



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2025

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF22354N / 22354 N

## Entwicklung einer Methode zur additiven Fertigung von Lithium-Ionen-Batterieelektroden für tragbare Elektronik (3D Battery)

**Laufzeit:**

01.07.2022 - 30.06.2025

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Universität Duisburg-Essen  
Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik  
Lehrstuhl Energietechnik

Universität Duisburg-Essen  
Institut für Produkt Engineering  
Professur Fertigungstechnik

# Schlussbericht vom 30.11.2025

zum IGF-Vorhaben 01IF22354N

## Thema

Entwicklung einer Methode zur additiven Fertigung von Lithium-Ionen-Batterieelektroden für tragbare Elektronik (3dbattery)

## Berichtszeitraum

01.07.2022 bis 30.06.2025

## Forschungsvereinigung

Institut für Umwelt & Energie, Technik & Analytik e. V  
Bliersheimer Str. 58-60  
47229 Duisburg

## Forschungseinrichtung(en)

FE 1: Universität Duisburg-Essen (UDE) - Lehrstuhl Energietechnik (LET)  
Lotharstr. 1  
47048 Duisburg

FE 2: Universität Duisburg-Essen (UDE) - Lehrstuhl Fertigungstechnik (RTC)  
Lotharstr. 1  
47048 Duisburg

Platz für ein Logo

## Inhaltsverzeichnis

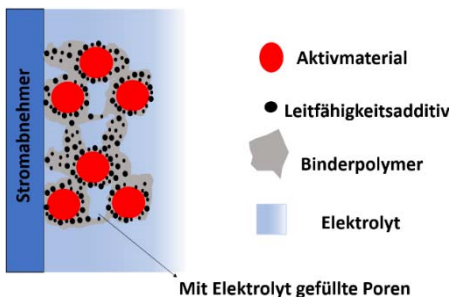
<b>1</b>	<b>Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse .....</b>	<b>3</b>
1.1	Einleitung und Zielsetzung .....	3
1.2	Arbeitspaket 1: AF-Anlagen Anforderungsermittlung und Materialauswahl (LET, RTC) .....	8
1.3	Arbeitspaket 2: Design der 3D-Elektroden und des Batteriegehäuses (LET, RTC) .....	11
1.4	Arbeitspaket 3: Entwicklung von Dispersionen für die Herstellung von 3D-Elektroden mittels AF (LET).....	16
1.5	Arbeitspaket 4: Modifikation einer additiven Fertigungsanlage (RTC).....	37
1.6	Arbeitspaket 5: Additive Fertigung von Modellelektroden für Halbzellentests (RTC).....	43
1.7	Arbeitspaket 6: Charakterisierung der hergestellten 3D-Modellelektroden (LET) .....	47
1.8	Arbeitspaket 7: Additive Fertigung von Gehäuse und 3D-Elektroden für Vollzellentests (RTC)...	54
1.9	Arbeitspaket 8: Charakterisierung der 3D-Elektroden in Vollzellen (LET) .....	60
1.10	Arbeitspaket 9: Additive Fertigung von kompletten 3D-Mikrobatterien (RTC).....	64
<b>2</b>	<b>Verwendung der Zuwendung.....</b>	<b>70</b>
2.1	Forschungseinrichtung 1 (UDE-LET) .....	70
2.2	Forschungseinrichtung 2 (UDE-RTC) .....	70
<b>3</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....</b>	<b>71</b>
<b>4</b>	<b>Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten .....</b>	<b>72</b>
<b>5</b>	<b>Wissenstransfer in die Wirtschaft .....</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>Durchgeführte Transfermaßnahmen.....</b>	<b>74</b>
<b>7</b>	<b>Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit .....</b>	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>76</b>

# 1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

## 1.1 Einleitung und Zielsetzung

LIB zeichnen sich durch hohe Energiedichten von bis zu 200 Wh/kg, hohe Zyklenfestigkeit und Schnellladefähigkeit aus [FAR]. Sie eignen sich daher besonders für Anwendungen, bei denen der elektrochemische Speicher häufig ge- und entladen wird. Grundsätzlich besteht eine Lithium-Ionen-Zelle aus einer negativen Elektrode (Anode), einem Separator, einer Elektrolytlösung und einer positiven Elektrode (Kathode). Während des Entladens (Oxidationsvorgang) werden die Lithium-Ionen ( $\text{Li}^+$ ) aus der Graphitstruktur ausgelagert (Gleichung 2, S. 7) und anschließend über den Elektrolyten zur Kathode transportiert. An der Kathode werden die  $\text{Li}^+$  und die Elektronen wieder aufgenommen und das Kathodenmaterial reduziert (Gleichung 3, S. 7). Der für  $\text{Li}^+$  durchlässige und für Elektronen undurchlässige Separator dient zur elektrischen Isolierung beider Elektroden. Der angelegte Strom wird mit der so genannten *C-Rate* korreliert und gemäß der Beziehung  $C\text{-Rate} = I/C$  berechnet. Hierbei ist  $I$  die elektrische Stromstärke und  $C$  die absolute Kapazität der Batterie.

Elektroden für LIB klassischer Bauart basieren auf Stromabnehmerfolien mit Beschichtungen, die neben dem elektrochemisch aktiven Material noch Leitfähigkeitszusätze, wie z. B. Ruß und Binder enthalten. Die Gesamtdicke der Elektrode beträgt zwischen 50  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$ . Leitfähigkeitszu-



sätze verbessern die elektrische Anbindung der Aktivmaterialpartikel. Die aktiven Partikel sind in einem elastischen Binder-Netzwerk zu einer kompakten, aber ausdehnungsfähigen Elektrode verbunden (Abbildung 1). Die Dispersionen aus Lösungsmittel, Binder, Aktivmaterialien und Leitfähigkeitsadditiv werden mittels Rakel oder Schlitzdüse auf die Stromabnehmer aufgetragen. Dann werden die Elektroden zugeschnitten, durch dünne Separatoren elektrisch voneinander isoliert, und im Fall von Knopfzellen anschließend spiralförmig gewickelt, in zylindrische Gehäuse mit einer Dicke von 4 mm bis 5 mm integriert, mit Elektrolytlösung befüllt und versiegelt.

**Abbildung 1:** Prinzipieller Aufbau einer LIB-Elektrode mit Aktivmaterial, Binder und Leitfähigkeitszusätzen [Quelle: LET]

### Elektrodenmaterialien für 3D-gedruckte LIB

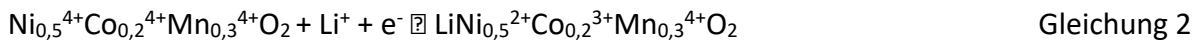
Anode: **Graphit** wird kommerziell am häufigsten als Anodenaktivmaterial in LIB verwendet. Die Einlagerung von  $\text{Li}^+$  in die Graphitstruktur basiert auf einer sogenannten Einlagerungsreaktion. Während der Lithiierung werden  $\text{Li}^+$  in die Graphitstruktur eingelagert und es wird die Interkalationsverbindung  $\text{LiC}_6$  gebildet (siehe Gleichung 2).



Bei Normaltemperatur liegt der maximale Lithiierungsgrad  $x$  für kristallinen, graphitischen Kohlenstoff bei einem Lithium-Atom ( $x = 1$ ) pro sechs Kohlenstoff-Atome, was einer theoretischen spezifischen Kapazität von 372 mAh/g entspricht.

**Kathode:** In kommerziell verfügbaren Li-Ionen-Batterien sind Übergangsmetalloxide der Form  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ ) oder andere cobalt- oder nickelhaltigen Salze als Kathodenmaterial weit verbreitet. Häufig wird das in der Olivinstruktur kristallisierende **Lithiumeisenphosphat**  $\text{LiFePO}_4$  eingesetzt, das durch gute Umweltverträglichkeit, geringe Kosten, hohe Energiedichte und hohe thermische Stabilität gekennzeichnet ist. Die mittlere Entladespannung einer Graphit- / LFP Zelle liegt allerdings nur bei 3,3 V.

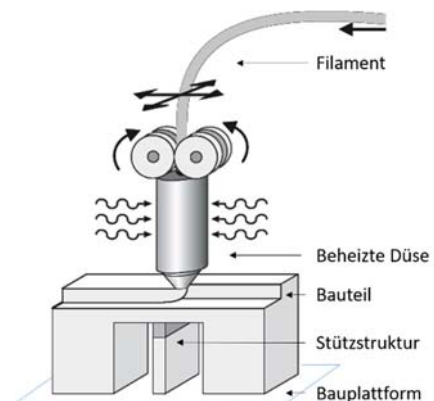
Bei **Lithiumnickelcobaltmanganoxid** (NCM) als Kathodenmaterial wird gemäß Gleichung 3  $\text{Ni}^{4+}$  zu  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{4+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$  reduziert und  $\text{Li}^+$  in die Kristallstruktur eingelagert.



NCM ist insbesondere für Applikationen geeignet, die einen hohen Energieinhalt erfordern, z. B. Elektrofahrzeuge oder portable elektronische Geräte. Die mittlere Entladespannung einer Graphit- / NCM Zelle liegt mit 3,7 V deutlich höher als bei Lithiumeisenphosphat [KHa, RaM].

### **Additive Fertigung**

Die AF hat sich im industriellen Bereich in diversen Anwendungen durchgesetzt. Insbesondere pulverbasierte, wie das Laser-Sintern und aufschmelzende Verfahren, wie das MEX-Verfahren werden bspw. für die Fertigung von Prototypen, aber auch bereits für Serienbauteile verwendet [JBr, MSd]. Diese Technologien gewinnen vor allem in der digitalisierten Fertigung zunehmend an Bedeutung, da sich mit ihnen die nötigen Produkt- und Produktionsinnovationen erschließen lassen [WAs]. Im Allgemeinen werden alle AF-Verfahren, im Gegensatz zu konventionellen Verfahren, hinsichtlich der Gemeinsamkeit definiert, dass im Herstellungsprozess Bauteile schichtweise aufbauend hergestellt werden. Je nach Anwendungsfall, ist die AF von ihren verschiedenen Verfahren her in drei Hauptkategorien nach VDI 3405 zu differenzieren: Pulverbett-, Flüssigkeits- und Strangform-basierte AF-Verfahren [BBf, JGr, IGn]. Im Folgenden werden nur die projektrelevanten 3D-Druck-Technologien näher erläutert.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des MEX-Verfahrens nach [AGt3]

**Materialextrusion:** Häufig verwendete Bezeichnungen für dieses Verfahren sind Fused Deposition Modeling (FDM) und Fused Layer Modeling (FLM). Nach DIN EN ISO ASTM 52900 wird im Antrag der Begriff Materialextrusion und seine Abkürzung MEX verwendet. Das MEX-Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass ein Materialstrang in Form eines Filaments kontinuierlich aufgeschmolzen und durch eine beheizte Düse auf die Bauplattform schichtweise aufgetragen wird (Abbildung 2). Dabei übernimmt bei den meisten Systemen ein Druckkopf mit integrierter Extrusionsdüse die Bewegungen in der x-y-Ebene zur Erzeugung der Bauteilschichten. In der Folge bewegt sich die Bauplattform, welche je nach Material auf eine bestimmte Temperatur beheizt wird, in z-Richtung herunter [UBr].

Ebenso gibt es die Variante, bei denen die Bauplattform in x- oder y-Richtung verfährt und der Druckkopf sich in z-Richtung bewegt wird. Wie bei anderen AF-Verfahren, außer dem Laser-Sintern und Liquid Additive Manufacturing (LAM), werden bei der MEX teilweise geometriebedingte Stützstrukturen benötigt, die an das Bauteil konstruiert und bei der Nachbearbeitung entfernt werden müssen [AGt]. Im geplanten Vorhaben soll das Batteriegehäuse ohne Stützstrukturen nach dem MEX Verfahren gedruckt werden.

Liquid Additive Manufacturing: LAM-Verfahren basieren auf der Extrusion von Flüssigkeiten. Dieses Verfahren befindet sich noch am Anfang, entwickelt sich jedoch aktuell mit hoher Geschwindigkeit. Insbesondere die Menge an neuen Materialien schafft ein großes Anwendungspotenzial für diese Technologie. Dazu gehören z. B. Silikon, Harze oder abrasive Pasten, wobei insbesondere zuletzt genannte für dieses Forschungsprojekt interessant sind. Relevante LAM-Verfahren zum Auftragen von Flüssigkeiten und Pasten sind das pneumatische Dosiersystem, das Drop-on-Demand Verfahren und das Endloskolbenprinzip.

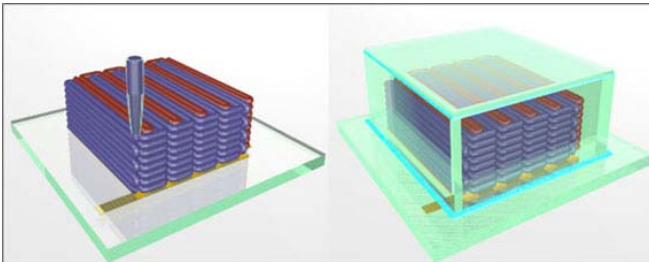
Beim **pneumatischen Dosiersystem** befindet sich ein Behälter unter einem definierten Druck. Ein viskoses Material wird durch eine auf den Kolben aufgebrachte Druckkraft aus dem Düsenausgang herausgedrückt. Der wichtigste System-Stellparameter ist der auf das viskose Material aufgebrachte Druck. Wegen unterschiedlicher Viskositäten (z. B. durch Temperaturschwankungen) ergeben sich variierende Mengen an ausgebrachtem Material bei gleichem Druck. Dieses Druckkopfsystem zeichnet sich daher durch geringe Prozessstabilität aus und besitzt keine hohe Reproduzierbarkeit.

Das **Drop-on-Demand Verfahren** basiert auf der Ausbringung von Flüssigkeiten mittels **Jet-Ventil**. Die Technologie ähnelt dem Prinzip eines Tintenstrahldruckers, bei dem sehr feine Tröpfchen verwendet werden, welche auf eine Bauplattform aufgetragen bzw. „gejettet“ werden. System-Stellparameter für die Materialausbringung sind die Tröpfchengröße und die Anzahl der Tröpfchen pro Zeiteinheit. Je nach Anwendung können Düsendurchmesser von 50 µm bis 400 µm verwendet werden, wobei der Durchmesser einer Düse das Zehnfache des Partikeldurchmessers im Elektrodenmaterial nicht unterschreiten sollte. Typische Partikeldurchmesser von LIB-Elektrodenmaterialien liegen im Bereich von 1 µm bis 5 µm.

Beim **Endloskolben-Prinzip** arbeiten Exzentrerschneckenpumpen, die angesteuert niedrig bis sehr hochviskose und gefüllte Flüssigkeiten ausbringen können [Ari, SKb, VTc, VTi]. Diese Druckköpfe können programmiert in einen 3D-Drucker implementiert werden und zeichnen sich durch ihre hohe Dosiergenauigkeit aus. Über eine Kartusche erfolgt die hochpräzise, on-Demand oder kontinuierliche Dosierung der Dispersion auf die Bauplattform. Je nach eingesetzter Dosiernadel kann der Durchmesser passend zu dem Elektrodenmaterial angepasst werden [ViT]. Bisher ist als einziger Anbieter auf dem Markt (Endloskolben-3D-Druck) die Firma ViscoTec GmbH zu finden.

## Gedruckte 3D-Elektrodenarchitekturen für Lithium-Ionen-Batterien

Eine schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Mikrobatterie mit 3D-Elektroden-architektur ist



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung einer gedruckten 3D-Mikrobatterie; die rote Struktur stellt die Anode und die blaue Struktur die Kathode dar [KS<sub>n</sub>]

Die Elektrodenhöhen hängen von der Anzahl der gedruckten Schichten ab und weisen mit 200 µm ungefähr die doppelte Höhe von konventionell hergestellten Elektroden auf.

in Abbildung 3 gezeigt. Zuerst werden Stromabnehmerstrukturen auf ein dünnes Substrat aufgebracht. Anschließend werden die anodischen und kathodischen Elektrodenschichten z. B. in Form von ineinandergreifenden Strukturen, mittels 3D-Druck aufgetragen und dann in ein Gehäuse integriert. Typische Elektrodenbreiten betragen 60 bis 100 µm und der Abstand zwischen Anode und Kathode liegt im Bereich von 50 µm [KS<sub>n</sub>].

Der 3D-Druck von LIB besitzt eine Reihe von potentiellen Vorteilen: a) komplexe Architekturen lassen sich fertigen; b) präzise Kontrolle von Form und Höhe der Elektroden; c) Realisierung von höheren Massenbeladungen (mg/cm<sup>2</sup>) an Aktivmaterialien und dadurch höhere Flächenkapazitäten (mAh/cm<sup>2</sup>) und Energiedichten (mWh/cm<sup>3</sup>) im Vergleich zu konventionellen LIB; d) auf die Verwendung von Separatoren kann verzichtet werden; e) vereinfachte Zellausbaueinrichtung, da die Herstellung von Elektroden, Gehäuse und evtl. weiteren Baugruppen wie Sensoren in einem Arbeitsgang erfolgen kann.

### Zielsetzung:

Mit den bislang in der Literatur verfolgten Entwicklungsansätzen konnte das Potential von formflexiblen, gedruckten LIB noch nicht ausgeschöpft werden. So müssen z.B. die Elektrodenpartikel bei der Verwendung von Tintenstrahldruckern unter 200 nm gemahlen werden, um eine Verstopfung der Druckerdüsen zu vermeiden [PDy, REs]. Techniken wie die Aerosol Jet Drucktechnik sind zur Herstellung von dünnen, flächigen Elektroden geeignet, aber nicht zur präzisen Fertigung von Elektrodenstrukturen im µm-Bereich [XYu], wie sie zur Realisierung von 3D-Elektroden mit hoher volumetrischer Energiedichte benötigt werden. Nachteil der pneumatischen Dosiersysteme sind die geringe Prozessstabilität und schlechte Reproduzierbarkeit [JHu, KS<sub>n</sub>]. Die Charakterisierung der gedruckten Elektroden erfolgte bisher überwiegend in Halbzellentests (gegen eine Li-Elektrode) [JHu, PDy, XYu] und selten in Vollzellentests [KS<sub>n</sub>].

Vor diesem Hintergrund bildet die Entwicklung von 3D-Batteriearchitekturen und deren Druck mit Hilfe des hochpräzisen Endloskolben-Prinzips den Fokus des beantragten Vorhabens:

1.) Ein Lösungsansatz zur Steigerung der Energiedichte von gedruckten LIB besteht im Design von innovativen 3D-Elektrodenarchitekturen, bei denen das vorhandene Zellvolumen optimal ausgenutzt wird. Aufgrund der ineinandergreifenden Anoden- und Kathodenstrukturen (vgl. Abbildung 3, S. 6) ermöglichen 3D-strukturierte Elektroden auch bei hohen Massenbeladungen einen schnellen

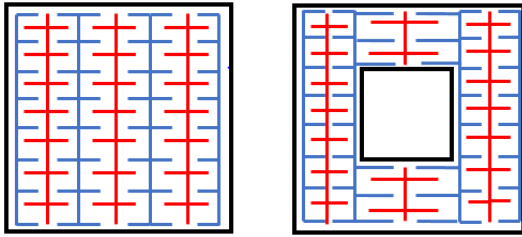
Transport von Elektronen und  $\text{Li}^+$  im gesamten Volumen der Elektrode [MRs]. Das Potential der Steigerung der Energiedichte von LIB durch 3D-Strukturierung ist enorm. So besitzen kommerziell erhältliche wiederaufladbare Lithium-Ionen-Knopfzellen, bei denen die Anode auf Graphit und die Kathode auf Lithiumnickelcobaltmanganoxid (NCM) basiert, eine volumetrische Energiedichte von etwa  $490 \text{ mWh/cm}^3$ . Nach Berechnungen der Antragsteller kann in gedruckten 3D-LIB durch Optimierung der Elektrodenbreite und -form der Anteil der Elektroden am Zellvolumen von gegenwärtig 60 % auf ca. 75 % gesteigert werden. Für LIB auf Basis Graphit/NCM liegt die zu erwartende Steigerung der volumetrischen Energiedichte mit  $590 \text{ mWh/cm}^3$  bis  $620 \text{ mWh/cm}^3$  etwa 20 % bis 25 % höher als die Energiedichte einer typischen Zelle auf Basis des traditionellen Zellaufbaus.

2.) Eine vielversprechende Fertigungsmethode zur Realisierung von kleinen LIB mit 3D-Architekturen ist die additive Fertigung mittels Endloskolbenprinzip, mit der auch komplexe 3D-Strukturen unter präziser Kontrolle von Form und Höhe der Elektroden hergestellt werden können. Die Technologie zeichnet sich durch Pulsationsfreiheit, hohe Wiederholgenauigkeit der dosierten Menge und damit hohe Prozesssicherheit aus. Die **Anode** und die **Kathode** werden mit je einem 3D-Druckkopf nach dem Endloskolbenprinzip gedruckt. Der geringe Abstand im Bereich von  $50 \mu\text{m}$  ist für die angestrebte hohe Energiedichte der LIB verantwortlich. Die Kapazitäten von Anode und Kathode müssen annähernd gleich sein. Graphit besitzt eine Kapazität von ca.  $370 \text{ mAh/g}$  und NCM von ca.  $142 \text{ mAh/g}$ . Um die Kapazitäten der einzelnen gedruckten Schichten in der Mikrobatterie anzugleichen, muss die Anodenschicht etwa die Hälfte der aktiven Fläche der Kathodenschicht aufweisen. Passende Druckköpfe und Dosiereinheiten sollen im Rahmen des Vorhabens erworben werden.

Ein weiterer Druckkopf fertigt nach dem Materialextrusionsprinzip das **Gehäuse**, hier wird über eine beheizte Extrusionsdüse im Druckkopf ein geeigneter Kunststoffstrang gefördert. Alle drei Druckköpfe sollen auf einem bereits am Lehrstuhl Fertigungstechnik vorhandenen MEX-Drucker installiert werden.

3.) Im Rahmen der durchzuführenden Arbeiten soll erstmalig die additive Fertigung einer kompletten Mikrobatterie in einem Arbeitsgang demonstriert werden. Hierzu wird zuerst die untere Gehäusahälfte gedruckt, dann eine dünne Substratfolie mit Stromabnehmern eingelegt, und anschließend Anode und Kathode sowie die obere Gehäusahälfte gedruckt. Die Befüllung der Zelle mit Elektrolyt und die sich anschließende Versiegelung erfolgen außerhalb des 3D-Druckers.

Die 3D-Elektroden sollen eine Höhe von ca.  $200 \mu\text{m}$  aufweisen (konventionelle LIB:  $100 \mu\text{m}$ ) und aus 7 – 8 übereinander gedruckten Schichten bestehen. Hieraus resultiert eine hohe Flächenkapazität von ca.  $4,0 \text{ mAh/cm}^2$  (konventionelle LIB:  $3,5 \text{ mAh/cm}^2$ ). Bei einer Gesamthöhe von  $235 \mu\text{m}$  ( $200 \mu\text{m}$  Elektrode,  $15 \mu\text{m}$  Stromabnehmer,  $20 \mu\text{m}$  Trägerfolie) und einer Zellspannung von  $3,7 \text{ V}$  ergibt sich eine hohe volumetrische Energiedichte von ca.  $630 \text{ mWh/cm}^3$  (ohne Gehäuse), die den Stand der Technik deutlich übertrifft. Zur Demonstration der Formflexibilität sollen zwei unterschiedliche Mikrobatterien mit einer aktiven Elektrodenfläche von jeweils  $4 \text{ cm}^2$  gefertigt und vergleichend charakterisiert werden.



**Abbildung 4:** Qualitative Darstellung des Elektrodendesigns der beiden aufzubauenden Mikrobatterien [LET]

Aus der Elektrodenfläche von  $4 \text{ cm}^2$  ergibt sich eine Kapazität von 16 mAh bzw. ein Energieinhalt von 59 mWh. Der stabile Betrieb der 3D-gedruckten Testzellen soll über 1000 Zyklen gezeigt werden.

## 1.2 Arbeitspaket 1: AF-Anlagen Anforderungsermittlung und Materialauswahl (LET, RTC)

In diesem Arbeitspaket sollen die grundsätzlichen Anforderungen an die zu entwickelnden Drucker-tinten (Dispersionen), sowie die zu modifizierende AF-Anlagentechnik (nach VDI 2221) und die Prozesstechnik festgelegt werden.

### AF-Anlagen Anforderungsermittlung:

Die Ableitung der technischen Anforderungen an die Gerätetechnik erfolgte gemäß der Vorgehensweise der VDI 2221 in mehreren strukturierten Schritten. Zunächst wurde im Rahmen einer Bedarfsanalyse definiert, welche funktionalen und technischen Merkmale für das geplante Einsatzgebiet – den material- und prozessflexiblen Batteriedruck – notwendig sind. Dabei standen Anforderungen an Präzision, Materialvielfalt, Prozesssicherheit sowie Erweiterbarkeit im Vordergrund.

Anschließend erfolgte eine umfassende Marktsichtung, in der verschiedene industrielle wie auch offene 3D-Druckplattformen systematisch miteinander verglichen wurden. Hierzu zählten FDM/FFF-Systeme, hybride Plattformen sowie modulare Baukastensysteme. In einer nachfolgenden Technologiebewertung wurde untersucht, welche dieser Systeme die für die Forschung erforderliche Offenheit bieten, insbesondere hinsichtlich Mehrmaterialdruck, Werkzeugwechsel und der Möglichkeit experimenteller Modifikationen. Parallel dazu wurden spezifische Laboranforderungen berücksichtigt. Wichtig war insbesondere, dass die Plattform sowohl robust als auch leicht modifizierbar ist und über eine gute Dokumentation verfügt. Auf Basis dieser Randbedingungen wurden im Sinne einer Machbarkeitsprüfung erste Konzepte für notwendige Anpassungen – etwa Spezialdüsen, Pastenextrusion oder individuelle Softwareansteuerung – bewertet. Ergänzend fand eine Kosten-Nutzen-Analyse statt, in der Anschaffungs- und Betriebskosten der Systeme der erwarteten Flexibilität und Erweiterbarkeit gegenübergestellt wurden.

Die Entscheidung wurde schließlich im Projektteam unter Einbezug der technischen Analyse, der verfügbaren Community- und Herstellerunterstützung sowie einer Risikoabschätzung für Sonderanwendungen getroffen.

Der E3D-Tool-Changer erfüllte diese Anforderungen in besonderem Maße. Ausschlaggebend war insbesondere seine einzigartige Werkzeugwechseltechnologie, die den parallelen Einsatz unterschiedlicher Druckköpfe erlaubt und damit komplexe Batteriearchitekturen erst realisierbar macht.

Die offene und sehr gut erweiterbare Hardware ermöglichte die Integration eigener Druckköpfe und Sondermodule ohne Einschränkungen durch ein geschlossenes Ökosystem.

Hinzu kamen die offen zugängliche Firmware, die hohe Bewegungspräzision der CoreXY-Mechanik sowie eine große aktive Community und verlässliche Herstellerunterstützung, was Modifikationen erheblich erleichtert und Entwicklungsrisiken reduziert. Im Vergleich zu industriellen Multi-Tool-Systemen bot der E3D-Tool-Changer zudem ein deutlich günstigeres Preis-Leistungs-Verhältnis und erwies sich insgesamt als ideal für eine experimentell ausgerichtete Forschungsumgebung ohne Herstellerrestriktionen.

### **Materialauswahl für Druckertinte:**

Eine Elektrode für Lithium-Ionen-Batterien besteht aus einem Aktivmaterial, einem Binder und Leitfähigkeitsadditiven. Im Vorfeld wurden schon die Aktivmaterialien für die Anode (Graphit) und Kathode (NCM) festgelegt. Alle Materialien werden in einem Lösungsmittel zu einer Dispersion verarbeitet. Als Standard wird bei Graphitanoden auf Wasser und bei NCM auf NMP gesetzt. NMP gilt allerdings als extrem giftig und Umweltschädlich, so dass dieses Lösungsmittel nicht in den späteren Druckertinten verwendet werden soll. In Tabelle 1 sind die ausgewählten Lösungsmittel aufgelistet, die für einen möglichen Einsatz bei NCM Elektroden in Frage kommen und die diesbezüglich in AP 3 untersucht wurden. Mit aufgelistet sind noch Siedepunkt, Schmelzpunkt und die Viskosität, welche wichtige Eigenschaften für die Herstellung der Elektrodendispersionen sind und auch die Eigenschaften der späteren Tinte beeinflussen.

