



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2026

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 01IF22542N / 22542 BG

## Herstellungsprozess für Vanadiumoxid-basierte Hochleistungselektroden für Natriumionen-Batterien zur Hausspeicherung von dezentral erzeugtem, regenerativem Strom (VOXCoat)

**Laufzeit:**

01.10.2022 – 30.09.2025

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie (INP) e.V.  
Greifswald

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum – KFE gGmbH  
Würzburg

Leibniz-Institut für neue Materialien gGmbH (INM)  
Saarbrücken

**iuta.de**

# Schlussbericht vom 28.02.2026

zum IGF-Vorhaben **01IF22542N**

## Thema

VOXCoat – Neuartiger Herstellungsprozess für Kobalt-freie Vanadiumoxid-basierte Kathoden für die Natriumionen-Batterie zur netzunabhängigen Speicherung von regenerativ erzeugter Energie

## Berichtszeitraum

01.10.2022 bis 30.09.2025

## Forschungsvereinigung

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. – IUTA  
Bliersheimerstraße 58 - 60  
47229 Duisburg

## Forschungseinrichtung(en)

### Forschungseinrichtung 1

Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie (INP) e.V.  
Felix-Hausdorff-Straße 2  
17489 Greifswald

### Forschungseinrichtung 2

SKZ – KFE gGmbH  
Friedrich-Bergius-Ring 22  
97076 Würzburg

### Forschungseinrichtung 3

Leibniz-Institut für neue Materialien gGmbH  
Campus D2 2  
66123 Saarbrücken

Platz für ein Logo

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Inhalt und Ziel des Projekts 3</b>
<b>3</b>	<b>Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse 7</b>
<b>3.1</b>	<b>Arbeitspaket 1: Konzipierung und Anpassung des „Plasma-in-Liquid“(PiL)-Reaktors (INP) 7</b>
<b>3.2</b>	<b>Arbeitspaket 1.2: Entwicklung der PiL-Verfahren (INP) 8</b>
<b>3.3</b>	<b>Arbeitspaket 2: Entwicklung der Elektrodensuspension (SKZ) 17</b>
<b>3.4</b>	<b>Arbeitspaket 3: Sulfidisierung und Anwendung in der Batterie (INM) 26</b>
<b>3.5</b>	<b>Arbeitspaket 3.2 Sulfidierung und elektrochemische Untersuchungen (INM) 28</b>
<b>3.6</b>	<b>Arbeitspaket 3.3 Post-Mortem-Strukturuntersuchungen (INM) 35</b>
<b>3.7</b>	<b>Arbeitspaket 4: Nachhaltigkeits- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (INM, SKZ, INP) 37</b>
<b>4</b>	<b>Verwendung der Zuwendung 42</b>
<b>5</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 42</b>
<b>6</b>	<b>Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens 42</b>
<b>7</b>	<b>Wissenstransfer in die Wirtschaft 43</b>
<b>8</b>	<b>Durchgeführte Transfermaßnahmen 43</b>
<b>9</b>	<b>Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit 44</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis 45</b>

## 1 Inhalt und Ziel des Projekts

Vor dem Hintergrund der weltweit zunehmenden Bedeutung der Elektromobilität sowie des wachsenden Bedarfs an stationären Speichersystemen für fluktuierende erneuerbare Energien, ist in den kommenden Jahren mit einem stark steigenden Bedarf an strategischen Rohstoffen wie Lithium und Kobalt zu rechnen (Abbildung 1). Dies wird zu erheblichen Marktspannungen und Preissteigerungen bei diesen Sondermetallen führen, hinzu kommen Bedenken bezüglich der langfristigen Verfügbarkeit <sup>1</sup>.

Während im Jahr 2025 Rohstoffe für eine globale Batteriekapazität von ca. 1.000 GWh benötigt wurden, steigt dieser Bedarf Prognosen zufolge bis 2030 auf etwa 2.000 GWh an, wobei ein erheblicher Anteil auf automobiler Anwendungen entfällt. Analysen, wie beispielsweise von Benchmark Mineral Intelligence, prognostizieren einen Anstieg des weltweiten Lithiumbedarfs von derzeit etwa 250.000 t/Jahr auf rund 1,5 Mio. t im Jahr 2028. Parallel dazu ist aufgrund der begrenzten globalen Reserven und der Konkurrenz zur Stahlindustrie auch bei Kobalt mit einer zunehmenden Verknappung zu rechnen. Daher besteht ein dringender Bedarf, nach einem kostengünstigerem und leichter verfügbarem Ersatz dieser Materialien. Natrium rückt dabei als Alternative zu Lithium in den Fokus, da es deutlich günstiger ist und in nahezu unbegrenzter Menge, insbesondere im Meerwasser vorliegt <sup>2,3</sup>.

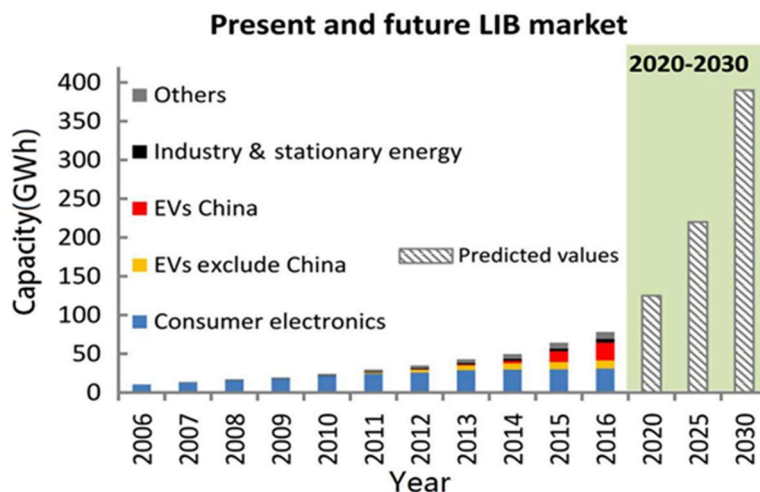


Abbildung 1: Steigender Markt für Lithium-Ionen-Batterien lässt die Notwendigkeit alternativer Energiespeichersysteme auf Natriumbasis klar erkennen <sup>2,3</sup>.

Aktuell erreichen Natrium-Ionen-Batterien (NIB) allerdings noch geringere Energiedichten, als theoretisch möglich wäre. Ursache hierfür ist vor allem die eingeschränkte Leistungsfähigkeit der verfügbaren Elektrodenmaterialien, insbesondere auf der Kathodenseite. Aufgrund ihres größeren Ionenradius können Natriumionen in konventionellen Kathodenmaterialien nicht in gleichem Maße reversibel gespeichert werden wie Lithiumionen. Die Entwicklung neuer Materialien mit geeigneten strukturellen Eigenschaften ist daher eine zentrale Herausforderung. Für die Weiterentwicklung der NIB-Technologie und zur Reduktion zukünftiger Produktionskosten ist es entscheidend, geeignete Syntheseverfahren für die Elektrodenmaterialien bereitzustellen, die sowohl kostengünstig als auch skalierbar sind <sup>4</sup>. Insbesondere Verfahren, die sich für die industrielle Produktion von Beschichtungssuspensionen eignen, bilden eine wesentliche Grundlage für die schnelle Markteinführung leistungsstarker und nachhaltiger Natrium-Ionen-Batterien.

Die größte Herausforderung für die NIB besteht darin, für die Batterie sowohl eine hohe Energiedichte, als auch eine gute Zyklenfestigkeit zu realisieren<sup>5,6</sup>. Die Entwicklung neuer Kathodenmaterialien aus geschichtetem Metalloxid und Interaktion ihrer Oberfläche mit dem Elektrolyten sind der Schlüssel zur Leistungsfähigkeit und zukünftigen Praxistauglichkeit der NIB- Technologie, Abbildung 2.



Abbildung 2: Illustration der Elektroden- und Elektrolytmaterialien in der NIB<sup>6</sup>.

Ein direkter 1:1-Transfer von Materialien aus Lithium-Ionen-Batterien (LIB) auf Natrium-Ionen-Batterien (NIB) ist nicht möglich. Hauptursachen hierfür sind die unterschiedlichen elektrochemischen Reversibilitäten sowie der oben erwähnte, größere Ionenradius von Natrium im Vergleich zu Lithium. Grundsätzlich lässt sich zwar das typische LIB-Elektrodenpaar Lithiummanganoxid/Graphit auch als Natriummanganoxid/Kohlenstoff-Paar für NIB einsetzen, jedoch ist die Leistungsfähigkeit von Natrium-Systemen stark von speziell auf Natrium-Ionen zugeschnittenen Kristallstrukturen abhängig.

Metalloxide und -sulfide mit Schichtstrukturen bieten aufgrund ihres offenen Frameworks geeignete Bedingungen für eine hoch reversible Natriuminterkalation und gelten daher als vielversprechende Elektrodenmaterialien für NIB. Besonders Vanadiumoxide sind aufgrund ihrer variablen Oxidationsstufen, der offenen bzw. schichtartigen Kristallstrukturen und der guten globalen Verfügbarkeit attraktive Kandidaten<sup>7,8,9</sup>. Zweidimensionale Materialien wie  $V_2O_5$  erweitern dieses Potenzial, da sie durch ihren großen Lagenabstand eine hohe Natriumaufnahme und damit gesteigerte Speicherkapazitäten ermöglichen.  $V_2O_5$  wird deshalb nicht nur für NIB, sondern auch für andere Metallionen-Batteriesysteme als sehr leistungsfähiges Kathodenmaterial angesehen. Vanadiumoxide wurden bereits intensiv als Kathodenmaterialien für LIB untersucht. Untersuchungen zur  $Na^+$ -Ionen-Interkalation in NIB begannen bereits in den 1980er Jahren, unter anderem für  $\alpha$ -,  $\beta$ - $Na_xV_2O_5$  und  $Na^{1+x}V_3O_8$ <sup>10</sup>. Dabei weisen  $\alpha$ - $V_2O_5$  und  $Na^{1+x}V_3O_8$  Schichtstrukturen auf, während  $\beta$ - $Na_xV_2O_5$  eine dreidimensionale Struktur mit weit geöffneten Kanälen besitzt, die eine ideale Ioneninterkalation ermöglichen. Die reversible Kapazität lag bei rund 250 mAh/g, nahezu auf Höhe der theoretischen Kapazität, bei exzellenter Zyklenfestigkeit über 300 Ladezyklen. Durch Hybridisierung von  $VO_2$  mit reduziertem Graphenoxid (rGO) konnte die  $Na^+$ -Ionen-Interkalation weiter verbessert werden, wobei jedoch Degradation und Amorphisierung der Kristallstruktur beobachtet wurden<sup>11</sup>.

Neben der klassischen Interkalation können deutlich höhere Energiespeicherkapazitäten durch reversible elektrochemische Reaktionen von Natrium mit Schwefel erreicht werden. So lässt sich VOX durch eine H<sub>2</sub>S-Gasbehandlung kontrolliert in Vanadiumsulfid überführen, das für LIB eine Lithierungskapazität von bis zu 790 mAh/g zeigt<sup>12</sup>. In Analogie zu Li<sub>2</sub>S für LIB-Systeme bildet Vanadiumsulfid mit Na<sub>2</sub>S ein besonders vielversprechendes Elektrodenmaterial für NIB, mit theoretischen Kapazitäten von über 1000 mAh/g. Die höhere Leistungsfähigkeit geht jedoch meist zulasten der Zyklenfestigkeit im Vergleich zu reinen Interkalationsprozessen.

Eine Möglichkeit der Materialmodifikation bietet das Plasma-in-Liquid-Verfahren (PiL). Es eröffnet seit mehr als fünfzehn Jahren neue Zugangsrouten für die Synthese von Nanomaterialien<sup>13,14</sup>. Ihre Attraktivität liegt insbesondere in der einfachen, schnellen und kostengünstigen Prozessführung sowie in der Möglichkeit, Nanomaterialien direkt als Dispersion zu erzeugen. Diese Dispersionsprodukte können ohne weitere Prozessschritte unmittelbar in Beschichtungsverfahren oder anderen Verarbeitungsschritten eingesetzt werden. Für die PiL-Synthese existieren verschiedene experimentelle Konfigurationen, die sich unter anderem hinsichtlich der verwendeten Flüssigkeiten, der Elektrodenmaterialien und -anordnungen sowie der elektrischen Ansteuerung unterscheiden. Häufig genutzt werden dabei zwei Grundprinzipien: (1) die direkte Entladung zwischen zwei Elektroden unter Anwendung einer DC-Spannungsquelle sowie (2) Gasentladungen zwischen einer Elektrode und der Oberfläche des Elektrolyten unter AC-Betrieb. Während die direkte DC-Entladung primär für Top-down-Prozesse wie die plasmainduzierte Abtragung von Material geeignet ist, dient die AC-Gasentladung insbesondere der Plasma-Elektrolyse<sup>15,16</sup>. Ein wesentlicher Vorteil der Gasentladungs-Konfiguration liegt darin, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten weniger kritisch für die Prozessstabilität ist. Dadurch können auch organische Flüssigkeiten mit geringer Leitfähigkeit, wie etwa Ethanol, als Elektrolyte eingesetzt werden<sup>17,18</sup>. An der Grenzfläche zwischen Gasentladung und organischer Flüssigkeit lassen sich so unter geeigneten Prozessbedingungen kohlenstoffbasierte Nanomaterialien wie Graphen erzeugen (Abbildung 3).

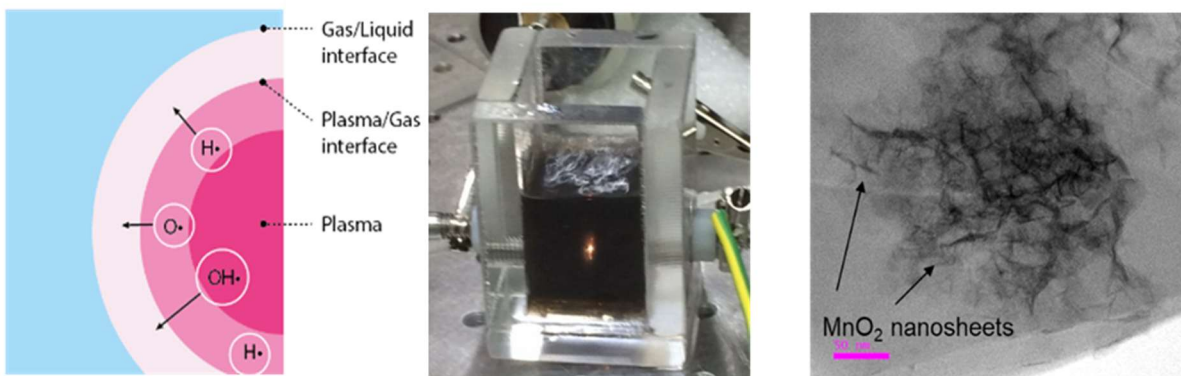


Abbildung 3: LINKS: Schema einer Gasentladung an einer Flüssigkeitsgrenzfläche, MITTE: mittels PiL-Verfahren synthetisiertes Nano-graphit und RECHTS: MnO<sub>2</sub>-Nanosheets mittels bottom-up PiL-Synthese (INP).

Im ersten Schritt der Prozessentwicklung wurde VOX mittels PiL-Verfahren in wässriger Suspension exfoliert und danach in definierten molaren Verhältnissen mit CNO bzw. CNT gemischt. Der Fokus lag hierbei auf der Optimierung der Reproduzierbarkeit des VOX-Produktes. Die erzielten Partikelgrößenabweichungen lagen stabil im Bereich von  $\pm 5\%$ . Im zweiten Entwicklungsschritt wurden CNO und CNT direkt der PiL-Präkursorlösung zugesetzt, sodass eine in situ-Hybridisierung zwischen Metalloxid und Kohlenstoffkomponente erfolgen konnte. Durch diesen Ansatz konnten Prozessschritte eingespart sowie die Materialeigenschaften verbessert werden. Die Kohlenstoff-Nanostrukturen behielten ihre sp<sup>2</sup>-Hybridisierung und nanostrukturellen

Eigenschaften trotz der Synthesebedingungen weitestgehend bei. Im dritten Schritt wurden die erzeugten VOX-CNO- und VOX-CNT-Hybride durch die Integration einer Nanographit-Komponente weiter optimiert. Hierbei wurden 2–4-Lagen-Nanographit gezielt mit 5–50 nm großen VOX-CNO bzw. VOX-CNT-Nanostrukturen hybridisiert. Diese Modifikation führte zu einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit sowie zu optimierten Grenzflächen zwischen VOX und der Kohlenstoffphase.

Für alle Produktgenerationen wurden wässrige Batteriesuspensionen formuliert. Durch die Auswahl geeigneter Prozessadditive konnten die Hybridsysteme zuverlässig gegen Reagglomeration stabilisiert werden. Während und nach der Formulierung konnte die Partikelgröße erfolgreich gemessen werden, wobei die Partikelgröße des Leitrußes von dem des Vox-Materials überdeckt wird. Netz- und Dispergieradditive wurden untersucht und ermöglichten die Einstellung der Partikelgröße, während Rheologieadditive die Sedimentationsstabilität und die Verarbeitbarkeit optimierten. Die geforderte Viskosität von ca. 2 Pa·s (25 °C, 1000 s<sup>-1</sup>, ± 10 %) bei pseudoplastischem Fließverhalten wurde erreicht.

Zur Bestimmung des optimalen Dispergiervorgangs wurden mehrere Methoden – darunter Ultraschallhomogenisierung, Dissolver, Rührwerkskugelmühle und Ultra-Turrax – und Kombinationen aus diesen hinsichtlich der eingebrachten spezifischen Energie bzw. des Dispergierfortschritts verglichen. Die geeignetste Verfahrenskombination wurde identifiziert und für die weitere Produktion von Testsuspensionen eingesetzt.

Für die erzeugten Suspensionen wurden geeignete Beschichtungs- und Trocknungsverfahren zur Herstellung von Kathoden für LIB und NIB entwickelt. Die Elektroden wurden sowohl in marktüblicher LIB-Technologie als auch in NIB-Systemen getestet, um den „Dual-Use“-Ansatz bewerten zu können.

## 2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

### 2.1 Arbeitspaket 1: Konzipierung und Anpassung des „Plasma-in-Liquid“(PiL)-Reaktors (INP)

Für die Durchführung der plasmagestützten Syntheseexperimente wurde das in Abbildung 4 dargestellte PiL-Reaktor Setup eingesetzt. Das Reaktordesign ermöglicht eine definierte und reproduzierbare Erzeugung von Flüssigphasenplasmen und bietet durch die Elektrodenanordnung eine stabile Plasmabildung im „rod-to-rod“-Modus. Der Reaktor wurde mit einem Plasma-Pulsmodulator betrieben, der eine präzise Einstellung der elektrischen Prozessparameter erlaubte.

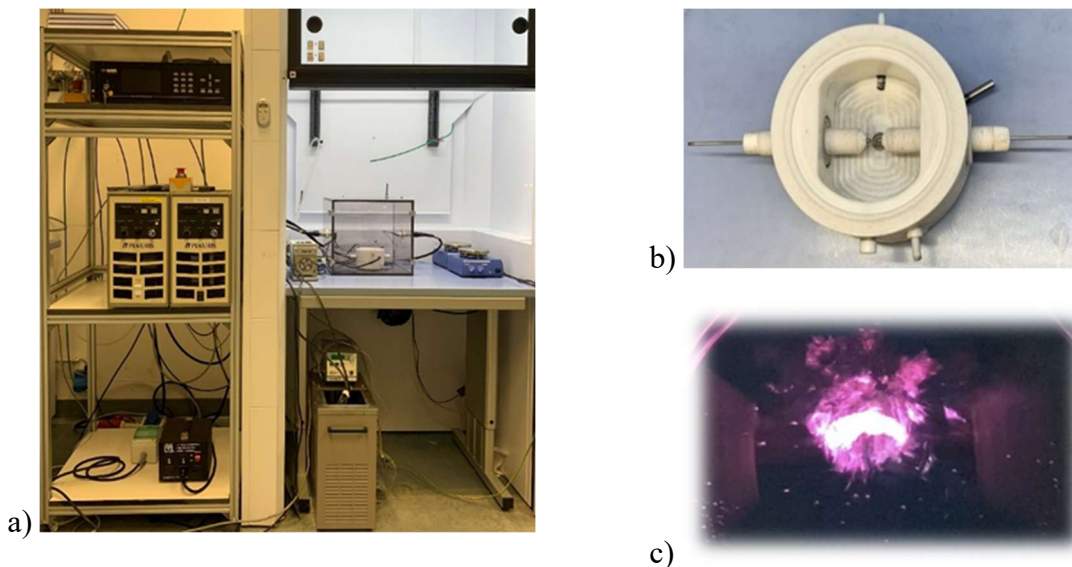


Abbildung 4: Aufbau des Versuchsstands mit Plasma-Pulsmodulator, PiL-Reaktor und Kühlsystem (a), PiL-Reaktor Draufsicht (b) und Aufnahme einer Plasmaentladung zwischen den Elektroden im PiL-Reaktor (c).

Im Rahmen des Projektes wurde der PiL-Reaktor umfassend weiterentwickelt und an die spezifischen Anforderungen des plasmagestützten Syntheseprozesses angepasst. Zunächst erfolgten die Konzipierung und Konstruktion eines neuen Elektrodenwerkzeugs sowie die gezielte mechanische Anpassung der Reaktionskammer, einschließlich der Integration einer Ultraschallsonde, um optimale Bedingungen für die Prozesse innerhalb des Reaktors zu schaffen (siehe Abbildung 4). Parallel dazu wurde ein Durchfluss-Batchsystem aufgebaut und mithilfe eines zweiten Reaktors getestet, um die kontinuierliche Prozessführung zu evaluieren.

Zur präzisen Steuerung der Plasmaprozesse wurden höhenverstellbare Elektrodenports entwickelt, die eine exakte Ausrichtung der Elektroden in den Konfigurationen „rod-to-rod“ und „tip-to-tip“ ermöglichen. Darüber hinaus wurden zusätzliche Elektrodenports integriert, um zwei Plasmazonen gleichzeitig nutzen zu können, was sowohl die Ausbeute als auch die Effizienz der einzelnen Prozessschritte erhöhte (Abbildung 5). Begleitend dazu wurden die Durchflussparameter und Elektrodenabstände systematisch optimiert, um reproduzierbare Plasmabedingungen und eine stabile Partikelsynthese sicherzustellen. Für eine verbesserte Prozessgasführung wurde die Frittenöffnung der Reaktionskammer von 1 cm auf 3 cm erweitert, wodurch der Gasfluss deutlich optimiert wurde. Zudem wurde der Durchflussbetrieb mithilfe einer peristaltischen Pumpe stabilisiert, mit der ein konstanter Volumenstrom von 250 ml/min realisiert werden konnte.

