerdem wurde dieses AP um die Bewertung des Einflusses unterschiedliche Leitfähigkeitsadditive erweitert. Hierfür wurden vom PA-Mitglied „Iolitec“ unterschiedliche Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) zur Verfügung gestellt. Durch die gezielte Einstellung der Leitfähigkeitsadditive wurde die Langzeitstabilität signifikant verbessert.

Für $LiFePO_4$ wurden PAA-Polymere unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt. Die PAA Polymere wurden von dem PA-Mitglied „BASF“ bereitgestellt. Es wurden entsprechende Elektroden hergestellt und charakterisiert.

Erfolgversprechende Rezepturen für $LiFePO_4$- sowie $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden wurden der FS2 übermittelt.

Der Binderanteil wurde für reine PAA- sowie Na-CMC-Elektroden nicht reduziert. Diese Untersuchungen wurden ausführlich im AP 3 durchgeführt. Da die AP 1 und 3 teilweise parallel durchgeführt wurden und eine Reduzierung des Binders teilweise nicht zu dem gewünschten Ergebnis führte (siehe AP 3, Seite 9), wurde im AP 1 keine Anpassung des Binderanteils vorgenommen.

➔ **Die Zielstellung des AP 1 wurde teilweise erreicht. Die Reduzierung des Binderanteils wurde nicht untersucht. Allerdings nahm dieses AP mehr Zeit als geplant in Anspruch, weil der Hersteller des $Li_4Ti_5O_{12}$ gewechselt werden musste. Außerdem wurde dieses AP um die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Leitfähigkeitsadditive auf das elektrochemische Verhalten von $LiFePO_4$-Elektroden erweitert.**

AP 2 Entwicklung von Rezepturen für alginatbasierte Elektroden (ZBT)

In diesem AP sollten $Li_4Ti_5O_{12}$- sowie $LiFePO_4$-Elektroden mit Alginat als Binder hergestellt und charakterisiert werden. Außerdem sollte jeweils der Binderanteil im Hinblick auf die elektrochemischen Kennwerte sowie der Haftfestigkeit der Elektrode angepasst werden.

Es wurde jeweils eine für $Li_4Ti_5O_{12}$ sowie für $LiFePO_4$ mit dem Binder Natriumalginat (Na-Alginat, Qualität: niederviskos) entwickelt. Auf Basis dieser Pasten wurden entsprechende Elektroden hergestellt und charakterisiert. Bereits bei der Verwendung der Qualität „low viscosity“ musste weitaus mehr Lösungsmittel als bei den Na-CMC bzw. PAA basierten Dispersionen eingesetzt werden, um eine verarbeitbare Paste herzustellen. Da die elektrochemischen Kennwerte der hergestellten Elektroden nicht signifikant besser als die der PAA- bzw. Na-CMC basierten gewesen sind, wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

➔ **Die Zielstellung des AP 2 wurde erreicht. Aufgrund der Resultate wurden allerdings keine detaillierten Studien (Reduzierung des Binderanteils, Verwendung hochmolekularer Alginate) durchgeführt.**

AP 3 Herstellung von Elektroden auf der Grundlage von Mischungen unterschiedlicher wasserlöslicher Binder (ZBT)

Aufbauend auf AP 1 und AP 2 sollten gezielt Elektroden unter Verwendung von Bindermischungen hergestellt und charakterisiert werden.

Sowohl mit $LiFePO_4$ als auch mit $Li_4Ti_5O_{12}$ wurden Pasten unter Verwendung von Bindermischungen erarbeitet. Entsprechende Elektroden wurden hergestellt und charakterisiert. Es wurden Mischungen bestehend aus i) PAA/Na-CMC, ii) PAA/Alginat sowie iii) PAA/quervernetzter PAA eingesetzt.

Das PA-Mitglied „Byk Chemie“ stellte im Rahmen von vAW Dispergieradditive (Acrylate, ein Schichtsilikat sowie kammartige Polymere) zur Verfügung, mit denen Pasten für $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden entwickelt und entsprechende Elektroden hergestellt und charakterisiert wurden.

Außerdem wurde eine Mischung aus Na-CMC und einem Kautschuk-Binder erstellt und elektrochemisch sowie per REM charakterisiert.

Die Analyse des Einflusses des Binderanteils erfolgte am Beispiel von $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden mit PAA/Na-CMC-Bindermischungen.

Für $LiFePO_4$-Elektroden wurde der Einfluss des Binderanteils nicht weiter untersucht. Im Zuge der Weiterentwicklung der $LiFePO_4$-Pasten wurde bereits in AP 1 der Binderanteil um ca. 25 % gesenkt. In Analogie zu den Ergebnissen mit dem $Li_4Ti_5O_{12}$ kann darauf geschlossen werden, dass eine weitere Reduzierung des Binderanteils zu weniger reproduzierbaren Resultaten führt.

Jeweils erfolgversprechende Rezepturen wurden der FS2 zur Verfügung gestellt.

➔ **Die Zielstellung des AP 3 wurde erreicht. Außerdem wurde dieses AP um den Einfluss von Dispergieradditiven auf die Rheologie / elektrochemischen Eigenschaften von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden erweitert.**

AP 4 Einfluss der Verdichtung und der Vorbehandlung des Stromabnehmers auf Kathoden und Anoden (ZBT)

In diesem AP sollten Elektroden aus den AP 1 bis AP 3 gezielt verdichtet werden. Darüber hinaus sollte der Einfluss der Vorbehandlung des Stromabnehmers auf die Anbindung der Beschichtung an den Stromabnehmer analysiert werden.

Im Vergleich zu der Antragsphase konnten neue Erkenntnisse bezüglich der elektrischen Anbindung der Beschichtung an den Stromabnehmer gewonnen werden. Der elektrische Kontakt zwischen der Beschichtung und dem Aluminium-Stromabnehmer wird von der Beschaffenheit der Passivschicht des Aluminiums dominiert. Es konnte demonstriert werden, dass durch die Anpassung des pH-Werts entsprechender Pasten bereits eine gute Hochstromfähigkeit erreicht wird. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde dieses AP verkürzt. Am Beispiel einer $LiFePO_4$-Paste (Na-CMC/PAA Bindermischung) wurde dieser Zusammenhang verifiziert. Hierfür wurden entsprechende Elektroden hergestellt und elektrochemisch charakterisiert.

Zu Beginn des Projekts wurden sowohl $LiFePO_4$-Kathoden als auch $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit Na-CMC sowie PAA als Binder verdichtet. Es konnte gezeigt werden, dass eine Verdichtung von Laborelektroden zu keiner Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften führt. Eine systematische Untersuchung der Verdichtung wurde deswegen im Rahmen dieses Vorhabens nicht durchgeführt. Aufgrund des hohen Lösungsmittelbedarfs für die Herstellung von alginatbasierten Elektroden, wurde dieses Bindersystem für industrielle Anwendungen als nicht relevant / sinnvoll bewertet. Aufgrund dessen wurden keine weiteren Untersuchungen (Einfluss der Verdichtung sowie der Vorbehandlung des Stromabnehmers) mit diesen Elektroden durchgeführt.

Es wurden ausgewählte Technikumselektroden (mit PAA-Binder) der FS2 am ZBT verdichtet und charakterisiert. Im Zuge dessen wurde der Unterschied zwischen Labor- und Technikumselektroden anhand elektrochemischer Untersuchungen sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen herausgearbeitet.

➔ **Die Zielstellung des AP 4 wurde erreicht.**

AP 5 Entwicklung von Anoden auf Basis Si/C-Komposite mit Polyacrylsäure als Binder (UDE)

In diesem AP sollten Anoden mit Silizium-Kohlenstoff-Kompositen auf Basis des wasserbasierten Binderpolymers PAA im Labormaßstab entwickelt, die Haftfestigkeit der jeweiligen Elektrodenschicht ermittelt und die Elektroden elektrochemisch charakterisiert werden.

Für Si/C wurden PAA-Polymere unterschiedlicher Kettenlänge verwendet. Besonders gute Haftfestigkeiten wurden mit PAA der Molgewichte von 450.000 bzw. 1.250.000 $g \cdot mol^{-1}$ erzielt. Weiterhin wurde analysiert inwieweit der Binderanteil reduziert und der Aktivmaterialanteil in der Elektrode gesteigert werden kann. Die elektrochemischen Messungen zeigen, dass der Aktivmaterialanteil bis auf 80 % gesteigert sowie der Binderanteil auf bis zu 15 % reduziert werden kann.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der Aktivmaterialzusammensetzung, d. h. das Verhältnis von Si/C-Komposit und Graphit genauer untersucht. Durch Steigerung des Si/C-Anteils von 10 % auf 100 % konnte eine Erhöhung der reversiblen Kapazität im ersten Zyklus von 502 $mAh \cdot g^{-1}$ auf 2106 $mAh \cdot g^{-1}$ erzielt werden.

Der Einsatz von Laponite® RD als Dispergieradditiv für Siliziumelektroden wurde untersucht und hat sich als aussichtsreich erwiesen. Die Coulomb-Effizienz in Halb- und Vollzellen im ersten Zyklus konnte um mehrere Prozentpunkte gesteigert werden. Laponite wurde vom PA-Mitglied „BYK Additives“ zur Verfügung gestellt.

Erfolgversprechende Rezepturen für Si/C-Elektroden wurden der FS2 übermittelt.

➔ **Die Zielstellung des AP 5 wurde erreicht. Außerdem wurde dieses AP um den Einfluss des Dispergieradditivs Laponite auf die elektrochemischen Eigenschaften von Si/C-Anoden erweitert.**

AP 6 Untersuchung des Einflusses verschiedener wässriger Binder und Bindermischungen bei Anoden auf Basis Si/C-Komposite (UDE)

In diesem AP sollte der Einfluss der wasserlöslichen Binderpolymere Na-CMC, SBR (Styrolbutadien-Kautschuk) und Na-Alginat auf die Elektrodeneigenschaften untersucht werden. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag hier vor allem auf der mechanischen Stabilität der Elektrodenstruktur, die aufgrund der hohen Volumenänderung des Siliziums während der Ein- und Auslagerung von Li-Ionen einen hohen mechanischen Stress kompensieren muss.

Die Haftfestigkeit von Si/C Elektrodenschichten mit Na-Alginat stellte sich als unzureichend heraus. Die Verwendung von Na-Alginat erfordert zudem einen extrem hohen Lösungsmittelanteil, um die Feststoffe homogen zu dispergieren. Auf eine weitere Untersuchung von Na-Alginat wurde daher verzichtet.

Das Binderpolymer Na-CMC ruft eine unzureichende Haftfestigkeit hervor bzw. setzt für die Elektrodendispersion bei ausreichender Haftfestigkeit einen sehr geringen Feststoffanteil voraus, sodass eine Übertragung in den Technikumsmaßstab für nicht sinnvoll erachtet wurde. Auch Si/C-Elektroden auf Basis von Na-CMC/SBR Bindermischungen weisen im Vergleich zu PAA reduzierte Haftfestigkeit auf. Bei der galvanostatischen Zyklisierung in Halbzellen zeigten Na-CMC/SBR-Elektroden eine erhebliche Degradation innerhalb der ersten 100 Zyklen.

➔ **Die Zielstellung des AP 6 wurde erreicht. Aufgrund der Resultate wurden allerdings keine Rezepturen für Si/C-Elektroden auf Basis von Na-CMC und Na-Alginat an die FS2 übermittelt.**

AP 7 Optimierung von Si/C-Anoden durch Haftvermittlerschichten (UDE)

Zur möglichen Verbesserung der Haftungseigenschaften des anodischen Aktivmaterials Si/C-Komposit auf der Kupfer-Trägerfolie sollten in diesem AP kohlenstoffbasierte Haftvermittlerschichten aufgebracht werden. Diese nur wenige µm-dicke Schichten basieren auf Ruß oder Graphen und dem wasserlöslichen Binderpolymer.

Bei den in diesem Vorhaben durchgeführten Haftfestigkeitsmessungen mit Si/C Elektroden auf Basis verschiedener wässriger Bindersysteme konnte kein vollständiger Abriss der Elektrodenbeschichtung von dem Stromabnehmer, sondern ausschließlich ein Abriss der Elektrodenbeschichtung innerhalb der Elektrodenstruktur beobachtet werden. Das bedeutet, dass die Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung an den Stromabnehmer größer ist, als die interpartikuläre Haftfestigkeit innerhalb der Elektrodenstruktur. Aus diesem Grund wurde dann im Verlauf des Projektes davon abgesehen Haftvermittlerschichten zu verwenden.

➔ **Das Ziel des AP 7, auf dem Stromabnehmer fest haftende Si/C-Elektrodenschichten zu erzeugen, konnte auch ohne die zusätzliche Applikation von Haftvermittlerschichten erreicht werden.**

AP 8 Methodenentwicklung zur Beschichtung von Anoden- und Kathoden mittels Foliengießen im Technikumsmaßstab (IKTS)

Auf Basis der von ZBT und UDE in Vorversuchen entwickelten Rezepturen für $LiFePO_4$-, $Li_4Ti_5O_{12}$- und Si/C-basierten Elektroden mit Na-CMC und PAA als Binder, werden am IKTS erste Elektroden entwickelt. Für die im Technikumsmaßstab herzustellenden Schlicker ist eine angepasste Aufbereitungstechnologie notwendig. Hierbei müssen die Eigenschaften der eingesetzten Materialien berücksichtigt werden. Daher sind unterschiedliche Aufbereitungsaggregate für den Technikumsmaßstab, wie z. B. Trommelmühle, Dispermat, Planetenkugelmühle und Vakuummischer auf ihre Eignung hin zu untersuchen.

Weitere wichtige Punkte sind die Auswahl sowie die Bestimmung des Verhältnisses von Größe und Menge geeigneter Mahlkörper, Untersuchungen zum Zusammenhang der Zugabereihenfolge der einzelnen Schlickerbestandteile auf die Dispergier- und Homogenisierwirkung, Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aufbereitungsdauer auf die Viskosität des Schlickers sowie die Auswahl geeigneter Aufbereitungsaggregate und Festlegung der Aufbereitungsparameter. Durch die im Vergleich zum ZBT und UDE anderen Aufbereitungsaggregate muss ggf. das Verhältnis zwischen Anteil an wasserlöslichen Zuschlagstoffen wie Binder und dem Feststoff modifiziert werden, um homogene Beschichtungen zu erhalten.

Zur Beurteilung der Ergebnisse werden Ziehversuche durchgeführt. Dabei wird mit einer Handrakel eine kleine Menge der unterschiedlich aufbereiteten Schlicker auf die Stromabnehmerfolie aufgebracht und getrocknet. Die optische (Lichtmikroskop, REM) Charakterisierung erfolgt am IKTS und die Ermittlung der physikalischen Kenndaten der gezogenen Elektroden erfolgt an der UDE.

➔ **Die Zielstellung des AP 8 wurde erreicht.**

AP 9 Entwicklung von Technikumselektroden mit PAA / CMC- Bindern (IKTS)

In diesem AP erfolgte die Beschichtung der Stromabnehmer (Cu- bzw. Aluminiumfolie) mit den Schlicker- und Pastensystemen. Als Ausgangspunkt dienen die in AP1 vom ZBT und im AP5 von der UDE entwickelten Rezepturen. Beim Foliengießen wird mit relativ großen Mengen an Lösemitteln, in diesem Fall Wasser, gearbeitet, welche je nach den morphologischen Eigenschaften des zu verarbeiteten Pulvers zwischen 50 und 150 % des Feststoffanteils liegen. Diese große Menge an Lösemitteln führt zu einem komplizierten Trocknungsprozess: Risse, Entmischungen, Dickenschwankungen und Inhomogenitäten der resultierenden Schicht können die Folge sein. Daher wurden in diesem AP außerdem Untersuchungen zur Dispergierung des Aktivmaterials, zur Viskosität des Gemisches Pulver/Wasser sowie zur Festlegung des optimalen Gehaltes an Feststoff im Lösemedium durchzuführen.

Wesentliche wissenschaftliche Aufgabenstellungen sind die Beurteilung des Auftrags- und des Trocknungsverhaltens sowie Untersuchungen zum Schwindungsverhalten der Beschichtung. Der Einfluss relevanter Schlicker- / Pasteneigenschaften sowie prozessrelevanter Einflussgrößen wie Rakelspalt, Gießgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit und Trocknungstemperatur auf das Trocknungsverhalten und die Qualität (Oberflächeneigenschaften, Dichte) der beschichteten Folie wurden hierbei systematisch untersucht.

➔ **Die Zielstellung des AP 9 wurde erreicht.**

AP 10 Entwicklung von Technikumselektroden mit Bindergemischen (IKTS)

In diesem AP erfolgte die Beschichtung der Stromabnehmer (Cu- bzw. Aluminiumfolie) mit den Schlicker- und Pastensystemen, welche im AP2 und AP3 vom ZBT und im AP6 von der UDE entwickelt und an das IKTS übergeben wurden. Der Focus der Arbeiten lag hierbei in der Schlicker- / Pastenrezeptur-Anpassung an die Bindermischungen. In einem ersten Schritt wurde getestet, in wie fern sich diese Bindersysteme in den ausgewählten Aufbereitungsaggregaten mit den anderen Komponenten zu einem homogenen Schlicker verarbeiten lassen. Aufbereitungszeiten und –geschwindigkeiten wurden überprüft und angepasst. Einen weiteren Schwerpunkt bildete die Anpassung des eigentlichen Foliengieß- / Beschichtungsprozesses an die alternativen Bindersysteme. Da sich die rheologischen Eigenschaften dieser Schlicker von den in AP9 vergossenen unterschieden, wird eine Anpassung der Technologie nötig sein.

Auch hier gehörte zu den wissenschaftlichen Aufgabenstellungen die Beurteilung des Auftrags- und des Trocknungsverhaltens sowie Untersuchungen zum Schwindungsverhalten der beschichteten Stromabnehmer. Der Einfluss relevanter Schlicker- / Pasteneigenschaften sowie prozessrelevanter Einflussgrößen wie Rakelspalt, Gießgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit und Trocknungstemperatur auf das Trocknungsverhalten und die Qualität (Oberflächeneigenschaften, Dichte) der beschichteten Folie wurden systematisch untersucht.

➔ **Die Zielstellung des AP10 wurde erreicht.**

AP 11 Entwicklung einer Methode zur Aufbringung von Haftvermittlerschichten auf Kohlenstoffbasis (IKTS)

Haftvermittlerschichten auf der Basis von Ruß und Graphen ermöglichen eine bessere elektrische und mechanische Anbindung der Aktivschicht an die zu beschichtende Metallfolie. Es soll geklärt werden, wie diese Schicht im Technikumsmaßstab auf der Folie appliziert werden kann. Dazu sind eine Foliengießrezeptur zu entwickeln und Versuche zur Beschichtung des Stromabnehmers zur Realisierung von homogenen Schichten mit einer Dicke < 10 µm durchzuführen. Weiterhin werden in diesem AP Untersuchungen zur Abhängigkeit der Schichtdicke von der Viskosität und zum Haftverhalten der Schicht in Abhängigkeit des Bindergehalts vorgenommen.

Durch die Ergebnisse des ZBT hinsichtlich der Anpassung des pH-Werts entsprechender Pasten und Schlicker und dessen Einfluss auf die Hochstromfähigkeit fielen die Versuche der Vorbehandlung des Stromabnehmers mit Haftvermittlerschichten weg. Es wurden umfangreiche Untersuchungen zur pH-Wert Einstellung durchgeführt und somit auch am IKTS das Hauptaugenmerk auf die Einstellung des pH-Wertes auf die Batterieschlicker im Technikumsmaßstab gelegt.

➔ **Die Übertragung der Ergebnisse aus AP 1 durch die Einstellung des pH-Wertes war erfolgreich und es konnten Elektroden zur Verfügung gestellt werden. Die Versuche zur Vorbehandlung der Stromabnehmer fanden nicht statt.**

AP 12 Entwicklung von Technikumselektroden auf Haftvermittlerschichten (IKTS)

Als Ausgangspunkt sollten die in AP4 vom ZBT und im AP7 von der UDE entwickelten Li-Ionen-Elektroden mit Haftvermittlerschichten auf der Basis von Ruß und Graphen dienen. Das Beschichtungsverhalten einer bereits beschichteten Metallfolie unterscheidet sich gravierend

von dem einer unbeschichteten. Daher soll in diesem AP eine Technologie entwickelt werden, wie im Technikumsmaßstab bereits beschichtete Folien ein weiteres Mal beschichtet werden können. Die Stromabnehmermaterialien werden als Rolle dem Beschichtungsprozess zugeführt und am Ende des Prozesses wieder aufgerollt.

Diese Arbeiten fanden nicht statt, stattdessen wurde der Arbeitspunkt in Absprache und Einverständnis mit den Projektpartnern und vor allem mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses abgeändert. Neuer Fokus wurde auf die Untersuchung von Skalierungseffekten bei der Technologieübertragung auf unterschiedliche Beschichtungsanlagen gelegt.

➔ **Die ursprüngliche Zielstellung des AP12 wurde auf Grund vorangegangener Erkenntnisse nicht weiter verfolgt. Hinsichtlich der neu eingeführten Aufgabenbeschreibung wurde die angepasste Zielstellung erreicht.**

AP 13 Analytische Methoden (ZBT, IKTS, UDE)

Am ZBT sollten Haftfestigkeits-, IR- sowie Rheologieuntersuchungen erfolgen. An der UDE waren die Untersuchung der Haftfestigkeit von Elektrodenbeschichtungen sowie REM- und konfokalmikroskopische Aufnahmen der Elektroden geplant.

Die im Antrag vorgesehenen IR-Messungen zur Analyse der Passivschicht des Aluminiums in Abhängigkeit vom gewählten Bindersystem wurden nicht durchgeführt, da bereits die elektrochemischen Untersuchungen eine indirekte Interpretation der Beschaffenheit der Passivschicht des Aluminiums zuließen.

Die Haftfestigkeitsmessungen sowie die Untersuchung der Rheologie wurden an ausgesuchten Proben durch ZBT und UDE durchgeführt.

Zur Aufklärung der Topologie der Elektroden steht an der Forschungsstelle UDE ein hochauflösendes konfokales 3D Lasermikroskop zur Verfügung. Hiermit wurden die Si/C-Elektrodenrauigkeit und die unterschiedliche SEI-Bildung als Funktion der Bindermaterialien untersucht. Zudem wurden von einer Reihe von Elektroden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

Am IKTS wurde die Rheologie der dort hergestellten Elektrodenpasten untersucht. Ferner wurde von allen Proben die Schichtdicke ermittelt. Sowohl von im Technikum hergestellten Elektroden als auch von Laborelektroden des ZBT sowie der UDE wurde die Struktur per REM untersucht.

➔ **Die Zielstellung des AP 13 wurde erreicht.**

AP 14 Halbzellen- und Vollzellenanalyse von Technikumselektroden (ZBT, UDE)

In diesem AP sollten die von der FS2 hergestellten Elektroden in Halbzellen untersucht werden. Außerdem sollten von ausgesuchten Materialkombinationen Vollzellen in Labor- als auch in anwendungsnahen Pouchzellen (bis zu einer Fläche von 25 cm²) demonstriert werden. Hierbei sollten vom ZBT die Untersuchungen der $LiFePO_4$ sowie der $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden (in Halb- und Vollzellen) erfolgen. Von der UDE sollten die Untersuchungen der Silizium-Elektroden in Halb- sowie von $LiFePO_4$/Silizium-Elektroden in Vollzellen durchgeführt werden. Der Aufbau und die Zyklisierung von Pouch-Zellen sollten vom ZBT erfolgen.

Vom ZBT wurden $LiFePO_4$- sowie $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden in Halbzellen elektrochemisch charakterisiert. Neben Hochstromuntersuchungen wurden Langzeitexperimente von bis zu 2000 Zyklen realisiert.

Aufgrund technologischer Schwierigkeiten bei der reproduzierbaren Herstellung von Pouch-Zellen wurden statt Pouch- anwendungsnahe Knopfzellen für Vollzellenuntersuchungen verwendet. $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzellen wurden ausschließlich mit Laborelektroden aufgebaut und elektrochemisch (Hochstromtest sowie Langzeitexperimente von bis zu 10000 Zyklen) charakterisiert. Da innerhalb dieses Projektes keine hochstromfähigen $LiFePO_4$-Kathoden im Technikumsmaßstab realisiert werden konnten, wurden keine Vollzellenuntersuchungen mit Technikumselektroden durchgeführt.

Von der UDE wurden Si/C Technikumselektroden des Partners IKTS in Halbzellen und in Vollzellen (Knopfzellen) galvanostatisch zyklisiert. Es zeigte sich, dass mit Technikumselektroden in Halbzellen vergleichbare Ergebnisse wie mit Laborelektroden hinsichtlich der Höhe der spezifischen Kapazität als auch der Zyklenbeständigkeit erzielt werden

Die Zielstellung des AP 14 wurde erreicht. Anstatt von Pouch-Zellen wurden Knopfzellen für Vollzellenanordnungen eingesetzt. Außerdem wurden für $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzellenuntersuchungen Laborelektroden anstatt Technikumselektroden verwendet

AP 15 Post-Mortem-Analyse (UDE)

In diesem AP sollten ausgewählte zyklisierte Halb- und Vollzellen von der Forschungsstelle UDE zur Feststellung der strukturellen Veränderungen (Degradation) im Rahmen von Post-Mortem-Analysen analysiert werden.

Von Si/C-Elektroden wurden vor und nach der Formierung und nach bestimmten Zyklenzahlen REM- und konfokalmikroskopischen Aufnahmen angefertigt. Die Aufnahmen verdeutlichen die signifikante Änderung der Oberflächenmorphologie durch die kontinuierliche Rekonstruktion der SEI im Laufe der Lade/Entladezyklen.

Von $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden des ZBT wurden ebenfalls Post-Mortem-Untersuchungen mittels REM durchgeführt. Vor der Zyklisierung weisen die Elektroden eine kompakte Struktur mit wenigen Poren auf. Nach der Zyklisierung wird die Struktur noch kompakter. Ruß und $Li_4Ti_5O_{12}$-Partikel sind nicht mehr unterscheidbar.

➔ **Die Zielstellung des AP 15 wurde erreicht.**

3 Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (ZBT)

3.1 $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden

3.1.1 Ergebnisse unter Verwendung von $Li_4Ti_5O_{12}$ vom Hersteller 1

3.1.1.1 Na-CMC als Binder

Zunächst wurde anhand elektrochemischer Messungen der Einfluss des pH-Werts der Binderlösung auf die Hochstromfähigkeit von $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden untersucht. Als Binder fungierte eine für Batterieanwendungen spezifizierte Na-CMC (WALOCEL™ CRT 2000 PA).

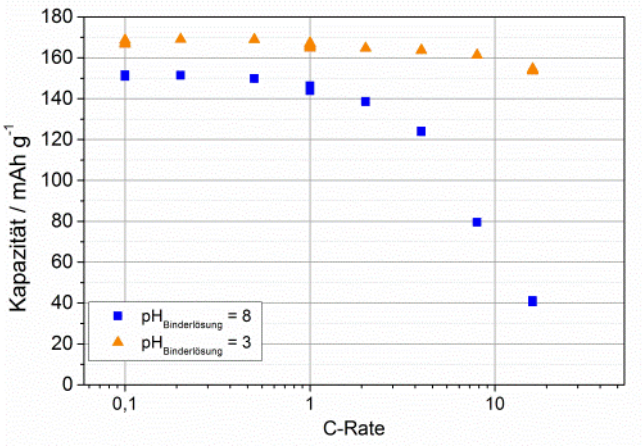

Abbildung 5: Darstellung der Hochstromfähigkeit von Na-CMC-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden in Abhängigkeit des pH-Werts; der pH-Wert wurde mit Methansäure HCOOH eingestellt

Durch Reduzierung des pH-Werts der Binderlösung von 8 auf 3 wird die Hochstromfähigkeit der $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden deutlich verbessert. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass das Aktivmaterial bei Zugabe von Wasser alkalisch reagiert. Somit wird der pH-Wert der Elektrodenpaste, bestehend aus Wasser, Ethanol, Na-CMC, $Li_4Ti_5O_{12}$ und Ruß, ins stark alkalische Milieu verschoben.
Auf der Oberfläche des Aluminiums befindet sich eine natürliche, elektrisch isolierende Aluminiumoxid(Al_2O_3)-Schicht, wobei Al_2O_3 amphoter ist. Daraus kann abgeleitet werden, dass durch den pH-Wert die Reaktion des Aluminiumstromabnehmers mit der Elektrodenpaste beeinflusst wird und diese Reaktionen den elektrischen Kontakt zwischen dem Aluminium-Stromabnehmer und der Beschichtung mitbestimmen. Das heißt durch die Anpassung des pH-Werts mittels Methansäure (HCOOH) wird der elektrische Kontakt zwischen der Beschichtung und dem Aluminium-Stromabnehmer verbessert, resultierend in einer ausgezeichneten Hochstromfähigkeit.
Als nächster Schritt wurden unterschiedliche Na-CMC (siehe Tabelle 1) eingesetzt. Der pH-Wert der Binderlösung wurde hierbei mittels HCOOH eingestellt.

Tabelle 1: Eingesetzte Na-CMC für $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden

Handelsname	Molmasse	Substitutionsgrad
WALOCEL™ CRT 2000 PA	Nicht bekannt	0,82 – 0,95
-	250.000 $g \cdot mol^{-1}$	1,2
-	700.000 $g \cdot mol^{-1}$	0,9

Abbildung 6 zeigt Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen (Oberfläche, 300fache Vergrößerung) von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden unter Verwendung unterschiedlicher Na-CMC-Binder.

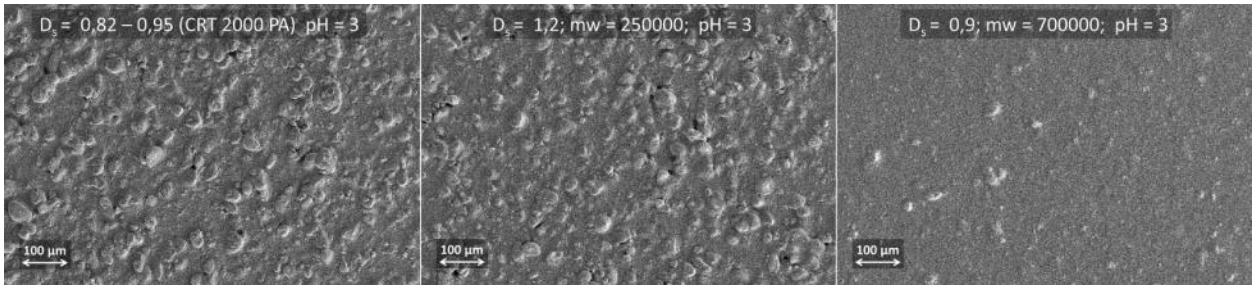

Abbildung 6: Rasterelektronenmikroskopie (REM) – Aufnahmen (Oberfläche, 300fache Vergrößerung) von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden in Abhängigkeit der eingesetzten Na-CMC

Unter Verwendung der Na-CMC mit einer Molmasse von 700.000 $g \cdot mol^{-1}$ wird eine glattere und homogenere Oberfläche als bei den anderen Proben beobachtet. Zwischen der $Li_4Ti_5O_{12}$-Anode mit dem WALOCEL™ CRT 2000 PA-Binder und der entsprechenden Elektrode mit der Na-CMC einer Molmasse von 250.000 $g \cdot mol^{-1}$ ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen.

Um einen detaillierteren Einblick in die Struktur der Elektroden in Abhängigkeit der eingesetzten Na-CMC zu erhalten, wurden per REM Querschnittsaufnahmen untersucht, gezeigt in Abbildung 7.

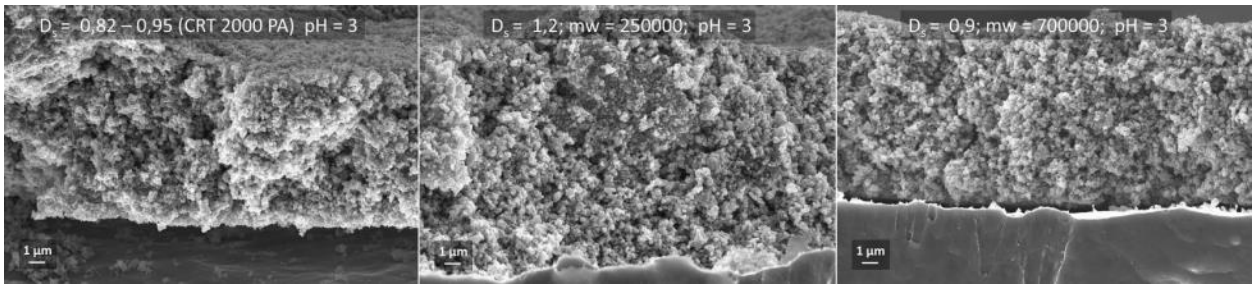

Abbildung 7: REM-Aufnahmen (Querschnitt, 10000fache Vergrößerung) von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden in Abhängigkeit der eingesetzten Na-CMC

Alle Proben zeigen eine kompakte Struktur der Elektrode, wobei eine homogene Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs und des $Li_4Ti_5O_{12}$ zu beobachten ist. Signifikante Unterschiede sind im Gegensatz zu den Oberflächenaufnahmen nicht erkennbar.

Abbildung 8 A zeigt die Hochstromfähigkeit von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden in Abhängigkeit der verwendeten Na-CMC. Generell weisen alle Proben eine gute Hochstromfähigkeit auf, wobei mit WALOCEL™ CRT 2000 PA als Binder die besten Werte erzielt werden. Die geringste Kapazität innerhalb dieser Versuchsreiche wird bei der $Li_4Ti_5O_{12}$-Anode mit der Na-CMC mit einer Molmasse von 700.000 $g \cdot mol^{-1}$ beobachtet. Damit erreicht die Elektrode mit der homogensten Oberflächenstruktur in dieser Versuchsreihe die geringste Hochstromfähigkeit.

Abbildung 8 B zeigt die Langzeitstabilität von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden in Abhängigkeit der verwendeten Na-CMC. Der Kapazitätserhalt nach 2000 Zyklen beträgt für die $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden i) 93,2 % (WALOCEL™ CRT 2000 PA), ii) 91,7 % (D_s: 1,2, m_w: 250.000 $g \cdot mol^{-1}$) und iii) 89,0 % (D_s: 0,9, m_w: 700.000 $g \cdot mol^{-1}$). Insgesamt wird unabhängig von der verwendeten Na-CMC eine hervorragende Langzeitstabilität erzielt. Neben der besten Hochstromfähigkeit der $Li_4Ti_5O_{12}$-Anode mit

der WALOCEL™ CRT 2000 PA wird auch hier der höchste Kapazitätserhalt nach 2000 Zyklen beobachtet.

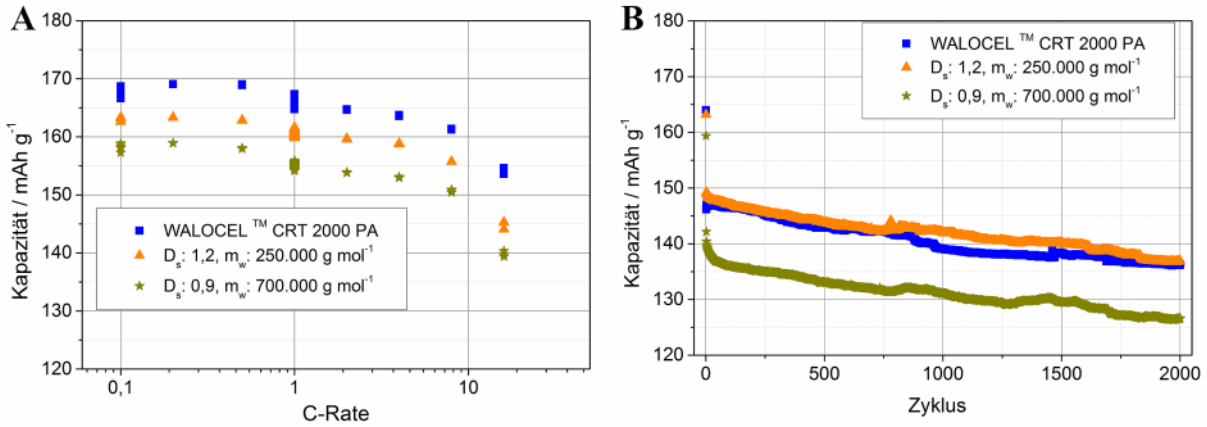

Abbildung 8: A: Darstellung der Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden unter Verwendung unterschiedlicher Na-CMC (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau), B: Darstellung der Kapazität in Abhängigkeit der Zyklen von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden unter Verwendung unterschiedlicher Na-CMC (CR 2032 Knopfzelle, 2-Elektrodenaufbau, 8 C Laden und 2 C Entladen)

Für die weiteren Untersuchungen (Erstellung von Bindermischungen) wurden die Na-CMC-Typen WALOCEL™ CRT 2000 PA sowie die Na-CMC mit einer Molmasse von 250.000 $g \cdot mol^{-1}$ verwendet.

3.1.1.2 Na-CMC/PAA Mischungen

Zunächst wurden eine PAA-Binderlösung sowie eine Na-CMC-Binderlösung erstellt. Die jeweils eingestellte Binderkonzentration der Modellbinderlösungen entspricht der Binderkonzentration der entsprechenden $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektrodendispersionen. Von diesen Modellbinderlösungen wurde die dynamische Viskosität gemessen, gezeigt in Abbildung 9.

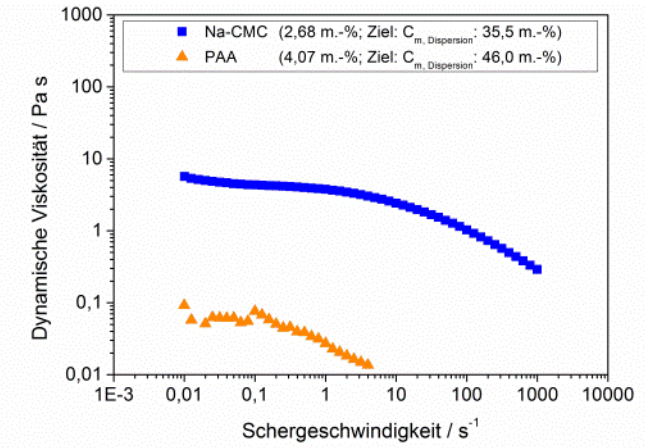

Abbildung 9: Darstellung der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit von einer Na-CMC sowie einer PAA-Binderlösung

Generell kann ein weitaus höherer Feststoffanteil gewählt werden, wenn PAA statt Na-CMC als Binder fungiert. Somit können Kosten für Lösungsmittel sowie bei der Produktion (Trocknung) gespart werden. Trotz der höheren Polymerkonzentration im Lösungsmittelgemisch der PAA-Lösung ist die Viskosität über dem gesamten Scherratenbereich geringer als die der Na-CMC-

Lösung. Durch die sukzessive Substitution der Na-CMC durch PAA müsste demnach die Viskosität gesenkt werden.

Als folgender Schritt wurden Na-CMC/PAA Bindermischungen erstellt. Die Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der hergestellten Bindermischungen für entsprechende Elektroden.