*Tabelle 1: Auswahl an Lösungsmitteln mit wichtigen Eigenschaften für den Einsatz als Lösungsmittel in Druckertinten*

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Siedepunkt [°C]</b>	<b>Schmelzpunkt [°C]</b>	<b>Viskosität [mPa*s]</b>
N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	202	-24	1,66
Dimethylformamid (DMF)	155	-61	0,92
Wasser	100	0	1,01
Glycerol	290	18	1412
Cyrene	226	-20	14,5
Ethylenglycol	197	-16	16,1
Ethanol	78,32	-114	1,19
Aceton	56	-95	0,32

Dimethylsulfoxid (DMSO)	189	19	1,99
$\gamma$ -Valerolactone (GVL)	207	-31	2,18

Der Binder dient dazu, die Elektrodenstruktur zusammenzuhalten und ein Ablösen der Elektrode vom Stromabnehmer zu verhindern. Eine entscheidende Eigenschaft für den Binder ist dessen Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel. PVDF kann in den meisten verwendeten Lösungsmitteln gelöst werden. Eine Ausnahme stellt hier allerdings Wasser dar. Hier kommen die wasserlöslichen Binder PVP oder eine Kombination aus SBR und CMC zum Einsatz.

*Tabelle 2: Im Projekt verwendete Binder*

Binder	Hersteller	Spezifikationen
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	Kynar	HSV-1800
Polyvinylpyrrolidon (PVP)	Sigma-Aldrich	K 90
Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	BASF	Licity 2668x
Carboxymethylcellulose (CMC)	Aldrich-Chemistry	Average Mw-250.000

Leitfähigkeitsadditive sind Zusätze, welche der Elektrode beigemischt werden, um die elektrochemischen Eigenschaften zu verbessern. Sie sind notwendig, da das Aktivmaterial in der Regel keine gute Leitfähigkeit besitzt. Sie nehmen dabei nicht selbst an der ablaufenden elektrochemischen Reaktion teil, sondern nehmen durch ihre Struktur Einfluss darauf, indem sie den Transport der Elektronen verbessern. In industriellen Anwendungen werden sie häufig nur in sehr geringen Mengen eingesetzt, um den Anteil des Aktivmaterials möglichst hoch zu halten.

Leitruße haben einen geringen elektrischen Widerstand und eine hohe Leitfähigkeit. Sie bieten den Elektronen Pfade, auf denen sie schneller das Aktivmaterial durchqueren können. Auch Graphit wird als Additiv eingesetzt, um die ionische Leitfähigkeit der Elektroden zu erhöhen. Die charakteristische Kristallstruktur sorgt dabei dafür, dass sich die Lithium-Ionen schnell bewegen können. Bei den sogenannten Carbon Nano-Tubes (CNTs), handelt es sich um sehr kleine Röhren aus Kohlenstoff, welche eingesetzt werden, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Dies geschieht, da ihre Form dafür sorgt, dass die Elektronen innerhalb der Elektrode über direkte Wege transportiert werden können. Die für dieses Projekt ausgewählten Additive sind in Tabelle 3 aufgelistet.

*Tabelle 3: Im Projekt verwendete Leitfähigkeitsadditive*

Additiv	Hersteller	Spezifikationen
Ruß	IMERYS	C-Nergy Super C65

Graphit	IMERYS	SFG 6L
CNT	lo-li-tec nanomaterials	MW CNT 006

### **Fazit:**

Die AF-Anlagen Anforderungsermittlung wurde erstellt und die für die Durchführung des Projektes benötigten Materialien wurden ermittelt und beschafft. **Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

### **1.3 Arbeitspaket 2: Design der 3D-Elektroden und des Batteriegehäuses (LET, RTC)**

Das Ziel dieses Arbeitspakets besteht im Design von Elektrodenstrukturen für LIB hoher Energiedichte ( $> 600 \text{ mWh/cm}^3$ ), die durch 3D-Druck hergestellt werden können. Durch Optimierung von Elektrodenbreite und -form soll der Anteil der Elektroden am Zellvolumen von gegenwärtig 60 % auf ca. 75 % gesteigert werden. Eine wichtige Randbedingung für die Auslegung bilden die unterschiedlich großen spezifischen Kapazitäten von Graphit (370 mAh/g) und NCM (142 mAh/g). Wichtig ist zudem die Kapazitäten von Kathode und Anode aufeinander abzustimmen, um irreversible Verluste über viele Lade- und Entladezyklen kompensieren zu können.

Für die verschiedenen Designs der Elektrodenstrukturen wurde eine einheitliche Grundfläche von  $4 \text{ cm}^2$  für alle Designs festgelegt, die beliebig auf Länge x und Breite y verteilt werden kann. Diese Entscheidung ermöglicht es, eine vergleichbare Basis für die Analyse der verschiedenen Entwürfe zu schaffen. Das Hauptziel bestand darin, die größtmögliche Menge an Kathoden- und Anodenmaterial auf dieser Fläche unterzubringen, um eine optimale Energiedichte zu erzielen.

Um die Geometrie der Elektroden effizient an Änderungen der Fläche anzupassen, wurden Formeln aufgestellt, die das Design flexibel auf unterschiedliche Flächenverteilungen skalieren. Es wird gewährleistet, dass sich das Design optimal an die verfügbare Fläche anpasst. Anschließend wurden die Berechnungen in Excel durchgeführt, was eine systematische Analyse der unterschiedlichen Designs ermöglichte. Bei der Gestaltung wurde darauf geachtet, die Höhe und Länge der Elektroden bei den einzelnen Designs möglichst gleich zu halten. Ziel war es die Breite der Anode als die variable Größe zu haben, um die Kapazitäten der beiden Elektroden iterativ anzugleichen. Die Breite der Kathode und die Lücke zwischen den Elektroden sollten dabei zwar als feste Parameter betrachtet werden, jedoch wurden diese mit jeweils drei unterschiedlichen Werten untersucht. Für die Kathode waren es 300, 200 und 150  $\mu\text{m}$  und für die Lücke wurden 50, 100 und 200  $\mu\text{m}$  verwendet. Diese Variationen ermöglichten eine Untersuchung des Einflusses der beiden Größen auf die Energiedichte der Batterie.

Zur Vereinfachung der Berechnung wurde angenommen, dass die Drucktinten zu 100 % aus dem Aktivmaterial bestehen, mit einer Beladung von  $0,02 \text{ g/cm}^2$  und einer gedruckten Linienhöhe von 100  $\mu\text{m}$ . Um den Fokus der Untersuchung auf die geometrische Gestaltung der Elektroden zu legen,

wurde der Elektrolyt in diesem Stadium nicht berücksichtigt. Diese Vereinfachungen ermöglichen es, die Komplexität der Modellierung zu reduzieren.

Mit den ermittelten Kapazitäten, der Nennspannung und dem Gesamtvolumen der Batterie wurde schließlich die Energiedichte mit folgender Formel berechnet:

$$\text{Energiedichte} = \frac{\text{Kapazität (Ah)} \times \text{Nennspannung (V)}}{\text{Volumen (cm}^3\text{)}}$$

Es wurden drei Designs für die Elektrodenstruktur entworfen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

### Linien-Design

Für das Linien-Design wurden die Elektroden als einfache, abwechselnde Linien von Anode und Kathode konzipiert. Die 4 cm<sup>2</sup> wurden als Rechteck mit den Maßen 1 cm x 4 cm festgelegt.

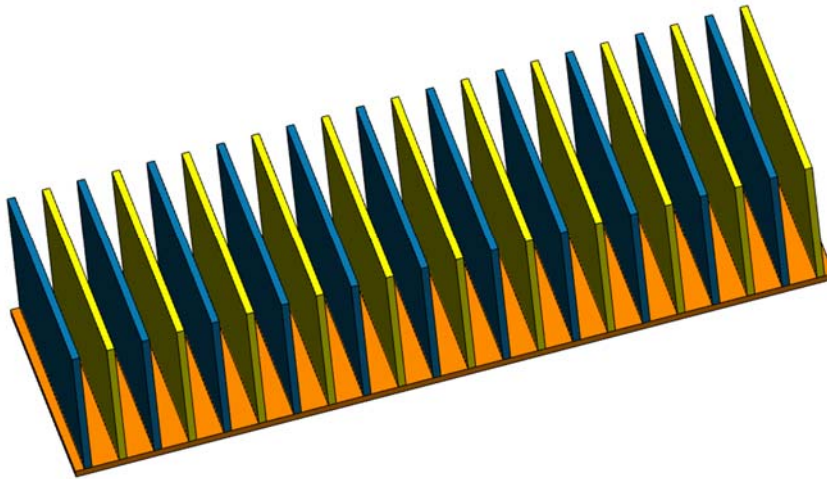


Abbildung 5: 3D Modell des Linien-Designs

Die Größe der Lücke zwischen den Elektroden hat einen wesentlichen Einfluss auf die Energiedichte der Batterien. Es wurde mit drei möglichen Lückengrößen kalkuliert. Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen. Bei einer Lückengröße von 200 µm liegt die Energiedichte selbst bei der größtmöglichen Kathodenbreite von 300 µm mit ca. 450 mWh/cm<sup>3</sup> unterhalb der Energiedichte kommerzieller Mikrobatterien (ca. 540 mWh/cm<sup>3</sup>). Bei einer Halbierung der Lückengröße auf 100 µm wird ab einer Kathodenbreite von 300 µm die Energiedichte kommerzieller Mikrobatterien übertroffen. Wird die Lückengröße noch einmal auf 50 µm halbiert, reicht schon eine Kathodenbreite von 150 µm aus.

Das Liniendesign weist jedoch ein paar Nachteile auf. So muss beim Druckprozess der Druckkopf nach jeder Linie wieder neu aufgesetzt werden. Dies verkompliziert den Druckprozess und erhöht auch die Anfälligkeit für einen fehlerhaften Druck. Des Weiteren wird hier ein aufwendiges Design der Stromabnehmer nötig. Entweder müssen diese innerhalb der Zelle zusammengeführt werden und an je einer Stelle für Anode und Kathode herausgeführt werden, oder die Stromabnehmer jeder

Linie müssen einzeln aus der Zelle herausgeführt werden. Ersteres würde die volumetrische Energiedichte erheblich herabsenken, wohingegen zweiteres ein sehr komplexer verfahrenstechnischer Aufwand wäre.

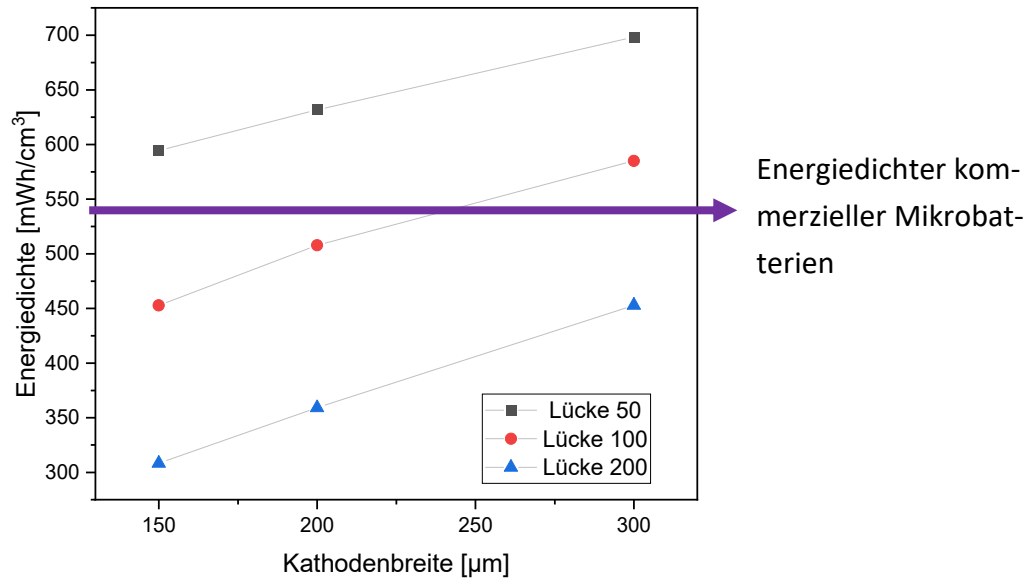


Abbildung 6: Energiedichte Liniendesign

### Leiter-Design

Das Leiter-Design ist eine Ergänzung des Liniendesigns. Die Grundfläche entspricht exakt dem Liniendesign. Allerdings sind die einzelnen Linien etwas kürzer und die Anoden, bzw. Kathodenlinien sind jeweils außen miteinander verbunden. Dadurch kann Anode und Kathode in einem durchgängigen Druckvorgang hergestellt werden.

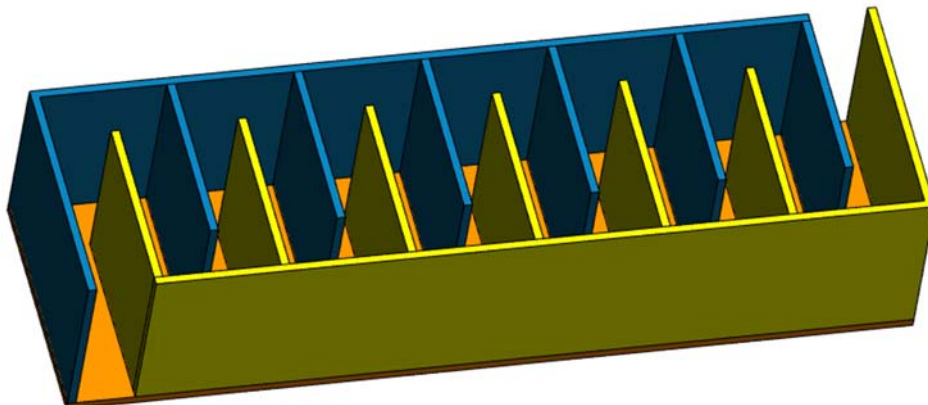


Abbildung 7: Modell des Leiter-Designs

Bei der Energiedichte sind keine großen Unterschiede im Vergleich zum Liniendesign vorhanden (Abbildung 8). Jedoch ist der Druckprozess wie oben beschrieben deutlich simpler und auch die

Stromabnehmer müssen jeweils nur an einer Stelle aus dem Gehäuse geführt werden. Hierdurch wird die Fehleranfälligkeit durch Undichtigkeiten reduziert.

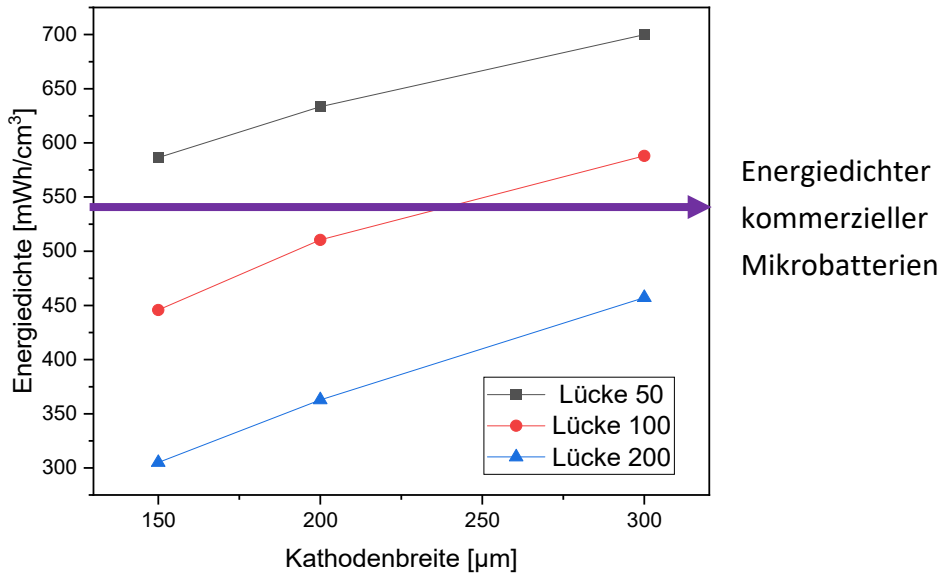


Abbildung 8: Energiedichte Leiterdesign

### Spiral-Design

Der dritte Designtyp unterscheidet sich von den beiden bisherigen. Hierbei handelt es sich um eine Spirale. Die Grundfläche beträgt aber auch hier  $4 \text{ cm}^2$ , um den Vergleich zu den anderen beiden Designs zu gewährleisten.



Abbildung 9: 3D-Modell des Spiral-Designs

Auch hier sind die Energiedichten vergleichbar mit den anderen Designs. Auch müssen die Stromabnehmer nur jeweils an einer Stelle aus dem späteren Gehäuse herausgeführt werden. Allerdings

ist der Weg der freigesetzten Elektronen im Inneren sehr weit, wodurch diese durch die lange Strecke ein hoher Widerstand überwinden müssen, was sich negativ auf die spätere Batterie auswirken kann. Wie beim Leiter-Design können die Elektroden in einem durchgängigen Prozess gedruckt werden, wodurch es hier einen Vorteil gegenüber dem Linien-Design aufweist.

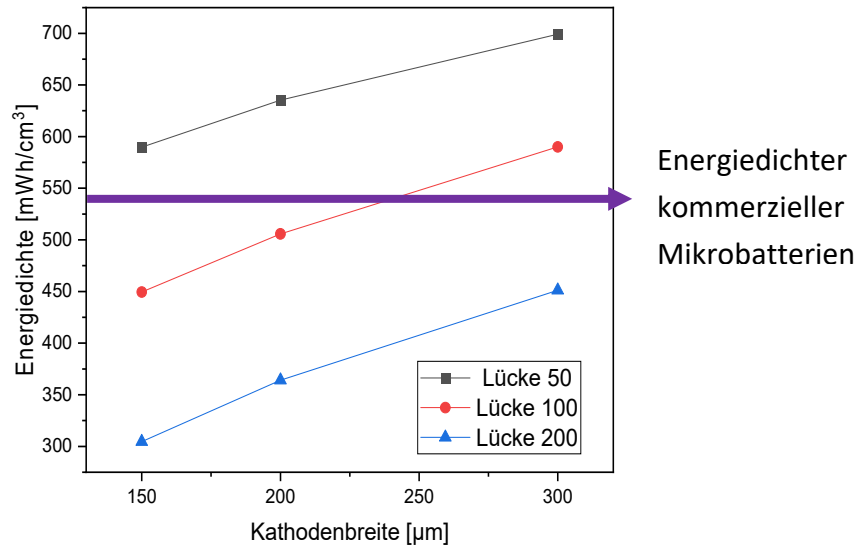


Abbildung 10: Energiedichte Spiral-Design

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Leiter-Design die meisten Vorteile aufweist. Daher wurde dieses Design auch für die späteren Drucke ausgewählt.

**Fazit:**

In diesem Arbeitspaket wurden verschiedene Designs für die Elektrodenform untersucht und eines für den weiteren Projektverlauf zunächst ausgewählt. **Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

## 1.4 Arbeitspaket 3: Entwicklung von Dispersionen für die Herstellung von 3D-Elektroden mittels AF (LET)

### AP 3.2: Entwicklung von NCM Dispersionen für die Herstellung von Kathoden mittels AF

#### Lösungsmitteluntersuchungen:

In diesem Arbeitspaket sollen NCM Dispersionen (Druckertinten) für die Herstellung von Kathoden mittels 3D-Druck auf Basis von NCM als Aktivmaterial im Labormaßstab entwickelt werden. Für die Herstellung der Druckertinte wird eine Dispersion hergestellt, die aus einem Lösungsmittel, einem Binderpolymer, dem Aktivmaterial und einem Leitfähigkeitsadditiv besteht. Stand der Technik beim verwendeten Lösungsmittel ist die Verwendung von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Dies liegt vor allem daran, dass es die eingesetzten Bindemittel gut löst und die hergestellten Dispersionen sehr homogen sind. Da NMP stark toxisch ist, wurde es im Jahre 2020 von der European Chemical Agency (ECHA) in die REACH Verordnung aufgenommen. Dadurch ist die Benutzung in Europa stark eingeschränkt und nur noch zu Forschungszwecken erlaubt. Aus diesem Grund wurde entschieden, im Rahmen dieses Projektes auf die Nutzung von NMP zu verzichten und den Einsatz anderer Lösungsmittel zu untersuchen. Eine Auflistung der untersuchten Lösungsmittel ist in Kapitel 1.2 (Tabelle 1) aufgeführt. In einer ersten Untersuchung wurde zunächst überprüft, welche der beiden Binderpolymere PVDF und PVP in den Lösungsmitteln löslich sind. Dazu wurden jeweils 6 g des Lösungsmittels mit 0,32 g des Binders versetzt und eine Stunde lang mithilfe eines Magnetrührers bei 500 Umdrehungen pro Minute homogenisiert. Die Ergebnisse zu den Löslichkeitsuntersuchungen können Tabelle 4 entnommen werden.

*Tabelle 4: Ergebnisse zur Löslichkeit der Binder in den verwendeten Lösungsmitteln*

Lösungsmittel	PVDF	PVP
NMP	+	+
DMF	+	+
GVL	+	-
DMSO	+	+
Wasser	-	+
Ethylenglycol	+	-
Glycerol	+	-
Cyrene/GVL	+	-
(Ethanol)	+	+
(Aceton)	+	-

Zu allen in Tabelle 4 aufgelisteten Lösungsmitteln wurden Elektrodendispersionen hergestellt. Zunächst werden dazu Ruß und Graphit für einen Zeitraum von einer Stunde und bei einer Temperatur von 120°C im Trockenschrank getrocknet, um jegliche Wasserreste zu entfernen. Bei Dispersionen, welche Wasser als Lösungsmittel verwenden ist dieser Schritt nicht notwendig. Anschließend wird die Binderlösung erstellt. Dazu werden Lösungsmittel und Binder zusammengefügt und mithilfe eines Magnetrührers so lange gerührt, bis der Binder komplett gelöst ist. Im nächsten Schritt wird der Ruß hinzugegeben und mithilfe eines Ultraschall-Dispergiergeräts wird das Gemisch wieder homogenisiert. Dazu wird die Ultraschallbehandlung bei einer Leistung von 30 W über eine Dauer von 90 Sekunden zwei Mal durchgeführt. Danach erfolgt die Zugabe der CNTs, welche ebenfalls per Ultraschall dispergiert werden. Als nächstes wird das Aktivmaterial hinzugegeben. Da es sich dabei aber um den größten Anteil der gesamten Feststoffmenge handelt, wird die Zugabe in drei Schritten durchgeführt und jeweils von einer weiteren Ultraschallbehandlung begleitet. Als letzte Komponente wird das Graphit hinzugefügt. Danach wird das Gemisch zunächst mit einem Spatel homogenisiert und anschließend mit einem Rotor-Stator Homogenisator bei wechselnder Intensität gerührt. Zu Beginn wird am Gerät für eine Dauer von 5 Minuten eine Umdrehungszahl von 20.000 rpm eingestellt. Danach folgt eine 45-minütige Durchmischung mit 10.000 rpm und zum Schluss eine weitere Phase von 5 Minuten bei 20.000 rpm, um das Gemisch fertigzustellen.

Die fertigen Elektrodendispersionen werden anschließend auf einen Aluminium-Stromabnehmer aufgetragen. Um einen Elektrodenfilm mit möglichst gleichmäßiger Oberfläche und der gewünschten Dicke zu erhalten, wird ein Rakel verwendet. Anschließend werden die Filme bei 90°C für 8 Stunden im Vakuum-Trockenschrank getrocknet. Aus den getrockneten Filmen können nun Elektroden mithilfe eines Stanzeisens gestanzt werden. Der benötigte Durchmesser beträgt dabei 14 mm. Bevor die Elektroden verbaut werden können, werden sie ein weiteres Mal bei 90°C für 24 h getrocknet.

Mit Aceton als Lösungsmittel konnten keine verwendbaren Elektroden hergestellt werden. Die Entwicklung von wasserbasierten Elektroden mit PVP als Binder erwies sich als sehr komplex. Daher wurde hier noch ein anderer Ansatz mit einem SBR-CMC Binder verfolgt. Die fertige Elektrodenzusammensetzung sowie der Feststoffanteil in der Dispersion bei jedem Lösungsmittel sind in Tabelle 5 dargestellt.

*Tabelle 5: Zusammensetzung der hergestellten NCM-Dispersionen*

Lösungsmittel	Feststoffanteil [%]	NCM [%]	Ruß [%]	Binder [%] (idR PVDF)	Graphit [%]	CNT [%]
NMP	41	80	5,5	8	5,5	1
DMF	41	80	5,5	8	5,5	1
GVL	32	80	5,5	8	5,5	1
DMSO	32	80	5,5	8	5,5	1

Wasser-PVP	55	80	5,5	8	5,5	1
Wasser-SBR	51	83	5	4/2 (SBR/CMC)	5	1
Ethylenglykol	25	80	5,5	8	6,5	0
Glycerol	25	80	5,5	8	6,5	0
Cyrene-GVL	30	80	5,5	8	6,5	0
Ethanol	50	82	5,5	6 (PVP)	6,6	0
Cyrene	25	80	5,5	8	6,5	1

Aus jeder Versuchsreihe wurden drei Elektroden gestanzt und in Knopfzellen mit metallischem Lithium als Gegenelektrode verbaut. Anschließend wurden diese Knopfzellen hinsichtlich Hochstromfähigkeit (bis 32 C) und Langzeitzyklisierung mit einer C-Rate von 2C untersucht. Als Referenz für die Tests gilt das Ergebnis der Elektroden, welche mit dem Lösungsmittel NMP gefertigt wurden, da dies der aktuelle Standard in der Industrie ist.

Abbildung 11 a zeigt, dass die Kapazität der NMP- Zellen bei steigender C-Rate leicht abnimmt. Dieses Ergebnis ist zu erwarten gewesen, da bei höheren Stromstärken die Spannung aufgrund des Innenwiderstandes der Batterie schneller abfällt und so der Spannungswert, welcher als Abbruchkriterium im Prüfplan eingesetzt worden ist, schneller erreicht wird. Dies bedeutet also, dass die Batterie nicht vollständig entladen wird und somit nicht die volle Kapazität ausgeschöpft werden kann. Je geringer dieser Abfall ist, desto besser ist die Hochstromfähigkeit der Zelle. Beim Entladen mit einer C-Rate von 0,2 C liegt die Kapazität bei 152 mAh/g, während sie bei einer C-Rate von 32 C noch 95 mAh/g aufweisen kann. Der Verlauf der Kurve von DMF-Zellen ist dabei sehr ähnlich, jedoch liegt die Anfangskapazität leicht unter der von NMP-Zellen und der Abstand wird bei steigender C-Rate größer. Zudem fällt auf, dass die Standardabweichungen bei den DMF-Zellen höher sind. NMP-Zellen liefern also bessere und konstantere Ergebnisse mit einer höheren Reproduzierbarkeit.

Der anschließende Zyklisierung ist in Abbildung 11 b für 100 Zyklen dargestellt. Die Kapazität der NMP-Zellen zu Beginn etwa bei 139 mAh/g liegt und im Verlauf der 100 Zyklen auf 137 mAh/g abfällt, was einer Restkapazität von über 98 % entspricht. Zudem ist die Standardabweichung sehr gering, was bedeutet, dass alle baugleichen Zellen sehr ähnliche Ergebnisse lieferten und somit eine sehr gute Reproduzierbarkeit vorliegt. Die DMF-Zellen zeigen im Vergleich dazu eine etwas geringere Ausgangskapazität von 129 mAh/g und eine größere Standardabweichung.