Im Zuge der Weiterentwicklung zeigte sich, dass das Durchfluss-Batchsystem weitere Anpassungen erfordert, insbesondere an Schlauchverbindungen und Ventilen, um den Abtransport der erzeugten Produkte aus den jeweiligen Prozessschritten zuverlässig sicherzustellen und einen dauerhaft stabilen Betrieb zu ermöglichen.

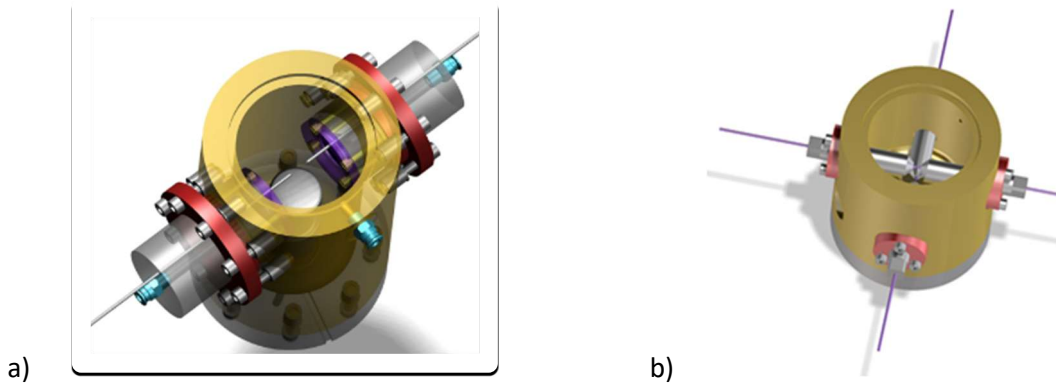


Abbildung 5: Optimierung des „Plasma-in-liquids“-reaktors. links – a) zeigt die Reaktorkammer mit der Ultraschallsonde in der Mitte. rechts – b) ist der Reaktor mit vier Elektrodenports ausgestattet mit zwei aktive Plasmazonen.

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurde eine umfassende Gefahren- und Risikoanalyse für den Betrieb des PiL-Reaktors mit Generator durchgeführt. Ziel war die systematische Identifikation potenzieller Gefährdungen, die Bewertung der daraus resultierenden Risiken sowie die Ableitung geeigneter technischer, organisatorischer und personenbezogener Schutzmaßnahmen. Darüber hinaus wurde auf dieser Grundlage ein Explosionsschutzdokument gemäß den geltenden gesetzlichen und berufsgenossenschaftlichen Anforderungen erstellt. Der betrachtete Versuchsaufbau besteht aus einer geschlossenen Reaktionsbox mit integriertem PiL-Reaktor, Generator, Gasversorgung (u. a. Argon), Massendurchflussregelung, Kühlsystem (Betrieb bei ca. 1 °C), Hochspannungskomponenten sowie Erdungseinrichtungen. Der Betrieb erfolgt mit unterschiedlichen flüssigen Reaktionsmedien, einschließlich ethanolhaltiger Systeme.

Der Reaktor wird dabei ausschließlich innerhalb einer belüfteten Reaktionsbox betrieben. Die Anlage ist mit Not-Aus-Einrichtung, Erdungssystem, Entladungsstab für Elektroden sowie definierten Gas-Bypass-Leitungen ausgestattet. Durch die Kombination aus geschlossener Reaktionsführung, kontrollierter Gasatmosphäre (Argon-Spülung), Vermeidung offener Zündquellen sowie klar definierten Betriebsabläufen konnte das Risiko einer explosionsfähigen Atmosphäre mit wirksamer Zündquelle auf ein akzeptables Maß reduziert werden. Im Ergebnis des Arbeitspakets liegt eine normkonforme Gefahren- und Risikoanalyse einschließlich eines Explosionsschutzdokuments für den Betrieb des PiL-Reaktors mit Generator vor. Die definierten Maßnahmen gewährleisten einen sicheren Laborbetrieb unter Berücksichtigung elektrischer, thermischer und explosionsrelevanter Risiken.

## 2.2 Arbeitspaket 1.2: Entwicklung der PiL-Verfahren (INP)

Im zweiten AP des INP wurden in der Projektlaufzeit folgende drei aufeinander aufbauenden Syntheseschritte entwickelt und optimiert.

1. Entwicklung des PiL Verfahrens für die Erzeugung von nanostrukturiertem VOX
2. Weiterentwicklung des PiL-Verfahrens für die Erzeugung von VOX/CNO und CNT-Hybridmaterialien

### 3. Weiterentwicklung des PiL-Verfahrens für die Erzeugung von Nanographit-beladenen VOX/CNO und VOX/CNT-Hybridmaterialien aus Ethanol-basiertem Präkursor

Die Ausgangsmaterialien  $V_2O_5$  und  $VOSO_4$  wurden im PiL-Prozess in wässriger und ethanolbasierter Lösung synthetisiert und hinsichtlich Prozesszeit, Elektrodenabstand und Ausbeute systematisch optimiert.

Die Plasmabehandlung erfolgte unter den folgenden Betriebsbedingungen (Tabelle 1):

Tabelle 1: Prozessparameter zur Herstellung der VOX-Nanomaterialien.

Parameter	Wert
Spannung	2-4 kV
Frequenz	250 kHz
Pulsängenbereich	300–1600 ns
Prekursorvolumen	250 ml
Durchflussrate	250 ml/min
Prozesstemperatur	5 °C
Prozessgasfluss (Ar)	500 sccm
Elektrodenabstand	1-4 mm
Leitsalz im Prekursor	$NH_4NO_3$

#### Arbeitspaket 1.2.1 Entwicklung des PiL Verfahrens für die Erzeugung von nanostrukturiertem VOX

Die oben erwähnten Betriebsparameter gewährleisteten eine stabile Plasmageneration und ermöglichten die gezielte Einstellung der Reaktionsbedingungen. Durch den definierten Argonfluss und die niedrige Prozesstemperatur blieb das Plasma über den gesamten Prozessverlauf stabil, während der enge Elektrodenabstand von 1-4 mm eine hohe elektrische Feldstärke und somit eine effiziente Bildung reaktiver Spezies sicherstellte. Das eingesetzte Leitsalz  $NH_4NO_3$  gewährleistete eine ausreichende Leitfähigkeit der Flüssigphase und damit eine reproduzierbare Zündung des Plasmas. Die Behandlungszeit wurden hierzu in einem Bereich von 10 bis 30 Minuten variiert. Für beide Präkursoren wurde die effiziente Bildung mikrokristalliner bzw. nanostrukturierter Produkte untersucht (Abbildung 6).



Abbildung 6: Herstellungsrouten 1, das Exfolieren der mikrokristallinen Ausgangsstoffe in einem wasserbasierten Präkursor mit 2-D-Nanomaterialien als Endprodukt.

Nach der Plasma-in-Liquid-Behandlung (Abbildung 7a) wurden die Proben einem Zentrifugationsschritt mit anschließendem Waschriff in Wasser unterzogen. Dieser Schritt dient der gezielten Probenpräparation und der Trennung der Reaktionsprodukte (Abbildung 7b). Nach der Zentrifugation befinden sich die gebildeten Nanomaterialien im Überstand der Lösung, während sich im Präzipitat nicht umgesetztes beziehungsweise initiales Ausgangsmaterial absetzt. Durch den Waschriff werden verbliebene Verunreinigungen entfernt und die Qualität des Überstands für die weitere Analyse verbessert. Als Produkt bleiben die faserartigen Nanomaterialien übrig (Abbildung 7c).

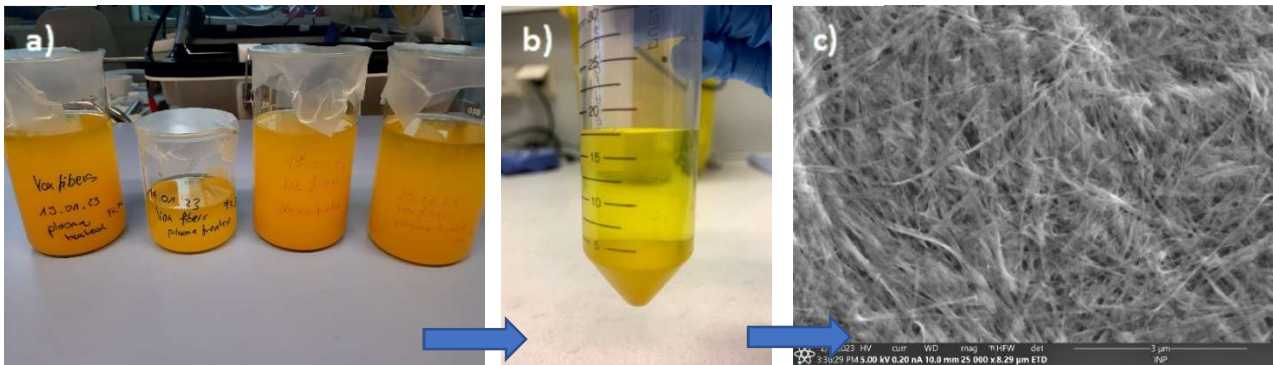


Abbildung 7: (a) Plasma-in-Liquid behandelte Proben; (b) anschließende Probenaufarbeitung durch Zentrifugation und Waschriff mit Wasser zur Trennung der Reaktionsprodukte. Die gebildeten Nanomaterialien (c) befinden sich im Überstand.

Um die Materialausbeute zu erhöhen, wurden die Ausgangsstoffe zunächst gezielt mechanisch vorbehandelt. Das Mahlen des  $V_2O_5$ -Pulvers reduzierte die Korngröße von ursprünglich  $80\ \mu\text{m}$  auf  $40\ \mu\text{m}$ , wodurch sich die Ausbeute im „top-down“-Exfolierungsprozess bereits von  $45\ \text{mg}$  auf  $100\ \text{mg}$  pro  $250\ \text{ml}$  steigerte. Mithilfe eines speziellen Mahlkörper-Dispergiesystems konnte die Korngröße schließlich auf  $0,68\ \mu\text{m}$  reduziert werden, was zu einer weiteren Erhöhung der Ausbeute auf  $200\ \text{mg}$  pro  $250\ \text{ml}$  führte. Das Mahlen der mikrokristallinen Ausgangsstoffe führte ebenfalls dazu, dass die erhaltenen Nanostrukturen in ihrem Durchmesser auf die Hälfte reduziert werden konnten, von  $\approx 100\ \text{nm}$  (Abbildung 8 a, b) auf  $\approx 50\ \text{nm}$  (Abbildung 8 c, d).

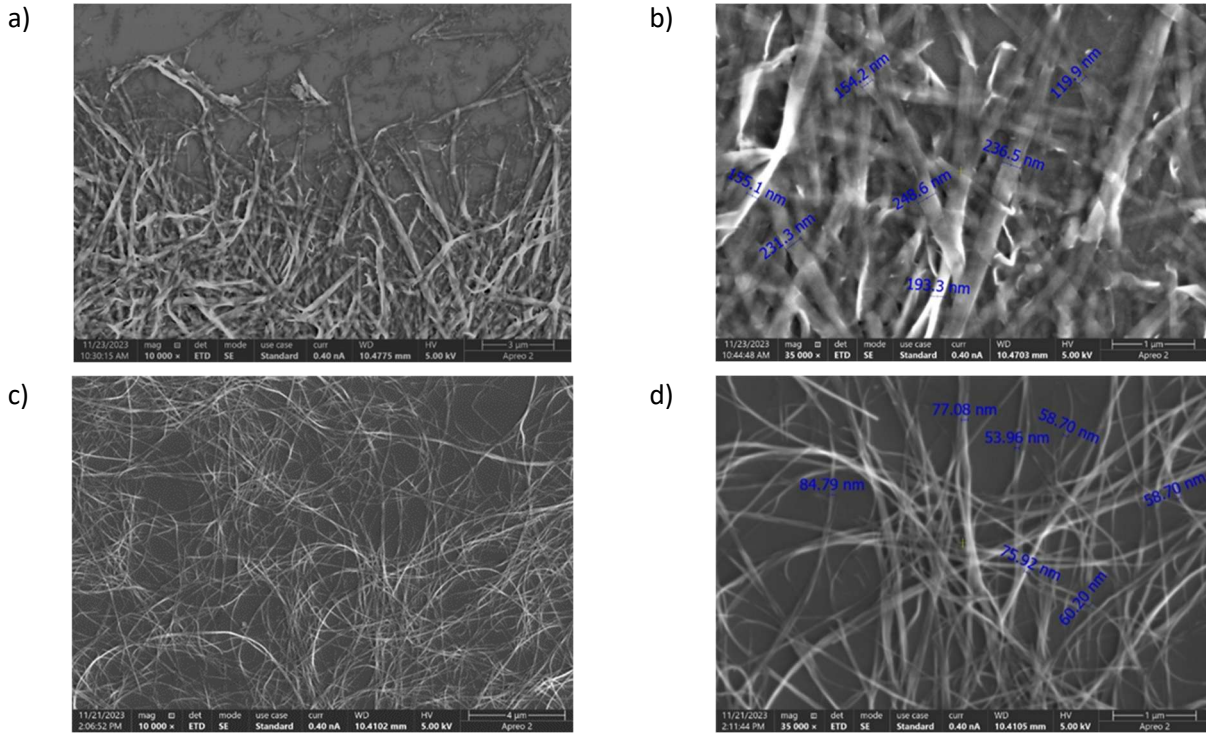


Abbildung 8: SEM-Aufnahmen der Nanostrukturen nach dem PiL-Prozess vor dem Mahlprozess (a, b) und nach dem Mahlprozess (c, d).

Parallel wurde  $\text{VOSO}_4$  im „bottom-up“-Rekristallisationsprozess optimiert, wobei ebenfalls deutliche Effizienzsteigerungen erzielt wurden (Abbildung 9). Die optimierten Parameter führten zur Identifikation idealer Elektrodenabstände: 1 mm erwies sich als optimal für  $\text{V}_2\text{O}_5$ , während für  $\text{VOSO}_4$  ein Abstand von 4 mm die beste Umsetzung gewährleistete. Behandlungszeiten von 10 Minuten waren ausreichend, um die gewünschten Nanostrukturen in Form von Nanofasern und -sheets in hoher Ausbeute  $\approx 1$  g zu erzeugen (Abbildung 9 c).



Abbildung 9: PiL-Prozess von  $\text{VOSO}_4$  in wässrigem Präkursor. SEM-Aufnahme des mikrokristallinen Ausgangsstoffes, welcher in den Reaktor überführt wurde (b) und den 2-D-Nanomaterialien als Endprodukt (c).

Die strukturellen Veränderungen der Materialien wurden mittels FT-IR, XRD und BET-Analyse überprüft (Abbildung 10 und 11). Die FT-IR-Messungen (Abbildung 10 a) zeigten einen deutlichen Peakshift zu kürzeren Wellenlängen sowie einen Intensitätsverlust der  $\text{V=O}$ - und  $\text{O-V-O}$ -Signale, was auf signifikante plasma-bedingte Strukturmodifikationen hinweist. Die XRD-Analysen (Abbildung 10 b) bestätigten zudem die Bildung neuer Phasen wie  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  und  $\text{V}_5\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Diese Veränderungen wurden analog auch für

VOSO<sub>4</sub> beobachtet. Die spezifische Oberfläche von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhöhte sich durch den PiL-Prozess von 2,5 m<sup>2</sup>/g (kommerziell verfügbares V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Carl Roth) auf 14,4 m<sup>2</sup>/g (Abbildung 11 a). Für VOSO<sub>4</sub> wurde im wässrigen Prozess dagegen keine signifikante Oberflächenvergrößerung festgestellt (Abbildung 11 b).

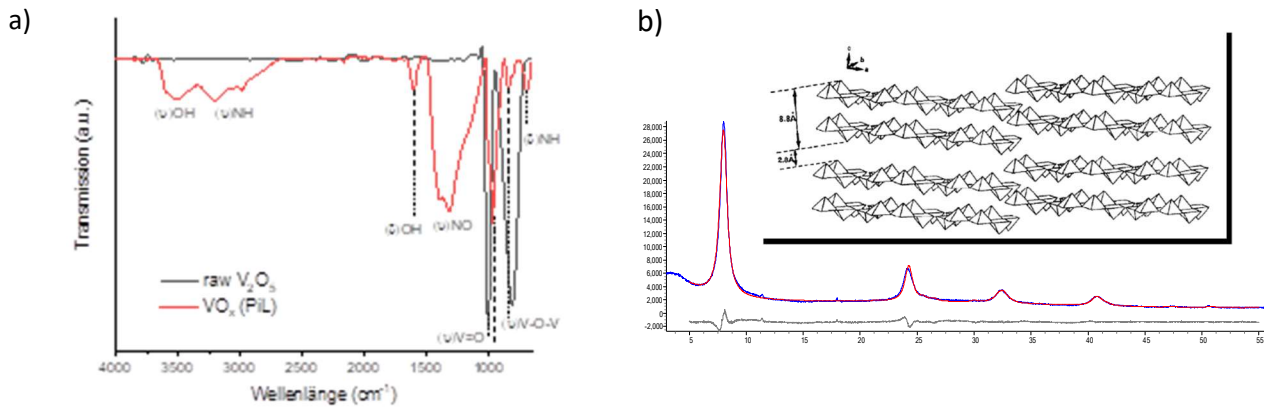


Abbildung 10: FT-IR Spektren vor (schwarze Kurve) und nach (rote Kurve) der Plasmabehandlung a). Diffraktogramm von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach dem PiL-Prozess b).

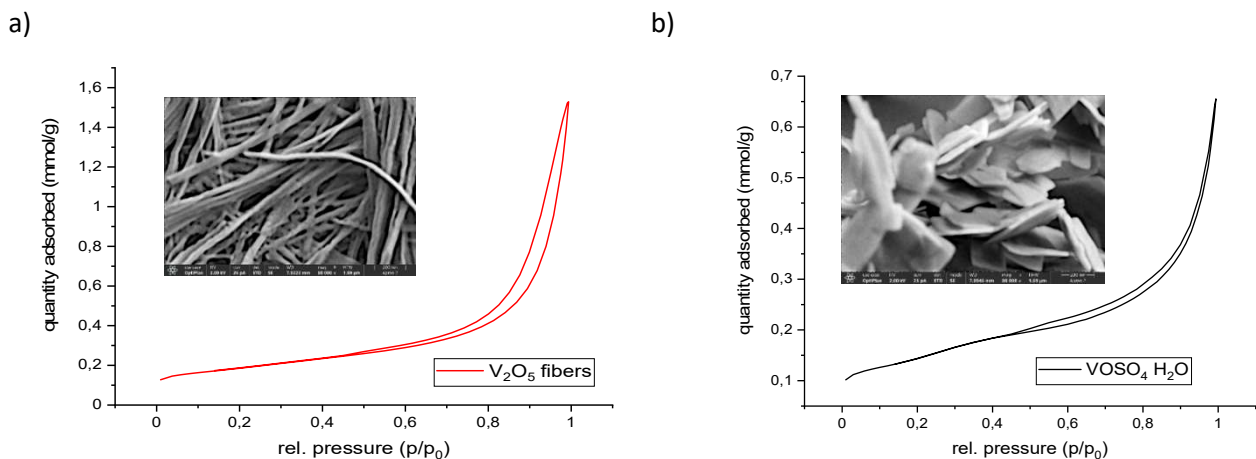


Abbildung 11: N<sub>2</sub> Adsorptions-Desorptionskurve mit REM-Aufnahme der VOX-Fasern aus V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) und der VOX-Nanosheets aus VOSO<sub>4</sub> (b).

### Arbeitspaket 1.2.2 Weiterentwicklung des PiL-Verfahrens für die Erzeugung von VOX/CNO und CNT-Hybridmaterialien

Im weiteren Verlauf wurden zusätzlich verschiedene Kohlenstoffkomponenten, darunter onion-like carbon (OLC) und black carbon in unterschiedlichen Massenverhältnissen (VOX:C = 90:10 und 80:20) zugemischt und dann plasmabehandelt, um geeignete Hybridmaterialien für elektrochemische Anwendungen zu entwickeln (Abbildung 12). Kohlenstoffkomponenten wie OLC erhöhen aufgrund ihrer graphitischen, hochgeordneten Struktur die elektrische Leitfähigkeit des Gesamtsystems und können die Elektronentransportwege innerhalb der Elektrode signifikant verbessern. Die Kohlenstoffzugabe beeinflusste den PiL-Prozess deutlich: Die Behandlungszeit verlängerte sich von ursprünglich 10 Minuten auf 30 bis 60 Minuten, da der erhöhte Kohlenstoffanteil die Umsetzung des Ausgangsmaterials in der aktiven Plasmazone verlangsamt. Im Rahmen der experimentellen Arbeiten zeigte sich weiterhin, dass die Zumischung auch prozesstechnische

Herausforderungen mit sich bringt. Aufgrund der geringen Partikelgröße und der hydrophoben Oberflächeneigenschaften neigen OLC und Black Carbon zur Agglomeration, was eine homogene Dispergierung in der Reaktionslösung erschwert. Dies beeinflusst sowohl die Reproduzierbarkeit der Plasmaeinwirkung als auch die Vergleichbarkeit einzelner Versuchsansätze. Zusätzlich führte der hohe Feinanteil zu einem erhöhten Aufwand beim Probenhandling, insbesondere bei Dosierung, Suspensionserstellung, Zentrifugation und Waschschritten. Die leichten Kohlenstoffpartikel verbleiben teilweise im Überstand oder bilden stabile Kolloide, was die Phasentrennung erschwert und zu Materialverlusten führen kann.

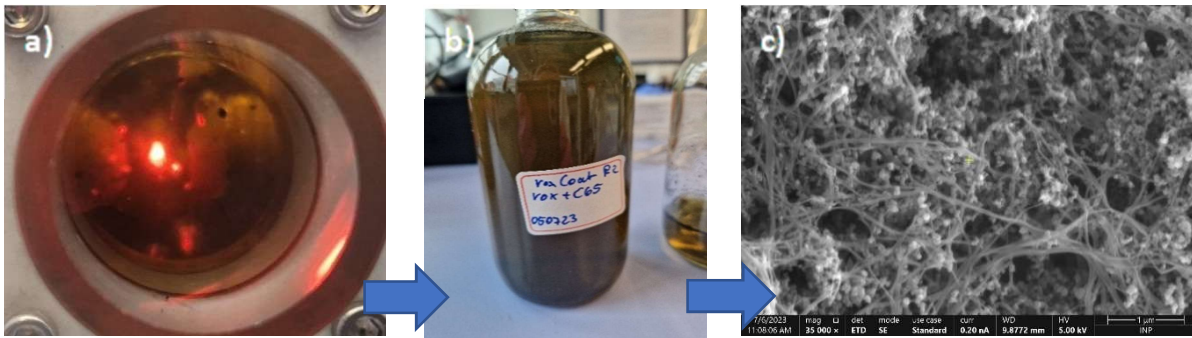


Abbildung 12: PiL-Prozess (a) von  $VOSO_4$  in wässrigem Präkursor und zugemischtem onion-like carbon (80:20) (b). SEM-Aufnahme der 2-D-Nanomaterialien als Endprodukt (c).