Tabelle 2: Übersicht der eingesetzten Bindermischungen, die Molmasse der WALOCEL™ CRT 2000 PA ist nicht bekannt, der pH-Wert bezieht sich auf die jeweiligen Binderlösungen (pH-Wert wurde nicht mit HCOOH oder einer Base geändert), der Feststoffanteil bezieht sich auf die jeweils hergestellten Elektrodenpasten mit einer formalen Zusammensetzung von 90 % $Li_4Ti_5O_{12}$, 5 % Binder und 5 % Leitfähigkeitsruß

Binder 1 (Na-CMC)			Binder 2 (PAA)		pH-Wert	Feststoffanteil$_{Paste}$
Anteil	m_w	D_s	Anteil	m_w		
3,5 %	WALOCEL™ CRT 2000 PA	0,89 – 0,95	1,5 %	240.000 g·mol^{-1}	4,5	40,0 %
2,5 %			2,5 %		4	
1,5 %			3,5 %		3,5	
3,5 %	250.000 g·mol^{-1}	1,2	1,5 %	240.000 g·mol^{-1}	4,5	40,0 %
2,5 %			2,5 %		4	
1,5 %			3,5 %		3,5	

Von den entsprechenden Pasten wurde die dynamische Viskosität gemessen, um die These zu überprüfen, ob die Viskosität durch Substitution der Na-CMC durch PAA tatsächlich gesenkt wird. Abbildung 10 zeigt die Darstellung der dynamischen Viskosität gegen die Schergeschwindigkeit von unterschiedlichen $Li_4Ti_5O_{12}$-Pasten mit PAA-Na-CMC-Bindermischungen.

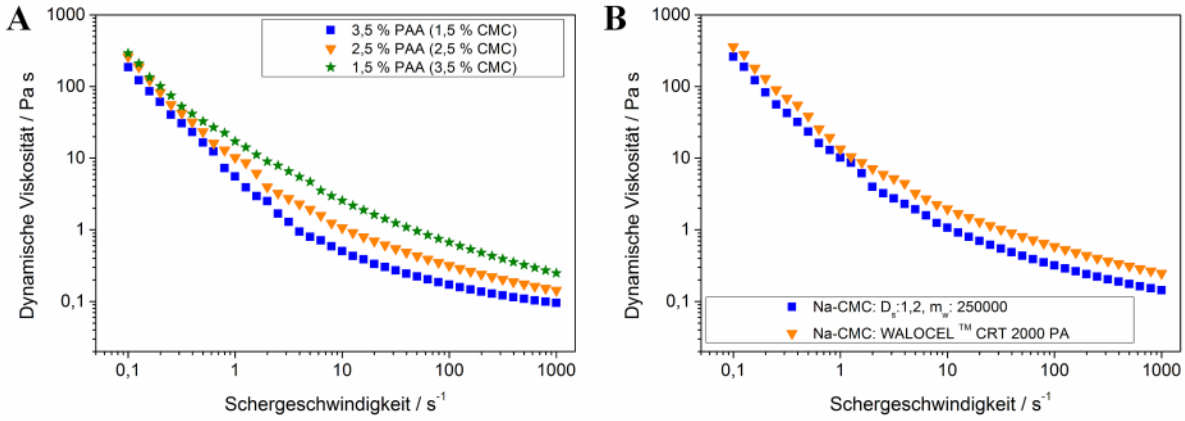

Abbildung 10: A: Darstellung der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit von $Li_4Ti_5O_{12}$-Pasten mit PAA-Na-CMC-Bindermischungen, Na-CMC: D_s:1,2, m_w: 250000 g·mol^{-1}, B: Darstellung der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit unter Verwendung von 2,5 % PAA sowie 2,5 % Na-CMC, Variation der Na-CMC

Abbildung 10 A zeigt die Auftragung der dynamischen Viskosität gegen die Schergeschwindigkeit in Abhängigkeit des Verhältnisses von PAA und Na-CMC. Generell sinkt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit, d. h. das Polymernetzwerk wird mit zunehmender Belastung zerstört. Dieser Prozess ist allerdings reversibel (hier nicht gezeigt), d. h. im Ruhezustand (nach einer gewissen Wartezeit) baut sich das Polymernetzwerk wieder auf. Außerdem wird die These bestätigt, dass mit zunehmendem PAA-Anteil die Viskosität sinkt.

In Abbildung 10 B ist exemplarisch demonstriert, dass die Viskosität der Elektrodenpasten bei Variation der eingesetzten Na-CMC ähnlich ist. Für die weiteren untersuchten PAA-Na-CMC-

Mischungen (siehe Tabelle 2) wird ein ähnlicher Trend beobachtet (hier nicht gezeigt). Bei Verwendung der WALOCEL™ CRT 2000 PA ist die Viskosität allerdings geringfügig höher, insbesondere sichtbar ab Schergeschwindigkeiten > 1 Pas. Das bedeutet, dass das Polymernetzwerk unter Belastung weniger stark zerstört wird, wenn die WALOCEL™ CRT 2000 PA als Na-CMC-Komponente eingesetzt wird.

Abbildung 11 zeigt REM-Aufnahmen der Oberfläche von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit unterschiedlichen Bindermischungen. Es werden allerdings keine signifikanten Unterschiede in der Oberflächenstruktur in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses von PAA und Na-CMC beobachtet.

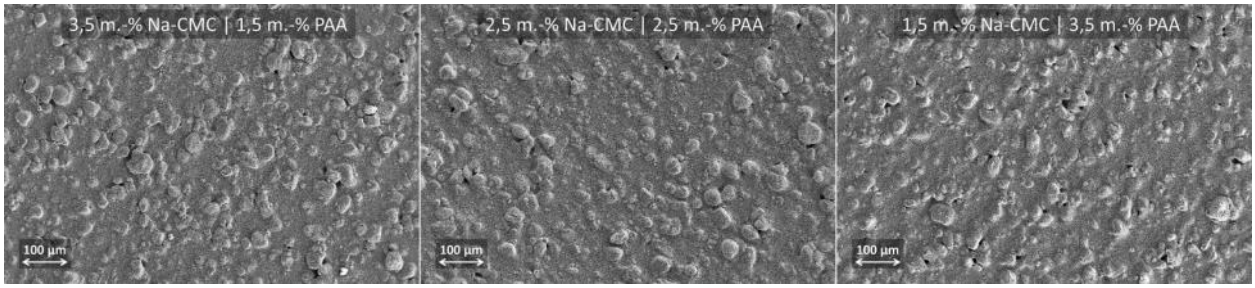

Abbildung 11: REM-Aufnahmen (Oberfläche, 300fache Vergrößerung) von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit unterschiedlichen Bindermischungen, eingesetzte Na-CMC: D_s:1,2, m_w: 250000 g·mol^{-1}

Um einen genaueren Einblick in die Struktur der Elektroden zu erhalten, wurden entsprechende Querschnittsaufnahmen angerfertigt, gezeigt in Abbildung 12. Generell wird eine kompakte und homogene Elektrodenstruktur beobachtet. Mit zunehmendem Anteil an PAA wirkt die Struktur geringfügig kompakter und weniger porös. Allerdings sind diese Unterschiede nur marginal. Einen Strukturunterschied von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit PAA-CMC-Mischungen in Abhängigkeit der verwendeten Na-CMC wurde nicht festgestellt (entsprechende REM-Bilder sind hier nicht gezeigt).

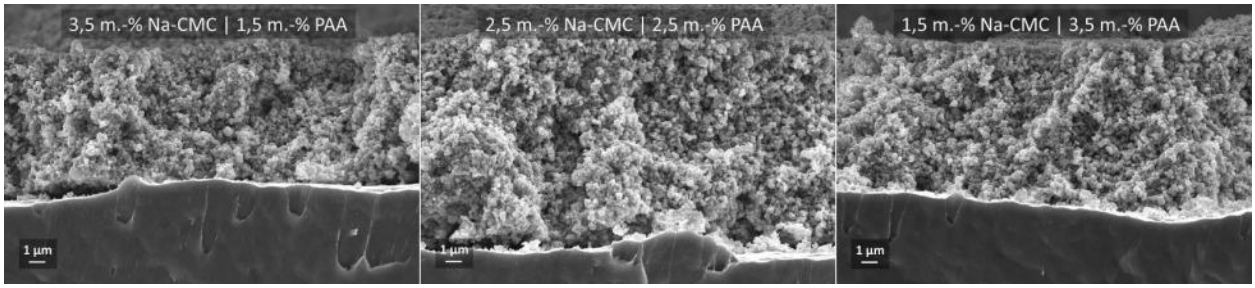

Abbildung 12: REM-Aufnahmen (Querschnitt, 10000fache Vergrößerung) von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit unterschiedlichen Bindermischungen, eingesetzte Na-CMC: D_s:1,2, m_w: 250000 g·mol^{-1}

Im nachfolgenden Schritt wird der Einfluss des Binders / von Bindermischungen auf das elektrochemische Verhalten von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden gezeigt. Abbildung 13 zeigt die Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate. In Abbildung 13 A wurde die Na-CMC mit einer Molmasse von 250.000 g·mol^{-1} und in Abbildung 13 B die Na-CMC WALOCEL™ CRT 2000 PA verwendet. Generell wird bei beiden Messreihen eine Verbesserung der Hochstromfähigkeit durch die Verwendung von PAA/Na-CMC-Bindermischungen im Vergleich zu der Nutzung von PAA als Binder beobachtet. Die geringere Kapazität der PAA-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anode kann hierbei mit der sehr kompakten Struktur erklärt werden, resultierend in einer Limitierung der Lithium-Ionen-Leitfähigkeit, insbesondere bei hohen C-Raten[76]. Gemäß den REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 12)

kann geschlussfolgert werden, dass durch die partielle Substitution der PAA durch Na-CMC die Struktur offenporiger wird, sodass der Lithium-Ionen-Transfer weniger stark gehindert wird.

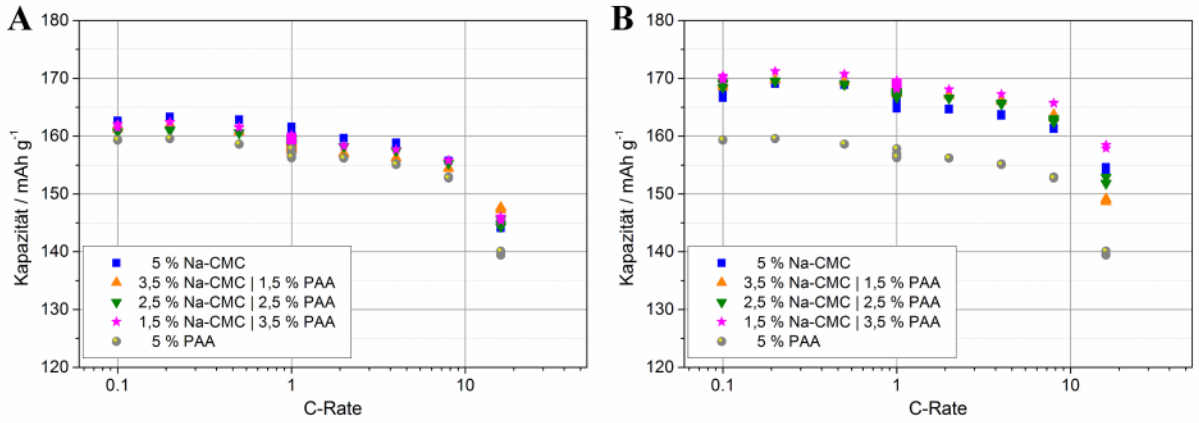

Abbildung 13: Darstellung der Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit PAA-Na-CMC-Bindermischungen (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau)
A: Na-CMC: D_s: 1,2, m_w: 250.000 g·mol^{-1}, B: Na-CMC: WALOCEL™ CRT 2000 PA

Allerdings wird kein signifikanter Einfluss in Abhängigkeit des Na-CMC/PAA-Verhältnisses auf die Hochstromfähigkeit der $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass sich die in Abbildung 12 ermittelten Strukturunterschiede nicht signifikant auf das elektrochemische Verhalten auswirken.

Vielmehr wird die Kapazität durch die Wahl der Na-CMC beeinflusst. Abbildung 14 zeigt exemplarisch die Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit einer PAA-Na-CMC-Bindermischung im Verhältnis von 2,33:1.

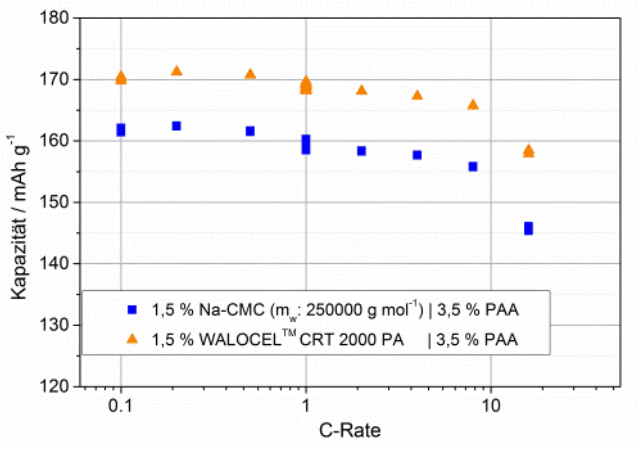

Abbildung 14: Darstellung der Kapazität gegen die C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit PAA-Na-CMC-Bindermischungen in Abhängigkeit der gewählten Na-CMC (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau)

Unabhängig von der C-Rate wird eine höhere Kapazität erzielt, wenn WALOCEL™ CRT 2000 PA als Na-CMC-Komponente für die Bindermischung eingesetzt wird. Dieses Resultat deckt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.1.1.1 (siehe Abbildung 8).

Darüber hinaus wurde mit den jeweiligen Elektroden die Zyklenfestigkeit über 2000 Zyklen in Knopfzellen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass unabhängig von der verwendeten Na-CMC die Zyklenfestigkeit deutlich erhöht wird, wenn Bindermischungen verwendet werden.

Tabelle 3: Darstellung des Kapazitätserhalts von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit PAA-Na-CMC Bindermischungen, als Referenz dient die Elektrode mit Na-CMC-Binder, Zelltyp: CR 2032 Knopfzelle, 8 C Laden, 2 C Entladen

Binder 1 (Na-CMC)			**Binder 2 (PAA)**		**Kapazitätserhalt nach 2000 Zyklen**
Anteil	**m_w**	**D_s**	**Anteil**	**m_w**	
5,0 %	WALOCEL™ CRT 2000 PA	0,89 – 0,95	0,0 %	240.000 g·mol^{-1}	*93,2 %*
3,5 %			1,5 %		**96,5 %**
2,5 %			2,5 %		95,6 %
1,5 %			3,5 %		95,6 %
5,0 %	250.000 g·mol^{-1}	1,2	0,0 %	240.000 g·mol^{-1}	*91,7 %*
3,5 %			1,5 %		96,4 %
2,5 %			2,5 %		95,5 %
1,5 %			3,5 %		**97,7 %**

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Struktur von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit zunehmendem PAA-Anteil kompakter wird, wobei durch diese Strukturunterschiede die Hochstromfähigkeit von Elektroden mit unterschiedlichen Verhältnissen zwischen Na-CMC und PAA nicht signifikant beeinflusst wird. Im Vergleich zu reinen PAA-Elektroden wird jedoch die Hochstromfähigkeit durch die Verwendung von Bindermischungen verbessert. Außerdem konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe von Bindermischungen die Zyklenfestigkeit im Vergleich zu Na-CMC-Anoden erhöht werden kann. Darüber hinaus hängt die Kapazität von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit einem Na-CMC-Binder stark von der Art der Na-CMC ab, unabhängig ob Na-CMC als einzelner Binder oder in einer Mischung mit PAA vorliegt. Die besten Ergebnisse in diesem Projekt für dieses $Li_4Ti_5O_{12}$ wurden erreicht, indem eine PAA-Na-CMC-Mischung mit der WALOCEL™ CRT 2000 PA verwendet wird. Außerdem kann im Vergleich zu dem Einsatz von Na-CMC als Einzelbinder darauf verzichtet werden, den pH-Wert mittels HCOOH einzustellen.

Nachfolgend wird am Beispiel einer PAA-Na-CMC-Bindermischung (Verhältnis: 1:2,33) der Einfluss des Binderanteils von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden auf die Viskosität, die Haftfestigkeit und die Hochstromfähigkeit gezeigt. Für diese Untersuchungen wurde WALOCEL™ CRT 2000 PA als Binder eingesetzt.

Abbildung 15 A zeigt die Auftragung der dynamischen Viskosität gegen die Schergeschwindigkeit in Abhängigkeit des Binderanteils.

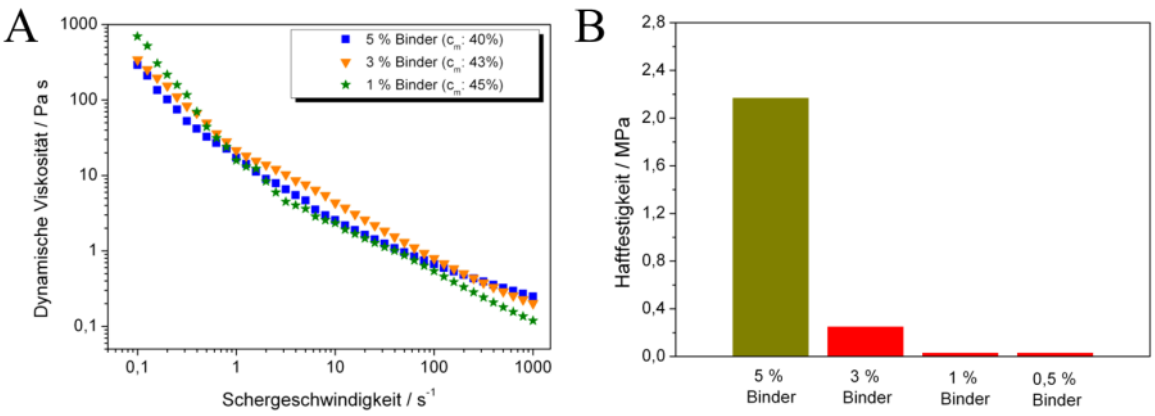

Abbildung 15: A: Auftragung der dynamischen Viskosität gegen die Schergeschwindigkeit von $Li_4Ti_5O_{12}$-Pasten in Abhängigkeit des Binderanteils, B: Haftfestigkeit von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden in Abhängigkeit des Binderanteils

Es wird kein signifikanter Unterschied der Viskosität der unterschiedlichen Proben festgestellt. In diesem Zusammenhang muss allerdings erwähnt werden, dass mit geringerem Binderanteil der Feststoffanteil um jeweils 2 % erhöht wurde, um jeweils gut verarbeitbare Pasten zu erhalten. Ist der Feststoffanteil zu gering, kommt es zur Entmischung der Paste, erkennbar an einer inhomogenen Färbung der Elektrode.

Abbildung 15 B zeigt die Haftfestigkeit von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden in Abhängigkeit des Binderanteils. Mit sinkendem Binderanteil wird die Haftfestigkeit reduziert, wobei bei einem Binderanteil von 1 bzw. 0,5 % nahezu keine Haftung mehr gemessen wird. Hier ist jedoch hinzuzufügen, dass sich die Beschichtung nicht vom Stromabnehmer (ohne Anlegen einer mechanischen Belastung) ablöste. Das bedeutet, dass die Auflösung der eingesetzten Druckmessdose zu gering ist, um die offensichtlich vorhandene Haftung der Beschichtung auf den Stromabnehmer zu messen.

Abbildung 16 zeigt die Kapazität von 8 identisch assemblierten Zellen mit $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit einem Binderanteil von 3 %.

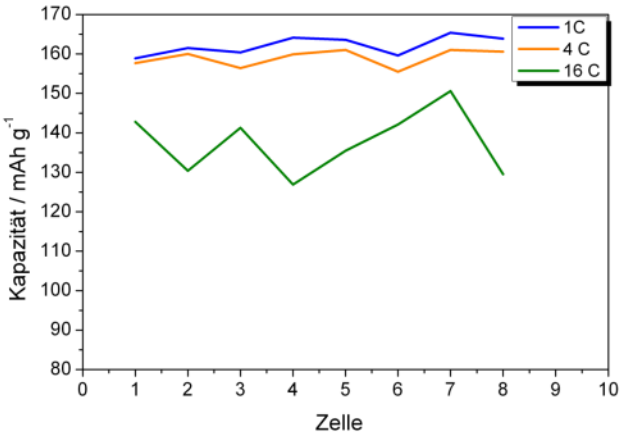

Abbildung 16: Darstellung der Kapazität bei 1 C, 4 C sowie 16 C von 8 Zellen mit $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit einem Binderanteil von 3 %

Bei moderaten C-Raten werden reproduzierbare Ergebnisse erzielt, wobei die Kapazität bei 1 C um ca. 5,5 % und bei 4 C um ca. 6,5 % geringer ist als bei der Verwendung von 5 % Binder (siehe Abbildung 13). Wird nun der angelegte Strom auf 16 C erhöht, dann sinkt allerdings die

Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der identisch aufgebauten Zellen, die Kapazität streut zwischen 125 und 150 mAh·g^{-1}. Die Vermutung liegt nahe, dass lokal eine inhomogene Verteilung der Partikel, insbesondere eine inhomogene Verteilung von $Li_4Ti_5O_{12}$- und Rußpartikel vorliegt. Es gibt Zellen, z. B. die Zellen 1, 3, 6 und 7, mit einer hohen Kapazität, daraus kann abgeleitet werden, dass diese Zellen ausgeschnittene Elektroden mit einem hohen Rußanteil haben. Die Zellen 2, 4, 5 und 8 scheinen indes einen geringen Rußanteil aufzuweisen. Allerdings ist es schwierig mit den in diesem Projekt verfügbaren analytischen Methoden diese These nachzuweisen.

Um nun eine homogenere Partikelverteilung bei reduziertem Binderanteil zu realisieren, wurden Dispergieradditive vom PA-Mitglied „BYK-Chemie GmbH“ zur Verfügung gestellt. Zunächst wurden Modellbinderlösungen mit einer Polymerkonzentration von 2,3 % (bezogen auf die Masse) hergestellt und die dynamische Viskosität gemessen. Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung dieser Lösungen. Generell wurde, mit Ausnahme der letzten Komposition, PAA durch ein Additiv ersetzt. Bei der letzten Modellbinderlösung wurden gemäß der Empfehlung des Herstellers ca. 20 % der Na-CMC (WALOCEL™ CRT 2000 PA) durch das Schichtsilikat Laponite® RD substituiert.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Modellbinderlösungen

Binder		Additiv 1			Additiv 2		
Art	**Anteil**	**Name**	**Beschreibung**	**Anteil**	**Name**	**Beschreibung**	**Anteil**
Na-CMC	70 %	PAA	m_w= 240.000 g·mol^{-1}	30 %	-	-	-
		LP-C-23057	Polyacrylat	30 %	-	-	-
		LP-C-22094	Polyacrylat	30 %	-	-	-
		LP-C-22116	Kammartiges Polymer	30 %	-	-	-
		LP-N-22669	Kammartiges Polymer	30 %	-	-	-
	57 %	PAA	m_w= 240.000 g·mol^{-1}	29 %	Laponite® RD	Schichtsilikat	14 %

Abbildung 17 zeigt die dynamische Viskosität der unterschiedlichen Binderlösungen in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit.

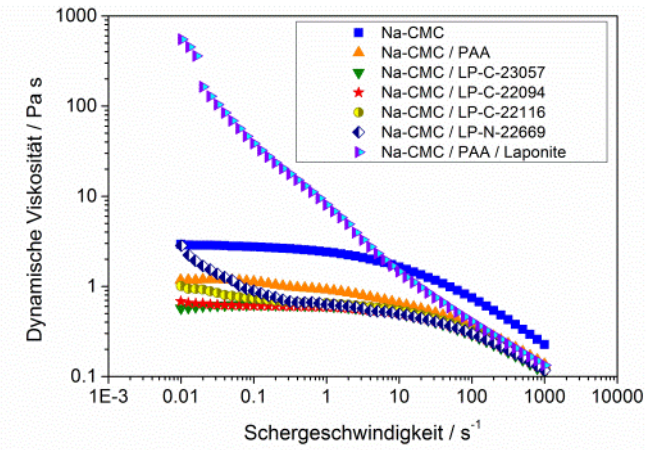

Abbildung 17: Darstellung der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit von unterschiedlichen Modellbinderlösungen; vor der Messung haben die jeweiligen Lösungen 24 Stunden geruht

Durch die Substitution von Na-CMC durch entsprechende Additive wird generell die Viskosität gesenkt, dieser Trend deckt sich mit den Ergebnissen aus Abbildung 10. Besonders auffällig ist jedoch die signifikante Erhöhung der Viskosität bei geringen Schergeschwindigkeiten durch die Verwendung des Schichtsilikats Laponite® RD. Im Ruhezustand bildet sich ein stabiles Netzwerk aus, wodurch bei entsprechenden Dispersionen die Partikel stabil in der Schwebe gehalten werden können. Bei einer hohen Scherbelastung, die beispielsweise beim Mischen auftritt, sinkt die Viskosität. Somit kann eine homogene Anordnung von Partikeln in Elektrodendispersionen realisiert werden.

Abbildung 18 A zeigt die Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit einem Binderanteil von 3 %, die mit Dispergieradditiven hergestellt wurden. Die Proben, die ein kammartiges Polymer als Additiv enthalten, weisen keine ausgeprägte Hochstromfähigkeit auf. Ab einer Kapazität von 8 C fällt die Kapazität signifikant ab, bei 16 C ist die Kapazität geringer als 100 $mAh \cdot g^{-1}$. Somit sind diese Elektroden nicht für Anwendungen geeignet, die eine hohe Strombelastung erfordern. Die Elektroden mit einem Acrylat-Additiv weisen eine gute Hochstromfähigkeit auf.

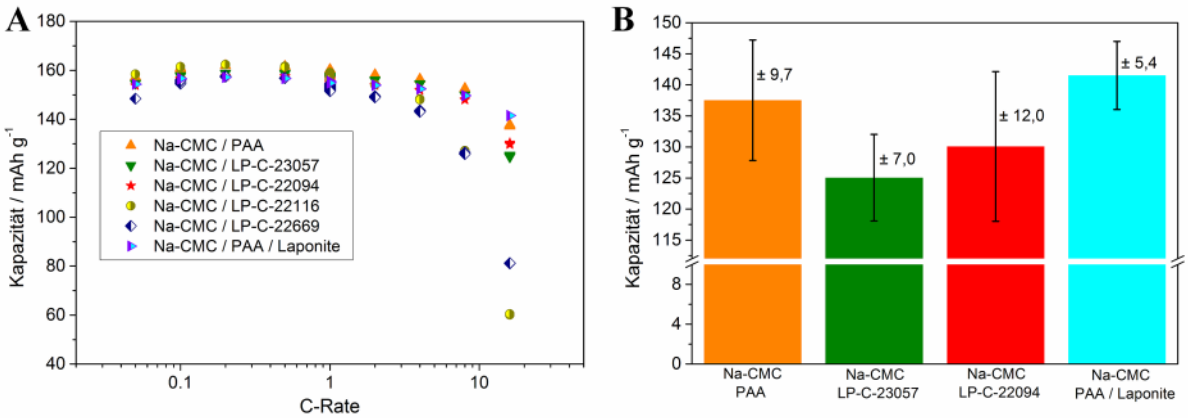

Abbildung 18: A: Darstellung der Hochstromfähigkeit von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden, die mit Dispergieradditiven hergestellt wurden, B: Darstellung der Standardabweichung (bezogen auf mindestens 3 identisch aufgebauten Zellen) bei 16 C von ausgesuchten $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden, die mit Dispergieradditiven hergestellt wurden

In Abbildung 18 B ist die Standardabweichung von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit einem Acryl-Additiv bei einer 16 C Rate gezeigt. Eine signifikante Verbesserung der Reproduzierbarkeit wird erreicht, wenn ein ternäres Bindergemisch, bestehend aus PAA, Na-CMC sowie Laponite® RD eingesetzt wird. Daraus kann abgeleitet werden, dass durch die Zugabe des Schichtsilikats Laponite® RD eine homogenere Partikelverteilung, respektive eine Stabilisierung der Dispersion, erreicht wird. Allerdings musst festgehalten werden, dass im Vergleich zu der Verwendung von 5 % Binder (PAA-Na-CMC-Mischung) eine um ca. 3 $mAh \cdot g^{-1}$ höhere Abweichung bei 16 C beobachtet wird. Die Substitution der PAA durch andere, Acrylat-Additive führt indes zu keiner Reduzierung der Standardabweichung.

Neben der Untersuchung der Hochstromfähigkeit wurden in CR 2032 Knopfzellen Langzeitversuche von 2000 Zyklen durchgeführt, zusammengefasst in Tabelle 5.

Tabelle 5: Darstellung des Kapazitätserhalts von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anode, die mit Dispergieradditven hergestellt wurden, Zelltyp: CR 2032 Knopfzelle, 8 C Laden, 2 C Entladen

Bindersystem	Anfangskapazität	Kapazitätserhalt
Na-CMC / PAA	153,0 $mAh \cdot g^{-1}$	96,5 %
Na-CMC / LP-C-23057	157,4 $mAh \cdot g^{-1}$	95,5 %
Na-CMC / LP-C-22094	151,2 $mAh \cdot g^{-1}$	94,7 %
Na-CMC / LP-C-22116	147,4 $mAh \cdot g^{-1}$	94,0 %
Na-CMC / LP-N-22669	151,7 $mAh \cdot g^{-1}$	93,6 %
Na-CMC / PAA / Laponite® RD	153,4 $mAh \cdot g^{-1}$	**96,7 %**

Generell wird bei allen Kompositionen mit einem Binderanteil von 3 % ein Kapazitätserhalt von mehr als 90 % erreicht. Der höchste Kapazitätserhalt wird mit der ternären Bindermischung erzielt, ein weiteres Indiz für eine sehr homogene Partikelverteilung.

3.1.1.3 Na-CMC/Kautschuk-Mischung

Eine weitere Möglichkeit zur Erzielung einer geringen Standardabweichung bei einem Binderanteil von 3 % besteht in der Verwendung einer Bindermischung, bestehend aus Na-CMC (WALOCEL™CRT 2000 PA) und eines Kautschuks (Styrol-Butadien-Copolymer, SBR).

Abbildung 19 zeigt REM-Aufnahmen von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit einem Na-CMC/SBR-Bindergemisch.

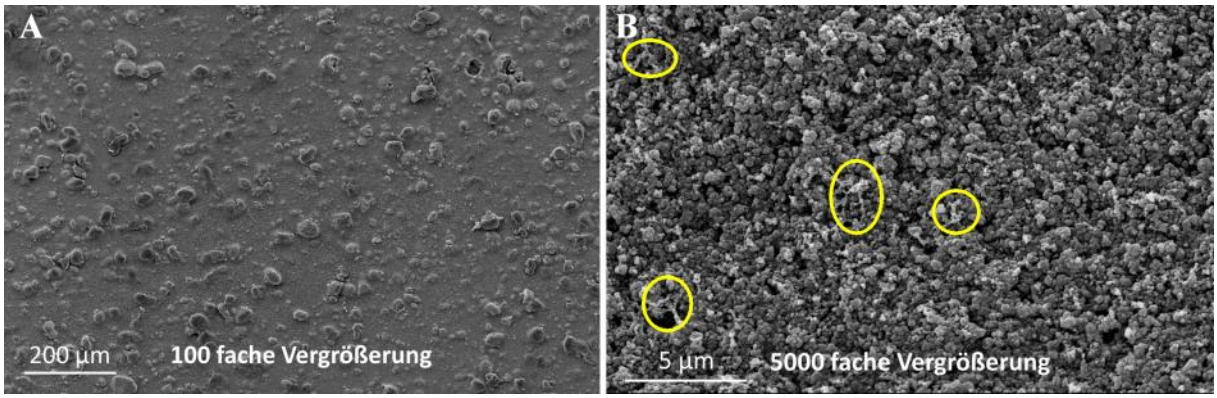

Abbildung 19: REM-Aufnahmen (Oberfläche, A: 100fache und B: 5000fache Vergrößerung) von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden der formalen Zusammensetzung 92 % $Li_4Ti_5O_{12}$, 5 % Ruß, 2 % SBR, 1 % Na-CMC (jeweils auf die Masse bezogen)

Es wird eine ähnliche Oberflächenstruktur wie bei den PAA/Na-CMC Bindermischungen (siehe Abbildung 11) beobachtet. Die Oberfläche ist durch zahlreiche kleine, Agglomerate charakterisiert (siehe Abbildung 19 A). Die Mikrostruktur (siehe Abbildung 19 B) ist sehr kompakt und weißt optisch wenig Poren auf. Aufgrund der ähnlichen Partikelform von $Li_4Ti_5O_{12}$ und Ruß ist es schwierig auf die Verteilung der unterschiedlichen Partikel rückzuschließen. Die gelben Markierungen kennzeichnen allerdings eindeutige Zuordnungen von Rußpartikeln.

Abbildung 20 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der Na-CMC-SBR-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anode im Vergleich zu der besten Komposition mit einem Binderanteil von 3 % (siehe Kapitel 3.1.1.2.).

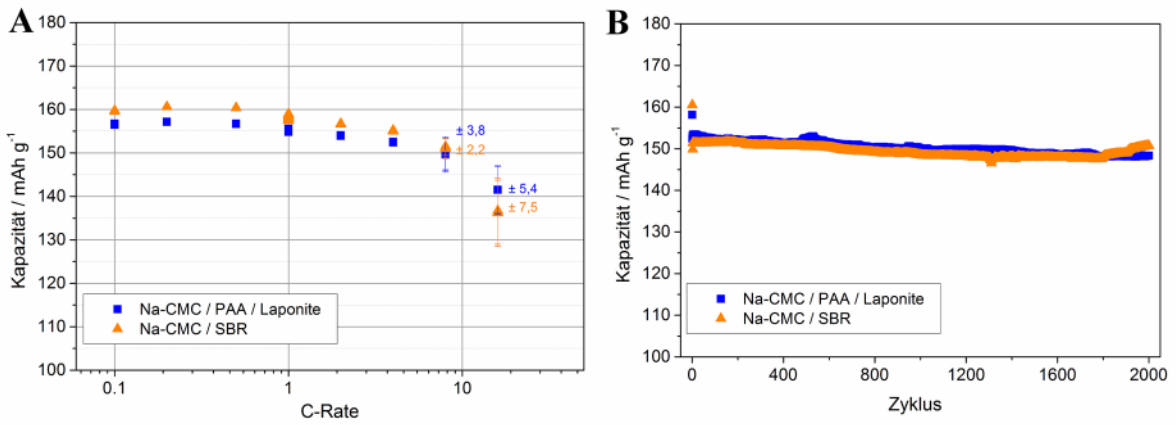

Abbildung 20: A: Darstellung der Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit einem Binderanteil von 3 % (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau), B: Darstellung der Kapazität in Abhängigkeit der Zyklen von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit einem Binderanteil von 3 % (CR 2032 Knopfzelle, 2-Elektrodenaufbau, 8 C Laden und 2 C Entladen)

Die Na-CMC-SBR-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anode zeigt eine gute Hochstromfähigkeit auf, allerdings streuen die Ergebnisse bei einer 16 C-Rate etwas stärker als bei der Anode, die mit dem Additiv Laponite® RD hergestellt wurde (siehe Abbildung 20 A). Andererseits ist die Abweichung der Zellen untereinander bei einer 8 C-Rate etwas geringer als bei der Laponite® RD enthaltenen Probe. Aus Abbildung 20 B wird entnommen, dass die Zyklenfestigkeit der beiden Proben sehr ähnlich ist. Der Anstieg der Kapazität von der Na-CMC-SBR-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anode ab Zyklus 1800 kann mit einer Erhöhung der Temperatur im Labor (temporärer Lüftungsausfall) erklärt werden.

Insgesamt erreichen die Elektroden mit einem Binderanteil von 3 % eine geringere Kapazität als die Proben mit 5 % Binder Außerdem ist die Streuung der Ergebnisse bei einer 16 C-Rate höher als bei den Anoden mit 5 % Binder. Das bedeutet, dass der Binder nicht nur maßgeblich für die Haftung, sondern auch für die Stabilität der Elektrodendispersion verantwortlich ist. Durch Reduzierung des Binderanteils resultiert vermutlich eine weniger homogene bzw. stabile Dispersion, erkennbar an der Streuung der Kapazität bei einem angelegten Strom von 16 C.

Am Beispiel der Na-CMC/SBR-Elektrode wurde außerdem eine post-mortem Analyse nach der Zyklisierung durchgeführt. Abbildung 21 zeigt REM-Aufnahmen von Na-CMC-SBR-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden vor und nach der Zyklisierung.

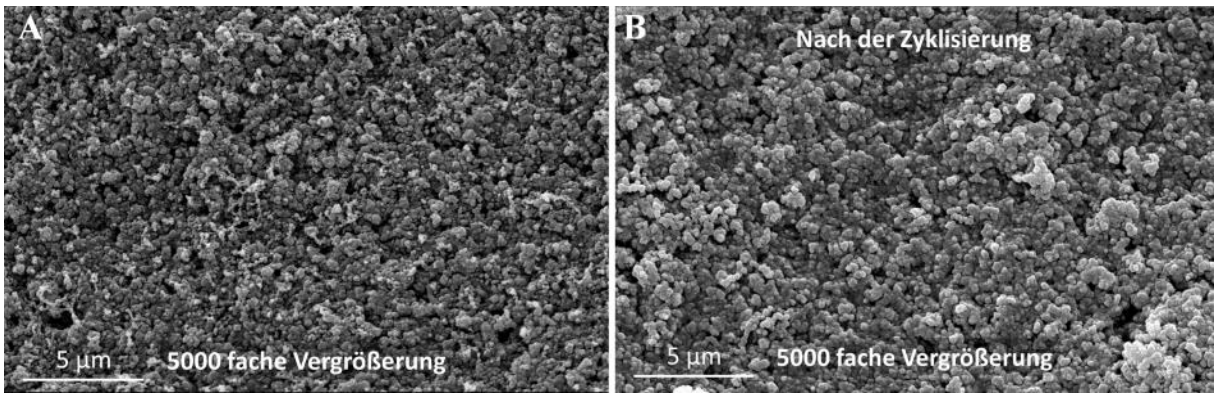

Abbildung 21: REM-Aufnahmen (Oberfläche, 5000fache Vergrößerung) von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden der Zusammensetzung 92 % $Li_4Ti_5O_{12}$, 5 % Ruß, 2 % SBR, 1 % Na-CMC, A: vor der Zyklisierung, B: nach der Zyklisierung

Nach der Zyklisierung (siehe Abbildung 21 B) sind die Ruß- von den $Li_4Ti_5O_{12}$-Paritkeln nicht mehr zu unterscheiden. Die Struktur wirkt kompakter und vereinzelte Partikel sind zusammengewachsen. Außerdem sind Inseln / Schollen entstanden, die partiell von kleinen Rissen getrennt sind. Das Zusammenwachsen der Partikel kann durch die reduktive Elektrolytzersetzung ab einem Potential von 1,3 V vs. Li/Li^+ erklärt werden[77], resultierend in der Ausbildung eines SEI-artigen Films auf der Oberfläche der $Li_4Ti_5O_{12}$- bzw. Ruß-Partikel. Trotz Änderung der Morphologie der Elektrode werden eine hervorragende Zyklenstabilität und eine gute Hochstromfähigkeit erreicht, d. h. die Strukturänderung hat keinen schädlichen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der $Li_4Ti_5O_{12}$-Anode.

