



forschen.
vernetzen.
anwenden.

Innovationsreport 2023

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 58 EWBG

Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien hoher Energiedichte mit Elektroden auf Basis dreidimensionaler Stromabnehmer (LiBaStrom)

Laufzeit:

01.06.2020 – 31.05.2023

Beteiligte Forschungsstelle(n):

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

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH
Duisburg

Fraunhofer-Institut für für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)
Standort Hermsdorf

iuta.de

Schlussbericht vom 31.10.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 58 EWBG

Thema

Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien hoher Energiedichte mit Elektroden auf Basis dreidimensionaler Stromabnehmer (LiBaStrom)

Berichtszeitraum

01.06.2020 - 31.05.2023

Forschungsvereinigung

Umwelttechnik

Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Energietechnik

Forschungseinrichtung 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT), Duisburg

Forschungseinrichtung 3: Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS

Gefördert durch:

Inhalt

1. Einleitung und Zielsetzung	4
Zielsetzung des Projekts	10
2. Bewertung der erzielten Ergebnisse	12
3. Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (UDE)	19
3.1. Experimenteller Teil	19
3.2. Arbeitspaket 3 Entwicklung von Si/C-basierten Anoden im Labormaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer	21
3.3. Arbeitspaket 4 Charakterisierung von Si/C-basierten Anoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer	27
3.4. Arbeitspaket 8: Vollzellenmessungen	40
3.5. Zusammenfassung	41
4. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2 (ZBT)	43
4.1. Arbeitspaket 5: Entwicklung von LiNi _x Co _y Mn _z O ₂ (NCM)-Kathoden im Labormaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer	43
4.2. Arbeitspaket 6: Charakterisierung von NCM-Kathoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer	46
4.3. Arbeitspaket 8: Vollzellenmessungen	54
4.4. Zusammenfassung	57
5. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 3 (IKTS)	58
5.1. Arbeitspaket 1: Auswahl und Beschaffung von 3D-Stromabnehmern	58
5.2. Arbeitspaket 2: Charakterisierung der 3D-Stromabnehmer	58
5.3. Arbeitspaket 4: Charakterisierung von Si/C-basierten Anoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer	64
5.4. Arbeitspaket 6: Charakterisierung von NCM-Kathoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer	65
5.5. Arbeitspaket 9: Überführung der entwickelten Si/C-basierten Anoden und NCM-Kathoden in den Technikumsmaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer	66
5.6. Zusammenfassung	73
6. Verwendung der Zuwendung	76
6.1. Forschungseinrichtung 1 (UDE)	76
6.2. Forschungseinrichtung 2 (ZBT)	76
6.3. Forschungseinrichtung 2 (IKTS)	76
7. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	77

8. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse	78
9. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	79
9.1. Umgesetzte Transfermaßnahmen	79
Regional Meeting of the International Society of Electrochemistry in Prague	79
9.2. Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Projektes	79
10. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts.....	80
11. Publikationen	80
12. Förderhinweis und Danksagung.....	80
13. Literaturverzeichnis	81
14. Abbildungsverzeichnis.....	83
15. Tabellenverzeichnis.....	87

1. Einleitung und Zielsetzung

LIB zeichnen sich durch hohe Energiedichten von bis zu 200 Wh/kg, hohe Zyklenfestigkeit und Schnellladefähigkeit aus. Sie eignen sich daher besonders für Anwendungen, bei denen der elektrochemische Speicher häufig ge- und entladen wird. Grundsätzlich besteht eine Lithium-Ionen-Zelle aus einer negativen Elektrode (Anode), einem Separator, einer Elektrolytlösung und einer positiven Elektrode (Kathode), siehe Abbildung 1.

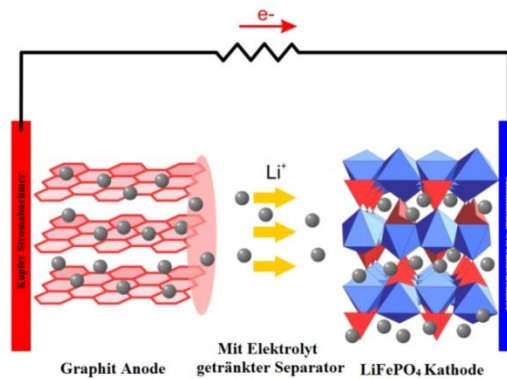


Abbildung 1: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle am Beispiel der Materialkomposition LiFePO_4 (Kathode) / Graphit (Anode), nach [JMa]

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



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



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

Die theoretische Kapazität in mAh/g der Aktivmaterialien wird mittels des Gesetzes von Faraday gemäß Gleichung 3 berechnet:

$$C_{\text{theor}} = I \cdot t / m = z \cdot F / M \quad \text{Gleichung 3}$$

Hierbei sind C_{theor} die theoretische Kapazität, I die elektrische Stromstärke, t die Zeit, m die Masse des Aktivmaterials, z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, F die Faraday Konstante und M die molare Masse des Aktivmaterials. Der angelegte Strom wird mit der so genannten C-Rate korreliert und gemäß der Beziehung $\text{C-Rate} = I/C$ **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** berechnet. Hierbei ist I die elektrische Stromstärke und C die absolute Kapazität der Batterie.

Bezüglich der als positive Elektrode verwendeten Materialien ist die Auswahl groß, es handelt sich in der Regel um Oxide oder Phosphate der Übergangsmetalle Fe, Ni, Mn und Co. Für die negative Elektrode wird häufig Graphit, Silizium-Kompositmaterialien oder auch Lithiumtitanat

verwendet. Durch Kombination der unterschiedlichen Materialien lassen sich im geladenen Zustand Ruhespannungen von 2 bis 5 V realisieren.

Elektroden für LIB klassischer Bauart basieren auf Stromabnehmerfolien mit Beschichtungen, die neben dem elektrochemisch aktiven Material noch Leitfähigkeitszusätze (z. B. Ruß) und Binder enthalten. Die Gesamtdicke der Elektrode beträgt 50 – 100 µm. Leitfähigkeitszusätze verbessern die elektrische Anbindung der Aktivmaterialpartikel. Da die Ein- und Auslagerung der Li⁺ in Abhängigkeit der Aktivmaterialien mit unterschiedlichen Gitterspannungen verbunden ist, müssen die aktiven Partikel in einem elastischen Bindernetzwerk zu einer kompakten, aber ausdehnungsfähigen Elektrode verbunden werden (siehe Abbildung 2).

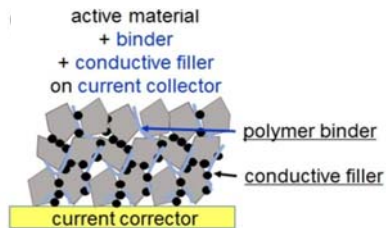


Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau einer LIB-Elektrode mit Aktivmaterial, Binder und Leitfähigkeitszusätzen [KHa]

Auf Metallfolien basierende Elektroden sind allerdings in ihrer Energiedichte (Wh/l bzw. Wh/kg) limitiert. Zur Erhöhung der Energiedichte muss die Massenbeladung gesteigert werden [JWg]. Wie in der Einleitung dargestellt, erlaubt die traditionelle Elektrodenarchitektur jedoch keine weitere Steigerung der Massenbeladung, da die Elektrodenschichten zunehmend vom Stromabnehmer delaminieren und lange Diffusionswege der Elektronen durch die Elektrode zu einer Erhöhung des Ohmschen Widerstands führen [SPz].

Elektrodenarchitekturen auf der Basis von 3D-strukturierten Stromabnehmern haben das Potential auch bei hohen Massenbeladungen einen schnellen Transport von Elektronen und Li⁺ im gesamten Volumen der Elektrode zu ermöglichen [MRs, YYe]. Die 3D-Stromabnehmerstruktur durchdringt bei diesem Elektrodenaufbau die gesamte Aktivmaterialmasse (inkl. Binder + Additiven). Kennzeichen von 3D-strukturierten Stromabnehmern sind daher ein 3D-Leitfähigkeitsnetzwerk und eine große Kontaktfläche zum Aktivmaterial. Die offene 3D-Struktur ermöglicht zudem eine hohe mechanische Stabilität der Elektrode beim Laden und Entladen, indem es als „Puffer“ für die großen Volumenänderungen des Aktivmaterials dient. Das ist insbesondere für Silizium-Kompositmaterialien mit einer Volumenänderung von bis zu 400 % ein großer Vorteil, da somit einer Filmablösung entgegengewirkt werden kann.

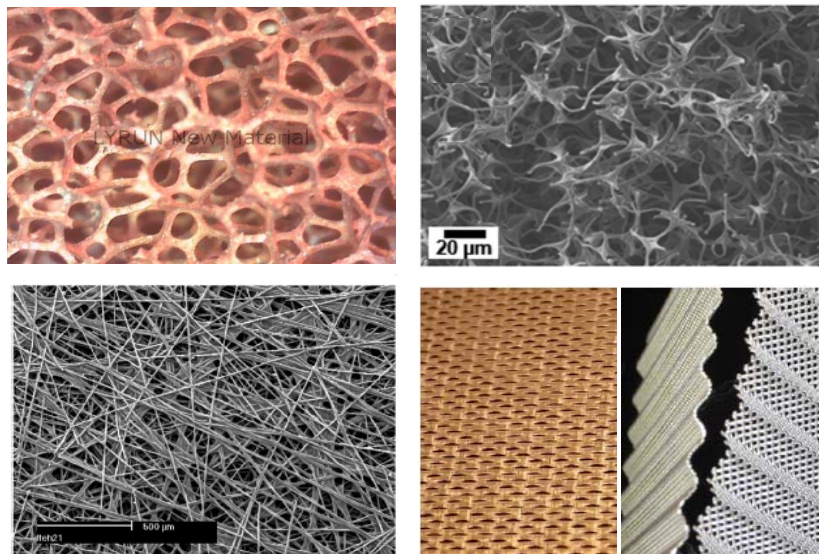


Abbildung 3: 3D-Stromabnehmer (von links oben nach rechts unten): Cu-Schaum [CLn]; Graphitschaum [ZZu]; Kohlenstoffpapier [FLu]; Cu- und Al-Streckmetall [DCn]

In der Literatur werden eine Reihe von möglichen Substraten diskutiert: Metall- und Graphitschäume [CLn, ZZu], Graphenschäume [HJi, NLi], poröse leitfähige Textilien [LLi, NAO], Kohlenstoffpapiere [YFu] und Streckmetalle [DCn, KZb, ZZg]. Gemeinsames Kennzeichen dieser Elektrodensubstrate ist ihre hohe Porosität, hohe spezifische Oberfläche, geringes spezifisches Gewicht und die hohe elektrische Leitfähigkeit. In Abbildung 3 sind beispielhaft mehrere 3D-Stromabnehmer dargestellt, die in diesem Projekt zum Einsatz kommen sollen.

Zur Elektrodenherstellung wird zuerst eine Paste aus Aktivmaterial, Binder und Leitfähigkeitszusätzen in einem Lösungsmittel erzeugt und auf eine Stromabnehmerfolie (Kupferfolie für die Anode, Aluminiumfolie für die Kathode) aufgebracht. Abbildung 4 verdeutlicht, dass dieses etablierte Verfahren prinzipiell auch für die Elektrodenherstellung auf Basis von 3D-Stromabnehmern adaptiert werden kann (vgl. insbesondere Kap. 3.1.5) [YYE].

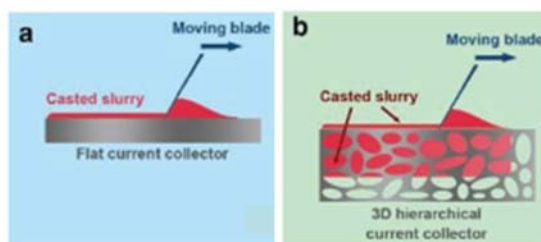


Abbildung 4: Qualitative Darstellung der Beschichtung einer Stromabnehmerfolie (a) und eines 3D Stromkollektors (b) mit der Elektrodendispersion [YYE]

Im Folgenden wird die durch Verwendung von 3D-Stromabnehmern erreichbare Erhöhung der Energiedichte auf Zellebene abgeschätzt. Als Referenz für die Kathode wurde eine kommerzielle High Energy NCM-Elektrode auf Al-Folie der Firma Custom Cells mit einer Aktivmassenbeladung von 24,6 mg/cm² und einer Flächenkapazität von 3,5 mAh/cm² ausgewählt (vgl. Tabelle 1). Diese Elektrode ist allerdings nicht hochstromfähig. Die Referenzanode besteht aus Si/C-Komposit, Leitfähigkeitsruß und Binder [80:15:5 Gew. %] auf Cu-Folie mit einer Aktivmassenbeladung von 3,5 mg/cm² und einer Flächenkapazität von ebenfalls 3,5 mAh/cm².

Als 3D-Stromabnehmer wurden Schäume, Streckmetalle und Kohlenstoffpapier betrachtet. Diese besitzen auf der Kathode eine Dicke von 300 bis 400 μm und können ca. 75 mg/cm^2 NCM aufnehmen. Auf der Anode wird eine Dicke von ca. 150 μm zur Aufnahme von knapp 11 mg/cm^2 Si/C-Komposit benötigt. Die kathodische und anodische Flächenkapazität ergibt sich jeweils zu 10,7 mAh/cm^2 (vgl. Tabelle 1).