### Arbeitspaket 1.2.3 Weiterentwicklung des PiL-Verfahrens für die Erzeugung von Nanographit-beladenen VOX/CNO und VOX/CNT-Hybridmaterialien aus Ethanol-basiertem Präkursor

Im weiteren Projektverlauf wurde durch die Verwendung eines ethanolbasierten Präkursors im PiL-Prozess gezielt die simultane Bildung nanoskaliger Kohlenstoffphasen realisiert. Ethanol fungierte dabei nicht nur als Lösungsmittel, sondern zugleich als Kohlenstoffquelle, die unter den plasmatischen Reaktionsbedingungen fragmentiert wird. Für die Evaluierung des PiL-Prozesses wurden zunächst die Referenzmaterialien  $V_2O_5$  und  $VOSO_4$  in Ethanol gelöst/ dispergiert (Abbildung 13). Anschließend erfolgte die systematische Optimierung der Prozessparameter, insbesondere der Behandlungszeit (10–30 Minuten) und der Elektrodenabstände im Bereich von 0,5 bis 8 mm. Dabei zeigte sich, dass eine Plasmapulslänge von 1600 ns sowohl für  $V_2O_5$  als auch für  $VOSO_4$  die effizienteste Umsetzung des Ausgangsmaterials ermöglicht. Unter diesen Bedingungen wurde zudem die beste Qualität des simultan erzeugten nanoskaligen Kohlenstoffs erreicht.

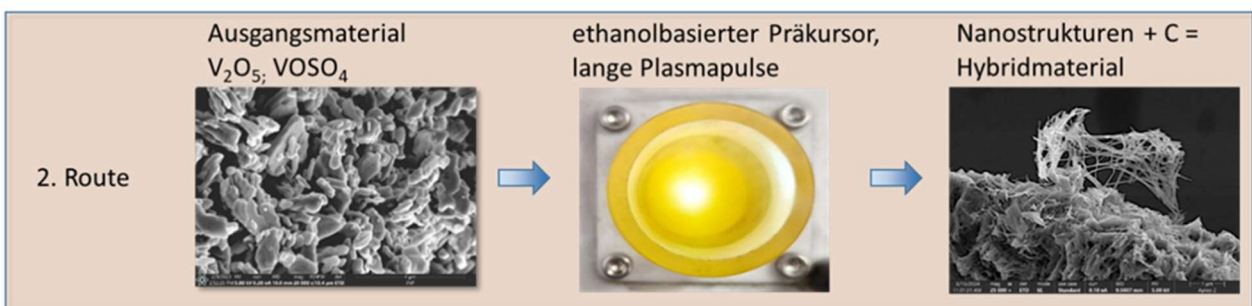


Abbildung 13: Herstellungsrute 2, das Exfolieren der mikrokristallinen Ausgangsstoffe (hier  $V_2O_5$ ) mit ethanolbasiertem Präkursor mit 2-D-Nanomaterialien als Endprodukt.

Die durchgeführten Untersuchungen am System aus  $V_2O_5$ -Mikrokristallen und Graphit zeigten, dass unter den gewählten PiL-Bedingungen lediglich eine partielle strukturelle Modifikation erzielt werden konnte. Neben unverändert vorliegenden  $V_2O_5$ -Mikrokristallen wurden nur geringe Mengen an  $VO_x$ -Fasern beobachtet. Eine effiziente Exfoliierung des  $V_2O_5$  in dünnere, nanoskalige Strukturen konnte nicht in ausreichendem Maß realisiert werden (Abbildung 14 c). Gleichzeitig erwies sich der Prozess als nicht ausreichend, um parallel dazu eine signifikante Menge nanoskaligen Kohlenstoffs aus der eingesetzten Kohlenstoffquelle zu generieren (Abbildung 14 c). Die angestrebte simultane Umsetzung beider Prozessschritte – Exfoliierung des Vanadiumpentoxids und Bildung einer fein verteilten Kohlenstoffphase – konnte somit nicht mit zufriedenstellender Ausbeute erreicht werden.

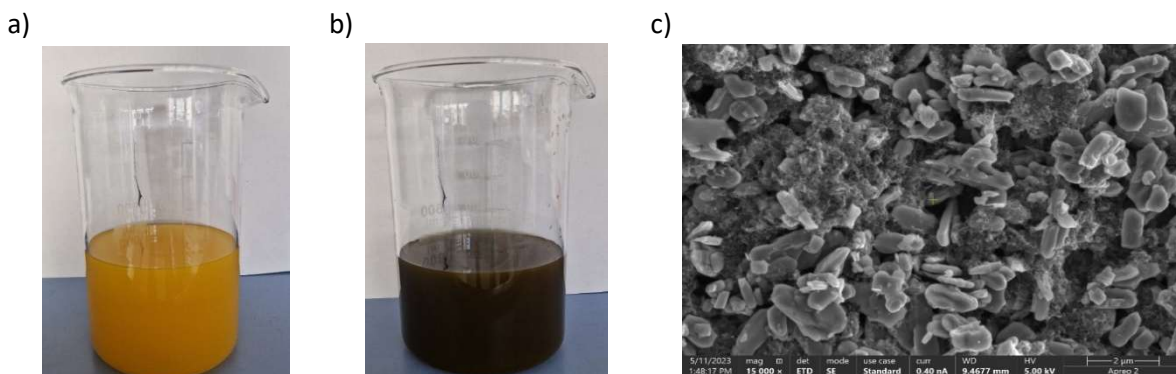


Abbildung 14:  $V_2O_5$  in ethanolischem Präkursor vor (a) und nach (b) dem PiL-Prozess, sowie eine SEM-Aufnahme der 2-D-Nanomaterialien als Endprodukt (c).

Im System auf Basis von  $VOSO_4$  führte die PiL-Behandlung in Ethanol (Abbildung 15 a und b) zu einer deutlichen strukturellen Umwandlung des Ausgangsmaterials (Abbildung 15 c). Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten die Ausbildung ausgeprägter Nanostrukturen in Form dünner, blattartiger („sheet“-artiger) Morphologien sowie hierarchisch aufgebauter, blumenähnlicher Aggregate. Diese Strukturen sind typisch für oxidische Vanadiumphasen mit anisotropem Kristallwachstum und weisen auf eine plasmagestützte Rekristallisation bzw. Neuorganisation des Materials hin. Gleichzeitig wurde die Bildung einer nanographitischen Kohlenstoffphase beobachtet, die sich als feindisperse, leitfähige Matrix zwischen bzw. auf den oxidischen Nanostrukturen verteilt.

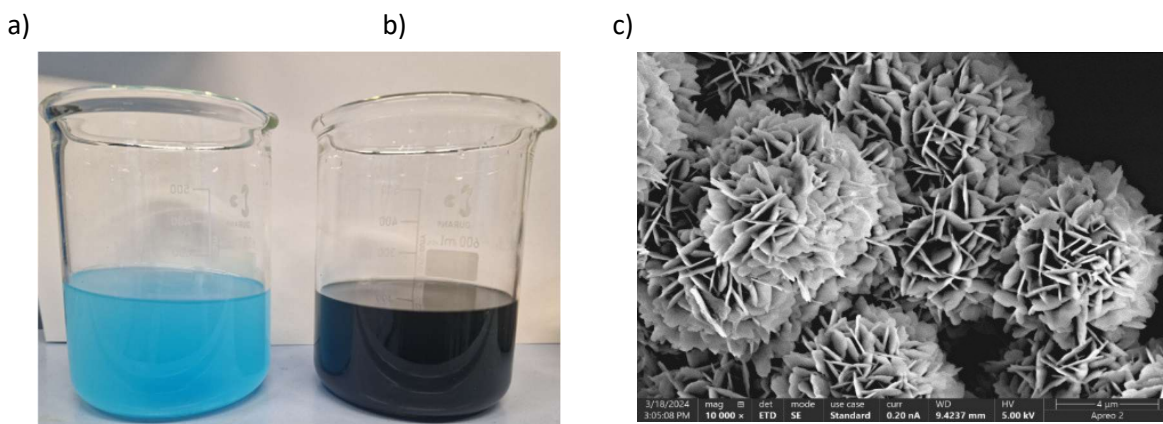


Abbildung 15:  $VOSO_4$  in ethanolischem Präkursor vor (a) und nach (b) dem PiL-Prozess, sowie eine SEM-Aufnahme der 2-D-Nanomaterialien als Endprodukt (c).

Das Raman-Spektrum (Abbildung 16) zeigt im Vergleich zum unbehandelten  $VOSO_4$  („raw“) für die plasmabehandelte Probe („PiL“) schwach ausgeprägte D- ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) und G-Banden ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ). Diese Signale

deuten auf die Bildung geringer Mengen einer nanographitischen Kohlenstoffphase hin. Im Bereich unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  sind weiterhin charakteristische V–O- und V=O-Schwingungen zu erkennen, insbesondere eine Bande bei etwa  $990\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$  (terminale V=O-Streckschwingung) sowie Signale zwischen  $400$  und  $700\text{ cm}^{-1}$ , die V–O–V- und Gittermoden zuzuordnen sind. Veränderungen in Intensität und Bandbreite im Vergleich zum Rohmaterial weisen auf eine strukturelle Umorganisation der Vanadium-Sauerstoff-Gerüst und die Ausbildung nanoskaliger  $\text{VO}_x$ -Phasen hin. Modifizierte  $\text{SO}_4^{2-}$ -Banden im Bereich von ca.  $980\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  sowie im tieffrequenten Bereich deuten zudem darauf hin, dass das ursprüngliche Sulfat-Umfeld durch die Plasmaeinwirkung zumindest teilweise umgewandelt wurde. Eine Phasenanalyse von  $\text{VOSO}_4$  erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Nach einer Trocknung bei  $280\text{ °C}$  über 2 Stunden konnte wasserfreies (VO)( $\text{SO}_4$ ) (86:85) eindeutig nachgewiesen werden. Die Diffraktogramme zeigen, dass das Material in der tetragonalen  $\alpha$ -Form vorliegt.

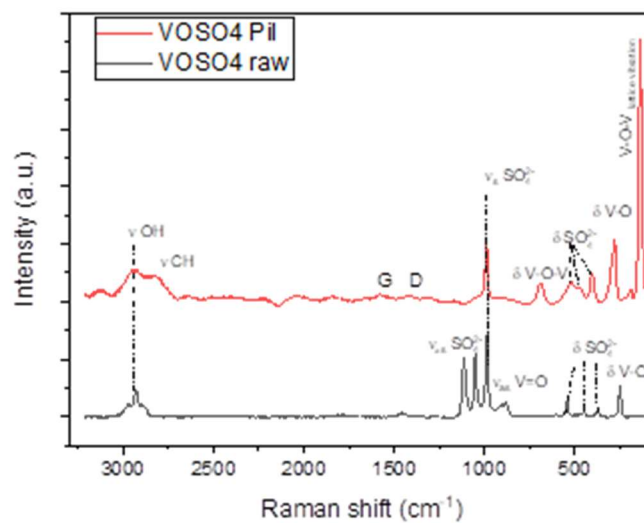


Abbildung 16: Ramanspektrum von unbehandeltem  $\text{VOSO}_4$  (schwarzes Spektrum) und plasmabehandeltem  $\text{VOSO}_4$  (rotes Spektrum).

Weiterhin wurde in diesem Arbeitspaket mittels BET-Messung gezeigt, dass die PiL-Behandlung von Vanadylsulfat ( $\text{VOSO}_4$ ) eine signifikante Steigerung der spezifischen Oberfläche erreicht werden kann (Abbildung 17). Das unbehandelte Ausgangsmaterial wies eine spezifische Oberfläche von  $18,9\text{ m}^2/\text{g}$  auf. Durch die plasmagestützte Prozessführung wurde diese auf  $53\text{ m}^2/\text{g}$  erhöht, was einer nahezu dreifachen Oberflächenvergrößerung entspricht. Im Hinblick auf den Einsatz als Aktivmaterial in Natriumionenbatterien ist die vergrößerte spezifische Oberfläche, in Form nanoskaliger Blüten und Blätter, von zentraler Bedeutung. Eine erhöhte elektrochemisch aktive Grenzfläche begünstigt die Interkalation von Natriumionen, da mehr aktive Zentren für Redoxreaktionen zur Verfügung stehen. Gleichzeitig unterstützt die nanostrukturierte Morphologie eine verbesserte Kinetik des Ionen- und Elektronentransports. Die verkürzten Diffusionspfade innerhalb der Nanoflower-Struktur reduzieren polarisationsbedingte Verluste und können zu einer effizienteren Ladungsübertragung beitragen.

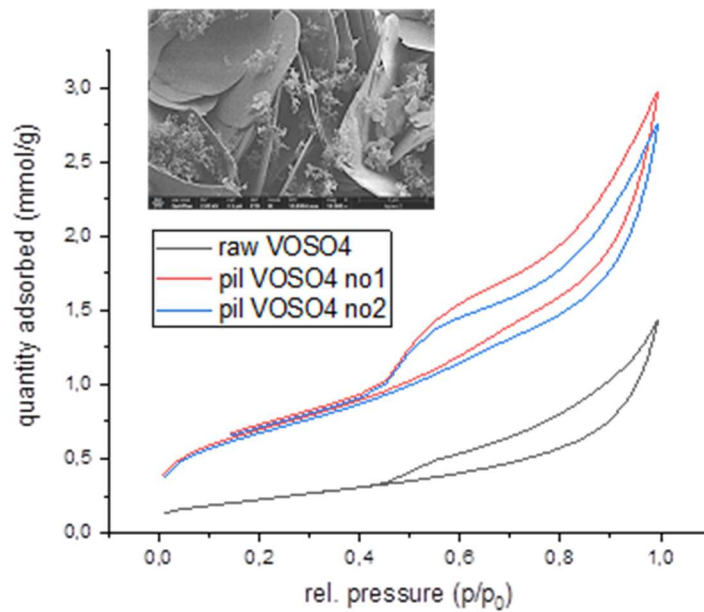


Abbildung 17: Adsorptionsisotherme zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche vom Ausgangsmaterial  $VOSO_4$  (schwarze Linie) und den PiL-Produkten (rote und blaue Linien).

Nach Zumischung von C65 zum plasmabehandelten  $VOSO_4$  zeigte die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, dass diese weiterhin in der gleichen Größenordnung lag wie beim reinen Aktivmaterial aus Abbildung 17. Eine signifikante Veränderung der BET-Oberfläche durch die Zugabe des leitfähigen Kohlenstoffadditivs war somit nicht zu beobachten, sodass die zuvor erzielte Oberflächenvergrößerung grundsätzlich erhalten blieb. Allerdings erwies sich der Prozessschritt der manuellen Zuführung von C65 als prozesstechnisch ungünstig (wie in Arbeitspaket 1.2.2 erwähnt).

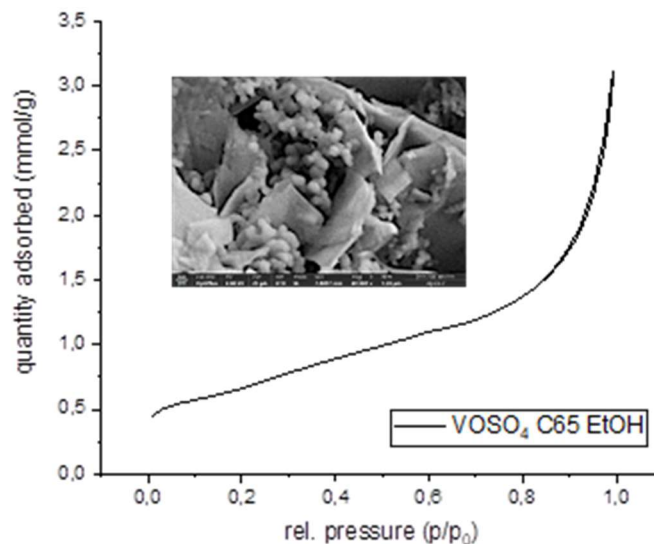


Abbildung 18: Adsorptionsisotherme zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und Porenanalyse des PiL -Produkts  $VOSO_4$  in ethanolischem Präkursor mit manueller zumischung von C65.

Im Rahmen des Projekts zeigte sich, dass  $\text{VOSO}_4$  im Vergleich zu  $\text{V}_2\text{O}_5$  aufgrund der höheren erzielten Ausbeute prozesstechnisch besonders vorteilhaft ist. Die verbesserte Materialausbeute trägt zu einer effizienteren Ressourcennutzung sowie zu einer wirtschaftlicheren Herstellung bei und stellt damit einen wesentlichen Aspekt im Hinblick auf eine potenzielle Skalierung dar.

### 2.3 Arbeitspaket 2: Entwicklung der Elektrodensuspension (SKZ)

Die innerhalb des Projektes hergestellten Ausgangsmaterialien mittels PiL-Verfahren seitens des Partners INP wurden im weiteren Verlauf zu Kathodenslurries am SKZ verarbeitet und an den Partner INM zur weiteren Bewertung gesendet. Hierfür waren folgende Bearbeitungsschritte notwendig:

1. Identifizierung und Erprobung geeigneter Methoden und Verfahren zur Slurry-Herstellung
2. Evaluierung von Prozessadditiven
3. Charakterisierung der hergestellten Slurries

Kathodenslurries für Batterien bestehen in der Regel aus einem aktiven Kathodenmaterial, leitfähigen Additiven, einem polymeren Binder sowie einem geeigneten Lösungsmittel. Aktivmaterialien wie Nickel-Mangan-Kobalt (NMC) oder Lithium-Eisenphosphat (LFP) dominieren klassische Kathodenformulierungen. Leitfähige Additive wie Carbon Black sorgen für ausreichende elektronische Leitfähigkeit im Elektrodenfilm. In diesem Projekt wurde durchgehend Super C65 der Fa. Imerys Graphite & Carbon (bereitgestellt durch INM), eines der am weitesten verbreiteten leitfähigen Ruße im Batterie-Sektor, als leitfähiges Material eingesetzt. Der Binder – meist Polyvinylidenfluorid (PVDF) – gewährleistet die mechanische Stabilität und Haftung am Stromableiter. In diesem Projekt wurden zwei Typen PVDF als Binder eingesetzt: eine PVDF-Type von Kuraha (bereitgestellt durch INM) und eine PVDF-Type von Solvay. Als Lösungsmittel wird üblicherweise N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) verwendet. Für Vanadiumoxid-Elektroden werden ähnliche Binder- und Additivsysteme eingesetzt.

Für die Untersuchungen wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse sowie Feststoffkonzentrationen eingesetzt. Die Zusammensetzung der Slurries orientierte sich dabei an in der Literatur beschriebenen, etablierten Gewichtsanteilen von Aktivmaterial / Leitruß / Binder. Konkret wurden die Mischungsverhältnisse 90/5/5 sowie 80/10/10 untersucht.

Der Gesamtfeststoffanteil der Slurry variierte zwischen 30 % und 40 %. Dabei wurde darauf geachtet, dass die hergestellten Formulierungen vergleichbare viskose Eigenschaften wie industriell gefertigte Kathodenslurries aufweisen und mit Hilfe eines Rakels beim Partner INM auf Aluminiumfolie aufgetragen werden können. Die Viskosität hängt stark von Feststoffgehalt, Binderanteil, Carbon-Black-Struktur und dem verwendeten Lösungsmittel (z. B. NMP) ab. Die Literatur<sup>19</sup> und eigene Untersuchungen zeigen für Batterie-Slurries vor allem scherverdünnendes Verhalten, d. h. die Viskosität sinkt mit steigender Scherrate. Typische scherratenabhängige Viskositäten sind:

- niedriger Scherrate ( $< 10 \text{ s}^{-1}$ ):  $10 \text{ Pa}\cdot\text{s} - 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- Prozessscherraten ( $100 \text{ s}^{-1} - 1.000 \text{ s}^{-1}$ ):  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s} - 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

#### Arbeitspaket 2.1 Methodenentwicklung zur Herstellung von Kathodenslurries im Labormaßstab (SKZ)

Die Herstellung von Vanadiumoxid-Kathodenslurries kann sich von der klassischen Prozessrouten für NMC- oder LFP-Systeme unterscheiden. Besonders charakteristisch für Vanadiumoxid – insbesondere  $\text{V}_2\text{O}_5$

– ist seine ausgeprägte Neigung zur Gelbildung und schnellen Viskositätszunahme beim Kontakt mit Lösungsmitteln. Um diesen Effekt zu kontrollieren und gleichzeitig eine optimale elektrische Leitstruktur zu erreichen, wird die Feindispargierung des Leitrußes vor der Einbringung des aktiven Materials durchgeführt. In der folgenden Abbildung 19 ist der typische Prozessverlauf dargestellt.



Abbildung 19: Prozessschema der Slurryherstellung für Vanadiumoxid-Kathoden: Leitruß-Dispergierung vor schrittweiser V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einarbeitung.

Zunächst wird der Binder (meist PVDF) in Lösungsmittel (z.B. NMP) gelöst. Da PVDF in NMP nur langsam und unter moderater Energiezufuhr homogen löslich ist, erfolgt dieser Schritt mit geringer Scherwirkung, um Schaumbildung und thermische Belastungen zu vermeiden. Die resultierende Binderlösung dient als Matrix für die nachfolgende Ruß-Dispergierung.

Im zweiten Prozessschritt wird der Leitruß – typischerweise feiner Carbon Black oder ein leitfähiges Hybridmaterial – in die Binderlösung gegeben und intensiv feindispargiert. Dies geschieht mithilfe von Rotor-Stator-Dispergierern oder Perlmühlen, die hohe Scherkräfte erzeugen und Rußagglomerate zuverlässig zerteilen. Die vorgelagerte Rußdispargierung bietet zwei Vorteile: Zum einen wird der Ruß optimal homogenisiert, bevor die Slurry durch V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stark an Viskosität gewinnt, zum anderen bildet sich frühzeitig ein stabiles leitfähiges Netzwerk aus, welches die elektrochemische Performance der späteren Elektrode positiv beeinflusst.