3.1.1.4 Na-Alginat als Binder

Es wurde eine Paste mit der Zusammensetzung 90 % $Li_4Ti_5O_{12}$, 5 % Na-Alginat (Qualität: niederviskos) und 5 % Ruß (% jeweils auf die Masse bezogen) hergestellt. Der pH-Wert der Binderlösung wurde mittels HCOOH auf einen Wert von 4,5 angepasst. Der Lösungsmittelanteil musste auf 75 % eingestellt werden, damit eine verarbeitbare Paste realisiert werden konnte. Im Vergleich dazu beträgt der Lösungsmittelanteil bei vergleichbaren Pasten mit i) PAA bzw. ii) Na-CMC (WALOCEL™ CRT2000 PA) i) 55 bzw. ii) 62 %.

Abbildung 22 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden unter Verwendung unterschiedlicher Binder. Der Binderanteil beträgt jeweils 5 %.

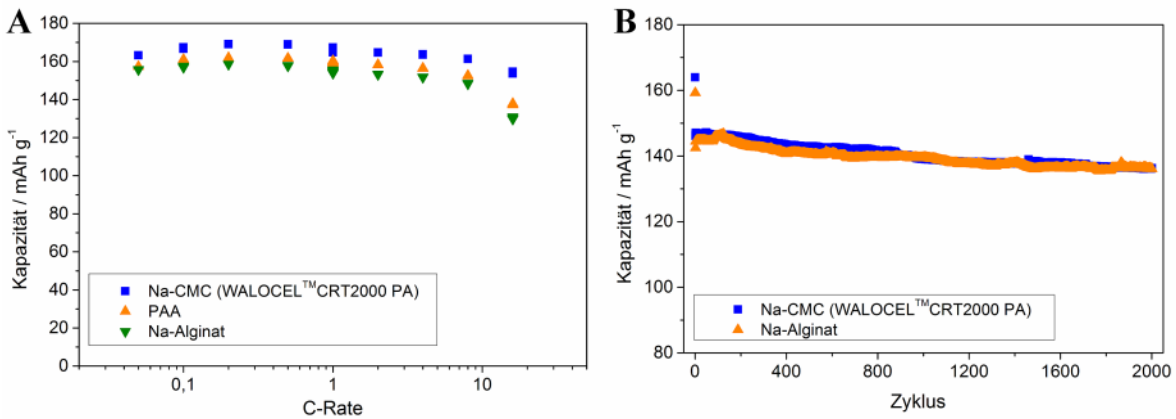

Abbildung 22: A: Darstellung der Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden unter Verwendung unterschiedlicher Binder, B: Darstellung der Kapazität in Abhängigkeit der Zyklen von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit unterschiedlichen Bindern (CR 2032 Knopfzelle, 2-Elektrodenaufbau, 8 C Laden und 2 C Entladen)

Generell zeigen alle Anoden eine gute Hochstromfähigkeit auf, wobei bei einer 16 C-Rate die Kapazität der Alginat-Anode geringfügig geringer ist als die der PAA-Elektrode (siehe Abbildung 22 A). Außerdem ist der Kapazitätserhalt der Alginat-Anode mit dem Kapazitätserhalt der Na-CMC-Elektrode vergleichbar.

Da weder die Hochstromfähigkeit noch die Langzeitstabilität der Alginat-Anode signifikant besser sind als die der PAA- oder der Na-CMC-Anode und zudem ein wesentlich höherer Lösungsmittelanteil notwendig ist, um entsprechende Elektrodenpasten herzustellen, wurde keine weiteren Untersuchungen mit diesem Binder durchgeführt. Ein höherer Lösungsmittelanteil verursacht bei der großtechnischen Herstellung entsprechender Elektroden(pasten) höhere Material- sowie Prozesskosten (vor allem beim Trocknen der Elektroden).

3.1.2 Ergebnisse unter Verwendung von $Li_4Ti_5O_{12}$ vom Hersteller 2

3.1.2.1 Benchmark mit dem $Li_4Ti_5O_{12}$ vom Hersteller 2

Für die folgenden Arbeitsschritte wurde das $Li_4Ti_5O_{12}$ mit der Bezeichnung HOMBITEC® LTO5 vom Hersteller Venator genutzt. Auf Basis der Resultate vom Kapitel 3.1.1 wurde sich für eine Zusammensetzung von 90 % $Li_4Ti_5O_{12}$, 5 % Ruß, 3,5 % PAA und 1,5 % Na-CMC (WALOCEL™CRT 2000 PA) entschieden. Es zeigte sich, dass durch den Wechsel des $Li_4Ti_5O_{12}$ der Lösungsmittelanteil um 6 % reduziert werde musste, um eine stabile und homogene Paste zu realisieren. Außerdem wurde der Einfluss der Herstellungsmethode für die Elektrodenpaste untersucht. Die Standardmischmethode, bestehend aus einer Kombination aus Ultraschalldispersion und Turbomischen, wurde mit einer Mischsequenz, bestehend aus einer Kombination aus Ultraschalldispersion und Magnetrühren, verglichen. Für die zweite Methode wurde sich entschieden, weil diese mit der gewählten Mischmethode von der FS2 (siehe Kapitel 4.2) vergleichbarer und somit anwendungsbezogener ist.

Außerdem muss erwähnt werden, dass für den Hochstromtest Knopf- statt T-Zellen verwendet wurden. Da diese Zelltypen im Aufbau (z. B. Wahl des Separators, oder der Anpressdruck) grundlegend verschieden sind, können die Resultate von Kapitel 3.1.1 nicht direkt mit den Ergebnissen von diesem Kapitel verglichen werden. Für Knopfzellen wurde sich entschieden, weil dieser Zelltyp sich näher an realen, kommerziell verfügbaren Zellen anlehnt als die Labor-T-Zellen, die für grundlagenorientierte Untersuchungen konzipiert sind.

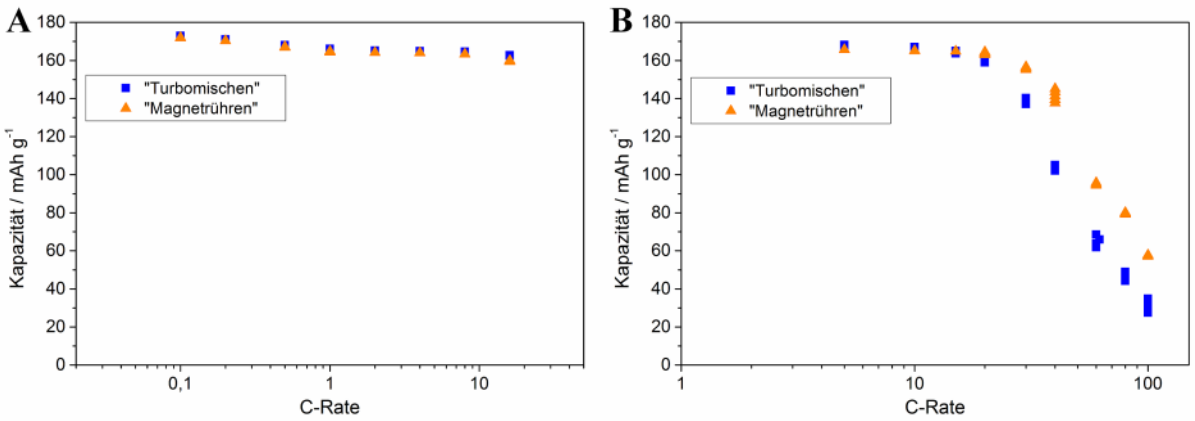

Abbildung 23: Darstellung der Kapazität gegen die C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden in Abhängigkeit des Herstellprozesses für die Elektrodenpaste, A: bis 16 C (Entladeschlussspannung: 2 V), B: bis 100 C (2 C Laden, Entladeschlussspannung: 3 V)

Abbildung 23 A zeigt die Darstellung der Kapazität gegen die C-Rate bis 16 C in Abhängigkeit der Herstellungsmethode für die Paste. Bis zu 16 C ist kein Unterschied erkennbar. Erweitert man indes den angelegten Strom bis zu 100 C (siehe **Abbildung 23** B), dann wird ein signifikannter Unterschied der Kapazität in Abhängigkeit der Rührmethode festgestellt. Wird die Standardrührmethode, bestehend aus einer Dispergierung mit einem Turbomischer für eine Zeit von einer Stunde durch das Rühren mit einem Magnetrührer für eine Dauer von 24 Stunden ersetzt, dann wird eine höhere Hochstromfähigkeit beobachtet. Hierbei wird eine bessere elektrische Anbindung der Partikel angenommen. Aufgrund dieser Resultate wurden die weiteren $Li_4Ti_5O_{12}$-Pasten mittels Magnetrührer hergestellt.

Im Folgenden wurde der Einfluss des Binders auf $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden untersucht. Neben der PAA-CMC-Bindermischung diente PAA als Binder.

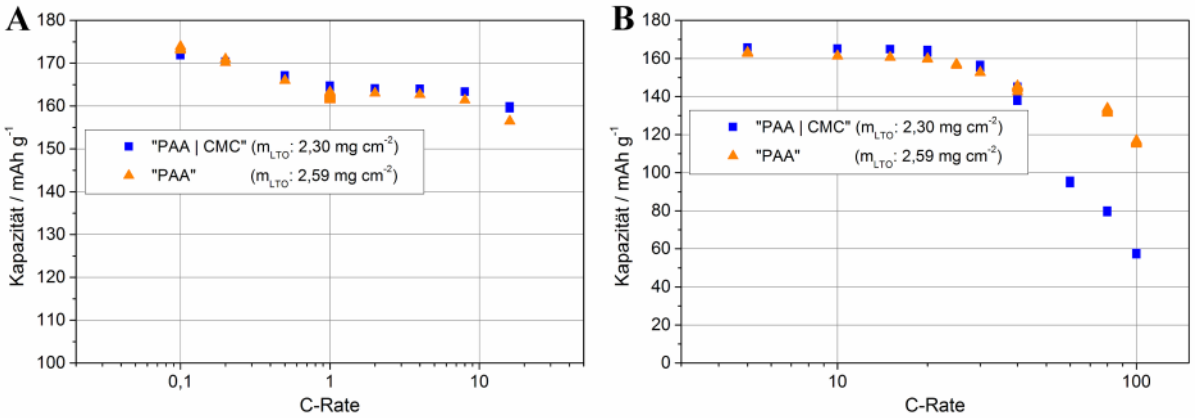

Abbildung 24: Darstellung der Kapazität gegen die C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden unter Variation des Binders, A: bis 16 C (Entladeschlussspannung: 2 V), B: bis 100 C (2 C Laden, Entladeschlussspannung: 3 V)

Abbildung 24 A zeigt die Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate bis 16 C in Abhängigkeit des Binders. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Kapitel 3.1.1.2 (ab Seite 18) wird keine signifikante Verbesserung der Hochstromfähigkeit durch die partielle Substitution der PAA durch Na-CMC beobachtet, sondern die Hochstromfähigkeit ist bei beiden Proben vergleichbar. Daraus kann abgeleitet werden, dass nicht nur der Binder, sondern auch die Beschaffenheit (z. B. Morphologie, Partikelgröße, Oberflächenbeschaffenheit) des $Li_4Ti_5O_{12}$ einen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten (und / oder die Struktur) hat. Wird nun die Entladerate auf bis zu 100 C (siehe Abbildung 24 B) erhöht, dann wird ab einer C-Rate von 80 C sogar ein signifikanter Abfall der Kapazität von der Na-CMC-PAA-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anode beobachtet. Die PAA-Elektrode weist selbst bei 100 C noch 66,9 % der Kapazität bei 0,1 C auf. In Verbindung mit dem hier genutzten $Li_4Ti_5O_{12}$ ist somit PAA geeigneter als die PAA-Na-CMC-Bindermischung. Aufgrund dieser Resultate wurde sich entschieden, für Technikums-Elektroden PAA als Binder zu nutzen.

3.1.2.2 Elektrochemische Charakterisierung von Technikumselektroden

Abbildung 25 zeigt den Vergleich der Hochstromfähigkeit unterschiedlicher Technikumselektroden mit der Laborelektrode. Die jeweiligen Technikumselektroden unterscheiden sich in der Aufbereitung der entsprechenden Pasten (siehe Kapitel 4.3und Tabelle 22).

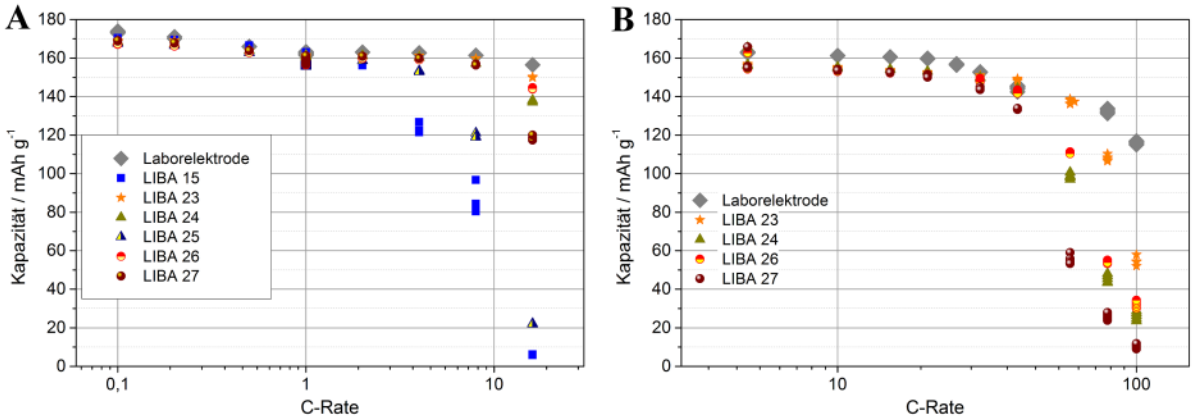

Abbildung 25: Darstellung der Kapazität gegen die C-Rate von unterschiedlichen $Li_4Ti_5O_{12}$-Technikumsanoden, A: bis 16 C (Entladeschlussspannung: 2 V), B: bis 100 C (2 C Laden, Entladeschlussspannung: 3 V)

Zunächst wurde die Hochstromfähigkeit bis 16 C untersucht, gezeigt in Abbildung 25 A. Von den sechs elektrochemisch analysierten Technikumselektroden zeigen vier Proben eine gute Hochstromfähigkeit auf und bei den Proben LIBA 15 sowie LIBA 25 sinkt bereits ab einer 8 C Rate die Kapazität deutlich ab. Die aussichtsreichen Technikumselektroden wurden nun bis zu einer 100 C Rate untersucht (siehe Abbildung 25 B). Bis zu einer 30 C Rate sind keine deutlichen Unterschiede zu erkennen, wird jedoch der angelegte Strom auf 80 oder 100 C erhöht, dann wird ein merklicher Kapazitätsabfall der Technikumselektroden beobachtet. Die Probe LIBA 23 ist hierbei die Probe mit der besten Hochstromfähigkeit.

Infolge der limitierten Hochstromfähigkeit der Technikumelektroden im Vergleich zu den Laborelektroden wurden Proben der Charge LIBA 23 mittels Heißpresse bei einem Druck von 4,5 kbar und einer Temperatur von 80 °C verdichtet und physikalisch sowie elektrochemisch untersucht. Abbildung 26 zeigt den Einfluss der Verdichtung auf die Hochstromfähigkeit der Technikums-Anode LIBA 23 im Vergleich zu der Laborelektrode. Durch das Verdichten von LIBA 23 wird tatsächlich die Hochstromfähigkeit der Laborelektrode erreicht, wobei bei 100 C die Kapazität der verdichteten Technikumselektrode sogar etwas höher als die der Laborelektrode ist.

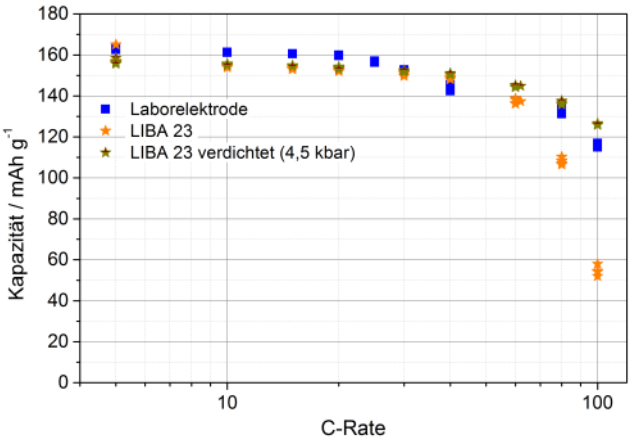

Abbildung 26: Einfluss der Verdichtung auf die Hochstromfähigkeit einer Technikums-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anode

Um dieses Phänomen zu verstehen, wurden REM-Aufnahmen angefertigt, dargestellt in Abbildung 27. Die unverdichtete Laborelektrode ist poröser als die unverdichtete Laborelektrode. Außerdem zeigt die unverdichtete Laborelektrode Risse auf, dargestellt durch die gelben Markierungen. Durch das Verdichten von LIBA 23 wird die Struktur kompaktiert und die Porösität reduziert. Somit wird eine ähnliche Struktur wie bei der unverdichteten Laborelektrode eingestellt. Ferner werden bei der verdichteten Technikumselektrode keine Risse mehr beobachtet.

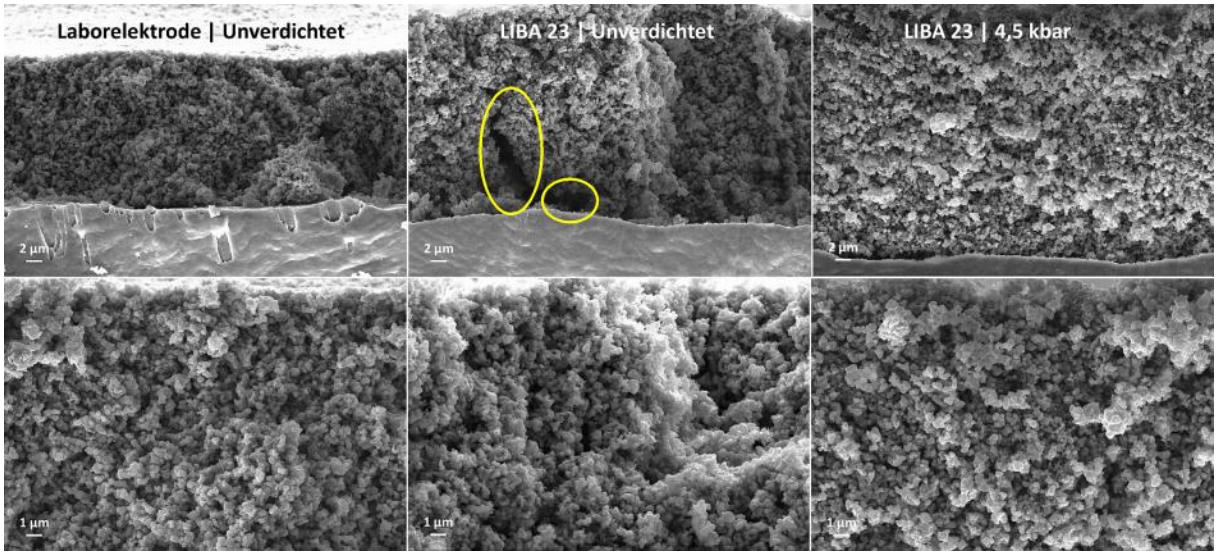

Abbildung 27: REM-Querschnitts-Aufnahmen von unterschiedlichen $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit PAA als Binder, die Proben in der ersten Reihe zeigen eine 5000fache Vergrößerung, die untere Reihe zeigt eine 10000 fache Vergrößerung

Das bedeutet, dass die geringere Kapazität bei 80 und 100 C der unverdichteten Technikumselektrode durch die höhere Porosität / schlechtere elektrische Partikelanbindung erklärt werden kann[73]. Durch das Verdichten wird der elektrische Kontakt der Partikel verbessert[73], somit der elektrische Widerstand reduziert, resultierend in einer ausgezeichneten Hochstromfähigkeit.

3.1.2.3 Bindermischungen

Neben der Verwendung einer PAA-Na-CMC Bindermischung wurden zwei weitere Bindermixturen verwendet, entsprechende Elektroden hergestellt sowie elektrochemisch charakterisiert.

Tabelle 6: Zusammensetzung von $Li_4Ti_5O_{12}$-Elektroden (Hersteller 2), die mit Bindermischungen hergestellt wurden, als Hauptkomponente diente PAA, die quervernetzte PAA wurde vom PA-Mitglied BASF zur Verfügung gestellt

Nr.	$Li_4Ti_5O_{12}$	Ruß	PAA	Na-Alginat	Quervernetzte PAA
1	91 %	5 %	3 %	1 %	-
2	90 %	5 %	4 %	-	1 %

Tabelle 6 zeigt die Zusammensetzung der $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit Bindermischungen. Für die Elektrode mit Na-Alginat als Binderkomponente wurde der Gesamtbinderanteil von 5 % auf 4 % reduziert, weil das Hinzufügen des Alginats zu einer deutlichen Erhöhung des Lösungsmittelbedarfs führt. Dennoch musste im Vergleich zu der reinen PAA-Elektrode die doppelte Menge an Lösungsmittel eingesetzt werden, um eine verarbeitbare Paste zu realisieren.

Abbildung 28 A zeigt die Hochstromfähigkeit von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden mit den in Tabelle 6 genannten Zusammensetzungen. Gegenüber der PAA-Elektrode zeigen die Proben mit den Bindermischungen eine geringere Hochstromfähigkeit auf. Besonders auffällig ist hierbei der Abfall der Kapazität von der PAA-Na-Alginat-Anode bereits ab einer 2 C-Rate. Bei 16 C erreicht die PAA-Na-Alginat-Elektrode weniger als die Hälfte der Kapazität als die PAA- oder die PAA-quervernetzte PAA-Probe auf. Um die Ursache für dieses Verhalten zu ermitteln, wurden REM-Aufnahmen der PAA-Na-Alginat-Probe angefertigt, dargestellt in Abbildung 28 B.

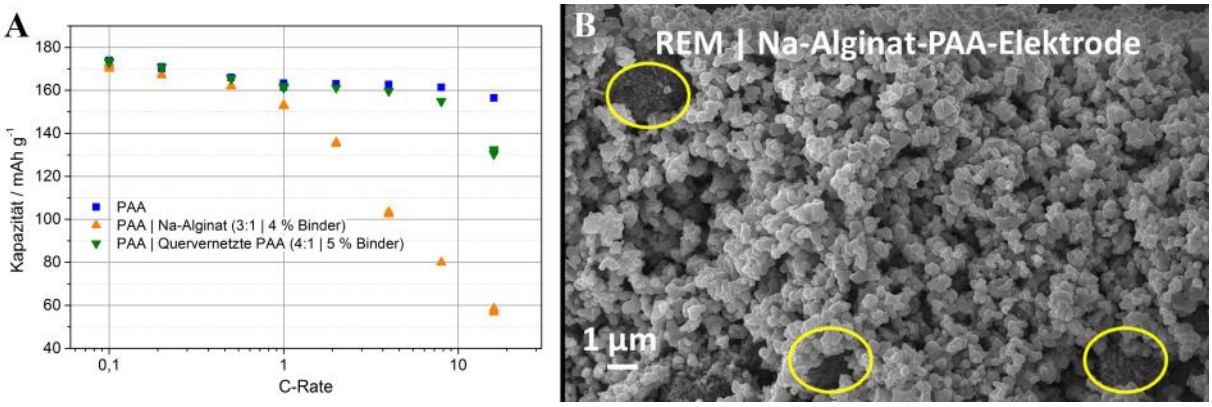

Abbildung 28: A: Darstellung der Kapazität gegen die C-Rate von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden (Hersteller 2) mit Bindermischungen, B: REM-Aufnahmen einer PAA-Na-Alginat-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anode

Bei der PAA-Na-Alginat-$Li_4Ti_5O_{12}$-Anode bilden sich Ruß-Agglomerate aus, hervorgehoben durch die gelben Markierungen. Einerseits erschweren diese Agglomerate den Ladungstransfer und andererseits ist von einer inhomogenen Rußverteilung innerhalb der Elektrode auszugehen. Das führt zu einer schlechten elektrischen Anbindung der Partikel, resultierend in der beobachteten, geringen Hochstromfähigkeit dieser Probe.

3.2 $LiFePO_4$-Elektroden

3.2.1 Benchmark

Der erste Schritt der Untersuchung des Bindereinflusses auf $LiFePO_4$-Elektroden lag im Vergleich des elektrochemischen Verhaltens der Labor- mit einer Technikumselektrode. Ein am ZBT entwickeltes Rezept mit der Zusammensetzung 88 % $LiFePO_4$, 4 % Ruß, 3 % Leitfähigkeitsgraphit und 5 % PAA wurde am IKTS in den Technikumsmaßstab überführt.

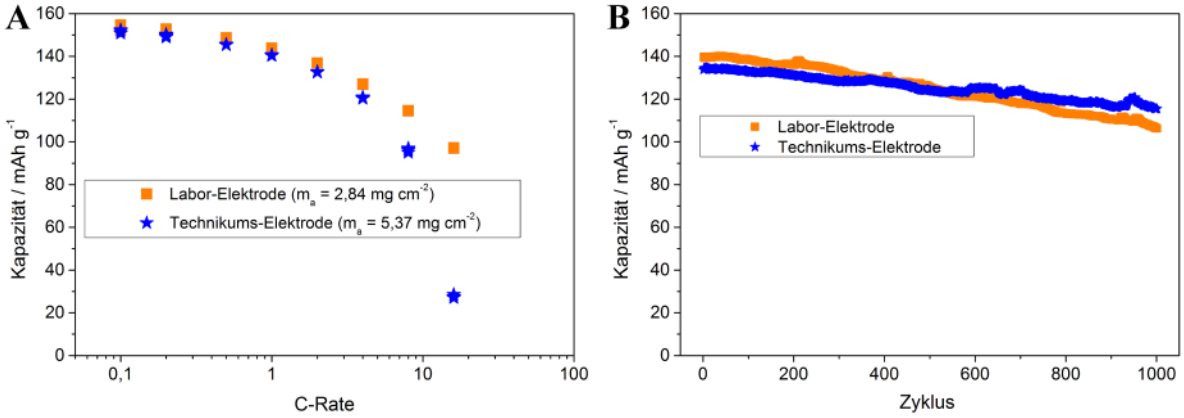

Abbildung 29: A: Darstellung der Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate von $LiFePO_4$-Kathoden, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau), B: Darstellung der Langzeitstabilität von $LiFePO_4$-Kathoden, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau, 0,8 C Laden und 2 C Entladen)

Abbildung 29 A zeigt den Vergleich der Hochstromfähigkeit von der Labor- mit der Technikumselektrode. Bis zu einem angelegten Strom von 4 C sind beide Proben vergleichbar. Ab 8 C sinkt allerdings die Kapazität der Technikumselektrode gegenüber der Laborelektrode merklich ab. Hierbei ist zu beachten, dass die Technikumselektrode ca. das doppelte Flächengewicht aufweist. In der Regel sinkt mit steigender Beladung die Hochstromfähigkeit. Somit ist aufgrund der hier vorliegenden Daten keine eindeutige Bewertung der Hochstromfähigkeit von der Technikumselektrode möglich. Abbildung 29 B stellt die Langzeitstabilität der Labor- sowie der Techni-

kumselektrode dar. Beide Proben zeigen eine gute Zyklenfestigkeit auf, wobei kein deutlicher Unterschied zwischen der Labor- und der Technikumselektrode zu beobachten ist.

Im Folgenden wurde untersucht, ob durch die partielle Substitution von Ruß durch Kohlenstoffnanoröhren (CNT) die Struktur und / oder das elektrochemische Verhalten von $LiFePO_4$-Elektroden verändert wird.

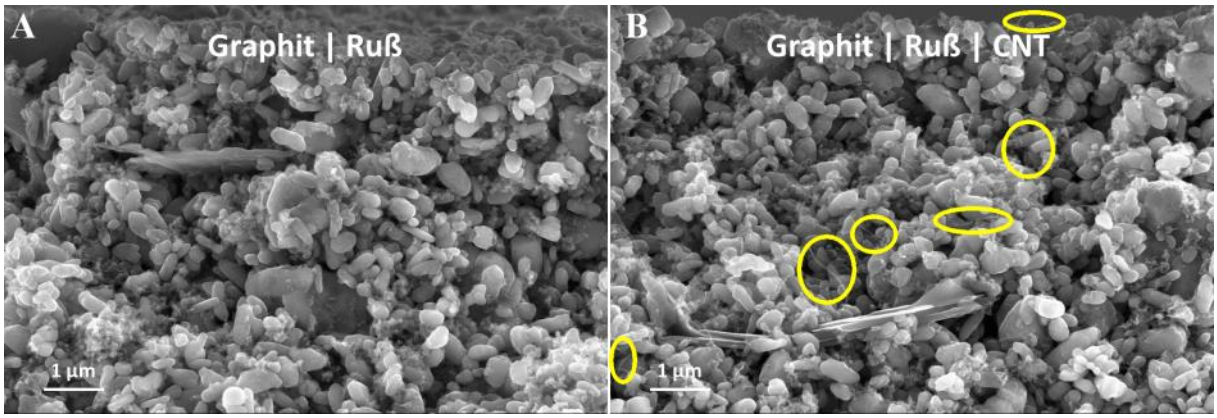

Abbildung 30: REM-Querschnittsaufnahmen von $LiFePO_4$-PAA-Elektroden, A: Zusammensetzung: 88 % $LiFePO_4$, 4 % Ruß, 3 % Graphit, 5 % PAA, B: Zusammensetzung: 88 % $LiFePO_4$, 3,5 % Ruß, 3 % Graphit, 0,5 % CNT, 5 % PAA

Zunächst wurden REM-Aufnahmen in Abhängigkeit der Elektrodenzusammensetzung aufgenommen, dargestellt in Abbildung 30 A. Beide Elektroden zeigen eine kompakte, homogene Struktur auf, wobei die jeweiligen Partikel homogen verteilt sind. In Abbildung 30 B sind die CNT durch gelbe Markierungen gelb hervorgehoben. Mittels der CNT werden die Partikel besser elektrisch miteinander vernetzt.

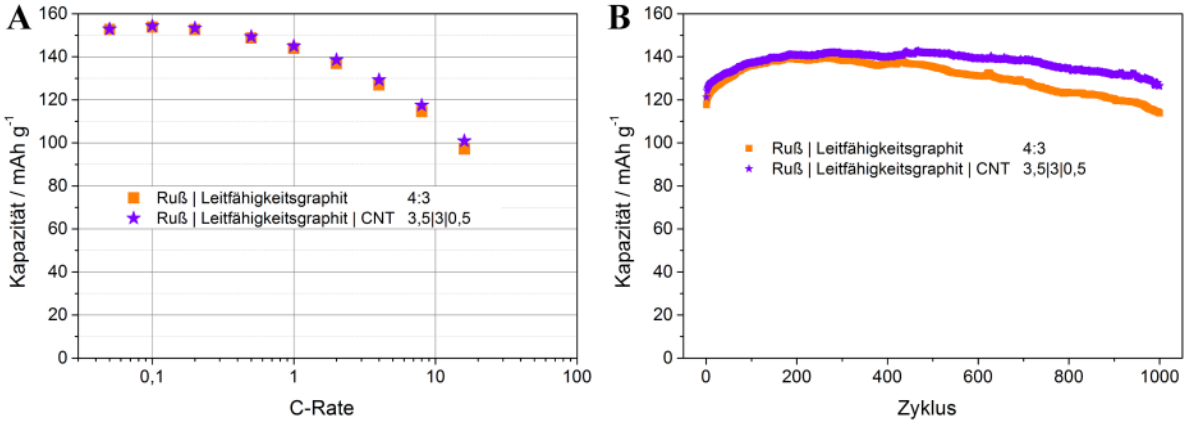

Abbildung 31: A: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate in Abhängigkeit der Leitfähigkeitsadditive von $LiFePO_4$-Kathoden, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau), B: Darstellung der Langzeitstabilität von $LiFePO_4$-Kathoden in Abhängigkeit der Leitfähigkeitsadditive, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau, 0,8 C Laden und 2 C Entladen)

Abbildung 31 A zeigt die Hochstromfähigkeit von $LiFePO_4$-Elektroden in Abhängigkeit des Leitfähigkeitsadditivs. Trotz zusätzlicher Querleitfähigkeitspfade durch das Einbringen von CNT (siehe Abbildung 30) wird die Hochstromfähigkeit nicht verbessert. Bei 16 C wird bei beiden Proben eine hohe Kapazität von ca. 100 $mAh \cdot g^{-1}$ beobachtet. In Abbildung 31 B ist die Langzeitstabilität von PAA-LiFePO4-Kathoden in Abhängigkeit der Leitfähigkeitsadditivzusammensetzung gezeigt. Durch die Substitution von 0,5 % Ruß durch CNT wird die Langzeitstabilität signi-

fikant verbessert. Für die folgenden Untersuchungen wurde deshalb ein ternäres Leitfähigkeitsgemisch verwendet.

3.2.2 Einfluss des Binders

Für die Untersuchung des Einflusses des Binders wurde die Zusammensetzung der Elektrode angepasst. Für die Realisierung einer sehr guten Langzeitstabilität wurde der Anteil der CNT erhöht. Um die Energiedichte zu erhöhen, wurde der Anteil von Leitfähigkeitsgraphit, Ruß und Binder reduziert. Formal ergibt sich nun folgende Zusammensetzung: 90 % $LiFePO_4$, 2,5 % Ruß, 2,5 % Graphit, 1 % CNT und 4 % Binder. Hierfür wurden folgende Binder verwendet: Na-Alginat, PAA, Na-CMC (WALOCEL™ CRT2000 PA). Da in Kapitel 3.1.1.1 (siehe Seite 16) gezeigt wurde, dass mit der Na-CMC WALOCEL™ CRT2000 PA die besten Ergebnisse beobachtet wurden, wurde an dieser Stelle keine Variation der Na-CMC durchgeführt. Analog zu Kapitel 3.1.1.1 wurde für die Verwendung von Na-CMC der pH-Wert variiert. Daraus ergibt sich die in Tabelle 7 dargestellte Versuchsmatrix.

Tabelle 7: Versuchsmatrix zur Analyse des Einflusses des Binders auf $LiFePO_4$-Elektroden, der pH-Wert wurde mittels pH-Teststreifen gemessen, der pH-Wert der Na-CMC-Binderlösungen wurde mit HCOOH eingestellt

Nr.	Binder	$pH\text{-}Wert_{Binderlösung}$	$Feststoffanteil_{Paste}$
1	PAA	2,5 – 3	45 %
2	Na-Alginat	6,2	30 %
3	Na-CMC	6,5	39 %
4		5	
5		3,5	

Analog zu den Beobachtungen aus Kapitel 3.1.1.4 (siehe Seite 28) muss bei der Verwendung von Na-Alginat mehr Lösungsmittel als bei den anderen Pasten eingesetzt werden, um eine verarbeitbare Paste zu erhalten. Außerdem wird bei den Proben 3-5 mit Abnahme des pH-Werts eine schlechtere Benetzung des Stromabnehmers mit der Paste beobachtet. Das führt insbesondere bei einer Überführung in den Technikumsmaßstab zu erheblichen Problemen, weil keine durchgehend homogene Beschichtung realisiert werden kann.

Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von $LiFePO_4$-Kathoden in Abhängigkeit des Binders. Im Vergleich zu den Messungen aus Abbildung 29 und Abbildung 31 wurde der Prüfplan etwas angepasst. Der Hochstromtest wurde um die Kapazitätsermittlung bei 25 C und 40 C erweitert. Für den Langzeittest wurde die Laderate von 0,8 C auf 2 C und die Entladerate von 2 C auf 4 C angehoben.

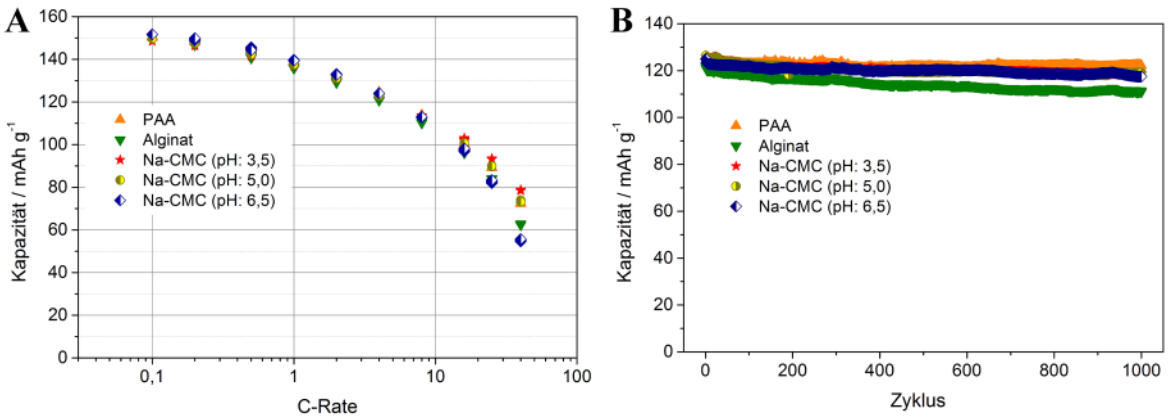

Abbildung 32: A: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate in Abhängigkeit des Binders von $LiFePO_4$-Kathoden, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau), B: Langzeitstabilität von $LiFePO_4$-Kathoden in Abhängigkeit des Binders, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau, 2 C Laden und 4 C Entladen)

Abbildung 32 A zeigt die Hochstromfähigkeit von $LiFePO_4$-Kathoden in Abhängigkeit des Binders. Bis zu 16 C wird kein Unterschied beobachtet. Deutliche Unterschiede werden erst bei einer 40 C Rate beobachtbar. Die höchste Kapazität bei 40 C erzielt die PAA-$LiFePO_4$-Elektrode, gefolgt von der Na-CMC-$LiFePO_4$-Elektrode ($pH_{Binderlösung}$ = 3,5). Mit zunehmenden pH-Wert der Na-CMC-Binderlösung nimmt hierbei die Kapazität ab. Die Kapazität bei 40 C der Na-Alginat-$LiFePO_4$-Elektrode ist um ca. 20 $mAh \cdot g^{-1}$ geringer als die der PAA-Elektrode.

In Abbildung 32 B ist die Langzeitstabilität der $LiFePO_4$-Kathoden in Abhängigkeit des Binders demonstriert und in Tabelle 8 ist der Kapazitätserhalt nach 1000 Zyklen aufgelistet.