Die auf Zellebene (Anode: Si/C; Kathode: NCM) mit 3D-Stromabnehmern erreichbare **gravimetrische Energiedichte** lässt sich zu 267 bis 296 mWh/g und damit um 22 bis 35 % höher als der Wert für die Referenzzelle (219 mWh/g) mit Stromabnehmerfolien abschätzen. Die Werte ergeben sich aus der mittleren Entladespannung von 3,51 V (bei 0,1 C), dem Gewicht der Elektrodenbeschichtung, der Stromabnehmer und des Separators, aber ohne Berücksichtigung des Elektrolyten.

Kathode mit NCM (theoretische Kapazität: 142 mAh/g)

Stromabnehmer		Flächengewicht [mg/cm^2]	Aktivmassenbeladung NMC [mg/cm^2]	Masse Elektrode NMC [mg/cm^2]	Flächenkapazität [mAh/cm^2]	Spezifische Kapazität [mAh/g]
Werkstoff	Art					
Aluminium	Al-Folie	6,6	24,6	37,3	3,5	93,8
	Al-Schaum	12,0	75,0	105,6	10,7	101,0
	Al-Streckmetall	18,3	75,0	112,0	10,7	95,3
	Kohlenstoffpapier	16,7	75,0	110,1	10,7	96,8

Anode mit Si/C-Komposit (theoretische Kapazität: 1000 mAh/g)

Stromabnehmer		Flächengewicht [mg/cm^2]	Aktivmassenbeladung Si/C [mg/cm^2]	Masse Elektrode Si/C [mg/cm^2]	Flächenkapazität [mAh/cm^2]	Spezifische Kapazität [mAh/g]
Werkstoff	Art					
Kupfer	Cu-Folie	13,4	3,5	15,4	3,5	227,5
	Cu-Schaum	7,0	10,7	20,3	10,7	524,8
	Cu-Streckmetall	14,0	10,7	27,4	10,7	390,5
	Kohlenstoffpapier	7,5	10,7	20,9	10,7	512,2

Tabelle 1: Flächengewicht, Elektrodengewicht und Kapazität von NCM-Kathoden und Si/C-Anoden für verschiedene Stromabnehmer

Die zu erwartende Steigerung der **volumetrischen Energiedichte** fällt etwas moderater aus und liegt mit 695 bis 725 mWh/cm^3 etwa 10 bis 15 % höher als die Energiedichte der Zelle auf Basis der traditionellen Elektrodenarchitektur (ca. 630 mWh/cm^3). Die Werte verdeutlichen eindrucksvoll das Potential des hier verfolgten Entwicklungsansatzes zur Realisierung von kompakten LIB mit geringem Volumenbedarf.

Silizium bildet mit Lithium elektrochemisch eine Legierung, wobei die theoretische Kapazität 4200 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) beträgt. Somit wird eine ähnliche Kapazität wie bei Lithium erreicht, wobei eine weitaus höhere Sicherheit im Vergleich zur Nutzung metallischen Lithiums gewährleistet werden kann [MOc]. Die Legierungsbildung ist mit einer Volumenausdehnung von bis zu 400 % verbunden [MNC]. Das führt zur Zerstörung des Leitfähigkeitsnetzwerkes und zur Delamination der Beschichtung vom Stromabnehmer, resultierend in einem signifikanten Kapazitätsverlust. Außerdem wird aufgrund des geringen Potentials der Lithium-Silizium-Legierungsbildung der Elektrolyt reduktiv zersetzt. Allerdings bildet sich eine Passivschicht (Solid Electrolyte Interphase, SEI) auf den Siliziumpartikeln aus, die eine weitere Elektrolytzersetzung hemmt [CCn, UAK].

Die Stabilität von Si-basierten Elektroden kann durch Materialien mit einer Partikelgrößenverteilung im Nanometermaßstab verbessert werden [JSh, BLg]. Durch die Verwendung von nano- im

Vergleich zu mikroskaliertem Aktivmaterial wird der Diffusionsweg für Elektronen und Li^+ verringert, sodass die Kinetik des Ladungstransports während der Lithiierung/Delithiierung signifikant erhöht wird [LXo, SGi]. Bei **Silizium-Kohlenstoff-Kompositen** wird nanokristallines Silizium in eine leitfähige Kohlenstoffmatrix, eingebettet. Das Konzept beruht auf der Vorstellung, die Volumenänderung der Siliziumpartikel durch das flexible Kohlenstoffgerüst aufzufangen [AMi, BPk, CKn, CPk, JMg, YLe]. UDE hat mehrere Si-Nanokomposite, die vom Institut für Verbrennung und Gasdynamik hergestellt wurden, zu Anoden verarbeitet und elektrochemisch charakterisiert. In diesen Nanokompositen sind die Si-Partikel dreidimensional mit CNT's verlinkt und in eine Polyanilinmatrix [LXa], eine poröse Kohlenstoffmatrix [YSr] oder in ein Netzwerk aus reduziertem Graphenoxid (rGO) eingebunden [LXo]. Abbildung 5 zeigt die Zyklenbeständigkeit einer Vollzelle mit Si-CNT-rGO-Anode und Lithiumeisenphosphat-Kathode. Die Zelle wurde kapazitätslimitiert über 1000 Zyklen betrieben (ca. 650 mAh/g bezogen auf die Anode).

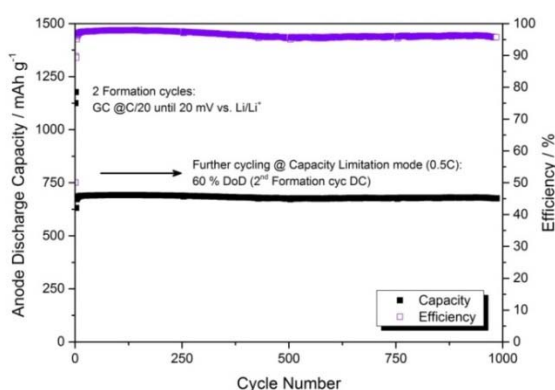


Abbildung 5: Demonstration der Zyklenstabilität einer Vollzelle mit Si-CNT-rGO-Anode und Lithiumeisen-phosphat-Kathode bei einer C-Rate von 0,5 für Laden und Entladen. Zellfläche = 1 cm², Anoden-Zusammensetzung: 80 % CNT-rGO; 15 % PAA; 5 % Ruß (Quelle: UDE)

Um die Volumenänderung des Siliziums während der Lithiierung/Delithiierung aufzufangen ist der Einsatz von 3D-strukturierten Stromabnehmern eine aussichtsreiche Strategie. Durch die Verwendung von 3D Stromabnehmern für Kathoden in Lithium-Ionen Batterien kann die spezifische Flächenkapazität erhöht und somit die Energiedichte verbessert werden. Zusätzlich kann eine höhere mechanische Stabilität erreicht werden. In der Literatur wird eine Reihe von Materialien beschrieben, die diese Aufgabe erfüllen. **Aluminium-Schaum** als Stromabnehmer bietet einen vielversprechenden Ansatz. Eine hohe Beladung des Aktivmaterials kann durch die Poren in den Schaum eindringen und das gesamte Volumen der Elektrode ausnutzen und so das Verhältnis von inaktivem zu aktivem Material reduzieren [MFg, DNe, JWg, JNa].

Zur Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Zellen stehen grundsätzlich verschiedene Beschichtungsprozesse zur Verfügung. Prinzipiell wird bei den Beschichtungsverfahren zwischen selbstdosierenden und vordosierten Beschichtungsverfahren unterschieden. Dabei zählt zu den selbstdosierenden Beschichtungsverfahren beispielsweise das Rakelverfahren und zu den vordosierten das Schlitzdüsenverfahren [JBd]. Die folgende Abbildung zeigt einen Vergleich zwischen dem Rakel-Beschichtungsverfahren (doctor blade), bei dem der zu vergießende Schlicker über zwei feststehende Rakel vergossen wird, und dem Schlitzdüsenverfahren (slot die).

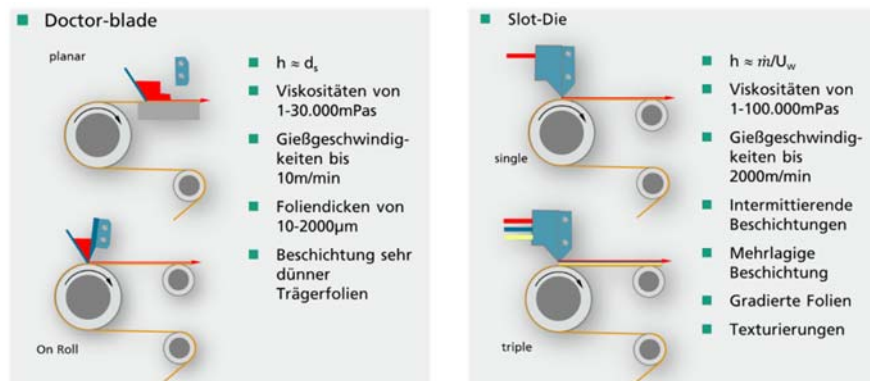


Abbildung 6: Vergleich der Beschichtungsverfahren Rakel (doctor blade) und Schlitzdüse (slot die)

Zur Elektrodenherstellung wird zuerst eine Paste bzw. Schlicker aus Aktivmaterial, Binder und Leitfähigkeitszusätzen in einem Lösungsmittel erzeugt. Die so produzierte Elektrodenpaste wird nach dem Stand-der-Technik auf eine Stromabnehmerfolie (Kupferfolie für die Anode, Aluminiumfolie für die Kathode) aufgebracht.

Das Foliengießen als keramische Formgebungstechnologie ist prädestiniert für die Herstellung dünner, ebener Keramikbauteile [FAa], [RMr]. Dieses Verfahren wurde 1942 durch Dr. Rath (Hermisdorf) patentiert [Patentschrift Nr. 902953]. Feingemahlene keramische Pulver oder andere Werkstoffe werden dabei in mehreren aufeinanderfolgenden Arbeitsschritten in speziellen Lösemittelgemischen unter Zusatz geeigneter Dispergatoren dispergiert, mit organischen Bindern und Weichmachern [RMo] versetzt und zu einem viskosen Gießschlicker verarbeitet. Die Formgebung erfolgt nach dem **Doctor-Blade-Verfahren**, wobei der auf eine sich bewegende Gießunterlage aufgegebene Gießschlicker unter feststehenden Rakelmessern hindurchgezogen wird.

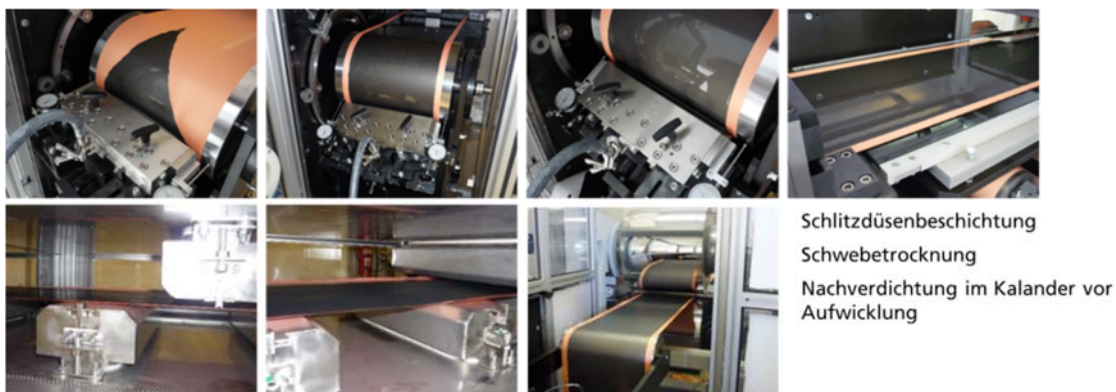
Bei der sich unmittelbar an die Formgebung anschließenden Trocknung wird das Lösemittel vollständig entfernt, und es entsteht eine flexible, schneid- und stanzbare Grünfolie. Diese Folie enthält je nach verarbeitetem Werkstoff und technologischen Erfordernissen 10 -20 % organische Bestandteile. Die Höhe der gegossenen Folie ist durch geeignete Einstellung der Schlickerrheologie und des Rakelspaltes beeinflussbar, die Breite der Folie wird durch die Dimensionierung des Gießkastens bestimmt. Die folgende Abbildung 7 zeigt einen Ausschnitt der an der Forschungsstelle IKTS vorhandenen technischen Ausstattung (kontinuierliche und diskontinuierliche Gießanlagen, Laborcoater).