Im Anschluss wird das Vanadiumoxidpulver schrittweise in die bereits gut dispergierte Leitruß-Binder-Suspension eingearbeitet. Dieser Prozess erfolgt bewusst mit geringerer Scherintensität, da V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine mechanisch empfindlichere Partikelstruktur aufweist und zudem durch Überdispargierung stark in der Viskosität ansteigen kann. Durch die langsamere Einbringung wird eine gleichmäßige Benetzung und Verteilung des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erreicht, ohne die Slurry unnötig zu verdicken.

Nach vollständiger Zugabe des aktiven Materials folgt die Homogenisierung in einem Planetenmischer. Dieser Schritt sorgt für eine gleichmäßige Verteilung aller Komponenten und für die Einstellung der gewünschten rheologischen Eigenschaften, die für eine stabile und prozesssichere Elektrodenbeschichtung essenziell

sind. Im Gegensatz zu Hochscheraggregaten arbeitet der Planetenmischer schonender, sodass die sensible  $V_2O_5$ -Struktur nicht überbeansprucht wird.

Abschließend wird die Slurry unter Vakuum entgast, um eingeschlossene Luft oder Gasblasen zu entfernen, die sonst zu Beschichtungsdefekten oder unerwünschten Porenstrukturen in der späteren Elektrode führen könnten. Aufgrund der tendenziell gelartigen Struktur von Vanadiumoxidslurries ist eine kontrollierte Entgasung besonders wichtig, um eine homogene Partikelverteilung sicherzustellen.

Insgesamt kombiniert diese Prozessroute eine effiziente Feindispersierung des Leitrußes mit einer schonenden Einbringung des Vanadiumoxidpulvers. Dadurch lassen sich sowohl die rheologischen Eigenschaften als auch die elektrische Leitfähigkeit der resultierenden Slurries optimieren, was zu verbesserten Beschichtungsergebnissen und einer höheren elektrochemischen Performance der hergestellten Elektroden führt.

Generell kommen für die beschriebenen Prozesse in der industriellen Praxis Mischer und Dispergiermaschinen wie Dissolver, Planetenmischer sowie Knetter oder Extruder mit Prozessvolumina von mehreren hundert Litern zum Einsatz. Im Rahmen dieses Projekts musste die etablierte Prozessroute jedoch auf vergleichbare Verfahren im Millilitermaßstab übertragen werden. Dies war einerseits durch die aufgrund des aufwendigen PiL-Prozesses nur begrenzt verfügbaren Mengen an VOx-Material bedingt, andererseits durch den geringen Materialbedarf für die systematische Erprobung unterschiedlicher Formulierungen.

Um dennoch kleinste Materialmengen im Bereich von 1 g – 10 g effizient, reproduzierbar und mit minimalen Materialverlusten verarbeiten zu können, war die Kombination mehrerer geeigneter Laborprozesse erforderlich. Hierzu wurden unterschiedliche Dispergier- und Mischverfahren hinsichtlich ihrer Dispergierwirkung untersucht und vergleichend bewertet. Auf dieser Basis konnte innerhalb des Projekts eine standardisierte Verfahrensweisung (Standard Operating Procedure, SOP) zur Herstellung der Proben entwickelt werden. Die im Projekt etablierte Herstellungsrouten ist im Folgenden dargestellt:

#### 1. **Herstellung der Binderlösung**

Die Binderlösung wurde 24 h vor der Herstellung der Kathodenslurry mit einem Rührer angesetzt. Es wurden Ansatzgrößen von 0,5 L bis 1 L hergestellt. Hierfür wurde das PVDF schrittweise in das gerührte Lösungsmittel zugegeben und abschließend unter moderater Geschwindigkeit für 1 h gerührt. Nach 24 h war das PVDF gelöst, die Binderlösung wurde erneut moderat aufgerührt und homogenisiert.

#### 2. **Dispergierung des Leitrußes**

Häufig werden hochscherende Rotor-Stator-Systeme (z.B. Inline-Mischer) oder Rührwerkskugelmöhlen (in Kombination mit einem Rührer/Dissolver zur Einarbeitung des Rußes in das PVDF-Lösungsmittelsystem) in diesem Verfahrensschritt eingesetzt. Für die Einarbeitung des Rußes in die Binderlösung wurde eine dualsymmetrische Zentrifuge (SpeedMixer DAC150, Fa. Hausschild) eingesetzt. Dabei wird der Feststoff vollständig vom Binder benetzt und lockere Agglomerate aufgebrochen.

Anschließend wurde die Ruß-Dispersion mit einer zweiten, erweiterten dualsymmetrischen Zentrifuge (DeltaVita® 1, Fa. NETZSCH-Feinmahltechnik) unter Beteiligung von Mahlkörpern (0,4 – 0,6 mm) bei hoher Drehzahl (~1.250 rpm) dispergiert. Dadurch war es möglich, die Ruß-Agglomerate und -Aggregate effektiv aufzubrechen und Partikelfractionen im submikronen Bereich definiert und reproduzierbar herzustellen. Die Dispergierung mit Hilfe einer DeltaVita® 1 ist prozesstechnisch vergleichbar mit der Vermahlung in einer Rührwerkskugelmühle.

### 3. Aufbereitung des VOx-Materials

Eine weitere Herausforderung für den Herstellungsprozess bildete das hergestellte VOx- Material aufgrund seiner starken Neigung zur Aufnahme von Wasser aus der Umgebung. Durch die zeitliche Verzögerung zwischen der Herstellung und der Verarbeitung des Pulvers zu einer Kathodenslurry kommt es zu Anlagerungen von Wasser – insbesondere durch van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen – an der VOx-Oberfläche. In feinteiligen Pulvern spielt dieses adsorbierte Wasser eine zentrale Rolle für die Agglomerationsneigung. Sobald sich an den Partikeloberflächen durch Adsorption ein zusammenhängender Flüssigkeitsfilm bildet, können zwischen benachbarten Partikeln kapillare Flüssigkeitsbrücken entstehen. Solche Brücken erzeugen signifikante Kapillarkräfte, die die Partikel mechanisch zusammenziehen und stabile Agglomerate bilden lassen.

Das VOx-Material hat, wie in Abbildung 20 zu sehen, feste Agglomerate im Millimeter- bis Zentimeterbereich aber auch Bestandteile im Mikrometer- und Millimeterbereich. Diese sehr breite und inhomogene Struktur wurde in einem ersten Schritt händisch durch Mörsern aufgebrochen und in wenige Millimeter und Mikrometer-Partikel zerkleinert. Anschließend wurde das über die Luft aufgenommene Wasser durch einen Temperprozess entfernt. Hierfür wurde das vorzerkleinerte Material für 2 h bei 280 °C in einer Stickstoffatmosphäre getrocknet. Je nach Ausgangsmaterial und Lagerungsbedingungen waren so Massenverlusten von 15 % bis 25 % möglich (siehe Abschnitt: Arbeitspaket 2.3 Charakterisierung). Wie in Abbildung 20 zu sehen, führt der Verlust des gebundenen Wassers auch zu einer farblichen Veränderung des Pulvers (von grün zu grau).



Abbildung 20: Verarbeitung des sulfidierten VOx-Materialien, welches mittels PiL-Verfahren hergestellt wird; links) Ausgangsmaterial nach dem PiL-Verfahren am INP; mitte) mittels Mörser zerkleinerte VOx-Materialien; rechts) getempertes VOx-Material nach 2 .

### 4. Einarbeitung und Homogenisierung des VOx-Materials

Nach dem Tempersschritt wurde das VOx-Material direkt in die Pre-Slurries (Binderlösung und Ruß) eingearbeitet und so vor einer erneuten Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft gehindert. Die Benetzung erfolgt händisch mit einem Rührspatel. Anschließend wurde die hochgefüllte Dispersion mit Hilfe unterschiedlicher Dispergiervverfahren und Intensität: Rührer, Dreiwalzwerk, Zentrifuge DeltaVita® 1 dispergiert. Für die DeltaVita® 1 wurden große Mahlkörper (1mm) und geringe Drehzahlen (~ 800 rpm) verwendet. Ziel war der Aufschluss der lockeren Agglomerate, keine Zerkleinerung der VOx-Partikel.

### 5. Entlüftung des Materials

Abschließend wurde die Slurry von den Mahlkörpern getrennt und für 1 min und 1.000 rpm mit der DAC150 verarbeitet, um Luft einschüsse zu entfernen.

Die so gewonnenen Proben wurden im SpeedMixer-Becher, welcher mit Parafilm verschlossen wurde, im Anschluss an die Projektpartner INM gesendet.

### **Weitere Arbeiten innerhalb dieses Arbeitspaketes**

Neben der Etablierung einer SOP zur Herstellung der Kathodenslurries wurden anfänglich wässrige VOx-Proben vom SKZ verarbeitet. Hierfür wurde mittels Rotationsverdampfer die Proben getrocknet und zu Slurries weiterverarbeitet. Da hierbei große Materialverluste aufgetreten sind, wurden diese Arbeiten beim Partner INP im weiteren Verlauf des Projektes durchgeführt und das getrocknete Pulver dem SKZ zur Verfügung gestellt.

Zu Projektbeginn wurden in Abstimmung mit den Projektpartnern mögliche Alternativen zum konventionell eingesetzten Lösungsmittel NMP geprüft. In diesem Zusammenhang wurde Dimethylsulfoxid (DMSO) als potenzielle, weniger toxische Alternative identifiziert. NMP wird in der etablierten Batterieproduktion üblicherweise zur Lösung des PVDF-Bindemittels eingesetzt, ist jedoch als giftig und reproduktionstoxisch eingestuft.

Auf Basis von Literaturangaben<sup>20</sup> wurden für DMSO folgende Eigenschaften erwartet:

- **Lösevermögen:** DMSO weist ein ausreichendes Lösevermögen für PVDF-Bindemittel auf.
- **Verarbeitbarkeit:** Slurries auf DMSO-Basis zeigen eine mit NMP-basierten Systemen vergleichbare Viskosität und ein ähnliches rheologisches Fließverhalten, sodass eine prinzipielle Eignung für die Beschichtung von Stromabnehmerfolien angenommen wurde.
- **Haftung:** Zudem liegen Hinweise vor, dass DMSO die Haftfestigkeit getrockneter Elektrodenschichten auf Metallfolien verbessern kann.

Im Verlauf der experimentellen Arbeiten im Projekt zeigte sich jedoch, dass die mit DMSO als Lösungsmittel hergestellten Slurries zur Ausbildung von Filmrisen neigten und keine ausreichende Haftung auf dem Aluminium-Foliensubstrat aufwiesen.

### **Arbeitspaket 2.1 Evaluierung von Prozessadditiven (SKZ)**

Neben der Herstellung der Slurries wurde der Einsatz von Additiven für Kathodenformulierungen systematisch untersucht. Ziel war es, die sulfidierten VOx-Materialien des Projektpartners INP gemeinsam mit dem leitfähigen Ruß homogen in geeigneten Lösungsmitteln zu dispergieren. Die Untersuchungen zu potenziellen Netz- und Dispergieradditiven wurden sowohl für NMP als auch für DMSO als Lösungsmittel durchgeführt.

Hierzu wurden bei vier Additivherstellern (Fa. BYK, Fa. Münzing Chemie, Fa. Tego und Fa. Arkema) geeignete Additive für kohlenstoffbasierte Systeme in NMP angefragt. Auf Basis der Herstellerempfehlungen wurden insgesamt zwölf Additive ausgewählt und einer vergleichenden Bewertung unterzogen.

Die ausgewählten Additive wurden zunächst in NMP vorgelegt. Anschließend wurde leitfähiger Ruß (C65) eingearbeitet. Auf den Einsatz des behandelten VOx-Materials wurde in diesem Untersuchungsschritt bewusst verzichtet, um den Einfluss der Additive auf die Rußbenetzung isoliert bewerten zu können. Die Einarbeitung des Rußes erfolgte unter identischen Bedingungen mithilfe einer dualsymmetrischen Zentrifuge (DAC150).

Die so hergestellten Dispersionen wurden anschließend mit dem NMR-Relaxometer MagnoMeter XRS (Fa. ORONTEC) hinsichtlich ihrer Relaxationszeiten untersucht und bewertet (siehe Abbildung 21). Das Messprinzip des MagnoMeter XRS beruht auf der kernmagnetischen Resonanz, insbesondere auf der Bestimmung der longitudinalen (T1) und transversalen (T2) Relaxationszeiten von Protonen in flüssigen Systemen. Diese Relaxationsprozesse beschreiben, wie ein angeregtes Spinsystem nach einer Störung wieder in seinen thermischen Gleichgewichtszustand zurückkehrt und werden in der NMR-Methodik als fundamentale material- und strukturabhängige Eigenschaften genutzt.

Da Protonen in Dispersionen sowohl mit der Flüssigkeitsphase als auch mit Partikeloberflächen wechselwirken, spiegeln die gemessenen Relaxationszeiten die lokale Mikrostruktur und Dynamik der Probe wider. Unterschiede in der Spin-Gitter-Relaxation (T1) und der Spin-Spin-Relaxation (T2) entstehen durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie durch Oberflächeninteraktionen, die durch die spezifische chemisch-physikalische Beschaffenheit der Partikel beeinflusst werden.

Im Gegensatz zu klassischen Dispersionscharakterisierungsmethoden, die Partikel in vereinfachten geometrischen Modellen (z. B. als glatte sphärische Objekte) beschreiben, ermöglicht die NMR-Relaxometrie eine realitätsnahe Analyse der effektiven benetzten Oberfläche und der Dispersionsqualität. Da Relaxationszeiten empfindlich auf Grenzflächen, Partikelaggregation und Bewegungseinschränkungen reagieren, lassen sich Aussagen über Dispersionszustand, Stabilität und Homogenität ableiten.

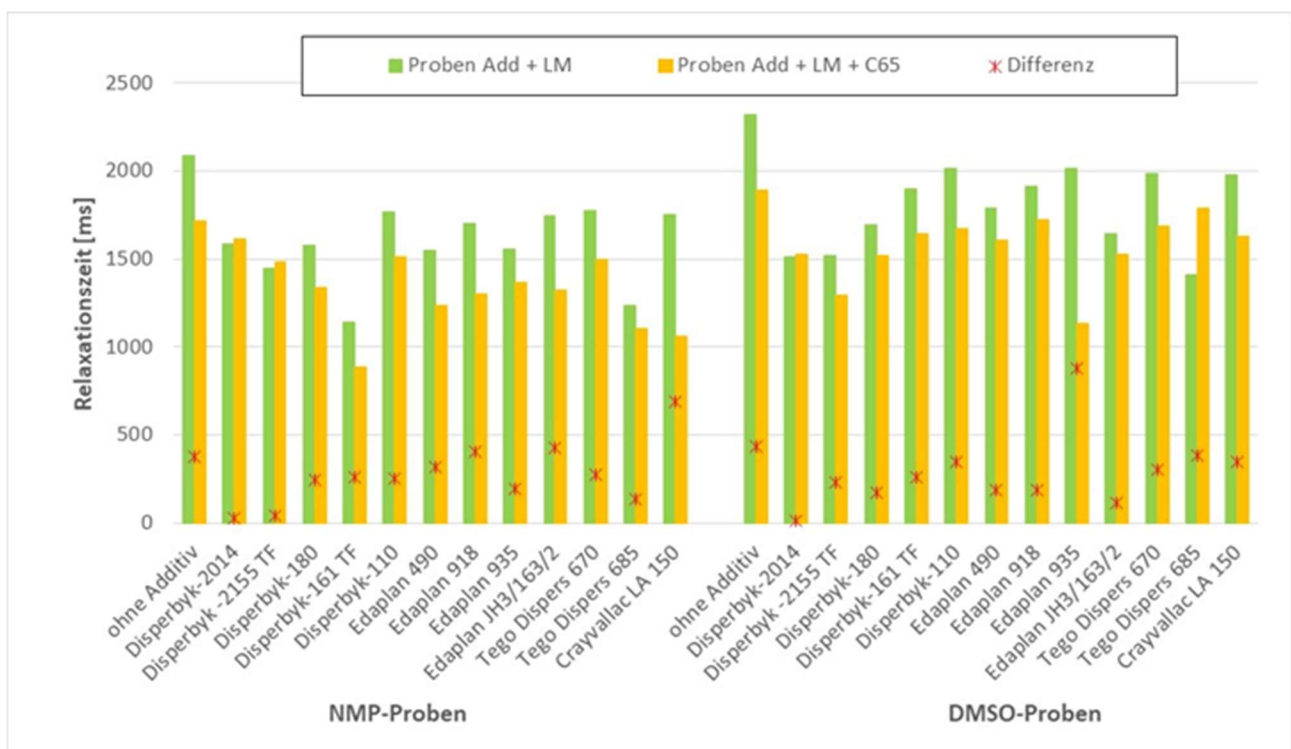


Abbildung 21: Bewertung der Relaxationszeit für unterschiedliche Additiv-Rußgemische, je kürzer die Relaxationszeit und je größer die Differenz zwischen Lösungsmittel/Additiv (Proben LM+Add) und Dispersion (Proben LM+Add+C65), desto besser ist der Ruß (C65) in dem Lösungsmittelgemisch benetzt; (links) NMP als Lösungsmittel; (rechts) DMSO als Lösungsmittel.

Mithilfe der NMR-Relaxometrie wurden die Relaxationszeiten der Protonen in den untersuchten Dispersionen bestimmt. Die Relaxationszeiten sind sensitiv gegenüber Wechselwirkungen zwischen der Flüssigkeitsphase und den Partikeloberflächen. Längere Relaxationszeiten weisen auf eine geringere Wechselwirkung

der Protonen mit Feststoffoberflächen hin, während verkürzte Relaxationszeiten auf eine erhöhte Grenzflächeninteraktion und damit auf eine verbesserte Benetzung der Partikel schließen lassen.

Zur Bewertung der Additivwirkung wurde die Differenz der Relaxationszeiten zwischen dem reinen Lösungsmittel-/Additiv-System (Proben LM + Add) und der entsprechenden Rußdispersion (Proben LM + Add + C65) herangezogen. Je kürzer die Relaxationszeit und je größer diese Differenz ausfiel, desto besser war der leitfähige Ruß im jeweiligen Lösungsmittel-Additiv-System benetzt.

Die Untersuchungen zeigten deutliche Unterschiede zwischen den eingesetzten Additiven. Im NMP-basierten System führte das Additiv Crayvallac LA-150 (Fa. Arkema) zu der stärksten Absenkung der Relaxationszeit im Vergleich zur Probe ohne Ruß. Auch Disperbyk-161 TF (Fa. BYK) erwies sich als geeignetes Additiv, da hier die niedrigsten Relaxationszeiten innerhalb der untersuchten Varianten gemessen wurden. Für das DMSO-basierte System zeigte Edaplan 935 (Fa. Münzing Chemie) eine vergleichsweise gute Benetzungswirkung und wurde daher als potenziell geeignetes Additiv identifiziert.

Die evaluierten Additive sollten nach einer erfolgreichen Herstellung und Erprobung der Kathoden verifiziert werden.

#### Weitere Arbeiten innerhalb dieses Arbeitspaketes

Neben der Evaluierung von geeigneten zusätzlichen Additiven wurde die Dispergierbarkeit am Beispiel des Rußes mit Hilfe des Hansen Dispersibility Parameter (HDP) untersucht. Hierfür wurde an die Fa. Dr. Lerche KG ein Unterauftrag zur Bestimmung dessen in Auftrag gegeben. Die von Hansen et al.<sup>21</sup> entwickelte Theorie besagt, dass je näher zwei Substanzen im Hansen-Raum zusammenliegen, desto energetisch vorteilhafter ist ihre Wechselwirkung (bessere Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit). Die Untersuchungen und der Bericht sind im Anhang zu diesem Schlussbericht aufgeführt.

Abbildung 22 zeigt die bestimmten HDP-Werte und deren Visualisierung als HDP-Sphäre. Im Zentrum der Sphäre als grüner Punkt ist die berechnete Lage des untersuchten Rußes. Die blauen und roten Punkte sind die Lösungsmittel, wobei die Roten die als „schlecht“ eingestuftem Lösungsmittel (wie z. B. Isopropanol (IPA) und Triethylamin (TEA)) symbolisieren. Das NMP (Nr. 2) ist als zweitbestes Lösungsmittel sehr nahe am Ruß. DMSO (Nr. 7) ist ebenfalls als „gutes“ Lösungsmittel identifiziert, jedoch am Rand der Sphäre verortet.

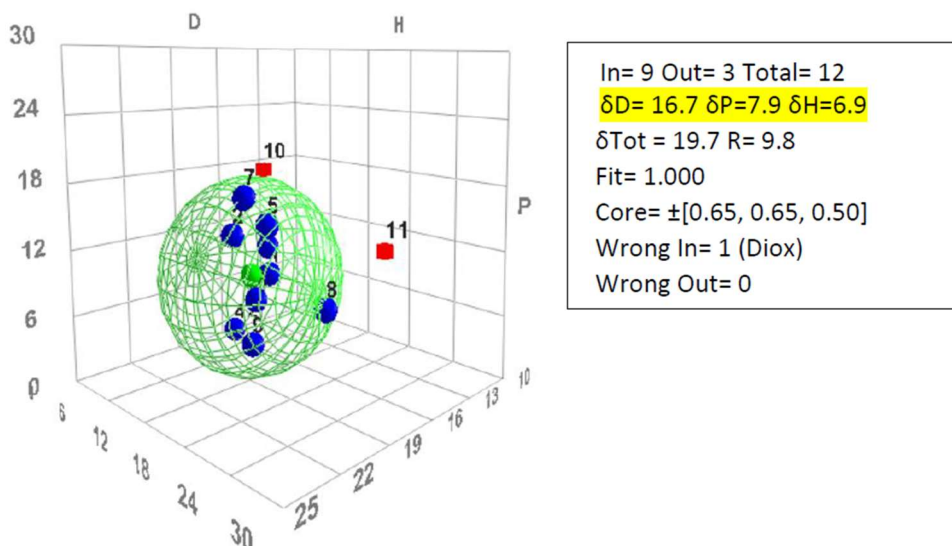


Abbildung 22: Darstellung der berechneten HDP-Sphäre für Carbon Black C65 basierend auf den als „gut“ eingestuften kontinuierlichen Phasen: 2-ButyAc, NMP, Ace, TEA, DMF, THF, DMSO, IPA. ( $R$  = Radius der Sphäre. Dispersionsmittel mit  $R < 9,8$  = gute Dispersionsmittel; Core = Unsicherheiten für  $\delta D$ ,  $\delta P$ ,  $\delta H$ ) – Erläuterungen zu den Abkürzungen und der Interpretation siehe Anhang.