Tabelle 8: Ermittelter Kapazitätserhalt von $LiFePO_4$-Kathoden aus Abbildung 32 B.

Nr.	Binder	$pH\text{-}Wert_{Binderlösung}$	Kapazitätserhalt nach 1000 Zyklen
1	PAA	2,5 – 3	97,6 %
2	Na-Alginat	6,2	91,9 %
3	Na-CMC	6,5	94,9 %
4		5	95,1 %
5		3,5	95,1 %

Bei allen Proben wird nach 1000 Zyklen ein Kapazitätserhalt von mehr 90 % beobachtet, d. h. alle Elektroden zeigen eine gute Langzeitstabilität auf. Von diesen Proben wird der höchste Kapazitätserhalt beobachtet, wenn PAA als Binder verwendet wird. Die Na-Alginat-$LiFePO_4$-Kathode weist indes die höchste Degradation auf. Eine Abhängigkeit des pH-Werts von der Binderlösung auf die Langzeitstabilität von Na-CMC-$LiFePO_4$-Elektroden wird nicht beobachtet. Die Zyklenfestigkeit ist höher als bei der Na-Alginat-$LiFePO_4$-Probe, aber etwas geringer als bei der PAA-$LiFePO_4$-Kathode.

Insgesamt stellt sich die PAA als geeignetster Binder heraus. Einerseits wird mit der PAA der höchste Feststoffanteil realisiert und andererseits wird die beste Hochstromfähigkeit sowie die höchste Zyklenfestigkeit beobachtet.

3.2.3 Na-CMC/PAA-Bindermischung

Nachfolgend wurde überprüft, ob durch Verwendung einer Na-CMC/PAA-Bindermischung eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von $LiFePO_4$-Elektroden erreicht werden

kann. Die formale Zusammensetzung der Elektrode ist identisch mit der aus Kapitel 3.2.2. Das Verhältnis zwischen PAA und Na-CMC beträgt 1:1.

Bei Verwendung der Bindermischung wird eine schlechte Benetzung des Aluminiums mit der Paste beobachtet. Um eine bessere Benetzung des Stromabnehmers mit der Paste zu erreichen, wurde Aluminium oberflächenmodifiziert, i) durch alkalisches Ätzen mit einer KOH-Lösung einer Konzentration von 2 $mol \cdot l^{-1}$ und ii) durch das Aufbringen einer Kohlenstoffbeschichtung. Sowohl bei i) als auch bei ii) wird tatsächlich eine bessere Benetzung der Paste mit dem Stromabnehmer erzielt. Der Einfluss des Stromabnehmers auf die Hochstromfähigkeit ist in Abbildung 33 gezeigt.

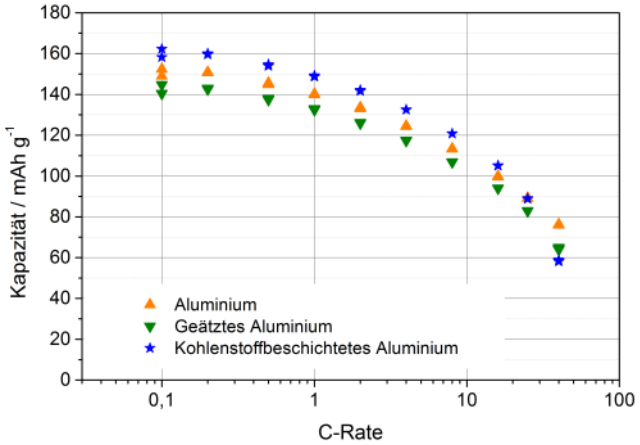

Abbildung 33: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau)

Bis zu einem angelegten Strom von 16 C ist die Kapazität bei Verwendung des kohlenstoffbeschichteten Stromabnehmers geringfügig höher als bei den anderen Proben. Bei einer 40 C Rate wird allerdings die höchste Kapazität erreicht, wenn unbehandeltes Aluminium als Stromabnehmer fungiert. Durch die Oberflächenmodifizierung des Aluminiums wird insgesamt eine bessere Benetzung des Stromabnehmers erzielt, wobei hierbei ein zusätzlicher Prozessschritt notwendig ist. Außerdem wird die beste Hochstromfähigkeit erreicht, wenn unbehandeltes Aluminium als Stromabnehmer eingesetzt wird.

In Abbildung 34 sind die Daten der Zyklisierung von $LiFePO_4$-Elektroden mit der Na-CMC/PAA-Bindermischung, mit PAA sowie mit Na-CMC als Binder dargestellt. Für die Na-CMC-$LiFePO_4$-Elektrode wurde die Probe mit einem pH-Wert von 3,5 der Binderlösung ausgewählt. Die Hochstromfähigkeit der Proben ist nahezu gleich und mit einer Kapazität von ca. 75 $mAh \cdot g^{-1}$ bei 40 C gut ausgeprägt (siehe Abbildung 34 A). Außerdem ist die Zyklenfestigkeit der untersuchten Proben vergleichbar, wobei nach 1000 Zyklen mindestens 95 % der Anfangskapazität erhalten bleibt (siehe Abbildung 34 B).

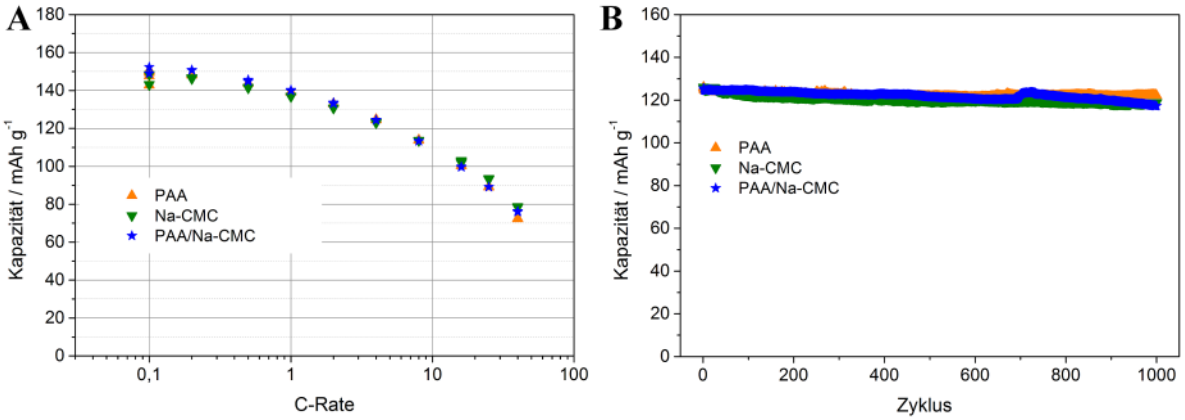

Abbildung 34: A: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate in Abhängigkeit des Binders von $LiFePO_4$-Kathoden, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau), B: Langzeitstabilität von $LiFePO_4$-Kathoden in Abhängigkeit des Binders, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau, 2 C Laden und 4 C Entladen)

Da die PAA-$LiFePO_4$-Elektrode die Vorteile des höchsten Feststoffanteils sowie der einfachsten Herstellung (Vorbehandlung des Stromabnehmers sowie Anpassung des pH-Werts ist nicht notwendig) aufweist, wurde sich entschieden, das Rezept für die PAA-$LiFePO_4$-Kathode in den Technikumsmaßstab zu überführen.

3.2.4 Elektrochemische Charakterisierung von Technikumselektroden (PAA-Binder)

Die bisher vom ZBT benutzten CNT konnten nicht nachgeliefert werden, sodass der CNT-Lieferant gewechselt werden musste. Vom PA-Mitglied IoLiTec wurden zwei unterschiedliche CNT empfohlen. Auf Basis dieser CNT wurden Referenzmessungen durchgeführt, um die CNT auszuwählen, die im Technikumsmaßstab eingesetzt werden sollen. Im Vergleich zu den vorausgegangen Messungen mit $LiFePO_4$ wurde bei dieser Messreihe eine andere PAA sowie eine höhere Beladung an $LiFePO_4$ benutzt, sodass diese Ergebnisse mit den bereits dargestellten Resultaten nicht direkt vergleichbar sind. Ansonsten wurde die Zusammensetzung von Nr.1 der Tabelle 7 (siehe Seite 35) übernommen.

Abbildung 35 A zeigt die Hochstromfähigkeit von $LiFePO_4$-Elektroden in Abhängigkeit der gewählten CNT. Es wird von 0,1 C bis 25 C eine etwas geringere Kapazität beobachtet, wenn die CNT „CP 0006“ verwendet werden. Bei Verwendung der CNT „CP 0014“ wird eine vergleichbare Hochstromfähigkeit im Vergleich mit den Referenz-CNT erreicht. Abbildung 35 B zeigt die Langzeitstabilität von $LiFePO_4$-Elektroden in Abhängigkeit der gewählten CNT. Die höhere Kapazität bei Verwendung der von IoLiTec zur Verfügung gestellten CNT im Bereich von 100 sowie 500 Zyklen kann mit einer temporären Temperaturerhöhung im Labor erklärt werden. Durch eine Erhöhung der Temperatur wird allerdings die Alterung von Lithium-Ionen-Batterien begünstig[78], sodass ein direkter Vergleich mit der $LiFePO_4$-Elektrode unter Nutzung der Referenz-CNT nicht möglich ist. Die Zyklenfestigkeit der PAA-$LiFePO_4$-Elektroden mit den CNT „CP 006“ sowie „CP 0014“ ist hierbei vergleichbar. Aufgrund der etwas höheren Kapazität, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 25 C, wurden die CNT „CP 0014“ für die Experimente im Technikumsmaßstab ausgewählt.

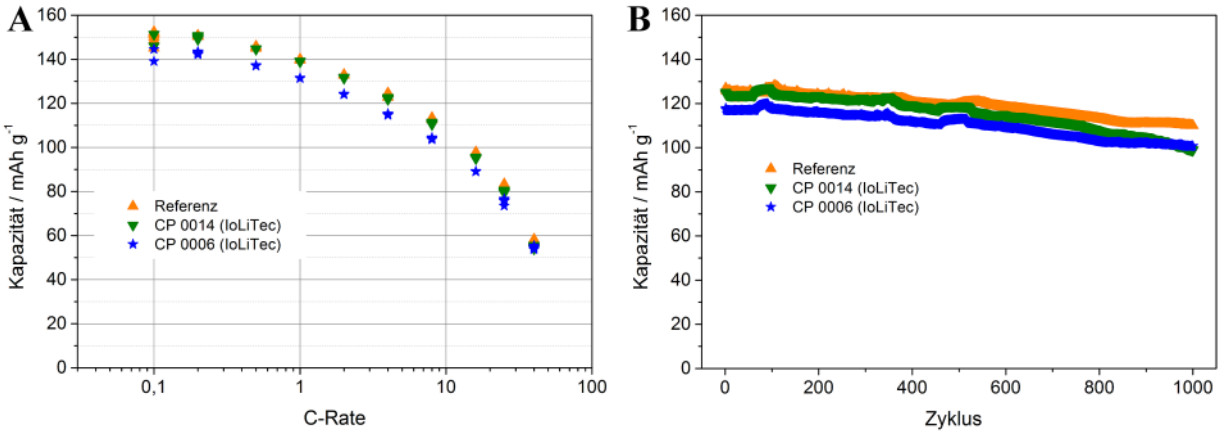

Abbildung 35: A: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate in Abhängigkeit der verwendeten CNT von $LiFePO_4$-Kathoden, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau), B: Langzeitstabilität von $LiFePO_4$-Kathoden in Abhängigkeit der CNT, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau, 2 C Laden und 4 C Entladen)

Abbildung 36 A zeigt den Vergleich des Hochstromtests der PAA-$LiFePO_4$-Laborelektrode mit den entsprechenden Technikumselektroden „LIBA 28 und LIBA 29“. Die Kapazität der Technikumselektroden sinkt bereits ab einer 4 C deutlich ab und bei einem angelegten Strom von 8 C kann nahezu keine Kapazität mehr entnommen werden. Somit wird die Hochstromfähigkeit der Laborelektrode nicht erreicht.

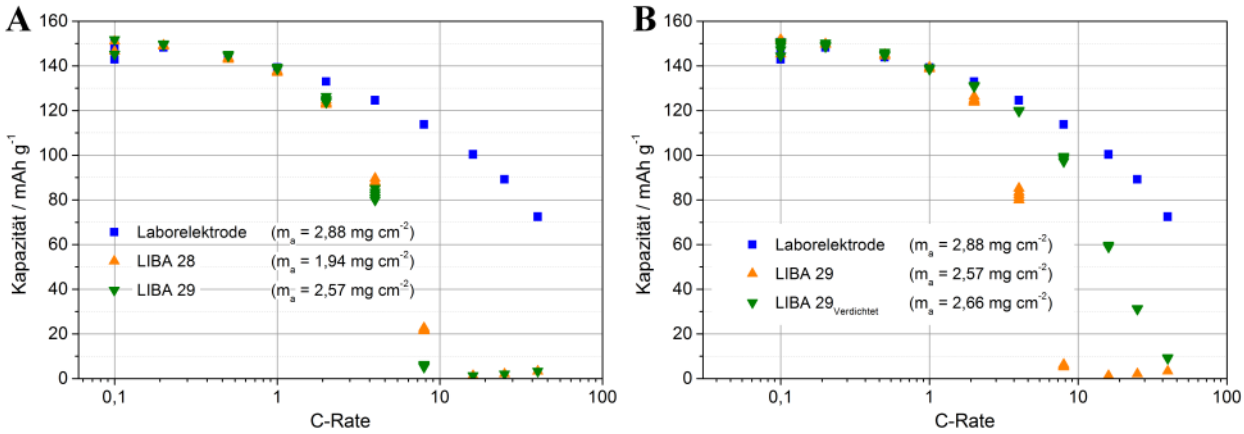

Abbildung 36: A: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate von $LiFePO_4$-Kathoden, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau), B: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate in Abhängigkeit der Verdichtung von $LiFePO_4$-Kathoden, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau)

Analog zu Kapitel 3.1.2.2 (siehe Seite 30) wurde eine Charge von Technikumselektroden, LIBA 29, mittels einer Presse bei einem Druck von 4,5 kbar und einer Temperatur von 80 °C verdichtet. Der Einfluss der Verdichtung auf die Hochstromfähigkeit ist in Abbildung 36 B gezeigt. Durch das Verdichten von „LIBA 29“ wird zwar die Hochstromfähigkeit verbessert, aber gegenüber der Laborelektrode ist die Kapazität, insbesondere ab 16 C, deutlich geringer. Eine mögliche Ursache ist eine poröserer Struktur (in Analogie zu Kapitel 3.1.2.2) der Technikumselektrode gegenüber der Laborelektrode. Das führt zu einem schlechteren, elektrischen Kontakt der Partikel. Eine weitere Ursache kann die unzureichende Dispergierung der CNT in der Binderlösung (Technikumsmaßstab)[79] sein. Beide Effekte resultieren in einer unzureichenden Hochstromfähigkeit.

Darüber hinaus wurde die Langzeitstabilität (2 C Laden | 4 C Entladen) der verdichteten Technikumselektrode LIBA $29_{verdichtet}$ ermittelt. Nach 1000 Zyklen wurde ein Kapazitätserhalt von 87,9 % ermittelt. Im Vergleich zu der Laborelektrode, die einen Kapazitätserhalt von 97,6 % aufweist (siehe Tabelle 8), wird eine höhere Degradation festgestellt. Allerdings muss hierbei erwähnt werden, dass sich der Zellaufbau unterscheidet und sich somit teilweise die höhere Degradation der Technikumselektrode mit der veränderten Zellkonfiguration erklären lässt.

Insgesamt ist die Technikumselektrode weniger hochstromfähig als die Laborelektrode, wobei jedoch eine zufriedenstellende Langzeitstabilität erzielt wird.

3.2.5 Einfluss unterschiedlicher PAA

Vom PA-Mitglied BASF wurden drei unterschiedliche PAA zur Verfügung gestellt, aufgelistet in Tabelle 9.

Tabelle 9: Eingesetzte PAA für $LiFePO_4$-Elektroden, die Nummern 1-3 wurden von der BASF zur Verfügung gestellt, die PAA Nummer 4 wurde im Laborchemikalienhandel erworben

Nummer	Molmasse	Handelsname	Anmerkungen
1	100.000 $g \cdot mol^{-1}$	Sokalan® PA 80 S	-
2	250.000 $g \cdot mol^{-1}$	Sokalan® PA 110 S	-
3	Nicht bekannt	Rheocare® C Plus	Quervernetzte PAA
4	240.000 $g \cdot mol^{-1}$	-	Referenz-PAA (Laborchemikalienhandel)

Zunächst wurde der Einfluss der PAA auf die dynamische Viskosität untersucht. Hierfür wurden Modellbinderlösungen mit einer Polymerkonzentration von 3,6 % erstellt. Die Polymerkonzentration der Modelllösung entspricht hierbei der Polymerkonzentration in den herzustellenden Elektrodenpasten. Abbildung 37 zeigt die Auftragung der dynamischen Viskosität gegen die Schergeschwindigkeit von unterschiedlichen PAA. Hierbei ist anzumerken, dass bei der Verwendung der quervernetzten PAA in einer Konzentration von 3,6 % keine Lösung, sondern vielmehr ein Gel resultierte. Um nun eine verarbeitbare Paste zu realisieren, muss die Binderlösung jedoch flüssig sein. Aufgrund dessen wurde die Polymerkonzentration reduziert und die Zielzusammensetzung der Elektrode angepasst. Für die Elektrode wurde der Binderanteil reduziert, der $LiFePO_4$-Anteil von 90 auf 92 % angehoben und zusätzlich der Lösungsmittelanteil der Paste um 8 % erhöht.

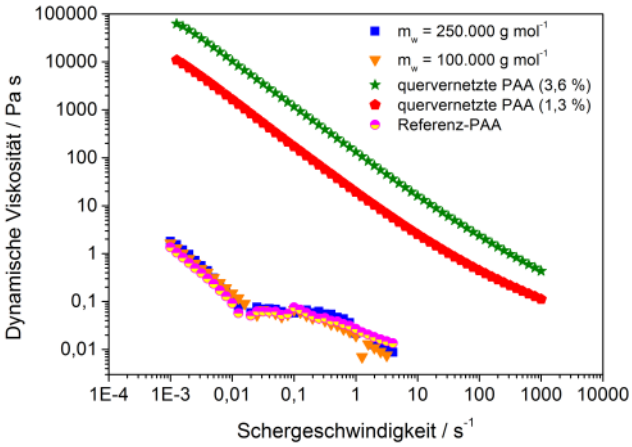

Abbildung 37: Darstellung der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit unterschiedlicher PAA-Lösungen

Die Molmasse der PAA hat keinen signifikanten Einfluss auf die dynamische Viskosität. Ab einer Scherrate von ca. 5 s^{-1} wird der Auflösungsbereich des Rheometers erreicht, sodass die Schergeschwindigkeit nicht weiter erhöht wurde. Wird nun die quervernetzte PAA eingesetzt, dann wird eine deutliche Zunahme der Viskosität beobachtet. Das bedeutet, dass durch die Quervernetzung der PAA eine deutlich höhere Viskosität resultiert. Durch die Reduzierung der Konzentration von der quervernetzten PAA-Lösung sinkt die Viskosität. Dieses Ergebnis wurde erwartet, weil bei Verwendung der geringeren Konzentration statt eines Gels eine Binderlösung resultierte.

Abbildung 38 A zeigt die Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate in Abhängigkeit der verwendeten PAA. Hierbei ist generell zu beachten, dass die Masse an $LiFePO_4$ variiert, die für die jeweilige Untersuchungsreihe entsprechend angegeben ist. Bis zu einer 8 C wird kein Unterschied der Kapazität in Abhängigkeit der verwendeten PAA beobachtet. Wird die PAA mit einer Molmasse von 100.000 $g \cdot mol^{-1}$ verwendet, dann sinkt die Kapazität ab 16 C gegenüber den anderen Proben deutlich ab. Bei 25 C ist die Kapazität der Probe mit der PAA einer Molmasse von 100.000 $g \cdot mol^{-1}$ um ca. 30 $mAh \cdot g^{-1}$ geringer als die der $LiFePO_4$-Kathode mit einer PAA mit der 2,5 fachen Molmasse. Da diese beiden Proben eine vergleichbare Masse an $LiFePO_4$ aufweisen, kann das Resultat direkt mit der Molmasse der PAA korreliert werden. Eine höhere Molmasse bzw. Kettenlänge der PAA bewirkt innerhalb dieser Messreihe demnach eine deutlich bessere Hochstromfähigkeit.

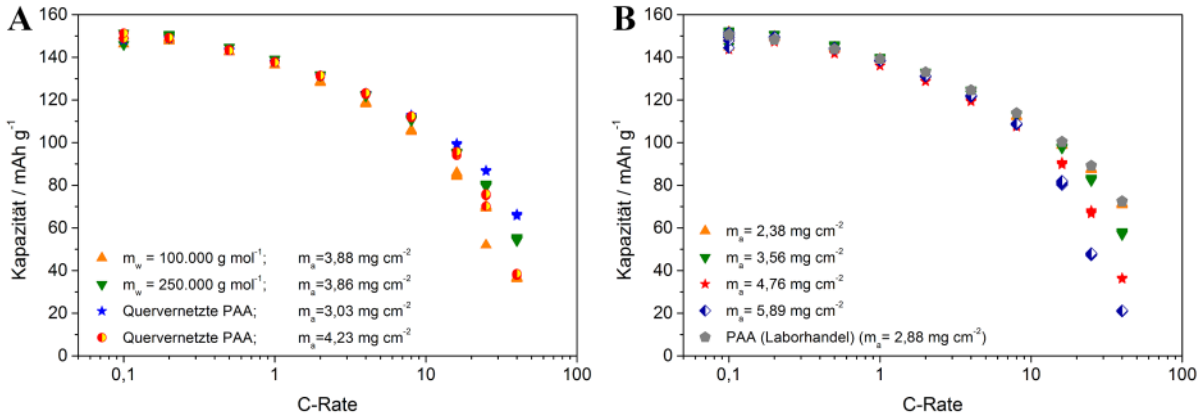

Abbildung 38: A: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate in Abhängigkeit der verwendeten PAA unter Angabe der spezifischen Masse von $LiFePO_4$ m_a, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau),

B: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate in Abhängigkeit von m_a unter Verwendung der PAA mit einer Molmasse von m_w = 250.000 g·mol^{-1}, (T-Zelle, 3-Elektrodenaufbau)

Die höchste Kapazität bei einer 40 C-Rate zeigt die Probe unter Verwendung der quervernetzten PAA mit einer $LiFePO_4$-Masse von ca. 3 mg·cm^{-2} auf. Wird nun allerdings die spezifische Masse des $LiFePO_4$ um ca. 1,2 mg·cm^{-2} erhöht, dann wird die Kapazität bei 40 C in etwa halbiert. Somit kann nicht direkt zu dem Resultat gelangt werden, dass bei Verwendung der quervernetzten PAA die beste Hochstromfähigkeit realisiert wird.

Sowohl eigene Messungen (siehe Abbildung 37 B) als auch die Literatur[80] bestätigen, dass die Hochstromfähigkeit direkt mit der Elektrodendicke bzw. mit der spezifischen Masse an Aktivmaterial zusammenhängt. Mit zunehmender Masse an Aktivmaterial nimmt die Hochstromfähigkeit ab. Dieser Effekt wird hauptsächlich auf die Lithium-Ionen-Diffusion innerhalb der Elektrode zurückgeführt[80], wobei mit zunehmender Elektrodendicke bzw. spezifischer Masse an Aktivmaterial die Diffusionswege für die Lithium-Ionen zunehmen. Außerdem kann aus Abbildung 37 B entnommen werden, dass die Hochstromfähigkeit der $LiFePO_4$-Elektrode mit der von der BASF zur Verfügung gestellten PAA (m_w = 250.000 g·mol^{-1}) mit der Referenz-$LiFePO_4$-Elektrode (PAA-Laborhandel) übereinstimmt.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass eine höhere Molmasse der PAA eine bessere Hochstromfähigkeit bedingt. Außerdem kann bei Verwendung der quervernetzten PAA der Binderanteil um 2 % reduziert werden, resultierend in einer höheren Energiedichte. Hierbei ist zu erwähnen, dass im Gegensatz zu Kapitel 3.1.1.2 (siehe Abbildung 16) keine Verschlechterung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch Reduzierung des Binderanteils beobachtet wurde. Die Abweichung der Kapazität bei 40 C beträgt bei Verwendung der quervernetzten PAA (m_a = 3,03 mg·cm^{-2}) lediglich 0,1 mAh·g^{-1}. Somit wird eine außerordentliche Reproduzierbarkeit erzielt. Da diese Resultate erst zum Ende des Projekts generiert wurden, konnte dieses Rezept nicht mehr in den Technikumsmaßstab überführt werden.

3.3 $LiFePO_4$ // $Li_4Ti_5O_{12}$ Vollzellen

Auf Basis der erzielten Ergebnisse in den Kapiteln 3.1 sowie 3.2 sollten laut Projektantrag Vollzellen mit $LiFePO_4$-Kathoden und $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden aufgebaut und elektrochemisch untersucht werden. Hierbei sollten im Technikumsmaßstab hergestellte Elektroden verwendet werden. Da die im Technikumsmaßstab hergestellten $LiFePO_4$-Elektroden allerdings keine ausreichende Hochstromfähigkeit aufweisen, wurde sich dazu entschieden die Vollzellen-Untersuchungen mit Laborelektroden (Knopfzelle) durchzuführen.

Zunächst wurden Vollzellen mit folgender Zellkonfiguration aufgebaut und elektrochemisch untersucht:

- Kathode: 90 % $LiFePO_4$, 2,5 % Ruß, 2,5 % Leitfähigkeitsgraphit, 1 % CNT (Referenz, siehe Abbildung 35), 4 % PAA (Laborhandel)
- Anode: 90 % $Li_4Ti_5O_{12}$ (Hersteller 1), 5 % Ruß, 3,5 % PAA, 1,5 % Na-CMC (WALOCEL™ CRT 2000 PA) (siehe Abbildung 13 und Abbildung 14)
- $Kapazität_{Anode}$ = $Kapazität_{Kathode}$
- Zelltyp: Knopfzelle CR 2025
- Spannungsgrenzen: 0,6 – 2,2 V

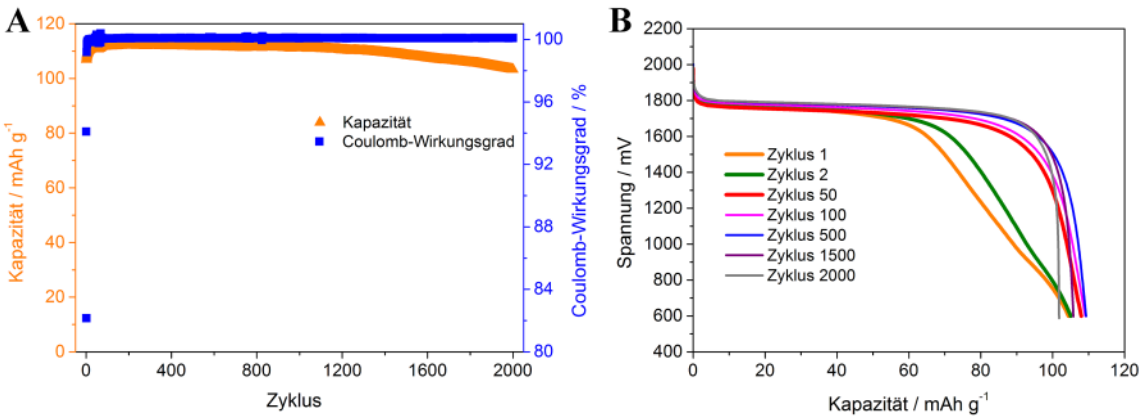

Abbildung 39: A: Darstellung der Langzeitstabilität einer $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzelle (2 C Laden, 4 C Entladen, CR 2025 Knopfzelle), B: Entladekurven einer $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzelle in Abhängigkeit der Zyklenzahl

Die Vollzellen wurden so balanciert, dass die Kapazität der Anode die der Kathode entspricht. Die entsprechenden Zellen wurden mit 2 C geladen und 4 C entladen. Abbildung 39 A zeigt die Langzeitstabilität von $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzellen mit der oben genannten Zellkonfiguration. Nach ca. 1200 Zyklen nimmt die Kapazität etwas ab, wobei nach 2000 Zyklen ein Kapazitätserhalt von 92,9 % erreicht wird. Außerdem beträgt der Coulomb-Wirkungsgrad im Durchschnitt mehr als 99,9 %. Somit konnte gezeigt werden, dass mit wasserbasierten Elektroden eine sehr hohe Zyklenfestigkeit in Labor-Vollzellen erreicht werden kann.

Abbildung 39 B zeigt in Abhängigkeit des Zyklus die Entladekurven einer ausgewählten $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzelle. Innerhalb der ersten 100 Zyklen steigt die Entladespannung sukzessive an, d. h. über eine Dauer von 100 Zyklen steigt die Energie- und Leistungsdichte. Daraus kann abgeleitet werden, dass sich die Struktur der Elektroden innerhalb der ersten 100 Zyklen ändert, wodurch die elektrische / ionische Anbindung verbessert wird.

Nachfolgend wurden Vollzellen mit folgender Zellkonfiguration aufgebaut und elektrochemisch untersucht:

- Kathode: 90 % $LiFePO_4$, 2,5 % Ruß, 2,5 % Leitfähigkeitsgraphit, 1 % CNT (CP 0014, siehe Abbildung 35), 4 % PAA (Laborhandel)
- Anode: 90 % $Li_4Ti_5O_{12}$ (HOMBITEC® LTO5, Venator), 5 % Ruß, 5 % PAA (siehe Abbildung 24)
- $Kapazität_{Anode} = Kapazität_{Kathode}$
- Zelltyp: Knopfzelle CR 2025
- Spannungsgrenzen: 0,6 – 2,2 V

Abbildung 40 A zeigt die Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate einer $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzelle. Mit zunehmender C-Rate fällt die Kapazität ab, bei 16 C wird eine Kapazität von ca. 100 $mAh \cdot g^{-1}$ und bei 40 C eine Kapazität von ca. 60 $mAh \cdot g^{-1}$ beobachtet. Die limitierende Elektrode hinsichtlich der Hochstromfähigkeit ist hierbei die Kathode (siehe Abbildung 24 und Abbildung 34).

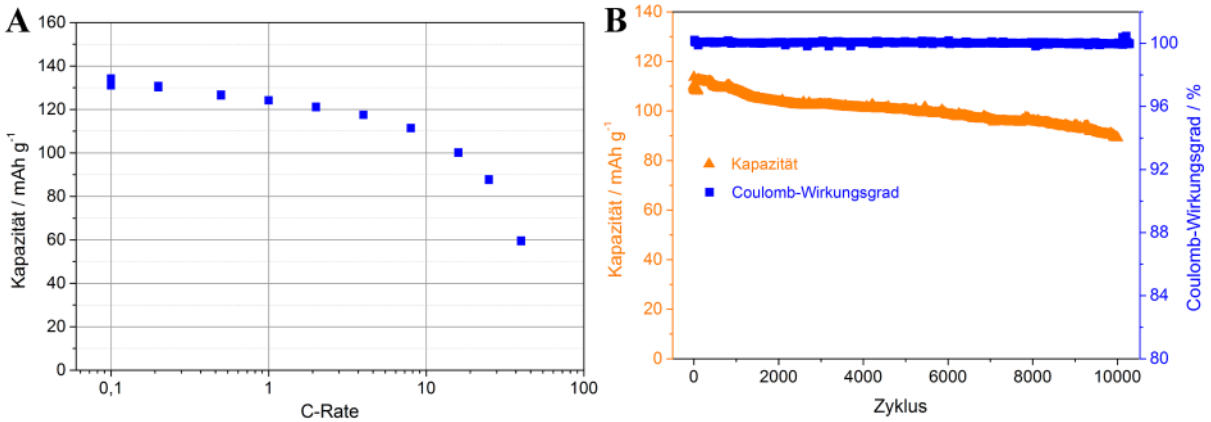

Abbildung 40: A: Auftragung der Kapazität gegen die C-Rate einer $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzelle (CR 2025 Knopfzelle), B: Darstellung der Langzeitstabilität einer $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzelle (2 C Laden, 4 C Entladen, CR 2025 Knopfzelle)

Abbildung 40 B zeigt die Zyklenstabilität einer $LiFePO_4/Li_4Ti_5O_{12}$-Vollzelle mit der oben genannten Zellkonfiguration über eine Dauer von 10000 Zyklen. Der Coulomb-Wirkungsgrad beträgt im Mittel ebenso mehr als 99,9 % und nach 10000 Zyklen wird ein Kapazitätserhalt von 78,5 % erzielt.

Insgesamt konnte in diesem Projektvorhaben eine hochstromfähige und sehr zyklenstabile Labor-Vollzelle mit einer $LiFePO_4$-Kathode und einer $Li_4Ti_5O_{12}$-Anode auf Basis wässriger Bindersysteme demonstriert werden.

4 Ergebnisse der Forschungsstelle 2 (IKTS)

4.1 Arbeitspaket 8:

Ziel: **Methodenentwicklung zur Beschichtung von Anoden- und Kathoden mittels Foliengießen im Technikumsmaßstab**

Durchgeführte Arbeiten:

- Für die im Technikumsmaßstab herzustellenden Schlicker ist eine angepasste Aufbereitungstechnologie notwendig.
- Test unterschiedlicher Aufbereitungsaggregate für den Technikumsmaßstab, wie z. B. Trommelmühle, Dispermat, Planetenkugelmühle und Vakuummischer
- Auswahl sowie die Bestimmung des Verhältnisses von Größe und Menge geeigneter Mahlkörper
- Untersuchungen zum Zusammenhang der Zugabereihenfolge der einzelnen Schlickerbestandteile auf die Dispergier- und Homogenisierwirkung,
- Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aufbereitungsdauer auf die Viskosität des Schlickers sowie die Auswahl geeigneter Aufbereitungsaggregate und Festlegung der Aufbereitungsparameter
- Durchführung von Ziehversuchen zur Beurteilung der Ergebnisse

Erzielte Ergebnisse:

Für die Untersuchungen zur Aufbereitungstechnologie wurde ein $LiFePO_4$-Schlicker als Modellsystem verwendet. Die Aufbereitung erfolgte in einer 0,63 l Korund Trommel mit 750 g Zirkonoxid (ZrO_2)-Mahlkugeln. Abbildung 41 zeigt das verwendete Rollergestell. Dieses ist stufenlos regelbar. Die verwendeten Trommeln sowie die Mahlkugeln sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

Abbildung 41: Verwendetes Trommelgestell

Abbildung 42: Mit ZrO_2-gefüllte Trommeln

Dabei wurden zunächst unterschiedliche Schritte für die Mischung bzw. Vormischung der unterschiedlichen Schlickerbestandteile untersucht. Folgende Aufbereitungstechnologie wurde als optimal für die Trommelmühle evaluiert:

- Mischung von H_2O + Ethanol + Polyacrylsäure / 0,5h
- Zugabe von Leitruß und weiteres Mischen / 1h
- Zugabe von $LiFePO_4$ in 10g Schritten und weiteres Mischen / 2h
- Absieben der Mahlkörper

- Entlüftung des Schlicker
- Ziehversuche auf der diskontinuierlicher Gießanlage

Die folgenden Abbildungen zeigen das Aussehen der Schlicker sowie die Ziehversuche auf der diskontinuierlichen Gießanlage.

Abbildung 43: Ausgießen des Schlickers (links) und entlüfteter Schlicker (rechts)

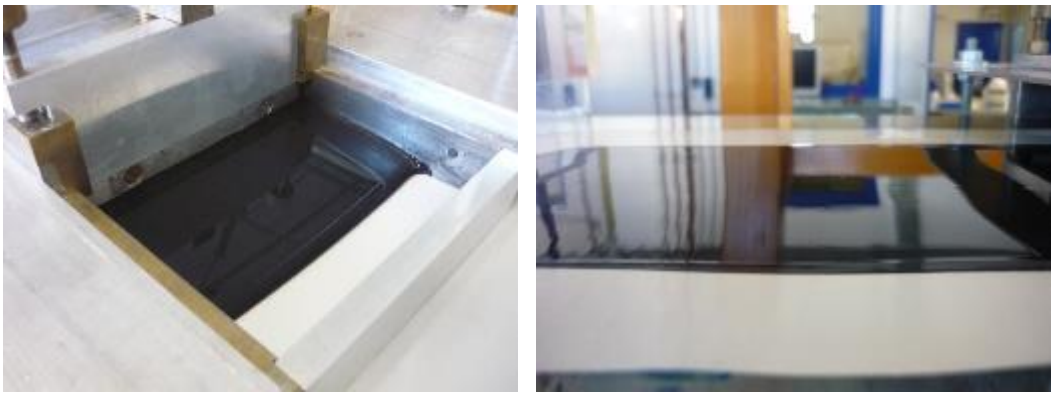

Abbildung 44: Schlicker im Versuchsziehkasten (links) und gegossene Schicht (rechts)

Die zweite Aufbereitungsmethode erfolgte im Dispermaten der Firma VMA Getzmann in einem 1 l Edelstahlbecher. Für die Dispergierung wurde eine 60 mm Dissolverscheibe verwendet. Abbildung 45 zeigt das Aussehen des verwendeten Dispermaten.