Abbildung 7: Links: Diskontinuierliche Gießanlage, Bandgeschwindigkeit 0,1 - 0,4 m/min, 12,8 m Länge, Dosierung über Schwerkraft, Schichtdicken 30 μm - 1,5 mm; Mitte: Kontinuierliche Gießanlage, Fa. KEKO/ Slowenien, Bandgeschwindigkeit 0,1 - 3 m/min, Länge 10,5m, Dosierung über Schwerkraft oder Druck, Schichtdicken $\sim 20 \mu\text{m}$ – 500 μm ; Rechts: Laborcoater, Fa. KMS, Dresden, Bandgeschwindigkeit 0,1 – 10 m/min, Länge 6 m, Dosierung über Druckvorratsbehälter oder über Schwerkraft, realisierbare Schichtdicken 20 μm – 500 μm , Gießen mit Gießkasten oder auf Rolle

Die **Schlitzdüsenbeschichtung** ist ein Beschichtungsverfahren, welches ebenfalls zur Herstellung dünner Schichten verwendet wird. Ursprünglich wurde es in der Fotografie- und Papierindustrie verwendet. Diese Anwendung wurde 1954 durch E. Beguin [ABn] patentiert.

Zahlreiche Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet begannen Ende der 70-iger Jahre. Bei dem Schlitzdüsenbeschichtungsverfahren wird der Schlicker in eine feststehende Schlitzdüse dosiert und dann auf ein sich bewegendes Substrat übertragen.



Schlitzdüsenbeschichtung
Schwebetrocknung
Nachverdichtung im Kalandertisch vor Aufwicklung

Abbildung 8: Darstellung der Schlitzdüsenbeschichtung

In der Batterietechnologie erlangt die Schlitzdüsenbeschichtung immer mehr Aufmerksamkeit, da dieses Verfahren energie- und kosteneffizient ist. Die folgende Abbildung 8 zeigt die am IKTS Hermsdorf vorhandene Ausstattung für die Beschichtung nach dem Schlitzdüsenverfahren.

Auf der Basis des am IKTS zur Verfügung stehenden Maschinenparks können daher 3D-Stromabnehmer mittels Raket- als auch mittels Schlitzdüsenverfahren beschichtet werden.

Zielsetzung des Projekts

Bisherige Entwicklungen im Bereich der Elektrodenherstellung von LIB konzentrieren sich häufig auf die Verwendung von Metallfolien als Stromabnehmer. Bei diesen Elektroden wird allerdings

aufgrund der begrenzten Massenbeladung an Aktivmaterialien die theoretisch mögliche Energiedichte der Batterie nicht annähernd erreicht.

Eine wichtige Stellschraube zur Steigerung der Energiedichte der LIB sind Elektrodenarchitekturen, die auf 3D-Stromabnehmerstrukturen basieren. Ziel des beantragten Vorhabens war daher die Entwicklung von Anoden und Kathoden auf Basis von Metall- bzw. Graphitschäumen, Kohlenstoffpapier und Streckmetallen als 3D-Stromabnehmerstrukturen. Derartige Elektroden weisen folgende Vorteile auf [DCn]:

- Höhere Energiedichte der Elektroden durch höhere Massenbeladung
- Bessere chemische Anbindung der Beschichtung an den Stromabnehmer und dadurch geringere Neigung zur Delamination und somit erhöhte Zyklenfestigkeit
- Poröse Stromabnehmerstrukturen verhalten sich nicht so steif wie Metallfolien, so dass die Spannungen, die z. B. durch die Volumenexpansion bei der Lithiierung von Silizium entstehen, besser abgebaut werden können [QSi, DCn]
- Möglichkeit der Herstellung von binderfreien Elektroden bzw. Elektroden mit stark reduzierten Binderanteil [YYe]
- Poröse Elektroden werden durch den Elektrolyten schneller benetzt. Die Verkürzung der Benetzungszeit kann zu einer erheblichen Zeiteinsparung bei der automatisierten Zellproduktion führen

2. Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die Aufteilung des gesamten Vorhabens ist in Abbildung 9 gezeigt. Die Arbeitspakete der FE 1, FE 2 und FE 3 wurden jeweils in enger Absprache abgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Arbeitspakete werden im Folgenden in der Reihenfolge der AP bewertet.

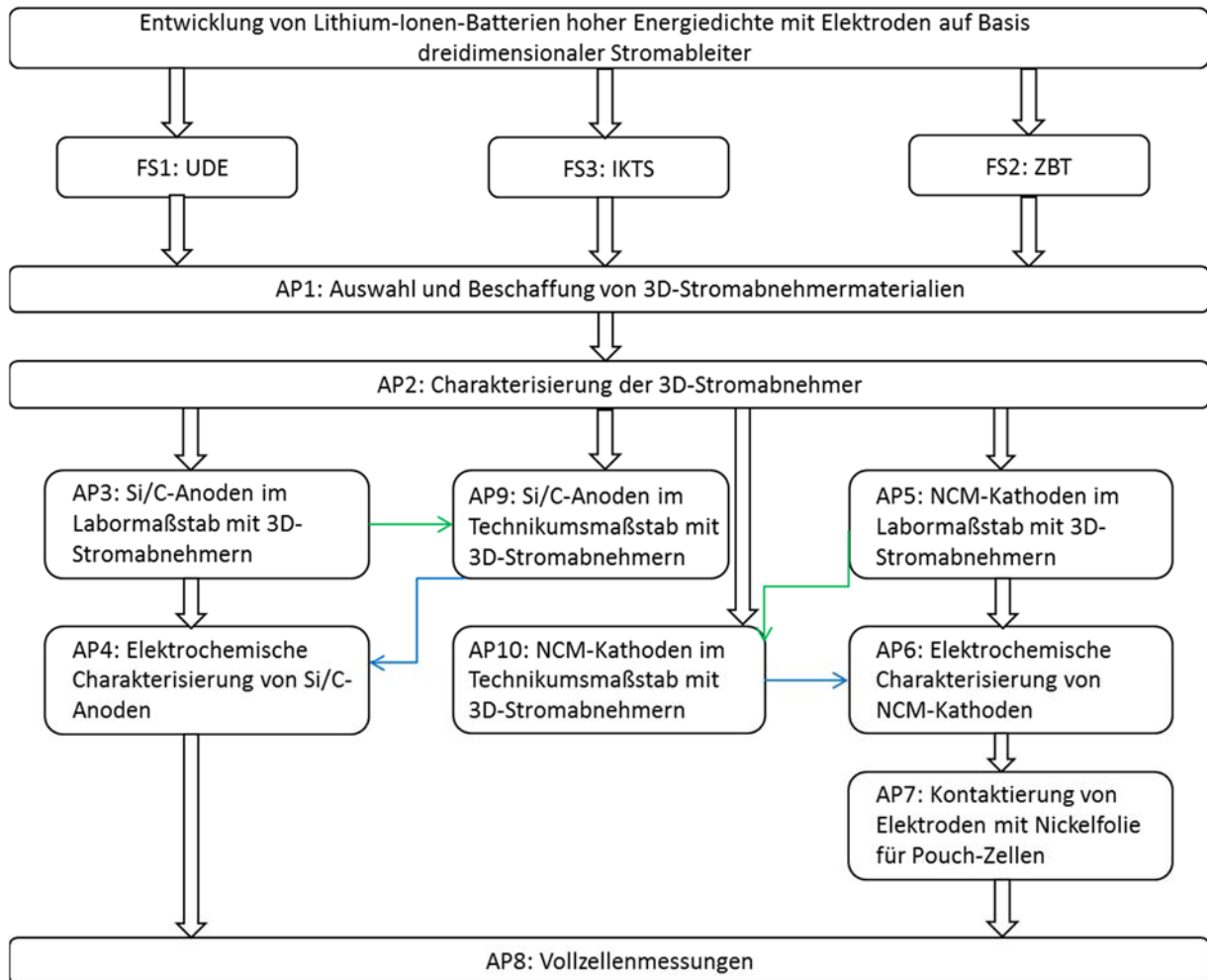


Abbildung 9: Arbeitsdiagramm

AP	Titel	Ergebnis
1	<i>Auswahl und Beschaffung von 3D-Stromabnehmermaterialien</i>	In diesem AP sollten zunächst geeignete 3D-Stromabnehmer recherchiert, ausgewählt und beschaffen werden. ZBT hat die Auswahl und Beschaffung von Kohlenstoffpapieren übernommen. Dabei wurden 11 Kohlenstoffpapieren unterschiedlicher Morphologie und Dicke, partiell als Muster beschaffen. Davon konnten strukturbedingt allerdings 7 (SGL 28AA, SGL 29AA, SGL 38AA, Freudenberg H15, Freudenberg H23, SpectraCarb 2050A-1550 und AvCarb EP 55) als Stromabnehmer erfolgreich beschichtet und getestet werden. Die Universität Duisburg-Essen hat die Beschaffung der Schäume und Streckmetalle übernommen. Es wurden zwei ver-

schiedene Schäume (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) beschafft und fünf verschiedene Streckmetalle (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

Die Ziele dieses AP wurden erreicht

2 Charakterisierung der 3D-Stromabnehmer

Dieses AP behandelte die Charakterisierung der 3D-Stromabnehmer.

Es erfolgten Feldemissions-Rasterelektronen-Aufnahmen (FEREM), um die Oberfläche der Stromabnehmer abzubilden. Folgende Stromabnehmer wurden für die Untersuchungen übergeben: Microgrid Cu25 (Dexmet), Cu; 1Al 7-050 F (Dexmet), Al; 1EdCu8-031F (Dexmet), Cu; R1 Cu (Benmetal), Cu; R1 Alu (Benmetal), Al; AVCarb EP 55; H15 und SpectraCarb 2050a

Diese Untersuchungen zur Oberflächen- und Porenstrukturaufklärung wurden an allen übergebenen Stromabnehmermaterialien durchgeführt. Auf Grund dessen konnte die Oberflächenstrukturen aufgeklärt werden und wichtige Hinweise für das Vorgehen bei der Beschichtung mit Aktivmaterialien gewonnen werden.

Im Vordergrund stand die Untersuchung der Benetzung unterschiedlicher Kohlenstoffpapiere mit verschiedenen Lösungsmitteln. Das wurde durch Auftragung eines Tropfens Lösungsmittel auf die unterschiedlichen Substrate umgesetzt.

Die Kohlenstoffsubstrate konnten durch die organischen Lösungsmittel Ethanol und *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gut benetzt werden. Im Gegensatz dazu konnten diese mit Wasser nicht benetzt werden, wobei ein Lotusblüteneffekt beobachtet wurde. Allerdings konnte durch thermische Vorbehandlung ausgewählter Kohlenstoffpapiere bei 400 °C eine Benetzung mit Wasser realisiert werden.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

3 Entwicklung von Si/C-basierten Anoden im Labormaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer

3.1 Anodenherstellung auf Basis von Kupferfolie

Es wurde zunächst eine am LET bekannte und erprobte Elektrodenzusammensetzung verwendet. Als Binder wird eine Mischung aus PAA und Carboxymethyl-Cellulose (CMC) verwendet, und der Feststoffanteil im Lösungsmittel, welches aus 96 % Wasser und 4 % Ethanol besteht, beträgt 28 %. Die fertige Elektrodenpaste wurde mit einem Rakelspalt von 200 µm und 300 µm auf Kupferfolie aufgetragen. Allerdings weisen die Elektrodenfilme Risse in der Struktur auf und bei einer Dicke von 300 µm bröselte der Elektrodenfilm teilweise von der Folie ab. Daher wurde die Rezeptur überarbeitet, mit der auch bei höheren Beschichtungsdicken ein homogener Elektrodenfilm erzeugt werden konnte.

3.2 Anodenherstellung auf Basis von Kupfer- und Graphitschäumen sowie Kohlenstoffpapieren

Für die Beschichtung / Befüllung der Kohlenstoffpapiere und Kupferschäume wurden verschiedene Rezepturen entwickelt.

Es wurden zwei verschiedene Kohlenstoffpapiere der Firma Freudenberg mit einer Si/C Rezeptur auf Basis von PAA, CMC und Laponite als Binder beschichtet. Die Elektrodenfilme beider Kohlenstoffpapiere zeigen einen homogenen Elektrodenfilm.

Es wurden ebenfalls zwei verschiedene Schäume befüllt. Für den Schaum von MIT musste die Lösungsmittelzusammensetzung angepasst werden, da die Elektrodenpaste ansonsten nicht in den Schaum eindringen konnte. Der andere Schaum wies mit 2 mm eine zu hohe Dicke auf. Diese wurde im Vorfeld auf 360 µm

	reduziert. Beide Schäume konnten nach Anpassungen mit der Elektrodenpaste befüllt werden.
3.3 <i>Anodenherstellung auf Basis von Cu-Streckmetallen</i>	Für die Beschichtung der Streckmetalle wurde zunächst eine herkömmliche Elektrodenpaste mit PAA und CMC verwendet. Die Streckmetalle wurden auf eine Kupferfolie gelegt. Diese dient allerdings lediglich zum Auffangen der Elektrodenpaste, falls diese durchläuft. Mit einer Rakel wurde die Paste dann auf das Streckmetall aufgebracht. Die Elektrodenpaste floss jedoch überwiegend durch den Stromabnehmer. Daher wurde die Rezeptur angepasst und die Methode der Auftragung wurde dahingehend verändert, dass die Streckmetalle freistehend beschichtet wurden. Mit dieser Anpassung konnte eine gute Beschichtung mit hohen Massenbeladungen erreicht werden

Die Ziele des Arbeitspaketes wurden erreicht.