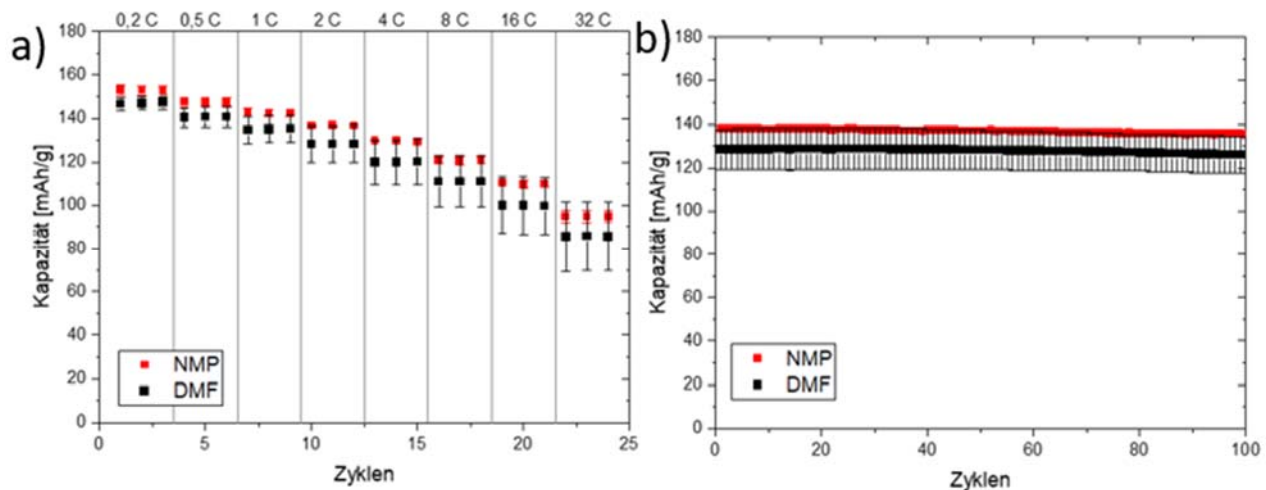


Abbildung 11: a) Hochstromtests der NCM-Halbzellen mit NMP und DMF als Lösungsmittel, b) Zyklisierung

Die Elektroden auf Basis von DMSO und GVL zeigen bei den Hochstromtests sehr gute Ergebnisse (Abbildung 12 a). Die Kapazität liegt bei beiden Versuchsreihen oberhalb der NMP Zellen. Beide Kurven zeigen dabei einen sehr ähnlichen Verlauf, bei dem die GVL-Zellen jedoch stets eine höhere Kapazität aufweisen. So liegt die Kapazität der GVL-Zellen bei einer C-Rate von 0,2 C bei 172 mAh/g, fällt zum Ende der Testreihe auf 108 mAh/g ab und liegt damit oberhalb der Kapazität der DMSO-Zellen. Bei Betrachtung der Standardabweichungen fällt auf, dass die GVL-Zellen eine große Konstanz aufweisen, welche mit der der NMP-Zellen vergleichbar ist.

Auch bei der Zyklisierung (Abbildung 12 b) zeigt sich, dass die Ausgangskapazitäten beider Typen oberhalb der von NMP-Zellen liegen. Der Ausgangswert der DMSO-Zellen liegt bei 145 mAh/g, während der Ausgangswert der GVL-Zellen bei 153 mAh/g liegt. Zudem weisen die DMSO-Zellen im Verlauf der Testreihe keine Kapazitätsverluste auf, während die GVL-Zellen etwa 99 % ihrer Ausgangskapazität behalten. Lediglich die Standardabweichungen dieser beiden Zellarten sind etwas größer als im Falle der NMP-Zellen.

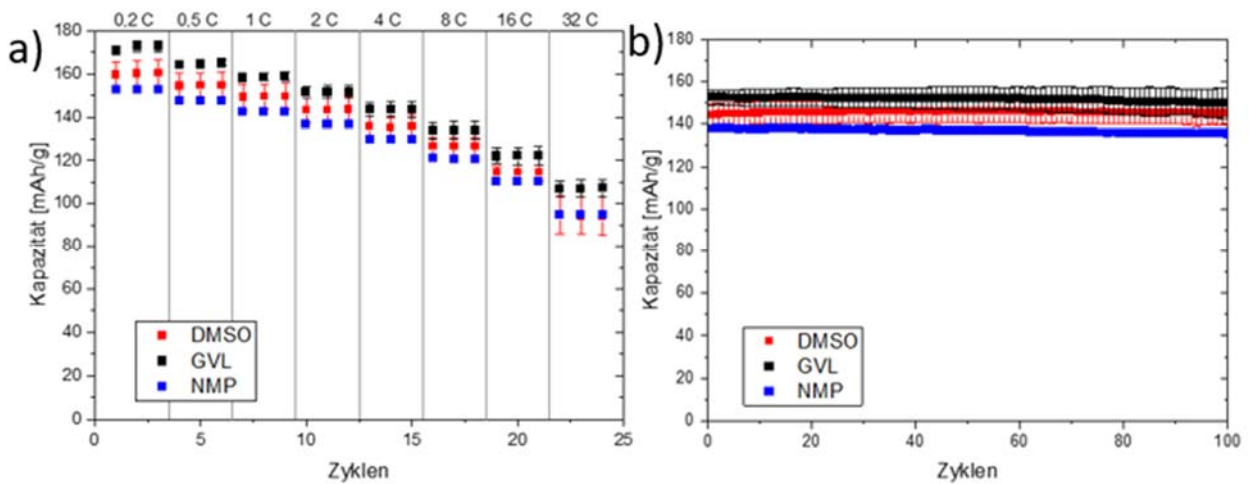


Abbildung 12: a) Hochstromtests der NCM-Halbzellen mit DMSO und GVL als Lösungsmittel, b) Zyklisierung (NMP-basierte Zellen sind als Referenz dargestellt)

Abbildung 13 a zeigt die Ergebnisse der Hochstromtests von Elektroden auf Basis von Cyrene und auf Basis der vorgefertigten Kombination aus Cyrene und GVL. Die Elektroden auf Basis der Lösungsmittelkombination zeigen einen ähnlichen Verlauf wie reine GVL Elektroden (Abbildung 12). Lediglich die Standardabweichung der Messwerte ist durchgehend etwas größer. Die Zellen, welche mit Cyrene gefertigt wurden, liefern dagegen schlechtere Ergebnisse. Die Kapazität der Cyrene-Zellen liegt bereits bei niedrigen C-Raten mit knapp 100 mAh/g deutlich unterhalb aller bisher vorgestellten Lösungsmittel und die Standardabweichungen in diesem Bereich sind sehr hoch. Zudem können die Zellen einer C-Rate von 16 C oder höher nicht mehr standhalten. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Zyklisierung wider (Abbildung 13 b). Die Cyrene-Elektroden weisen bereits zu Beginn der Testreihe eine recht niedrige Kapazität von 60 mAh/g auf, der im weiteren Zyklisierungsverlauf weiter abnimmt. Zudem weisen sie eine große Standardabweichung auf. Die Cyrene-GVL-Elektroden haben dagegen eine recht hohe Ausgangskapazität von 152 mAh/g und zeigen am Ende der Testreihe noch über 98 % des Ausgangswertes.

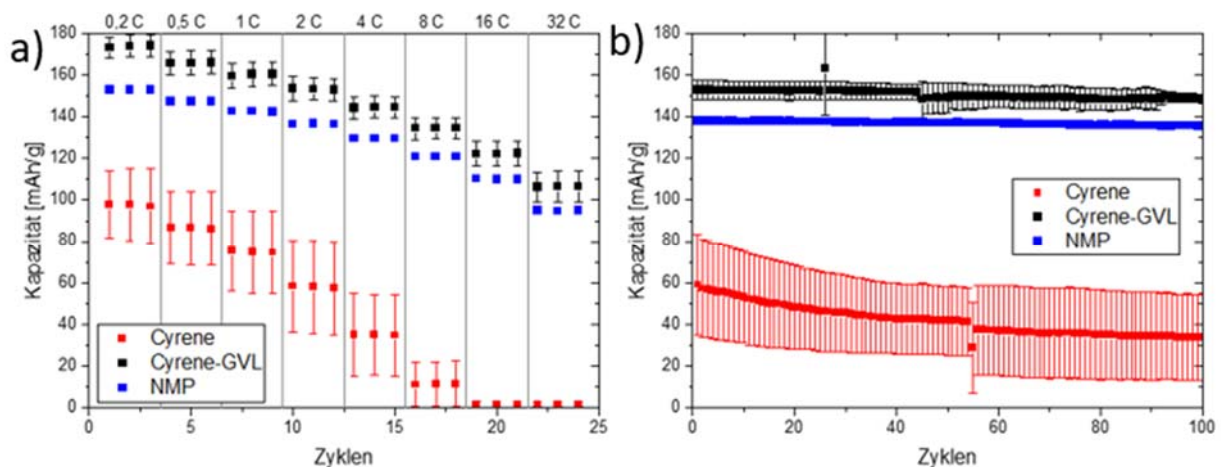


Abbildung 13: a) Hochstromtests der NCM-Halbzellen mit Cyrene und Cyrene-GVL als Lösungsmittel, b) Zyklisierung (NMP-basierte Zellen sind als Referenz dargestellt)

In einer weiteren Testreihe wurden die Elektroden auf Basis von Ethylenglykol und Glycerol untersucht (Abbildung 14). Bei den Hochstromtests zeigen beide Elektrodentypen einen nahezu identischen Kurvenverlauf. Sie beginnen bei einer Kapazität von etwa 140 mAh/g bei einer C-Rate von 0,2 C und fallen dann mit steigender Stromstärke auf eine Kapazität von 35 mAh/g bei 32 C. Die Verläufe unterscheiden sich jedoch bei der Standardabweichung. Diese ist bei Glycerol-Zellen erheblich größer als bei den Ethylenglykol-Zellen. Im Vergleich zu NMP-Zellen wird zudem deutlich, dass gerade bei höheren C-Raten ein starker Abfall der Kapazität stattfindet, während sie bei niedrigen C-Raten nur leicht unterhalb der Kapazität von NMP-Zellen liegen. Auch bei der Zyklisierung (Abbildung 14b) zeigen beide Zelltypen eine vergleichbare Kapazität, die etwas 20 mAh/g geringer ausfällt, als bei vergleichbaren NMP-Zellen. Auch hier ist die Standardabweichung größer als bei NMP Zellen.

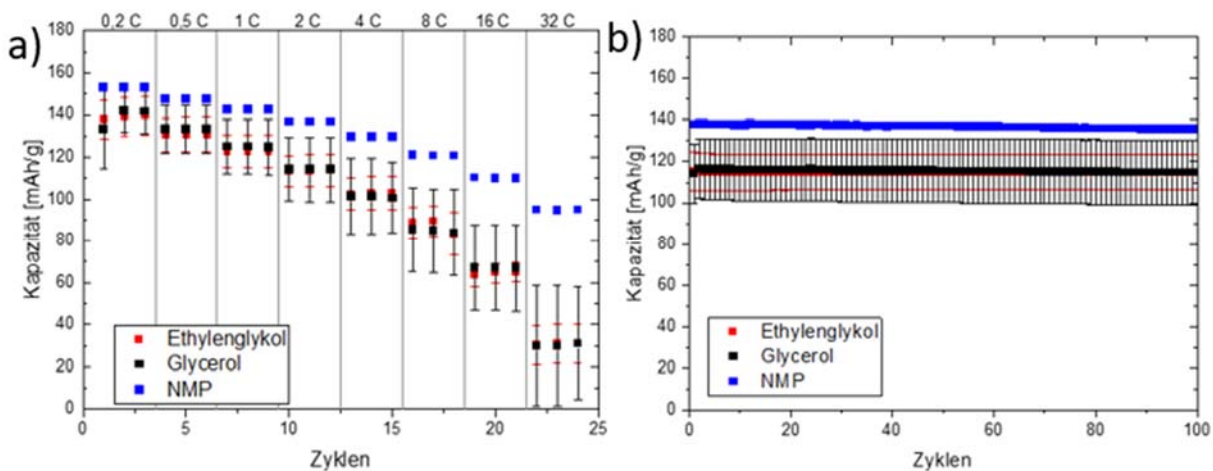


Abbildung 14: a) Hochstromtests der NCM-Halbzellen mit Ethylenglykol und Glycerol als Lösungsmittel, b) Zyklisierung (NMP-basierte Zellen sind als Referenz dargestellt)

Zuletzt wurde eine Testreihe zu ethanol- und wasserbasierten Elektroden durchgeführt. Wie in Abbildung 15 zu sehen ist, spielt es bei wasserbasierten Zellen eine große Rolle, welcher Binder bei der Herstellung eingesetzt wurde, denn es wird sowohl ein Verlauf für Elektroden mit dem Binder PVP als auch mit dem Bindergemisch aus SBR und CMC dargestellt. Es ist dabei zu erkennen, dass die Ethanol-Zellen und die Wasser-PVP-Zellen deutlich geringere Kapazitäten aufweisen und bei höheren C-Raten sehr schlechte Ergebnisse liefern (Abbildung 15 a). Das Bindergemisch aus Wasser, SBR und CMC liefert dagegen Zellen, welche bei niedrigeren C-Raten eine ähnliche Kapazität wie NMP-Zellen aufweisen und dabei auch sehr geringe Standardabweichungen zeigen. Erst ab C-Raten von 16 C oder höher ist ein klarer Abfall der Kapazität erkennbar.

In Abbildung 15 b sind die Zyklisierungen zu dieser Versuchsreihe dargestellt. Die wasserbasierten Zellen mit dem Bindergemisch SBR-CMC liefern eine Anfangskapazität von 135 mAh/g, was vergleichbar mit den NMP-basierten Zellen ist. Im Verlauf der Zyklisierung fällt dieser Wert nach 100 Zyklen auf 131 mAh/g ab, was noch einer Restkapazität von 97 % entspricht. Wird allerdings PVP als Binder eingesetzt, so sinkt die Kapazität deutlich ab. Der Ausgangswert liegt hier nur bei 58 mAh/g und auch die Standardabweichung ist größer als bei den Wasser-SBR-Zellen. Ethanol-Zellen weisen

zwar einen recht stabilen Verlauf auf und haben während der Testreihe einen sehr geringen Kapazitätsverlust, aber ihr Ausgangswert liegt mit etwa 60 mAh/g weit unterhalb dem der NMP-Zellen.

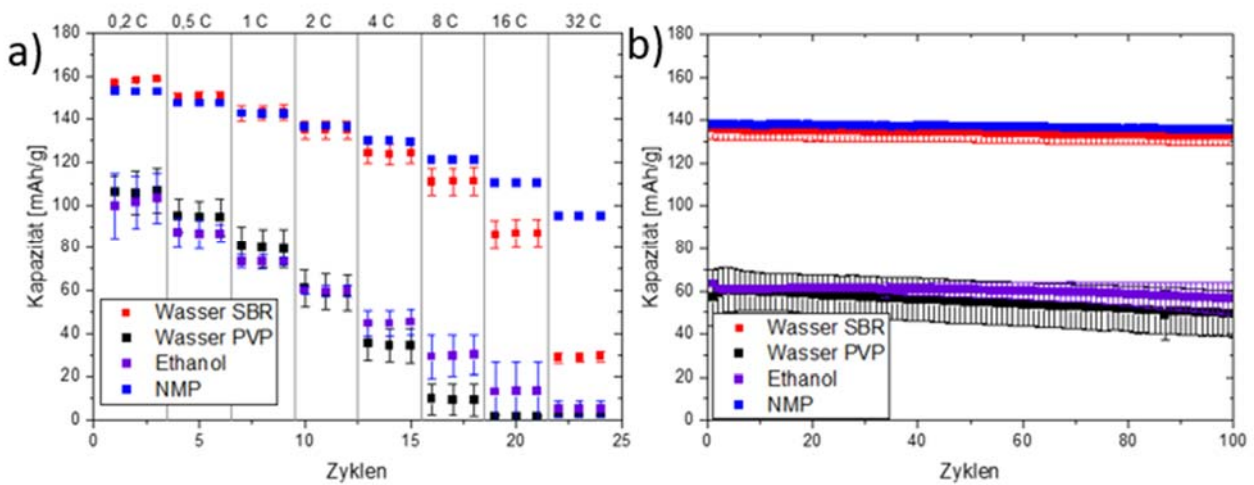


Abbildung 15: a) Hochstromtests der Halbzellen mit Ethanol und Wasser als Lösungsmittel, b) Zyklisierung (NMP-basierte Zellen sind als Referenz dargestellt)

Fazit: Insgesamt lässt sich festhalten, dass es möglich ist das Lösungsmittel NMP bei der Herstellung von NCM-Kathoden zu ersetzen, ohne große Kapazitätseinbußen zu verzeichnen. Dabei zeigt sich vor allem, dass die Lösungsmittel DMSO und GVL vielversprechende Alternativen sind, mit denen es sogar möglich ist, höhere Kapazitäten zu erreichen. Gleiches gilt für die Mischung aus Cyrene und GVL. Jedoch zeigten die Zellen hier phasenweise eine leichte Instabilität. Auch die Kombination aus Wasser und dem Bindergemisch aus SBR und CMC lieferte Zellen, welche ähnliche Resultate wie die NMP-Zellen erzielen konnten. Die Zellen mit Ethylenglykol und Glycerol dagegen weisen sehr stabile Verläufe auf, bei denen die Kapazität jedoch deutlich unterhalb der der NMP-Zellen liegt. Die Ergebnisse der Zellen, welche mit Cyrene, Ethanol und Wasser mit PVP als Binder hergestellt wurden, zeigen dagegen instabilere Verläufe und niedrigere Kapazitäten.

#### Lösungsmittelkombinationen:

In der Literatur wird für den Druck von Elektroden häufig eine Lösungsmittelkombination für die Druckertinte verwendet. Daher wurde auch im Rahmen dieses Projektes eine Versuchsreihe zu verschiedenen Lösungsmittelkombinationen durchgeführt. Die verwendeten Kombinationen sowie die Zusammensetzung der Dispersion sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Zusammensetzung der hergestellten NCM-Dispersionen aus Lösungsmittelkombinationen

Lösungsmittelkombination	Feststoffanteil	NCM 622	Super C 65	PVDF	SFG	CNT
DMSO-Wasser	40	80	5,5	8	6,5	0
Ethylenglykol-Wasser	35	80	5,5	8	5,5	1

Glycerol-Wasser	35	83	5	4/2 (SBR/CMC)	5	1
DMSO-GVL	32	82	5,5	6	5,5	1
Ethylenglykol-Glycerol	30	80	5,5	8	5,5	1
Ethanol-Wasser	48	83	5	4/2 (SBR/CMC)	5	1

In Abbildung 16 sind die Ergebnisse zu den Hochstromtests (a) und Zyklisierungen (b) der Elektroden basierend auf den Lösungsmittelkombinationen DMSO-GVL, DMSO-Wasser und Wasser-Ethanol dargestellt. Bei niedrigen C-Raten besitzen alle Elektroden eine ähnliche Kapazität von etwa 130 mAh/g, die damit jedoch etwas geringer ausfällt, als bei NMP basierten Elektroden. Bei höheren C-Raten dagegen liegen die Ergebnisse deutlich auseinander. Die Kombination aus Wasser und DMSO liefert Zellen, welche auch bei einer C-Rate von 32 C noch eine Kapazität von knapp 80 mAh/g besitzen. Im Vergleich zu NMP-Zellen fällt dabei auf, dass der Verlauf der Kurve sehr ähnlich ist. Allerdings liegt die Kapazität der DMSO-Wasser-Zellen dauerhaft etwa 20 mAh/g unter den Ergebnissen der NMP-Zellen und weist zugleich eine höhere Standardabweichung auf. Die beiden anderen dargestellten Kombinationen führen zu Zellen, deren Kapazitäten bei steigender C-Rate deutlich abfallen. So liefern die Wasser-Ethanol-Zellen nach Ablauf der Testreihe nur noch 14 mAh/g und die DMSO-GVL-Zellen noch etwa 26 mAh/g.

Die Ergebnisse der Zyklisierung sind in Abbildung 16 b dargestellt. Die Wasser-Ethanol basierten Zellen beginnen bei einer Kapazität von 90 mAh/g, die im Laufe der Testreihe auf 70 mAh/g abfällt. Die Restkapazität beträgt also nur noch 78% nach 100 Zyklen. Die DMSO-Wasser basierten Zellen zeigen im Verlauf der Messung starke Kapazitätsschwankungen und große Standardabweichungen. Zudem liegt die Kapazität nach 100 Zyklen nur bei etwa 85 % des Ausgangswertes. Die DMSO-GVL basierten Zellen zeigen dagegen einen ziemlich stabilen Verlauf mit kleinen Standardabweichungen und einem sehr geringen Kapazitätsverlust. So liegt der Startwert hier bei 100 mAh/g und der Endwert bei etwa 98 mAh/g. Die Zellen zeigen also ein ähnliches Verhalten wie die NMP-Zellen, besitzen jedoch eine Kapazität, welche stets etwa 40 mAh/g niedriger ist.

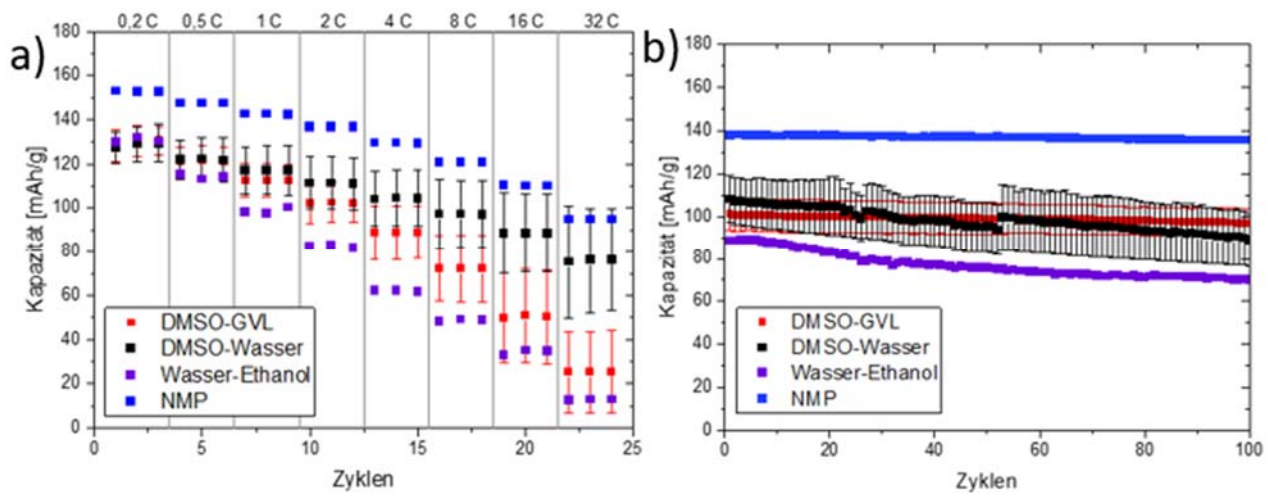


Abbildung 16: a) Hochstromtests der NCM-Halbzellen mit DMSO-GVL, DMSO-Wasser und Wasser-Ethanol als Lösungsmittel, b) Zyklisierung (NMP-basierte Zellen sind als Referenz dargestellt)

In Abbildung 17 a werden die Ergebnisse der Hochstromtests der Ethylenglykol-Glycerol-, Ethylenglykol-Wasser- und Glycerol-Wasser-basierten Elektroden dargestellt. Bei der letztgenannten Kombination fällt auf, dass die Zellen schon bei kleinen C-Raten niedrige Kapazitäten und hohe Schwankungen aufweisen und höhere C-Raten nicht mehr aushalten können. Ab einer C-Rate von 16 C liegt die Kapazität bei 0 mAh/g. Die Ethylenglykol-Wasser-basierte Elektroden haben einen Ausgangswert von 130 mAh/g aber fallen gleichmäßig ab, bis sie am Ende der Messung bei 32 C nur noch 45 mAh/g liefern. Zudem ist die Standardabweichung bei allen C-Raten recht hoch. Die Ethylenglykol-Glycerol-basierten Elektroden weisen dagegen hohe Kapazitäten, welche zu Beginn bei etwa bei 145 mAh/g und zum Schluss bei 85 mAh/g liegen, auf. Damit liegen sie nur ein wenig unterhalb der Werte der NMP-Zellen und höher als die in Abb. 5.11 gezeigten DMSO-Wasser Zellen.

Bei der in Abbildung 17 b dargestellten Zyklisierung zeigen die Glycerol-Wasser-basierten Elektroden schon von Beginn an eine sehr niedrige Kapazität und nach 100 Zyklen liegt der Wert nur noch bei etwa 20 % des Ausgangswertes. Die Ethylenglykol-Wasser-basierten Elektroden haben eine Ausgangskapazität von 108 mAh/g und einen Endwert von 90 mAh/g was etwa 83 % des Anfangswertes ausmacht. Die Ethylenglykol-Glycerol-Zellen haben mit 123 mAh/g die höchste Ausgangskapazität. Hier liegt die Restkapazität ähnlich wie bei den Ethylenglykol-Wasser-Zellen bei etwa 85 %. Außerdem zeigen sie eine sehr geringe Standardabweichung.

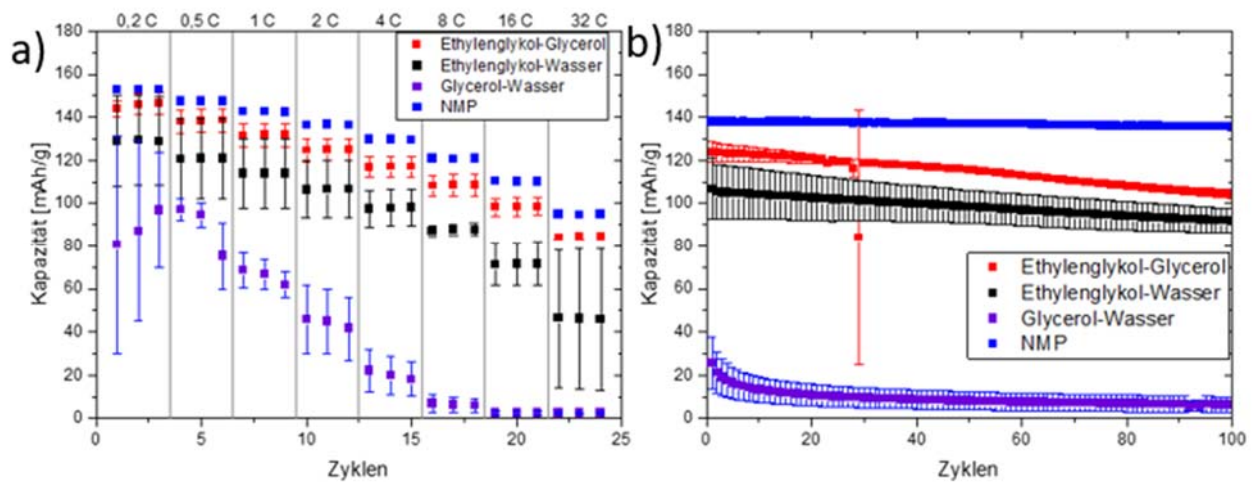


Abbildung 17: a) Hochstromtests der NCM-Halbzellen mit Ethylenglykol-Glycerol, Ethylenglykol-Wasser und Glycerol-Wasser als Lösungsmittel, b) Zyklisierung (NMP-basierte Zellen sind als Referenz dargestellt)

Fazit: Insgesamt zeigen die Versuche aus Hochstromtests und Zyklisierungen der Elektroden, welche mithilfe von Lösungsmittelkombinationen hergestellt wurden, dass keine der Kombinationen vergleichbare Ergebnisse zu NMP-basierten Elektroden liefern kann. Daher wurde zunächst für die weiteren Versuche auf eine rein wasserbasierte Prozessierung mit SBR und CMC gesetzt und gegebenenfalls einen Anteil des Wassers später durch eines der anderen Lösungsmittel zu substituieren, falls dies erforderlich wird.

#### Einfluss von Additiven und Rheologie auf planare, klassische NCM-Elektroden:

Im Rahmen des Projektes wurde ebenfalls der Einfluss der Additive SFG6L und von MWCNT's bei wasserbasierten NCM-Elektroden im Bindersystem SBR-CMC untersucht. Dazu wurden Elektroden nur mit dem Leitfähigkeitsadditiv SuperC65 (K14), jeweils inklusive SFG6L (K19) oder MWCNT's (K20) und beiden weiteren Additiven zusammen (K21) untersucht.