Anhand dieser Ergebnisse und den eigenen Untersuchungen mittels NMR kann gezeigt werden, dass das Ruß sowohl in NMP als auch in DMSO gut dispergierbar ist, wobei NMP tendenziell bessere Ergebnisse erzielen sollte. Diese Schlussfolgerung lässt auch der direkte Vergleich der Relaxationszeiten von NMP und DMSO jeweils ohne Additive in Abbildung 21 zu: die Relaxation ist bei NMP schneller als bei DMSO.

### Arbeitspaket 2.3 Charakterisierung der Kathodenslurries (SKZ)

Innerhalb des Projektes wurden sowohl die Ausgangsmaterialien als auch die hergestellten Kathodenslurries analytisch bewertet. Im Folgenden sind die über die gesamte Projektlaufzeit gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst.

#### Bestimmung des absorbierten Wassers am VOx-Material

Wie bereits oben beschrieben, neigte das VOx-Material zur Aufnahme von Wasser aus der Gasphase. Der größte Teil des Wassers ist oberflächlich an dem Pulver gebunden und kann durch Erwärmen unter Stickstoffatmosphäre bereits unterhalb von 100 °C entfernt werden. Mit Hilfe der Thermographischen Analyse (TGA) konnte dies nachgewiesen werden. In Abbildung 23 ist am Beispiel vom Ausgangsmaterial VOSO<sub>4</sub> die Abgabe des Wassers gezeigt. Des Weiteren ist anhand von dieser Kurve ebenfalls zu sehen, dass die Trocknung über einen Zeitraum von 2 h bei 280 °C vollkommen ausreichend ist, um auch hygroskopisch gebundenes Wasser wie im Falle von VOSO<sub>4</sub> zu lösen.

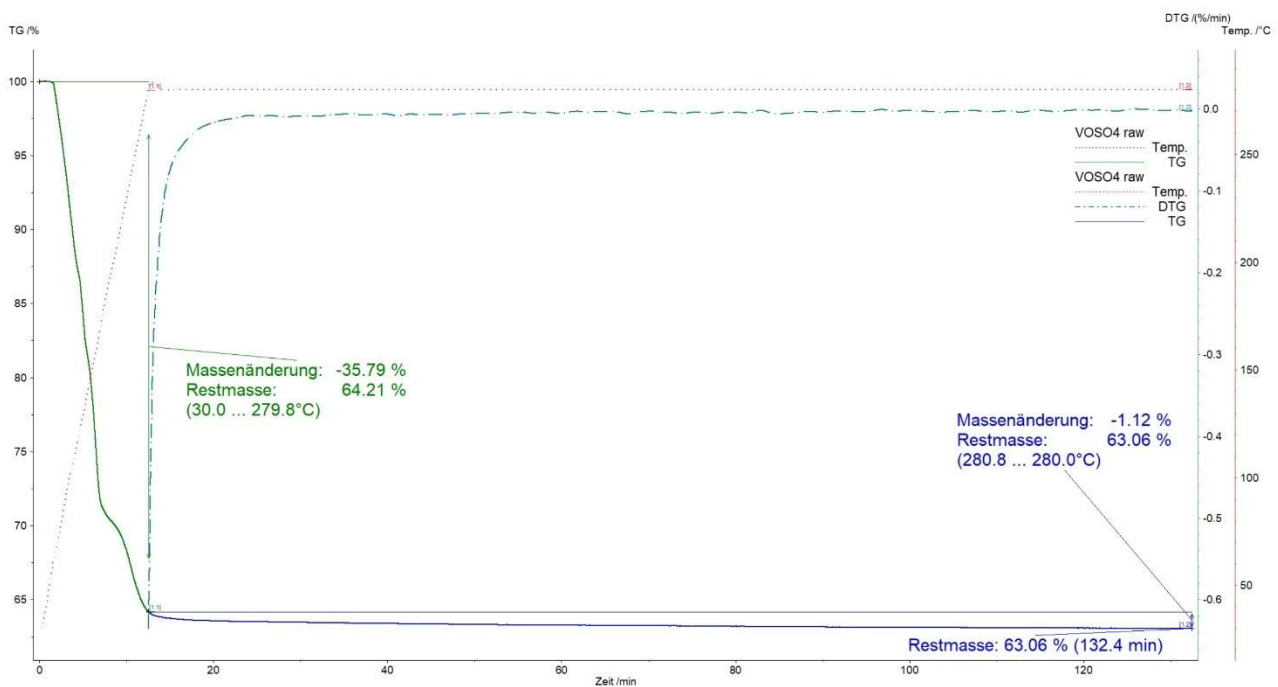


Abbildung 23: Adsorptionsisotherme zur Bestimmung des Anteils an absorbiertem Wasser, hier am Beispiel vom Ausgangsmaterial VOSO<sub>4</sub>.

#### Bestimmung der Partikelgröße

Die Partikelgröße der Slurries wurde mit Hilfe der Laserbeugung im verdünnten Zustand bestimmt. Hierfür wurden Verdünnungen mittels NMP bzw. DMSO angefertigt und anschließend die verdünnten Proben in Isopropanol im Laserbeuger (Bluewave, Fa. Microtrac) analysiert.

Die fertigen Slurries Partikelfractionen wurden im Bereich zwischen 1  $\mu\text{m}$  – 20  $\mu\text{m}$  gemessen. Dabei wird i.d.R. nur das aktive Material, welches im Mikrometerbereich liegt, interpretiert. Der leitfähige Ruß, welcher mit seiner mittleren Partikelgröße im submikronen Bereich liegt, wird von den Mikronen Partikeln des aktiven Materials in der Laserbeugung überstrahlt.

Hinweis: Die Feinheit von Batterie-Slurries wird in der Produktion häufig mit Hilfe eines Grindometers (für Partikel mit maximal 50  $\mu\text{m}$  oder 25  $\mu\text{m}$ ) geprüft. Bei der Prüfung wird die Slurry in den tiefsten Teil der Rille getropft und der Schaber mit geeigneter Geschwindigkeit über die gesamte Länge der Rille gezogen. Nach dem Abkratzen der Probe kann die gleichmäßig freigelegte Tiefe der Partikel in der Rille bewertet werden. Die ersten Kratzer entstehen bei der maximalen Partikelgröße.

Die Partikelgröße der trockenen VOx-Ausgangsmaterialien konnte nicht wie geplant mittels Laserbeugung gemessen werden, da dies pro Messung mehr als 10 g Verlust des Materials erzeugt. Aus diesem Grund wurde auf diese Messungen innerhalb des Projektes verzichtet.

### **Bestimmung des rheologischen Verhaltens**

Die rheologischen Untersuchungen wurden unter Verwendung des stationären Fließens durchgeführt. Für die Tests wurde ein Rheometer (Kinexus Pro, Fa. NETZSCH-Gerätebau) mit Platten-Platten-Geometrie (PU25, Spalt: 1 mm) bei 25 °C verwendet. Die Messungen wurden unmittelbar nach Abschluss des Mischvorgangs durchgeführt. Vor allen Messläufen wurden die eingefügten Proben einer fünfminütigen Gleichgewichtsphase ausgesetzt, um die richtige Temperatur der Proben und ein akzeptables Niveau der Restnormalkraft sicherzustellen.

Die Abbildung 24 zeigt die Scherviskosität im Verhältnis zur Schergeschwindigkeit für NMP-basierte Slurries mit unterschiedlichem Feststoffgehalt. Die Viskosität bei niedriger Schergeschwindigkeit steht für die Stabilität des Slurries, die ein Maß für das Sedimentationsverhalten der Feststoffe ist, während die Viskosität bei hoher Schergeschwindigkeit ein Maß für die Verarbeitbarkeit des Slurries ist. Es ist zu beobachten, dass die Viskositätskurven verschiedener Feststoffgehalte mit steigender Schergeschwindigkeit abnehmen, sodass ein scherverdünnendes Verhalten vorliegt, was bedeutet, dass alle Slurries nicht-newtonsche Flüssigkeiten sind und Agglomerate oder in-mobile Flüssigkeiten vorhanden sind. Die Agglomerate können durch Anlegen einer geringeren Scherspannung, die durch die Schergeschwindigkeiten einstellbar ist, aufgebrochen werden und die Flüssigkeit wird freigesetzt, was die Viskosität herabsetzt. Über den gesamten Bereich der Schergeschwindigkeiten steigt die Viskosität der Slurries bei unterschiedlichen Feststoffgehalten mit zunehmendem Feststoffgehalt an.

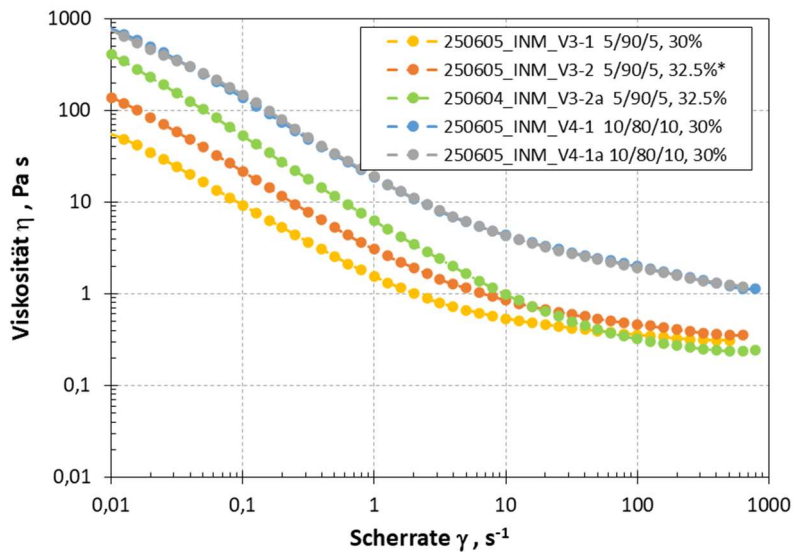


Abbildung 24: Scherviskosität in Abhängigkeit von der Scherrate für NMP-basierte Slurries bei unterschiedlichem Feststoffanteil.  
\*mit DeltaVita (mit höherer Dispergierung)

Darüber hinaus konnte anhand von systematischen Messungen festgestellt werden, dass:

- Der Typ de PVDF hat Einfluss auf die Viskosität: Formulierungen mit Solvay haben eine höher Scherviskosität der Slurries erzeugt als vergleichbare Slurries mit PVDF von Kureha.
- 80/10/10 ist bei gleicher Feststoffkonzentration viskoser als 90/5/5, der Anteil an aktiven Material nimmt mehr Einfluss auf die Viskosität als der Rußanteil

Die Viskosität hat einen starken Einfluss auf das Fließverhalten beim Beschichtungsprozess. Eine niedrige Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten ist eine vorteilhafte Eigenschaft, da Beschichtungen mit Pasten niedrigerer Viskosität gleichmäßiger sind.

Sowohl die Partikelgröße als auch das rheologische Verhalten stellen wesentliche Eigenschaften von Dispersionen dar und haben signifikanten Einfluss auf die weiteren Eigenschaften. Für die hergestellten Slurries sollten diese Eigenschaften bestimmt werden und final mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 2.4 verknüpft werden. Aufgrund von sehr geringen VOx-Mengen war es jedoch nicht immer möglich sowohl die Schichten zur Zellenpräparation zur Verfügung zu stellen als auch genügend Produkt für die Charakterisierung herzustellen. Aus diesem Grund konnte kein vollständiges Bild zur den Eigenschaftsbeziehungen erarbeitet werden.

## 2.4 Arbeitspaket 3: Sulfidisierung und Anwendung in der Batterie (INM)

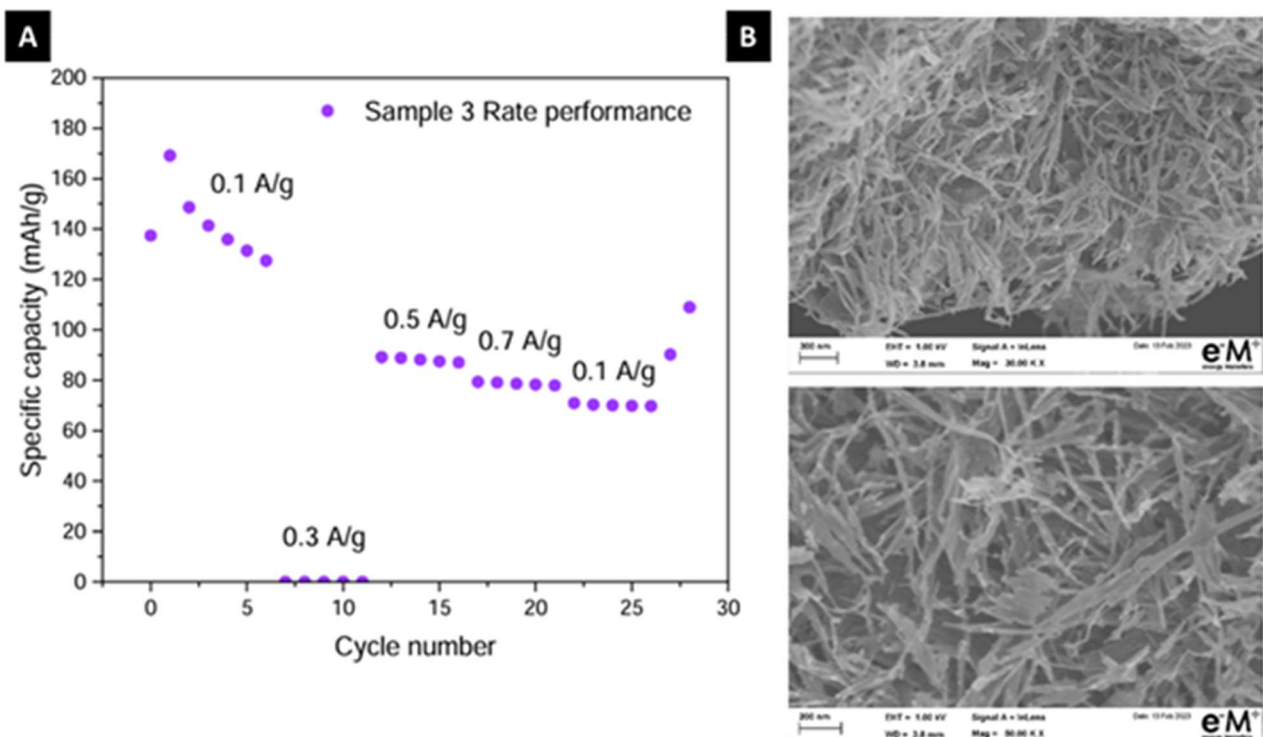
### Arbeitspaket 3.1 Herstellung von Referenzelektroden auf Basis von handelsüblichem VOX (INM)

Als erster Schritt zum Benchmarking von PiL-basierten Vanadiumoxid-Nanomaterialien wurde die elektrochemische Leistung von handelsüblichem VOx untersucht, um zuverlässige Referenzdaten zu ermitteln und das Basisverhalten herkömmlicher VOx-Elektroden unter Standardbedingungen für Lithium-Ionen-Batterien zu bewerten.

Kommerzielles VOx-Pulver wurde zu Elektrodenlurries verarbeitet, die ein Polymerbindemittel und einen leitfähigen Kohlenstoffzusatz enthielten. Die Slurry wurde mit einem Rakelverfahren auf metallische Stromkollektoren aufgetragen, anschließend getrocknet und die Elektroden vorbereitet. Mit den hergestellten Elektroden wurden Knopfzellen zusammengebaut und in einem typischen LIB-Elektrolyten bei unterschiedlichen spezifischen Strömen von 0,1, 0,3, 0,5 und 0,7 A g<sup>-1</sup> gegenüber Lithiummetall getestet.

Galvanostatische Lade-Entlade-Messungen ergaben ein vielversprechendes Potenzialfenster von 2–4 V und eine anfängliche spezifische Kapazität von etwa 140 mAh g<sup>-1</sup> bei einem niedrigen spezifischen Strom von 0,1 A g<sup>-1</sup> (Abbildung 26a). Innerhalb der ersten fünf Zyklen wurde ein allmählicher Kapazitätsverlust beobachtet, was auf eine begrenzte elektrochemische Stabilität von handelsüblichem VOx hindeutet. Bei höheren spezifischen Strömen von 0,5 und 0,7 A g<sup>-1</sup> sank die spezifische Kapazität auf etwa 75–90 mAh g<sup>-1</sup>, und die Rückkehr zu 0,1 A g<sup>-1</sup> führte zu einer unvollständigen Kapazitätswiederherstellung. Dieses Verhalten hängt wahrscheinlich mit Nebenreaktionen, struktureller Instabilität oder Volumenänderungen während wiederholter Lithium-Einlagerung und -Entnahme zusammen. Die Leistungsfähigkeit zeigt, dass kommerzielles VOx zwar eine vielversprechende Anfangskapazität bei niedrigem spezifischem Strom aufweist, jedoch unter einer schlechten Leistungsfähigkeit und begrenzter Zyklenstabilität leidet, was es zu einem geeigneten Referenzmaterial macht und gleichzeitig die Notwendigkeit einer fortschrittlichen Materialgestaltung und Strukturoptimierung in nachfolgenden Projektphasen unterstreicht.

Die SEM-Analyse des kommerziellen VOx-Materials ergab eine faserartige Nanostruktur, die aus zufällig ausgerichteten, miteinander verbundenen Fasern mit Durchmessern von etwa 20–40 nm besteht und ein dichtes und verflochtenes Netzwerk bildet, wie in Abbildung 26b dargestellt. Die starke Agglomeration und kompakte Packung dieser Nanofasern deutet auf eine begrenzte offene Porosität hin, was sich nachteilig auf den Ionen-transport auswirken und zu der beobachteten schlechten Leistungsfähigkeit und Zyklusstabilität beitragen kann.



*Abbildung 26: (A) Anfangsleistungsfähigkeit von handelsüblichem VOx-Material bei unterschiedlichen spezifischen Strömen von 0,1, 0,3, 0,5 und 0,7 A g<sup>-1</sup> in 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1 nach Gewicht) im Potentialbereich von 2,0–4,0 V gegenüber Li<sup>+</sup>/Li. (B) Hochauflösende SEM-Bilder von handelsüblichem VOx-Material*

## 2.5 Arbeitspaket 3.2 Sulfidierung und elektrochemische Untersuchungen (INM)

### Arbeitspaket 3.2.1 Elektrodenprüfung von Metalloxiden als LIB (INM)

Während des Berichtszeitraums erhielt das INM mehrere Elektrodensuspensions-Proben, die von unseren Kooperationspartnern im SKZ hergestellt worden waren. Die Aufschlämmungen bestanden aus VOx (aus VOSO<sub>4</sub> mit Nanographit, das vor der Plasmabehandlung in Ethanol dispergiert worden war und von INP-Kooperationspartnern hergestellt worden war), Ruß (CB) und PVdF-Bindemittel. Das ursprüngliche Ziel bestand darin, den Herstellungsprozess der Elektrodenaufschlämmung zu optimieren, einschließlich der Auswahl des Lösungsmittels, der Vorbehandlung von VOx, der Dispersionsbedingungen und der Verwendung von Additiven. Die Dispersionsparameter haben einen erheblichen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung und die Homogenität. Nach Erhalt der Elektrodenaufschlämmungen fuhr das INM mit der Elektrodenherstellung (Beschichtung, Trocknung, Stanzen), der Montage der Knopfzellen sowie den elektrochemischen Tests und Analysen fort.

Der erste Schritt konzentrierte sich auf die Optimierung der Elektrodenaufschlämmung, einschließlich der Untersuchung geeigneter Lösungsmittel. Die Aufschlämmungen wurden unter Verwendung eines Verhältnisses von 8:1:1 VOx:PVDF:C65 hergestellt, wobei zunächst Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet und unterschiedliche Mischgeschwindigkeiten angewendet wurden, gefolgt von einem magnetischen Rühren über Nacht. Die Elektroden wurden im Rakelverfahren mit einer Nassdicke von 150 µm hergestellt und bei 80 °C und 60 mbar vakuumgetrocknet. Einerseits zeigten DMSO-basierte Schlämme eine schlechte Haftung, Filmrisse und Partikelagglomeration sowohl auf Kupfer- als auch auf Aluminiumfolie, wobei keine Verbesserung durch den Einsatz von Magneten zu beobachten war, wie in Abbildung 27a zusammengefasst. Andererseits verbesserte der Ersatz von DMSO durch N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) die Haftung und Homogenität. Durch Optimierung des NMP-Volumens (0,25, 0,50, 0,75 und 1,50 ml) wurde 0,50 ml als geeignetes Volumen ermittelt, um die homogensten Filme zu erzielen (Abbildung 27b), obwohl immer noch eine gewisse Agglomeration des aktiven Materials und der Kohlenstoffadditive zu beobachten war. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde NMP als Lösungsmittel für nachfolgende Experimente ausgewählt.