4 *Charakterisierung von Si/C-basierten Anoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer*

4.1 <i>Strukturaufklärung</i>	Mittels FEREM-Aufnahmen der Ober- und Bruchflächen wurden die Proben beurteilt. Von jeder Probe wurden ca. 8 -10 Bilder im Auflösungsbereich von 100-fach – 50000-fach angefertigt. Diese Aufnahmen wurden anschließend an die Projektpartner übergeben. Folgende Proben wurden übergeben: <ul style="list-style-type: none"> • SI-A-LBS-002, XG-Si/C + Graphit + Ruß • CP-LBS-002-H15, XG-Si/C + Graphit + Ruß • F-LBS-002-MIT, XG-Si/C + Graphit + Ruß • CP-LBS-002-G0, 36, XG-Si/C + Graphit + Ruß • S-LBS-006-H23, XG-Si/C + Graphit + Ruß • CP-LBS-002-G0,36 eingetaucht, XG-Si/C + Graphit + Ruß • G-LBS-012-G0,36, XG-Si/C + Graphit + Ruß • S-LBS-006-D, XG-Si/C + Graphit + Ruß
--------------------------------------	--

Die Ziele des Arbeitspaketes wurden erreicht.

4.2 <i>Elektrochemische Charakterisierung der im Labormaßstab hergestellten Anoden</i>	Für die Elektrochemische Charakterisierung der im Labormaßstab hergestellten Elektroden waren Funktionstests von 10 bis 20 Zyklen vorgesehen, da schon während der Antragsphase abzusehen war, dass aufgrund der hohen Beladung nicht viele Zyklen in Halbzellen möglich sein werden. Die Lithium Ionen werden an der Oberfläche des metallischen Lithiums dendritisch abgeschieden, was schließlich zu einem Kurzschluss führt. Die Funktionalität konnte für alle untersuchten Stromabnehmer nachgewiesen werden. Allerdings konnten keine hohen Zyklenzahlen erreicht werden und die Untersuchung von sehr hoch beladenen Elektroden war nicht möglich. Daher wurden die Elektroden auch in einer symmetrischen Zelle untersucht. Hier konnte die Funktionalität der hoch beladenen Elektroden nachgewiesen werden und es konnten 100 Zyklen erreicht werden. Ebenfalls wurde gezeigt, dass Vollzellen mit Si/C-Anoden und NCM-Kathoden auf Basis von Streckmetallstromabnehmern funktionstüchtig sind.
---	--

Die Ziele des Arbeitspaketes wurden erreicht.

4.3 <i>Elektrochemische Charakterisierung der im Technikumsmaßstab hergestellten Anoden</i>	Die vom Projektpartner FE3 zur Verfügung gestellten Technikumselektroden wurden erfolgreich in Halbzellen verbaut und elektrochemisch untersucht. Es standen Elektroden mit drei unterschiedlichen Beschichtungsdicken zur Verfügung. Die Untersuchung zeigte, dass bei höheren Beschichtungsdicken die Kapazität während der Zyklisierung stärker abfällt.
--	---

Die Ziele des Arbeitspaketes wurden erreicht.

5	<i>Entwicklung von LiNixCoyMnzO2 (NCM)-Kathoden im Labormaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer</i>	
5.1	<i>Kathodenherstellung auf Basis von Aluminiumfolien</i>	<p>Es wurden zunächst Rezepte für NCM 523 auf Basis wässriger Bindersysteme zur Realisierung kostengünstiger und umweltfreundlicher NCM-Elektroden entwickelt (Fachkenntnisse dazu vom Vorprojekt lagen vor). Danach folgte Rezeptentwicklung für NCM 622-Elektroden auf Basis von Polyvinylidene Fluorid (PVDF)/NMP, von PVP (Polyvinylpyrrolidon), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) und Ethanol und von PVP, Na-CMC, H₃PO₄ und Wasser. Darüber hinaus wurden Rezepte für NCM 811-Elektroden auf Basis von PVP, HPMC, und Ethanol, sowie für NCM 811-Elektroden auf Basis von PVP, Na-CMC (Natrium Carboxymethylcellulose), H₃PO₄ und Wasser entwickelt. Zusätzlich konnte die Herstellung von NCM622-PVDF-Kathoden mit einem alternativen, umweltfreundlichen Lösungsmittel γ-Valerolacton (durch den projektbegleitende Ausschuss zur Verfügung gestellt) realisiert werden. Es konnten Elektroden mit PVP sowie Na-CMC als Bindermischung, Leitfähigkeitsadditiven und unterschiedlicher Mineralsäuren HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄ mit Konzentration = 0,1 M hergestellt werden. Nachträglich wurden Modellversuche mittels Auslagerung von NCM in den jeweiligen Säuren durchgeführt. Die Filtrate wurden mittels ICP-OES analysiert. Mit den getrockneten Pulvern wurden danach Modell-Elektroden mit dem organischen Bindersystem NMP/Polyvinylidenfluorid (PVDF) erfolgreich hergestellt.</p>
5.2	<i>Kathodenherstellung auf Basis von Schäumen und Kohlenstoffpapieren</i>	<p>Die entwickelten Rezepte für NCM 622 Elektroden auf Basis von PVDF/NMP und diese für NCM 622 Elektroden auf Basis von PVP, (HPMC) / Ethanol wurden auf insgesamt 7 unterschiedliche Kohlenstoffpapiere mit einem Rakelspalt von 30 μm aufgetragen. Um die Packungsdichte sowie die Aktivmaterialbeladung zu erhöhen, wurde zusätzlich auf ausgesuchte Kohlenstoffpapiere eine Mehrfachbeschichtung (zwei- bzw. dreifache Beschichtung) getätigt.</p> <p>Es konnte dabei eine gute Benetzung der Kohlenstoffpapiere, sowie homogene Elektroden bei Einfachbeschichtung realisiert werden. Bei Mehrfachbeschichtung konnten farbliche Unterschiede innerhalb der Beschichtung festgestellt werden.</p>
5.3	<i>Kathodenherstellung auf Basis von Streckmetallen</i>	<p>Das Rezept für NCM 622 Elektroden auf Basis von PVDF/NMP wurde auch hier eingesetzt. Dabei wurden Mischvorgang und Feststoffanteil angepasst, um die Viskosität zu erhöhen und dabei eine gute Durchmischung zu erhalten. Die resultierende Slurries wurden auf zwei unterschiedliche Streckmetalle („grobmaschig und feinmaschig“) aufgetragen. Trotz Rezept- und somit Viskositätsanpassung ist es den Kathodenslurries gelungen durch die die jeweiligen Streckmetalle durchzudringen, vor allem bei den grobmaschigen. Bei den feinmaschigen wurde anschließende Verdichtung der Proben durchgeführt.</p> <p>Mit der Auftragung einer NCM811-PVDF-Paste und einer NCM811-PVP-Paste konnten auf feinmaschiges Al-Streckmetall Kathoden mit unterschiedlicher Verdichtung realisiert werden. Durch freistehende, nicht automatisierte Beschichtung wurden homogene Elektroden erhalten bei deren die Paste nicht durchdringen konnte. Abhängig von der Zusammensetzung und des Beschichtungsprozesses konnten unterschiedliche Beladungen erhalten werden.</p>

Die Ziele des gesamten AP wurden erreicht.**6 Charakterisierung von NCM-Kathoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer****6.1 Strukturaufklärung**

Die Aufgaben des AP wurden auf die Technikums Elektroden aus AP 9.3 ausgedehnt.

Es wurden der FE3 unterschiedliche Proben zur Strukturanalyse übermittelt.

Mittels FEREM wurde eine bildgebende Strukturaufklärung der am ZBT entwickelten Kathoden durchgeführt. Die Ergebnisse wurden an den Projektpartner übergeben. Für die analytischen Untersuchungen wurden folgende Proben übergeben:

- LS K 022 AvCarb EP55: NCM / PVDF / Carbon Paper
- LS K 022 H15: NCM / PVDF / Carbon Paper
- LS K 022 SpectraCarb 2050a 1550: NCM/PVDF/Carbon Paper
- LS K 022 29AA: NCM / PVDF / Carbon Paper
- SpectraCarb 2050a 1550 : Carbon Paper
- LS K 007: NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
- LS K 011: NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
- LS K 018: NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
- LS K 020: NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
- LS K 021: NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
- LS K 022 Al: NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
- LS K 006: NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
- LS K 015b: NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
- LS K 017c: NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu

Hierbei handelt es sich um NCM-Materialien, die sowohl auf Carbon Paper als auch auf Alu beschichtet wurden.

Wie zu erwarten war, ergaben sich sehr unterschiedliche Strukturen der Elektroden in Abhängigkeit des Stromabnehmers mit entsprechend ziemlich unterschiedlicher Befüllung der Hohlräume. Im Allgemeinen konnte eine homogene Partikelverteilung erzielt werden, also keine Insel- oder Teppichbildung und kein deutlicher Unterschied in Abhängigkeit des NCM.

6.2 Elektrochemische Charakterisierung

Während der Arbeiten in diesem AP wurden alle hergestellten (NCM 622 und NCM 831205) Kathoden auf Al- und diversen 3D-Stromabnehmern elektrochemisch in Knopfzellen zyklisiert. Es wurde sowohl die Hochstromfähigkeit (bis 40 C) als auch die Zyklenfestigkeit (mit 1 C Laden und 2 C Entladen) ermittelt.

Im Allgemeinen wurde die Hochstromfähigkeit erhöht bei Verdichtung mancher 3D-Stromabnehmer und bei Verwendung des üblichen, aber toxischen Bindersystems PVDF/NMP. Es konnte keine bessere Hochstromfähigkeit bei Verwendung von Kohlenstoffstromabnehmern anstatt von Al beobachtet werden.

Es wurden auch Knopfzellen (Halbzellenkonfiguration) mit den NCM 831205 Kathoden in Abhängigkeit der Phosphat-/Hydrogenphosphat/Protonen-Konzentration (modifiziertes Rezept bez. der Einstellung des pH-Werts) mit wässrigem Bindersystem und Binder-Polymere (PVP/Na-CMC)) hergestellt und auf unterschiedlich vorbehandelter Aluminiumfolien (geprimert) aufgetragen und zusammengebaut. Die Ergebnisse streuten ziemlich voneinander und waren generell nicht eindeutig reproduzierbar.

Die Ziele des gesamten AP wurden erreicht.**7 Entwicklung eines Verfahrens zur Kontaktierung von Elektroden auf Basis porö-**

Auf Grund eines gravierenden technischen Defektes in der Anlage für die Pouch-Zellen Fertigung konnten keine Pouch-Zellen aufgebaut und nachfolgend getestet werden. Daher konnte dieses AP nicht bearbeitet werden und dementsprechend wurden seine Ziele nicht erreicht

ser 3D-Stromabnehmer mit Nickelfolie für Pouch-Zellen

Die Ziele wurden nicht erreicht.

- 8 Vollzellenmessungen** Im Rahmen des Arbeitspaketes wurden Knopf-Vollzellen aufgebaut und elektrochemisch charakterisiert. Dabei wurden NCM 622 und NCM 831205 Kathoden, Si-Anoden von der FE1, sowie am ZBT hergestellten Graphit-Anoden, basiert sowohl auf NMP als auch auf Ethanol als Lösemittel und auf diversen Stromabnehmern wie Al-Folie, Al-Schaum, Al-Streckmetall, und Kohlenstoff-Papier Spectracarb 2050 A-1550 aufgetragen und unterschiedlich verdichtet, eingesetzt. Im Laufe der Arbeiten in diesem AP wurde eine erfolgreiche Anpassung des Zelldesigns, Variation des Prüfplans, sowie Variation der Elektroden durchgeführt. Bei den Vollzellen mit Si-Anoden konnte extreme Degradation beobachtet werden. Nach weniger als 50 Zyklen fiel die Kapazität auf weniger als 10 mAh/g_{Kathode} ab, infolgedessen die Si-Anoden durch am ZBT hergestellte Graphit-Anoden ersetzt wurden, um zunächst das Zelldesign verbessern zu können.
- Es gelang Knopfzellen mit moderat beladenen Kathoden (bis zu 11 mg_{NCM811}/cm²) auf Basis von 3D-Stromabnehmern (Streckmetall, Schäume, Kohlenstoffstromabnehmer) und Graphit-Anoden die Hochstromfähigkeit bis zu 5 C und die Langzeitstabilität bis zu 250 Zyklen zu untersuchen. Die so untersuchten Vollzellen zeigten im Vergleich zu den Halbzellen gleicher Kathoden eine gute Hochstromfähigkeit und über 250 Zyklen einen Kapazitätserhalt von mindestens 80 %.

Die Ziele dieses AP wurden erreicht.