Tabelle 7: Zusammensetzung der NCM-Elektroden zur Untersuchung des Einflusses der Additive SFG6L und MWCNT's bei Konstantem Feststoffanteil von 50 %

Nr.	Aktivmaterial	Leitfähigkeitsadditive			Binder	
		Super C 65	SFG 6L	MWCNT	SBR	Na-CMC
	NCM 622	Super C 65	SFG 6L	MWCNT	SBR	Na-CMC
K14	86 %	5 %	-	-	6 %	3 %
K19	81 %	5 %	5 %	-	6 %	3 %
K20	85 %	5 %	-	1 %	6 %	3 %
K21	80 %	5 %	5 %	1 %	6 %	3 %

Die hergestellten Elektrodendispersionen aus Tabelle 7 wurden einer rheologischen Untersuchung unterzogen (Abbildung 18 a), um die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate zu ermitteln. Die Dispersion ohne weitere Additive (K14) zeigt erwartungsgemäß die niedrigste Viskosität über den Scherverlauf. Durch die Zugabe der Additive SFG6L (K19) und MWCNT's (K20) nimmt die Viskosität zu, bei K19 mehr als bei K20. Jedoch ist auch der Anteil von SFG6L mit 5 % höher als bei den MWCNT's mit 1 %. Werden beide Additive zusammen (K21) beigegeben, ist die Viskosität im niedrigen Scherbereich nochmal etwas höher. Dadurch ist die Dispersion im Ruhezustand etwas stabiler und entmischt nicht so schnell. Im hohen Scherbereich ist die Viskosität im Vergleich zu K19 (nur SFG6L) etwas niedriger und ist etwas besser zu vermischen. In Abbildung 18b wurden die aus den Dispersionen hergestellten Elektroden zyklisiert. Lediglich Elektroden mit den Additiven SFG6L und MWCNT's konnten über 100 Zyklen konstante Kapazitäten aufweisen. Ohne diese Additive ist die Performance von NCM Kathoden auf Wasserbasis im Bindersystem SBR-CMC nicht stabil und die Kapazitäten fallen rasch ab.

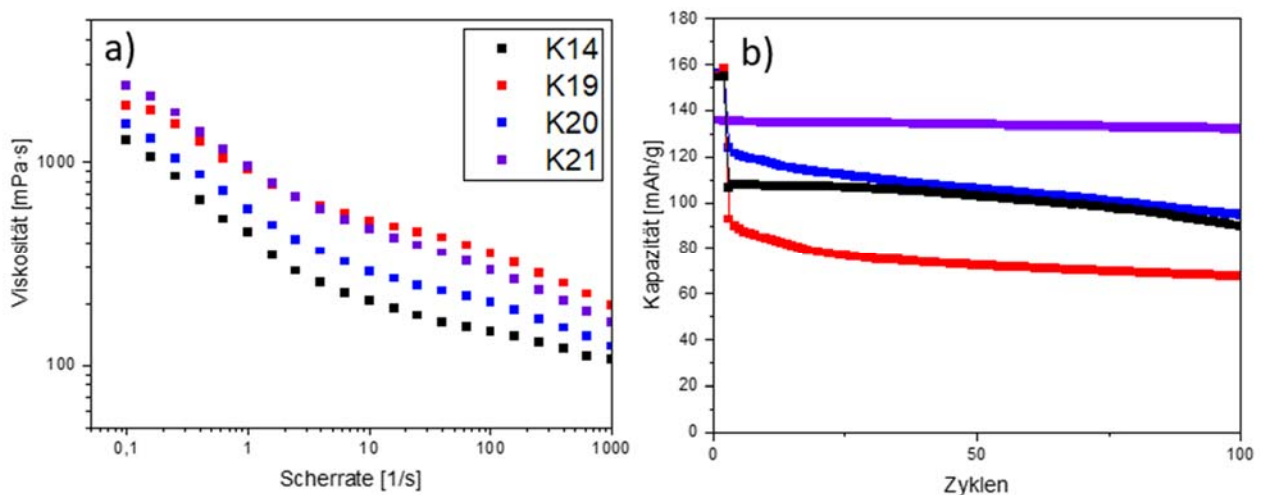


Abbildung 18: a) Rheologische Untersuchung der NCM-Elektrodendispersionen aus Tabelle 7, b) Zyklisierung der aus den Elektrodendispersionen hergestellten NCM-Elektroden

Als nächstes wurde der Einfluss verschiedener Binderkonzentrationen auf die Viskosität und auf die anschließende elektrochemische Performance der Elektroden untersucht. Hierfür wurden Dispersionen und Elektroden ohne weitere Additive hergestellt. Um die verschiedenen Binderkonzentrationen einzustellen, wurde der Anteil des Binders erhöht und der Anteil des Aktivmaterial reduziert. Die Zusammensetzungen und eingestellten Binderkonzentrationen ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Zusammensetzung der NCM-Elektroden zur Untersuchung des Einflusses der Binderkonzentration ( $c_{\text{Binder}}$ )

Nr.	Aktivmaterial	Ruß	Binder		Feststoffanteil	$c_{\text{Binder}}$
	NCM 622	Super C 65	SBR	Na-CMC		

K12	89 %	5 %	4 %	2 %	50 %	5,66 %
K13	87,5 %	5 %	5 %	2,5 %	50 %	6,98 %
K14	86 %	5 %	6 %	3 %	50 %	8,26 %
K15	80 %	5 %	10 %	5 %	50 %	13,04 %

In Abbildung 19a sind die Ergebnisse der rheologischen Untersuchung der Dispersionen dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Viskosität bei den Dispersionen K12 bis K14 sich nur leicht erhöht. Während die Binderkonzentration von 5,66 % (K12) auf 8,26 % (K14) ansteigt, erhöht sich die Viskosität bei einer Scherrate von 0,1 1/s von ca. 400 auf 1000 mPa\*s. Wird die Binderkonzentration auf 13 % erhöht (K15), steigt die Viskosität stark an auf über 20.000 mPa\*s. Auch bei sehr hohen Scherraten liegt die Viskosität noch deutlich oberhalb der anderen Dispersionen mit geringerem Binderanteil. Auch die elektrochemische Performance zeigt bei Elektroden aus dieser Dispersion einen rapiden Kapazitätsabfall. Durch die hohen Viskositäten ist die Dispersion mit dem derzeitigen Verfahren nur schwer zu homogenisieren. Auch ist die Applizierung mittels Rakel schwierig bei so hohen Viskositäten. Für die spätere Anwendung der Dispersionen als Druckertinte sind diese höheren Viskositäten aber vorteilhaft, damit der Tintenstrahl nach dem Druck nicht so schnell verläuft. Jedoch muss das Herstellungsverfahren angepasst werden, um später auch Homogene Druckertinten zu erhalten.

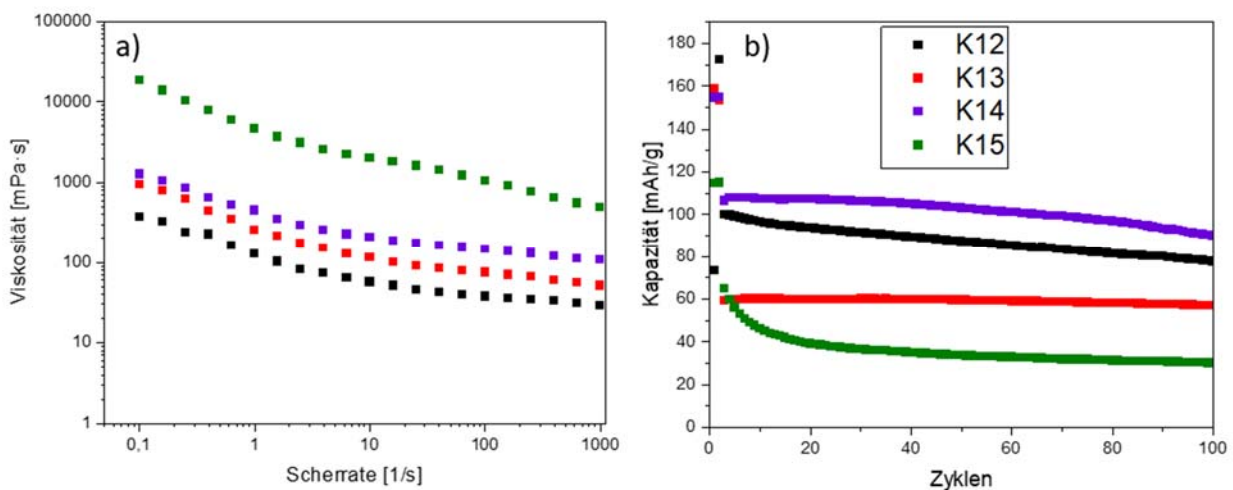


Abbildung 19: a) Rheologische Untersuchung der NCM-Elektrodendispersionen aus Tabelle 8, b) Zyklierung der aus den Elektrodendispersionen hergestellten NCM-Elektroden

#### Anpassung des Verfahrens zur Herstellung von Dispersionen (Druckertinten):

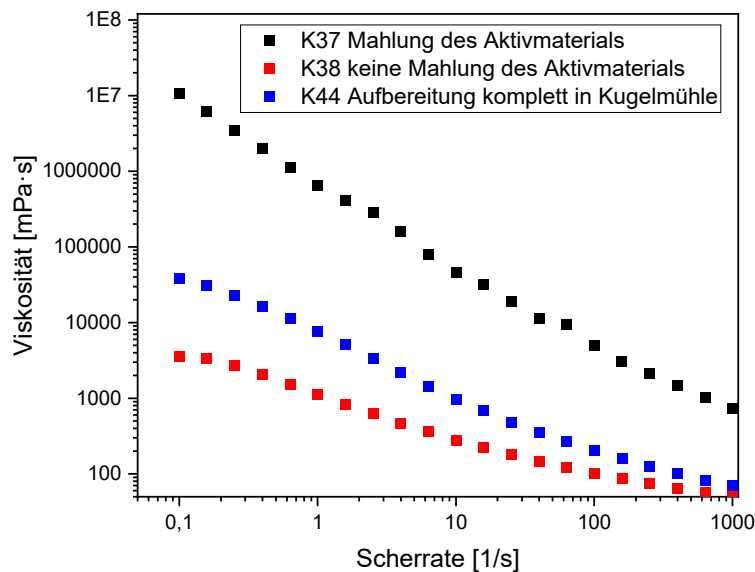
Das bisher verwendete Verfahren zur Herstellung der Dispersionen und Elektroden wurde schon am Anfang von Kapitel 1.4 beschrieben. Die Herstellung von hochviskosen Dispersionen durch Erhöhung des Binderanteils erwies sich allerdings als schwierig. Hierbei kommt es zu Klumpenbildung, wodurch die Dispersion später den Druckkopf verstopfen würde. Ein Ansatz besteht darin, durch

einen Mahlprozess die Partikel des Aktivmaterials zu verkleinern. Dadurch wird die Oberfläche der Partikel vergrößert, was sich auch in der Viskosität der späteren Dispersion widerspiegelt und zu einer Erhöhung führt. Der weitere Herstellungsprozess ist dann identisch mit dem bisher beschriebenen. Die Zusammensetzung der Dispersion ist in Tabelle 9 dargestellt. Der Feststoffanteil hier beträgt 45 %.

*Tabelle 9: Zusammensetzung der NCM-Elektrodendispersion für die Anpassung des Verfahrens*

<b>Aktivmaterial</b>	<b>Leitfähigkeitsadditive</b>			<b>Binder</b>	
<b>NCM 622</b>	<b>Super C 65</b>	<b>SFG 6L</b>	<b>MWCNT</b>	<b>SBR</b>	<b>Na-CMC</b>
77 %	5 %	5 %	1 %	8 %	4 %

In Abbildung 20 sind die Rheologischen Untersuchungen dargestellt. Durch die zunächst stattgefundenene Mahlung des Aktivmaterials (K37) konnte die Viskosität enorm gesteigert werden im Vergleich zu einer gleichen Dispersion ohne vorherige Mahlung des Aktivmaterials (K38). Allerdings führt die Mahlung des Aktivmaterials zu weiteren Herausforderungen und Problemen. So müssen die Partikel nach der Mahlung getrocknet werden, wobei sie wieder Agglomerieren. Um diese Agglomerate aufzubrechen, muss bei Zugabe des Aktivmaterials ins Lösungsmittel eine intensivere Ultraschallbehandlung erfolgen. Der in der weiteren Prozessierung eingesetzte Rotor-Stator Homogenisator ist nicht für die Herstellung hochviskoser Dispersionen geeignet. Daher ist die Dispersion inhomogen. Auch trocknet diese am Rand des Mischgefäßes schnell aus. Trockene Agglomerate können dann beim späteren Umfüllen in den Vorratsbehälter des Druckers eingebracht werden und so zu einer Verstopfung der Düse führen.



*Abbildung 20: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate bei verschiedenen NCM-Dispersionen für die Verfahrensanpassung zur Herstellung hochviskoser Dispersionen*

Um diese Probleme zu unterbinden, wurde das Verfahren zur Herstellung der Dispersionen überarbeitet. Zunächst wird wieder wie bisher eine Binderlösung erstellt. Im Anschluss werden alle Komponenten inklusive der Binderlösung in einen Mahlbescher gegeben, zusammen mit 15 mm Mahlkugeln. Die Materialien werden dann bei 400 U/min für 8h gemahlen. Dabei wird immer nach 15 min Mahldauer eine Pause von 15 min vorgenommen, um ein Überhitzen der Probe zu unterbinden. Die Viskosität dieser Dispersion ist ebenfalls in Abbildung 20 dargestellt (K44). Die Viskosität ist zwar deutlich geringer als bei der Mahlung des Aktivmaterials mit anschließend klassischer Aufbereitung, aber immer noch wesentlich höher als ohne Mahlung. Des Weiteren wird eine sehr homogene Dispersion erzeugt, die keine sichtbaren Agglomerate aufweist, welche den Druckkopf verstopfen. Allerdings kam es bei den Druckversuchen weiterhin zu verstopften Druckköpfen. Hier liegt die Ursache darin, dass die rein wasserbasierte Dispersion an der engen Düsenspitze des Druckkopfes schnell austrocknet und diese dadurch verstopft. Daher wurde die Zusammensetzung des Lösungsmittels angepasst und eine Mischung aus 70 % Wasser und 30 % Glycerol verwendet. Das Glycerol wurde ausgewählt, da es mit 290 °C einen sehr hohen Siedepunkt besitzt und ebenfalls eine hohe Viskosität von 1412 mPa\*s aufweist. Die Zusammensetzung der weiteren Komponenten ist mit Tabelle 9 identisch, lediglich der Feststoffanteil wurde auf 38 % herabgesetzt.

Mit dieser Zusammensetzung wurden mit den drei bisher vorgestellten Herstellungsverfahren Dispersionen für die Druckversuche hergestellt und die Viskositäten untersucht. Diese sind in Abbildung 21 dargestellt. Im niedrigen Scherbereich sind die Viskositäten bei den Verfahren mit einem Mahlprozess wesentlich höher als ohne Mahlung, wohingegen die Viskositäten im hohen Scherbereich bei allen 3 Verfahren relativ gleich sind. Allerdings ist auch hier nur die Aufbereitung komplett

in der Kugelmühle weiter nutzbar, aufgrund der schon beschriebenen Probleme der anderen Verfahren hinsichtlich der Agglomerate und Düsenverstopfung beim Druckkopf. Durch den Einsatz des Glycerols konnte das Austrocknen der Dispersion an der Düsen Spitze stark reduziert werden. Lediglich wenn der Druckkopf zu lange stillsteht, kommt es weiterhin dazu.

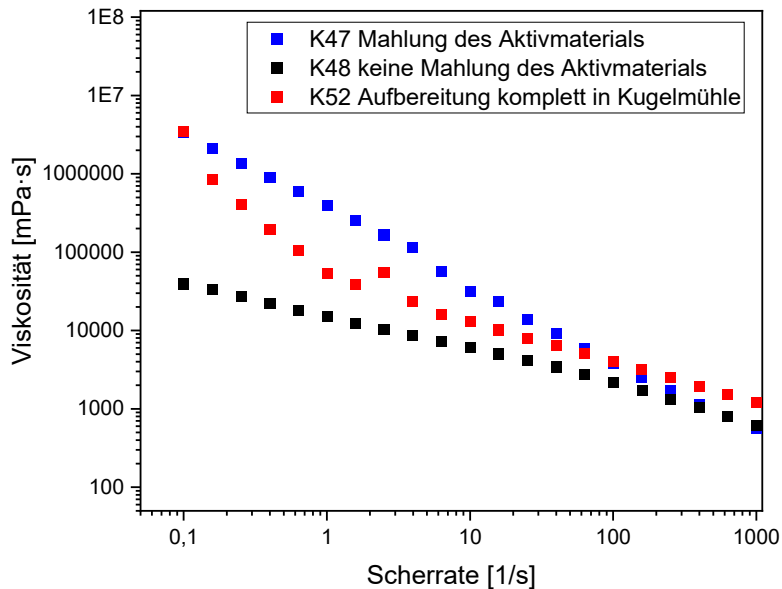


Abbildung 21: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate für NCM-Dispersionen auf Basis der Lösungsmittelkombination Wasser-Glycerol

Bei Betrachtung der elektrochemischen Untersuchungen zur Lösungsmittelkombination aus Wasser-Glycerol in Abbildung 17 scheint diese Kombination jedoch für spätere Elektroden nicht optimal zu sein. Vielversprechender sind hier Ansätze mit einer Lösungsmittelkombination aus Wasser-Ethylenglykol und Glycerol-Ethylenglykol. Zu beiden Kombinationen wurden ebenfalls Dispersionen hergestellt, deren Aufbereitung komplett in der Kugelmühle erfolge. Die rheologischen Untersuchungen dazu sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Viskositätsverläufe zu den Kombinationen Wasser-Glycerol und Wasser-Ethylenglykol sind fast identisch, sodass ein Austausch von Glycerol mit Ethylenglykol den weiteren Prozess beim Drucken kaum beeinflussen wird. Da auch der Siedepunkt dieses Lösungsmittels mit 197 °C deutlich höher ist als Wasser, sollte ebenfalls die Dispersion nicht so schnell an der Düsen spritze trocknen.

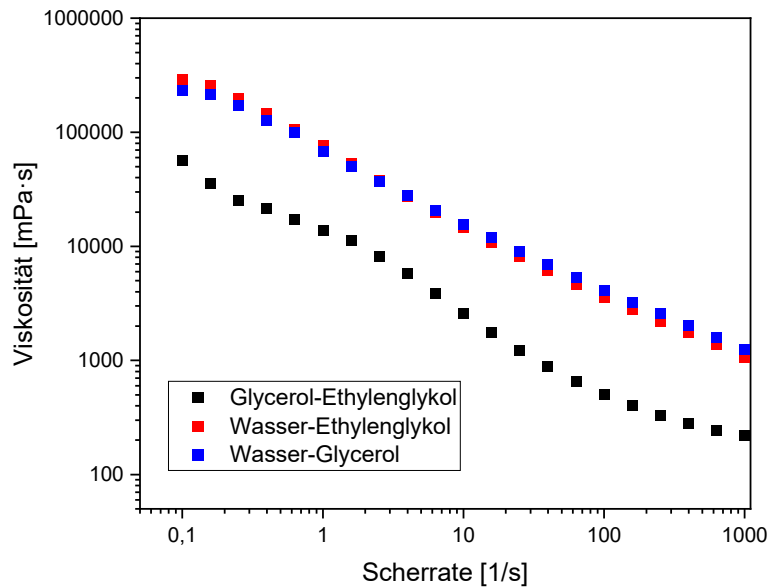


Abbildung 22: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate für NCM-Dispersionen auf Basis der Lösungsmittelkombination Wasser-Ethylenglykol und Glycerol-Ethylenglykol

Vakuumbehandlung der hergestellten Dispersionen:

Während der Druckversuche stellten während der Prozessierung in die Dispersion eingebrachte Luftblasen ein Problem dar. Daher wurden die Dispersionen nach Fertigstellung einer Vakuumbehandlung unterzogen. Um sicherzustellen, dass die Vakuumbehandlung die Eigenschaften der Dispersion nicht verändert, wurden Proben nach 5, 30 und 60 min genommen und hinsichtlich ihrer Viskosität untersucht. Ändert sich die Viskosität nicht, zeigt dies, dass durch die Vakuumbehandlung das Verhältnis von Lösungsmittel und Feststoffanteil gleichbleibt. Würde sich die Viskosität ändern, wäre dies ein Zeichen, dass ein Teil des Lösungsmittels während der Vakuumbehandlung verflüchtigt. Die Resultate der Viskositätsuntersuchung in Abbildung 23 zeigen, dass auch nach 60 min sich die Viskosität nicht ändert und somit die Vakuumbehandlung keinen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der Dispersion hat. Es erfolgt lediglich die Entfernung von in der Dispersion eingeschlossenen Luftblasen.

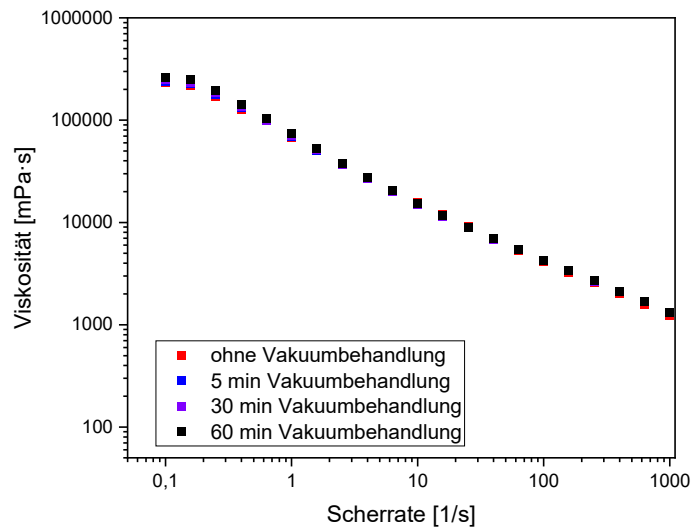


Abbildung 23: Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate von Proben einer NCM-Dispersion nach einer Vakuumbehandlung

### AP 3.1: Entwicklung von Graphit Dispersionen für die Herstellung von Anoden mittels AF

Bei der Entwicklung von Dispersionen für die Herstellung von Graphitanoden wurde auf eine umfassende Lösungsmitteluntersuchung verzichtet, da anders als bei NCM eine wasserbasierte Prozessierung schon Stand der Technik ist. Hier wurden nur ergänzend 3 weitere Lösungsmittelkombinationen untersucht. Die Zusammensetzung der Elektroden mit den eingesetzten Lösungsmitteln ist in Tabelle 10 dargestellt. Als Binder kommt eine Mischung aus PAA und CMC sowie das Dispergieradditiv Laponite zum Einsatz. Als Leitfähigkeitsadditiv wird nur Super C 65 verwendet. Die Herstellung der Dispersion und der Elektroden erfolgt genauso wie bei NCM Kathoden.

Tabelle 10: Zusammensetzung der hergestellten Graphit-Dispersionen aus Lösungsmittelkombinationen

Nr.	Aktivmaterial	Ruß Super C 65	Binder			Feststoff- anteil	Lösungsmittel
	Graphit		PAA	Laponite	Na- CMC		
G12	90 %	5 %	2,5 %	0,5 %	2 %	36 %	Wasser (90 %) Ethanol (4 %)
G14	90 %	5 %	2,5 %	0,5 %	2 %	36 %	Wasser (60 %) Ethanol (40 %)

G15	82,5 %	5 %	2,5 %	0,5 %	2 %	36 %	Wasser (70 %) GVL (30 %)
-----	--------	-----	-------	-------	-----	------	-----------------------------

Die auf Basis verschiedener Lösungsmittelkombinationen hergestellten Elektroden wurden in Abbildung 24 elektrochemisch über 200 Zyklen untersucht. Die wasserbasierten Elektroden mit 4 % Ethanol zeigen hierbei über 200 Zyklen eine konstante Kapazität von 283 mAh/g (G12). Elektroden bei denen dem Lösungsmittel 40 % Ethanol beigegeben wurde (G14), weisen über 120 Zyklen eine konstante Kapazität von 303 mAh/g auf. Im weiteren Verlauf nimmt die Kapazität jedoch ab und beträgt nach 200 Zyklen nur noch 280 mAh/g. Elektroden denen dem Lösungsmittel statt Ethanol 30 % GVL beigegeben wurden (G15), zeigen im Zyklisierungsverlauf eine konstante Kapazitätsabnahme. Zu Beginn liegt die Kapazität bei 280 mAh/g. Nach 200 Zyklen hat sich die Kapazität um 33,5 % auf 186 mAh/g reduziert.

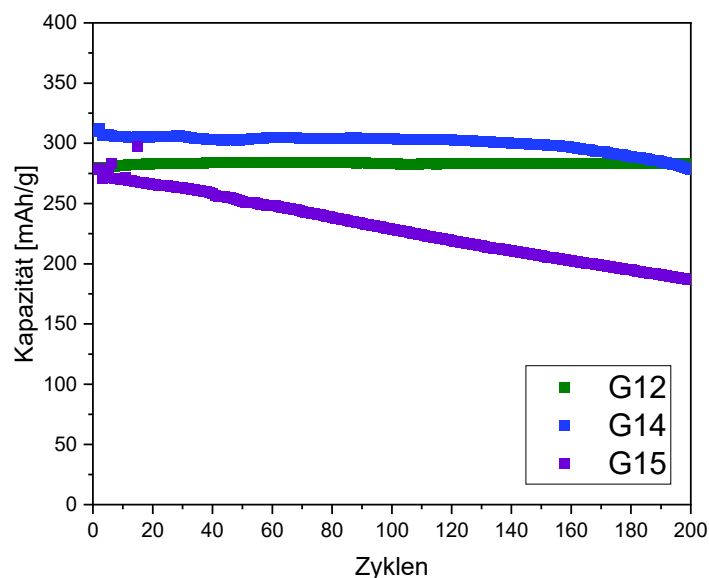


Abbildung 24: Elektrochemische Zyklisierung der aus den Elektrodispersionen aus Tabelle 10 hergestellten Graphit-Elektroden

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde für die nachfolgende Untersuchung des Einflusses der Binderkonzentration auf die Viskosität Elektroden auf Basis der Lösungsmittelkombination 96 % Wasser und 4 % Ethanol gewählt. Zur Einstellung verschiedener Binderkonzentrationen wurde zum einem der Binderanteil variiert und zum anderen der Feststoffanteil verändert. Die genauen Zusammensetzungen der Elektrodispersionen sind Tabelle 11 zu entnehmen.

*Tabelle 11: Zusammensetzung der Graphit-Elektroden zur Untersuchung des Einflusses der Binderkonzentration (cBinder)*

Nr.	Aktivmaterial	Ruß	Binder			Feststoffanteil	c <sub>Binder</sub>
			PAA	Lap- nite	Na-CMC		
	Graphit	Super C 65					
<b>G17</b>	<b><u>88,5 %</u></b>	<b><u>5 %</u></b>	<b><u>4 %</u></b>	<b><u>0,5 %</u></b>	<b><u>2 %</u></b>	<b><u>36 %</u></b>	<b><u>3,53 %</u></b>
<b>G19</b>	<b><u>82,5 %</u></b>	<b><u>5 %</u></b>	<b><u>8 %</u></b>	<b><u>0,5 %</u></b>	<b><u>4 %</u></b>	<b><u>36 %</u></b>	<b><u>6,57 %</u></b>
<b>G20</b>	<b><u>82,5 %</u></b>	<b><u>5 %</u></b>	<b><u>8 %</u></b>	<b><u>0,5 %</u></b>	<b><u>4 %</u></b>	<b><u>45 %</u></b>	<b><u>9,28 %</u></b>
<b>G21</b>	<b><u>82,5 %</u></b>	<b><u>5 %</u></b>	<b><u>8 %</u></b>	<b><u>0,5 %</u></b>	<b><u>4 %</u></b>	<b><u>41 %</u></b>	<b><u>7,99 %</u></b>
<b>G22</b>	<b><u>82,5 %</u></b>	<b><u>5 %</u></b>	<b><u>8 %</u></b>	<b><u>0,5 %</u></b>	<b><u>4 %</u></b>	<b><u>42 %</u></b>	<b><u>8,30 %</u></b>
<b>G23</b>	<b><u>82,5 %</u></b>	<b><u>5 %</u></b>	<b><u>8 %</u></b>	<b><u>0,5 %</u></b>	<b><u>4 %</u></b>	<b><u>43 %</u></b>	<b><u>8,62 %</u></b>
<b>G25</b>	<b><u>82,5 %</u></b>	<b><u>5 %</u></b>	<b><u>8 %</u></b>	<b><u>0,5 %</u></b>	<b><u>4 %</u></b>	<b><u>44 %</u></b>	<b><u>8,94 %</u></b>

In Abbildung 25a sind die Ergebnisse der rheologischen Untersuchung der Graphit-Dispersionen dargestellt. Bei einer Binderkonzentration von 3,53 % und einem Feststoffanteil von 36 % (G17) liegt die Viskosität zwischen 100-200 mPa\*s über den gesamten untersuchten Scherbereich. Wird die Binderkonzentration durch eine Verdopplung des Binderanteils auf 6,57 % erhöht (G19), verfünffacht sich die Viskosität auf 780 mPa\*s. Im hohen Scherbereich liegt mit ca. 300 mPa\*s immer noch eine Verdoppelung der Viskosität vor. Wird die Binderkonzentration weiter erhöht, steigt auch die Viskosität weiter an. Die höchste Viskosität wird dabei im niedrigen Scherbereich nicht von der Probe mit der höchsten Binderkonzentration erreicht (G20), sondern von der Probe G25 mit einer etwas geringeren Binderkonzentration. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Prozessierung nicht für hochviskose Dispersionen geeignet ist und noch Agglomerate in der Probe vorhanden sein können, welche die Messung vor allem im niedrigen Scherbereich beeinflussen können. Abbildung 25b zeigt die Zyklisierung der aus den Dispersionen erhaltenen Elektroden. Die Elektroden aus den beiden Hochviskosen Pasten zeigen dabei nach den ersten 30 Zyklen einen erkennbaren Kapazitätsabfall.