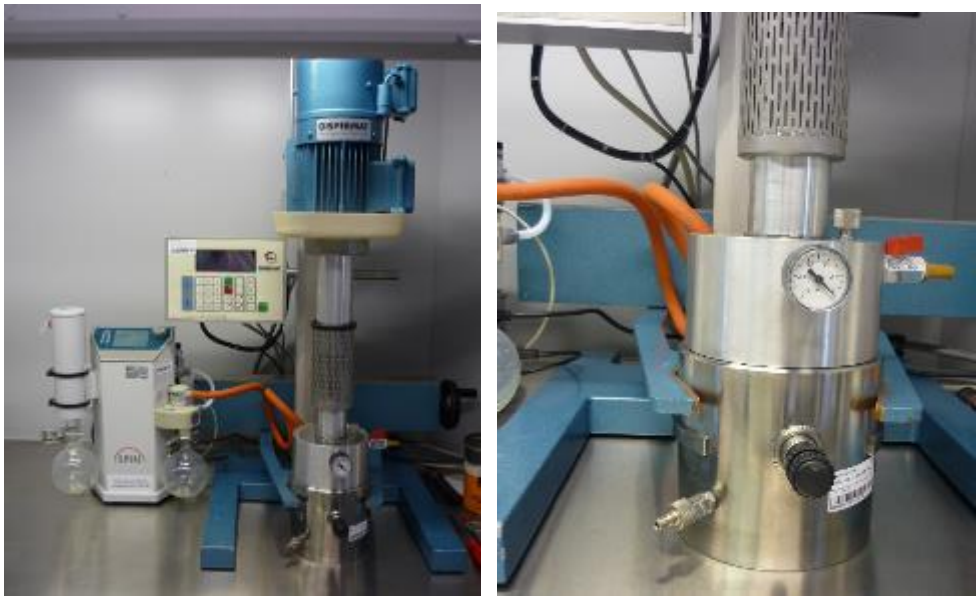

Abbildung 45: Dispermat

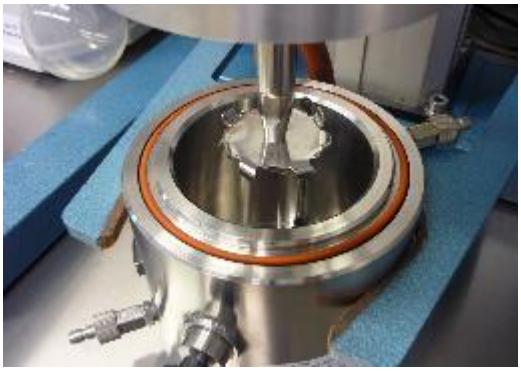

Abbildung 46: Dissolverscheibe des Dispermaten

Des Weiteren kam eine ILMVAC Vakuumpumpe des Typs 115234 zum Einsatz. Nach einer Reihe von Vorversuchen wurden folgende Aufbereitungstechnologie wurde durchgeführt:

- während des Betriebes wird im Vakuum gemischt / 160 mbar – 140 mbar
- Mischung von H_2O + Ethanol + Polyacrylsäure / 5 min – 500 min^{-1}
- Zugabe von Leitruß und weiteres Mischen / 10 min – 500 min^{-1}
- Zugabe von $LiFePO_4$ in 10g Schritten und weiteres mischen / 10min / 500min^{-1} / 10min / 1000min^{-1}
- Entlüftung des Schlicker 55min / 60min^{-1}
- Vergießen des Schlicker auf der diskontinuierlichen Gießanlage

Die folgenden Abbildungen zeigen das im Vergleich zur Trommelmühlenaufbereitung veränderte Aussehen des Schlickers sowie den Ziehversuch.

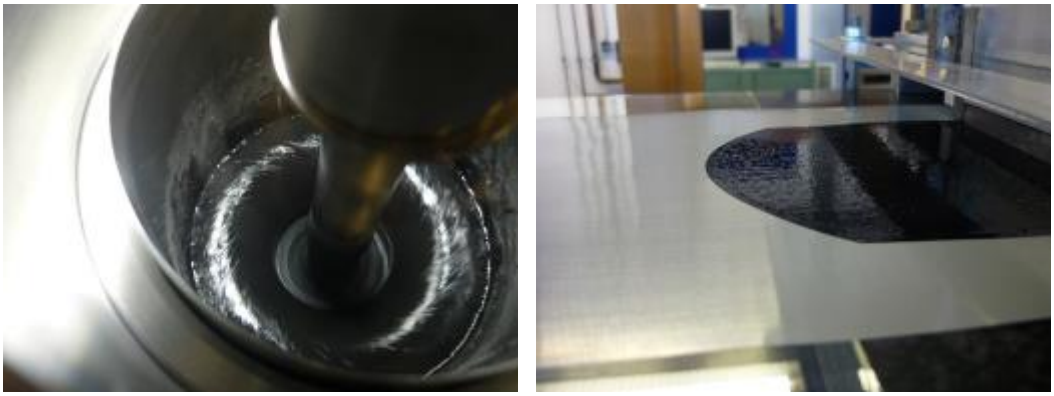

Abbildung 47: Schlicker (links) und Ziehversuch (rechts)

Als drittes wurde die Aufbereitung im Planetenmischer getestet. Es wurde ein Planetenmischer der Firma Netzsch PMH8 mit einem Schmetterlings-Rührer verwendet. Die Aufbereitung erfolgte in einem 5l Edelstahl-Mischbehälter. Während der Aufbereitung wurde gekühlt und evakuiert (100 mbar).

Abbildung 48: Planetenmischer (links), Schmetterlingsrührer (rechts)

Folgende Aufbereitungstechnologie kam zum Einsatz:

- Vormischen Anteil (H2O + Ethanol) + Polyacrylsäure / 5min
- Zugabe Leitruß; 20 min Mischen bei 500/30 U/min (Schnellläufer/Langsamläufer)
- Zugabe von $LiFePO_4$; 45 min Mischen bei 250/10 U/min im pastösen Zustand
- Zugabe Rest LM (H2O + Ethanol); 30 min Mischen bei 500/30 U/min
- Entgasen; 45 min bei 0/8 U/min
- Ziehversuche auf Aluminium (20 µm)

Abbildung 49: Schlickeraussehen während der Planetenmischeraufbereitung

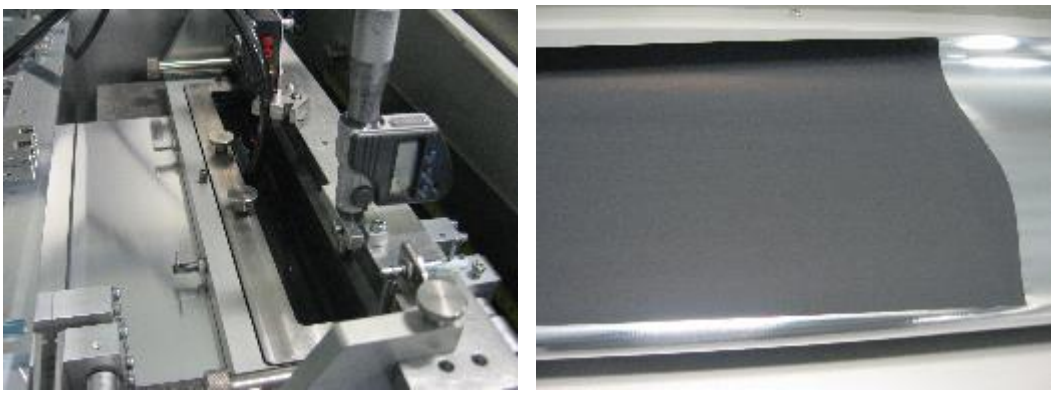

Abbildung 50**: Ziehversuch** (links), getrocknete Elektrode (rechts)

Die in der Trommelmühle aufbereiteten Foliengießschlicker verfügen über eine gute Schlickerqualität, jedoch muss der Foliengießprozess weiter optimiert werden. Die im Dispermaten aufbereiteten Schlicker enthalten trotz Vakuum starke Lufteinschlüsse und entsprechend schlecht ist die Qualität der gezogenen Folien. Eine gute Schlicker- aber schlechtere Folienqualität wird im Planetenmischer erreicht.

		Dispermat	Trommel	Dispermat	Trommel	Trommel
RPM	Scherrate	LIBA 005	LIBA 006	LIBA 007	LIBA 008	LIBA 009
20	5,6	1900	2540		2800	1900
10	2,8	2540	3370		3770	2750
5	1,4	3570	4930	9610	5320	4210
3	0,84	4820	6180	16640	7160	6080
2	0,56	6380	9250	21110	9630	8250
1	0,28	9940	14130	34150	14980	13360

Tabelle 10: Viskositätsmessung

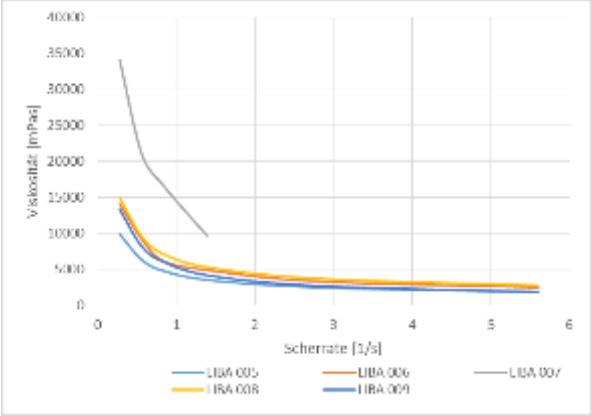

Abbildung 51: Viskositätsverlauf

Die Messungen der Viskosität der in unterschiedlichen Aggregaten aufbereiteten Foliengießschlicker liegen bis auf den LiBa007 in vergleichbaren Viskositätsbereichen. Daher wurde die Auswahl des Aufbereitungsverfahrens durch die optischen und verarbeitungstechnischen Kriterien getroffen. Im Ergebnis dessen erfolgte die Aufbereitung der Schlicker ein allen fortführenden Arbeiten in der Trommelmühle. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die für dieses AP durchgeführten Foliengießversuche.

Tabelle 11: Die für AP 8 durchgeführten Foliengießversuche

Versuch		LIBA001	LIBA002	LIBA003	LIBA004	LIBA005	LIBA006	LIBA007
		Einwaage [g]						
LFP		88	88	50	88	88	176	176
LTO								
Si/C Komposit								
Ruß		7	7	7	7	7	14	
Ruß		x	x	x	x	x	x	8
Leitfähigkeitsgraphit		x	x	x	x	x	x	6
Carbon Nanotubes								
NanoPletlets								
Ruß								
PAA 25%ig		5	5	5	20	20	40	40
Na-CMC (WALO¬CEL™CRT 2000 PA)								
LiOH								
H_2O		98	98	98	98	98	196	196
Ethanol		2	2	2	2	2	4	4
H_2O/Ethanol-Gemisch gesamt					100	100	100	100
H_2O plus		130	50	x	20	20	40	"
VZK	[mm]	0,4	x	x	0,2	0,2	"	0,2
Gießkastenbreite	[mm]	x	120	120	x	x	160 / schwebend	"
Elektrodenmaterial		Alu, matt, 58µm						
Gießgeschwindigkeit	[m/min]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Aufbereitung		Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Dispermat	Trommel	Dispermat
Gießanlage		DI	DI	DI	DI	DI	DI	DI
Aufbereitungszeit	[h]	24	2,5	2,5	2,5	2,5	3,5	2,5

4.2 Arbeitspaket 9:

Ziel: **Entwicklung von Technikums- Elektroden mit PAA / Na-CMC- Bindern**

Durchgeführte Arbeiten:

- In diesem AP erfolgt die Beschichtung der Stromabnehmer (Kupfer- bzw. Aluminiumfolie) mit den Schlicker- und Pastensystemen. Als Ausgangspunkt dienen die in AP1 vom ZBT und im AP5 von der UDE entwickelten Rezepturen.
- Untersuchungen zur Dispergierung des Aktivmaterials, zur Viskosität des Gemisches Pulver/Wasser sowie zur Festlegung des optimalen Gehaltes an Feststoff im Lösemedium
- Beurteilung des Auftrags- und des Trocknungsverhaltens sowie Untersuchungen zum Schwindungsverhalten der Beschichtung
- Untersuchung des Einflusses relevanter Schlicker- / Pasteneigenschaften sowie prozessrelevanter Einflussgrößen wie Rakelspalt, Gießgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit und Trocknungstemperatur auf das Trocknungsverhalten und die Qualität (Oberflächeneigenschaften, Dichte) der beschichteten Folie.

Erzielte Ergebnisse:

Für die Entwicklung von Technikumselektroden mit PAA / Na-CMC- Bindern wurden die in Tabelle 12 dargestellten Rezepturen von den Projektpartnern übergeben. Beide Rezepturen verwenden PAA als Binder, sie unterscheiden sich aber hinsichtlich der Zusammensetzung der Aktivmaterialien. Rezeptur 1 beinhaltet einen Ruß als Leitfähigkeitsadditiv, Rezeptur 2 eine Mischung aus 2 unterschiedlichen Leitfähigkeitsadditiven. In beiden Fällen ist das Aktivmaterial $LiFePO_4$.

Tabelle 12: Übergebene Rezepturen für die Entwicklung von Technikumselektroden auf Basis von PAA-Bindern

Rezeptur 1	88 % $LiFePO_4$ 7 % Ruß 5 % PAA Lösemittel (98 % H_2O + 2 % Ethanol)
Rezeptur 2	88 % $LiFePO_4$ 4 % Ruß 3 % Leitfähigkeitsgraphit 5 % PAA Lösemittel (98 % H_2O + 2 % Ethanol)

Diese beiden Rezepturen wurden in den folgenden Arbeiten auf einen halbtechnologischen Maßstab skaliert, ohne dabei die Zusammensetzung zu verändern, und das Gießen auf einer professionellen Gießanlage zu erproben. Die in Tabelle 13 dargestellten Versuche zeigen die Variationen der Aufbereitungsparameter sowie die Gießanlagen, welche für die Versuchsdurchführung verwendet wurde.

Tabelle 13: Foliengießversuche LiBa 001-012 auf Basis von $LiFePO_4$ und PAA-Binder

Versuch		LIBA001	LIBA002	LIBA003	LIBA004	LIBA005	LIBA006	LIBA007	LIBA008	LIBA009	LIBA010	LIBA011	LIBA012
		Einwaage [g]											
LFP		88	88	50	88	88	176	176	176	176	176	176	176
LTO													
Si/C Komposit													
Ruß		7	7	7	7	7	14						
Ruß		x	x	x	x	x	x	8	8	8	8	8	8
Leitfähigkeitsgraphit		x	x	x	x	x	x	6	6	6	6	6	6
Carbon Nanotubes													
NanoPletlets													
Ruß													
PAA 25%ig		5	5	5	20	20	40	40	40	40	40	40	40
Na-CMC (WALO¬CEL™CRT 2000 PA)													
LiOH													
H_2O		98	98	98	98	98	196	196	196	196	196	196	196
Ethanol		2	2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	4
H_2O/Ethanol-Gemisch gesamt					100	100	100	100	100	100	100	100	100
H_2O plus		130	50	x	20	20	40	"	"	"	"	"	"
VZK	[mm]	0,4	x	x	0,2	0,2	"	0,2	"	"	"	"	"
Gießkastenbreite	[mm]	x	120	120	x	x	160 / schwebend	"	160 / schwebend	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle
Elektrodenmaterial		Alu, matt, 58µm											
Gießgeschwindigkeit	[m/min]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Aufbereitung		Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Dispermat	Trommel	Dispermat	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel
Gießanlage		DI	DI	DI	DI	DI	DI	DI	DI	DII	DII	DII	DII
Aufbereitungszeit	[h]	24	2,5	2,5	2,5	2,5	3,5	2,5	2,5	48	2,5	24	48

Als Haupteinflussgröße wurde dabei die Variation der Aufbereitungszeiten in den einzelnen Aufbereitungsschritten identifiziert. Diese sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Variation der Aufbereitungszeiten für LiBa 008-012

	LiBa 008	LiBa 009	LiBa 010	LiBa 011	LiBa 012
Zugabe 1	Mischung Wasser, Ethanol, PAA				
Zugabe 2	Zugabe Ruß und Mischen				
Zugabe 3	Zugabe $LiFePO_4$ und Mischen				
Gießanlage	DI	DII	DII	DII	DII
Aufbereitungszeit	2,5 h	48 h	2,5 h	24 h	48 h

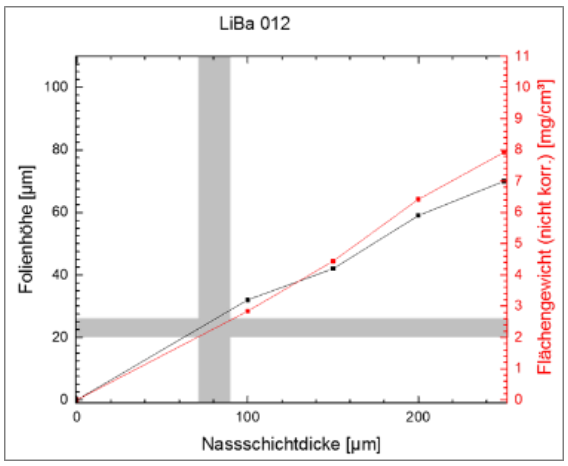

Abbildung 52: Auftragung des Flächengewichts gegen die Nasschichtdicke für LiBa 012

Eine weitere, übergebene Rezeptur (siehe Tabelle 15) verwendet ebenso $LiFePO_4$ als Aktivmaterial und als Leitfähigkeitsadditiv dient ein ternäres Gemisch bestehend aus CNT, Leitfähigkeitsgraphit sowie Ruß. In den Laborversuchen stellte sich heraus, dass die CNT einen positi-

ven Einfluss auf die Langzeitstabilität von $LiFePO_4$-Elektroden haben (siehe Kapitel 3.2.1, siehe Abbildung 31). Außerdem wurde beobachtet, dass PAA der geeignetste Binder für $LiFePO_4$ ist (siehe Kapitel 3.2.3, siehe Abbildung 34) und es stellte sich heraus, dass PAA der geeignetste Binder für $LiFePO_4$ ist. Aufgrund dessen wurde die Rezeptur entsprechend geändert. Tabelle 16 zeigt die durchgeführten Foliengießversuche.

Tabelle 15: Übergebene Rezeptur auf Basis LFP und CNT

Rezeptur 3	90 % $LiFePO_4$ 2,5 % Ruß 2,5 % Leitfähigkeitsgraphit 1 % CNT CP 0014 (von IoLiTec bereitgestellt) 4 % PAA Lösemittel (98 % H_2O +2 % Ethanol)

Tabelle 16: Durchgeführte Foliengießversuche

Versuch		LIBA028	LIBA029
		Einwaage [g]	
LFP		90	90
LTO			
Si/C Komposit			
Ruß			
Ruß		2,5	2,5
Leitfähigkeitsgraphit		2,5	2,5
Carbon Nanotubes		1	1
NanoPletlets			
Ruß			
PAA 25%ig		16	16
Na-CMC (WALO¬CEL™CRT 2000 PA)			
LiOH			
H_2O		105,8	105,8
Ethanol		2,16	2,16
H_2O/Ethanol-Gemisch gesamt		108	108
H_2O plus		"	"
VZK	[mm]	"	"
Gießkastenbreite	[mm]	160 / Rolle	160/rolle
Elektrodenmaterial		A	A
Gießgeschwindigkeit	[m/min]	0,4	0,4
Aufbereitung		Trommel	Trommel
Gießanlage		DII	DII
Aufbereitungszeit	[h]	26h	32h

Die folgende Abbildung zeigt den Zusammenhang zwischen Nassfilmdicke und Folienhöhe bzw. Flächengewicht. Bei einer Nassschichtdicke von 100 µm wird ein Flächengewichte von 3 bis 3,5 $g \cdot cm^{-2}$ erreicht. LiBa 028 verfügt über ein höheres Flächengewicht. Bei einer Betrachtung der Aufbereitungszeiten (siehe Tabelle 17) ist zu erkennen, dass kürzere Mischzeiten zu höheren Flächengewichten führen.

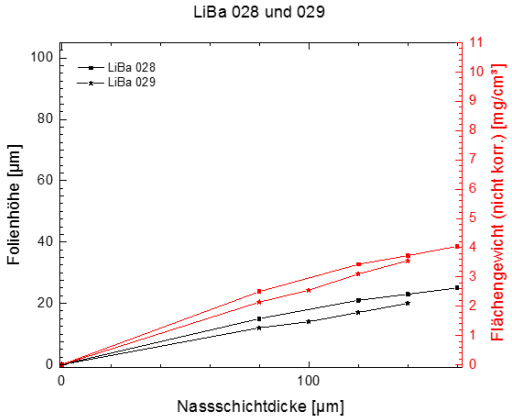

Abbildung 53: Flächengewichte als Funktion der Nassschichtdicke für LiBa 028 und LiBa 029

Tabelle 17: Aufbereitungszeiten der $LiFePO_4$-Schlicker

	LiBa 028	**LiBa 029**
Mischung Wasser, Ethanol, PAA	0,5h	1,0h
Zugabe Ruß und Mischen	3,0h	4,0h
Zugabe CNT und Mischen	1,0h	4,0h
Zugabe $LiFePO_4$ und Mischen	19,0h	19,0h
Zugabe Graphit und Mischen	2,0h	4,0h
Summe	26,0h	32,0h

Tabelle 18: Übergebene Rezeptur auf Basis Si/C und PAA

Zusammensetzung trockene Elektrode	80 % Aktivmaterial (Si/C und Graphit) 5 % Ruß 15 % PAA
Zielwerte	Flächenspezifische Kapazität bei einer Nassfilmdicke von 100 bis 120 µm ca.1,1-1,4 $mAh \cdot cm^{-2}$

Tabelle 18 gibt einen Überblick über die weiterführenden Foliengießversuche. Als Aktivmaterialien wurden ein Si/C- Kompositmaterial verwendet und damit die übergebenen Rezepturen übertragen.

Tabelle 19: Foliengießversuche LiBa 017-018 auf Basis SI/C

Versuch		LIBA017	LIBA018
		Einwaage [g]	
LFP			
LTO			
Si/C Komposit		28	28
Ruß			
Ruß		5	
Leitfähigkeitsgraphit			
Carbon Nanotubes			
NanoPletlets			5
Ruß		52	52
PAA 25%ig		60	60
Na-CMC (WALO¬CEL™CRT 2000 PA)			
LiOH		2,8	2,8
H_2O		160	160
Ethanol		40	40
H_2O/Ethanol-Gemisch gesamt		200	200
H_2O plus		"	"
VZK	[mm]	"	"
Gießkastenbreite	[mm]	160 / Rolle	160 / Rolle
Elektrodenmaterial		Cu, glanz, 15µm	
Gießgeschwindigkeit	[m/min]	0,4	0,4
Aufbereitung		Trommel	Trommel
Gießanlage		DII	DII
Aufbereitungszeit	[h]	4 / 7,5	4 / 6,5

Bei LiBa 017 wurden Rakelspaltvariationen im Bereich 100 bis 150 µm durchgeführt. In LiBa 018 kommen Graphennanoplättchen (Nano platelets) als Leitfähigkeitsadditiv zum Einsatz. Die Rakelspaltvariationen lagen im Bereich von 100 – 150 µm. Folgender Aufbereitungs-Algorithmus wurde angewendet:

- Neutralisation der PAA mittels Lithiumhydroxid LiOH
- Mischen von H_2O + Ethanol + PAA
- Zugabe der Leitfähigkeitsadditive und Si/C weiteres Mischen
- Absieben der Mahlkörper
- Entlüftung des Schlicker

In Abbildung 54 ist ein Si/C-Schlicker dargestellt und Abbildung 55 zeigt die Abhängigkeit des Flächengewichts von der Nassschichtdicke. Die Verwendung der Graphennanoplättchen führt bei gleicher Zusammensetzung des Schlickers zu geringeren Folienhöhen und Flächengewichten, da die Verdichtung des Schlickers zur trockenen Schicht erschwert zu sein scheint.

Abbildung 54: Schlicker LiBa 017

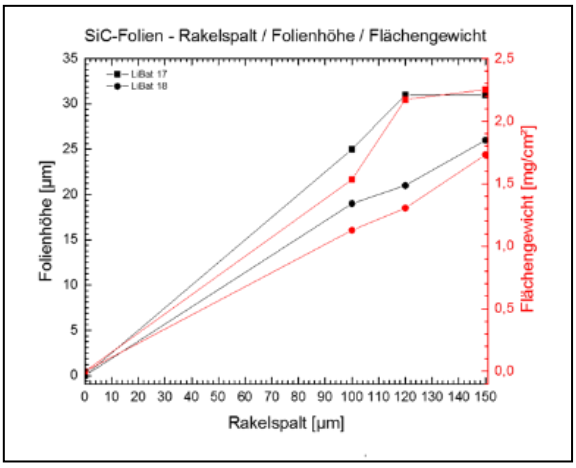

Abbildung 55: Darstellung des Flächengewichts für die Si/C-Folien

Für die Beurteilung der Qualität der Aufbereitung sowie der Homogenität der in der Schicht enthaltenden Partikel wurden FEREM (Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie)-Untersuchungen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 56 und Abbildung 57 dargestellt.

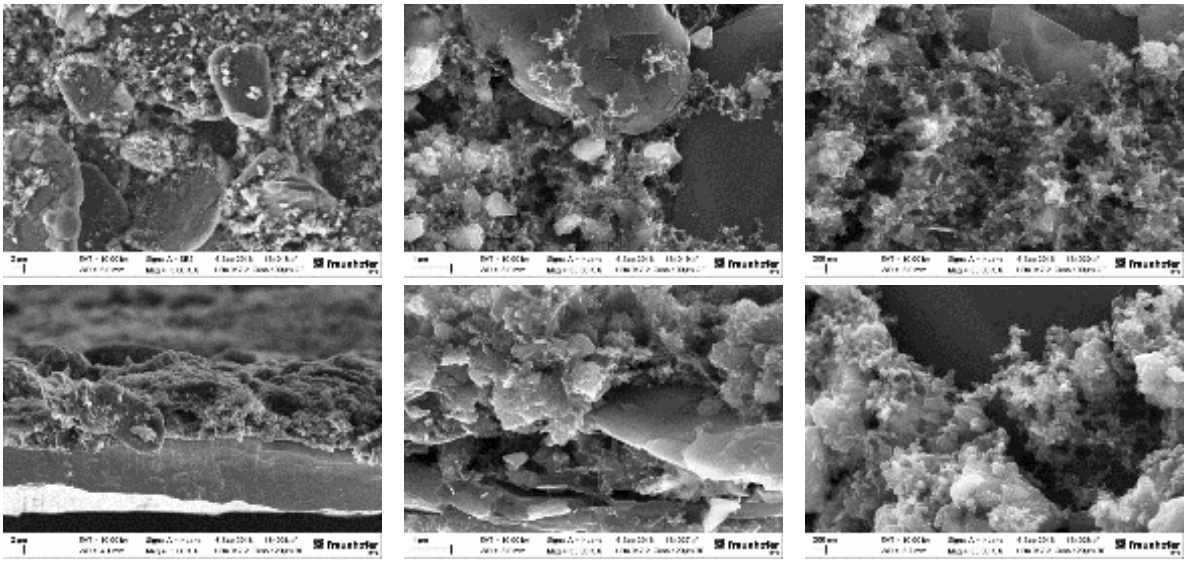

Abbildung 56: LiBa017, Oberfläche (oben), Querschnitt (unten), Spaltbreite 100 µm

Generell zeigen beide Aufnahmeserien eine homogene Partikelverteilung der unterschiedlichen Bestandteile. In den Abbildungen sind deutlich die einzelnen Bestandteile der Schichten zu erkennen. Dabei ist bei der LiBa 017 die bauschige Struktur des Rußes zu erkennen. Die Partikel

legen sich feinverteilt über das Kompositmaterial. Die Graphennanoplättchen in LiBa 018 unterscheiden sich deutlich von den Rußpartikeln in Abbildung 56. Hier liegt eher eine Schichtstruktur vor. Auf beiden Abbildungsserien ist eine gute mechanische Anbindung der Beschichtung an den Stromabnehmer zu erkennen.

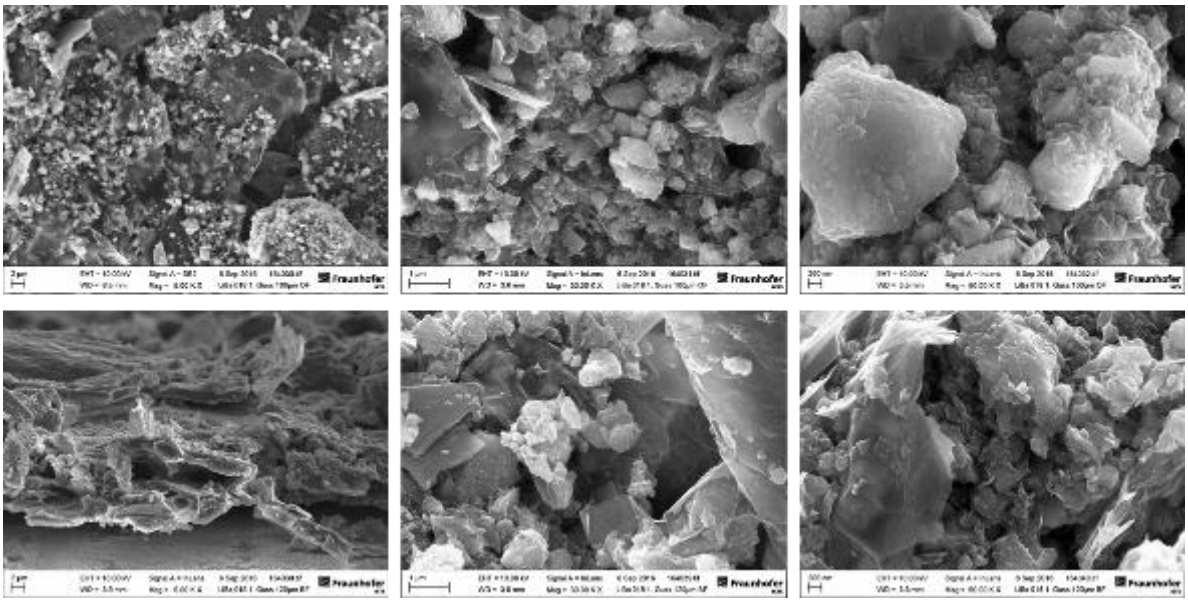

Abbildung 57: LiBa017, Oberfläche (oben), Querschnitt (unten), Spaltbreite 100 µm

4.3 Arbeitspaket10

Ziel:

Entwicklung von Technikumselektroden mit Bindergemischen

Durchgeführte Arbeiten:

Beschichtung der Stromabnehmer (Kupfer- bzw. Aluminiumfolie) mit den Schlickersystemen auf Basis von PAA und Na-CMC-Bindergemischen

- Anpassung Schlicker- Pasten- Rezeptur
- Überprüfung /Anpassung Aufbereitungstechnologie
- Durchführung Beschichtungsversuche
- Untersuchungen zum Einfluss relevanter Schlickereigenschaften sowie prozessrelevanter Einflussgrößen (Rakelspalt, Gießgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit, Temperatur) auf das Trocknungsverhalten und die Qualität der beschichteten Folie

Erzielte Ergebnisse:

Für diese Arbeiten wurde zunächst eine Rezeptur auf Basis von $Li_4Ti_5O_{12}$ mit den Bindern PAA und Na-CMC vom ZBT übergeben. Diese ist in der folgenden Tabelle dargestellt. Als Aktivmaterial wurde das $Li_4Ti_5O_{12}$ mit der Bezeichnung HOMBITEC® LTO5 des Herstellers Venator verwendet. Tabelle 21 zeigt alle in dieser Versuchsreihe durchgeführten Experimente.

Tabelle 20: Übergebene Rezeptur auf Basis von $Li_4Ti_5O_{12}$ und PAA/Na-CMC

Rezeptur 1	90 % $Li_4Ti_5O_{12}$ 5 % Ruß 3,5 % PAA 1,5 % Na-CMC Lösemittel (96 % H_2O + 4 % Ethanol)
Zielwerte	Nassfilmdicke: 70 - 90 µm Aktivmassebeladung: 2,0 - 2,5 mg·cm^{-2}

Die Versuche 015 und 016 wurden aufgrund von Lieferschwierigkeiten der Na-CMC zunächst nur mit PAA als Binder durchgeführt. Die Elektroden LIBA 019 bis LIBA 022 wurden unter Verwendung des PAA/Na-CMC-Bindergemischs hergestellt. Ab LIBA 23 diente aufgrund der Resultate der im Labormaßstab entwickelten $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden (siehe Kapitel 3.1.2.1, siehe Abbildung 24) ausschließlich PAA als Binder. Folgende Aufbereitungstechnologie wurde verwendet:

- Mischung von H_2O + Ethanol + PAA
- Zugabe von Ruß und weiteres Mischen
- Zugabe von $Li_4Ti_5O_{12}$ in 25 g Schritten und weiteres Mischen
- Absieben der Mahlkörper
- Entlüftung des Schlickers

Tabelle 21: Darstellung der durchgeführten Versuche

Versuch		LIBA015	LIBA016	LIBA017	LIBA018	LIBA019	LIBA020	LIBA021	LIBA022	LIBA023	LIBA024	LIBA025	LIBA026	LIBA027	LIBA030	LIBA031
		Einwaage [g]														
LFP																90
LTO		90	90			180	180	184	186	90	90	90	90	90	90	
Si/C Komposit				28	28											
Ruß																
Ruß		5	5	5		10	10	8	8	5	5	5	5	5	5	5
Leitfähigkeitsgraphit																
Carbon Nanotubes																
NanoPletlets					5											
Ruß				52	52											
PAA 25%ig		20	20	60	60	28	28	24	24	20	20	20	20	20	20	20
Na-CMC (WALO¬CEL™CRT 2000 PA)						3	3	2	4							
LiOH				2,8	2,8											
H_2O		98	98	160	160	192	230,4	230,4	192	91,2	91,2	91,2	86,4	81,6	91,2	91,2
Ethanol		2	2	40	40	8	9,6	9,6	8	3,8	3,8	3,8	3,6	3,4	3,8	3,8
H_2O/Ethanol-Gemisch gesamt		100	100	200	200	200	240	240	200	95	95	95	90	85	95	95
H_2O plus		"	"	"	"	40	30	"	104	"	"	"	"	"	"	"
VZK	[mm]	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
Gießkastenbreite	[mm]	160 / Rolle	schwebend	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	160 / Rolle	10 / TSE Düse
Elektrodenmaterial		Alu, matt, 58µm		Cu, glanz, 15µm		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Gießgeschwindigkeit	[m/min]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	Variation
Aufbereitung		Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel	Trommel
Gießanlage		Dll	Dl	Dll	Dll	Dll	Dll	Dll	Dll	Dll	Dll	Dll	Dll	Dll	Dll	Vallbat
Aufbereitungszeit	[h]	4	4	4 / 7,5	4 / 6,5	24	24	24	24	7h	26h	7h	26h	26h	7h	7h

Die folgende Abbildung zeigt das Aussehen des sehr gut gießfähigen Schlickers LiBa 016.

Abbildung 58: Schlicker LiBa016

Mit diesen Schlickern wurden Beschichtungsversuche durchgeführt. LiBa015 wurde auf der diskontinuierlichen Gießanlage DI unter Nutzung des doctor blade auf Rolle Verfahrens gegossen. Da die entsprechenden Nassschichtdicken nicht zu den geforderten Flächengewichten passen, wurde für das Verarbeiten des LiBa016-Schlickers die DII unter Verwendung eines schwebenden Gießkastens verwendet.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Gießanlagen mit dem entsprechenden Auftragssystem sowie die Darstellung der Flächengewichte.

Abbildung 59: Diskontinuierliche Anlage DI (links) mit doctor blade auf Rolle (rechts)

Abbildung 60: Diskontinuierliche Anlage DII (links) mit schwebendem Gießkasten (rechts)

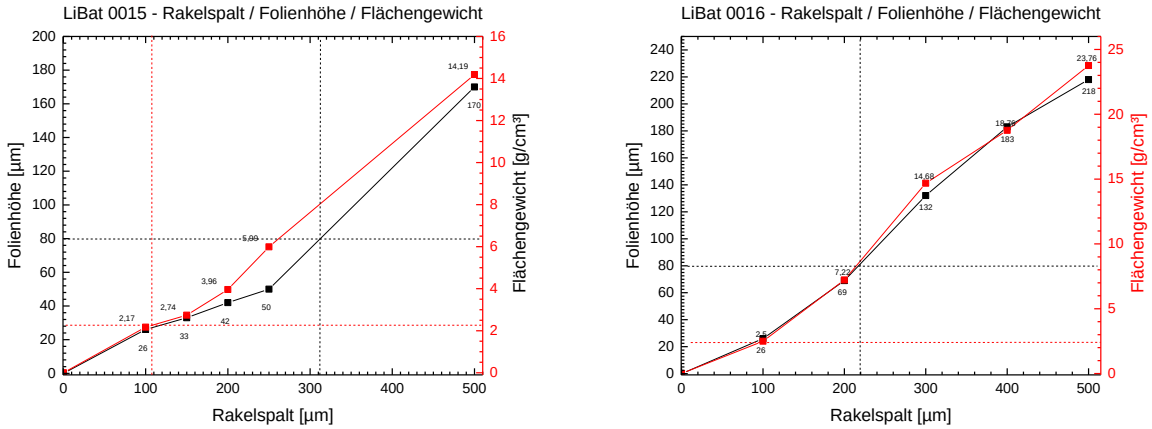

Abbildung 61: **Auftragung des Flächengewichts gegen den Rakelspalt (links: LIBA 015, rechts: LIBA 016)**

Mit dem Vorhandensein des zweiten Binders wurden die Versuche LiBa019-022 durchgeführt. In diese Aufbereitung wurde das Einbringen der Na-CMC integriert, so dass folgende Technologie zum Einsatz kam:

- Trocknung der Aktivmaterialien
- Mischung von H_2O + Ethanol + PAA + Na-CMC für 20 h
- Zugabe von Ruß und weiteres Mischen für 1 h
- Zugabe von $Li_4Ti_5O_{14}$ in 25 g Schritten und weiteres Mischen für 3 h
- Absieben der Mahlkörper
- Entlüften des Schlickers

LiBa019 und 020 wurden nach der übergebenen Rezeptur hergestellt. Diese wiesen nach dem Gießen ein leicht fleckiges Aussehen auf. Daher wurde der Aktivmaterialanteil in LiBa021 und 022 etwas erhöht. Die Schlicker wiederum wurden auf der DI mit doctor blade auf Rolle vergossen.

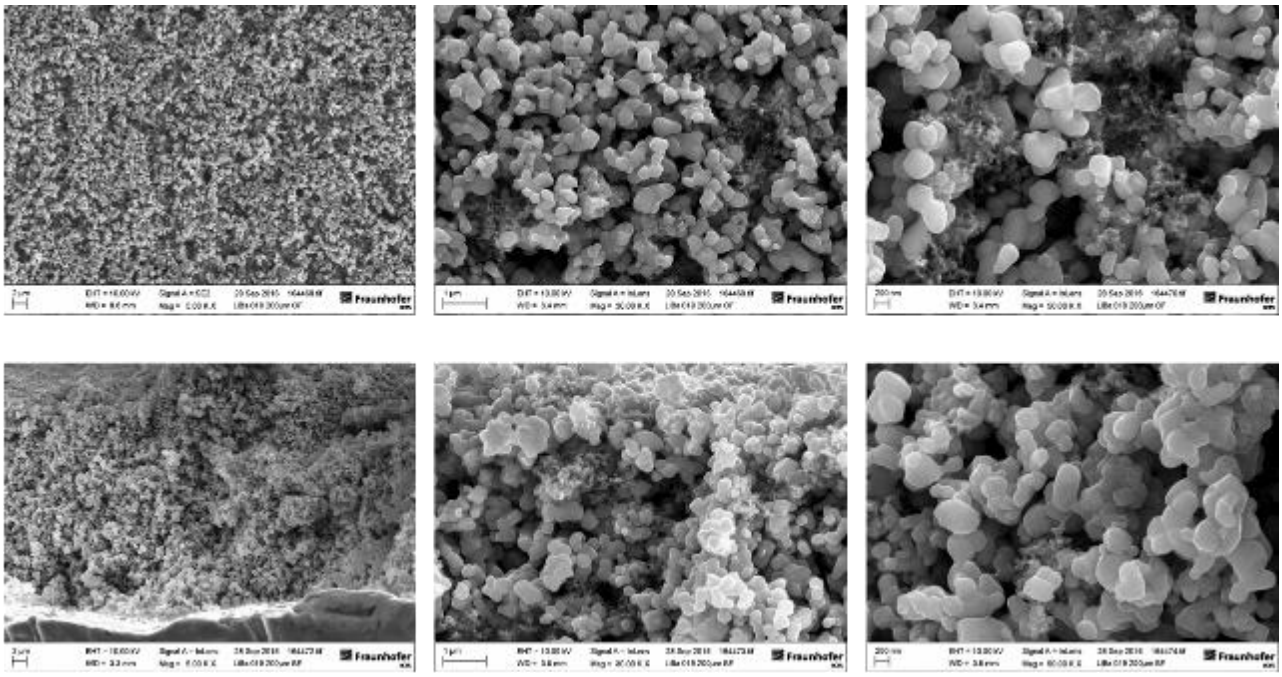

Abbildung 62: FEREM Untersuchungen an LiBa019, Oberfläche (oben), Querschnitt (unten)

Die Partikelverteilung in der gegossenen und getrockneten Schicht wurde mittels FEREM-Aufnahmen analysiert, dargestellt in Abbildung 62und Abbildung 63. Es liegt jeweils eine sehr homogene Partikelverteilung vor.