- 9** Überführung der entwickelten Si/C-basierten Anoden und NCM-Kathoden in den Techniksmaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer
- 9.1 Elektrodenherstellung auf Basis von flachen Metallfolien** Von seitens der UDE und des ZBT wurden an das IKTS Rezepturen übergeben, welche dem Skalierungsprozess zugeführt werden sollten. Es handelte sich hierbei um 1 Si/C- und 4 NMC-Rezepturen.
- Für die Schlickeraufbereitung bis zum Vergießen wurde eine Binderlösung hergestellt, die Aktivmaterialien zugemischt und der Schlicker filtriert und entlüftet.
- Da bei der Rezepturübertragung von Pasten-Zusammensetzungen ausgegangen wird, war es bei den Zusammensetzungen des ZBT nötig, die Viskosität für die Verarbeitbarkeit mittels Folien gießen anzupassen. Dies erfolgte durch eine Verringerung des Anteils der Cellulose im Schlicker. Die Rezeptur der UDE lag in ihrer Viskosität bereits in einem gut gießbaren Bereich. Die Gießversuche wurden auf der diskontinuierlichen Foliengießanlage durchgeführt. Die Rezepturen für Anoden- Kathodenbeschichtung wurden erfolgreich in den Techniksmaßstab überführt. An das ZBT bzw. an die UDE wurden die Proben übergeben.
- 9.2 Elektrodenherstellung auf Basis von Metall- sowie Graphitschaum und Kohlenstoffpapieren** Es konnten keine Beschichtungen auf Metallschäume, Graphitschäume sowie Kohlenstoffpapiere durchgeführt werden. Die hierfür übergebenen Pasten- Zusammensetzungen konnten zwar aufskaliert werden, es war bis zum Ende der Projektlaufzeit aber nicht möglich, für den eigentlichen Beschichtungsprozess diese Materialien als Rollenware zu bekommen, um sie in eine

Foliengießanlage einzuspannen. Auch war es nicht möglich, ausreichend große Sheets dieser Materialien zu beschaffen, um Versuche an einem Siebdruckautomaten durchzuführen.

Auf Grund dessen wurden die Aktivitäten in AP 9.3 sowie im Bereich der Charakterisierung der beschichteten Stromabnehmer stark erhöht.

9.3 *Elektrodenherstellung auf Basis von Streckmetallen*

Von beiden Projektpartnern wurden Rezepturen für die Elektrodenherstellung auf Basis von Streckmetallen im Technikumsmaßstab übergeben.

Auch hier war die Rezeptur des ZBT (NCM/PVP/HPC/Ethanol) für den Siebdruck nur bedingt geeignet, da die Paste zu schnell trocknet. Daher erfolgte eine Rezepturanpassung (NCM/PVP/Ethyl Cellulose/Terpineol) für den Siebdruck. Bei den Rezepturen der UDE war dies nicht nötig. Die Homogenisierung erfolgte im Speedmixer. Dabei wurde zunächst die Binderlösung eingewogen und gemixt, anschließend erfolgte die Zugabe der Aktivmaterialien mit anschließender Mischung.

Der Druck erfolgte auf dem Ekra-Siebdrucker mit einer Schablone 40mm x 40mm x 200µm und einer Substrat Unterlage (Papier, 50µm).

Die Streckmetalle wurden in Stücke von 25x25mm² geschnitten und eine Gießunterlage wurde darunter befestigt. Zunächst wurden Nass- in Nass-Versuche durchgeführt. Es erfolgte ein 1-, 2- oder 3-fach Druck auf das Streckmetall mit Trocknen 30 min 100°C. Die danach durchgeführten Nass- in Trocken-Versuche hatten zwischen jedem Druckschritt eine Trocknung für 10min bei 100°C. Weiterführende Versuche mit 1 bis 3-fach Druck wurden auf den Streckmetallen Dexmet und Benmetal durchgeführt. Den Projektpartnern wurden die Proben zur Charakterisierung übergeben.

Die Ziele des Arbeitspaketes wurden teilweise erreicht.

3. Ergebnisse der Forschungsstelle 1 (UDE)

3.1. Experimenteller Teil

Als Aktivmaterial auf der Anode kommt ein kommerziell verfügbares Si/C-Komposit zum Einsatz. Bei diesem Material sind Silizium-Nanopartikel mit Graphen-Nanoplättchen ummantelt und mit diesen verbunden. Der Siliziumgehalt kann zwischen 25-67 Gew.-% liegen. Für dieses Projekt wurden Komposite mit 25 Gew.-% und 67 Gew.-% verwendet und gegebenenfalls Graphit beigegeben.

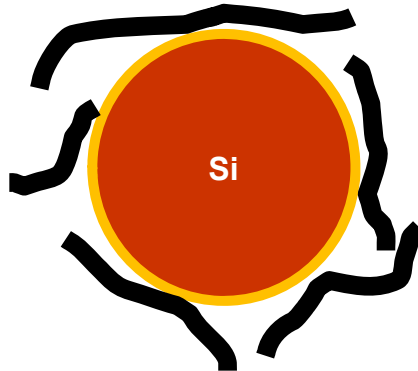


Abbildung 10: Prinzipielle Struktur des kommerziell verfügbaren Si/C-Komposits

Die Elektrodenpräparation ist schematisch in Abbildung 11 dargestellt. Zunächst wird dem Lösungsmittel der Binder zugegeben und unter permanentem magnetischem Rühren gelöst. Als Lösungsmittel wird in der Regel eine Mischung aus 96 Gew.-% Wasser und 4 Gew.-% Ethanol verwendet und als Binder wird Polyacrylsäure (PAA) eingesetzt. Die Lösungsmittelmasse beträgt ca. 6 g. Im Anschluss wird der Binderlösung das Leitfähigkeitsadditiv zugegeben. Um eine homogene Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs in der Binderlösung zu realisieren, wird die Suspension mit einem Ultraschallhomogenisator dispergiert. Die Ultraschallbehandlung wird bei einer Leistung von ca. 30 W über eine Dauer von 2 x 1,5 min durchgeführt. Anschließend wird der Dispersion das Aktivmaterial beigegeben. Zunächst erfolgt die Zugabe des Si/C-Komposit und eine weitere Ultraschallbehandlung bei ca. 30 W für 2 x 1,5 min. Danach erfolgt die Zugabe des Graphits und die Vermischung der Komponenten mittels Turbomischer über die Dauer von 3 h bei einer Drehzahl von 5000 / min. Während der gesamten Prozessdauer wird das Probengefäß mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt.

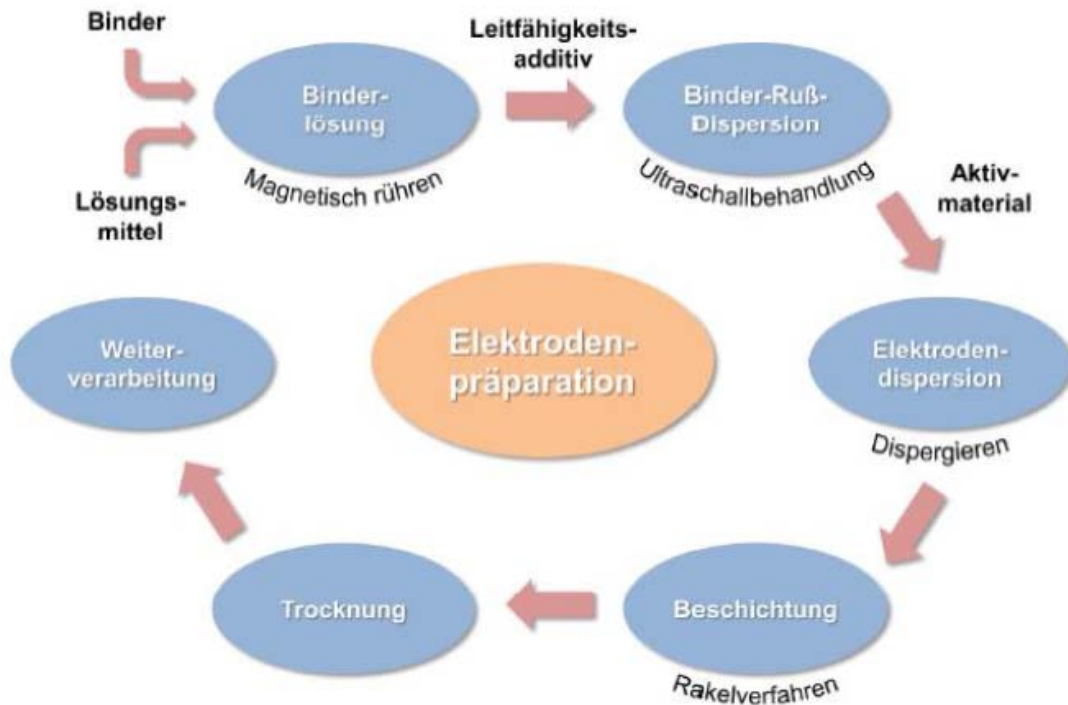


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation

Die hergestellte Elektrodendispersion wird mit Hilfe einer justierbaren Rakel auf einem automatischen Filmaufziehgerät mit einer Geschwindigkeit von 50 mm / s auf die Folien-Stromabnehmer appliziert. Die Nassfilmdicke beträgt in der Regel 60 μm . Nach der Beschichtung werden die Elektroden bei einer Temperatur von 90 °C für 8 h unter Vakuum getrocknet. Mittels Laserschneidverfahren werden die Elektroden kreisrund auf einen gewünschten Probendurchmesser von 12 oder 15 mm zugeschnitten. Abschließend werden die Elektroden bei einer Temperatur von 90 °C für 24 h im Vakuum getrocknet und unmittelbar danach in eine mit Argon gefüllte Glovebox transferiert und dort gelagert. Die Beschichtung bzw. die Befüllung der jeweiligen 3D-Stromabnehmer wird in den einzelnen Kapiteln dargestellt. Für die elektrochemischen Untersuchungen werden in der Regel immer drei Elektroden verbaut und daraus der Mittelwert genommen.

Während der Lithiierung und Delithiierung von Silizium kommt es zu einer erheblichen Volumenänderung von bis zu 370 %. Diese Volumenänderung wirkt sich auf die Stabilität der Solid Electrolyte Interface (SEI) aus. Die SEI wird aufgrund des niedrigen Potentials von Silizium während der Lithiierung gebildet. Während der Lithiierung nimmt die Dicke der SEI zu und es kommt aufgrund der Volumenänderung des Materials und der damit verbundenen mechanischen Belastung zur Schädigung der SEI-Schicht. Diese Rissbildung schreitet im Zyklisierungsverlauf weiter voran. Daraus resultierend muss die SEI an dem wieder frei zugänglichen Teil der Partikeloberfläche während der nächsten Lithiierung erneuert werden. Dies führt zu einem Aufzehren der Elektrolytkomponenten und zum irreversiblen Verlust von Lithium. Außerdem kann es zur Isolation von elektrochemisch aktiven Elektrodenkomponenten führen, was schlussendlich zur Elektrodendegradation und einem signifikanten Kapazitätsverlust während der Zyklisierung führt. Dieser Zyklus der SEI-Bildung, Schädigung der SEI und deren Rekonstruktion ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt. Durch die Verwendung von 3D-Stromabnehmern kann die Volumenänderung aufgefangen werden und dadurch die irreversiblen Lithiumverluste verringert werden.

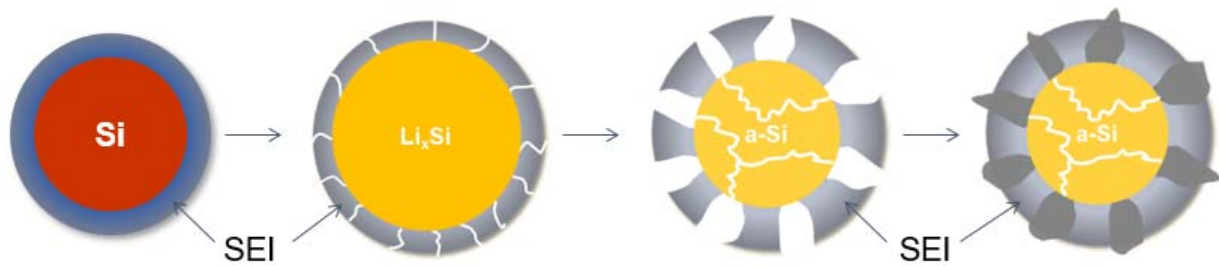


Abbildung 12: Auswirkungen der Volumenänderung auf die Solid Electrolyte Interface (SEI) bei Silizium-Anoden

3.2. Arbeitspaket 3 Entwicklung von Si/C-basierten Anoden im Labormaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer

In diesem Arbeitspaket sollen Anoden mit Silizium-Kohlenstoff-Kompositen auf Basis verschiedener 3D-Stromabnehmer im Labormaßstab entwickelt werden.

AP 3.1 Anodenherstellung auf Basis von Kupferfolie

Zunächst sollen Si/C-Anoden mit einer Beladung von bis zu 10 mg Aktivmaterial/cm² auf Basis von Kupferfolien hergestellt werden. Mit diesen Elektroden sollen Funktionstests über 10-20 Zyklen durchgeführt werden. Die hier erzielten Resultate dienen als Referenz für die Elektroden auf Basis von 3D-Stromabnehmern.