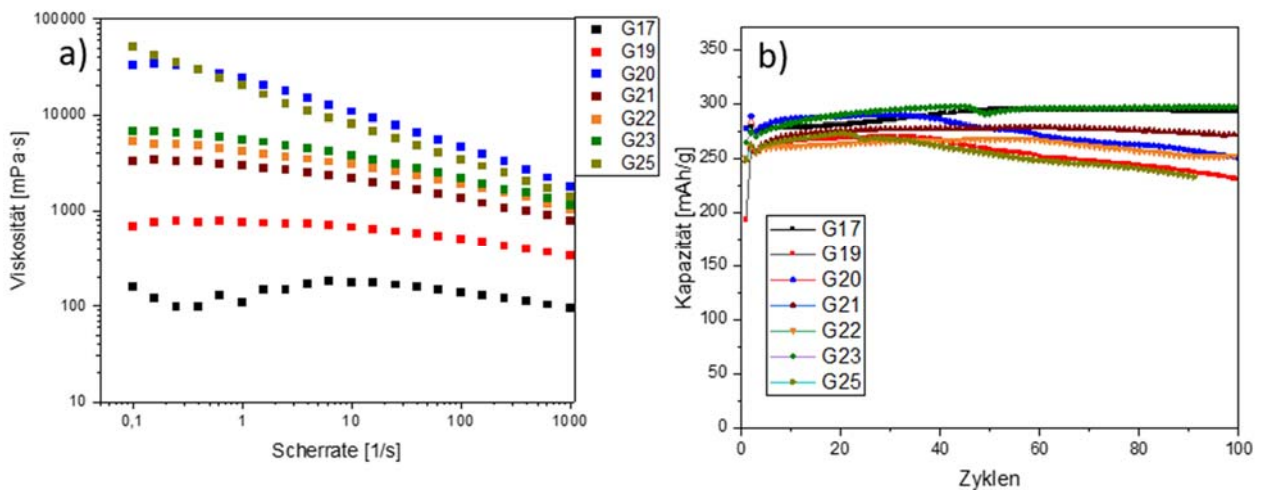


Abbildung 25: a) Rheologische Untersuchung der Graphit-Elektrodendispersionen aus Tabelle 8, b) Zyklierung der aus den Elektrodendispersionen hergestellten Graphit-Anoden

Aufgrund der Erkenntnisse bei der Entwicklung der NCM-Kathoden und deren Dispersionen wurde auch für die Graphit-Anoden auf eine Prozessierung mit Wasser (70 %) und Glycerol (30 %) gesetzt. Die restliche Zusammensetzung der Dispersion entspricht der Nr. G17 aus Tabelle 11. Ebenfalls wird die Prozessierung aus der Entwicklung der NCM-Kathoden mit einer vollständigen Aufbereitung in einer Kugelmühle übernommen. In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss der Mahldauer auf die Viskosität untersucht. Zum Vergleich wurde auch nochmal eine Dispersion mit der klassischen Prozessierung hergestellt, um diese mit der Aufbereitung in der Kugelmühle zu vergleichen. Die Parameter der Prozessierung sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Mahlparameter bei der Prozessierung der Graphit-Dispersionen zur Untersuchung des Einflusses der Mahldauer auf die Viskosität

Parameter:	G28	G30	G27
Kugeldurchmesser	15 mm	15 mm	Klassische Herstellung
Umdrehungs-geschwindigkeit	400 U/min	400 U/min	
Zyklen	16	8	
Zeit pro Zyklus	15 min	15 min	
Pause pro Zyklus	15 min	15 min	

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchung zu Proben der drei Graphit-Dispersionen ist in Abbildung 26 dargestellt. Im Vergleich zu einer Dispersion auf Basis von Wasser-Ethanol (G17-Abbildung 25a) liegt die Viskosität bei der Dispersion auf Basis von Wasser-Glycerol (G27-Abbildung 26) schon deutlich höher. So stieg die Viskosität im niedrigsten Scherbereich von 200 mPa\*s (G17) auf 1100 mPa\*s (G27) an. Durch die Mahlung über 8 h (G28) konnte die Viskosität auf  $10^6$  mPa\*s erhöht

werden. Durch eine Halbierung der Mahlzeit (G30) konnte keine signifikante Änderung der Viskosität festgestellt werden, sodass in der weiteren Prozessierung nur noch eine Mahldauer von 4h mit 8 Zyklen durchgeführt wurde.

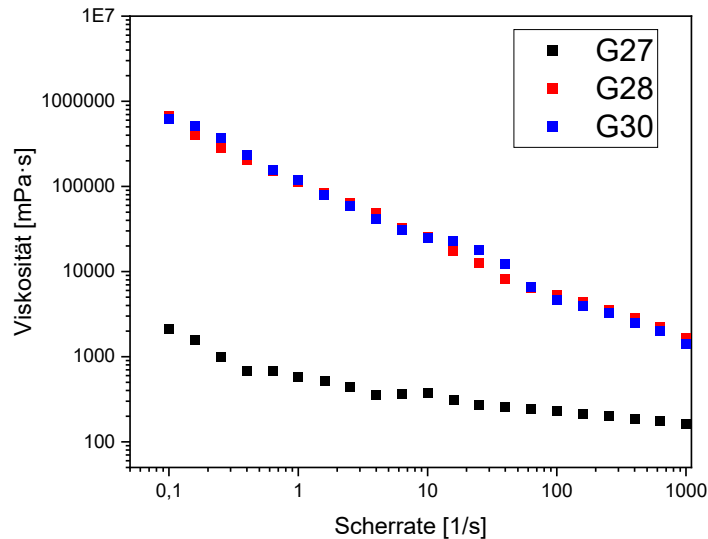


Abbildung 26: Einfluss der Prozessierung und der Mahldauer der Graphit-Dispersionen auf die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate

**Fazit:**

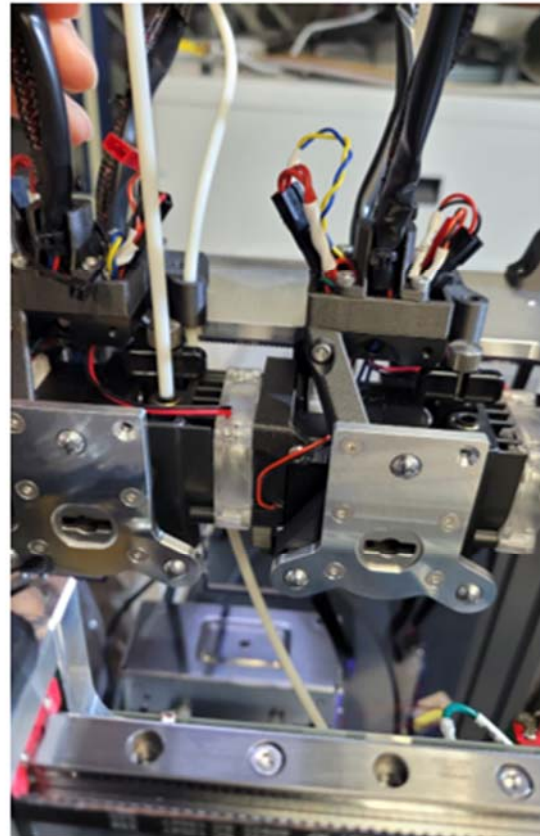
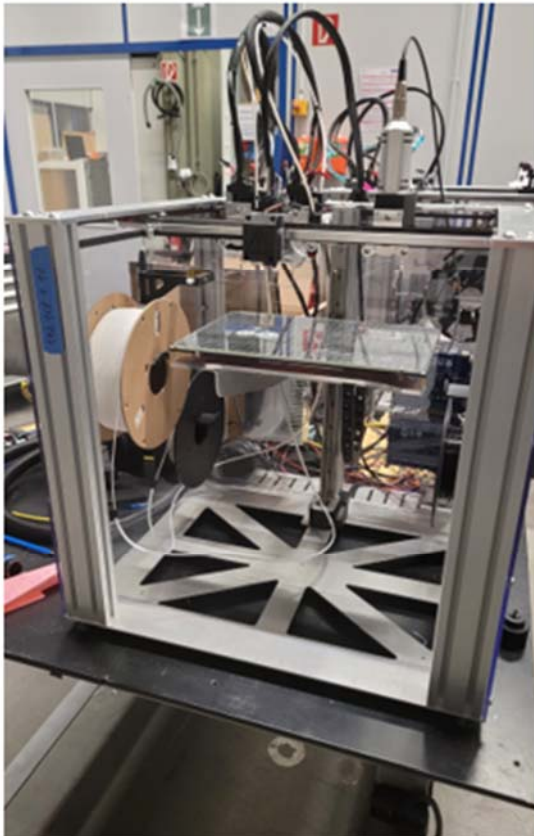
In diesem Arbeitspaket wurden verschiedene Elektrodendispersionen für den Druck von Graphit-Anoden und NCM-Kathoden entwickelt. Diese wurden im Projektverlauf dem Partner RTC zum Drucken von Elektroden und zur Weiterentwicklung des Druckgerätes zur Verfügung gestellt. **Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

## 1.5 Arbeitspaket 4: Modifikation einer additiven Fertigungsanlage (RTC)

### Durchgeführte Arbeiten

Die Modifikation der vorhandenen MEX-Anlage am RTC erfolgte mit dem Ziel, die Verarbeitung hochviskoser Elektrodenpasten sowie die Fertigung dünner, großflächig homogener Schichtstrukturen zu ermöglichen. Die Arbeiten orientierten sich an den im Rahmen von AP 1 ermittelten Anforderungen und umfassten sowohl mechanische Anpassungen als auch Eingriffe in die Steuerungs- und Firmwarearchitektur der Anlage.

Ein Schwerpunkt lag auf der Integration zweier Vipro-HEAD-Dosiereinheiten für das Endloskolbenprinzip, die für die additive Verarbeitung der Kathoden- und Anodenpasten benötigt werden. Hierzu wurden Baugruppen zur mechanischen Aufnahme entwickelt und gefertigt, Extruder kalibriert und die Anlagenkinematik an die neuen Werkzeuge angepasst.



*Abbildung 27: Integration und Kalibrierung der Dosiereinheiten*

Darüber hinaus wurden Toolhandling-Makros und ein failsafes Prozessablaufschema implementiert, welche einen reproduzierbaren Druckprozess gewährleisten. Zusätzlich wurden die modellierten Firmwareanpassungen in die Druckerfirmware integriert, wobei großer Wert auf die Nachvollziehbarkeit der Prozessschritte gelegt wurde.

Für die Befestigung der 10–20 µm dünnen Stromabnehmerfolien wurde eine neuartige Vakuumspanntechnik entwickelt. Zunächst wurde eine Vakuumaufspannvorrichtung auf Basis einer mikroporösen Faserplatte konstruiert und mechanisch wie thermisch an den Druckbettträger der Anlage

angebunden. Umfassende Druckversuche zeigten jedoch, dass die erzielbare Ebenheit der Faserplatte für die Fertigung dünner elektrochemischer Funktionsschichten unzureichend war.



*Abbildung 28: Vakuumaufspannvorrichtung aus Faserplatte*

Aufgrund dieser Einschränkungen wurde anschließend eine alternative Lösung auf Basis einer gefrästen Stahlspannplatte entwickelt, beschafft und in die Anlage integriert. Parallel dazu wurde ein leistungsstärkerer Vakuumerzeuger getestet, der die Welligkeit der Folienoberfläche deutlich reduzieren konnte.



*Abbildung 29: Gefräste Stahlspannplatte & Vakuumerzeuger*

Die Führung der Dosiereinheit wurde vollständig überarbeitet und neu konstruiert. Als Ursache der zuvor beobachteten Ungenauigkeiten wurden elastische Verformungen der Polymerführung identifiziert. Durch den Einsatz kohlefaserverstärkter Kunststoffe sowie durch konstruktive Optimierungen konnte die Steifigkeit deutlich erhöht und verfahrenbedingte Positionsfehler nahezu vollständig eliminiert werden.

Verschleißerscheinungen am Werkzeugdock wurden im gleichen Zuge identifiziert und durch Ersatzteile kurzfristig adressiert. Eine vollständige Neukonstruktion des Dockmechanismus wird nach Projektende weiterverfolgt.

Im Bereich der Softwareentwicklung wurde die G-Code-Erzeugung grundlegend überarbeitet. Anstelle eines klassischen Slicing-Prozesses wird nun ein mathematisches Modell zur Geometrieerzeugung eingesetzt, das eine deutlich präzisere Kontrolle über den Extrusionsvorgang erlaubt und unabhängig von Slicer-internen Heuristiken arbeitet. Hierzu wurde das open access erhältliche Tool Full Control Gcode Designer genutzt (<https://fullcontrolgcode.com/>, siehe Abbildung 30).

# FullControl

## GCode Designer



mer: This software is used at your own risk. No liability is held for damage to  
ource licence: GNU GPU v3.0

ID:	3D-Bat_Circ	Save to sheet:	3D_Bat	
1	Line equation polar	100	100	Tval*10*pi()
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				

Abbildung 30: Neue mathematische G-Code-Erzeugung

Hierauf basierend wurden Extrusionsfaktoren für unterschiedliche Düsendurchmesser (200 µm, 580 µm) im Rahmen von Testdrucken systematisch bestimmt und in die Firmware-Regelung integriert. Tabelle 13 und Tabelle 14 und zeigt das Ergebnis dieser Parameterisierung.

Tabelle 13: Extrusionsfaktoren 200 µm

Extrusionsfaktor $E_{th}$	Düsendurchmesser $D_N$ [µm]	Z-Offset [mm]	$Z_o$	Theoretischer Volumenstrom $V_{th}$ [mm <sup>3</sup> /mm]	Gemessene Liniengbreite [µm]	Li- $W_L$
1	200	0		0.016	defekt	
2,5	200	0		0.04	defekt	
5	200	0		0.08	250	
10	200	0		0.16	404	
15	200	0		0.241	658	
20	200	0		0.321	734	
25	200	0		0.401	905	

Tabelle 14: Extrusionsfaktoren 580  $\mu\text{m}$

Extrusionsfaktor $E_{\text{th}}$	Düsendurchmesser $D_N$ [ $\mu\text{m}$ ]	Z-Offset [mm]	$Z_0$	Theoretischer Volumenstrom $V_{\text{th}}$ [ $\text{mm}^3/\text{mm}$ ]	Gemessene Linienbreite [ $\mu\text{m}$ ]	Li- $W_L$
1	580	0		0.016	defekt	
2,5	580	0		0.04	defekt	
5	580	0		0.08	457	
10	580	0		0.16	673	
15	580	0		0.241	829	
20	580	0		0.321	1021	
25	580	0		0.401	1118	

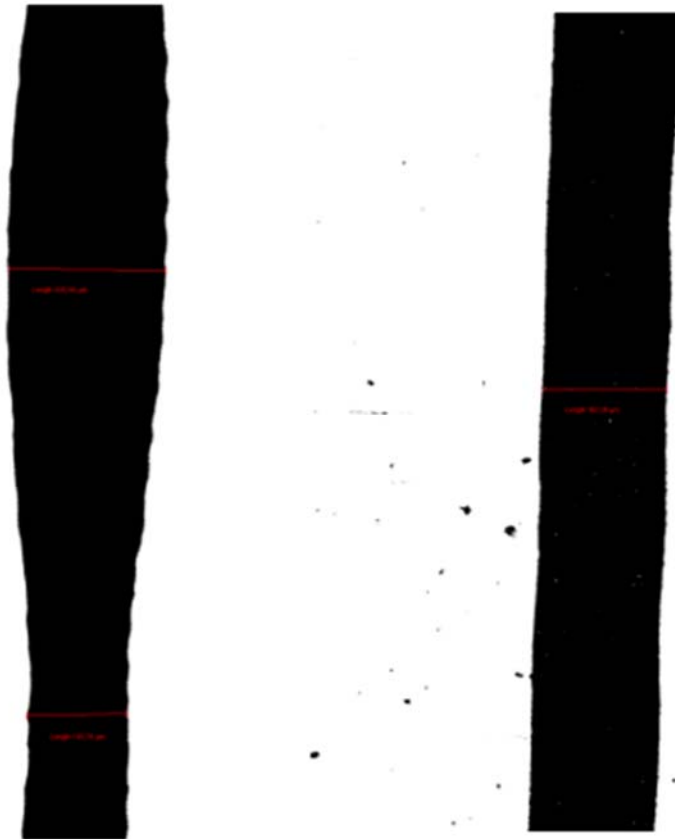
#### TAB.: Extrusionsfaktoren 200 $\mu\text{m}$ und 580 $\mu\text{m}$

Die Einhausung der Anlage wurde umfassend erweitert, um den sicheren Betrieb auch bei Prozessen mit überdruckbeaufschlagten Dosiereinheiten zu gewährleisten. Neben dem Schutz vor Materialaustritt wurden zudem elektrische Anpassungen vorgenommen, um die Anlage an geltende sicherheitstechnische Normen anzupassen.

#### Erzielte Ergebnisse

Durch die umgesetzten mechanischen und softwareseitigen Anpassungen konnte die Anlage erfolgreich für die additive Fertigung elektrochemischer Funktionspasten qualifiziert werden.

Die neu entwickelte Vakuumspanntechnik ermöglicht eine reproduzierbare planare Fixierung hochdünner Metallfolien. Besonders die gefräste Stahlspannplatte in Kombination mit einem leistungsstarken Vakuumerzeuger reduzierte die Welligkeit der Folienoberfläche bis unter den Messbereich, was zu signifikant homogeneren Druckergebnissen führte.



*Abbildung 31: Vergleich Welligkeit alte vs. neue Spanntechnik*

Die überarbeitete Führung der Dosiereinheit zeigte ein deutlich verbessertes dynamisches Verhalten. Prozessabbrüche durch Kollisionen, die zuvor aufgrund elastischer Verformungen auftraten, konnten vollständig eliminiert werden. Dies führte zu einer spürbaren Verbesserung der Maßhaltigkeit der gedruckten Strukturen, insbesondere bei viskoelastischen Pastensystemen mit nichtlinearem Förderverhalten.

Durch die mathematisch generierten G-Codes konnten reproduzierbare Extrusionsfaktoren ermittelt und für unterschiedliche Pastensysteme konsistent angewendet werden. Dies bildet eine wesentliche Grundlage für die Arbeiten in AP 5 und AP 7.

Die erweiterte Anlageneinhausung stellt den sicheren Betrieb im gesamten drucktechnischen Prozess sicher und erfüllt die zuvor definierten Anforderungen an Arbeitsschutz und Prozessstabilität.

Insgesamt wurde die Anlage soweit stabilisiert und qualifiziert, dass in den nachfolgenden Arbeitspaketen die Fertigung von Modellelektroden (AP 5) sowie die Herstellung von Gehäusekomponenten und 3D-Elektroden für Vollzellen (AP 7) zuverlässig durchgeführt werden konnte.

## 1.6 Arbeitspaket 5: Additive Fertigung von Modellelektroden für Halbzellentests (RTC)

### Durchgeführte Arbeiten

Ziel dieses Arbeitspakets war die additive Fertigung von Modellelektroden auf dünnen Stromabnehmerfolien aus Aluminium und Kupfer, die anschließend für elektrochemische Halbzellentests genutzt werden sollten. Der Fokus lag auf der drucktechnischen Charakterisierung der vom Projektpartner bereitgestellten Dispersionen sowie auf der Ermittlung des verarbeitbaren Prozessfensters hinsichtlich Linienbreite, Schichtaufbau und Materialhomogenität.

In einem ersten Schritt wurden geeignete Druckgeometrien definiert, die eine reproduzierbare Bewertung der Materialextusion ermöglichen. Hierzu wurden u.a. Spiralstrukturen eingesetzt, da sie durch ihre kontinuierliche Krümmung Sensitivität gegenüber Schwankungen in Extrusionsmenge, Förderverhalten und Linienbreite aufweisen.

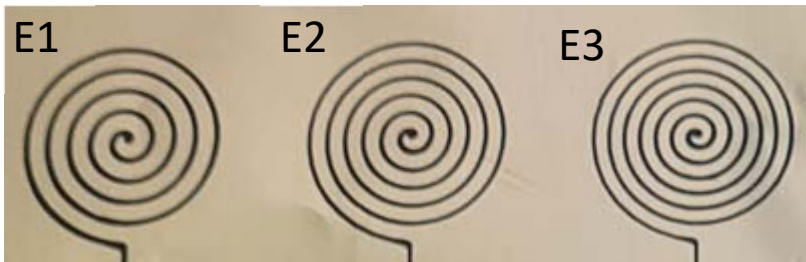
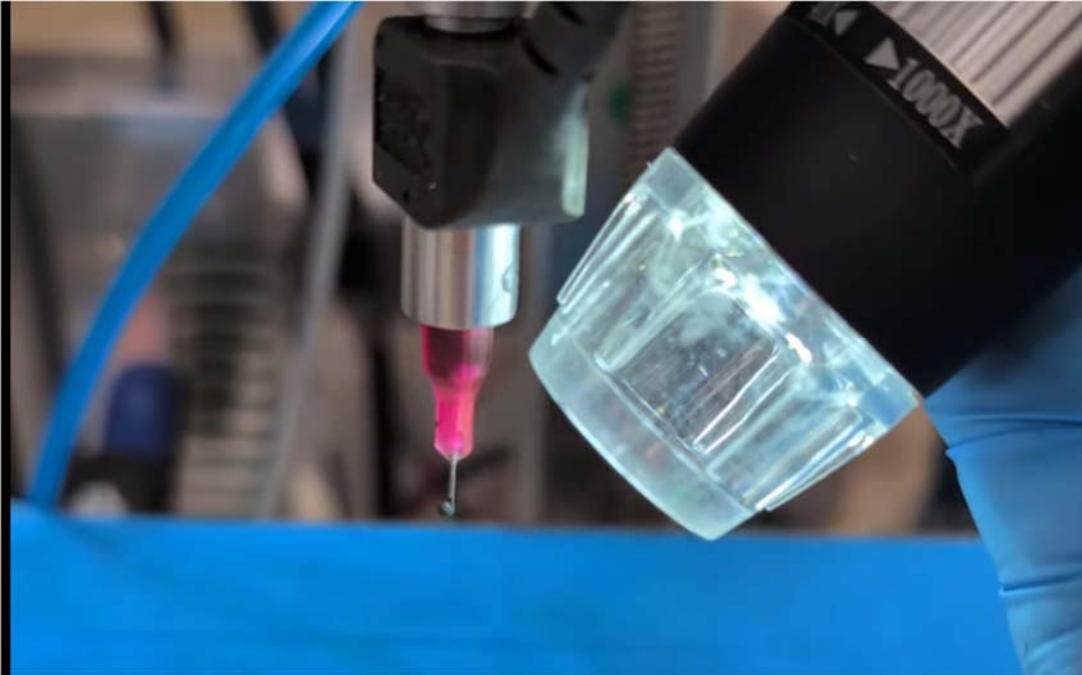


Abbildung 32: Spiralstruktur als Testgeometrie

Die Druckversuche wurden auf den im AP 4 entwickelten Vakuumspannsystemen durchgeführt, um eine plane Fixierung der 10–20  $\mu\text{m}$  dünnen Folien zu gewährleisten. Die zuvor ermittelten Extrusionsfaktoren für verschiedene Düsendurchmesser (insbesondere 200  $\mu\text{m}$  und 580  $\mu\text{m}$ ) dienen als Grundlage für die initialen Parameter.

Für die präzise Ausrichtung der Druckbahnen auf dem Substrat wurde ein kamerabasiertes Kalibriersystem entwickelt. Die Kamera, deren Position relativ zur Düse bekannt ist, ermöglicht das zielgenaue Anfahren von Markierungen auf den Stromabnehmerfolien und damit die Korrektur des XY-Versatzes vor jedem Druckprozess.



*Abbildung 33: Kamera-Offsetkalibrierung*

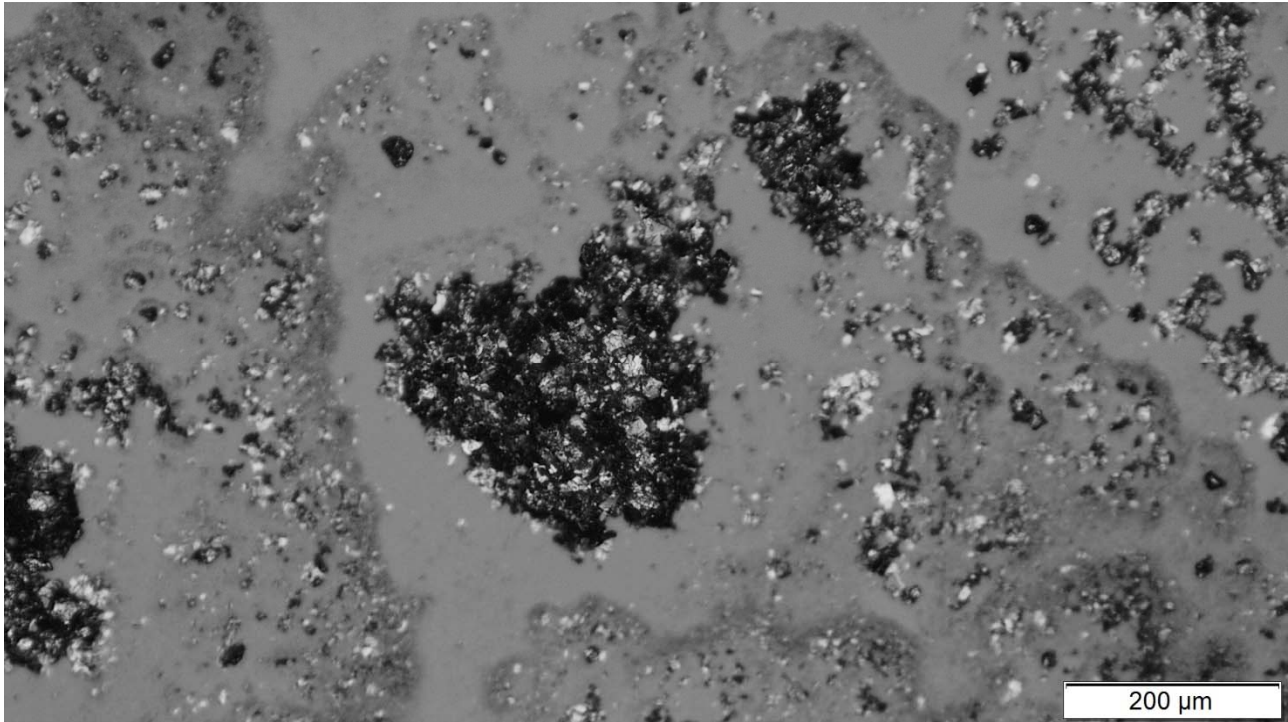
Im weiteren Verlauf wurden gedruckte Strukturen mittels Mikroskopie untersucht. Diese dienten der Bewertung der Schichthöhen, Linienkonturen, Partikelverteilungen und möglicher Defektstellen.

Darüber hinaus wurden umfangreiche Parameterstudien hinsichtlich Druckgeschwindigkeit, Z-Offset, Extrusionsrate und Düsendurchmesser durchgeführt. Dabei wurden minimale Linienbreiten zwischen 180  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$  bei Nutzung einer 200  $\mu\text{m}$ -Düse erzielt.