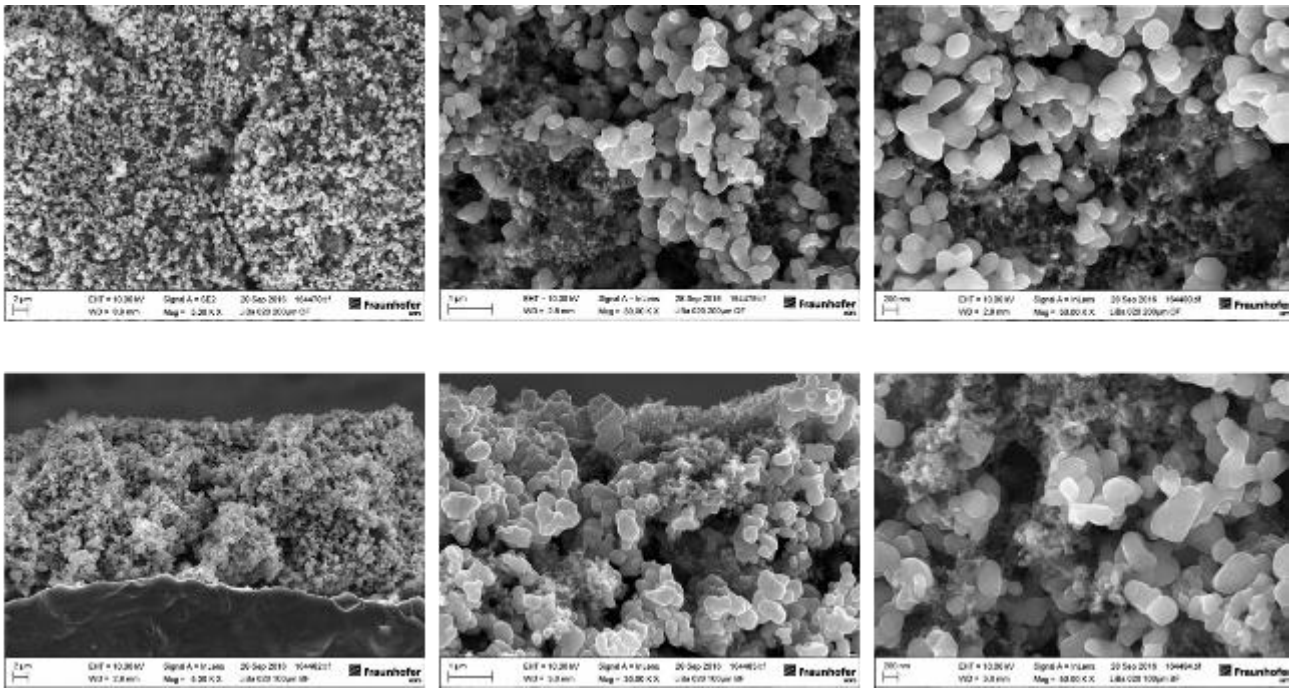

Abbildung 63: FEREM Untersuchungen an LiBa020, Oberfläche (oben), Querschnitt (unten)

Die zu den Versuchen gehörenden Flächengewichte sind in Abbildung 64 dargestellt.

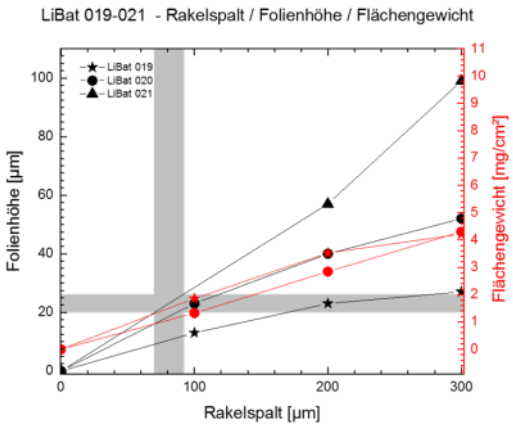

Abbildung 64: Darstellung der Flächengewichte für LiBa019-021

Von LiBa019 zu LiBa 020 wurde der Anteil an Lösemittelmittel im Gießschlicker erhöht. Das führt zu einer Erhöhung der Folienhöhe, während der Einfluss auf das Flächengewicht nicht signifikant ist. Zusätzlich zu dem höheren Lösemittelanteil wurde in LiBa 021 noch der Anteil an $Li_4Ti_5O_{12}$ unter Reduzierung der Anteile an Ruß sowie PAA erhöht. Dieser Schritt führt erwartungsgemäß zu einer Erhöhung der Folienhöhe.

Die Versuche LiBa 023-027 sowie LiBa30 beschäftigen sich wieder mit der Variation der Aufbereitungszeiten in den unterschiedlichen Zugabe-Schritten, wobei aufgrund der erzielten Resul-

tate im Labormaßstab (siehe Kapitel 3.1.2.1, siehe Abbildung 24) statt einer Bindermischung PAA als einzelner Binder verwendet wurde. Dieses wird in der folgenden Tabelle dargestellt. Die erzielten Flächengewichte in Abhängigkeit von der Nassschichtdicke folgen darauf.

Tabelle 22: Variation der Aufbereitungsparameter für LiBA 023 bis 027 und 030

	LiBa 023	LiBa 024	LiBa 025	LiBa 026	LiBa 027	LiBa 030
Mischung Wasser, Ethanol, PAA	0,5 h	1,0 h	0,5 h	1,0 h	1,0 h	0,5 h
Zugabe Leitruß und Mischen	0,5 h	3,0 h	0,5 h	3,0 h	3,0 h	0,5 h
Zugabe $Li_4Ti_5O_{12}$ und Mischen	6,0 h	22,0 h	6,0 h	22,0 h	22,0 h	6,0 h
Summe	7,0 h	26,0 h	7,0 h	26,0 h	26,0 h	7,0 h

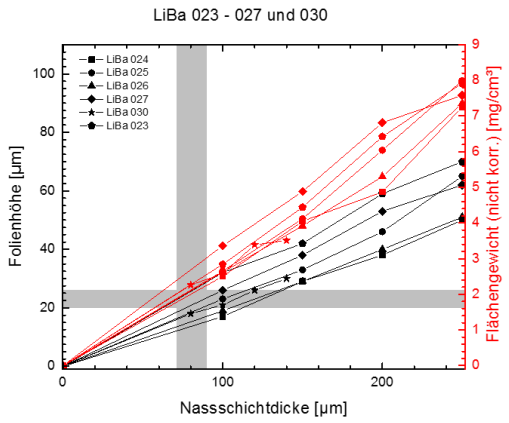

Abbildung 65: Flächengewichte als Funktion der Nassschichtdicke für LiBa 023-027 und 030

LiBa 024, 026 und 027 arbeiten mit Aufbereitungszeiten von insgesamt 26 Stunden, LiBa 023, 025 und 030 mit 7 Stunden Aufbereitungszeit. LiBa 023 - 025 und 030 haben einen identischen Lösemittelanteil, während LiBa 026 und 027 mit geringerem Lösemittelanteil hergestellt wurden. LiBa 024 und 026 haben vergleichbare Zieleigenschaften. Alle anderen Versätze driften auseinander und es lässt sich keine direkte Abhängigkeit zwischen Aufbereitungszeit bzw. Lösemittelanteil und Folieneigenschaften erkennen, so dass die Aufbereitungszeiten keinen Einfluss auf die Folieneigenschaften Folienhöhe und Flächengewicht haben.

LiBa031 stellt einen upscaling-Versuch auf dem ValiBat-Coater dar. Hier wurde erstmal mit einer Schlitzdüse die Schichtbildung durchgeführt.

Abbildung 66: ValiBat-Gießanlage (links) und Schlitzdüse (rechts)

Die Gießanlage mit dem dazugehörenden Schlitzdüsensystem ist in Abbildung 66 dargestellt. Hier wird die Schichtdicke bzw. das Flächengewicht maßgeblich vom Massestrom, definiert durch die Leistung der Schlickerpumpe und der Gießgeschwindigkeit beeinflusst. Daher wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, in der einen wurde bei konstanter Pumpenleistung die Geschwindigkeit variiert und bei der anderen wurde bei konstanter Gießgeschwindigkeit die Pumpenleistung verändert. Beide Reihen wurden mit einem Düsenabstand von 200 µm durchgeführt. Die Zusammensetzung des Schlickers ist in Tabelle 23 gezeigt.

Tabelle 23: Schlickerzusammensetzung des upscaling-Versuches

Versuch	Einheit	LIBA031
$Li_4Ti_5O_{12}$	g	90
Ruß	g	5
PAA 25%ig	g	20
H_2O	g	91,2
Ethanol	g	3,8
H_2O/Ethanol-Gemisch gesamt	g	95
Gießkastenbreite	mm	10 / TSE Düse
Elektrodenmaterial		A
Gießgeschwindigkeit	$m \cdot min^{-1}$	Variation
Aufbereitung		Trommel
Gießanlage		Valibat
Aufbereitungszeit	h	7 h

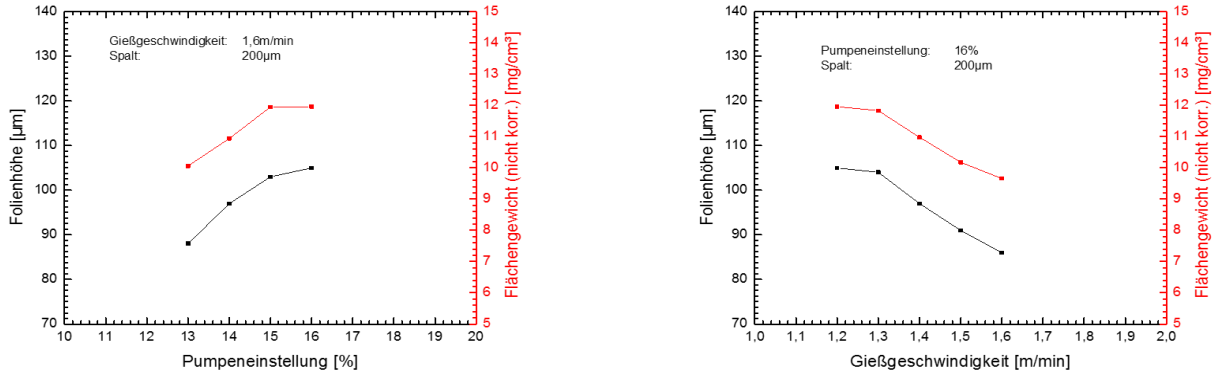

Abbildung 67: Auftragung des Flächengewichts gegen die Pumpleistung (links), Auftragung des Flächengewichts gegen die Gießgeschwindigkeit (rechts)

Aus den Abbildungen ist zu erkennen, dass mit steigender Pumpenleistung, also mit der Erhöhung des der Schlitzdüse zugeführten Massestroms, die Folienhöhe sowie das Flächengewicht ansteigen. Bis zu einer Pumpenleistung von ca. 15 % erhöhen sich Flächengewicht und Folienhöhe quasi-linear mit einem steilen Anstieg. Anschließend sinkt der Anstieg bezüglich der Zunahme dieser Parameter und scheint in ein Plateau einzulaufen. Umgekehrt proportional verhält sich der Einfluss der Gießgeschwindigkeit auf Folienhöhe und Flächengewicht. Ab einer Geschwindigkeit von 1,3 $m \cdot min^{-1}$ fallen diese Parameter stark ab. Bis zu einer Geschwindigkeit von 1,3 $m \cdot min^{-1}$ ist kein signifikanter Einfluss erkennbar.

4.4 Arbeitspaket 11:

Ziel:

Entwicklung einer Methode zur Aufbringung von Haftvermittlerschichten auf Kohlenstoffbasis

Durchgeführte Arbeiten:

Die Arbeiten dieses Arbeitspaketes sollten auf den Ergebnissen des AP 4 und AP 7 aufbauen. Die Ergebnisse dieses Arbeitspaketes erwiesen sich aber als nicht zielführend, so dass eine Methodenentwicklung nicht durchgeführt wurde. Wie bereits in Kapitel 2, erwähnt, wurden hierfür in Abstimmung mit den Projektpartnern und den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses ein „AP11/12“ eingeführt (siehe unten) sowie das AP10 um einen upscaling-Versuch auf dem Schlitzdüsen-ValiBat-Coater erweitert.

4.5 Arbeitspaket 12:

Ziel:

Entwicklung von Technikums- Elektroden auf Haftvermittlerschichten

Durchgeführte Arbeiten:

- Da dieses Arbeitspaket unmittelbar auf die Ergebnisse des AP 11 aufbaut, konnten auch diese Arbeiten nicht zielführend durchgeführt werden.
- In Absprache und Übereinstimmung mit den Projektpartnern wurde eine inhaltliche Änderung des Arbeitspaketes beschlossen und als AP 11/12 neu geführt.

4.6 Arbeitspaket 11/12:

Ziel:

Untersuchung von Skalierungseffekten

Durchgeführte Arbeiten:

- Messtechnische und analytische Untersuchung von anlagenabhängigen Skalierungseffekten (Prozessparameter, Tape-Eigenschaften)
- Erarbeitung von quantifizierbaren Daten der Parameterunterschiede
- Erstellung eines „Katalogs“ von anlagenabhängigen Skalierungseffekten

Erzielte Ergebnisse:

Um die Zusammenhänge zwischen der Verwendung unterschiedlicher Gießanlagen auf ausgewählte Folieneigenschaften zu untersuchen, wurde ein graphitbasiertes Batterieschlickersystem ausgewählt. Es wurden die in Abbildung 68 dargestellten Anlagen in die Untersuchungen einbezogen. Hier wurden die Skalierungseffekte hinsichtlich der verwendeten Gießanlage, des Schichtbildungsverfahrens und der Trocknung im Zusammenhang mit den wichtigsten applikationsrelevanten Eigenschaften der gegossenen Folie untersucht. Durch die Wahl der 4 Gießanlagen konnten Ansatzgrößen von 100 ml bis 10 l verglichen werden. Das entspricht Versuchsfolien von wenigen cm Länge bis mehreren Metern gegossener Folien.

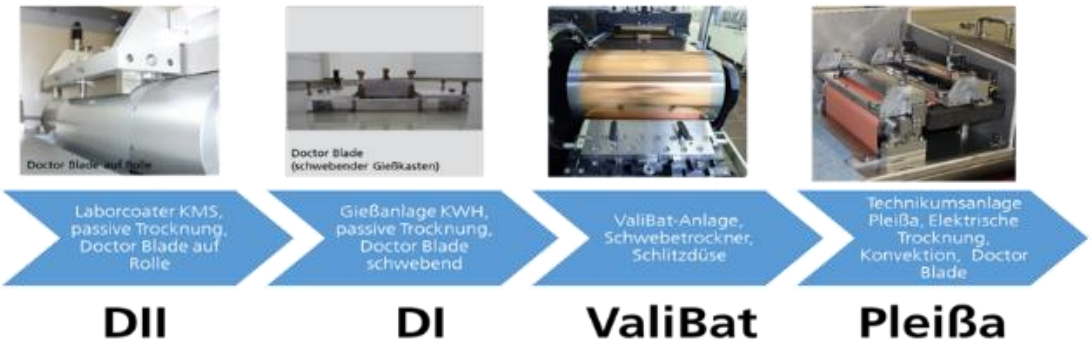

Abbildung 68: Überblick über die vorhandenen Gieß- bzw. Beschichtungsanlagen

Tabelle 24: Darstellung der Parametervariationen

Anlage	Geschwindigkeit [m/min]	Rakelspalt [µm]	Folienhöhe [µm]	Rohdichte [g/cm³]	Porosität [%]	Flächengewicht [mg/cm²]
DI	1	100	27	0,96	53,84	2,27
DI	1	140	36	0,93	55,3	3,29
DI	1	180	48	0,92	55,35	4,43
DI	1	220	60	0,93	55,05	5,66
DI	1	260	83	0,93	55,09	7,67
DII	1	100	26	0,92	55,58	2,45
DII	1	140	44	0,92	55,4	4,24
DII	1	180	55	0,91	55,86	5,12
DII	1	220	71	0,92	55,48	6,44
DII	1	260	77	0,92	55,47	7,11
DII	0,2	100	25	0,93	55,1	2,34
DII	0,2	150	46	0,89	57,15	4,08
DII	0,4	100	25	0,92	55,32	2,33
DII	0,4	150	46	0,94	54,75	4,08
DII	0,6	100	24	0,94	54,52	2,19
DII	0,6	150	48	0,9	56,45	4,44
Valibat SD	1	150	127	0,95	54,11	12,11
Pleißa	1	120		0,79	61,7	3,78
Pleißa	1	140		0,79	61,7	5,45
Pleißa	1	160		0,79	61,7	6,72
Pleißa	1	180		0,79	61,7	7,35
Pleißa	1	200		0,79	61,7	8,39
Pleißa	1	220		0,79	61,7	9,13
Pleißa	1	240		0,79	61,7	10,75
Pleißa	1	260		0,79	61,7	11,25

Für die Versuchsdurchführung wurden die Gießgeschwindigkeit und der Rakelspalt bzw. der Schlitzdüsenabstand für jede Gießanlage variiert und in Zusammenhang mit der Folienhöhe, der Rohdichte, der Folienporosität sowie dem Flächengewicht ausgewertet.

Darstellung der Skalierungseffekte

<u>Einfluss des Rakelspaltes</u>

Der Rakelspalt wurde im Bereich von 100 – 260 µm variiert und es wurde ein Schlitzdüsenabstand von 150 µm gewählt. Es wurde der Einfluss auf die Folienporosität, die Gründichte, die Folienhöhe sowie das Flächengewicht untersucht. Gegossen wurde mit einer Geschwindigkeit von $1 m \cdot min^{-1}$. Die folgenden Abbildungen zeigen die Zusammenhänge.

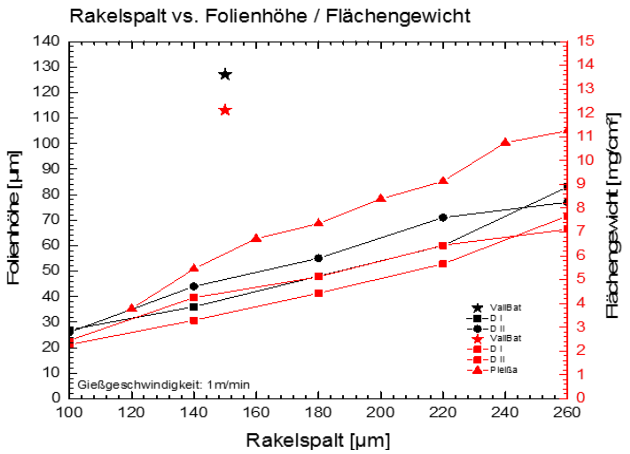

Abbildung 69: Einfluss des Rakelspaltes auf die Folienhöhe und das Flächengewicht

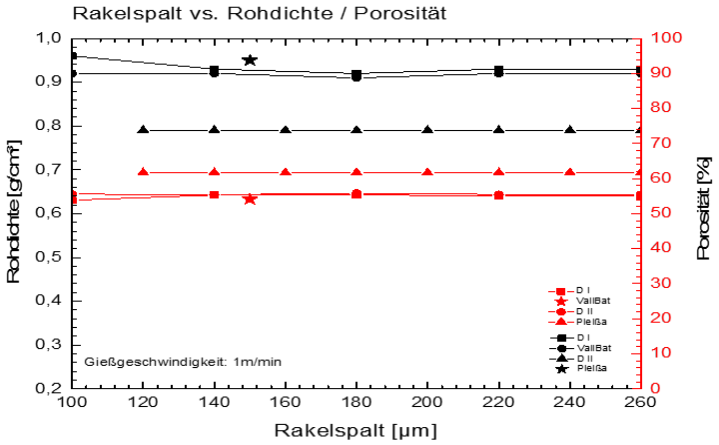

Abbildung 70: Einfluss des Rakelspaltes auf Rohdichte und Porosität

Folienhöhe und Flächengewichte werden erwartungsgemäß stark vom Rakelspalt beeinflusst. Für die einzelnen Gießanlagen nehmen die Unterschiede in Folienhöhe und Flächengewicht mit steigendem Rakelspalt zu. Der Rakelspalt hat keinen Einfluss auf Rohdichte und Porosität der Folien. Diese werden hauptsächlich durch die Schlickereigenschaften bestimmt. Da für jeden Versuch Schlicker einer Charge verwendet wurden, sind die Schlickereigenschaften identisch.

<u>Einfluss der Gießgeschwindigkeit</u>

Die Gießgeschwindigkeit wurde im Bereich von 0,2 bis 1 $m \cdot min^{-1}$ für beide Anlagen variiert. Es wurde ein Rakelspalt von 620 µm gewählt und ein Gießkasten mit einer Breite von 30 cm verwendet. Es wurde der Einfluss auf die Folienporosität, die Gründichte, die Folienhöhe sowie das Flächengewicht untersucht. Diese Untersuchungen wurden auf der diskontinuierlichen Anlage DI durchgeführt. Die Schlitzdüse wurde nicht in die Untersuchungen einbezogen, da die Folienhöhe und somit das Flächengewicht hier signifikant von der Pumpleistung (der Schlickerdosierung) abhängt.

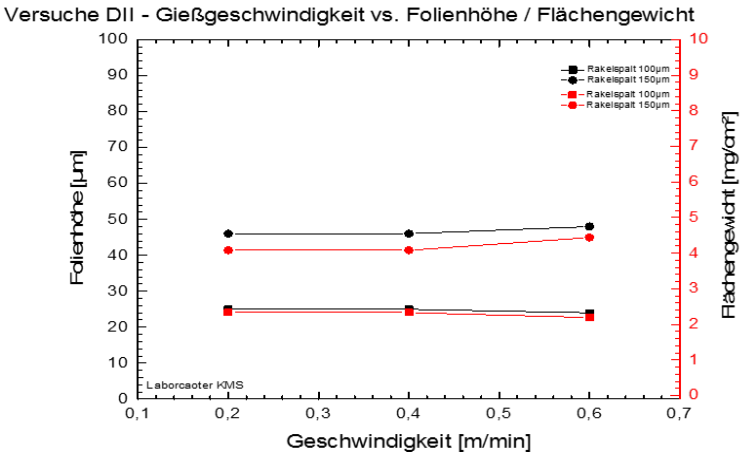

Abbildung 71: Einfluss der Gießgeschwindigkeit auf Folienhöhe und Flächengewicht

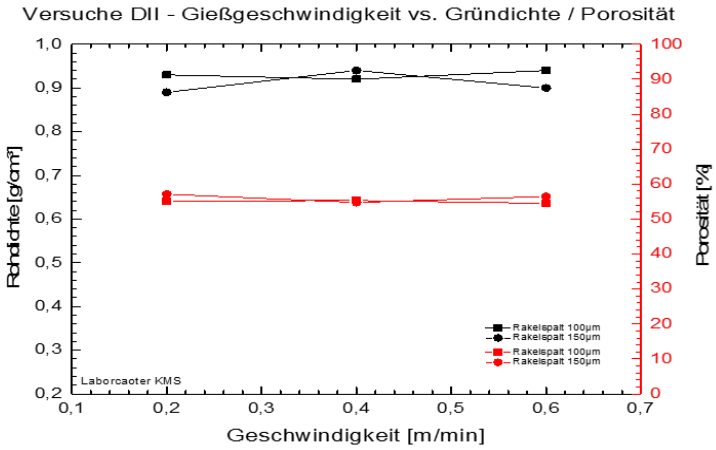

Abbildung 72: Einfluss der Gießgeschwindigkeit auf Gründichte und Porosität

Die Gießgeschwindigkeit hat einen geringen Einfluss auf die hier untersuchten Folieneigenschaften. Die Unterschiede in den Messwerten liegen im entsprechenden zulässigen Schwankungsbereich der Zieleigenschaften.

4.7 Arbeitspaket13:

Ziel:

Strukturaufklärung

Durchgeführte Arbeiten:

- Messung der rheologischen Eigenschaften der entwickelten Foliengießschlicker an einem Funghilab-Rotationsviskosimeter (Fa. Bioblock scientific) zur Prozesskontrolle.
- Untersuchung der Verteilung der Partikel in den gegossenen Elektroden (Homogenität) durch Feldemissions-Rasterelektronen-Mikroskopie (Grünfolien-FEREM-Messung)
- Bestimmung der Porosität durch Quecksilberporosimetrie von Elektroden
- Messung der Schichtdicke der gegossenen Elektroden
- Erarbeitung von Zusammenhängen und Einflussgrößen
- Erstellen von Skalierungsdiagrammen

Erzielte Ergebnisse:

Projektbegleitend wurden während der gesamten Laufzeit die entwickelten Schlicker sowie die Elektroden auf Basis der unterschiedlichen Aktivmaterialien analytisch charakterisiert. Für die Charakterisierung der Schlicker LiBa 001 bis LiBa031 wurde die Viskosität gemessen und an allen beschichteten Stromabnehmern wurden Flächengewichte, Gründichten und Höhen gemessen. An ausgewählten Proben wurde die Struktur mittels REM aufgeklärt. Die Ergebnisse sind in den entsprechenden Arbeitspaketen mit eingegliedert.

Die vom IKTS durchgeführten REM-Untersuchungen für die Projektpartner sind in den jeweiligen Arbeitspaketen dargestellt und ausgewertet.

Da $LiFePO_4$ hygroskopisch ist und in Wasser oxidiert werden kann, wurde die Stabilität des $LiFePO_4$ in Wasser (24 Stunden) mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) überprüft. Die Struktur des $LiFePO_4$ wurde während der Behandlung in Wasser nicht verändert.

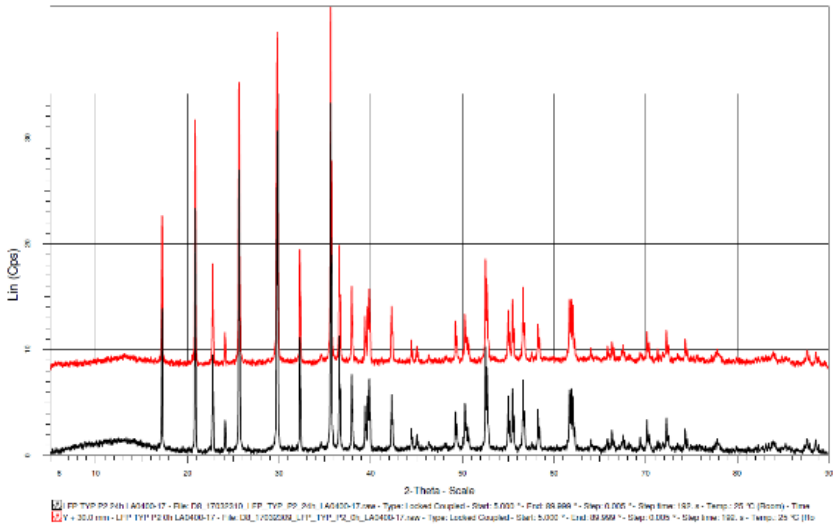

Abbildung 73: XRD-Messungen des $LiFePO_4$ in Abhängigkeit von der Aufbereitungsdauer

4.8 Zusammenfassung der Ergebnisse des IKTS

Im Rahmen des AP 8 wurde eine Technologie für die Aufbereitung von Batterieschlickern erarbeitet die es ermöglicht, Technikums-Elektroden zu realisieren. Aufbauend auf der Trommelaufbereitung konnten die in AP 9 übergebenen Schlickerrezepturen auf Basis von $LiFePO_4$, $Li_4Ti_5O_{12}$ und Si/C mit PAA als Binder in den Technikumsmaßstab übertragen und Elektroden gefertigt werden. Hier stellte sich im Laufe der Versuche heraus, dass die Wahl der Beschichtungsanlage für das Erreichen von Zielwerten signifikant ist und für jedes Aktivmaterialsystem unterschiedlich ist. Auch hier bestätigen FEREM Aufnahmen die gute Homogenität der Elektroden. Innerhalb des AP 10 wurden Schlickerrezepturen auf Basis von Bindergemischen aus PAA und Na-CMC übergeben. Ein System basiert auf $LiFePO_4$ und CNT, das andere System basiert auf $Li_4Ti_5O_{12}$ und dem Bindergemisch. Die Aufbereitung erfolgte für beide Systeme in Trommelmühlen. Für beide Systeme konnte eine Technikums- Übertragung erarbeitet und die anvisierten Bereiche der Flächengewichte konnten erreicht werden. Die FEREM Aufnahmen zeigen gute Homogenitäten. Des Weiteren wurde ein erfolgreicher upscaling Versuch auf der Schlitzdüsenanlage (ValiBat) durchgeführt. Im Rahmen des AP11/12 konnte eine Auswahl an Eigen-

schafts- und Prozessparameter-Unterschiede bei der folientechnischen Verarbeitung eines Stoffsystems mittels unterschiedlicher Anlagentechnik herausgearbeitet werden. Daraus ergab sich die Aufgabenstellung, diese Unterschiede zu evaluieren und Parameter zu finden, welche eine Übertragbarkeit der Technologien ermöglicht. Für das Schlickersystem steht mit den Untersuchungen ein Instrument zur Verfügung, was es ermöglicht, bei Anlagenwechsel Folien gleicher Zieleigenschaften zu gießen. Es wurde im Ergebnis der Untersuchungen ein Skalierungsdiagramm erstellt, welches es erlaubt, bei vorgegebenen Zieleigenschaften der Beschichtung die Anlagen und Parameter zu wählen, die diesen Bereich realisieren. Abbildung 74 zeigt diese Zusammenhänge für die Zielgröße Flächengewicht, Abbildung 75 für die Zielgröße Porosität.

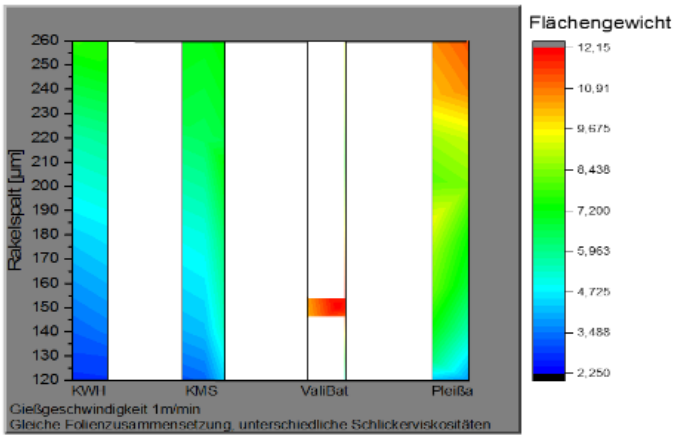

Abbildung 74: Darstellung des Flächengewichtes als Funktion des Rakelspaltes für die verwendeten Gießanlagen

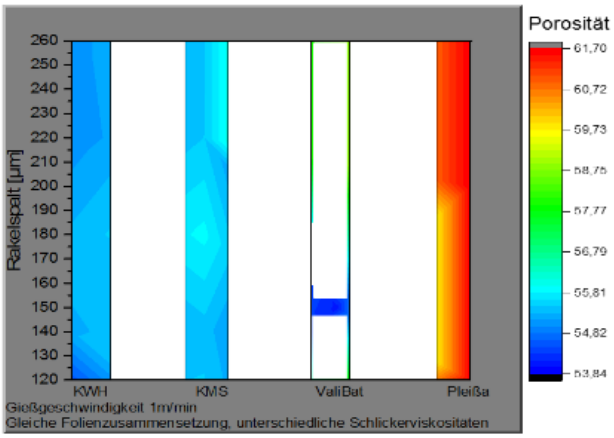

Abbildung 75: Darstellung der Porosität als Funktion des Rakelspaltes für die verwendeten Gießanlagen

5 Ergebnisse der Forschungsstelle 3 (UDE)

5.1 Experimenteller Teil

5.1.1 Elektrodenherstellung

Als Aktivmaterial auf der Anode kommt ein kommerziell verfügbares Si/C-Komposit zum Einsatz. Bei diesem Material sind Silizium-Nanopartikel mit Graphen-Nanoplättchen umgeben und mit diesen verbunden. Der Si-Gehalt liegt bei ca. 67 Gew.%. Das Ausgangsmaterial wird mit einem Sieb der Maschenweite von 20 µm siebklassiert. Lediglich die Fraktion des Durchgangs mit einer Partikelgröße < 20 µm wird für die weitere Verarbeitung zu Elektroden verwendet.

Abbildung 76: Prinzipielle Struktur des kommerziell verfügbaren Si/C-Komposits

Die Elektrodenpräparation ist schematisch in Abbildung 77 dargestellt. Zunächst wird dem Lösungsmittel der Binder zugegeben und unter permanentem magnetischem Rühren gelöst. Die Lösungsmittelmasse beträgt zwischen 1 und 5 g. Danach wird der Binderlösung das Leitfähigkeitsadditiv zugegeben. Um eine homogene Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs in der Binderlösung zu realisieren wird die Suspension mit einem Ultraschallhomogenisator dispergiert. Die Ultraschallbehandlung wird bei einer Leistung von 25 W über eine Dauer von 3 min durchgeführt. Anschließend wird der Dispersion das Aktivmaterial zugegeben und die Komponenten werden mit einem Turbomischer über eine Dauer von 1 h bei einer Drehzahl von 10.000 / min miteinander vermischt. Im Fall der Si/C-Komposit-Graphit-Mischelektroden wird nach Zugabe des Si/C-Komposits zur Binder-Ruß-Dispersion eine zusätzliche Ultraschallbehandlung bei einer Leistung von 25 W über eine Dauer von 3 min durchgeführt. Danach erfolgen die Zugabe des Graphits und die Vermischung der Komponenten mittels Turbomischer, wie zuvor erläutert. Während der gesamten Prozessdauer wird das Probengefäß mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt.

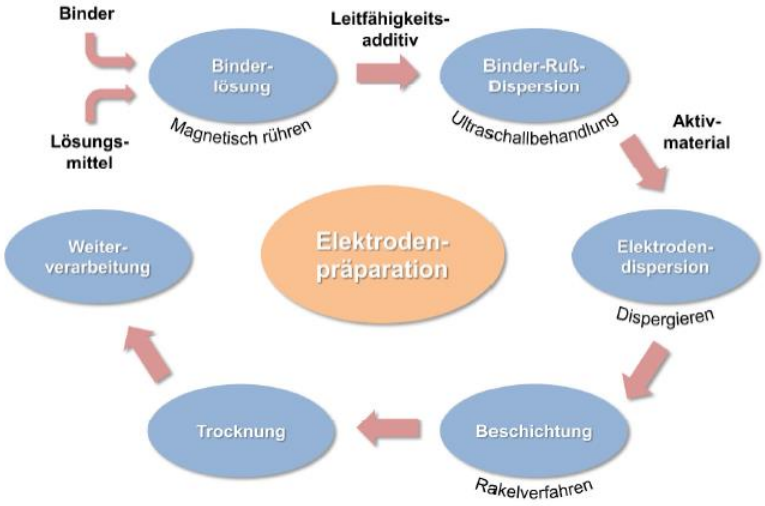

Abbildung 77: Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation

Die hergestellte Elektrodendispersion wird mit Hilfe einer justierbaren Rakel und einem automatischen Filmziehgerät mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/s auf die Stromabnehmer appliziert. Die Nassfilmdicke wird dabei in Abhängigkeit des Aktivmaterials und der gewünschten flächenspezifischen Aktivmaterialbeladung zwischen 40 und 200 µm definiert. Nach dem Beschichtungsprozess werden die Elektroden bei einer Temperatur von 90 °C für 8 h unter Vakuum getrocknet. Mittels Laserschneidverfahren werden die Elektroden kreisrund auf einen gewünschten Probendurchmesser von 12 oder 14 mm zugeschnitten. Abschließend werden die Elektroden bei einer Temperatur von 90 °C für 24 h unter Vakuum getrocknet und unmittelbar danach in eine mit Argon gefüllte Glovebox transferiert und dort gelagert.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Messung der Haftfestigkeit von Elektrodenbeschichtungen

Zur Untersuchung der Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtungen der hergestellten Elektroden wurde eine Messmethode entwickelt, die auf einem Abziehtest basiert. Die Messung wurde mit einer Universalprüfmaschine der Firma Instron® GmbH (Typ: Instron 5565) durchgeführt. Abbildung 78 zeigt schematisch die Versuchsanordnung.

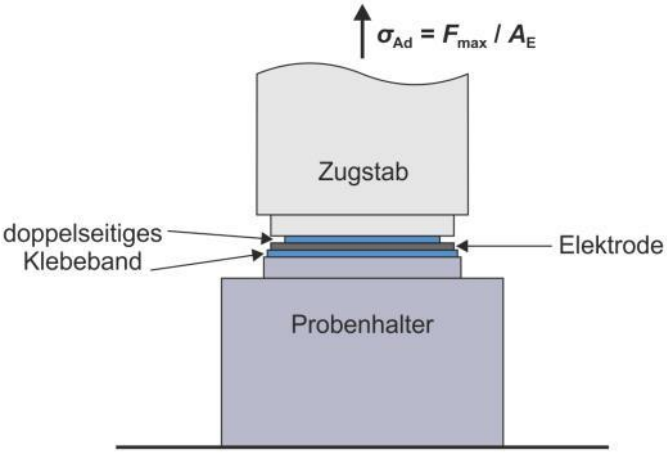

Abbildung 78: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Elektrodenbeschichtungen.