Hierzu wurde zunächst eine am LET bekannte und erprobte Elektrodenzusammensetzung verwendet. Als Binder wird eine Mischung aus PAA und Carboxymethyl-Cellulose (CMC) verwendet und der Feststoffanteil im Lösungsmittel, welches auch 96 % Wasser und 4 % Ethanol besteht, beträgt 28 %. Die komplette Zusammensetzung kann der Tabelle 2 (Zusammensetzung: 1) entnommen werden. Die fertige Elektrodenpaste wurde mit einem Rakelspalt von 200 µm und 300 µm auf Kupferfolie aufgetragen. Standardmäßig wurden am LET bisher Rakel mit einem Rakelspalt von 60 µm bis 100 µm verwendet. Durch die Verwendung der Rakel mit höherem Spalt kann die Beladung jedoch deutlich gesteigert werden. Allerdings weisen die Elektrodenfilme Risse in der Struktur auf und bei einer Dicke von 300 µm bröselte der Elektrodenfilm teilweise von der Folie ab (siehe Abbildung 13 a und b).

Tabelle 2: Elektrodenzusammensetzungen der in AP 3.1 hergestellten Elektroden

	Feststoffanteil	Aktivmaterial	Ruß	PAA	CMC	Laponite
Zusammensetzung: 1	28 %	80 %	5 %	13,5 %	1,5 %	-
Zusammensetzung: 2	30 %	80 %	5 %	12 %	1,5 %	1,5 %

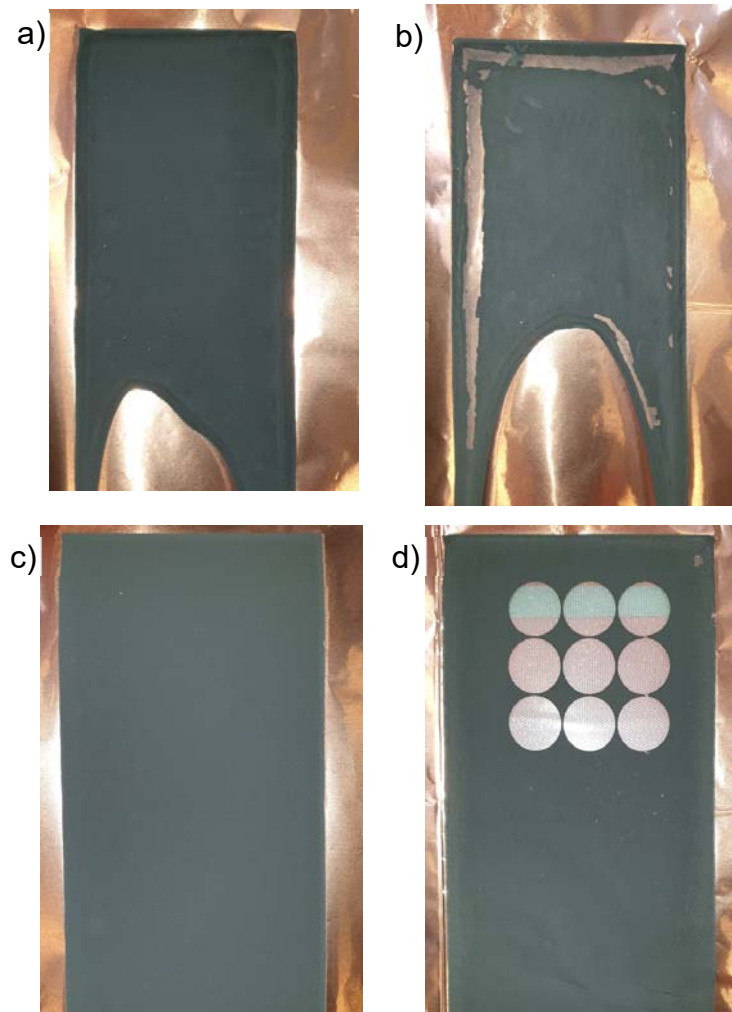


Abbildung 13: Auf Kupferfolie aufgetragene Elektroden: a) Zusammensetzung 1 (Rakeldicke 200 μm); b) Zusammensetzung 1 (Rakeldicke 300 μm); c) Zusammensetzung 2 (Rakeldicke 200 μm); d) Zusammensetzung 2 (Rakeldicke 300 μm)

Durch eine Anpassung der Elektrodenzusammensetzung wurde schließlich auch bei höheren Schichtdicken ein homogener Elektrodenfilm erreicht (siehe *Abbildung 13 c und d*). Dafür wurde der Feststoffanteil von 28 % auf 30 % erhöht und 1,5 % des PAA-Anteils durch Laponite ersetzt. Dies ist ein Schichtselikat, das vor allem in niederen Scherbereich die Rheologischen Eigenschaften verbessert. Die komplette Zusammensetzung kann wieder der Tabelle 2 (Zusammensetzung 2) entnommen werden.

AP 3.2 Anodenherstellung auf Basis von Kupfer- und Graphitschäumen sowie Kohlenstoffpapieren

Kohlenstoffpapiere:

Es wurden zwei verschiedene Kohlenstoffpapiere der Firma Freudenberg mit einer Si/C Rezeptur auf Basis von PAA, CMC und Laponite als Binder beschichtet. Die Elektrodenfilme beider Kohlenstoffpapiere zeigen einen homogenen Elektrodenfilm.

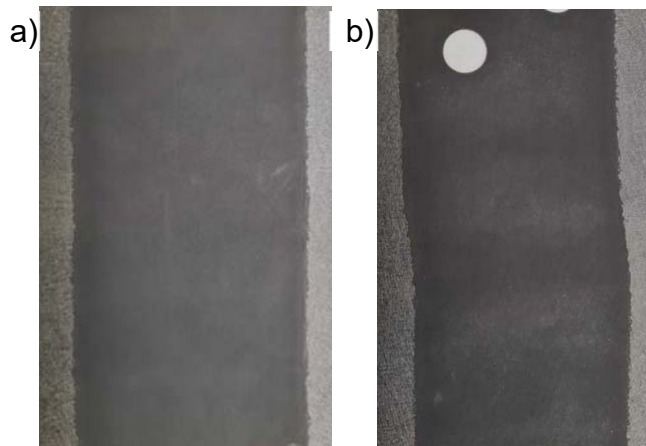


Abbildung 14: Beschichtung der Kohlenstoffpapiere der Firma Freudenberg (a: H15, b: H23)

Kupferschaum:

Bei den beschafften Kupferschäumen wurde zunächst der Schaum der Firma MIT Corporation versucht zu befüllen. Da der Schaum nur relativ kleine Poren aufweist wurde zunächst eine Paste mit geringem Binderanteil verwendet. Die Zusammensetzung kann aus Tabelle 3 (Zeile 1) entnommen werden. Das Lösungsmittel bestand aus 96 % Wasser und 4 % Ethanol. Es wurde versucht die Elektrodenpaste mittels eines Spatels in den Schaum einzubringen. Allerdings konnte die Paste kaum in den Schaum eindringen und verblieb überwiegend auf der Schaumoberfläche. Um die Befüllung des Schaums zu verbessern wurden Benetzungsversuche mit verschiedenen Konzentrationen von Wasser und Ethanol im Lösungsmittel untersucht. Dabei zeigte sich, dass je höher der Anteil an Ethanol im Lösungsmittel ist, desto besser dringt das Lösungsmittel in den Schaum ein. Für die weiteren Beschichtungen wurde von nun an ein Lösungsmittel bestehend aus 20 % Wasser und 80 % Ethanol verwendet. Das Wasser ist weiterhin nötig, da PAA in diesem gelöst ist. Die komplette Zusammensetzung kann aus Tabelle 3 (Zeile 2) entnommen werden. Mit dieser Zusammensetzung konnte die Befüllung des Schaums verbessert werden, auch wenn eine sehr inhomogene Oberfläche erzeugt wurde (Abbildung 15).

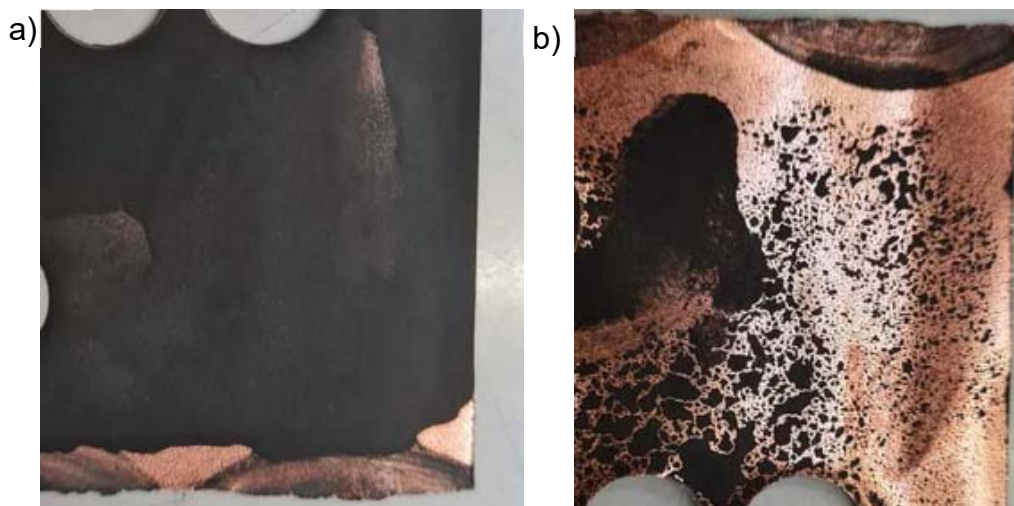


Abbildung 15: Befüllung des Kupferschaums der Firma MIT Corporation (a: Vorderseite, b: Rückseite)

Tabelle 3: Elektrodenzusammensetzungen der in AP 3.2 hergestellten Elektroden

Elektrodenzusammensetzung	Feststoffanteil	Aktivmaterial	Ruß	PAA	CMC	Laponite
Z1	28 %	80 %	5 %	13,5 %	-	1,5 %
Z2	28 %	80 %	5 %	15 %	-	-
Z3	32 %	77,5 %	5 %	13,5 %	1,5 %	2,5 %

Ein weiterer Schaum wurde vom PA-Mitglied Gaskatel zur Verfügung gestellt. Die Dicke von 2 mm ist deutlich zu hoch für Anoden auf Si-Basis. Daher wurde der Schaum in einer Presse auf eine Dicke von 360 µm reduziert. Da die Poren in diesem Schaum deutlich größer sind als im vorherigen, wurde der Binderanteil und der Feststoffanteil erhöht, um eine höhere Viskosität zu erreichen (Tabelle 3 Z3). Die Paste ließ sich sehr gut mit einem Spatel in den Schaum einmassieren.

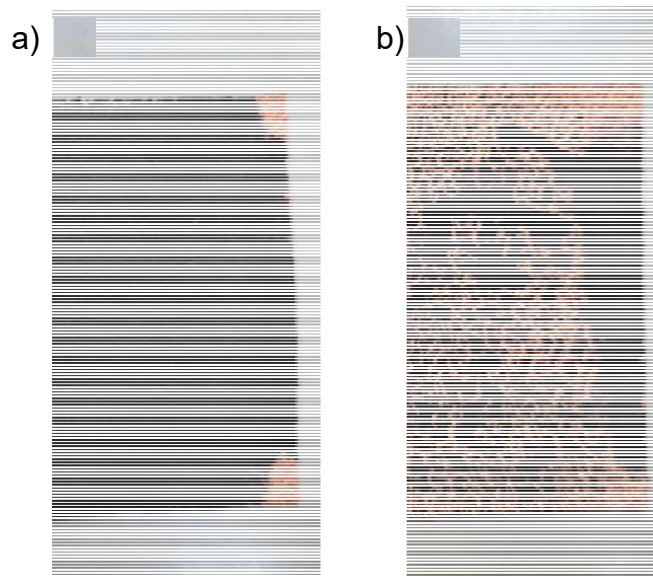


Abbildung 16: Befüllung des Kupferschaums der Firma Gaskatel (a: Vorderseite, b: Rückseite)

AP 3.3 Anodenherstellung auf Basis von Cu-Streckmetallen

Zunächst wurde eine herkömmliche Elektrodenpaste mit PAA und CMC für die Beschichtung der Streckmetalle verwendet (Tabelle 4 Z1). Es wurde ein grobmaschiges Streckmetall von Benmetal und ein feinmaschiges von Dexment verwendet. Die Streckmetalle wurden auf eine Kupferfolie gelegt. Diese dient allerdings lediglich zum Auffangen der Elektrodenpaste, falls diese durchläuft. Mit einer Rakel wurde die Paste dann auf das Streckmetall aufgebracht. Die Ergebnisse der Beschichtungsversuche sind in **Abbildung 17 Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zu sehen. Die Elektrodenpaste durchfloss die jeweiligen Streckmetalle. Daher ist eine Anpassung der Rezeptur erforderlich.



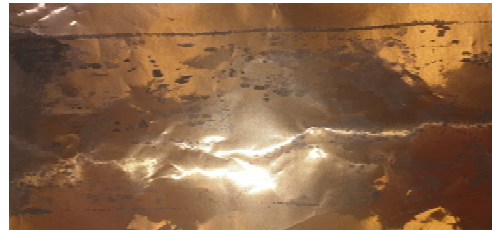
Streckmetall + Unterlage (Benmetal R1 Cu_50)



Streckmetall + Unterlage (Dexmet Microgrid Cu25)



Unterlage (Kupferfolie)



Unterlage (Kupferfolie)

Abbildung 17: Ergebnisse der Beschichtung mit der Elektrodenzusammensetzung Z1

Die Rezeptur wurde dahingegen angepasst, dass der Binderanteil durch die Zugabe des Dispergieradditives Laponite erhöht wurde (Tabelle 4 Z2). Hierdurch wird zugleich auch die Viskosität erhöht. Die Paste durchfloss auch mit der angepassten Rezeptur teilweise die Streckmetalle, es konnten aber erste Proben für die elektrochemische Charakterisierung genommen werden.