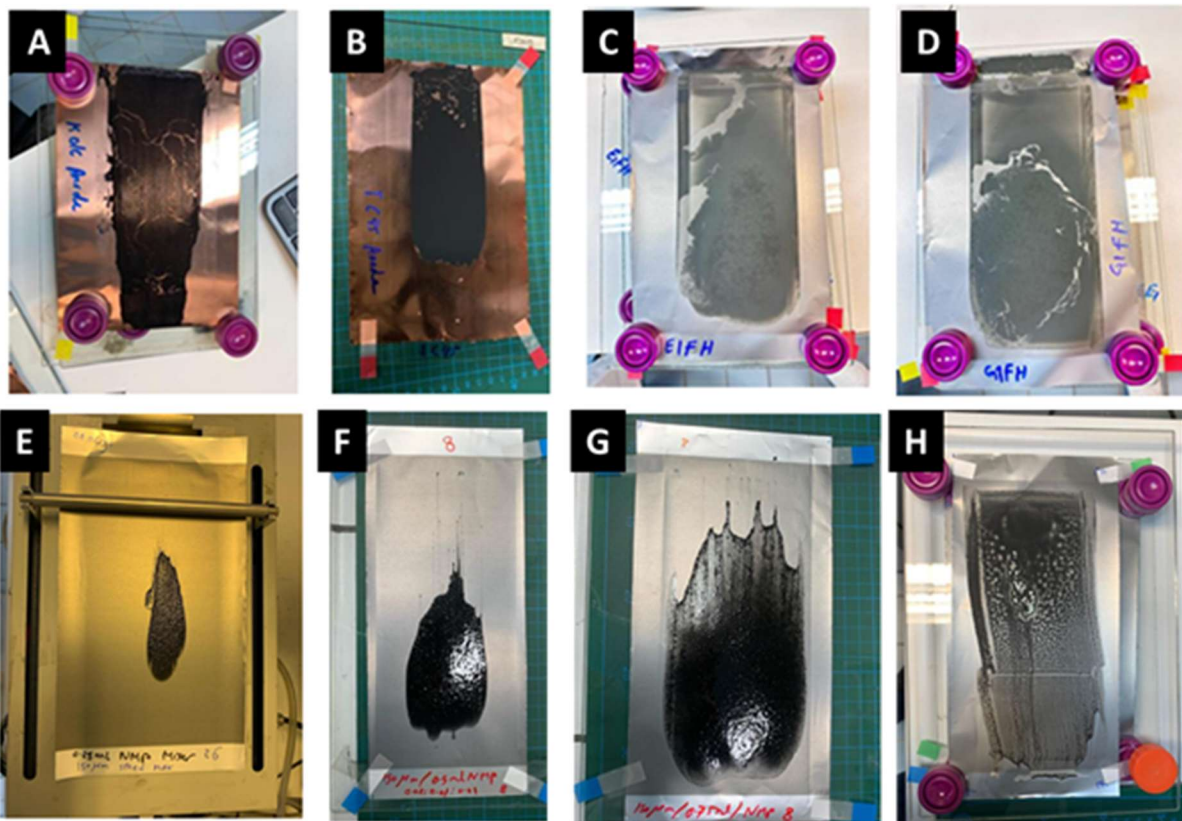


Abbildung 27: Tatsächliche Fotos von DMSO-basierten Elektroden slurries, die auf (A, B) Kupferfolie und (C, D) Aluminiumfolie aufgetragen wurden. (E-F) Elektrodenaufschlämmungen, die auf Al-Folie mit (E) 0,25 ml NMP, (F) 0,50 ml NMP, (G) 1,00 ml NMP und (G) 1,5 ml NMP aufgetragen wurden

Acht Elektrodenaufschlämmungs-VOx-Formulierungen in NMP wurden von INM erhalten; ihre Details sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Vor dem Auftragen wurden alle Aufschlämmungen 10 Minuten lang bei 500 U/min mechanisch gerührt, um ihre Homogenität sicherzustellen. Die Slurries wurden dann mit einem Rakelbeschichter (MSK-AFA-HC 100, MTI Corporation) bei einer Geschwindigkeit von  $20 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Nassschichtdicke von  $150 \mu\text{m}$  auf einen Stromkollektor aus Aluminiumfolie in Batteriequalität aufgetragen. Die beschichteten Proben wurden einem zweistufigen Trocknungsprozess unterzogen: zunächst 24 Stunden lang Lufttrocknung im Abzug, anschließend 12 Stunden lang Vakuumtrocknung bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $60 \text{ mbar}$ .

Alle Schlämme wiesen eine niedrige Viskosität auf, was zu einer schlechten Beschichtungsqualität führte, wie in Abbildung 28 dargestellt. Die Probe V6 zeigte insbesondere große Agglomerate aus aktivem Material und Ruß. Alle Proben erreichten eine durchschnittliche Trockendicke von unter  $60 \mu\text{m}$ . Aufgrund der ungleichmäßigen Elektrodenbeschichtungen, der schlechten Haftung am Stromkollektor, der Bildung von Luftblasen und der unzureichenden Filmdicke wurden die Montage der Knopfzelle und die anschließende elektrochemische Charakterisierung nicht durchgeführt.

Tabelle 2: Details zu den Elektroden-Schlämmen aus Set 1. Legende: BF = Basisformulierung (8:1:1 VOx:CB:PVdF in NMP, 16 % Feststoffgehalt); A1 = Additiv 1, A2 = Additiv 2, DAC = Dual Asymmetric Centrifuge

Probenname	Beschreibung	Dispersionsmethode
V1	BF	DAC
V2	BF	DAC & Perlmühle
V3	BF	DAC & Dreiwalzenmühle

V4	BF + A1	DAC
V5	BF + A1	DAC & Perlmühle
V6	BF + A1	DAC & Dreiwalzenmühle
V7	BF + A1(2x)	DAC
V8	BF + A2	DAC

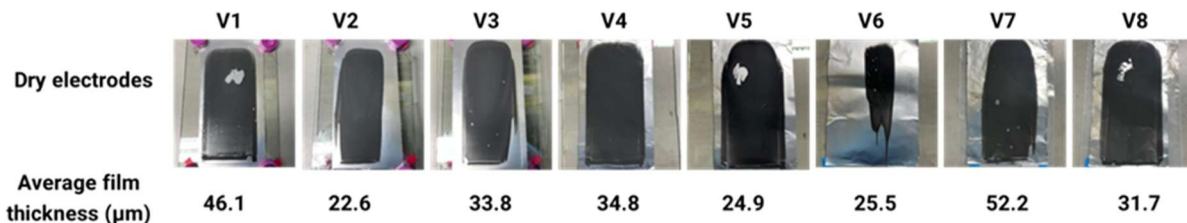


Abbildung 28.: Tatsächliche Fotos der trockenen Elektroden nach zweistufiger Trocknung mit durchschnittlicher Trockendicke

Tabelle 3.: Details zu den Elektrodenaufschlämmungen aus Set 2. Legende: DAC = Doppelte asymmetrische Zentrifuge

Probenname	Beschreibung	Dispersionsmethode	Feststoffgehalt in %
V2-1: a, b, c, d, e	88:6:6 VOx:CB:PvDf in NMP	DAC & Perlmühle	30
V2-2: a, b, c, d	90:5:5 VOx:CB:PvDf in NMP	DAC & Perlmühle	32,5
V2-3: a, b, c, d	90:5:5 VOx:CB:PvDf in NMP	DAC & Perlmühle	30,0
V2-4: a	90:5:5 VOx:CB:PvDf in NMP	DAC & Perlmühle	35,0

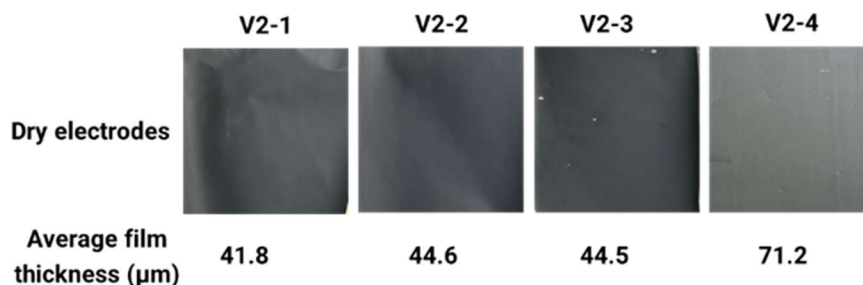


Abbildung 29: Tatsächliche Fotos von trockenen Elektroden nach zweistufiger Trocknung

Die Eigenschaften der Aufschlämmung wurden gemäß den Ergebnissen neuer Viskositätstests angepasst, die vom SKZ unter Verwendung der neuesten Referenzaufschlämmungen von INM (8:1:1 LFP:C65:PvDF in NMP, 30 % Feststoffgehalt) durchgeführt wurden. Eine weitere Reihe von Elektroden-Schlämmen wurde bereitgestellt, wie in Tabelle 3 zusammengefasst. Alle Schlammproben wurden wie oben beschrieben beschichtet, mit Ausnahme der Probe V2-4, bei der eine Nassschichtdicke von 200 µm verwendet wurde. Die Viskosität aller Proben war im Vergleich zur vorherigen Charge deutlich verbessert, was zu einer besseren Beschichtungsqualität führte (siehe Abbildung 29). Nach dem zweistufigen Trocknungsprozess war die Elektrodenoberfläche gleichmäßig und glatt.

Li-Ionen-Knopfzellen vom Typ CR2032 wurden zusammengebaut, um die elektrochemische Leistung der Referenzkathode zu bewerten. Die Halbzellenmontage wurde in einer mit Argon gefüllten MBRAUN-Handschuhbox durchgeführt, wobei der Sauerstoff- und Wassergehalt unter 0,1 ppm gehalten wurde, um eine kontrollierte Umgebung zu gewährleisten. Lithiumchips ( $\varnothing = 15$  mm, MTI Corporation) dienten sowohl als Gegen- als auch als Referenzelektroden, während VOx-Scheiben ( $\varnothing = 12$  mm, ~8,0 mg) als Arbeitselektroden

verwendet wurden. Zwei Whatman GF/F-Glasfaserscheiben ( $\varnothing = 18$  mm) wurden zusammen mit zwei Edelstahl-304-Abstandhaltern (Dicke = 0,5 mm, PI-KEM) als Separatoren verwendet. Für die Probe V2-1e wurde eine Kombination aus Celgard- und GF/F-Separatoren ( $\varnothing = 18$  mm) verwendet. Es wurden zwei Arten von Elektrolyten untersucht. Im ersten Fall wurde jede Zelle mit 150  $\mu$ L Elektrolytlösung injiziert, die aus 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1 nach Gewicht, Sigma Aldrich) bestand. Im zweiten Fall bestand der Elektrolyt aus 1 M LiPF<sub>6</sub> in einem Verhältnis von 1:1 (v/v) EC:DMC mit 5 % FEC (E-Lyte). Nach dem Zusammenbau aller Komponenten wurden die Knopfzellen mit einer hydraulischen Crimpmaschine (MSK-110, MTI Corporation) bei 1000 psi versiegelt.

Zunächst wurde ein galvanostatischer Lade-Entlade-Zyklus (GCPL) durchgeführt, um die elektrochemische Leistung der Elektroden zu bewerten. Wie in den Abbildungen 30a und 30b dargestellt, wiesen alle Proben eine spezifische Kapazität von nahezu 0 mAh/g auf, unabhängig vom Spannungsfenster, der spezifischen Stromstärke oder dem verwendeten Elektrolyten. Wir stellten die Hypothese auf, dass das beobachtete Verhalten auf eine träge Reaktionskinetik, strukturelle Instabilität oder parasitäre Nebenreaktionen zurückzuführen sein könnte. Basierend auf den in Arbeitspaket 1.2.3 berichteten Ergebnissen ist die vernachlässigbare elektrochemische Aktivität jedoch eher auf die Art der während der PiL-Behandlung gebildeten VO<sub>x</sub>-Phasen zurückzuführen. Obwohl die PiL-Verarbeitung von VOSO<sub>4</sub> in Ethanol zu nanoskaligen, größeren Oberflächen (im Vergleich zum V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-System), blattartigen Morphologien und der Bildung einer fein dispergierten nanographitischen Kohlenstoffphase führte, zeigten Raman- und XRD-Analysen nach der Wärmebehandlung das vorherrschende Vorhandensein einer wasserfreien (VO)(SO<sub>4</sub>) Phase. Diese Phase ist zwar elektrochemisch aktiv, weist jedoch eine schlechte intrinsische elektronische Leitfähigkeit auf und ist feuchtigkeitsempfindlich, was die Lithium-Ionen-Einlagerung und -Extraktion erheblich behindern und zu einer vernachlässigbaren Lade- und Entladekapazität führen kann.

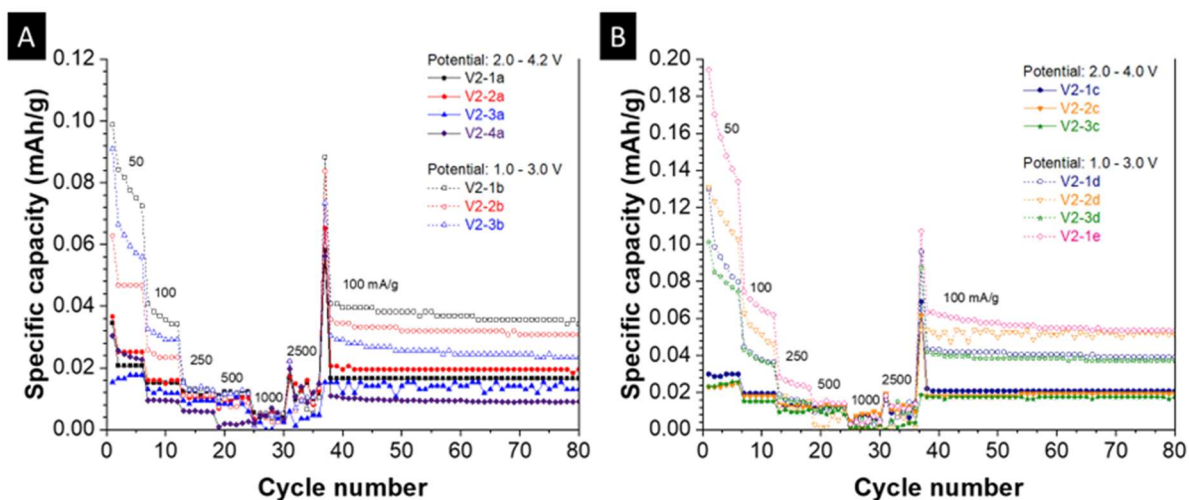


Abbildung 30: Halbzellen-Daten von VO<sub>x</sub>-Kathodenproben. Leistungsfähigkeit bei spezifischen Strömen von 50–2500 mA/g in (A) 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1 nach Gewicht) bei einem Potentialbereich von 1,0–4,2 V gegenüber Li<sup>+</sup>/Li und (B) 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1 nach Volumen) mit 5 % FEC bei einem Potentialbereich von 1,0–4,0 V gegenüber Li<sup>+</sup>/Li.

Um die Wirksamkeit der Elektrodenherstellungsprotokolle zu validieren, wurden LFP-basierte Referenzelektroden nach dem gleichen Verfahren wie für VO<sub>x</sub>-basierte Elektroden hergestellt, wobei unterschiedliche LFP:CB:PVdF-Verhältnisse und PVdF-Bindemittel von verschiedenen Lieferanten (Kureha und Solvay) verwendet wurden. Die detaillierten Zusammensetzungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Nach Erhalt wurden alle Slurry-Proben 5 Stunden lang bei 500 U/min gerührt, um ihre Homogenität sicherzustellen, und anschließend wie oben beschrieben beschichtet. Nach einem zweistufigen Trocknungsprozess zeigten die mit dem Kureha-PVdF-Bindemittel (LFP 1-3) hergestellten Elektroden eine vollständige Ablösung vom Stromkollektor. Im Gegensatz dazu wiesen die mit dem Solvay-PVdF-Bindemittel hergestellten Proben LFP 4-6 glatte und gleichmäßige Beschichtungen auf, wie in Abbildung 31a dargestellt. Li-Ionen-Knopfzellen vom Typ CR2032

wurden wie oben beschrieben zusammengebaut und es wurden Leistungsfähigkeitstests bei verschiedenen C-Raten durchgeführt, um die elektrochemische Leistung zu bewerten. Unter allen Proben zeigte LFP-5 (80:10:10 LFP:CB:PVdF, 30 Gew.-% Feststoffgehalt) die höchste und stabilste spezifische Kapazität (nahe der theoretischen Kapazität von LFP), wie in Abbildung 31b dargestellt.

Tabelle 4: Details zu den LFP-Elektrodenlurries. Legende: DAC = Doppelte asymmetrische Zentrifuge, (K) = Kureha, (S) = Solvay

Probenname	Beschreibung	LFP Gew.-%	Feststoffgehalt in %	Dispersionsmethode
LFP-1	90:5:5 LFP:CB:PVdF (K)	27,0	30	DAC und Perlmühle
LFP-2	90:5:5 LFP:CB:PVdF (K)	24,0	30,0	DAC und Perlmühle
LFP-3	90:5:5 LFP:CB:PVdF (K)	31,5	35	DAC und Perlmühle
LFP-4	90:5:5 LFP:CB:PVdF (S)	27,0	30,0	DAC und Perlmühle
LFP-5	80:10:10 LFP:CB:PVdF (S)	24,0	30	DAC
LFP-6	90:5:5 LFP:CB:PVdF (S)	31,5	35,0	DAC

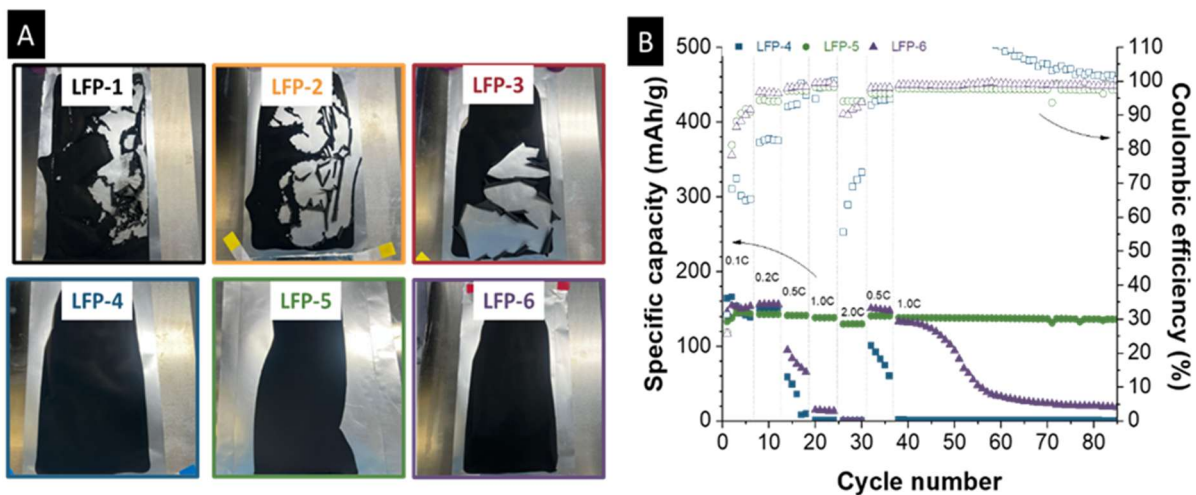


Abbildung 31.: (A) Tatsächliche Fotos von trockenen Elektroden nach zweistufiger Trocknung. (B) Leistungsfähigkeit bei verschiedenen C-Raten (0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 C) in 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1 nach Gewicht) innerhalb eines Potentialbereichs von 2,0–4,2 V gegenüber Li<sup>+</sup>/Li

Eine neue Reihe von VOx-Proben wurde unter Verwendung des Bindemittels Solvay PVdF hergestellt. Die entsprechenden Details sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Vor dem Beschichten wurden alle Schlämme 10 Minuten lang bei 500 U/min gerührt, um ihre Homogenität sicherzustellen. Obwohl alle Schlämme eine gute Viskosität aufwiesen, die zu glatten Elektrodenbeschichtungen führte, entwickelten die getrockneten Elektrodenoberflächen eine körnige Textur mit deutlichen Anzeichen von Partikelagglomeration, wie in Abbildung 32a dargestellt. Diese Beobachtung steht im Zusammenhang mit Arbeitspaket 1.2.2, in dem festgestellt wurde, dass der PiL-Prozess unter Problemen hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit leidet. Die unterschiedlichen Eigenschaften der VOx-Materialien wirkten sich direkt auf die Elektrodenherstellung aus, was sich in den unterschiedlichen Texturen und Oberflächenmorphologien widerspiegelte, die in den neuen Tests beobachtet wurden. Bei der Prüfung der Leistungsfähigkeit bei verschiedenen spezifischen Strömen lieferten alle Proben erneut eine spezifische Kapazität von 0 mA g/h, wie in Abbildung 32b dargestellt. In Anbetracht der Tatsache, dass die unter denselben Protokollen hergestellten LFP-Elektroden eine gute Kapazität und Zyklenstabilität aufwiesen, könnte die vernachlässigbare Aktivität der VOx-Elektroden auf die intrinsischen Eigenschaften des PiL-synthetisierten VOx zurückgeführt werden.