Die zu untersuchenden Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm werden mit Hilfe eines doppelseitigen Klebebandes an der Elektrodenober- bzw. Unterseite zwischen einem Probenhalter und einem Zugstab fixiert. Zunächst wird der Zugstab mit einer Kraft von 100 N für eine Dauer von 1 min axial gegen den Probenhalter gedrückt, um eine definierte Haftung des Klebebandes an der Elektrode zu erzielen. Unmittelbar danach wird der Zugstab mit einer Geschwindigkeit von 6 mm·s^{-1} entgegen der Richtung des Probenhalters weggezogen und die dafür notwendige Kraft F in Abhängigkeit der Zuglänge l gemessen. Die gemessene maximale Kraft F_{max} unmittelbar vor dem Ablösen der Elektrodenbeschichtung bezogen auf die abgezogene Elektrodenfläche A_E beschreibt die Haftfestigkeit σ_{Ad} der Elektrodenbeschichtung:

$$\sigma_{\mathrm{Ad}} = \frac{F_{\mathrm{max}}}{A_{\mathrm{E}}} \qquad \text{Gleichung7}$$

Aus jeweils drei Einzelmessungen gleichwertiger Elektroden wird schließlich der arithmetische Mittelwert der Haftfestigkeit σ_{Ad} gebildet. Bei den in diesem Vorhaben durchgeführten Haftfestigkeitsmessungen konnte kein vollständiger Abriss der Elektrodenbeschichtung von dem Stromabnehmer, sondern ausschließlich ein Abriss der Elektrodenbeschichtung innerhalb der Elektrodenstruktur beobachtet werden. Das bedeutet, dass die Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung an den Stromabnehmer größer ist, als die interpartikuläre Haftfestigkeit innerhalb der Elektrodenstruktur. Somit wird in diesem Vorhaben die interpartikuläre Haftfestigkeit beurteilt, die zudem einen direkten Rückschluss auf die mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur zulässt. Zudem ist die messbare Haftfestigkeit limitiert durch die maximale Haftfestigkeit des doppelseitigen Klebebandes an die Elektrodenbeschichtung oder die Messapparatur (ca. 2,7 MPa). Aus diesem Grund wurde für die Ermittlung der Haftfestigkeit von Elektrodenbeschichtungen und zur Untersuchung unterschiedlicher Einflussparameter (z.B. Binderanteil) ausschließlich Modellelektroden herangezogen, die lediglich aus dem Aktivmaterial und dem Binderpolymer bestehen.

5.2.2 Einfluss unterschiedlicher wasserbasierter Binderpolymere

In diesem Vorhaben wurden unterschiedliche wasserbasierte Binderpolymere und deren Einfluss auf die Elektrodenstruktur von siliziumbasierten Elektroden untersucht. Verwendet wurden die folgenden Binderpolymere:

- Na-CMC (Natriumcarboxymethylcellulose)
- PAA (Polyacrylsäure)
- SBR (Styrolbutadien-Kautschuk)
- Na-Alginat (Natriumalginat)

5.2.2.1 Anoden auf Basis der Binderpolymere Na-CMC/SBR und Na-Alginat

Im Projektverlauf wurde der Einfluss der wasserlöslichen Binderpolymere Polyacrylsäure (PAA), Mischungen aus Na-Carboxymethylcellulose / Styrolbutadien-Kautschuk (Na-CMC/SBR) und Na-Alginat auf die Elektrodeneigenschaften untersucht.

Für diese Untersuchungen wurden jeweils mit identischer Zusammensetzung Modellelektroden (85 m-% Si/C und 15 m-% Binder) für Haftfestigkeitsmessungen sowie Elektroden (80 m-% Si/C, 15 m-% Binder und 5 m-% Ruß) zur Ermittlung der Zyklenbeständigkeit hergestellt.

Tabelle 25: Feststoffanteile der hergestellten Modellelektroden mit identischer Zusammensetzung (85 m-% Si/C, 15 m-% Binder) in Abhängigkeit des Binderpolymers.

Binderpolymer	Feststoffanteile der Modelldispersionen / m-%
PAA	30 %
Na-CMC/SBR	25 %
Na-Alginat	16 %

Die Abbildung 79 zeigt die gemessene Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung der Modellelektroden in Abhängigkeit des Binderpolymers. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die PAA-Elektrode die höchste Haftfestigkeit im Vergleich aufweist, während die Haftfestigkeit der Na-Alginat-Probe unzureichend ist. Die Verwendung von Na-Alginat erfordert zudem einen extrem hohen Lösungsmittelanteil, um die Feststoffe homogen zu dispergieren.

Auf weitere Untersuchungen mit Na-Alginat wurde daher verzichtet.

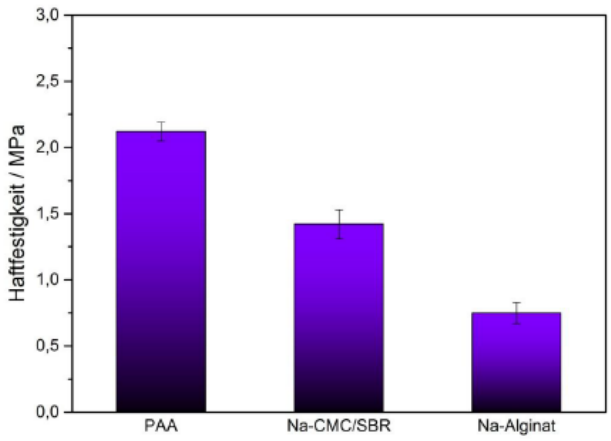

Abbildung 79: Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung der Modellelektroden mit Na-CMC/SBR und Na-Alginat im Vergleich zu PAA als Binderpolymer

Im Anschluss wurden Elektroden auf Basis der Polymere Na-CMC/SBR und PAA hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Die Zusammensetzungen der Elektroden sind in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Elektrodenzusammensetzung der hergestellten Elektroden mit PAA und Na-CMC/SBR. Alle Prozentangaben in m-%.

Aktivmaterial		Ruß	Binder
80 %	35 % Si/C, 65 % Graphit	5 %	15 %

In Abbildung 80 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Elektroden dargestellt. Die Elektrode mit PAA weist die höchste Zyklenbeständigkeit auf. Die geringere Haftfestigkeit der Na-CMC/SBR-Elektrode führt zu erheblicher Degradation der Elektrodenstruktur innerhalb der ersten 100 Zyklen, danach ist der Kapazitätsverlauf stabil.

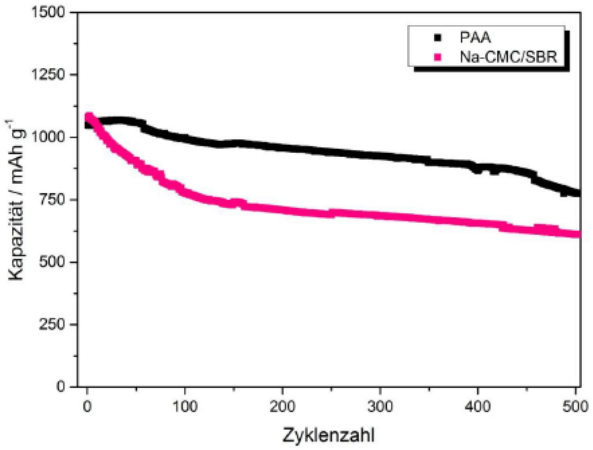

Abbildung 80: Galvanostatische Zyklisierung der nach Tabelle 28 hergestellten Elektroden mit einer C-Rate von C/2 (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,2 V vs. Li/Li^+ und einer Drei-Elektrodenanordnung.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass aufgrund der Verarbeitbarkeit und der erzielten Leistungsfähigkeit der hergestellten Elektroden ausschließlich **Na-CMC** und **PAA** als Binderpolymer für siliziumbasierte Elektroden in Frage kommen. Aus diesem Grund werden in den nachfolgenden Ausführungen dementsprechend diese Ergebnisse diskutiert.

5.2.2.2 Einfluss des Binder Molgewichts von Na-CMC und PAA

Im Rahmen des Vorhabens wurde zunächst der Einfluss des Molgewichts der Binderpolymere Na-CMC und PAA auf die Haftfestigkeit der jeweiligen Elektrodenbeschichtung untersucht. Eine Veränderung des Molgewichts kennzeichnet gleichzeitig eine Veränderung der Kettenlänge des Polymers, sodass dementsprechend eine Veränderung der Haftfestigkeit erwartet wird. Für diese Untersuchung wurden jeweils mit identischer Zusammensetzung Modellelektroden (95 m-% Si/C und 5 m-% Binder) für Haftfestigkeitsmessungen sowie Elektroden (70 m-% Si/C, 20 m-

% Binder und 10 m-% Ruß) hergestellt, um den Einfluss des Molgewichts auf den Feststoffanteil der Elektrodendispersion zu zeigen. Tabelle 27 zeigt die Feststoffanteile der Elektrodendispersionen in Abhängigkeit des verwendeten Binderpolymers.

Tabelle 27: Feststoffanteile der hergestellten Elektroden mit identischer Zusammensetzung (70 m-% Si/C, 20 m-% Binder und 5 m-% Ruß) in Abhängigkeit des Binderpolymers und des Molgewichts.

Binderpolymer	Molgewicht / g·mol^{-1}	Feststoffanteil / m-%
Na-CMC	90.000	25
	250.000	18
	700.000	8
PAA	100.000	25
	240.000	20
	450.000	17
	1.250.000	6

Wie aus Tabelle 27 ersichtlich ist, ist bei identischer Elektrodenzusammensetzung und gleichzeitiger Steigerung des Molgewichts des Binderpolymers jedoch ein höherer Lösungsmittelanteil und dadurch eine Verminderung des Feststoffanteils der Elektrodendispersion notwendig, um die Komponenten homogen zu dispergieren. Dieser Aspekt spiegelt die Verarbeitbarkeit der Elektrodendispersion wieder, wobei ein geringer Feststoffanteil für eine Übertragung in einen industrierelevanten Maßstab als besondere Herausforderung gesehen werden muss.

Die folgende Abbildung 81 und Abbildung 82 zeigt die gemessene Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung der Modellelektroden in Abhängigkeit des Binderpolymers und des Molgewichts.

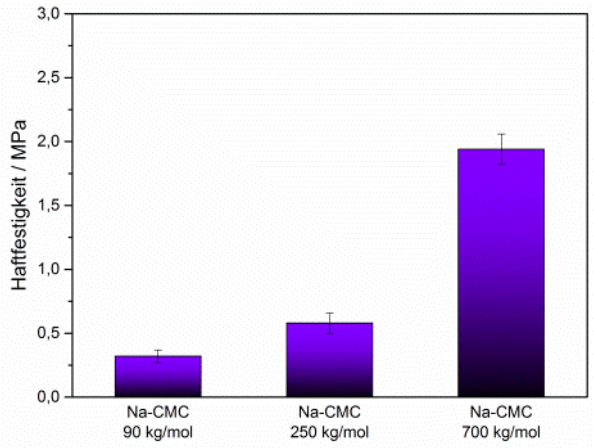

Abbildung 81: Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung der Modellelektroden mit Na-CMC als Binderpolymer und in Abhängigkeit des Molgewichts.

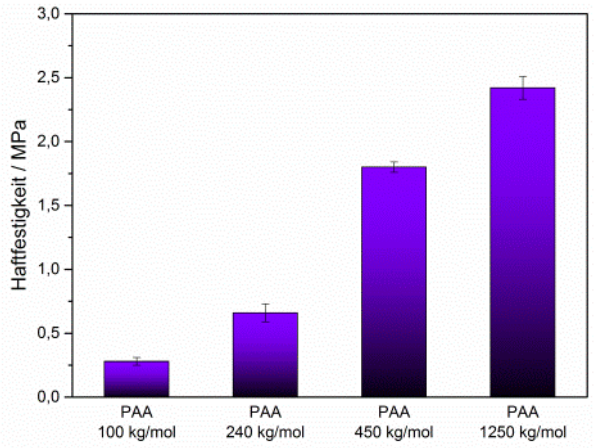

Abbildung 82: Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung der Modellelektroden mit PAA als Binderpolymer und in Abhängigkeit des Molgewichts.

Aus diesen Abbildungen ist ersichtlich, dass mit Zunahme des Molgewichts und gleichbleibender Elektrodenzusammensetzung eine Steigerung der Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung bei beiden Binderpolymeren erzielt wird. Eine besonders gute Haftfestigkeit wird hier mit der PAA und einem Molgewicht von 450.000 bzw. 1.250.000 $g \cdot mol^{-1}$ erzielt. Das Binderpolymer Na-CMC ruft demgegenüber eine unzureichende Haftfestigkeit hervor bzw. setzt für die Elektrodendispersion bei ausreichender Haftfestigkeit einen sehr geringen Feststoffanteil voraus, sodass eine Übertragung in den Technikumsmaßstab nicht sinnvoll ist. **Aus diesem Grund beschränken sich die nachfolgenden Ausführungen auf die Diskussion der Elektroden mit PAA als Binderpolymer**.

In einem nächsten Schritt wurde dann analysiert inwieweit der Binderanteil reduziert und der Aktivmaterialanteil in der Elektrode gesteigert werden kann. Dazu wurden Elektroden auf Basis des Binderpolymers PAA mit einem Molgewicht von 450.000 $g \cdot mol^{-1}$ hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Die Zusammensetzungen der Elektroden sind in Tabelle 28 aufgeführt.

Tabelle 28: Elektrodenzusammensetzung der hergestellten Elektroden mit PAA und einem Molgewicht von 450.000 $g \cdot mol^{-1}$. Alle Prozentangaben in m-%. Der Feststoffanteil für alle Proben beträgt 25 %.

Bezeichnung	Aktivmaterial		Ruß	PAA
70-20-10	70 %	50% Si/C, 50 % Graphit	10 %	20 %
80-15-5	80 %		5 %	15 %
90-5-5	90 %		5 %	5 %

In Abbildung 83 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Elektroden dargestellt.

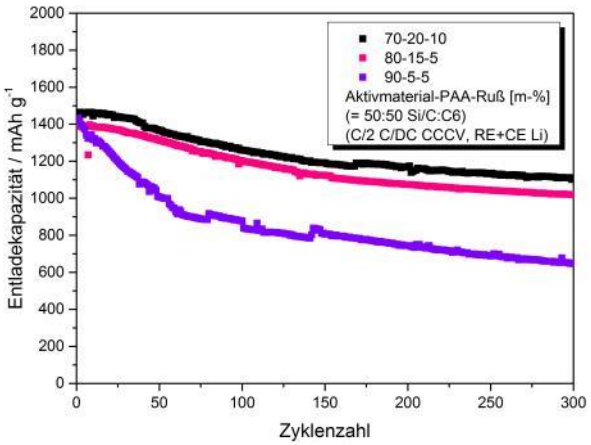

Abbildung 83: Galvanostatische Zyklisierung der nach Tabelle 28 hergestellten Elektroden mit einer C-Rate von C/2 (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,2 V vs. Li/Li^+ und einer Drei-Elektrodenanordnung.

Es ist deutlich ersichtlich, dass der Aktivmaterialanteil bis auf 80 % gesteigert sowie der Binderanteil auf bis zu 15 % reduziert werden kann, um eine gute elektrochemische Leistungsfähigkeit und Zyklenstabilität zu erzielen. Erst bei weiterer Zunahme des Aktivmaterialanteils auf 90 % und Reduzierung des Binderanteils auf 5 % findet eine erhebliche Degradation der Elektrode statt.

Um nun den Binderanteil weiter zu reduzieren und den Aktivmaterialanteil noch weiter zu steigern, wurde in einem weiteren Versuch das Binderpolymer PAA mit einem Molgewicht von 1.250.000 $g \cdot mol^{-1}$ verwendet und mit einer Elektrode auf Basis der PAA mit einem Molgewicht von 240.000 $g \cdot mol^{-1}$ verglichen. Die Elektrodenzusammensetzungen sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Elektrodenzusammensetzung der mit PAA hergestellten Elektroden. Alle Prozentangaben in m-%. Der Feststoffanteil für alle Proben beträgt 30 %..

Bezeichnung	**Aktivmaterial**		**Ruß**	**Binder PAA**	
80-15-5	80 %	35% Si/C, 65 % Graphit	5 %	m_w = 240.000 $g \cdot mol^{-1}$	15 %
90-5-5	90 %		5 %	m_w = 1.250.000 $g \cdot mol^{-1}$	5 %

In Abbildung 84 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Elektroden dargestellt.

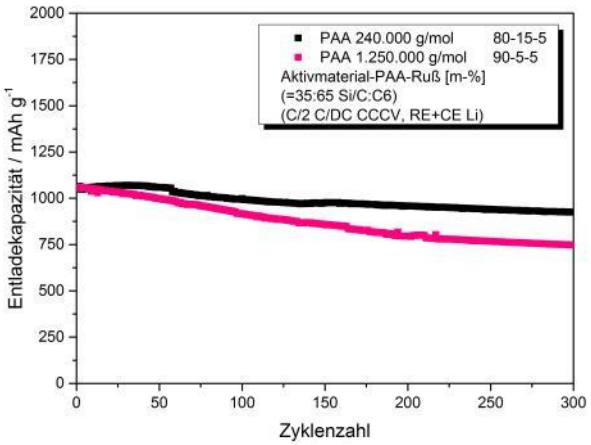

Abbildung 84: Galvanostatische Zyklisierung der nach Tabelle 29 hergestellten Elektroden mit einer C-Rate von C/2 (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,2 V vs. Li/Li^+ und einer Drei-Elektrodenanordnung.

Aus diesen Versuchen wird ersichtlich, dass der Aktivmaterialanteil deutlich gesteigert sowie der Binderanteil reduziert werden kann, wenn das Molgewicht des Binderpolymers erhöht wird. Die Zyklenstabilität der Elektroden mit dem hochmolekularen PAA ist jedoch noch etwas geringer als diejenige der Elektroden mit niedermolekularem PAA (29 % gegenüber 12 **%** Kapazitätsverlust nach 300 Zyklen).

5.2.3 Einfluss des Si/C-Anteils in Anoden mit PAA

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der Aktivmaterialzusammensetzung, d. h. das Verhältnis von Si/C-Komposit und Graphit genauer untersucht. Dazu wurden Elektroden mit vergleichbarer Zusammensetzung hergestellt, wobei der Si/C-Anteil variiert wurde. Die Elektroden basieren auf dem Binderpolymer PAA mit einem Molgewicht von 450.000 $g \cdot mol^{-1}$. In Tabelle 30 sind Elektrodenzusammensetzungen der hergestellten Elektroden aufgeführt und Abbildung 85 zeigt REM-Aufnahmen von ausgewählten Elektroden.

Tabelle 30: Elektrodenzusammensetzung der hergestellten Elektroden mit PAA und einem Molgewicht von 450.000 $g \cdot mol^{-1}$. Alle Prozentangaben in m-%. Der Feststoffanteil der Proben beträgt 25 %.

Bezeichnung	**Aktivmaterial**			**Ruß**	**PAA**
		Si/C	Graphit		
10 % Si/C	70 %	10 %	90 %	10 %	20 %
20 % Si/C		20 %	80 %		
30 % Si/C		30 %	70 %		
50 % Si/C		50 %	50 %		
70 % Si/C		70 %	30 %		
100 % Si/C		100 %	0 %		

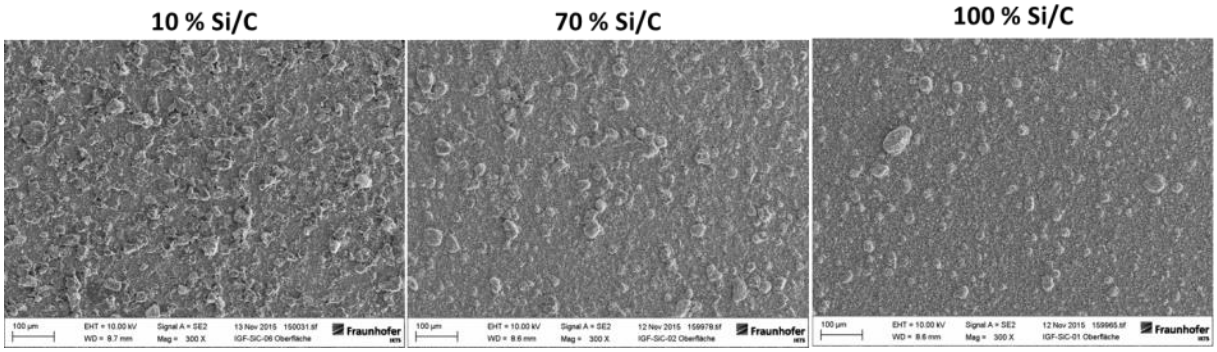

Abbildung 85: REM-Aufnahmen der nach Tabelle 30 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Si/C-Anteils

In Abbildung 86 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Elektroden dargestellt.

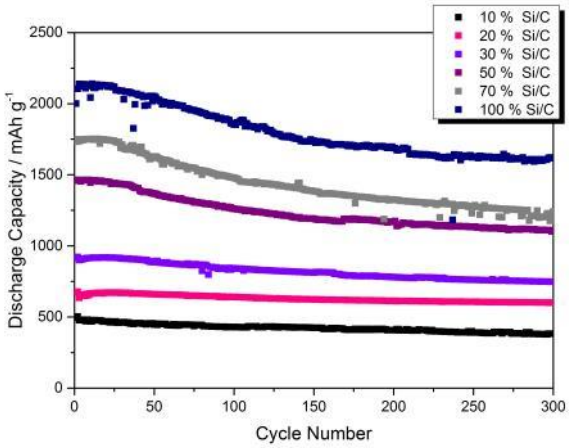

Abbildung 86: Galvanostatische Zyklisierung der nach Tabelle 30 hergestellten Elektroden mit einer C-Rate von C/2 (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,2 V vs. Li/Li^+ und einer Drei-Elektrodenanordnung.

Durch eine Erhöhung des Si/C-Anteils kann die Kapazität der Elektrode signifikant angehoben werden. Eine Steigerung des Si/C-Anteils von 10 % auf 100 % erzielt eine Erhöhung der Kapazität im ersten Zyklus von 502 $mAh \cdot g^{-1}$ auf 2106 $mAh \cdot g^{-1}$. Der logische Grund dafür besteht in der deutlich höheren spezifischen Kapazität von Silizium im Vergleich zu Graphit. Weiterhin kann durch die Erhöhung des Si/C-Anteils eine stärkere Degradation während des Zyklisierungsverlaufs festgestellt werden. Der höchste Kapazitätsverlust, bezogen auf die Kapazität des ersten Zyklus, beträgt bei einem Si/C-Anteil von 70 % nach 300 Zyklen 29 %. Demgegenüber beträgt der niedrigste festgestellte Kapazitätsverlust bei einem Si/C-Anteil von 20 % nach 300 Zyklen lediglich 11 %. Tabelle 31 fasst diese Daten abschließend zusammen.

Der Vergleich macht deutlich, dass der Si/C-Anteil einen erheblichen Einfluss auf die Kapazität und das Degradationsverhalten der Elektrode hat. Hier muss ein Kompromiss zwischen der Kapazität und der Zyklenbeständigkeit der Elektrode gefunden werden.

Tabelle 31: Zusammenfassung der Kapazität des ersten Zyklus und des Kapazitätsverlustes nach 300 Zyklen der nach Tabelle 30 hergestellten Elektroden unter Variation des Si/C-Graphit-Verhältnisses.

Bezeichnung	Reversible Kapazität nach der Formierung	Kapazitätsverlust nach 300 Zyklen
10 % Si/C	502 $mAh \cdot g^{-1}$	14 %
20 % Si/C	685 $mAh \cdot g^{-1}$	11 %
30 % Si/C	923 $mAh \cdot g^{-1}$	19 %
50 % Si/C	1464 $mAh \cdot g^{-1}$	24 %
70 % Si/C	1750 $mAh \cdot g^{-1}$	29 %
100 % Si/C	2106 $mAh \cdot g^{-1}$	23 %

Zur Feststellung von strukturellen Veränderungen der Elektrodenmorphologie während der Zyklisierung wurden konfokalmikroskopische und REM-Aufnahmen von verschiedenen Elektroden aufgenommen. Abbildung 87 zeigt beispielhaft Aufnahmen der Oberfläche von Anoden mit einem Si/C-Anteil von 100 % (10 % Ruß, 20 % PAA), und zwar vor und nach der Formierung und nach bestimmten Zyklenzahlen.

Die Mikroskopie-Aufnahmen verdeutlichen die signifikante Änderung der Oberflächenmorphologie durch die kontinuierliche Rekonstruktion der SEI im Laufe der Lade- und Entladezyklen. Die Aufnahmen zeigen eine äußerst dicht gepackte Struktur der Elektrode vor der elektrochemischen Analyse. Zudem werden ca. 10 µm große Agglomerate über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt beobachtet, die durch die verwendeten Dispersionsverfahren nicht aufgebrochen werden konnten. Bei detaillierterer Betrachtung wird eine homogene Verteilung der Ruß- und Si/C-Komposit-Partikel beobachtet.

Nach der Formierung der Elektrode kann eine deutliche Veränderung der Elektrodenmorphologie festgestellt werden: Als Folge der mechanischen Belastung während der Lithiierung / Delithiierung werden Mikrorisse unmittelbar neben und innerhalb der Agglomerate beobachtet. Die Risse weisen eine Breite zwischen 100 bis 300 nm auf.

Bei Beurteilung der Elektrodenmorphologie nach 300 Zyklen wird deutlich (Breite der Risse beträgt hier bis zu 5 µm), dass die Elektrodenstruktur dadurch die Möglichkeit erhält, bei der weiteren Zyklisierung die korrespondierende Volumenänderung und somit die mechanische Belastung zu kompensieren.

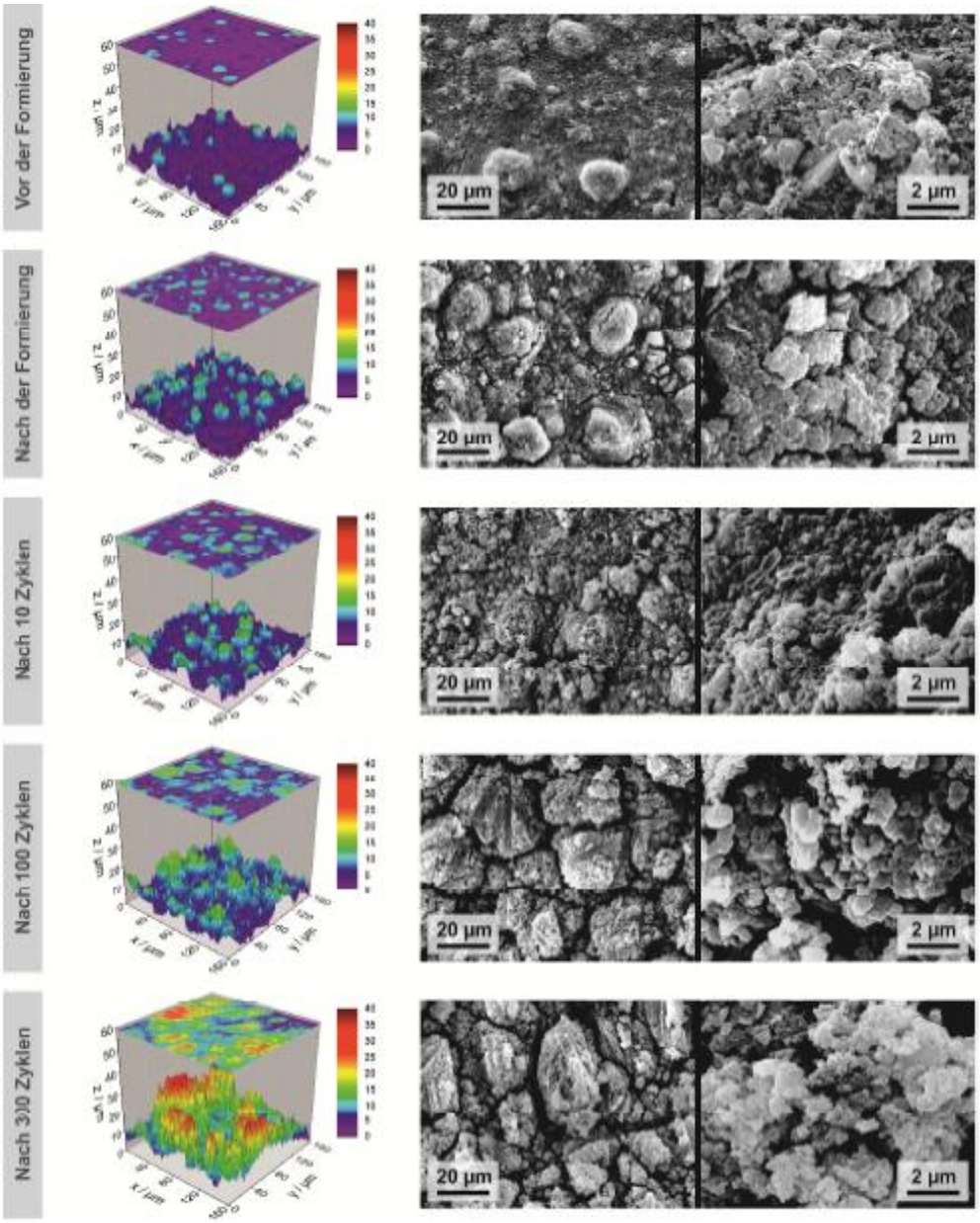

Abbildung 87: REM- und konfokalmikroskopische Aufnahmen der Oberflächentopographie in zwei- und dreidimensionaler Darstellung von Si/C Elektroden (70 % Si/C, 10 % Ruß, 20 % PAA) in Abhängigkeit des Degradationsverlaufs vor und nach der galvanostatischen Zyklisierung

5.2.4 Einsatz von Laponite® RD als Dispergieradditiv für Siliziumelektroden mit PAA

Zur weiteren Verbesserung der Elektrodendispersion wurde von einem Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses, der Firma BYK Additives Ltd (Altana Group), das Dispergieradditiv Laponite® RD zur Verfügung gestellt. Laponite® ist ein Schichtsilikat, das zur Steigerung der Binder-Partikel-Interaktion bei wasserbasierten Bindersystemen, wie z. B. Na-CMC oder PAA, beiträgt. Es konnte bereits nachgewiesen werden, dass Laponite® sich positiv auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit sowie die ionische Leitfähigkeit von Graphitelektroden in Verbindung mit Na-CMC als Binderpolymer auswirkt[81] In Abbildung 88 ist schematisch die Funktionsweise sowie die Kristallstruktur des Schichtsilikats dargestellt.

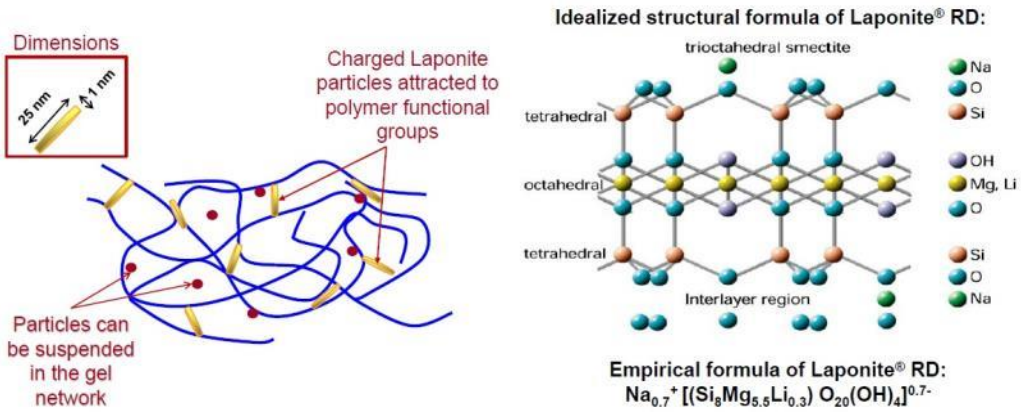

Abbildung 88: Schematische Darstellung der Funktionsweise sowie der Kristallstruktur des Schichtsilikats Laponite® RD.

Zur Untersuchung eines optimalen Laponiteanteils wurde nun PAA durch Laponite teilweise und in unterschiedlichen Verhältnissen ersetzt. Die Zusammensetzungen der hergestellten Dispersionen und Elektroden sowie Modellelektroden sind in Tabelle 32 und Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 32: Elektrodenzusammensetzung der Modellelektroden zur Untersuchung der Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung. Alle Prozentangaben in m-%.

Bezeichnung	**Aktivmaterial**	**Binder PAA** M_w **= 240000 g·mol^{-1}**	**Laponite® RD**
100 % PAA	95 % Si/C	5,0 %	0,0 %
90/10 % PAA/Laponite		4,5 %	0,5 %
80/20 % PAA/Laponite		4,0 %	1,0 %
70/30 % PAA/Laponite		3,5 %	1,5 %

Tabelle 33: Elektrodenzusammensetzung der Elektroden zur Untersuchung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit. Alle Prozentangaben in m-%.

Bezeichnung	**Aktivmaterial**		**Ruß**	**Binder PAA Mw = 240000 g·mol^{-1}**	**Laponite® RD**
100 % PAA	80 %	35 % Si/C, 65 % Graphit	5 %	15,0 %	0,0 %
90/10 % PAA/Laponite				13,5 %	1,5 %
80/20 % PAA/Laponite				12,0 %	3,0 %

Die Abbildung 89 zeigt die gemessene Haftfestigkeit der Beschichtung der Modellelektroden in Abhängigkeit des Laponiteanteils. Aus Abbildung 89 ist ersichtlich, dass mit Zunahme des Laponiteanteils die Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung zunächst zunimmt. Dies ist auf die verbesserte Partikel-Binder-Interaktion zurückzuführen. Als ein optimales PAA/Laponite-Verhältnis kristallisiert sich hier ein Verhältnis von 80/20 % heraus. Bei einer weiteren Erhöhung des Laponiteanteils kommt es danach zur Reduzierung der Haftfestigkeit. Offensichtlich ist bei

einem Verhältnis von 70/30 % der absolute Binderanteil zu gering, um eine gute Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung zu gewährleisten.

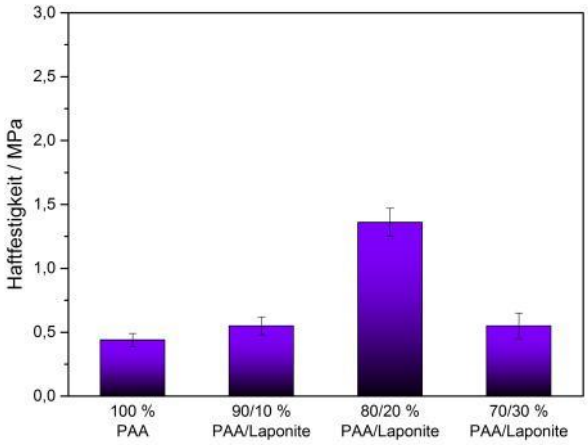

Abbildung 89: Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung der Modellelektroden mit PAA als Binderpolymer und in Abhängigkeit des PAA/Laponite®-Verhältnisses.

Zur weiteren Untersuchung sind nun Elektroden nach Tabelle 33 hergestellt worden. Abbildung 90 zeigt zunächst eine fotographische Aufnahme der Elektrodenbeschichtung in Abhängigkeit des Laponiteanteils sowie Abbildung 91 die gemessene dynamische Viskosität der Elektrodendispersionen.

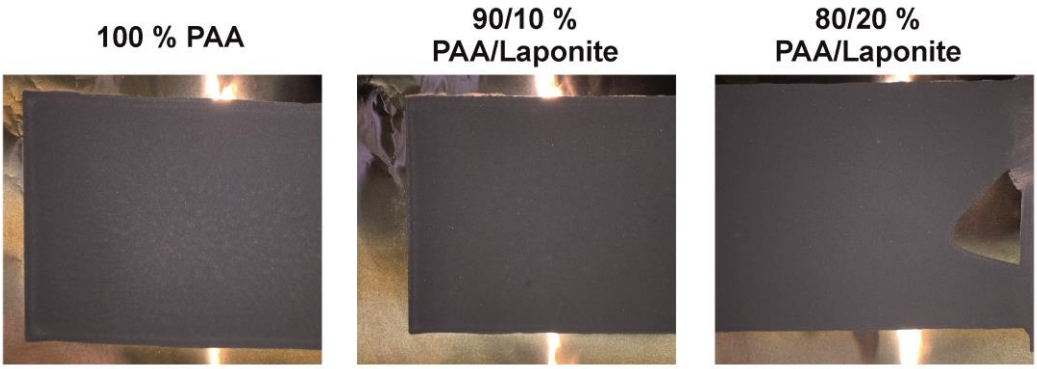

Abbildung 90: Fotographische Aufnahme der Elektrodenbeschichtung in Abhängigkeit des Laponiteanteils.

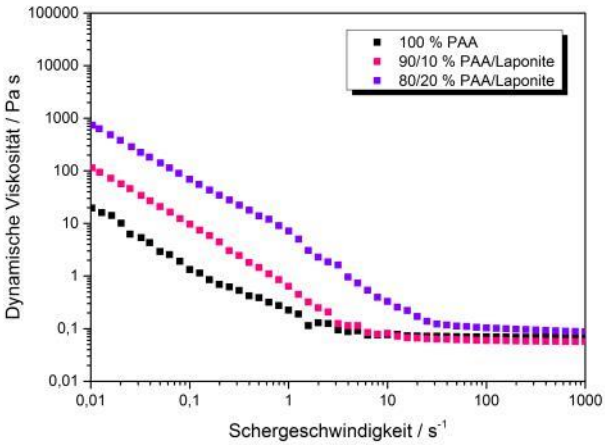

Abbildung 91: Dynamische Viskosität der Elektrodendispersionen in Abhängigkeit des Laponiteanteils.

Aus Abbildung 90 wird deutlich erkennbar, dass sich durch Zugabe von Laponite die Beschichtungsqualität deutlich erhöht. Bei einem PAA/Laponite-Anteil von 80/20 % verschwinden hier optische Entmischungen nahezu vollständig. Dies ist auf die Zunahme der Ruheviskosität der Elektrodendispersion bei Zunahme des Laponiteanteils zurückzuführen (Abbildung 91). Durch die Ausrichtung der Schichtsilikate und der verbesserten Partikel-Binder-Interaktion wird die Elektrodendispersion signifikant stabilisiert, sodass, nachdem die Beschichtung erfolgt ist, keine Entmischungen stattfinden und eine homogene Beschichtung erzielt wird.

In Abbildung 92 sowie Abbildung 93 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung der Elektroden in Abhängigkeit des Laponiteanteils dargestellt. Abbildung 94 zeigt die Untersuchung der Hochstromfähigkeit.

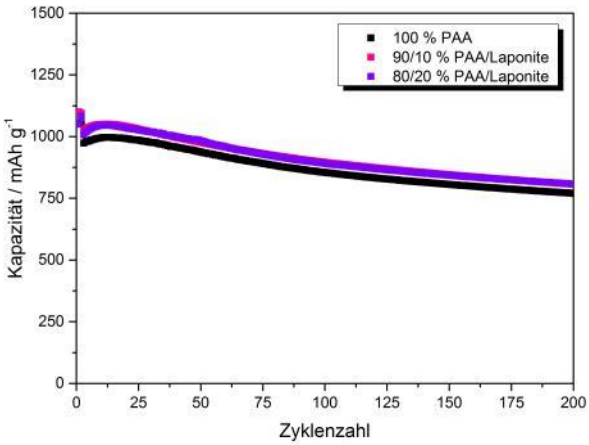

Abbildung 92: Zyklenbeständigkeit der hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Laponiteanteils bei einer C-Rate von C/2 (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,2 V vs. Li/Li^+ und einer Drei-Elektrodenanordnung.