Streckmetall + Unterlage (Benmetal)



Streckmetall + Unterlage (Dexmet)



Unterlage (Kupferfolie)

Abbildung 18: Ergebnisse der Beschichtung mit der Elektrodenzusammensetzung Z2

Um das durchfließen der Elektrodenpaste weiter zu minimieren, wurde die Elektrodenpaste weiter angepasst (Tabelle 4 Z3) und der Auftragungsmechanismus geändert. Die Streckmetalle wurden freistehend beschichtet. Dadurch konnte ein Durchfluss komplett unterbunden werden.

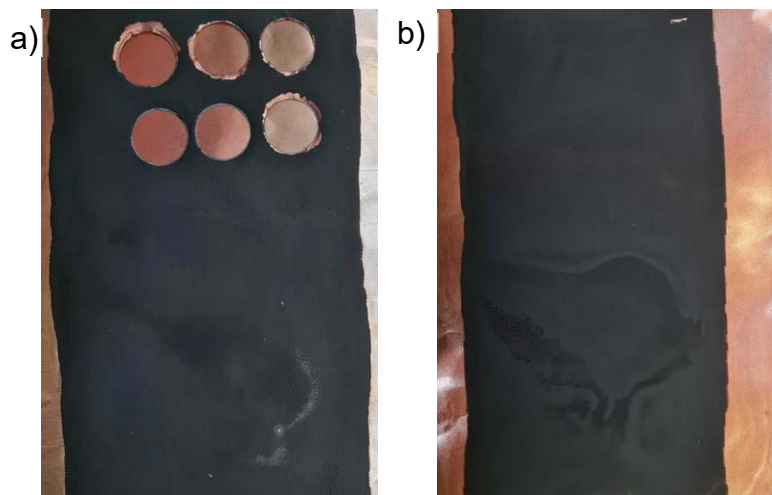


Abbildung 19: Ergebnisse der Beschichtung mit der Elektrodenzusammensetzung Z3

Tabelle 4: Elektrodenzusammensetzungen der in AP 3.3 hergestellten Elektroden

Elektrodenzusammensetzung	Feststoffanteil	Aktivmaterial	Ruß	PAA	CMC	Laponite
Z1	30 %	80 %	5 %	13,5 %	1,5 %	-
Z2	30 %	77,5 %	5 %	13,5 %	1,5 %	2,5 %
Z3	32 %	77,5 %	5 %	13,5 %	1,5 %	2,5 %

3.3. Arbeitspaket 4 Charakterisierung von Si/C-basierten Anoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer

AP 4.1 Strukturaufklärung

Der FE3 wurden verschiedene Proben zur Strukturanalyse übergeben. Die wichtigsten sind in bis Abbildung 25: dargestellt. Abbildung 20 zeigt die Strukturanalyse der Beschichtung des Kohlenstoffpapiers H15. Es wurde eine homogene Oberfläche erzeugt, jedoch konnte die Elektrodenpaste nicht tief in den Stromabnehmer eindringen und verblieb überwiegend auf der Oberfläche. Mit dem Kohlenstoffpapier H15 konnte daher nur ein sehr geringer Befüllungsgrad erreicht werden.

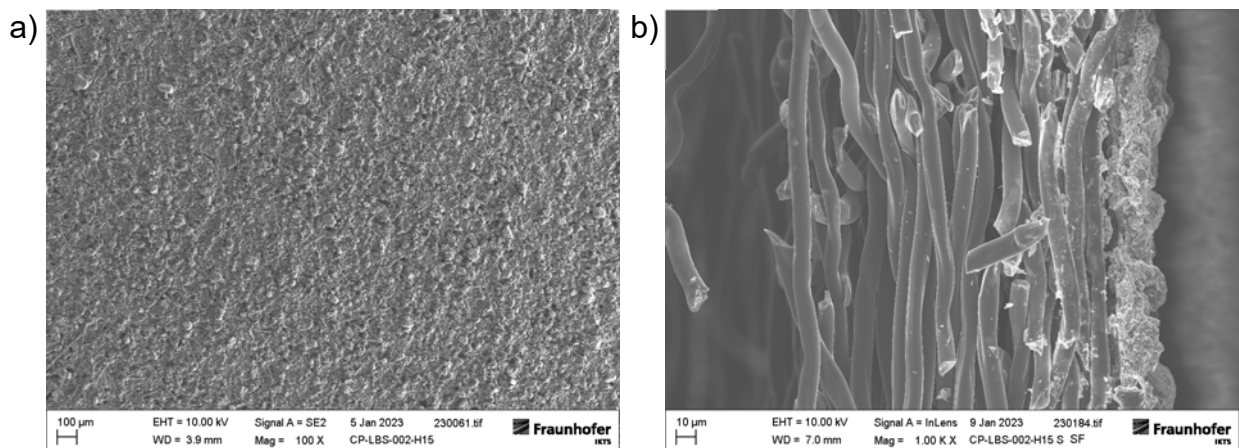


Abbildung 20: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kohlenstoffpapiere H15

Abbildung 21 zeigt die Oberflächenmorphologie (a) und den Befüllungsgrad (b) der H23 Kohlenstoffpapiere. Die Elektrodenpaste konnte besser in den Schaum eindringen als beim H15, allerdings ist das Kohlenstoffpapier immer noch nur zu ca. der Hälfte befüllt. Da die Elektrodenpaste an manchen Stellen besser eingedrungen ist, sind an der Oberfläche Teile des Stromabnehmers auf den Bildern noch zu erkennen und es entsteht eine inhomogene Oberfläche.

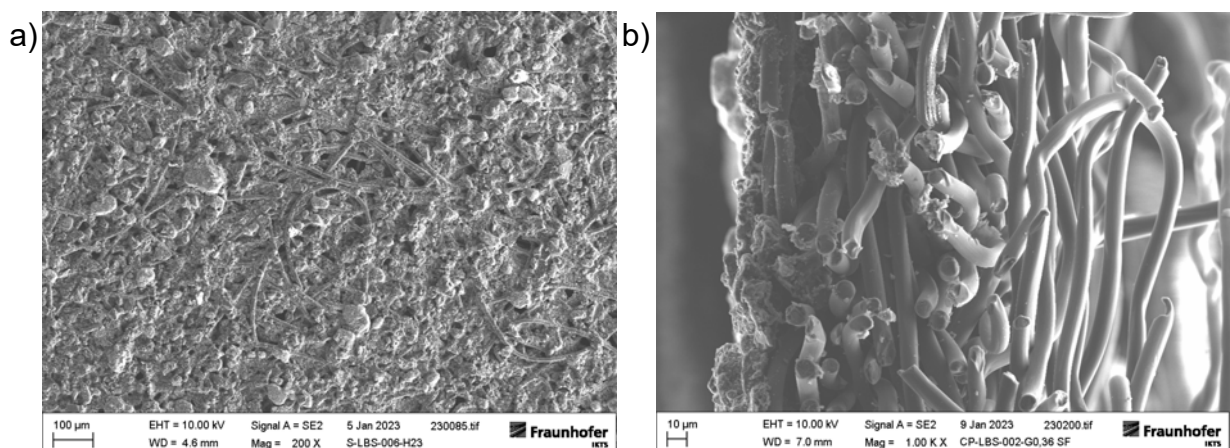


Abbildung 21: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kohlenstoffpapiere H23

Die Streckgitter der Streckmetalle lassen sich gut befüllen (siehe Abbildung 22 b). Bei einer frei-stehenden Positionierung des Streckmetalls kann die Paste bis an den unteren Rand fließen,

tropft aber kaum nach unten ab. So wird ein sehr guter Befüllungsgrad erreicht. Allerdings entstehen auf der Oberfläche bei der Trocknung Risse (Abbildung 22 a). Wahrscheinlich fließt noch ein Teil der Paste weiter nach unten, nachdem die Oberfläche schon getrocknet ist, wodurch an dieser Stelle die Risse entstehen.

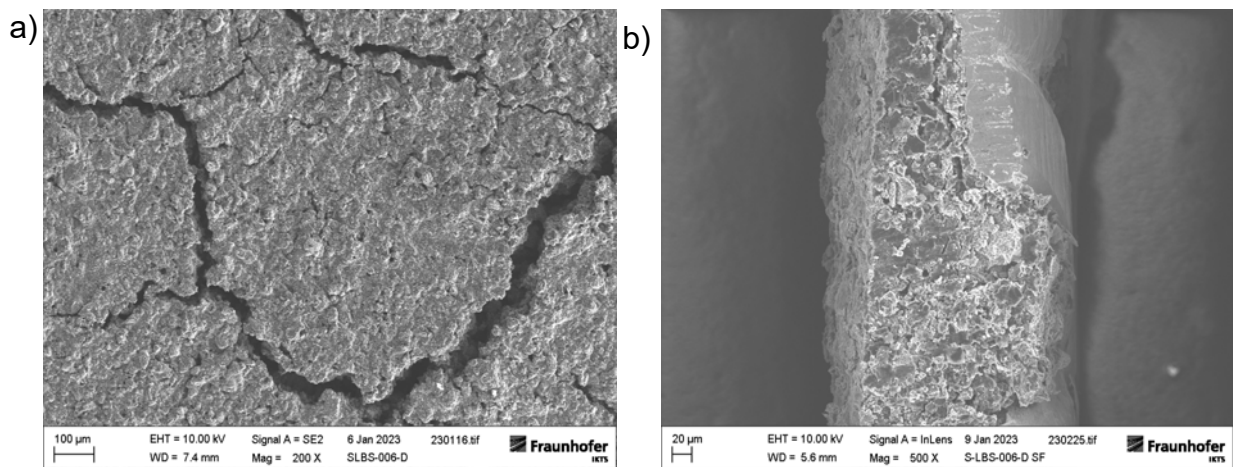


Abbildung 22: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Streckmetalle von Benmetal

Der Schaum der Firma MIT kann ebenfalls sehr gut befüllt werden (Abbildung 23 b). Allerdings zeigen die Aufnahmen, dass der Schaum selber einen Großteil des Volumens ausmacht. Daher kann nicht davon ausgegangen werden, dass mit diesem Schaum besonders hohe Beladungen erreicht werden können. Die Oberfläche sieht, bis auf einige Agglomerate, weitestgehend homogen aus (a).

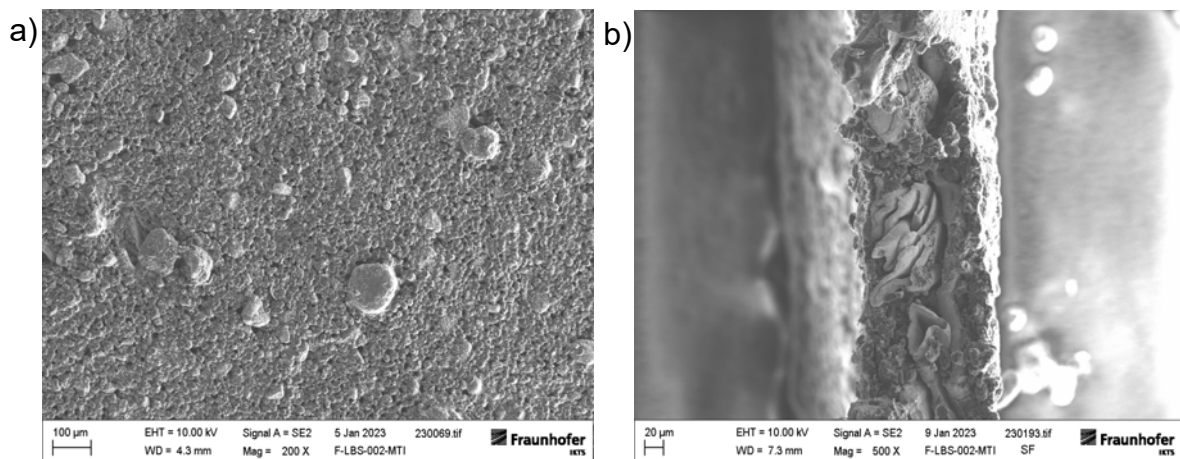


Abbildung 23: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kupferschäume von MTI

Der von der Firma Gaskatel zur Verfügung gestellte Schaum konnte ebenfalls gut befüllt werden (Abbildung 24 b). Hier macht der Schaum einen geringeren Anteil am Volumen aus. Daher sind hier höhere Beladungen möglich. Dies führt aber zu einem anderen Problem. Wie bei den Streckmetallen sind Risse in der Oberfläche ersichtlich (a). Außerdem entsteht eine inhomogene Oberfläche. Die Schäume von Gaskatel wurden ebenfalls mit einer reinen Graphitpaste befüllt. Der Befüllungsgrad und die Oberfläche zu diesen Elektroden sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Ergebnisse sind relativ identisch, auch wenn an der Oberfläche keine Risse erkennbar sind. Dafür bilden sich kleine Löscher aus.