#### Materialverhalten und Düsenverstopfungen

Während der Druckversuche zeigten sich materialspezifische Effekte, die eine vertiefte Untersuchung erforderlich machten. Insbesondere die Dispersionen der frühen Entwicklungsphasen wiesen

lokale Agglomeratbildung auf, die in den Mikroskopieaufnahmen deutlich sichtbar wurde.



*Abbildung 34: Agglomerate in der Paste*

Diese Agglomerate führten in Abhängigkeit von Druckparametern, Pastenviskosität und Gasgehalt zu zeitweisen Düsenzusetzungen. Die Verstopfungsereignisse traten nicht kontinuierlich, sondern punktuell auf, und standen in direktem Zusammenhang mit den inhomogenen Bereichen in der Suspension.

#### **Wissenschaftliche Bewertung:**

Diese Beobachtungen waren diagnostisch wertvolle Ergebnisse für die Bewertung der Suspensionen. Die Kopplung zwischen:

- lokalen Agglomeraten,
- Schwankungen im Linienauftrag,
- zeitweisem Blockieren der Düse,

erlaubte wichtige Rückschlüsse auf notwendige Optimierungsschritte in der Pastenherstellung.

Damit konnte das Projekt konsistent zeigen, dass die Überführung in reproduzierbare mehrlagige Strukturen — wie sie für den vollständigen Zellaufbau vorgesehen sind — eine weitergehende Homogenisierung der Dispersionen erfordert hätte.

Diese Ergebnisse wurden im letzten Projekttreffen ausführlich dokumentiert.

#### **Erzielte Ergebnisse**

Im Rahmen des Arbeitspakets konnten die folgenden Ergebnisse erzielt werden:

##### **1. Ermittlung des drucktechnischen Prozessfensters**

- reproduzierbare Linienbreiten im Bereich 180–250 µm
- Identifikation der sensibelsten Prozessparameter (Extrusionsrate, Z-Offset)

## 2. Validierung des kamerabasierten Kalibriersystems

- erfolgreiche Kompensation systematischer Offsets
- verbesserte Lagegenauigkeit auf dünnen Metallsubstraten

## 3. Umfassende mikroskopische Charakterisierung

- klare Identifikation von Agglomeraten
- Korrelation mit Extrusionsschwankungen (bis ca. 36 %)
- quantitative Analyse von Linienhöhen, Breiten und Defekten

## 4. Bewertung der Materialverarbeitungseigenschaften

- zeitweise Düsenzusetzungen als Indikator für Materialinhomogenität
- wichtiger Erkenntnisgewinn für zukünftige Optimierungen in AP 3 (Dispersionen)

## 5. Grundlagen für weiterführende Arbeiten in AP 7

Die Ergebnisse bildeten die Basis für die Bewertung, ob eine Überführung in komplexere 3D-Architekturen sinnvoll ist.

Aufgrund der identifizierten materialspezifischen Effekte wurde der Schwerpunkt — in Abstimmung mit dem Projektpartner — auf eine vertiefte Untersuchung der Grenzflächen, Materialeigenschaften und Druckstrategie gelegt.

### Zusammenfassung

AP 5 lieferte eine umfassende Bewertung der drucktechnischen Verarbeitbarkeit der entwickelten Dispersionen. Die Untersuchungen zeigten, dass die generierten Modellelektroden hervorragend zur Analyse von Materialverhalten, Dispersionseigenschaften und drucktechnischen Einflussgrößen geeignet sind. Insbesondere die Kopplung von Düsenzusetzungen mit lokal inhomogenen Partikelverteilungen stellte einen zentralen wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn dar.

Die gewonnenen Daten bilden damit die Grundlage für zukünftige Weiterentwicklungen der Pasten und Druckstrategien und stellen einen wichtigen Beitrag zur grundlegenden Bewertung additiv gefertigter Lithium-Ionen-Elektroden dar.

## 1.7 Arbeitspaket 6: Charakterisierung der hergestellten 3D-Modellelektroden (LET)

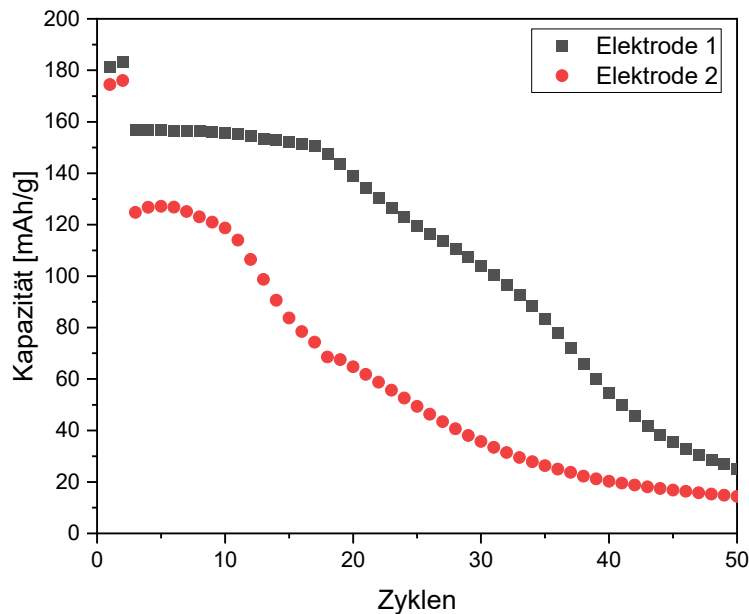
### Erste Druckversuche von NCM-Kathoden:

Die aus den ersten Druckversuchen gewonnenen planaren NCM-Elektroden mit einem Durchmesser von 14 mm zeigen eine sehr unterschiedliche Beladung. Diese schwankt zwischen 14,26 mg/cm<sup>2</sup> und 44,5 mg/cm<sup>2</sup>. Dem entsprechen sind auch die theoretischen Flächenkapazitäten der einzelnen Elektroden sehr unterschiedlich. Diese liegt zwischen 2,4 mAh/cm<sup>2</sup> und 7,5 mAh/cm<sup>2</sup>. Die Ergebnisse zeigen, dass keine reproduzierbaren Elektrodenbeladungen durch den Druck möglich waren. Der Grund liegt darin, dass die Stromabnehmerfolie, worauf die Elektroden gedruckt wurden, nicht 100 % eben fixiert werden konnte. Für weitere Druckversuche musste dies zunächst verbessert werden.

*Tabelle 15: Aktivmassenbeladung und theoretische Flächenkapazität der ersten gedruckten planaren NCM-Elektroden*

	<b>Elektrode 1</b>	<b>Elektrode 2</b>	<b>Elektrode 3</b>	<b>Elektrode 4</b>
Aktivmassenbeladung	14,26 mg/cm <sup>2</sup>	22,86 mg/cm <sup>2</sup>	44,5 mg/cm <sup>2</sup>	16,04 mg/cm <sup>2</sup>
Theoretische Flächenkapazität	2,4 mAh/cm <sup>2</sup>	3,9 mAh/cm <sup>2</sup>	7,5 mAh/cm <sup>2</sup>	2,7 mAh/cm <sup>2</sup>

Die Elektroden wurden trotzdem einmal elektrochemisch charakterisiert. Dazu wurden die Elektroden in eine Knopfzelle mit metallischem Lithium als Gegenelektrode verbaut und im Potentialbereich zwischen 2,70 V – 4,20 V vs. Li/Li<sup>+</sup> untersucht. Zunächst wurden zwei Zyklen mit einer niedrigen C-Rate von 0,1 C durchgeführt. Schon im ersten Zyklus versagten die Elektroden 3 und 4. Bei Elektrode 3 war die sehr hohe Massenbeladung die Ursache. Bei Elektrode 4 könnte eine inhomogene Massenverteilung die Ursache sein. Beides führt zu Dendritenbildung an der Oberfläche des metallischen Lithiums, was wiederum zu einem Kurzschluss führt. Die anderen beiden Elektroden wurden nach den ersten zwei Zyklen weiter mit einer C-Rate von 1 C untersucht. Elektrode 1 konnte dabei zunächst über 20 Zyklen eine konstante Kapazität von 155 mAh/g aufweisen. Danach nahm die Kapazität schnell ab und nach 50 Zyklen erreicht diese nur noch ca. 30 mAh/g. Elektrode 2 mit einer deutlich höheren Beladung konnte zu Beginn nur ca. 130 mAh/g erreichen und schon nach 5 Zyklen nahm die Kapazität rapide ab. Die beim Druck der Elektroden nicht eben fixierte Folie führt dazu, dass die Anhaftung des Elektrodenmaterials an den Stromabnehmer beeinträchtigt ist. Dies führt zu einer schnelleren Ablösung des Aktivmaterials von diesem und beeinträchtigt die Performance der Elektroden. Die Ergebnisse zeigen, dass das Drucken von Elektroden möglich ist und diese auch vergleichbare Kapazitäten wie herkömmliche Elektroden erreichen können. Allerdings waren die Ergebnisse zu diesem Zeitpunkt noch nicht reproduzierbar, was eine Anpassung des Druckers zur Folge hatte.



*Abbildung 35: Elektrochemische Charakterisierung der NCM-Elektroden aus den ersten Druckversuchen*

Druckversuche von NCM-Kathoden nach Integrierung eines Vakuumbettes für die Stromabnehmerfolie:

Aufgrund der ersten Druckversuche wurde beim Drucker ein Vakuumbett mit Vakuumpumpe integriert. Hierdurch kann der Stromabnehmer angesaugt werden und liegt 100 % eben. Für die Druckversuche wurde eine wasserbasierte NCM-Dispersion angefertigt, die der Nummer K14 aus Tabelle 7 entspricht und nur Super C65 als Leitfähigkeitsadditiv enthält. Die Versuchsreihen K22, K23 und K25 besitzen die gleiche Zusammensetzung der Dispersion, unterscheiden sich aber hinsichtlich der gewählten Druckparameter. Bei K23 wurde der Durchfluss im Vergleich zu K22 erhöht. Bei K25 wurde der Durchfluss noch etwas weiter erhöht, aber auch die Geschwindigkeit des Druckkopfes. Durch die beim Drucken verwendete Vakuumplatte können bei der Beladung der Elektroden reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Die Flächenkapazitäten der einzelnen Elektroden sind in Tabelle 16 dargestellt.

*Tabelle 16: Flächenkapazität der NCM-Kathoden nach Integrierung eines Vakuumbettes*

	<b>Elektrode 1</b>	<b>Elektrode 2</b>	<b>Elektrode 3</b>	<b>Elektrode 4</b>
K22	7,98 mg/cm <sup>2</sup>	7,68 mg/cm <sup>2</sup>	8,22 mg/cm <sup>2</sup>	7,92 mg/cm <sup>2</sup>
K23	20,16 mg/cm <sup>2</sup>	19,73 mg/cm <sup>2</sup>	19,51 mg/cm <sup>2</sup>	19,79 mg/cm <sup>2</sup>
K25	19,51 mg/cm <sup>2</sup>	20,01 mg/cm <sup>2</sup>	20,06 mg/cm <sup>2</sup>	20,02 mg/cm <sup>2</sup>

Die elektrochemische Charakterisierung der NCM-Kathoden aus Tabelle 16 ist in Abbildung 36 dargestellt. Die Kapazitäten in den ersten beiden Zyklen bei einer C-Rate von 0,1 C liegen zwischen 100 und 110 mAh/g. Bei der anschließenden Zyklisierung bei 1 C liegt die Kapazität bei K22 zunächst bei ca. 80 mAh/g und bei K23 bei ca. 60 mAh/g. Da bei diesen Elektroden auf die Additive SFG6L und MWCNT's verzichtet wurde, war eine geringere Kapazität zu erwarten (siehe K14 in Abbildung 18b). Im Zyklisierungsverlauf nimmt die Kapazität bei beiden Versuchsreihen kontinuierlich ab. Die geringere Kapazität von K23 liegt an der höheren Beladung. Da beim Drucken mehr Material aufgebracht wurde, ist die Beladung und auch die Dicke der Elektrode höher. Dadurch wird es für die Ionen und Elektronen schwieriger, durch die Elektrode zu wandern, was zu der geringeren Kapazität führt. K25 wiederum erreicht eine ähnliche Kapazität wie K22, trotz einer höheren Beladung. Hier scheinen die angepassten Druckparameter zu einer Verbesserung der Performance von planar gedruckten NCM-Kathoden zu führen.

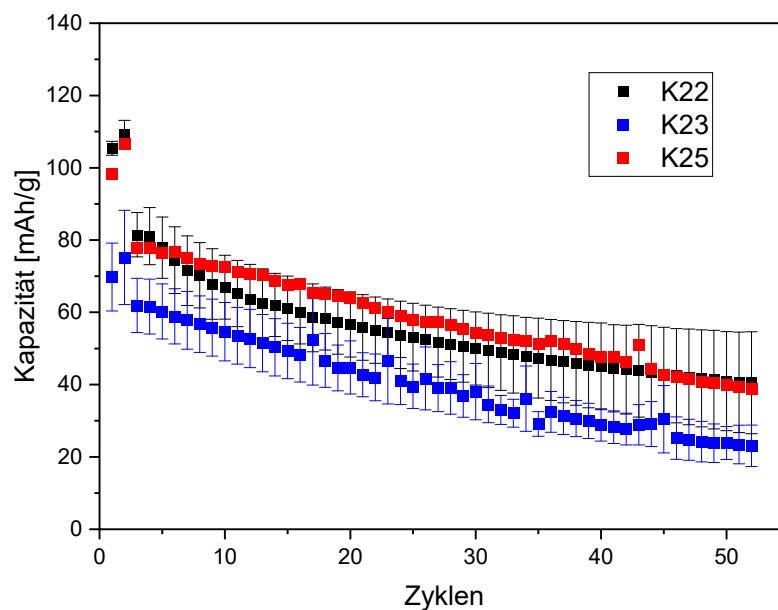


Abbildung 36: Elektrochemische Charakterisierung der NCM-Kathoden nach Integrierung eines Vakuumbettes

#### Charakterisierung von NCM-Modellelektroden mit Kreisbahnen

Die ersten vom RTC zur Verfügung gestellten NCM-Modellelektroden sind in Abbildung 37 dargestellt. Es handelt sich um Spiralelektroden mit 5, 6 und 7 Wicklungen. Diese wurden zu Kreiselektroden mit 16 mm Durchmesser ausgestanzt und in Knopfzellen mit metallischem Lithium als Gegenelektrode verbaut.

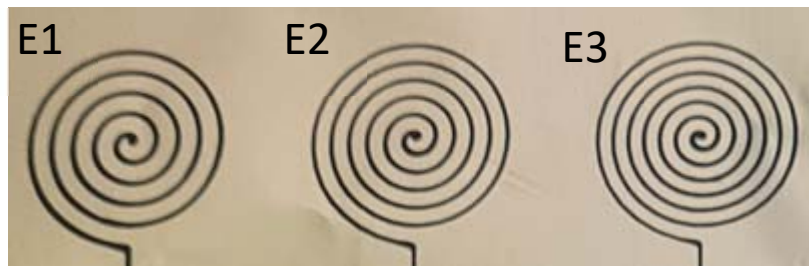


Abbildung 37: NCM-Modellelektroden mit 5, 6 und 7 Wicklungen

Angaben zu den Eigenschaften wie Anzahl der Wicklungen, Aktivmassenbeladung, Flächenkapazität und Anfangsspannung (OCV) können Tabelle 17 entnommen werden. Aufgrund der noch geringen Anzahl an Wicklungen ist ein großer Teil der Stromabnehmerfläche nicht mit Aktivmaterial belegt, wodurch auch nur eine sehr geringe Aktivmassenbeladung und dementsprechend auch nur eine geringe Flächenkapazität erreicht wird.

Tabelle 17: Eigenschaften der NCM-Modellelektroden mit 5, 6 und 7 Wicklungen

Elektrode	Düsendurchmesser	Wicklungen	Aktivmassenbeladung	Flächenkapazität	OCV
E1	0,58 mm	5	0,36 mg/cm <sup>2</sup>	61,22 μAh/cm <sup>2</sup>	0,33 V
E2	0,58 mm	6	0,46 mg/cm <sup>2</sup>	78,23 μAh/cm <sup>2</sup>	0,38 V
E3	0,58 mm	7	0,69 mg/cm <sup>2</sup>	116,50 μAh/cm <sup>2</sup>	-

Aufgrund der geringen Wicklungszahlen ist, wie schon angesprochen, nur ein kleiner Teil des Stromabnehmers mit Elektrodenmaterial belegt und ein großer Teil der Aluminiumoberfläche liegt noch frei. Dadurch entsteht ein Mischpotential, das deutlich unterhalb des Betriebsfensters einer NCM-Kathode liegt (2,5-4,2 V). Die anfängliche Spannung (OCV) beträgt bei den Elektroden E1 und E2 nur 0,33 – 0,38 V. Es wurde versucht die Zelle trotzdem zum Laufen zu bringen und diese mit einem Ladestrom von 0,05 C über 70 h geladen. Die Spannung stieg zwar mit der Zeit an (Abbildung 38), konnte aber nicht das nötige Spannungsfenster erreichen, bei dem die elektrochemische Reaktion stattfindet. Für weitere Modellelektroden muss daher die Wicklungszahl erhöht werden und so der Anteil der bedeckten Fläche des Stromabnehmers zu vergrößern.

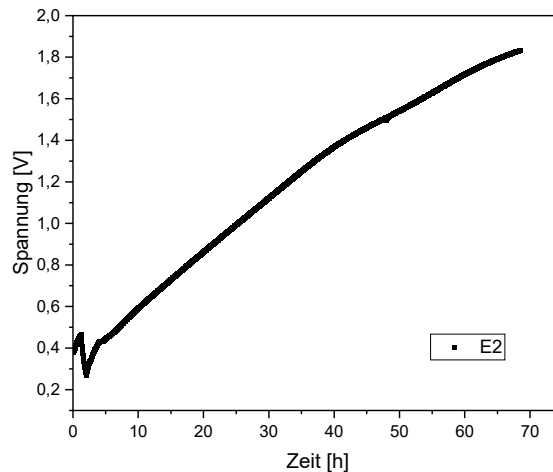


Abbildung 38: Ladeversuch einer Knopfzelle mit NCM-Modellelektrode mit 6 Wicklungen

Diese Elektroden mit höheren Wicklungen sind in Abbildung 39 dargestellt. Durch die höhere Anzahl an Wicklungen ist direkt ersichtlich, dass das Elektrodenmaterial einen deutlich höheren Anteil des Stromabnehmers abdeckt. Die Elektroden E4 und E6 sind dabei mit einer 0,58 mm Düsen Spitze angefertigt, wohingegen die Elektrode E7 mit einer 0,2 mm Düsen Spitze gedruckt wurde, was zu wesentlich geraderen Linien führt.

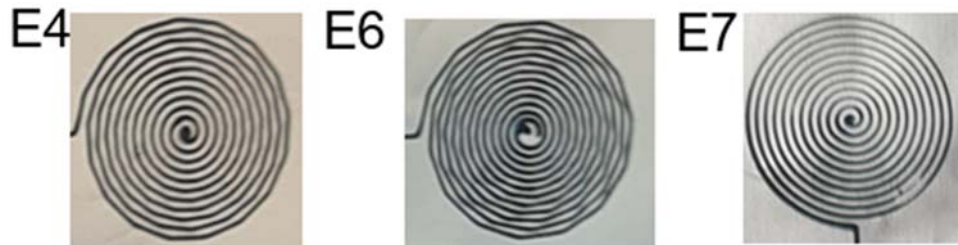


Abbildung 39: NCM-Modellelektroden mit 12(E4 und E7) und 14 (E6) Wicklungen

Die dazugehörigen Druckparameter und Elektrodeneigenschaften sind in Tabelle 18 aufgelistet. Durch die höhere Anzahl an Wicklungen hat sich die Aktivmassenbeladung und somit auch die Flächenkapazität mehr als verdoppelt. Auch liegt die Anfangsspannung mit ca. 3 V im typischen Bereich für frisch angefertigte NCM-Halbzellen mit einer metallischen Lithiumfolie als Gegenelektrode. Durch die bei der Elektrode E7 eingesetzte Düsen Spitze mit geringerem Durchmesser ist auch die Beladung etwas niedriger im Vergleich zu den anderen Elektroden.

Tabelle 18: Eigenschaften der NCM-Modellelektroden mit 12 und 14 Wicklungen

Elektrode	Düsendurchmesser	Wicklungen	Aktivmassenbeladung	Flächenkapazität	OCV
E4	0,58 mm	12	1,41 mg/cm <sup>2</sup>	239,80 μAh/cm <sup>2</sup>	3,11 V

E5	0,58 mm	12	1,51 mg/cm <sup>2</sup>	255,95 μAh/cm <sup>2</sup>	2,24 V
E6	0,58 mm	14	1,66 mg/cm <sup>2</sup>	281,46 μAh/cm <sup>2</sup>	2,83 V
E7	0,20 mm	12	0,92 mg/cm <sup>2</sup>	155,61 μAh/cm <sup>2</sup>	3,05 V

In Abbildung 40 wurden die Elektroden aus Tabelle 18 elektrochemisch zyklisiert. Dabei wurden Funktionstests mit einer C-Rate von 0,2 C in einem Spannungsfenster von 2,7 – 4,2 V vs. Li/Li<sup>+</sup> durchgeführt. Im ersten Zyklus konnten alle 4 Elektroden ungefähr die gleiche Kapazität von 140 mAh/g erreichen. Im zweiten Zyklus hingegen schwankt die Kapazität zwischen 100 und 150 mAh/g. Danach zeigen die Elektroden eine relativ konstante Kapazität über 10 Zyklen, wobei die Kapazität hier zwischen 120 mAh/g und 150 mAh/g liegt. Durch die Funktionstests wurde gezeigt, dass die NCM-Kathoden in strukturierter Form funktionstüchtig sind und in einer Vollzelle weiter untersucht werden können.

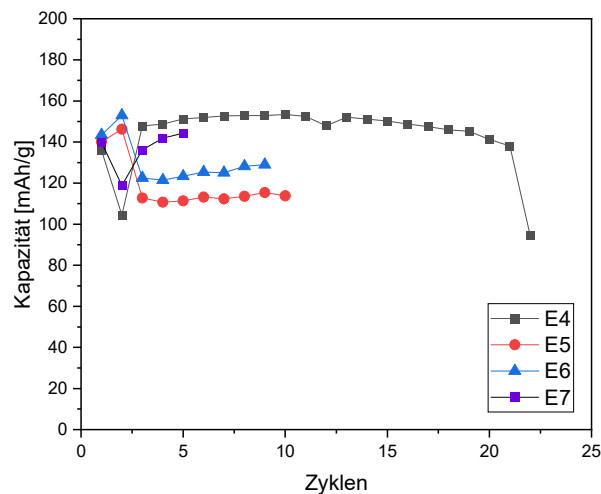


Abbildung 40: Elektrochemische Charakterisierung der NCM-Modellelektroden aus Tabelle 18

#### Charakterisierung von Graphit-Modellelektroden mit Kreisbahnen

In Tabelle 19 sind die Eigenschaften der vom RTC zur Verfügung gestellten Graphit Anoden aufgelistet. Die Aktivmassenbeladung ist vergleichbar mit der von NCM Kathoden. Die Flächenkapazität der Modellelektroden liegt mit ca. 500 μAh/cm<sup>2</sup> jedoch deutlich höher, da Graphit eine wesentlich höhere spezifische Kapazität im Vergleich zu NCM aufweist.

Tabelle 19: Eigenschaften der Graphit-Modellelektroden mit 12 Wicklungen

Elektrode	Aktivmassenbeladung	Flächenkapazität	OCV
G1	1,36 mg/cm <sup>2</sup>	508 µAh/cm <sup>2</sup>	2,20 V
G2	1,29 mg/cm <sup>2</sup>	478 µAh/cm <sup>2</sup>	2,60 V
G3	1,35 mg/cm <sup>2</sup>	502 µAh/cm <sup>2</sup>	2,02 V
G4	1,46 mg/cm <sup>2</sup>	542 µAh/cm <sup>2</sup>	1,67 V
G5	1,18 mg/cm <sup>2</sup>	437 µAh/cm <sup>2</sup>	2,17 V
G6	1,25 mg/cm <sup>2</sup>	465 µAh/cm <sup>2</sup>	2,24 V

In Abbildung 41 sind die Ergebnisse der elektrochemischen Zyklisierung der Graphit Modellelektroden dargestellt. Diese konnten über 150 Zyklen erfolgreich ohne Kapazitätsverlust zyklisiert werden. Lediglich die Kapazität der einzelnen Elektroden unterscheidet sich leicht.

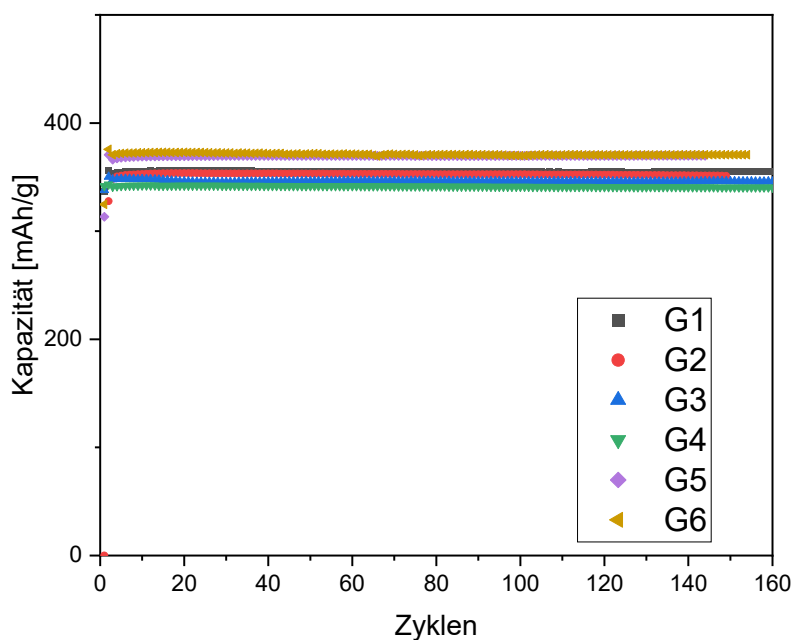


Abbildung 41: Elektrochemische Charakterisierung der NCM-Modellelektroden aus Tabelle 19

**Fazit:**

In diesem Arbeitspaket wurden die vom RTC zur Verfügung gestellten Modellelektroden erfolgreich elektrochemisch untersucht. **Das Ziel des Arbeitspaketes wurde erreicht.**

## 1.8 Arbeitspaket 7: Additive Fertigung von Gehäuse und 3D-Elektroden für Vollzellentests (RTC)

### AP 7.1 – Fertigung eines Batteriegehäuses mittels MEX

Ziel von AP 7.1 war die Umsetzung eines geschlossenen Batteriegehäuses auf Basis des in AP 2 entwickelten Designs. Hierzu wurde ein MEX-Druckkopf verwendet und unterschiedliche technische Kunststoffe evaluiert, die in der Projektbeschreibung als geeignete Gehäusematerialien mit geringer Wasseraufnahme definiert waren.

#### Konstruktion und werkstoffseitige Auslegung

In mehreren Iterationsschritten wurden verschiedene Gehäusekonzepte ausgearbeitet, wobei großer Wert auf:

- **breite Dichtflächen,**
- **selbstabdichtende Geometrien und**
- **einfache mechanische Verschraubbarkeit**

gelegt wurde.