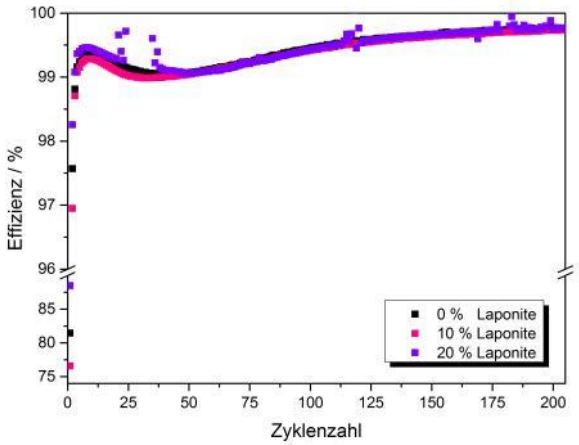

Abbildung 93: Coulomb-Effizienz der hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Laponiteanteils bei einer C-Rate von C/2 (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,2 V vs. Li/Li^+ und einer Drei-Elektrodenanordnung.

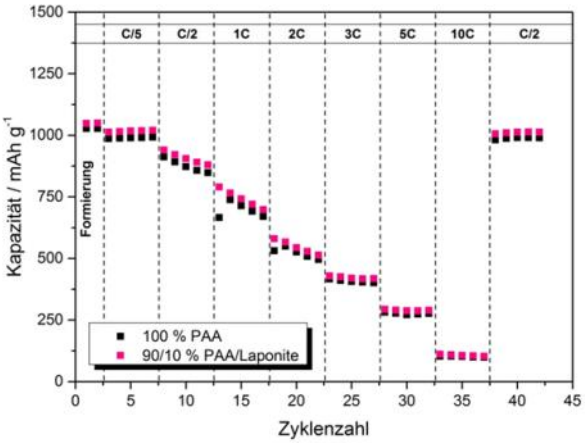

Abbildung 94: Hochstromfähigkeit der hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Laponiteanteils bei einer C-Rate von C/2 (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,2 V vs. Li/Li^+ und einer Drei-Elektrodenanordnung.

Es ist zunächst erkennbar, dass sich die Zugabe von Laponite nicht signifikant auf die Zyklenbeständigkeit und die Hochstromfähigkeit der Elektroden in der Halbzelle auswirkt. Allerdings wird mit Zunahme des Laponiteanteils auf 80/20 % die Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus von 76 % auf 88 % sowie des zweiten Zyklus von 97,5 % auf 98,3 % angehoben. Dies ist auf die zuvor diskutierte höhere Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung zurückzuführen.

Um diesen Effekt noch besser hervorzuheben, wurden zusätzlich Vollzellen hergestellt, die die unterschiedlichen Anoden gegenüber einer identischen Lithiumeisenphosphat-Kathode (LFP) enthielten. Hinsichtlich der absoluten Kapazität sind diese Vollzellen identisch gefertigt worden (identisches N/P-Verhältnis). Abbildung 95 sowie Abbildung 96 zeigen die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Vollzellen in Abhängigkeit des Laponiteanteils bezüglich der Anoden.

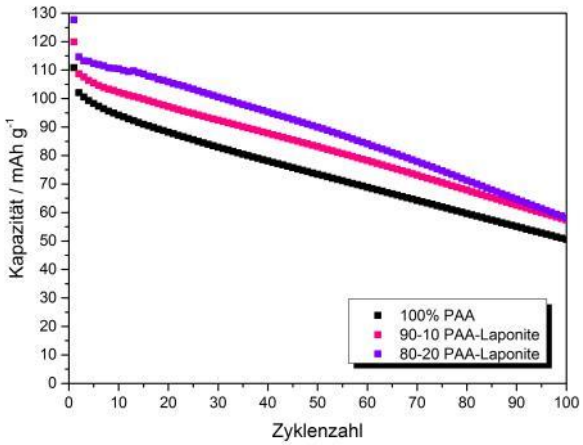

Abbildung 95: Zyklenbeständigkeit der hergestellten Vollzellen mit Siliziumanode und LFP-Kathode (N/P = 1,2) in Abhängigkeit des Laponiteanteils bezüglich der Anode bei einer C-Rate von C/3 Laden und 1C Entladen in einem Potentialbereich zwischen 1,2-3,9 V und einer Zwei-Elektrodenanordnung. Die Kapazität ist bezogen auf die Aktivmasse der Kathode.

Auch hier ist deutlich ersichtlich, dass mit Zunahme des Laponiteanteils auf 80/20 % die Coulomb-Effizienz der Vollzellen im ersten Zyklus signifikant von 73 % auf 83 % steigt. Dieser Effekt wirkt sich dementsprechend positiv auf die Höhe der spezifischen Entladekapazität sowie die Zyklenbeständigkeit der Vollzellen aus.

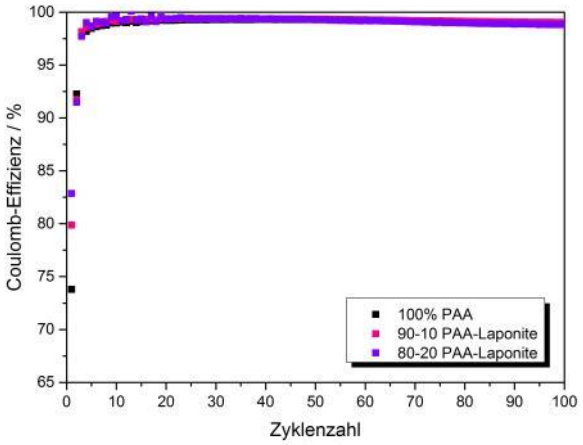

Abbildung 96: Coulomb-Effizienz der hergestellten Vollzellen mit Siliziumanode und LFP-Kathode (N/P = 1,2) in Abhängigkeit des Laponiteanteils bezüglich der Anode bei einer C-Rate von C/3 Laden und 1C Entladen in einem Potentialbereich zwischen 1,2-3,9 V und einer Zwei-Elektrodenanordnung.

5.2.5 Untersuchung von im Technikumsmaßstab herstellten Siliziumelektroden

Die im Projektverlauf erlangten Erkenntnisse wurden dazu benutzt, um Siliziumelektroden im Technikumsmaßstab herzustellen. Dazu wurde die in der folgenden Tabelle aufgeführte Elektrodenzusammensetzung an den Projektpartner IKTS übertragen, der auf dieser Grundlage Siliziumelektroden im Technikumsmaßstab entwickelt hat. Diese Entwicklungsschritte sind in den entsprechenden Ausführungen des Partners IKTS im Kapitel 4 beschrieben.

Tabelle 34: Elektrodenzusammensetzung der mit PAA hergestellten Elektroden. Alle Prozentangaben sind in m-%. Der Feststoffanteil beträgt 25 %..

Aktivmaterial		**Ruß**	**Binder (PAA, m_w = 450.000 $g \cdot mol^{-1}$)**
80 %	35% Si/C, 65 % Graphit	5 %	15 %

In Abbildung 97 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung der Technikumselektrode im Vergleich mit einer Elektrode im Labormaßstab mit identischer Zusammensetzung dargestellt. Die Aktivmassenbelegung beträgt 0,9 $mg \cdot cm^{-2}$ bei der Laborelektrode bzw. 1,0 $mg \cdot cm^{-2}$ bei der Technikumselektrode.

Aus Abbildung 97 ist ersichtlich, dass mit Technikumselektroden vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Höhe der spezifischen Kapazität als auch der Zyklenbeständigkeit erzielt werden.

Allerdings weisen Technikumselektroden eine geringere Coulomb-Effizienz auf. Diese liegt im ersten Zyklus um ca. 7 % geringer (Abbildung 98). Es kann vermutet werden, dass der in der Technikumselektrode verwendete Graphit 1 die Effizienz der gesamten Elektrode im Vergleich zur Laborelektrode vermindert. Bei der Laborelektrode kommt ein Graphit 2 zum Einsatz.

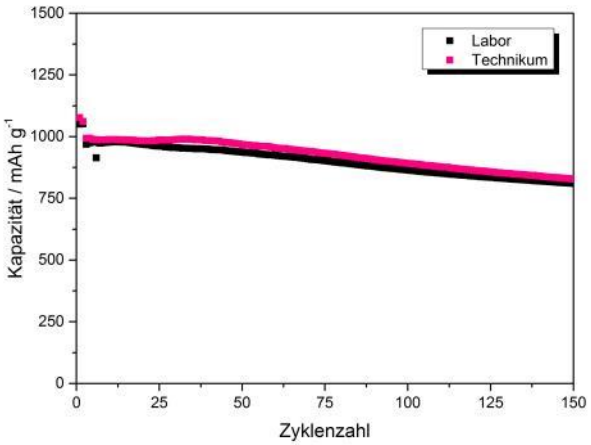

Abbildung 97: Galvanostatische Zyklisierung einer im Labor- sowie Technikumsmaßstab hergestellten Si/C-Elektrode mit einer C-Rate von C/2 (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,2 V vs. Li/Li^+ und einer Drei-Elektrodenanordnung.

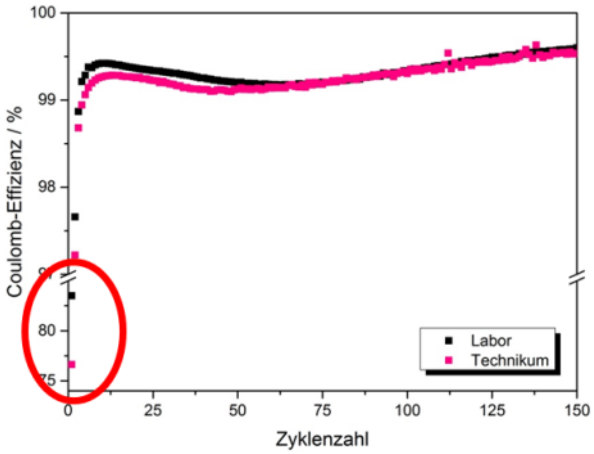

Abbildung 98: Coulomb-Effizienz einer im Labor- sowie Technikumsmaßstab hergestellten Si/C-Elektrode mit einer C-Rate von C/2 (Laden/Entladen) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,2 V vs. Li/Li^+ und einer Drei-Elektrodenanordnung.

Es wurden Vollzellen (Knopfzellen) hergestellt, die die Labor- und Technikums Si/C-Anoden gegenüber einer identischen $LiFePO_4$-Kathode (LFP) enthielten. Die Vollzellen weisen jeweils ein N/P-Verhältnis von 1,2 auf. Abbildung 99 und Abbildung 100 zeigen die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Vollzellen.

In den Vollzellenversuchen wird deutlich, dass die geringere Effizienz der Technikumselektroden zu einer geringeren Kapazität der Vollzellen aufgrund von irreversiblem Lithiumverlust führt.

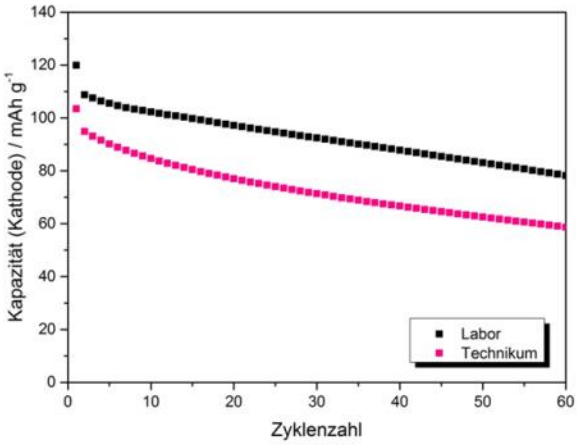

Abbildung 99: Zyklenbeständigkeit der hergestellten Vollzellen (Knopfzellen) mit Siliziumanode und LFP-Kathode (N/P = 1,2) bei einer C-Rate von C/3 Laden und 1C Entladen in einem Potentialbereich zwischen 1,2-3,9 V. Die Kapazität ist bezogen auf die Aktivmasse der Kathode.

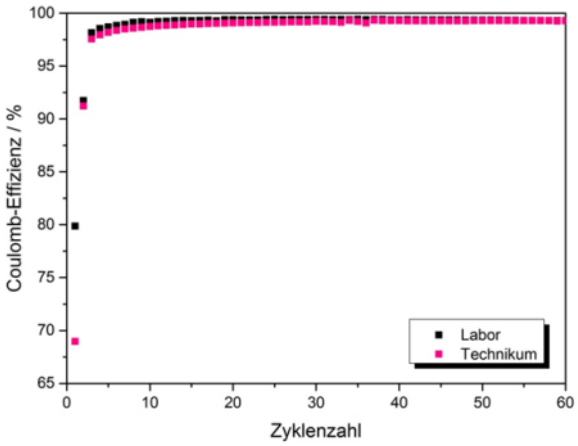

Abbildung 100: Coulomb-Effizienz der hergestellten Vollzellen (Knopfzellen) mit Siliziumanode und LFP-Kathode (N/P = 1,2) bei einer C-Rate von C/3 Laden und 1 C Entladen in einem Potentialbereich zwischen 1,2-3,9 V.

6 Verwendung der Zuwendung

6.1 Forschungsstelle 1 (ZBT)

6.1.1 Personaleinsatz

Die im Bericht erläuterten Arbeiten wurden von mehreren wissenschaftlichen bzw. wiss.-tech. Mitarbeitern (HPA A+B) im Gesamtumfang von 29,05 Personenmonaten durchgeführt. Die ursprünglich geplanten 29,5 Personenmonate wurden somit geringfügig unterschritten.

	Gesamtübersicht Personalmonate ZBT	**2015**												**Vergleich**
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1	1,5	1,5	1,5	1,5	12
Ist	*wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)*	*0,3*	*0,25*	*0,25*	*0,25*	*0,25*	*0*	*1,25*	*0,25*	*3,25*	*1,75*	*2,25*	*2,5*	*12,55*

	Gesamtübersicht Personalmonate ZBT	**2016**												**Vergleich**
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
Ist	*wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)*	*3,5*	*2*	*2*	*1*	*1*	*1*	*1*	*1*	*1*	*1*	*1*	*1*	*16,5*

	Gesamtübersicht Personalmonate ZBT	**2017**												**Vergleich**
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	0,5							5,5
Ist	*wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)*	*0*	*0*	*0*	*0*	*0*	*0*	*0*	*0*	*0*				*0*

6.1.2 Geräte

Im Rahmen des Vorhabens wurde entsprechend des Antrags ein Rotations-Rheometer beschafft und für Messaufgaben im Projekt eingesetzt. Dieses Rheometer wird aktuell in weiteren Projekten der Industriellen Gemeinschaftsforschung im Batteriebereich genutzt.

6.2 Forschungsstelle 2 (IKTS)

6.2.1 Personaleinsatz

Über die Gesamtlaufzeit des Vorhabens wurden die geplanten Personalmonate unterschritten, die geplanten Personalkosten jedoch nicht. In den Jahren 2015 und 2016 wurden die PM um 5,9 PM unterschritten, im Jahr 2017 wurden sie um 0,91 PM überschritten.

	2015	2016	2017	Summe
PM Soll	21,10	18,10	8,80	**51,00**
PM Ist	16,10	17,20	9,71	**44,17**

2015

	Personaleinsatz	Summe Personenmonate 2015	FS	2015											
Plan	Wiss. Mitarbeiter 1	6,00	2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Wiss. Mitarbeiter 2	5,10	2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
	Wiss.-techn. Mitarbeiter	7,00	2	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Summe	**18,10**		1,50	1,50	1,50	1,50	2,00	2,00	1,30	1,30	1,30	1,40	1,40	1,40
Ist	Wiss. Mitarbeiter HAP A/1-3	8,02	2		0,29	0,16	1,14	1,26	0,46	1,14	0,42	0,63	0,74	0,92	0,86
	Wiss. Mitarbeiter HAP B/1	2,04	2		0,23	0,20	0,23	0,23	0,06	0,06	0,23	0,23	0,29	0,11	0,17
	Wiss.-techn. Mitarbeiter HAP D/1-3	6,04	2		0,06	0,27	0,11	0,40	0,52	0,80	0,80	0,76	0,66	0,75	0,91
	Summe	**16,10**		0,00	0,58	0,63	1,48	1,89	1,04	2,00	1,45	1,62	1,69	1,78	1,94

2016

	Personaleinsatz	Summe Personenmonate 2016	FS	2016											
Plan	Wiss. Mitarbeiter 1	6,00	2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Wiss. Mitarbeiter 2	4,10	2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4	0,4
	Wiss.-techn. Mitarbeiter	8,00	2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0
	Summe	**18,10**		1,40	1,40	1,40	1,30	1,20	1,20	1,30	1,30	1,80	2,00	1,90	1,90
Ist	Wiss. Mitarbeiter HAP A/1-3	7,13	2	0,92	0,69	0,85	0,93	1,03	0,76	0,63	0,80	0,42		0,10	
	Wiss. Mitarbeiter HAP B/1	3,89	2	0,46	0,46	0,44	0,40	0,46	0,46	0,29	0,40	0,52			
	Wiss.-techn. Mitarbeiter HAP D/1-3	6,18	2	0,46	0,70	0,40	0,91	0,56	0,72	0,53	0,64	0,64	0,62		
	Summe	**17,20**		1,84	1,85	1,69	2,24	2,05	1,94	1,45	1,84	1,58	0,62	0,10	0,00

2017

	Personaleinsatz	Summe Personenmonate 2017	FS	2017								
Plan	Wiss. Mitarbeiter 1	3,00	2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
	Wiss. Mitarbeiter 2	1,80	2	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2				
	Wiss.-techn. Mitarbeiter	4,00	2	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5				
	Summe	**8,80**		2,00	1,90	1,90	1,30	1,20	0,50	0,00	0,00	0,00
Ist	Wiss. Mitarbeiter HAP A/1-3	3,96	2	0,53	0,38	0,81	0,76	0,78	0,58		0,12	
	Wiss. Mitarbeiter HAP B/1	0,29	2			0,17		0,12				
	Wiss.-techn. Mitarbeiter HAP D/1-3	5,46	2		1,21	1,33	0,97	0,98	0,97			
	Summe	**9,71**		0,53	1,59	2,31	1,73	1,88	1,55	0,00	0,12	0,00

6.2.2 Geräte

Trifft nicht zu

6.3 Forschungsstelle 3 (UDE)

6.3.1 Personaleinsatz

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte der von der UDE durchgeführten Arbeiten wurden von mehreren wissenschaftlichen Mitarbeitern (HPA A) im Gesamtumfang von 32,9 Personalmonaten durchgeführt. Die ursprünglich geplanten 30 Personalmonate wurden somit um 2,9 Personalmonate leicht überschritten.

	Gesamtübersicht Personalmonate UDE	2015												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2	1	1	8

	Gesamtübersicht Personalmonate UDE	2016												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	16

	Gesamtübersicht Personalmonate UDE	2017												Vergleich
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Soll	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	1	1							6
Ist	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	1	1	1	1	2	2		0,45	0,45				8,9

6.3.2 Geräte

Im Rahmen des Projektes wurde im Haushaltsjahr 2015 eine Apparatur zur Herstellung von Knopfzellen planmäßig erworben und erfolgreich in Betrieb genommen

7 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungsstellen entsprechen innerhalb des Projektzeitraums weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens und zum Erreichen der Projektziele notwendig.

Die Upscale-Prozesse für die Technologieübertragung vom Labor- in den halbtechnologischen Maßstab auf Basis von keramischen Foliengießprozessen stellt eine große Herausforderung an die Prozesstechnologie dar. Sowohl die Aufbereitung der Pasten / Schlicker als auch die Beschichtungstechnologie selber unterlagen den Einflüssen von Aufskalierungsprozessen. Der Wechsel von Laboraufbereitungsaggregaten zu in der Keramik üblichen Trommelaufbereitungen sowie der Übergang aus der geschützten Laboratmosphäre in die Technikumsumgebung stellten von Beginn des Projekts an ein zentrales wissenschaftliches und technisches Risiko dar. Dementsprechend kam es im Verlauf des Projekts zu Verzögerungen bei der Realisierung der Technikumselektroden sowie der elektrochemischen Charakterisierung dieser. Folgerichtig wurde daher eine kostenneutrale Verlängerung um 6 Monate notwendig, innerhalb derer diese Arbeiten abgeschlossen werden konnten.

Da die Projektinhalte so aufgebaut waren, dass die Arbeiten des IKTS auf den Ergebnisses der Forschungsstellen ZBT und UDE basierten, stellte sich die Bearbeitung von zwei Arbeitspaketen des IKTS im Projektverlauf als nicht mehr zielführend heraus. Hier wurde in Absprache mit

den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses die Ermittlung von Skalierungseffekten in die experimentellen Untersuchungen neu aufgenommen.

8 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse

Der **wissenschaftlich-technische Nutzen** der erzielten Ergebnisse liegt in den entwickelten Formulierungen und Verfahren zur Herstellung von Kathoden und Anoden für Lithium-Ionen-Batterien (LIB) auf der Basis umweltfreundlicher, kostengünstiger und gesundheitlich unbedenklicher wasserlöslicher Bindersysteme. Aufgrund der vorhandenen einschlägigen Expertise der beteiligten Forschungspartner wird ein deutlicher Fortschritt im Hinblick auf ein vertieftes Verständnis des Zusammenhangs zwischen elektrochemischen Daten und den Architekturparametern der Elektrodenstruktur sichtbar.

Dies ermöglicht die Erhöhung von Marktchancen und die Erschließung innovativer Verfahren und Märkte durch kleine und mittelständische Unternehmen. Die Zusammensetzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) repräsentiert eine Reihe von KMU als potentielle Nutzer der Projektergebnisse, sodass gute Voraussetzungen für die erfolgreiche wirtschaftliche Umsetzung der Ergebnisse vorliegen. Auf der Grundlage der Projektergebnisse wird die Position deutscher Firmen im Bereich der Herstellung von LIB verbessert. Zum Beispiel wird der Prozess des Foliengießens für Unternehmen, welche bis jetzt nicht über die Randbedingungen für das Betreiben einer Foliengießanlage verfügen, attraktiv und realisierbar.

Im vorliegenden Forschungsprojekt wurde erstmalig der Einfluss von wasserbasierten Bindern auf die Leistungsfähigkeit von LIB systematisch untersucht. Die Machbarkeit dieses technologischen Ansatzes konnte im Projektverlauf erfolgreich demonstriert werden. Als wichtigstes Ergebnis wurden Herstellungsvorschriften für wässrig hergestellte LIB-Elektroden erarbeitet, die innerhalb des Projektes in den halbtechnologischen Maßstab überführt werden konnten und nun an kleine und mittelständische Unternehmen transferiert werden können.

Der **wirtschaftliche Nutzen** der im vorliegenden Vorhaben erzielten Resultate adressiert daher in erster Linie kleine und mittelständische Unternehmen aus der Batterie- und Zulieferindustrie. Für LIB-Systeme im Leistungsbereich von einigen Kilowattstunden besteht in den Marktsegmenten stationäre Energiespeicher und Automobile ein erhebliches Marktpotenzial. Mit diesem Projekt wurde ein Beitrag dazu geleistet, im Bereich der Zellherstellung die Wertschöpfungskette durch Entwicklung eigener Batteriezellen in Deutschland zu schließen und die Batterieentwicklung in Deutschland zu stärken. Damit wird auch langfristig dazu beigetragen, dass kleine und mittlere Unternehmen, die sich im Bereich der LIB-Herstellung engagieren, nicht nur zum internationalen Stand der Technik aufschließen, sondern sich eine Spitzenposition erarbeiten und am wirtschaftlichen Erfolg von Li-Ionen-Batterien partizipieren.

9 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Umgesetzte Maßnahmen	Datum	Erläuterung
Projektbegleitender Ausschuss (PA)		
1. Sitzung	16.04.2015	Vorstellung und Diskussion des Projektkonzepts
2. Sitzung	02.09.2015	Vorstellung der Projektergebnisse, Stand der bisher erfolgten Arbeiten
3. Sitzung	28.01.2016	Vorstellung der Projektergebnisse, Stand der bisher erfolgten Arbeiten
4. Sitzung	19.07.2016	Vorstellung der Projektergebnisse, Stand der bisher erfolgten Arbeiten
5. Sitzung	24.01.2017	Vorstellung der Projektergebnisse, Stand der bisher erfolgten Arbeiten
6. Sitzung	23.11.2017	Abschlusspräsentation
Messen		
Messe HMI 2016	25.04.-29.04.2016	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand des IKTS
Messe HMI 2017	24.04.-28.04.2017	Präsentation der Ergebnisse auf Messestand des IKTS
Akademische Lehre / Weiterbildungen		
Studentenpraktikum Foliengießen	Wintersemester 2017/2018	Eingehen auf Gießen von Batterieschlickern nach dem Schlitzdüsenverfahren
Foliengieß- und Schlitzdüsenseminar der deutschen keramischen Gesellschaft am IKTS	9.-10.11. 2016	Vortrag zum Thema Forschungsaktivitäten des IKTS mit Darstellung der Ergebnisse des Projektes LiBat und Praktikum
Foliengieß- und Schlitzdüsenseminar der deutschen keramischen Gesellschaft am IKTS	8. -9.11. 2017	Vortrag zum Thema Forschungsaktivitäten des IKTS mit Darstellung der Ergebnisse des Projektes LiBat und Praktikum
Konferenzen und Workshops		
Keramische Mehrlagentechnik - Herstellverfahren und Anwendungen; DKG-Symposium; Erlangen	30.11.2016 – 01.12.2016	Vortrag: „Überblick über moderne Gießverfahren am Fraunhofer ikts für innovative Anwendungen“, Darstellung Projektinhalte LiBat
IKTS-Institutskolloquium	2016	Umfassende Darstellung der Projektergebnisse
Berichte		
Zwischenbericht	2015	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse
Zwischenbericht	2016	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse

Geplante Maßnahmen	Datum	Erläuterung
Messen		
Messe Energy Storage Europe 2018	13.-15.03.2018	Allgemeine Präsentation zum Einsatz von wasserlöslichen Bindersystemen in LIB
Akademische Lehre / Weiterbildungen		
Studentenpraktikum Foliengießen	Wintersemester 2017/2018	Eingehen auf Gießen von Batterieschlickern nach dem Schlitzdüsenverfahren
Berichte		
Abschlussbericht	2018	Zusammenfassung der geleisteten Arbeiten und Ergebnisse Versendung des Berichts an die PA-Mitglieder
Ergebnisdokumentation	2018	Publikation der Ergebnisse auf der Internetseite des ZBT
Sonstiges		
Fortlaufende Kontaktierung interessierter Unternehmen	fortlaufend	Im Rahmen der Kontaktanbahnung werden regelmäßig Forschungsergebnisse präsentiert

9.1 Einschätzung der Realisierbarkeit dieses Transferkonzepts

Die im Plan zum Ergebnistransfer genannten Maßnahmen lassen sich sehr gut realisieren und werden zur Verbreitung der erzielten Ergebnisse beitragen.

10 Publikationen

Im Projektverlauf gehaltene Vorträge

1. S. Dobrowolny, F. Mahlendorf, A. Heinzel

   Silicon/carbon nano-composite based anodes for advanced Li-ion batteries, 227th Electrochemical Society Meeting, Chicago, 24.-28. Mai 2015.

2. S. Dobrowolny, F. Mahlendorf, A. Heinzel

   Development of high-energy lithium-ion batteries through the anode-side substitution of graphite by Si/C-composite, PRiMe 2016, Honolulu, 2.-7. Oktober 2016.

Publikationen

3. S. Dobrowolny, F. Mahlendorf, A. Heinzel, *Silicon/carbon nano-composite based anodes for advanced Li-ion batteries*, *ECS Transactions*, **66** (2015) 29–36.

An der FS 3 (UDE) wurde im Projektverlauf folgende Dissertation abgeschlossen:

4. Sascha Dobrowolny, *Untersuchung von innovativen Silicium-Kohlenstoff-Komposit-Anoden für Lithium-Ionen-Batterien*, Duisburg, 2016.

An der FS 3 (UDE) wurden in Kooperation mit der FS 1 (ZBT) im Projektverlauf folgende Bachelorarbeiten durchgeführt:

1. Syahidah Ahmad, *Investigation of the influence of different binder polymers on the coating adhesion strength of silicon based electrodes for lithium-ion batteries*, September 2015.
2. Haykal Ben Meftah, *Einfluss des Binders auf die Struktureigenschaftsbeziehung von $Li_4Ti_5O_{12}$-Anoden*, Februar 2016.
3. Julian Breuer, *Untersuchung des Einflusses des Herstellverfahrens auf die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von Anoden für Lithium-Ionen-Batterien*, November 2016.

11 Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die Förderung dieses IGF Forschungsvorhabens mit der Fördernummer 18438 BG. Dem projektbegleitenden Ausschuss sei für die Unterstützung durch Materialproben sowie die wertvollen Hinweise aus den fruchtbaren Diskussionen gedankt.

12 Literaturverzeichnis

[1] J. Molenda, M. Mole in *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses* (Ed.: J. Cuppoletti), InTech, **2011**.
[2] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, *144 (*4), **1997**, 1188–1194.
[3] J. B. Goodenough, *J. Solid State Electrochem.*, *16 (*6), **2012**, 2019–2029.
[4] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, *15 (*6), **1980**, 783–789.
[5] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, *104 (*10), **2004**, 4271–4302.
[6] J.-H. Ju, Y.-M. Chung, Y.-R. Bak, M.-J. Hwang, K.-S. Ryu, *Surf. Rev. Lett.*, *17 (*01), **2010**, 51–58.
[7] J.-M. Kim, H.-T. Chung, *Electrochim. Acta*, *49 (*6), **2004**, 937–944.
[8] K. Shaju, G. Subba Rao, B. Chowdari, *Electrochim. Acta*, *48 (*2), **2002**, 145–151.
[9] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, *119-121*, **2003**, 171–174.
[10] H. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, *146 (*2), **1999**, 473.
[11] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, *22 (*3), **2010**, 691–714.
[12] I. Saadoune, M. Ménétrier, C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, *7 (*12), **1997**, 2505–2511.
[13] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann, C. Demlas, *Solid State Ionics*, *90 (*1-4), **1996**, 83–90.
[14] J. Liu, G. Yang, X. Zhang, J. Wang, R. Wang, *J. Power Sources*, *197*, **2012**, 253–259.
[15] J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, *J Solid State Electrochem*, *12 (*7-8), **2008**, 799–805.
[16] L. Dimesso, C. Spanheimer, S. Jacke, W. Jaegermann, *J. Power Sources*, *196 (*16), **2011**, 6729–6734.
[17] N. Kalaiselvi, A. Manthiram, *J. Power Sources*, *195 (*9), **2010**, 2894–2899.

[18] S. J. Kwon, C. W. Kim, W. T. Jeong, K. S. Lee, *J. Power Sources*, *137 (*1), **2004**, 93–99.
[19] K. T. Lee, K. S. Lee, *J. Power Sources*, *189 (*1), **2009**, 435–439.
[20] J. Liu, G. Yang, X. Zhang, J. Wang, R. Wang, *J. Power Sources*, *197*, **2012**, 253–259.
[21] W. Peng, L. Jiao, H. Gao, Z. Qi, Q. Wang, H. Du, Y. Si, Y. Wang, H. Yuan, *J. Power Sources*, *196 (*5), **2011**, 2841–2847.
[22] G. Wang, Y. Cheng, M. Yan, Z. Jiang, *J. Solid State Electrochem.*, *11 (*4), **2007**, 457–462.
[23] Y. Wang, B. Sun, J. Park, W.-S. Kim, H.-S. Kim, G. Wang, *J. Alloy. Compd.*, *509 (*3), **2011**, 1040–1044.
[24] M.-R. Yang, W.-h. Ke, S.-h. Wu, *J. Power Sources*, *165 (*2), **2007**, 646–650.
[25] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, *10 (*10), **1998**, 725–763.
[26] S. Lux, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2011**.
[27] A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.*, *2 (*3), **2011**, 176–184.
[28] S.-c. Kinoshita, M. Kotato, Y. Sakata, M. Ue, Y. Watanabe, H. Morimoto, S.-i. Tobishima, *J. Power Sources*, *183 (*2), **2008**, 755–760.
[29] H. Buqa, R. I. R. Blyth, P. Golob, B. Evers, I. Schneider, M. V. Santis Alvarez, F. Hofer, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, M. Winter et al., *Ionics*, *6 (*3-4), **2000**, 172–179.
[30] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, *J. Power Sources*, *187 (*2), **2009**, 575–580.
[31] A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.*, *2 (*3), **2011**, 176–184.
[32] K. Nakahara, R. Nakajima, T. Matsushima, H. Majima, *J. Power Sources*, *117 (*1-2), **2003**, 131–136.
[33] T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, *142 (*5), **1995**, 1431.
[34] K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, *Journal of Power Sources*, *81-82*, **1999**, 300–305.
[35] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nature materials*, *4 (*5), **2005**, 366–377.
[36] P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, *47 (*16), **2008**, 2930–2946.
[37] H.-K. Kim, S.-M. Bak, K.-B. Kim, *Electrochem. Commun.*, *12 (*12), **2010**, 1768–1771.
[38] K. Nakahara, R. Nakajima, T. Matsushima, H. Majima, *J. Power Sources*, *117 (*1-2), **2003**, 131–136.
[39] D. Wang, C. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, D. He, *Ceram. Int.*, *39 (*5), **2013**, 5145–5149.
[40] W. Xu, X. Chen, W. Wang, D. Choi, F. Ding, J. Zheng, Z. Nie, Y. J. Choi, J.-G. Zhang, Z. G. Yang, *J. Power Sources*, *236*, **2013**, 169–174.
[41] Y. Yin, S. Li, Z. Cao, H. Yue, X. Ding, S. Yang, *Solid State Ionics*, *241*, **2013**, 1–4.
[42] T. Yuan, R. Cai, P. Gu, Z. Shao, *J. Power Sources*, *195 (*9), **2010**, 2883–2887.
[43] W. Fang, X. Cheng, P. Zuo, Y. Ma, G. Yin, *Electrochim. Acta*, *93*, **2013**, 173–178.
[44] G. Wang, K. Yan, Z. Yu, M. Qu, *J Appl Electrochem*, *40 (*4), **2010**, 821–831.
[45] Y. M. Lee, J. Y. Lee, H.-T. Shim, J. K. Lee, J.-K. Park, *J. Electrochem. Soc.*, *154 (*6), **2007**, A515.
[46] J. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, *154 (*3), **2007**, A156.
[47] B. Scrosati, J. Garche, *Journal of Power Sources*, *195 (*9), **2010**, 2419–2430.
[48] M. N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, *7 (*5), **2004**, A93.
[49] M. N. Obrovac, L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, *154 (*2), **2007**, A103.
[50] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, Y. Cui, *Journal of Power Sources*, *189 (*2), **2009**, 1132–1140.
[51] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nature Nanotech.*, *3 (*1), **2008**, 31–35.

[52] P. Hovington, M. Dontigny, A. Guerfi, J. Trottier, M. Lagacé, A. Mauger, C. M. Julien, K. Zaghib, *Journal of Power Sources*, *248*, **2014**, 457–464.
[53] I.-S. Kim, P. N. Kumta, *Journal of Power Sources*, *136 (*1), **2004**, 145–149.
[54] C. Pereira-Nabais, J. Swiatowska, M. Rosso, F. Ozanam, A. Seyeux, A. Gohier, P. Tran-Van, M. Cassir, P. Marcus, *ACS applied materials & interfaces*, *6 (*15), **2014**, 13023–13033.
[55] C. Wang, A. John Appleby, F. E. Little, *Journal of Power Sources*, *93 (*1-2), **2001**, 174–185.
[56] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, *28 (*1), **2012**, 965–976.
[57] T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batteries Sol. Cells*, *9*, **1990**, 209.
[58] J. Xu, S.-L. Chou, Q.-f. Gu, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Journal of Power Sources*, *225*, **2013**, 172–178.
[59] A. Moretti, G.-T. Kim, D. Bresser, K. Renger, E. Paillard, R. Marassi, M. Winter, S. Passerini, *J. Power Sources*, *221*, **2013**, 419–426.
[60] S. F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, *157 (*3), **2010**, A320.
[61] Z. Cai, Y. Liang, W. Li, L. Xing, Y. Liao, *J. Power Sources*, *189 (*1), **2009**, 547–551.
[62] E. Pohjalainen, S. Räsänen, M. Jokinen, K. Yliniemi, D. A. Worsley, J. Kuusivaara, J. Juurikivi, R. Ekqvist, T. Kallio, M. Karppinen, *J. Power Sources*, *226*, **2013**, 134–139.
[63] G. Kim, S. Jeong, M. Joost, E. Rocca, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, *J. Power Sources*, *196 (*4), **2011**, 2187–2194.
[64] S. Wennig, U. Langklotz, G. M. Prinz, A. Schmidt, B. Oberschachtsiek, A. Lorke, A. Heinzel, *J Appl Electrochem*, *45 (*10), **2015**, 1043–1055.
[65] S. F. Lux, A. Balducci, F. M. Schappacher, S. Passerini, M. Winter, *ECS Transactions*, *25 (*36), **2010**, 265–270.
[66] A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghib, *J. Power Sources*, *163 (*2), **2007**, 1047–1052.
[67] Lee J.-J., H.-H. Kim, S. B. Wee, U. Paik, *Kona Powder and Particle Journal*, *27*, **2009**, 239–245.
[68] A. van Bommel, R. Divigalpitiya, *Journal of the Electrochemical Society*, *159 (*11), **2012**, A1791-A1795.
[69] D. Y. W. Yu, K. Donoue, T. Inoue, M. Fujimoto, S. Fujitani, *J. Electrochem. Soc.*, *153 (*5), **2006**, A835.
[70] S. Yu, Y. Chung, M. S. Song, J. H. Nam, W. I. Cho, *J Appl Electrochem*, *42 (*6), **2012**, 443–453.
[71] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, V. S. Battaglia, *J. Power Sources*, *208*, **2012**, 52–57.
[72] W. Lu, A. Jansen, D. Dees, G. Henriksen, *J. Mater. Res.*, *25 (*08), **2010**, 1656–1660.
[73] H. Y. Tran, G. Greco, C. Täubert, M. Wohlfahrt-Mehrens, W. Haselrieder, A. Kwade, *J. Power Sources*, *210*, **2012**, 276–285.
[74] Y.-H. Chen, C.-W. Wang, X. Zhang, A. Sastry, *J. Power Sources*, *195 (*9), **2010**, 2851–2862.
[75] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, *ACS applied materials & interfaces*, *2 (*11), **2010**, 3004–3010.
[76] Sebastian Wennig, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, **2015**.
[77] Y.-B. He, M. Liu, Z.-D. Huang, B. Zhang, Y. Yu, B. Li, F. Kang, J.-K. Kim, *J. Power Sources*, *239*, **2013**, 269–276.
[78] J. Shim, *J. Power Sources*, *112 (*1), **2002**, 222–230.
[79] Persönliche Mitteilung von 2 PA-Mitgliedern, *Dispergierung von CNT*. Mündlich.
[80] H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu, V. S. Battaglia, *Electrochim. Acta*, *71*, **2012**, 258–265.

[81] R. von Hagen, R. Hoffmann, L. Klosowska, S. Nield, P. Jenness, J. Doyle, *Laponite as additive in electrodes of lithium-ion batteries*, Posterpräsentation AABC Europe 2016, Mainz.