Tabelle 5: Details zu den Elektrodenaufschlämmungen aus Set 3. Legende: DAC = Doppelte asymmetrische Zentrifuge

Probenname	Beschreibung	VOx Gew.-%	Feststoffgehalt in %	Dispersionsmethode
V3-1	90:5:5 VOx:CB:PVdF	27,00	30	DAC + weniger Perlmühle
V3-2	90:5:5 VOx:CB:PVdF	29,25	32,5	DAC + weniger Perlmühle
V3-2a	90:5:5 VOx:CB:PVdF	29,25	32,5	DAC + Perlmühle
V4-1	80:10:10 VOx:CB:PVdF	24,0	30,0	DAC + ohne Perlmühle
V4-1a	80:10:10 VOx:CB:PVdF	24,00	30	DAC + weniger Perlmühle

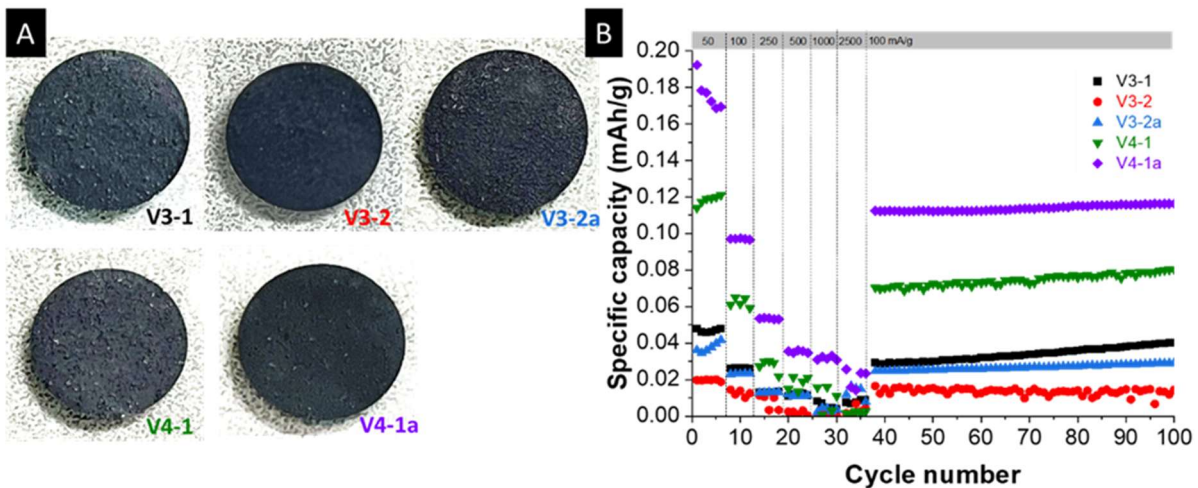
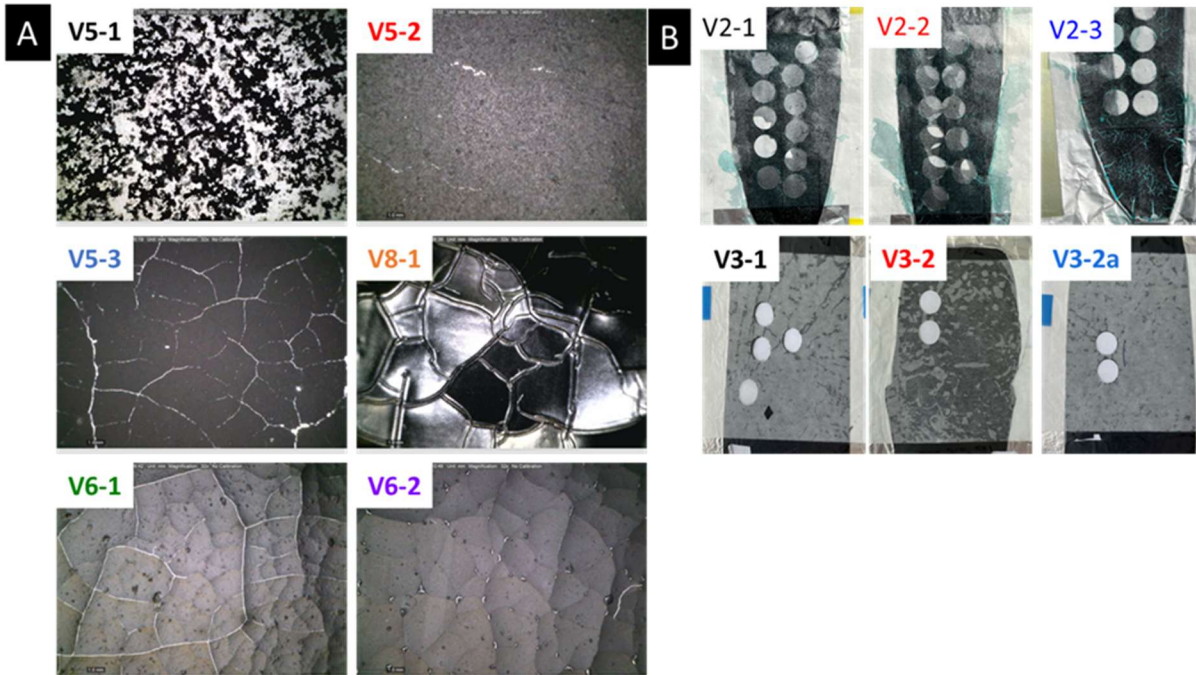


Abbildung 32: (A) Tatsächliche Fotos der gestanzten Elektroden. (B) Leistungsfähigkeit bei spezifischen Strömen von 50–2500 mA/g in 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC (1:1 nach Gewicht) bei einem Potentialbereich von 2,0–4,0 V gegenüber Li<sup>+</sup> /Li

Tabelle 6 Details zu den Elektrodenaufschlämmungen des Satzes 4. Legende: DAC = Doppelte asymmetrische Zentrifuge, (S) = Solvay, (K) = Kureha

Probenname	Beschreibung	VOx Gew.-%	Feststoffgehalt %	in Dispersionsmethode	VOx-Vorbereitung
V5-1	80:10:10 VOx:CB:PVdF (S)	24,00	30	DAC + weniger Perlmühle	Nicht gehärtet
V5-2	80:10:10 VOx:CB:PVdF (S)	24,00	30	DAC + Perlmühle	Nicht gehärtet
V5-3	80:10:10 VOx:CB:PVdF (S)	24,00	30	DAC + weniger Perlmühle	Gehärtet
V6-1	80:10:10 VOx:CB:PVdF (K)	24,00	30	DAC + weniger Perlmühle	Nicht gehärtet
V6-2	80:10:10 VOx:CB:PVdF (K)	24,00	30	DAC + weniger Perlmühle	Gehärtet
V8-1	90:5:5 VOx:CB:PVdF (S)	29,25	32,5	DAC + Perlmühle	Gehärtet



**Abbildung 33.:** Tatsächliche Fotos von (A) 4 getrockneten Elektroden. (B) V2- und V3-Elektroden nach langer Lagerung

Eine neue Reihe von Elektrodenaufschlämmungen wurde unter Verwendung von rohem  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  hergestellt, das entweder 2 Stunden lang bei  $280\text{ }^\circ\text{C}$  unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre getrocknet oder ohne Vorbehandlung verwendet wurde, um die Wirkung von absorbierten Wassermolekülen zu untersuchen. Die Zusammensetzung der Suspensionen und die Dispersionsbedingungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Alle Proben wurden 10 Minuten lang bei  $500\text{ U/min}$  gerührt, um ihre Homogenität sicherzustellen, und anschließend gemäß den oben beschriebenen Verfahren auf die Elektroden aufgetragen und getrocknet.

Wie in Abbildung 33a dargestellt, war bei den Proben kein eindeutiges Muster zu erkennen. Einerseits wiesen die Proben V5-1 und V5-2, die identische Materialverhältnisse aufwiesen und sich lediglich in der Anzahl der bei der Herstellung der Elektrodenaufschlämmung verwendeten Kügelchen unterschieden, nach dem Trocknen deutlich unterschiedliche Elektrodenoberflächenmorphologien auf. Die Oberfläche von V5-1 bestand überwiegend aus agglomeriertem  $\text{VOSO}_4$  und CB, während V5-2 eine raue und faltige Elektrodenoberfläche bildete. Andererseits erzeugten auch die Proben V5-3 und V8-1 mit unterschiedlichen Materialverhältnissen und Dispersionsbedingungen deutlich unterschiedliche getrocknete Elektrodenoberflächen. Obwohl beide Oberflächen rau und rissig sind, unterschieden sich ihre Texturen: V5-3 wies ein mattes Aussehen auf, während V8-1 eine glänzende, lederartige und stark klebrige Oberfläche zeigte. Darüber hinaus wiesen die Proben V6-1 und V6-2, die unter Verwendung von unbehandeltem bzw. thermisch behandeltem rohem  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  hergestellt wurden, ähnliche raue und rissige Elektrodenoberflächen auf. Im Gegensatz zu früheren Ergebnissen für LFP-basierte Elektroden wurde trotz der Verwendung des Kureha PVdF-Bindemittels kein Abblättern oder Ablösen vom Substrat beobachtet. Diese Ergebnisse unterstreichen die entscheidende Rolle des Ausgangszustands und der Lagerungsbedingungen des  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ -Vorläufers, da diese die endgültige Elektrodenoberfläche und -morphologie stark beeinflussen können. Darüber hinaus ist während der Slurry-Herstellung, der Elektrodenbeschichtung und/oder der Trocknung die Adsorption von Feuchtigkeit aus der Umgebung wahrscheinlich. Die in der  $\text{VO}_x$ -Struktur angesammelten Wassermoleküle können eine Rekristallisation zu einer elektrochemisch inaktiven  $\text{VOSO}_4$ -Phase induzieren. Diese Hypothese wird durch den Oberflächenzustand der gelagerten beschichteten Elektroden weiter untermauert, bei denen deutliche blaue Streifen und eine stark klebrige Oberfläche beobachtet wurden, wie in Abbildung 33b dargestellt.

### Arbeitspaket 3.2.2 Benchmarking von Metalloxiden als NIB (INM)

1 Das Benchmarking von Metalloxidmaterialien für Natrium-Ionen-Batterien (NIBs) wurde noch nicht begonnen, da die elektrochemische Bewertung in Arbeitspaket 3.2.1 unter Lithium-Ionen-Batterie-Bedingungen (LIB) trotz der Verwendung optimierter und validierter Elektrodenherstellungsprotokolle eine vernachlässigbare Aktivität ergab. Das aus PiL abgeleitete  $\text{VO}_x$ -Material hat noch kein ausreichendes Optimierungsniveau erreicht, da verbleibende  $\text{VOSO}_4$ -Phasen zu einem hohen Innenwiderstand und einer schlechten elektrochemischen Reversibilität beitragen. Angesichts der Tatsache, dass die Lithium-Ionen-Technologie deutlich ausgereifter ist als Natrium-Ionen-Systeme, wird die Erzielung bedeutender Leistungsverbesserungen unter LIB-Bedingungen als notwendige Voraussetzung angesehen, bevor die Bewertung auf das NIB-Benchmarking ausgeweitet werden kann.

2

### Arbeitspaket 3.2.3 Benchmarking von sulfidiertem Material (INM)

Das Benchmarking von sulfidierten Materialien wurde noch nicht begonnen, da das Vorläufermaterial  $\text{VO}_x$  noch weiter optimiert werden muss. Das derzeitige PiL-abgeleitete  $\text{VO}_x$  enthält noch Restphasen von  $\text{VOSO}_4$ , die einen hohen Innenwiderstand und eine schlechte elektrochemische Reversibilität verursachen. Ein Beginn der Sulfidierung in diesem Stadium würde es schwierig machen, die tatsächliche Leistung des sulfidierten Materials zu beurteilen, und würde kein aussagekräftiges Benchmarking ermöglichen.

## 2.6 Arbeitspaket 3.3 Post-Mortem-Strukturuntersuchungen (INM)

Um das elektrochemische Verhalten zu verstehen, wurden zyklische Voltammetrie (CV) und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) als Post-Mortem-Analysen unter Verwendung der Probe V2-1e durchgeführt. Die CV-Profile (Abbildung 34a) der Zyklen 1 bis 5 zeigen einen ausgeprägten Oxidationspeak bei 2,0–2,5 V, was der Deinterkalation von  $\text{Li}^+$  aus dem Elektrodenmaterial entspricht. Es gibt jedoch keinen eindeutigen Reduktionspeak, was darauf hindeutet, dass die Einlagerung von  $\text{Li}^+$  entweder kinetisch behindert oder nicht vollständig reversibel ist. Das EIS-Profil nach dem Zyklisieren (Abbildung 34b) weist auf eine hochohmige Elektrode hin.

Darüber hinaus wurde ein Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM-EDX, Zeiss Gemini SEM-500) verwendet, um die Oberflächenmorphologie und die Elementzusammensetzung der Proben V3 und V4 zu untersuchen. Die SEM-Bilder zeigten flache, feuchtigkeitsähnliche Oberflächen, die zufällig mit Partikeln unterschiedlicher Größe bedeckt waren, wie in Abbildung 35 dargestellt. Die Elementkartierung zeigte, dass diese zufällig verteilten Partikel hauptsächlich aus C- und F-Elementen bestehen, die höchstwahrscheinlich aus CB und PVdF-Bindemittel stammen. Im Gegensatz dazu waren V, O und S überwiegend und gleichmäßig über die großen Partikel und die feuchtigkeitsähnlichen Oberflächen verteilt (Abbildung 36). Während die PiL-Behandlung klar definierte, nanostrukturierte  $\text{VO}_x$ -Morphologien in Form von dünnen, blattartigen Morphologien und hierarchisch strukturierten, blumenartigen Aggregaten mit einer fein dispergierten leitfähigen Kohlenstoffphase erzeugte, blieben diese Merkmale nach der Elektrodenherstellung nicht erhalten. SEM und Elementkartierung zeigen eine teilweise Auflösung und Umverteilung von  $\text{VOSO}_4$  im PVdF/NMP-System, was zu bindemittelreichen Oberflächen, schlechter Phasenintegration und diskontinuierlichen elektronischen Pfaden führt, was wahrscheinlich für die vernachlässigbare elektrochemische Aktivität verantwortlich ist.

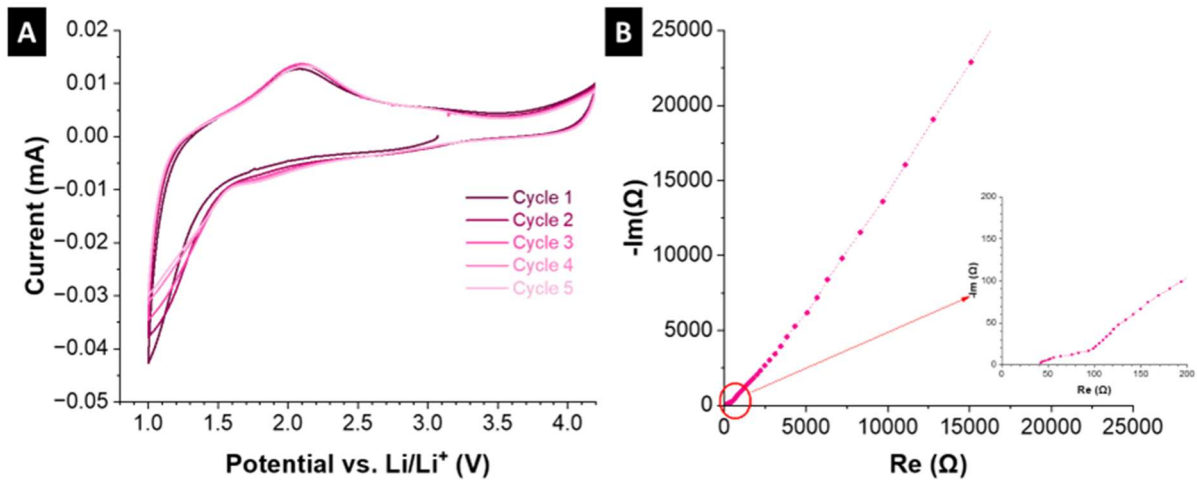


Abbildung 34: Halbzellen-Daten von VO<sub>x</sub>-Kathodenproben. (A) Zyklisches Voltammetrieprofil der Probe V2-1e nach Zyklen mit einer Scanrate von 1 mV s<sup>-1</sup>. (B) Nyquist-Diagramm der elektrochemischen Impedanzspektroskopie der Probe V2-1e nach dem Zyklus.

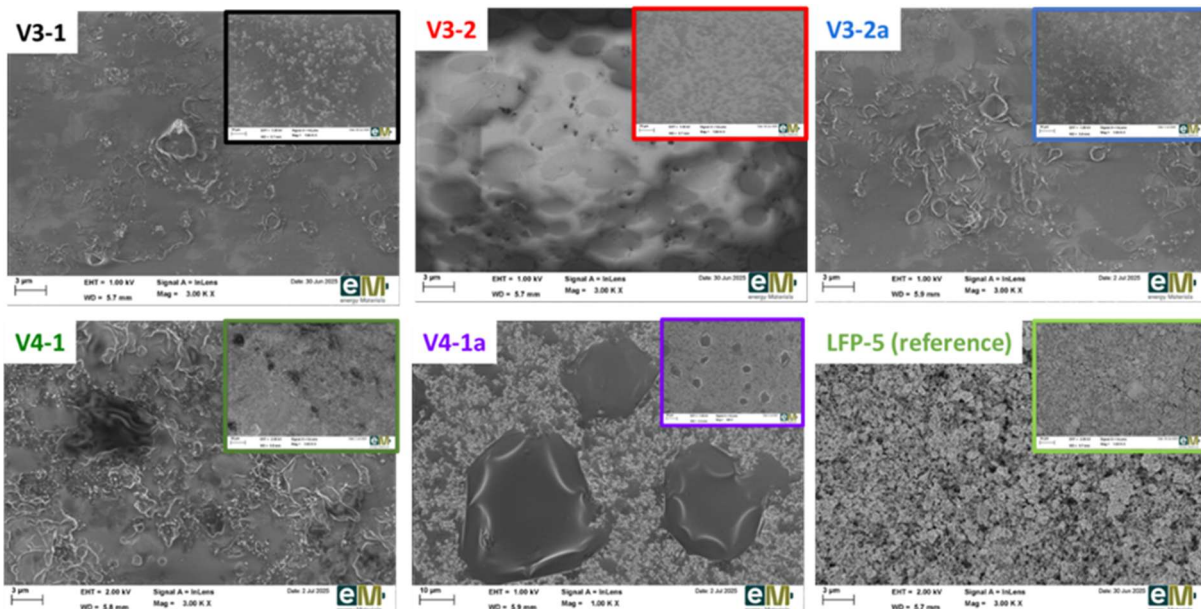


Abbildung 35: SEM-Bilder mit hoher und niedriger Vergrößerung von V3-, V4- und LFP-Elektroden (Referenz).

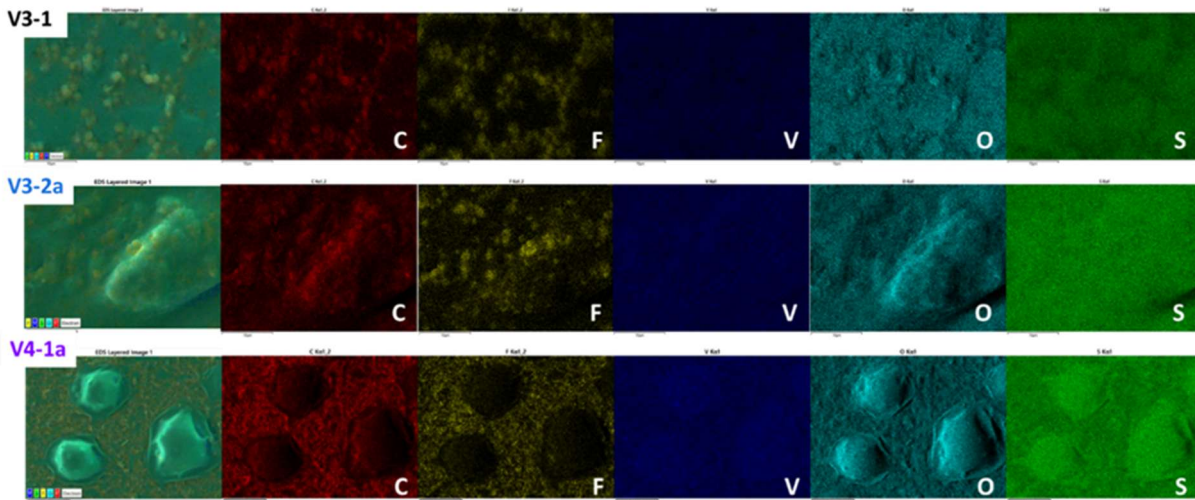


Abbildung 36: Elementkartierung der Elektroden V3-1, V3-2a und V4-1a.

## 2.7 Arbeitspaket 4: Nachhaltigkeits- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (INM, SKZ, INP)

### Arbeitspaket 4.1 Nachhaltigkeits- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für den PiL-Prozess (INP)

Im Rahmen des Projekts wurden die Kosten für die Herstellung von Kathodenaktivmaterial für Natriumionenbatterien untersucht (Abbildung 19). Die Materialien wurden dabei mittels PiL-Verfahren synthetisiert. Für einen Laboransatz werden 250 ml einfach destilliertes Wasser, 2 g  $V_2O_5$  sowie Argon 4.6 (200 bar) mit einem Volumenstrom von 500 sccm eingesetzt. Die Plasmaquelle arbeitet bei 200 kHz und 2 kV. Die direkten Stromkosten sind im Labormaßstab gering, gewinnen jedoch bei einer Skalierung – insbesondere bei größeren Teflonreaktoren – deutlich an wirtschaftlicher Relevanz. Die Versuchszeiten von 10 min bzw. 30 min führen zu unterschiedlichen Materialeigenschaften (z. B. Leitfähigkeit, strukturelle Stabilität). Der PiL-Prozess zeichnet sich dabei durch mehrere positive Nachhaltigkeitsaspekte aus. So wird einerseits Wasser als Reaktionsmedium genutzt, was umweltfreundlich ist und auf toxische Stoffe verzichtet. Zudem kommen keine aggressiven chemischen Reduktionsmittel zum Einsatz, und die thermische Belastung ist im Vergleich zu konventionellen Hochtemperaturprozessen deutlich geringer. Dies führt zu einer potenziell verringerten  $CO_2$ -Bilanz, insbesondere wenn erneuerbare Stromquellen genutzt werden. Ethanol kann im Laborversuchsmodell ebenfalls als Reaktionsmedium eingesetzt werden, wodurch sich ein zusätzlicher Vorteil gegenüber der ausschließlichen Nutzung von Wasser ergibt. Durch die Verwendung von Ethanol erfolgt gleichzeitig eine Kohlenstoffzumischung, da das organische Lösungsmittel als Kohlenstoffquelle dient. Dies ermöglicht eine integrierte Modifikation des Materials bereits während des Reaktionsprozesses, ohne dass ein separater Kohlenstoffzusatz erforderlich ist. Auf diese Weise können gezielt Materialeigenschaften beeinflusst werden, was den Prozess funktional erweitert und zusätzliche Gestaltungsoptionen für die Synthese bietet.

Kritische Punkte bestehen jedoch im Energiebedarf der Plasmaquelle, der insbesondere bei einer Hochskalierung relevant wird. Auch der Einsatz von Argon als technisches Gas ist energieintensiv in der Herstellung, und die Logistik der Druckgasflaschen trägt zusätzlich zu Umwelt- und Energieaufwand bei. Verglichen mit herkömmlichen keramischen oder Festphasenverfahren, die häufig Temperaturen von über 500–800 °C über mehrere Stunden erfordern, bietet das PiL-Verfahren deutliche Vorteile hinsichtlich der Prozessdauer,

Materialeffizienz und des potenziell geringeren thermischen Energieeinsatzes. Bei Verwendung von grünem Strom kann das Verfahren eine sehr gute ökologische Bilanz erreichen.

## Laborversuchsmodell PiL

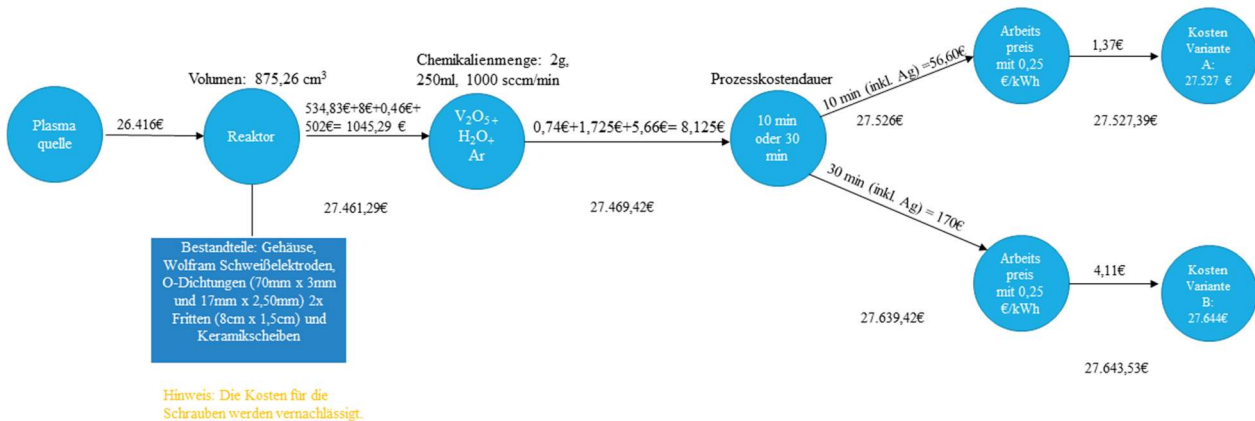


Abbildung 19: Kostenanalyse einzelner Komponenten für den PiL-Prozess.