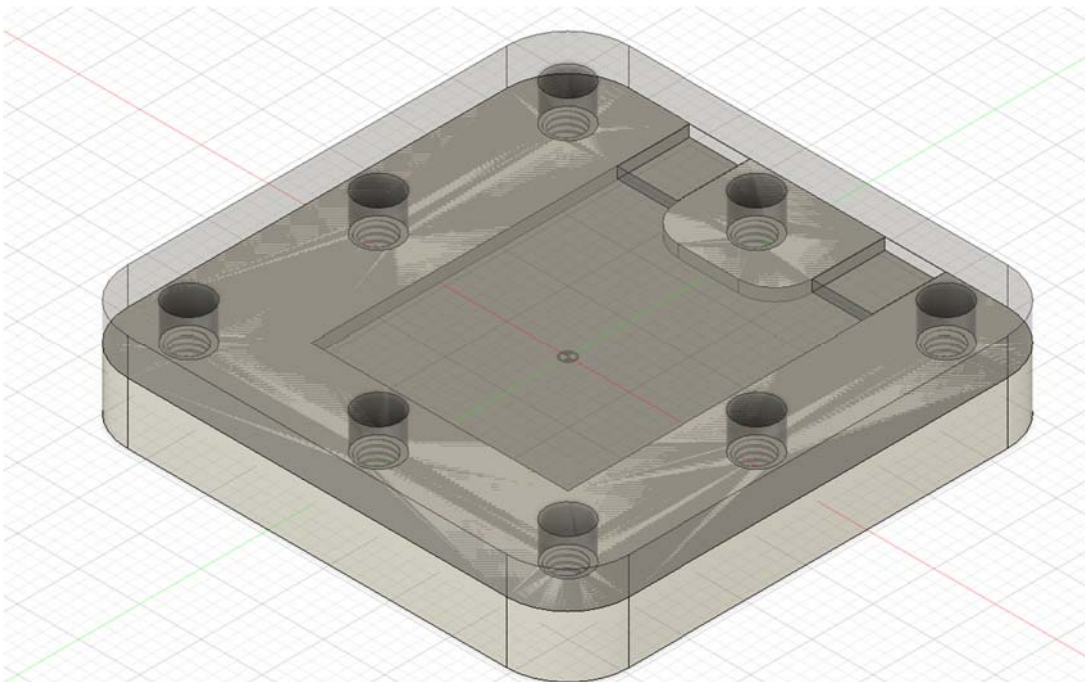


Abbildung 42: Gehäusekonzept – breite Dichtflächen, Schraubkonzept

Parallel dazu erfolgte die Analyse möglicher Werkstoffe hinsichtlich:

- Temperaturbeständigkeit,
- chemischer Stabilität gegenüber dem Elektrolyten,
- Nachverarbeitbarkeit (Harz-Dichtung),

- Fertigbarkeit an dünnwandigen Bereichen.

*Tabelle 20: Eigenschaften möglicher Gehäusewerkstoffe*

Werkstoff	Chemische Beständigkeit	Be-	Layerhaftung	Gasdichte Druckbarkeit	Druckfreundlichkeit
PP	☆☆☆☆☆ (gut)		☆☆☆☆☆ (gut)	☆☆☆☆☆ (gut)	☆☆☆☆☆ (gering)
PLA	☆☆☆☆☆ (sehr gering)		☆☆☆☆☆ (gut)	☆☆☆☆☆ (schlecht)	☆☆☆☆☆ (sehr einfach)
PETG	☆☆☆☆☆ (mäßig)		☆☆☆☆☆ (gut)	☆☆☆☆☆ (mäßig)	☆☆☆☆☆ (moderat)
ABS	☆☆☆☆☆ (mäßig)		☆☆☆☆☆ (mäßig)	☆☆☆☆☆ (mäßig)	☆☆☆☆☆ (schwierig)
PA	☆☆☆☆☆ (gut)		☆☆☆☆☆ (mäßig)	☆☆☆☆☆ (mäßig)	☆☆☆☆☆ (schwierig)

Die Ergebnisse bestätigten PP als bevorzugte Werkstoffe.

### Fertigungstests und Dichtigkeitsuntersuchungen

Auf Basis des finalen Entwurfs wurden mehrere Gehäusevarianten additiv gefertigt. Dabei wurden Parameterstudien zu:

- Anzahl der Außenbahnen,
- Wandstärken,
- Infill-Strategien,
- Druckgeschwindigkeit,

durchgeführt, um das optimale Verhältnis aus Fertigbarkeit und Dichtigkeit zu bestimmen.

Im Anschluss wurden Gehäuse auf Dichtigkeit geprüft und bei Bedarf post-processed. Die Tauchharzbehandlung, wie es in der ursprünglichen Projektbeschreibung vorgesehen war, erwies sich als nicht erforderlich.



### AP 7.2 – Fertigung von 3D-Elektroden für Vollzellenstrukturen

In AP 7.2 sollte die Herstellung dreidimensional strukturierter Elektroden auf stromabnehmenden Dünnschichten erfolgen, basierend auf den in AP 2 definierten 3D-Architekturen und den elektrochemischen Befunden aus AP 6.

Da die 3D-Strukturen unmittelbar auf leitfähige Stromabnehmersubstrate gedruckt werden sollten, bauten die Arbeiten methodisch auf den in AP 5 entwickelten Druckstrategien – Spiralstrukturen, Kalibrierverfahren und Mikroskopie Untersuchungen – auf.

### Vorbereitung der stromabnehmertragenden Substrate

Für die Fertigung der 3D-Elektroden stellte LET eine Reihe von Stromabnehmerdesigns bereit, die unterschiedliche Parameterkombinationen bezüglich Strukturbreite, Pitch und Kontaktflächen abbildeten.

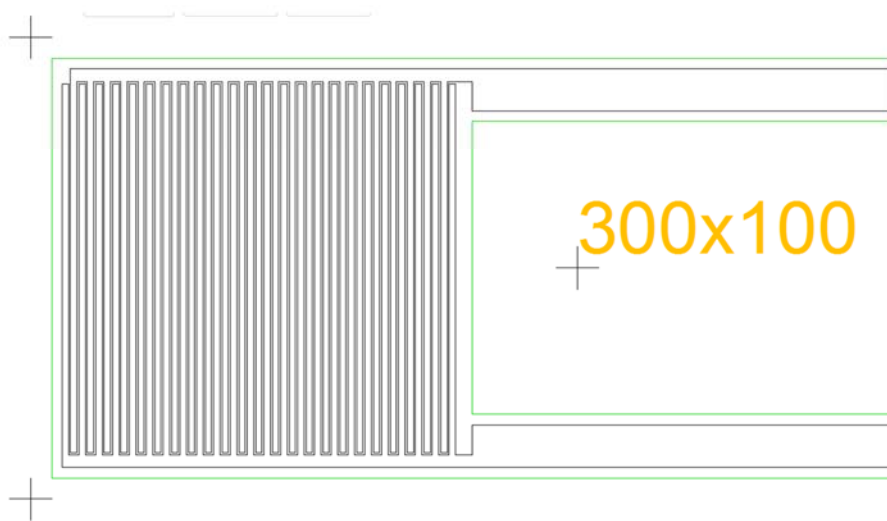


Abbildung 43: Leiter-Design der Stromabnehmersubstrate

### Kalibrierschritte und Positionierstrategien

Wie bereits in AP 5 entwickelt, wurde die kamerabasierte Offsetkalibrierung eingesetzt, um die Druckpfade präzise relativ zu den Kontaktstrukturen auszurichten. Dies war besonders für die mehrlagigen 3D-Elektroden relevant, da geringste Abweichungen zu Kontaktverlusten zwischen gedruckter Struktur und Folie führen können.

### Drucktechnische Umsetzung und materialeitige Effekte

Für die Erzeugung volumentragender 3D-Strukturen wurden ähnliche Linienstrategien wie in AP 5 genutzt, allerdings mit erhöhten Schichthöhen und variierenden Z-Offsets. Dabei zeigten sich weiterhin materialspezifische Effekte, die als zentrale Einflussgrößen für eine reproduzierbare Mehrlagenfertigung identifiziert wurden:

- lokal auftretende **Agglomerate**,
- **Schwankungen der Extrusionsmenge**,

- sporadische **Düsenzusetzungen** durch inhomogene Partikelverteilungen,
- Einfluss von **eingeschlossenen Gasblasen**.

Diese Phänomene wurden durch Mikroskopieaufnahmen der gedruckten Strukturen bestätigt, analog zu den Befunden in AP 5.

Obwohl 3D-Einzellagen und Basisstrukturen erfolgreich gefertigt wurden, konnte auf Basis der Materialbefunde nicht sinnvoll in Richtung vollständiger mehrlagiger Vollzellenarchitekturen eskaliert werden.

Entscheidend waren hierbei weniger prozess- als vielmehr **materialspezifische Limitierungen**, insbesondere:

- inhomogene Partikelverteilung,
- stochastische Agglomeratbildung,
- gasbedingte Extrusionsunterbrechungen.

Die Arbeiten in AP 7.2 wurden daher, in Abstimmung mit LET, auf die Bewertung des **grundsätzlichen Fertigerhaltens der 3D-Strukturen** fokussiert.

### Erzielte Ergebnisse

Durch AP 7 wurden folgende Ergebnisse erzielt:

#### 1. Etablierung eines funktionalen Gehäusekonzepts

- fertigungsgerechte Geometrien mit robusten Dichtflächen,
- kompatible Werkstoffe (PA12/PC),
- additiv gefertigte Prototypen mit nachgewiesener Dichtbarkeit nach Post-Processing.

#### 2. Vorbereitung der Infrastruktur für Vollzellenaufbauten

- entwickelte Stromabnehmerlayouts (LET),
- vollständige Prozesskette vom Bedrucken bis zur Gehäuseintegration (RTC + LET).

#### 3. Fertigung von 3D-Basisstrukturen auf Dünnschichten

- reproduzierbare Einzellagen,
- definierte Linienbreiten und -höhen,
- erfolgreiche Kalibrierung auf stromabnehmende Substrate.

#### 4. Identifikation der materialspezifischen Limitierungen

Die im Projektverlauf identifizierten Effekte – Agglomerate, lokale Viskositätsschwankungen, temporäre Düsenblockaden – erwiesen sich als zentrale Einflussfaktoren, die eine hochgradig reproduzierbare Mehrlagenfertigung derzeit begrenzen.

Diese Befunde bilden eine wesentliche Grundlage für die zukünftige Entwicklung homogenerer elektrochemischer Pasten (AP 3).

## **5. Bewertung für die Überführung in vollständige Vollzellenstrukturen**

Die Arbeiten erlauben eine klare Einschätzung der Anforderungen an:

- Materialhomogenität,
- Druckparameter,
- Interfacial Engineering zwischen 3D-Struktur und Substrat,
- Gehäusedesign und Abdichtung.

Die gewonnenen Erkenntnisse fließen damit direkt in das geplante Nachfolgevorhaben zur Weiterentwicklung additiv gefertigter Mikrobatterien ein.

### **Zusammenfassung**

AP 7 demonstrierte die grundlegende Machbarkeit der additiven Herstellung von Mikrogehäusen sowie 3D-Elektrodenstrukturen. Während vollständige Vollzellstrukturen aufgrund materialspezifischer Effekte nicht wirtschaftlich reproduzierbar aufgebaut wurden, lieferte AP 7 entscheidende Erkenntnisse über:

- das design- und fertigungsgerechte Layout von Batteriegehäusen,
- die Präzisionsanforderungen beim Drucken auf Dünnschichten,
- die materialspezifischen Einflussfaktoren für mehrlagige 3D-Elektroden.

Damit stellt AP 7 die konzeptionelle und methodische Grundlage für zukünftige Entwicklungen vollständig additiv gefertigter Lithium-Ionen-Mikrobatterien dar.

## 1.9 Arbeitspaket 8: Charakterisierung der 3D-Elektroden in Vollzellen (LET)

### Herstellung der Stromabnehmersubstrate für Vollzellen:

Für die Fertigung von Vollzellen wird zunächst ein Substrat mit aufgetragenen Leiterbahnen benötigt. Dies ist erforderlich, um die frei gewordenen Elektronen abzuführen. Dazu wurden von dem in AP 2 entwickelten Leiter-Design CAD-Modelle mit verschiedenen Elektrodenbreiten und Lückengrößen erstellt. Diese wurden der Firma Elmeric übergeben, die diese über eine Drittmittelleistung anfertigten. Dabei wurden Silberleiterbahnen auf ein Polymersubstrat durch ein Siebdruckverfahren aufgebracht. In kommerziellen Lithiumbatterien wird normalerweise Kupfer auf der Anodenseite und Aluminium auf der Kathodenseite verwendet. Das Aufbringen von Silberleiterbahnen für beide Elektroden ist zwar teurer, jedoch von der Prozessierung einfacher als Leiterbahnen aus zwei verschiedenen Materialien aufzubringen. Außerdem besitzt die Firma mehr Erfahrung mit dem Aufbringen von Silberleiterbahnen, sodass dieser Ansatz für das Projekt gewählt wurde. Es wurden mehrere Chargen von dem in AP 2 entwickelten Layout angefertigt. Diese konnten aber nicht kurzschlussfrei hergestellt werden, obwohl innerhalb der verschiedenen Chargen Fortschritte diesbezüglich erzielt wurden.

Von der FE2 (UDE-RTC) wurden alle Stromabnehmersubstrate vor dem Druckprozess mikroskopisch geprüft. Dabei zeigte sich, dass die gelieferten Substrate Fertigungsfehler des Zulieferers aufwiesen.

Die identifizierten Defekte umfassten:

- unvollständig getrennte Leiterstrukturen,
- leitende Stege zwischen benachbarten Bereichen,
- lokal verschmierte oder überbreite Strukturen,
- partikuläre Verunreinigungen aus dem Strukturprozess.

Diese Kurzschlüsse waren nicht durch den Druckprozess verursacht, sondern bestanden bereits vor der Materialablage. Da für den Aufbau einer vollständigen 3D-Mikrobatterie eine elektrisch saubere Trennung der stromabnehmenden Bereiche zwingend erforderlich ist, schränkten die Fertigungsartefakte die Integrationsfähigkeit erheblich ein.

Damit stellten die Befunde einen wichtigen Punkt der Gesamtbewertung dar, führten aber zu keiner technischen Einschränkung der am RTC (FE2) entwickelten Druckprozesse, verhinderten aber eine umfängliche elektrochemische Charakterisierung der gedruckten Vollzellen am LET (FE1).

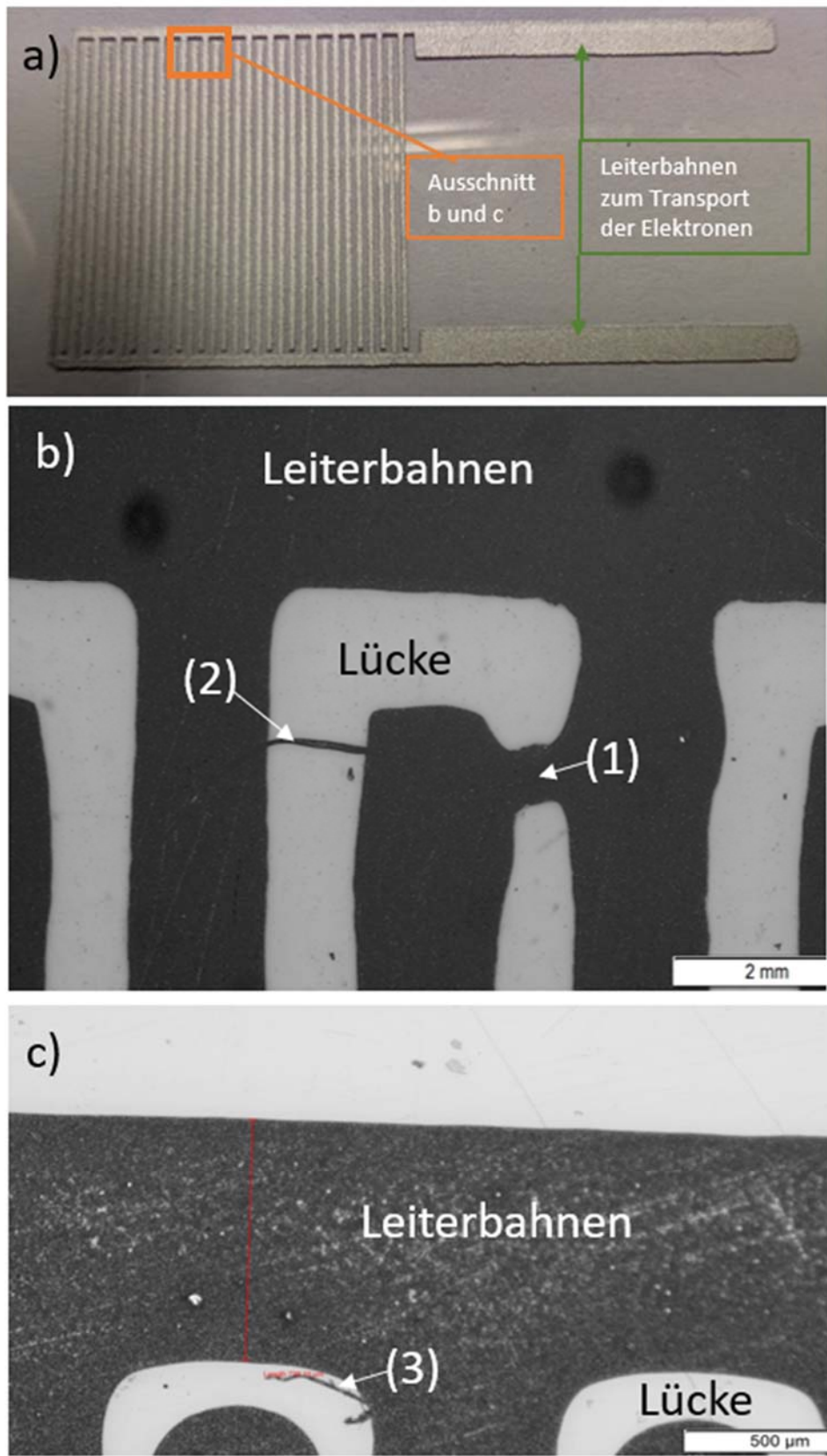
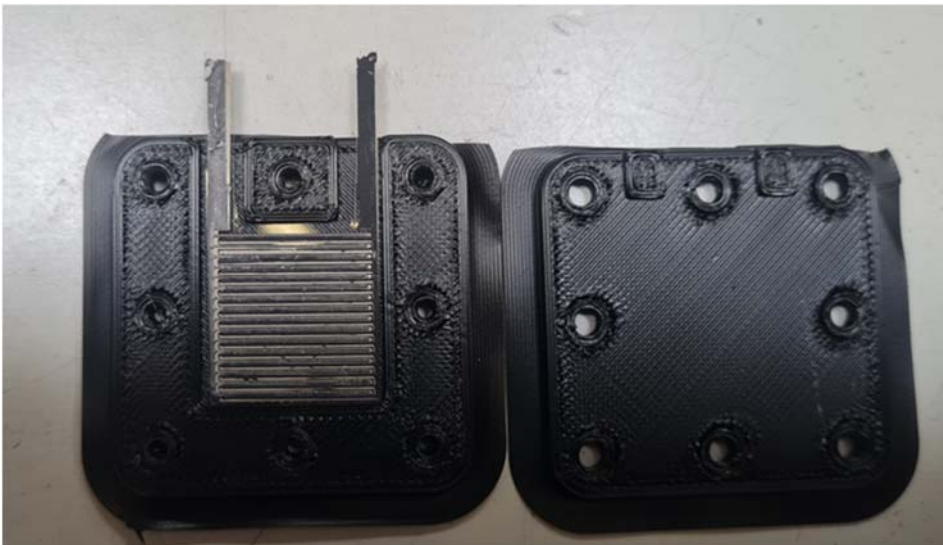


Abbildung 44: a) Stromabnehmerbahnen auf Polymersubstrat, b) Mikroskopieaufnahme der Stromabnehmerfolie mit unvollständig getrennten Leiterstrukturen (1) und leitende Stege zwischen benachbarten Bereichen (2), c) Mikroskopieaufnahme der Stromabnehmerfolie mit lokal verschmierten Strukturen (3)

### Charakterisierung der Vollzellen:

In diesem Arbeitspaket erfolgt auch die elektrochemische Charakterisierung der in AP 7.2 entwickelten Vollzellen. Dazu werden diese in das in AP 7.1 entwickelte Gehäuse eingebaut. Der Aufbau der Elektroden und des Gehäuses ist in Abbildung 45 dargestellt. Die vom RTC angefertigten Elektroden werden in das Gehäuse eingelegt. Der Zelle werden 350 µl Elektrolyt beigegeben. Anschließend wird der Deckel des Gehäuses mit 8 Schrauben befestigt. Um einen Lufteintritt in die Zelle zu vermeiden, werden die Bereiche der Schrauben und die Schnittstelle vom Gehäuseboden und dem Deckel mit einem Epoxidharz versiegelt.



*Abbildung 45: Vollzellenaufbau mit den Elektroden aus AP 7.1 und dem Gehäuse aus AP 7.2*

Die fertige Zelle ist in Abbildung 46 dargestellt. Zur elektrochemischen Charakterisierung wurde die Zelle an ein Batterietestgerät angeschlossen. Leider waren die verschiedenen zur Verfügung gestellten Stromabnehmersubstrate fehlerbehaftet, sodass direkt ein Kurzschluss bei allen getesteten Zellen vorlag. Daher musste die elektrochemische Charakterisierung entfallen.



*Abbildung 46: Fertig zusammengebaute und versiegelte Vollzelle*

**Fazit:**

In diesem Arbeitspaket wurden die vom RTC zur Verfügung gestellten Vollzellen erfolgreich in ein neu entwickeltes Gehäuse verbaut. Die elektrochemische Charakterisierung konnte aufgrund fehlerbehafteter Stromabnehmersubstrate nicht erfolgen. **Das Ziel des Arbeitspaketes wurde teilweise erreicht.** Aus diesem Grund konnten auch keine Funktionsmuster in AP 10 getestet werden.

## 1.10 Arbeitspaket 9: Additive Fertigung von kompletten 3D-Mikrobatterien (RTC)

### Durchgeführte Arbeiten

Im Rahmen von AP 9 war vorgesehen, die in den vorangehenden Arbeitspaketen entwickelten Teilprozesse – Pastenextrusion, Positionierstrategien, Schichtaufbau sowie Gehäusedruck – zu einer vollständigen Prozesskette für die Fertigung einer Mikrobatterie zu verbinden.

Da sich im Projektverlauf zeigte, dass die Stabilität des Pastendrucks maßgeblich durch materialspezifische Effekte sowie durch drucktechnische Nichtlinearitäten beeinflusst wird, wurde AP 9 in Abstimmung mit dem Projektpartner auf eine vertiefte Untersuchung dieser Limitierungen ausgerichtet. Ziel war es, die maßgeblichen Einflussfaktoren präzise zu quantifizieren und damit die Grundlage für eine stabile Vollzellenfertigung zu schaffen.

Die Arbeiten konzentrierten sich daher auf:

- Analyse des Extrusionsverhaltens unter Realbedingungen,
- Untersuchung von Düsenverstopfungen und deren Ursachen,
- Untersuchung der Druckschwankungen entlang komplexer Geometrien,
- Bewertung der Integrationsfähigkeit aller Teilsysteme.
- Untersuchung des Extrusionsverhaltens
- Extrusionsfaktoren & nichtlineares Förderverhalten

Ausgehend von den im AP 4 ermittelten Extrusionsfaktoren wurde das Verhalten der Dispersionen bei unterschiedlichen Extruderdrehzahlen systematisch vermessen. Die Daten zeigen ein deutlich **nichtlineares Förderverhalten**, das insbesondere bei niedrigen Volumenströmen zu instabilen Linienbreiten führte.

Diese Nichtlinearitäten verstärken sich bei höheren Viskositäten, wie sie für den Aufbau volumenträger 3D-Strukturen erforderlich wären.

### Analyse der Druckschwankungen im Prozess

Zur Quantifizierung der Extrusionsstabilität wurden Spiralstrukturen verwendet, deren kontinuierlicher Verlauf Schwankungen unmittelbar sichtbar macht.

Die Untersuchungen zeigten:

- periodische Verdickungen/Dünnungen der Linien,
- verstärkte Schwankungen nach Richtungswechseln oder bei kleiner Druckgeschwindigkeit.

Solche Schwankungen wirken sich bei 3D-Zellen erheblich stärker aus als bei Modellstrukturen, da die Schicht-zu-Schicht-Homogenität für die laterale elektrische Kontaktierung wesentlich ist.

### **Zusätzliche Untersuchung: Druckverlauf im Extruder und in der Dosiernadel**

In Vorbereitung der 5. PA-Sitzung wurden erstmals **zeitaufgelöste Druckmessungen in der Dosierreinheit** durchgeführt, um Druckaufbau, Druckentlastung sowie Druckverluste während des Extrusionsvorgangs zu quantifizieren (siehe Abbildung 47). Diese Messungen lieferten entscheidende Hinweise auf dynamische Effekte, die im reinen Linienbild nicht unmittelbar sichtbar waren.

Die Messdaten zeigten:

- **verzögerten Druckaufbau** beim Start der Extrusion,
- **charakteristische Druckeinbrüche** bei Richtungswechseln,
- **Sägezahn-artige Druckschwankungen** während konstanter Extrusion,
- **Druckspitzen** bei hohen Viskositäten oder Agglomeratkontakt,
- **Druckkollaps** beim Durchtritt gelöster Gase.

Diese Charakteristika korrelierten direkt mit beobachteten Unregelmäßigkeiten im Materialauftrag:

- Druckeinbrüche → Unterextrusion & lokale Aufdünnung
- Druckspitzen → da meist durch Verstopfungen verursacht ebenfalls Unterextrusion oder Prozessabbruch
- Druckkollaps durch Gasbläschen → kurzzeitiger Materialabriss
- verzögerter Druckaufbau → zu flache erste Linienabschnitte

Insbesondere die **periodischen Druckschwankungen** traten synchron zu den in Spiralstrukturen beobachteten Linienbreitenschwankungen auf und bestätigten, dass der Pastenförderprozess nicht stationär, sondern stark transient geprägt ist.

Diese Messungen stellten einen wesentlichen Baustein zur Identifikation der prozessbestimmenden Stellgrößen dar, da sie ein direktes Monitoring des Pastenflusses ermöglichten.

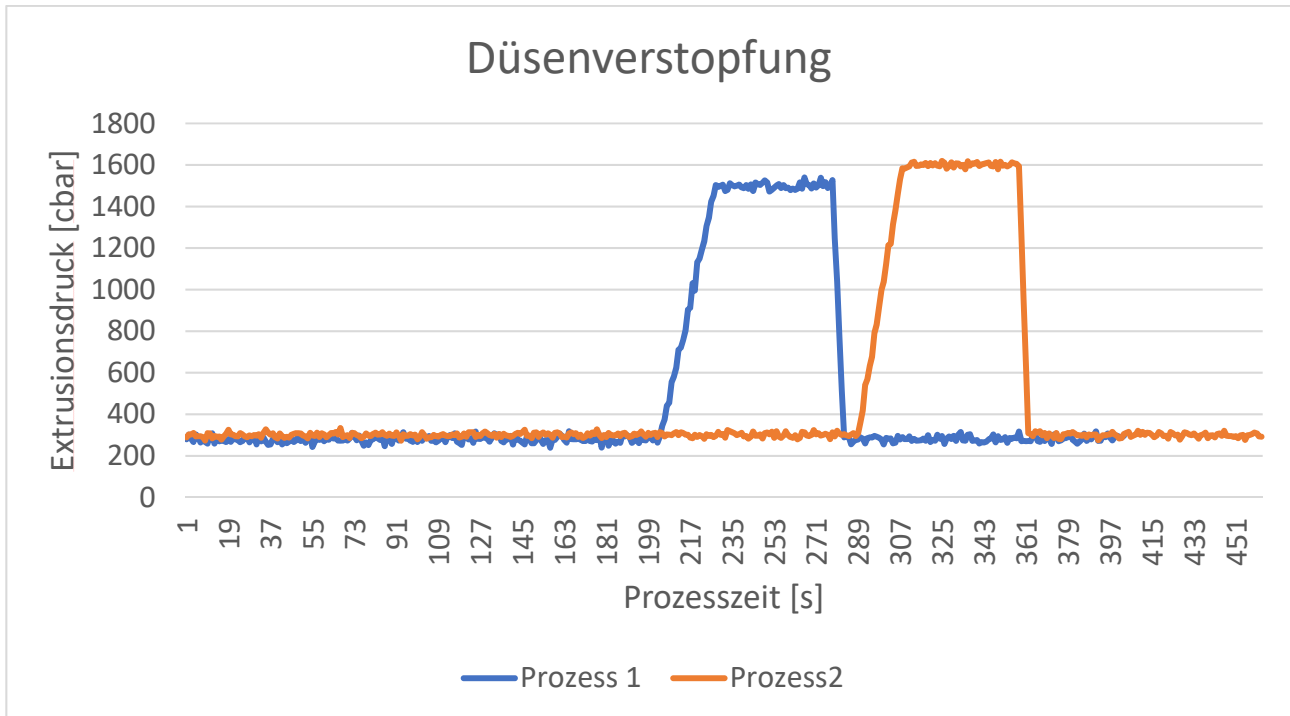


Abbildung 47: Druckverlauf im Extruder

## Ursachenanalyse der Düsenverstopfungen

### 1. Agglomerate und Inhomogenitäten

Mikroskopische Untersuchungen von Dispersion und gedruckten Strukturen machten deutlich, dass inhomogene Bereiche und Agglomerate direkt zu Verstopfungsereignissen führen (Abbildung 48). Zudem wurden innerhalb der mikroskopischen Analysen der Suspension auch Strukturen entdeckt, die auf Verunreinigungen oder ungewolltem Materialabrieb hindeuten können (siehe Abbildung 49)

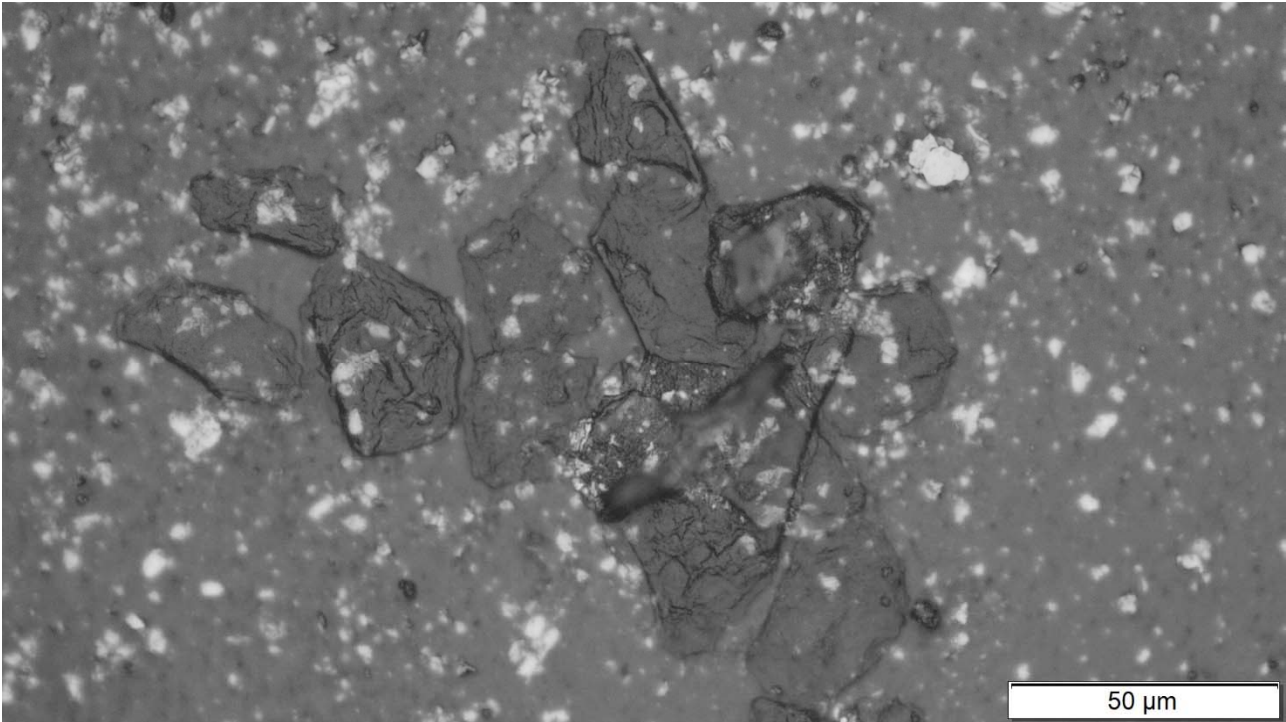


Abbildung 48: Agglomerat aus dunkleren Partikeln innerhalb der Suspension

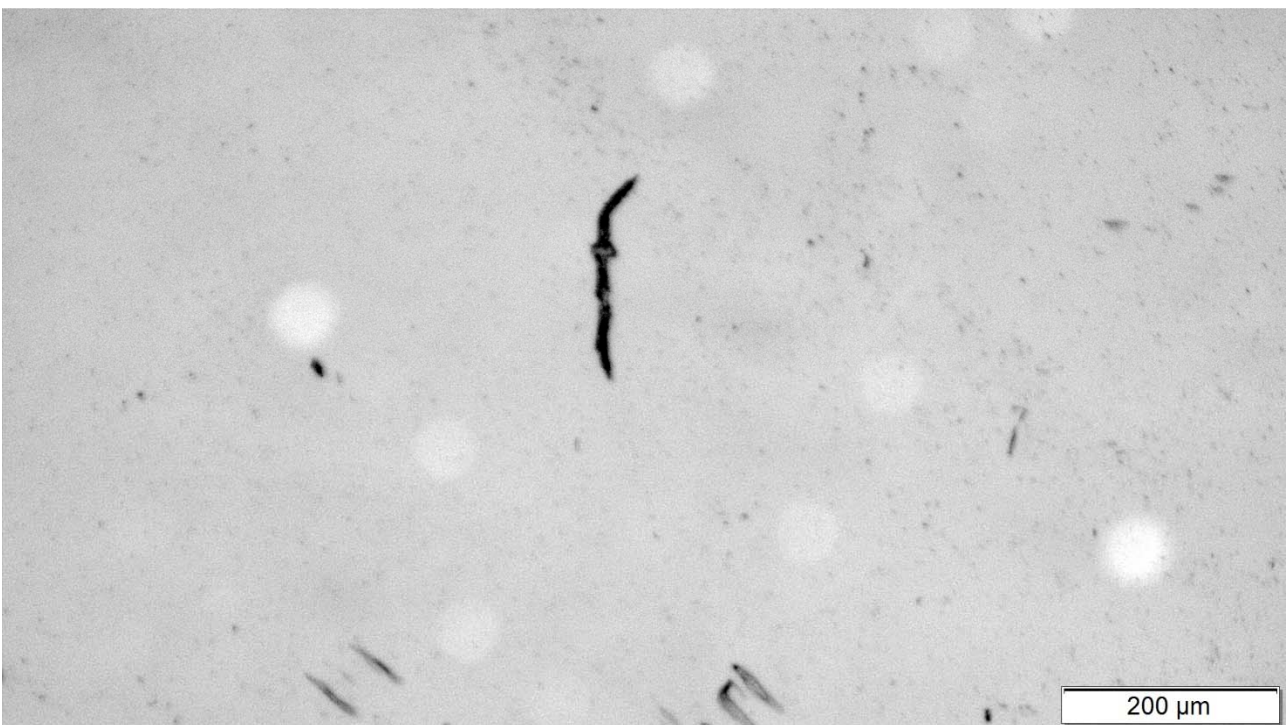


Abbildung 49: mögliche Verunreinigung durch Abreib innerhalb der Suspension

Diese traten:

- **unregelmäßig,**
- **materialabhängig,**
- und **viskositätsabhängig**

auf.

### Einfluss gelöster Gase

Weiterhin zeigte sich, dass gelöste Gase in der Dispersion zu **plötzlichen Unterbrechungen der Extrusion** führten (Abbildung 50).

Das plötzliche Entweichen von Gasen in der Düse verursachte:

- unvollständige Linien,
- lokale "Aussetzer" der Extrusion,
- Versätze in mehrlagigen Strukturen.

Die Druckmessungen bestätigten, dass das plötzliche Freiwerden eingeschlossener Gasblasen zu charakteristischen **Druckkollaps-Signalen** führte, die unmittelbar zu den beobachteten Extrusionsaussetzern passen.

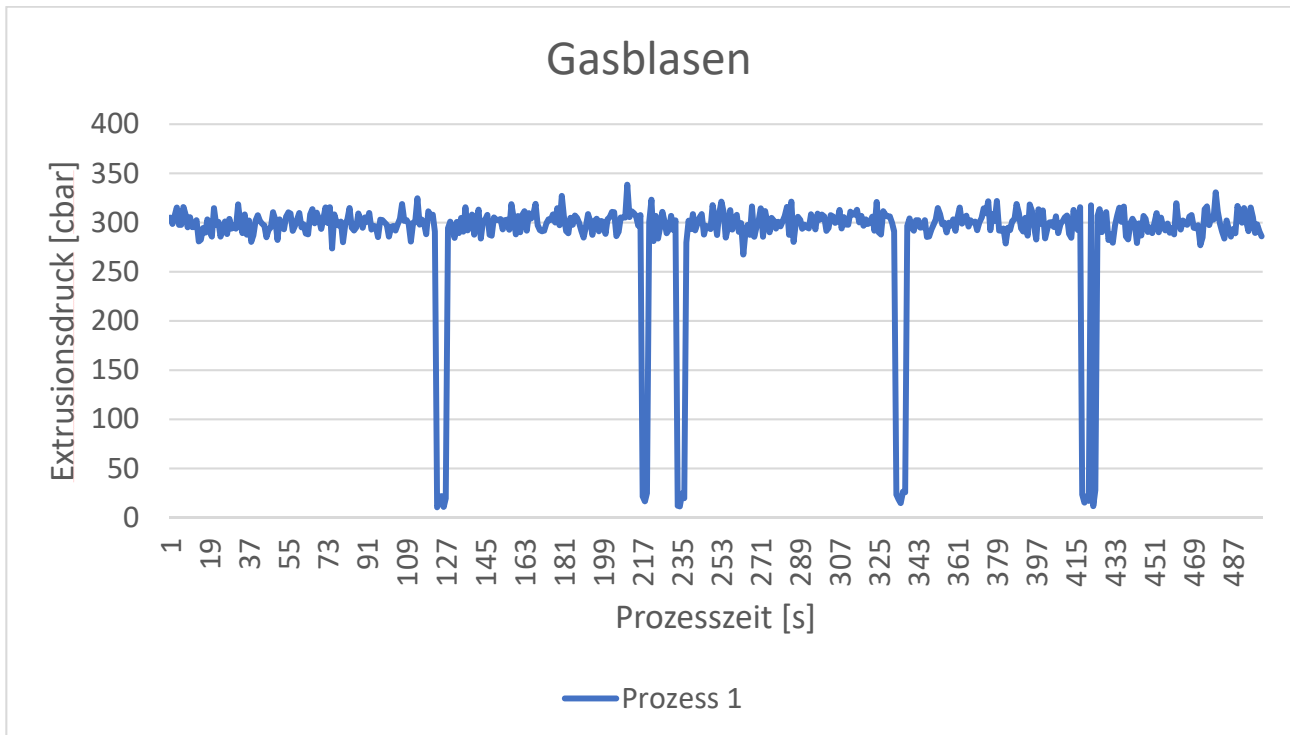


Abbildung 50: gemessener Druckverlauf während der Extrusionsversuche. Die starke zeitweise Abnahme des gemessenen Drucks deutet auf Gasblasen innerhalb der Zuführung oder der Suspension hin

### Mechanische Einflussfaktoren der Dosiereinheit

Im Rahmen der Integrationsarbeiten wurde die mechanische Führung der Dosiereinheit umfassend überarbeitet (AP 4). Dies führte zu einer signifikanten Steigerung der Steifigkeit und eliminierte prozessbedingte Abbrüche, die zuvor durch Schwingungen induziert wurden.

Trotz dieser Verbesserungen zeigten die Messungen, dass **selbst kleinste Positionsabweichungen** (z. B. durch Werkzeugwechsel) zu lokalen Über- oder Unterextrusionen in den Strukturen führten.

## Gesamtsystembewertung und Integrationsstand

Die Untersuchungen der Prozessgrenzen zeigten klar:

### 1. Materialeitige Limitierungen

- Agglomeratbildung
- inhomogene Partikelverteilungen
- gasbedingte Extrusionsunterbrechungen

### 2. Prozesstechnische Limitierungen

- nichtlineares Förderverhalten der viskosen Dispersionen
- starke Sensitivität gegenüber Z-Offset-Fehlern
- unzureichende Reproduzierbarkeit für mehrlagige 3D-Architekturen

### 3. Mechanische/kinematische Randbedingungen

- Positionsverschiebungen nach Toolwechsel (Kamera/Düse)
- verbleibende Sensitivität im niedrigen Geschwindigkeitsbereich
- Aufspannprobleme insbesondere bei sehr dünnen Folien

## *Konsequenzen für die Vollzellenfertigung*

Auf Basis der identifizierten Einflussgrößen wäre eine vollständige 3D-Mikrobatterie nur dann realistisch stabil herstellbar, wenn:

- die Dispersionen frei von Agglomeraten sind,
- die Gasfreiheit der Pasten gewährleistet ist,
- die Extrusion vollständig linearisiert und modellierbar ist,
- die Schichtaufbauprozesse in geschlossenen Regelkreisen laufen.

Diese Voraussetzungen waren im Projektverlauf leider noch nicht vollständig gegeben, sodass es weitere, eher grundlagenorientierte Untersuchungen erfordert.

Daher wurde die Integration zu einer vollständigen 3D-Zelle **ausgesetzt**, und der Fokus von AP 9 auf die präzise **Analyse der Limitierungsmechanismen** gelegt.

## 2 Verwendung der Zuwendung

### 2.1 Forschungseinrichtung 1 (UDE-LET)

#### Personaleinsatz

Die erläuterten Tätigkeitsschwerpunkte der von der UDE durchgeführten Arbeiten wurden von einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA A) im Gesamtumfang von **26 Personalmonaten** durchgeführt. Die ursprünglich geplanten 30 Personalmonate wurden somit um 4 Personalmonate leicht unterschritten.

Dieses Personal war unter anderem für die Entwicklung und Anpassungen der Elektrodendispersionen für den Einsatz als Druckertinte in der additiven Fertigung sowie für die elektrochemische Charakterisierung der innerhalb des Projektes entwickelten Elektroden verantwortlich. Aufgaben waren darüber hinaus die Verfassung von Berichten und die Präsentation der wissenschaftlichen Ergebnisse im Rahmen der PA-Sitzungen.

#### Ausgaben für Geräte

Wurden nicht beantragt

#### Ausgaben für Leistungen Dritter

Dem Projektantrag entsprechend wurde eine Fremdleistung an die Firma Elemeric GmbH vergeben. Die Firma Elemeric GmbH ist ein Hersteller von gedruckter Elektronik und gedruckten Batterien.

Für die Fertigung von Vollzellen wird zunächst ein Substrat mit aufgebrachtten Leiterbahnen benötigt. Dies ist erforderlich, um die frei gewordenen Elektronen abzuführen. Dazu wurden von dem in AP 2 entwickelten Leiter-Design CAD-Modelle mit verschiedenen Elektrodenbreiten und Lückengrößen erstellt. Diese wurden dann der Firma Elmeric übergeben, die mittels Siebdruckverfahren Silberleiterbahnen auf Polymersubstrate aufgebracht und der FE1 zur Verfügung gestellt hat.

### 2.2 Forschungseinrichtung 2 (UDE-RTC)

#### Personaleinsatz

Seitens der Forschungsstelle UDE-RTC gestaltete sich die Suche und Neueinstellung geeigneten Fachpersonals anfangs schwierig, sodass erst im Oktober 2022 ein bereits am Lehrstuhl beschäftigter wissenschaftlicher Mitarbeiter für das Projekt gewonnen werden konnte. Nach der abgeschlossenen Promotion des Mitarbeiters im Juli 2023 wurde das Projekt für zwei Monate durch einen anderen bereits am Lehrstuhl angestellten wissenschaftlichen Mitarbeiter bearbeitet. Eine kontinuierliche Projektbearbeitung war schließlich ab Februar 2024 bis Projektende möglich.

Insgesamt wurde wissenschaftliches Personal (HPA A) im zeitlichen Umfang von insgesamt **28,35 Personalmonaten** eingesetzt.

Das wechselnde wissenschaftliche Personal hatte im Wesentlichen die Aufgabe die additive Fertigungsanlage auszuwählen, zu modifizieren, in Betrieb zu nehmen und in Kooperation mit dem Projektpartner die Testdrucke durchzuführen, welche auch von allen eingesetzten Personen adäquat umgesetzt werden konnte.

#### **Ausgaben für Geräte**

Dem Projektantrag entsprechend wurde zu Beginn im Haushaltsjahr 2022 „2 Stück Druckkopf vipro-Head 3 kpl“ beschafft. Zudem wurde ein E3D MS-TC-Full 3D Drucker inklusive Zubehör beschafft. Durch die wiederholte Marktrecherche konnte hier ein wesentlich günstigeres und flexibler einsetzbares Model beschafft werden.

#### **Ausgaben für Leistungen Dritter**

Wurden nicht beantragt

### **3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die geleisteten Arbeiten der beteiligten Forschungseinrichtungen lassen sich den beantragten Arbeitspaketen direkt zuordnen und entsprechen innerhalb des Projektzeitraums weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens und zum Erreichen der Projektziele notwendig und angemessen.

Das Vorhaben wurde kostenneutral verlängert, da die für das Projekt benötigten Mitarbeiterstellen nicht direkt zu Projektstart von der FE1 und FE2 besetzt werden konnten, sondern erst mit mehrmonatiger Verzögerung. Daher hatte sich der interne Start des Projektes verzögert. Durch einen Hackerangriff Ende 2022, der einen großteil der IT-Infrastruktur der Universität Duisburg-Essen betraf, kam es vor allem zu Verzögerungen bei der Beschaffung benötigter Materialien und Geräte. Ebenso erwies sich die Modifikation der Druckeranlage zum Drucken der Elektroden deutlich komplexer als ursprünglich geplant (AP 3). Dadurch hatte sich die Bearbeitung der Arbeitspakete 7 bis 10 verzögert.

## 4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

### Wissenschaftlich-technischer Nutzen für KMU

- **Neue Fertigungstechnologien:** Die im Projekt entwickelte additive Fertigung (3D-Druck) von Lithium-Ionen-Batterieelektroden ermöglicht es KMU, Batterien mit komplexen, räumlich optimierten 3D-Geometrien herzustellen. Dies erhöht die Energiedichte und ermöglicht neuartige, formflexible Lösungen, die konventionell nicht realisierbar sind.
- **Innovative Materialien und Rezepturen:** Es wurden umweltverträgliche und prozessstabile Dispersionen entwickelt, die auf alternative Lösungsmittel und Additive setzen. Diese Innovationen verbessern die ökologische Bilanz und die Arbeitssicherheit und erleichtern die Zulassung für den europäischen Markt.
- **Prozesssicherheit und Reproduzierbarkeit:** Durch Anpassung der Drucktechnologien und Vakuumentgasung sowie rheologische Optimierung ist eine stabile, prozesssichere und reproduzierbare Herstellung von Elektrodenpastendruck möglich. Dies ist besonders für KMU mit kleineren Chargen wichtig.

### Wirtschaftlicher Nutzen für KMU

- **Kostenvorteile durch Flexibilität:** KMU profitieren von der Möglichkeit, Batterien in flexiblen und kundenspezifischen Geometrien herzustellen, ohne teure Anlagen umrüsten zu müssen. Das ist ein entscheidender Vorteil gegenüber Großserienherstellern.
- **Marktchancen in Nischen und Kleinserien:** Die Technologie erschließt neue Märkte wie tragbare Elektronik, Medizintechnik, IoT-Sensorik und Spezialanwendungen, die geringe Stückzahlen bei hoher Individualisierung erfordern. Dies entspricht dem typischen Geschäftsfeld von KMU.
- **Wertschöpfung in Deutschland:** Die Technologie setzt in der heimischen Industrie neue Impulse und ermöglicht KMU den Einstieg in die Batterieproduktion, wodurch Abhängigkeiten von asiatischen Zulieferern reduziert werden.

### Innovativer Beitrag

- **Steigerung der volumetrischen Energiedichte um 20–25 %:** Die 3D-Architektur ermöglicht eine bessere Ausnutzung des Zellvolumens und erschließt neue Leistungsbereiche für Batterien in Miniatur- und Spezialanwendungen.
- **Umweltfreundliche Rezepturen:** Die Substitution kritischer, toxischer Lösungsmittel (etwa NMP) durch Alternativen bringt nachhaltige Vorteile und erleichtert regulatorische Zulassungen.

## Industrielle Anwendungsmöglichkeiten

- **Kundenspezifische Mikrobatterien für tragbare Elektronik und Medizintechnik:** KMU können schnell spezielle Batterien für Wearables, Implantate, Sensorik und intelligente Verpackungen fertigen.
- **Eigene Kleinserienproduktion:** Mit der flexiblen 3D-Drucktechnologie lassen sich Kleinserien und Prototypen wirtschaftlich für neue Märkte oder Sonderlösungen herstellen.
- **Integration in bestehende Prozesse:** Gedruckte Batterien können direkt in Produkte eingearbeitet werden (z. B. Smart Labels, Industrieroboter, IoT-Geräte) und schaffen neue Geschäftsmodelle.
- **Spezialanwendungen für Forschung, Automobilzulieferer, Logistik und Life Sciences:** Von der Energieversorgung von tragbarer Elektronik bis zur Batterie für Funksensoren und "Smart Packaging".

### Fazit:

Die Ergebnisse ermöglichen KMU den Zugang zu innovativer Batterietechnologie, die sich durch hohe Flexibilität, Umweltverträglichkeit und technologische Alleinstellungsmerkmale auszeichnet. Sie können neue Marktsegmente erschließen, ohne Großserienstrukturen und mit überschaubarem Investitionsbedarf, und haben die Chance, sich als Technologievorreiter in speziellen Anwendungsfeldern zu positionieren.

## 5 Wissenstransfer in die Wirtschaft

Zeitpunkt	Maßnahme	Bemerkung
15.02.2023	1. PA-Sitzung an der FE 1 (UDE-Digital)	Teilnahme von 9 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.
22.06.2023	1st International Additive Manufacturing Machinery Symposium	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Publikum.
21.011.2023	2. PA-Sitzung an der FE 1 (UDE-Digital)	Teilnahme von 7 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.
2024	Rapid.Tech	Präsentation der Projektergebnisse und gezielte Ansprache von potenziell Interessierten FuE-Einrichtungen und KmU
25.06.2024	3. PA-Sitzung an der FE 1 (UDE-Hybrid)	Teilnahme von 8 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.

16.9 – 19.09.2024	GDCh Electrochemistry 2024 (Braunschweig)	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Publikum.
November 2024	Formnext in Frankfurt	gezielte Ansprache von potenziell Interessierten FuE-Einrichtungen und KmU
28.01.2025	4. PA-Sitzung an der FE 1 (UDE-Hybrid)	Teilnahme von 6 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.
2025	Rapid.Tech	Präsentation der Projektergebnisse und gezielte Ansprache von potenziell Interessierten FuE-Einrichtungen und KmU
23.06.2025	5. PA-Sitzung an der FE 1 (UDE-Hybrid)	Teilnahme von 6 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.

## 6 Durchgeführte Transfermaßnahmen

Im Projektverlauf vorgestellte Poster und gehaltene Vorträge:

1. T. Meyer, R. Damm, F. Mahlendorf, H. Hoster  
*Alternative solvents to NMP for the preparation of NCM cathodes*, GDCh Electrochemistry, 16.9 – 19.09.2024
2. Vorstellung der Projektergebnisse auf 5 Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses
3. Präsentation des Projekts und ausgewählter Projektergebnisse auf dem **1st International Additive Manufacturing Machinery Symposium** an der DTU in Kopenhagen, Dänemark am 22.06.2023
4. Präsentation der Projektergebnisse und gezielte Ansprache von potenziell Interessierten FuE-Einrichtungen und KmU auf der Rapid.Tech 2024
5. Präsentation der Projektergebnisse und gezielte Ansprache von potenziell Interessierten FuE-Einrichtungen und KmU auf der Rapid.Tech 2025
6. gezielte Ansprache von potenziell Interessierten FuE-Einrichtungen und KmU auf der Formnext in Frankfurt, November 2024

An der FE 1 (UDE-LET) und der FE 2 (UDE-RTC) wurden im Projektverlauf folgende Bachelor- und Masterarbeiten durchgeführt:

1. Untersuchung des Einflusses verschiedener Lösungsmittel auf die Herstellung von NCM-Slurries für gedruckte Kathoden und deren elektrochemische Eigenschaften (2023)
2. Design von Batterieelektroden die mittels additiver Fertigung erzeugt werden und Entwicklung eines Tools zur Berechnung der Leistungsdaten dieser Elektroden (2024)

## 7 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Zeitpunkt	Maßnahme	Bemerkung
2025	Publikation im Internet auf der Homepage der UDE	Kurzdarstellung der Projektergebnisse
2025, 2026	Wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften im Bereich Batterietechnologie und Verfahrenstechnik, z.B.: J. Power Sources, J. Electrochem. Soc., Electrochim. Acta, J. Appl. Electrochem., RSC Adv.	Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung
2025	Abschlussbericht	Zusammenfassende Darstellung der Projektergebnisse

Die Transfermaßnahmen nach Projektende sind teilweise bereits realisiert, bzw. werden als gut realisierbar eingeschätzt.

## 8 Literaturverzeichnis

- [AGt] A. Gebhardt, *Additive Fertigungsverfahren. Additive Manufacturing und 3D-Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*. München: Hanser 2016.
- [ARi] A. Ruscitti, C. Tapia, N.M. Rendtorff, *A review on additive manufacturing of ceramic materials based on extrusion processes of clay pastes*, *Ceramica* 66 (2020) 354-366.
- [BBf] Bundesministerium für Bildung und Forschung: Deutschland druckt dreidimensional. Additive Fertigung revolutioniert die Produktion, 2017, abgerufen am: 27.09.19.
- [FAr] F. Ausfelder, A. Heinzl, F. Mahlendorf et al., *Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung*, *Chem. Ing. Tech.* 87 (2015) 17 - 89.
- [IGn] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive manufacturing technologies. 3D printing, rapid prototyping and direct digital manufacturing*, New York, Heidelberg, Dordrecht, London: Springer 2015.
- [JBr] J. Breuninger, R. Becker, A. Wolf, S. Rommel, A. Verl, *Generative Fertigung mit Kunststoffen. Konzeption und Konstruktion für Selektives Lasersintern*, Berlin, Heidelberg: Springer 2013.
- [JGr] J. Gartner, *Übersicht der aktuellen 3D-Druckverfahren*, 2011. <https://3druck.com/3d-druck-grundkurs/uebersicht-3d-druckverfahren/>, abgerufen am: 15.08.19.
- [JHu] J. Hu, Y. Jiang, S. Cui, Y. Duan, T. Liu, H. Guo, L. Lin, Y. Lin, J. Zheng, K. Amine, F. Pan, *3D-Printed Cathodes of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  Nanocrystals Achieve Both Ultrahigh Rate and High Capacity for Advanced Lithium-Ion Battery*, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600856
- [KHa] K. Hasegawa, S. Noda, *Lithium ion batteries made of electrodes with 99 wt% active materials and 1 wt% carbon nanotubes without binder or metal foils*, *J Power Sources* 321 (2016) 155-162.
- [KSn] K. Sun, T. Wei, B. Ahn, J. Seo, S. Dillon, J. Lewis, *3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures*, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4539–4543.
- [MSd] M. Schmid, *Selektives Lasersintern (SLS) mit Kunststoffen - Technologie, Prozesse und Werkstoffe*, Carl Hanser Verlag 2015
- [REs] R.E. Sousa, C.M. Costa, S. Lanceros-Mendes, *Advances and Challenges in Printed Batteries*, *ChemSusChem* 8 (2015) 3539-3555.
- [RaM] Research and Markets, *Thin Film and Printed Batteries - Global Market Trajectory & Analytics*, Report 4806272, September 2020, <https://www.researchandmarkets.com/r/4bih7l>.
- [SKb] S. Kasböck, *Evaluation of additive manufacturing processes with liquids and pastes*, *Adhesion Adhesives Sealants* 2, 32–35 (2019).
- [VIt] Viscotec, 3D-Druck - Flüssigkeiten & Pasten drucken mit 3D Druckköpfen auf Basis des Endloskolben-Prinzips, abgerufen am 18.02.2021
- [VTc] ViscoTec Pumpen- u. Dosiertechnik GmbH. *Dispensing Solutions for Electronic Components and Battery Modules*. *Adhesion Adhesives Sealants* 18, 12–13 (2021). <https://doi.org/10.1007/s35784-021-0353-8>.
- [WAs] Wohlers Associates: *Wohlers Report 2018: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry*, 2018.
- [XYu] X. Yu, Y. Liu, H. Pham, S. Sarkar, B. Ludwig, I. Chen, W. Everhart, J. Park, Y. Wang, H. Pan, *Customizable Nonplanar Printing of Lithium-Ion Batteries*, *Adv. Mater. Technol.* 2019 1900645.