### Arbeitspaket 4.2 Nachhaltigkeits- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für die Herstellung der Elektroden-suspension (SKZ)

Im Rahmen des Projekts wurde eine Abschätzung der Kosten für die Herstellung von Kathodenslurries vorgenommen. Die folgenden Ausführungen skizzieren die wesentlichen Kostenbestandteile und beleuchten die zentralen Herausforderungen bei der Übertragung von Milliliter-Laborprozessen auf industrielle Produktionsumgebungen.

Die Herstellung von Kathodenslurries ist ein zentraler Prozessschritt in der Batteriezellfertigung. Die Slurryqualität beeinflusst maßgeblich die Mikrostruktur der Elektrode und damit deren Leitfähigkeit, Porosität sowie die resultierende Energiedichte und Lebensdauer der Zelle. Mit der fortschreitenden Industrialisierung der Batteriefertigung gewinnt die skalierbare Überführung laborbasierter Herstellungsprozesse zunehmend an Bedeutung, insbesondere im Hinblick auf Kosten, Energieeffizienz und Ausschussminimierung.

Die Gesamtkosten für die Slurryproduktion lassen sich im Wesentlichen in **Materialkosten**, **Prozesskosten** sowie **Investitionsausgaben** (auch CAPEX, für englisch capital expenditure) und **laufenden Betriebsausgaben** (auch Opex, für englisch operational expenditure) unterteilen.

#### Materialkosten

Die Materialkosten umfassen im Wesentlichen das aktive Kathodenmaterial, leitfähige Additive (z. B. Carbon Black, CNTs), Binder sowie das eingesetzte Lösungsmittel.

Die Wahl des Lösungsmittels stellt einen zentralen Einflussfaktor bei der Herstellung von Kathodenslurries dar, da sie sowohl die verfahrens- und produktionstechnischen Eigenschaften als auch die ökonomischen, sicherheits- und umweltrelevanten Rahmenbedingungen maßgeblich bestimmt. Aus diesem Grund wird dieser Aspekt im Folgenden näher betrachtet.

Industrieller Standard ist bislang NMP, das sich durch eine sehr gute Löslichkeit für PVDF-Binder auszeichnet. Aufgrund seiner regulatorischen Einstufung sowie der damit verbundenen Umwelt- und Gesundheitsrisiken rücken jedoch alternative Lösungsmittel wie DMSO zunehmend in den Fokus.

Ein wesentlicher Nachteil von NMP liegt in den erhöhten Betriebs- und Energiekosten, die insbesondere auf den vergleichsweise hohen Siedepunkt (ca. 202 °C) und die damit verbundenen, energie- und kostenintensiven Rückgewinnungssysteme zurückzuführen sind. Diese wirken sich sowohl auf die CAPEX als auch auf die OPEX signifikant aus.

DMSO weist mit einem niedrigeren Siedepunkt von ca. 189 °C grundsätzlich günstigere Voraussetzungen für eine energieeffizientere Prozessführung auf. Aktuelle Studien zeigen zudem, dass DMSO in bestehenden Produktionslinien ohne umfangreiche Umrüstungen eingesetzt werden kann und potenziell geringere Anforderungen an die Lösungsmittelrückgewinnung stellt.

Darüber hinaus wird DMSO in der Literatur als ökologisch vorteilhafter bewertet, da es biologisch abbaubar ist, eine geringere Umweltbelastung aufweist und weniger strengen regulatorischen Vorgaben unterliegt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Lösungsmitteln liegt schließlich in den toxikologischen Eigenschaften und den daraus resultierenden Anforderungen an Arbeitsschutz und Prozesssicherheit, die in [Tabelle 2](#) zusammengefasst sind.

*Tabelle 2: Unterschied zwischen NMP und DMSO hinsichtlich der toxikologischen Eigenschaften und die damit verbundenen Sicherheitsanforderungen .*

NMP	DMSO
<ul style="list-style-type: none"> <li>- ist von den europäischen Behörden (REACH) als reproduktionstoxisch (Kategorie 1B) eingestuft.</li> <li>- Ist strengen Expositionsgrenzwerten unterworfen.</li> <li>- erfordert umfangreiche Arbeitsschutzmaßnahmen wie geschlossene Systeme, spezielle persönliche Schutzausrüstung und technische Absaugungen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- wird als deutlich weniger toxisch bewertet.</li> <li>- weist nachweislich keine signifikanten chronischen Gesundheitsrisiken auf.</li> <li>- ist nicht als Gefahrstoff in vergleichbarer Weise reglementiert.</li> <li>- erfordert geringere Anforderungen an Schutzausrüstung und Prozesskapselung.</li> </ul>

Diese Eigenschaften führen zu hohen Sicherheitskosten und einem deutlichen regulatorischen Druck, NMP zu ersetzen.

### **Kostenabschätzung des Herstellungsprozesses**

Die Kosten für den Herstellungsprozess hängen sehr stark von den verwendeten Mischern und deren Größe ab. Meist sind großvolumige Mischer energetisch effizienter, jedoch können dabei Herausforderungen bei der Qualität und Homogenität der Slurry entstehen. Dies verlängert den Prozess und damit die Produktivität.

In diesem Projekt wurden nur sehr geringe Mengen mit unterschiedlichen Verfahrensschritten (Mischen des Binders, Dispergieren des Leitrußes, Mischen des VOx-Materials und Entlüften hergestellt. Eine aussagekräftige Energiebilanz konnte dadurch nicht durchgeführt werden (aufgrund von schwankenden Stromverbrauch und keinen repräsentativen Versuchsaufbau im Vergleich zur Produktion).

Die Übertragung von Milliliter-Laborprozessen auf Produktionsvolumina (10 L –1.000 L) ist keineswegs trivial. Im Folgenden werden die wichtigsten Hindernisse beim Scale-up vom Labor zur Produktion beschrieben.

#### *Rheologische und dispergierte Eigenschaften*

Die Viskosität eines Slurries wird stark von dessen Feststoffgehalt, Partikelgrößenverteilung und Additivkonzentration beeinflusst. Untersuchungen zeigen, dass diese Parameter die Beschichtungsqualität, die Mikrostruktur der Elektrode und die Leitfähigkeit signifikant verändern. Im Labormaßstab lassen sich homogene Slurries leichter erzeugen; im großen Maßstab nehmen Inhomogenitäten, Phasentrennungen oder die Bildung von Agglomeraten zu. Daher müssen die Rührintensitäten und die Mischzeiten angepasst werden.

#### *Skalierungsprobleme beim Mischen*

Batch-Mischer wie Planetenmischer sind im Labor üblich, damit können Mengen zwischen 1 L und 10 L hergestellt werden. Diese skalieren jedoch schlecht:

- Scherkräfte verändern sich nicht linear mit dem Volumen.
- Der Energieeintrag pro Liter sinkt mit zunehmender Chargengröße.
- Dies führt zu unvollständiger Dispergierung oder Instabilitäten im Slurry.

Kontinuierliche Mischer wie Extruderschnecken gelten als technisch vielversprechend, dies lässt sich jedoch nicht in einem kleinen Maßstab wie in diesem Projekt benötigt wurde umsetzen.

#### *Herausforderungen in Beschichtung und Trocknung*

Während Laborbeschichtungen auf kleinen Flächen mit kontrollierter Trocknung erfolgen, erfordern industrielle Roll-to-Roll-Prozesse:

- homogene Schichtdicken über lange Bahnen,
- kontrollierte Trocknungsprofile,
- Vermeidung von Defekten wie Rissen, Delamination oder ungleichmäßiger Porosität.

Schwankungen in der Viskosität oder Qualität der Ausgangsmaterialien nehmen direkt Einfluss auf die Slurry-Viskosität, Partikelverteilung und Trocknung.

#### *Schlussfolgerung*

Die Kostenabschätzung für die Herstellung von Kathodenslurries erfordert detaillierte Informationen zu den Materialkosten, der Formulierung und zur Prozessstruktur. Insbesondere die Wahl des Lösungsmittels, der Feststoffgehalt und die Prozessstabilität wirken sich unmittelbar auf Energiekosten, Materialverbrauch und Produktionsausbeute aus.

Das Scale-up von Laborprozessen auf Produktionsmaßstäbe ist mit erheblichen Herausforderungen verbunden. Wesentliche Hindernisse liegen in der Übertragung rheologischer Eigenschaften, der unzureichenden Skalierbarkeit klassischer Batch-Mischprozesse und z.B. beschichtungstechnischen Grenzen der Roll-to-Roll-Verfahren. Die bestehende Literatur zeigt, dass die industrielle Umsetzung trotz technologischer Fortschritte weiterhin durch fehlende großskalige Prozessdaten limitiert wird.

### Arbeitspaket 4.3 Nachhaltigkeits- und Wirtschaftlichkeitsbewertung für NIB (INM)

Aus einer breiteren Perspektive betrachtet haben Natrium-Ionen-Batterien aufgrund ihrer potenziellen Nachhaltigkeitsvorteile gegenüber LIBs, wie geringere Rohstoffknappheit und -kosten sowie höhere Sicherheit, die Aufmerksamkeit von Entwicklern von Batterietechnologien und politischen Entscheidungsträgern auf sich gezogen. Während die breite Verfügbarkeit von Natrium NIBs auf strategischer Ebene attraktiv macht, stellen der größere Ionenradius und das geringere Redoxpotenzial von  $\text{Na}^+$  Herausforderungen für die Energiedichte und strukturelle Stabilität dar. Diese grundlegenden chemischen Eigenschaften bestimmen den Gestaltungsspielraum für Elektroden, Elektrolyte und Vollzellenkonfigurationen. Die jüngsten Fortschritte bei NIB wurden durch Innovationen im Bereich des Kathodendesigns, der Nanostrukturierungsstrategien und der Recycling-Rahmenbedingungen vorangetrieben. Beim aktuellen Stand dieses Projekts konnte eine vollständige Nachhaltigkeits- und Wirtschaftlichkeitsbewertung für NIB noch nicht abgeschlossen werden, da hierfür realistische elektrochemische Leistungsdaten erforderlich sind. Trotz optimierter und validierter Protokolle zur Elektrodenherstellung ist ein Benchmarking der PiL-VO<sub>x</sub>-Kathode für SIB aufgrund der vernachlässigbaren Aktivität der PiL-abgeleiteten VO<sub>x</sub>-Kathode gegenüber LIB noch nicht möglich. Eine quantitative Bewertung der Nachhaltigkeit und Kosteneffizienz wird daher vorgenommen, sobald robuste elektrochemische Leistungsdaten für NIB unter Verwendung von PiL-abgeleiteten VO<sub>x</sub>-Elektroden vorliegen.

### 3 Verwendung der Zuwendung

#### Forschungseinrichtung 1 (INP)

Aufwendungen für wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und -B) im zeitlichen Umfang von 29,75 Personenmonaten (PM) eingesetzt.

Aufwendungen für Gerätebeschaffungen (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):

waren nicht beantragt

Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):

waren nicht beantragt

#### Forschungseinrichtung 2 (SKZ-Kfe)

Aufwendungen für wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und -B) im Umfang von 23,39 PM eingesetzt.

Aufwendungen für Gerätebeschaffungen (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):

waren nicht beantragt

Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):

Die beantragten Untersuchungen zur Bestimmung des HDP von Graphen wurden bei Dr. Lerche KG durchgeführt (2.000€)

#### Forschungseinrichtung 1 (INM)

Aufwendungen für wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):

Es wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A & -B) im zeitlichen Umfang von 34,49 PM eingesetzt.  
Die leichte Überschreitung zum Antrag wurde rechtzeitig angezeigt.

Aufwendungen für Gerätebeschaffungen (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):

waren nicht beantragt

Aufwendungen für Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):

waren nicht beantragt

### 4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die von den Forschungseinrichtungen im Rahmen des Projekts durchgeführten Arbeiten lassen sich den beantragten Arbeitspaketen direkt zuordnen und waren zum Erreichen des Projektziels notwendig und angemessen.

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

Im Rahmen des Projekts wurden mehrere Erkenntnisse gewonnen, die von wissenschaftlich-technischem Interesse sind. Das Plasma-in-Liquid-(PiL)-Verfahren wurde als vielseitige Synthesestrategie zur Herstellung nanoskaliger Vanadium-basierter Materialien und Hybridstrukturen weiterentwickelt und systematisch charakterisiert. Es wurde ein belastbares Prozessfenster für die Exfolierung und Rekristallisation kommerzieller Vanadium-Präkursoren (z. B.  $V_2O_5$ ,  $VOSO_4$ ) definiert sowie der Einfluss zentraler Pulsparameter auf Morphologie, Phasenbildung und Kohlenstoffintegration identifiziert. Ein wesentlicher wissenschaftlicher Mehrwert liegt in der Erkenntnis, dass durch geeignete Wahl der Plasma-Parameter sowohl nanostrukturierte  $VO_x$ -Phasen als auch nanographitische Anteile in situ erzeugt werden können. Für KMUs bietet das Verfahren die Möglichkeit, innovative Funktionsmaterialien ohne aufwendige Hochtemperatur- oder Vakuumprozesse herzustellen. Die im Projekt geschaffene Prozessgrundlage reduziert technologische Risiken bei einer möglichen Überführung in Pilot- oder Produktionsmaßstäbe und stärkt die Wettbewerbsfähigkeit der beteiligten Industriepartner.

Aus Sicht der Elektrodenherstellung und elektrochemischen Bewertung stellte die Studie einen klaren Zusammenhang zwischen Struktur, Verarbeitung und Leistung für PiL-abgeleitete  $VO_x$ -Materialien her und identifizierte die Ursachen für elektrochemische Inaktivität. Obwohl die PiL-Behandlung von  $VOSO_4$  nanoskalige  $VO_x$ -Morphologien mit großer Oberfläche und eingebettetem nanographitischem Kohlenstoff erzeugte, zeigten elektrochemische Messungen eine vernachlässigbare reversible Kapazität. Eine detaillierte Materialanalyse ergab, dass sulfathaltige  $VO_x$ -Phasen, insbesondere feuchtigkeitsempfindliche  $VOSO_4$ -abgeleitete Spezies, zu einer schlechten intrinsischen elektronischen Leitfähigkeit, einem hohen Innenwiderstand und einer begrenzten Lithium-Ionen-Reversibilität führen. Diese materialbedingten Einschränkungen dominieren die Elektrodenleistung trotz optimierter Herstellungsprotokolle. Auf der Grundlage dieser elektrochemischen Erkenntnisse wurden klare Richtlinien für die industrielle Umsetzung definiert, darunter: Optimierung der PiL-Parameter zur Erzielung von phasenreinem und elektrisch leitfähigem  $VO_x$ , Verfeinerung der Nachbehandlung zur Beseitigung von Sulfatrückständen und Anpassung der Elektrodenformulierungen an feuchtigkeits- und sulfatsensitive Materialien. Durch die frühzeitige Identifizierung dieser kritischen Anforderungen ermöglicht die Arbeit KMU, sich auf technisch realisierbare und skalierbare Chemikalien zu konzentrieren und so Entwicklungszeit, Materialverschwendung und finanzielles Risiko zu reduzieren.

Insgesamt leisten die erzielten Ergebnisse einen Beitrag zur Entwicklung ressourceneffizienter, flexibel einsetzbarer Synthesekonzepte für Hochleistungsmaterialien und schaffen sowohl wissenschaftliche als auch wirtschaftliche Anschlussfähigkeit.

## 6 Wissenstransfer in die Wirtschaft

### Durchgeführte Transfermaßnahmen

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
1. PA-Sitzung	Diskussion der Ergebnisse und Beratung über den Projektfortgang	INM-Saarbrücken	26.01.2022
2. PA-Sitzung		Online	14.09.2023
3. PA-Sitzung		Online	24.04.2024
4. PA-Sitzung		Hybrid, SKZ in Selb und online	24.06.2025
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Informationen zu Zielen und Ergebnissen des Projektes mit dem Ziel des direkten Know-how Transfers in die Unternehmen		fortlaufend
Akademische Ausbildung	Ausbildung von wissenschaftlichem Nachwuchs in Zusammenarbeit mit Universitäten und Fachhochschulen	Universitäten Würzburg, Saarland und Greifswald	fortlaufend
Micro- and Nano Engineering Conference	Vortrag	Berlin	25.-28.09.2023
PlasmaTech Conference	Vortrag	Barcelona	27.-29.04.2022
Publikation der (Zwischen-) Ergebnisse auf Fachkonferenzen	Wissenstransfer durch Vorträge / Vorstellungen in Kursen sowie auf Fachkonferenzen und Tagungen	European Coatings Forum	01/2023
Pressemitteilung	Bekanntmachung des Forschungsvorhabens	Firmenzeitschriften und Zeitschriften der Energie-und Chemie-Branchen	01/2023
Veröffentlichung der Projektinformationen über die Internetseiten der FV und der beteiligten FSt.	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Internet	Fortlaufend
Information von Verbänden (VDI, VDMA, DECHEMA, SKZ, IUTA)	Gezielte Information von Repräsentanten dieser Organisationen als Multiplikator im Rahmen ihrer Netzwerktätigkeiten	Fachtagungen, Informationstreffen, Messen	Fortlaufend

## 7 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
Poster oder Vortrag bei ECS Meeting	Darstellung von Zielen und Ergebnissen	Boston	vorauss. 10/2026
Poster oder Flyer für die Hannover Messe	Darstellung von Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Hannover Messe	04/2026
Poster Innovationstag Mittelstand (BMW/AIF)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Information für interessierte Firmen	Berlin	vorauss. 07/2026
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Informationen zu Zielen und Ergebnissen des Projektes mit Ziel des direkten Know-how Transfers in die Unternehmen		Fortlaufend
Veröffentlichung der Projektinformationen und Schlussberichte	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Internetseiten der Forschungsvereinigung und der beteiligten Forschungsstellen	Fortlaufend
Veröffentlichung der Projektinformationen in Tätigkeitsberichten der FV und der FSt.	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Abschlussbericht (Publikation im Shaker Verlag)	Fortlaufend
Beratung von Unternehmen	Hilfe bei der Anwendung und Umsetzung der Forschungsergebnisse	Kunden und Partner des INP, SKZ und INM	ab 01/2026
Pressemitteilung	Bekanntmachung des Forschungsvorhabens	Firmenzeitschriften und Zeitschriften der Energie- und Chemie-Branchen	01/2026
Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre	Ausbildung von wissenschaftlichem Nachwuchs	Weiterentwicklung von Vorlesungen und Übungen für Studenten der Universität Würzburg, Saarland und Greifswald	ab 01/2026
Übernahme der Ergebnisse in die berufliche Aus- und Weiterbildung	Ausbildung von Fachkräften	Überarbeitung und Weiterentwicklung des SKZ-Weiterbildungsangebots	ab 01/2026

## 8 Literaturverzeichnis

1. <https://batterie-2020.de/projekte/forschungsfelder/zukuenftige-batteriesysteme/transition-die-natrium-ionen-batterie/>
2. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* (2014) 114, 11636-11682
3. Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) und Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung (ISI), „Rohstoffe der Zukunftstechnologien“ (2016)
4. C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, A cost and resource analysis of sodium-ion batteries, *Nature Re-views Materials* (2018) 3(4) 18013; Y.-M.Chang, H.-W.Lin, L.-J.Lib, H.-Y.Chen, Two-dimensional materials as anodes for sodium-ion batteries, *Materialstoday Advances* (2020) 100054; J. Yao, Y. L. Robert, C. Massé, E. van Uchaker, G. Cao, Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond, *Energy Storage Materials*, Volume 11 (2018) 205-259
5. Next-mobility.news: J. Koch, B. Kirchbeck, Natrium-Ionen-Systeme- Eigenschaften und Vorteile der Post-Lithium-Batterien (2019)
6. J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Chem. Soc. Rev.* (2017) 46, 2529-3614.
7. N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon, M. S. Whittingham, Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. (2009) 19 (17), 2526-2552
8. S. Fleischmann, A. Tolosa, M. Zeiger, B. Krüner, N. J. Peter, I. Grobelsek, A. Quade, A. Kruth, V. Presser, Vana-dia-titania multilayer nanodecoration of carbon onions via atomic layer deposition for high performance electrochemical energy storage. (2017) 5 (6), 2792-2801
9. P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, Structural chemistry of vanadium oxides with open frameworks. (1999) 55 (5), 627-663
10. K. West , B. Zachau-Christiansen , T. Jacobsen and S. Skaarup , *Solid State Ionics* (1988) 28–30 , 1129 —1131
11. N. B. Mahadi , J.-S. Park , J.-H. Park , K. Y. Chung , S. Y. Yi , Y.-K. Sun and S.-T. Myung , *J. Power Sources* (2016) 326 , 522 —532
12. S. Husmann, Ö. Budaka, A. Quade, A. Frank, A. Kruth, C. Scheu, A. Tolosa, V. Presser, J. *Power Sources* 450(1) (2020) 227674.
13. I. Sava, A. Kruth, J. F. Kolb, C. Miron, Optical properties of polyimides films treated by nano-second pulsed electrical discharges in water, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 (2018) 0102BF
14. L. Sacarescu, G. Sacarescu, J. Kolb, M. Simionescu, A. Quade, C. Miron, Nanostructuring of polysilane-SiQDs composite by pulsed electrical discharges in water, *Reactive and Functional Polymers* 120 (2017)38-45
15. S. Horikoshi, N. Serpone, In-liquid plasma: a novel tool in fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewater, *RSC Adv.* (2017) 7, 47196-47218

16. G. Saito, T. Akiyama, Nanomaterials synthesis using plasma generation in liquid, *Journal of Nanomaterials* (2015) ID 123696
17. T. Hagino, H. Kondo, K. Ishikawa, H. Kano, M. Sekine, M. Hori, Ultrahigh-Speed Synthesis of Nanographene Using Alcohol In-Liquid Plasma, *Appl. Phys. Express* 5 (2012) 035101
18. M. Matsujima, M. Noda, T. Yoshida, H. Kato, G. Kalita, T. Kizuki, H. Uchida, M. Umeno, K. Wakita, Formation of graphene nano-particle by means of pulsed discharge to ethanol, *J. Appl. Physics*, 111 (2013) 114304
19. L. Ouyang *et al.*, "The effect of solid content on the rheological properties and microstructures of a Li-ion battery cathode slurry" (eng), *RSC advances*, Jg. 10, Nr. 33, S. 19360–19370, 2020, doi: 10.1039/D0RA02651D.
20. M. Wang, X. Dong, I. C. Escobar und Y.-T. Cheng, "Lithium Ion Battery Electrodes Made Using Dimethyl Sulfoxide (DMSO)—A Green Solvent", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Jg. 8, Nr. 30, S. 11046–11051, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c02884.
21. Charles M. Hansen: *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*. CRC Press, 2007, ISBN 978-0-8493-7248-3