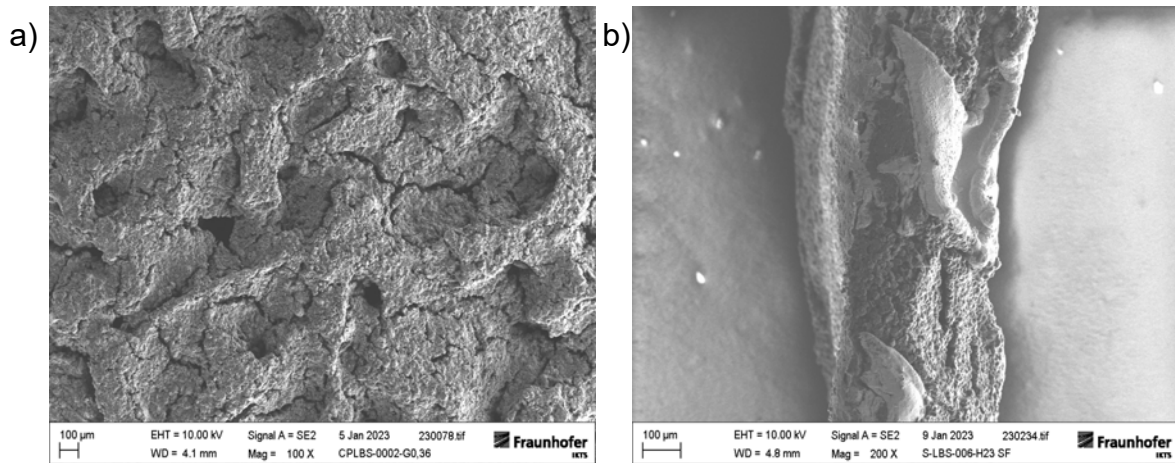


Abbildung 24: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kupferschäume von Gaskatel mit Si/C + Graphit als Aktivmaterial

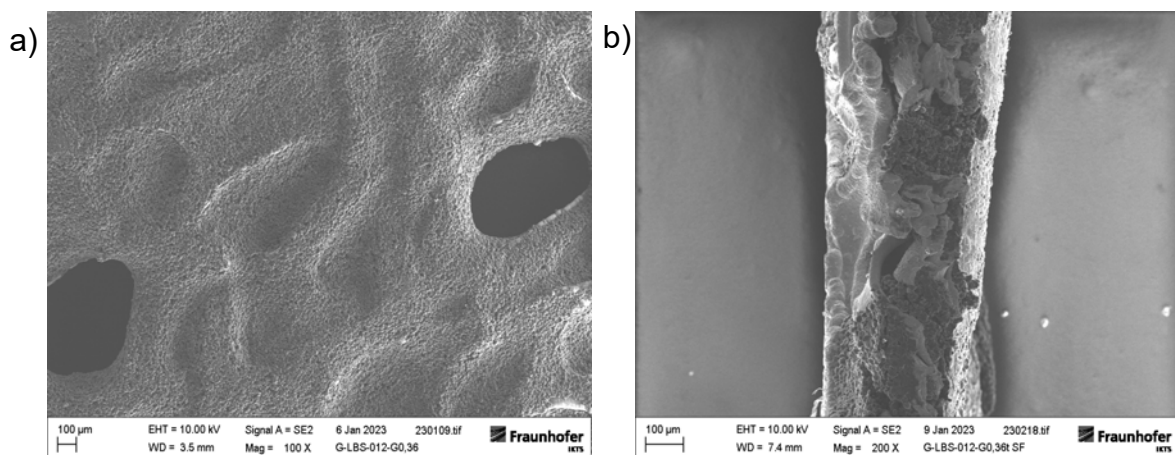


Abbildung 25: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kupferschäume von Gaskatel mit Graphit als Aktivmaterial

AP 4.2 Elektrochemische Charakterisierung der im Labormaßstab hergestellten Anoden

Anoden aus AP 3.1:

Aus den in AP 3.1 hergestellten Elektroden wurden kreisrunde Elektroden geschnitten. Dazu wurden die Elektrodenfilme mit einer Beschichtungsdicke von 60 µm, 200 µm und 300 µm untersucht. Zunächst wurden die Elektroden gewogen, um ihrer Aktivmassenbeladung zu ermitteln. Diese können der Tabelle 5 entnommen werden. Durch eine höhere Beschichtungsdicke wird logischerweise auch eine höhere Aktivmassenbeladung erreicht. Bei 300 µm liegt eine Aktivmassenbeladung von 4,32 mg/cm² vor. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke und damit verbundenen Erhöhung der Aktivmassenbeladung wurde in diesem AP nicht vorgenommen, da einerseits weitere Arbeit in die Zusammensetzung der Paste investiert werden müsste damit der Elektrodenfilm sich nicht vom Stromabnehmer ablöst und andererseits davon ausgegangen wird das diese Elektroden eine schlechtere Performance zeigen, da die Transportwege für die Elektronen und Ionen zu sehr erhöht werden.

Tabelle 5: Aktivmassenbeladung der in AP 3.1 hergestellten Elektroden bei unterschiedlichen Beschichtungsdicken

Elektroden Dicke bei Beschichtung (μm)	60	200	300
Aktivmassenbeladung (mg/cm^2)	0,58	2,62	4,32

Die Elektroden wurden nach dem Wiegen in T-Zellen mit einer 3-Elektrodenanordnung verbaut und elektrochemisch untersucht. Metallisches Lithium wird als Gegen- und Referenzelektrode verwendet. Die Zyklisierung der Elektroden mit einer Beschichtungsdicke von 200 μm und 300 μm erfolgte mit einer C-Rate von C/20. Die niedrige C-Rate wird darin begründet, dass aufgrund der hohen Beladung die Ströme bei höheren C-Raten zu hoch werden und die Lithium-Ionen sich dann zu schnell dendritisch auf der Lithiumfolie abscheiden würden. Dies würde zu einem Kurzschluss in der Zelle führen. Die Elektroden mit einer Beschichtungsdicke von 60 μm wurden mit C/2 zyklisiert und nur als Referenz der folgenden Abbildung beigefügt.

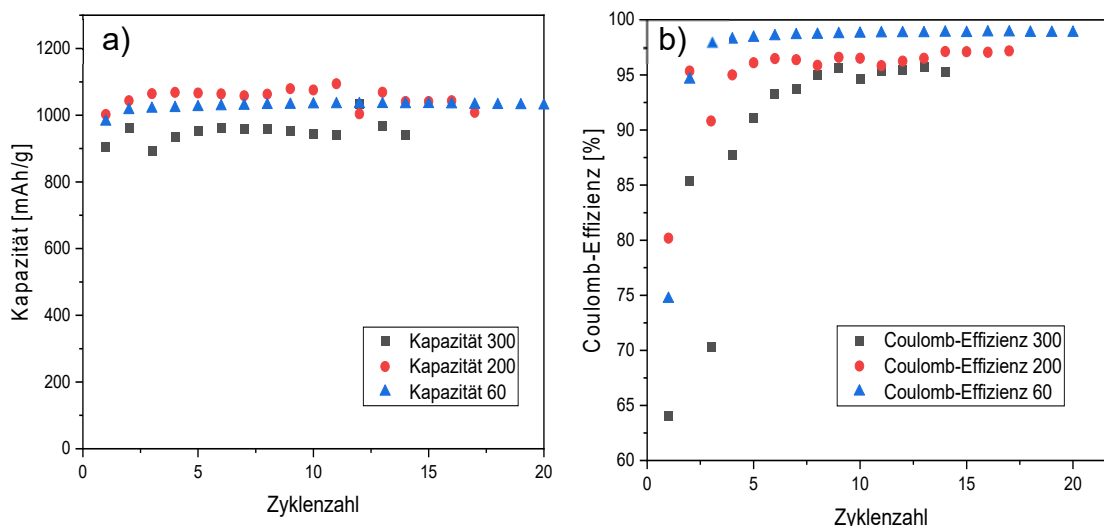


Abbildung 26: a) Galvanostatische Zyklisierung der hergestellten Elektroden aus AP 3.1 in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+; b) Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung

Die Ergebnisse der Zyklisierung sind in Abbildung 26 a dargestellt. Aus diesen geht hervor, dass mit steigender Beschichtungsdicke die spezifische Kapazität in mAh/g abnimmt. Elektroden mit einer Beschichtungsdicke von 200 μm weisen eine um ca. 10 % höhere Kapazität auf als die mit 300 μm . Wie vom Antragsteller bereits im Vorfeld vermutet versagen die Zellen allerdings schon nach wenigen Zyklen aufgrund der dendritischen Abscheidung der Lithiumionen auf der Metalloberfläche. Als Referenz wurden auch Elektroden mit einer Beschichtungsdicke von 60 μm dargestellt. Die spezifische Kapazität kann jedoch aufgrund der unterschiedlichen C-Rate nicht direkt verglichen werden. Allerdings ist die Coulomb-Effizienz in Abbildung 26 b bei niedrigeren Beschichtungsdicken höher. Die geringen Effizienzen bei höheren Beladungen zeigen die Notwendigkeit anderer Elektrodenstrukturen, wie zum Beispiel 3D-Stromabnehmer, für den Einsatz von Hochbeladenen Silizium-Anoden. Als Referenz für die künftigen Untersuchungen wurden Elektroden mit 60 μm Beschichtungsdicke über 150 Zyklen untersucht (Abbildung 27).

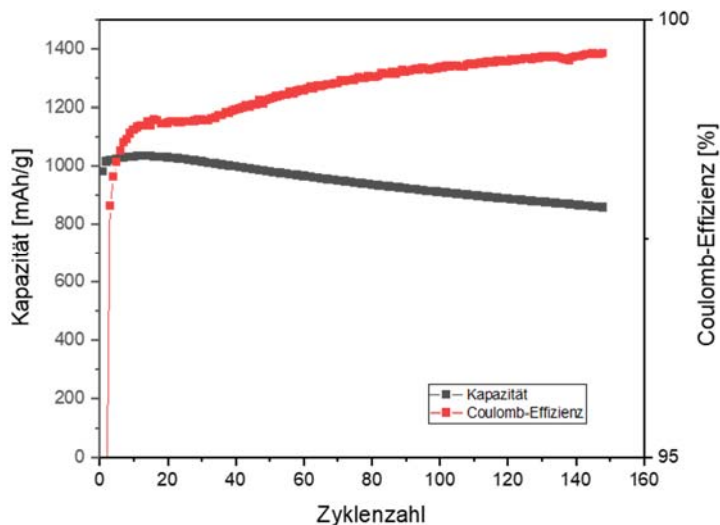


Abbildung 27: Kapazität und Coulomb-Effizienz von Si/C Elektroden mit 60µm Beschichtungsdicke

Anoden aus AP 3.2:

Kohlenstoffpapiere:

Zunächst wurden Elektroden, welche auf Kohlenstoffpapiere aufgetragen wurden charakterisiert. In Tabelle 6 sind zunächst die Beladung und die Coulomb-Effizienz der Elektroden aufgelistet. Die Aktivmassenbeladung der H15 Kohlenstoffpapiere fällt mit 2,26 mg/cm² deutlich höher aus als beim H23 Kohlenstoffpapier (0,95 mg/cm²), obwohl die Strukturaufnahmen in Abbildung 20 (H15) Abbildung 21 (H23) zeigen, dass der H23 Stromabnehmer einen höheren Befüllungsgrad aufweist. Allerdings ist die Oberfläche der beschichteten H23 Stromabnehmer sehr löchrig. Daher ist nicht viel Material an der Stromabnehmeroberfläche verblieben. Anders sieht das bei der Beschichtung des H15 Stromabnehmers aus. Hier ist zwar der Befüllungsgrad geringer, dafür ist mehr Material auf der Stromabnehmeroberfläche verblieben.

Tabelle 6: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Kohlenstoffstromabnehmer

	Aktivmassenbeladung	Flächenkapazität
H 15	2,26 mg/cm ²	2202,30 µAh/cm ²
H 23	0,95 mg/cm ²	925,75 µAh/cm ²

Elektroden mit den Kohlenstoffpapieren H15 und H23 wurden im Anschluss galvanostatisch zyklisiert. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 28 dargestellt. Elektroden mit H15 erreichten über 20 Zyklen eine konstante Kapazität. Allerdings versagten die Elektroden hiernach, wie auch schon die höher beladenen Elektroden auf Basis von Kupferfolie. Die Aktivmassenbeladung ist ungefähr vergleichbar mit Elektroden auf Basis von Kupferfolie mit einer Beschichtungsdicke von 200 µm. Auch wurde eine Akzeptable Coulomb-Effizienz von ca. 99,4 % erreicht. Elektroden mit

H23 als Stromabnehmer weisen zu Beginn eine deutlich geringere Kapazität auf als die H15. Diese steigt in den ersten 10 Zyklen von 550 mAh/g auf knapp über 1000 mAh/g an. Im weiteren Verlauf schwankt die Kapazität leicht, betrachtet auf 100 Zyklen nimmt die Kapazität aber im weiteren Verlauf leicht zu. Die in das Kohlenstoffpapier eingebrachten Partikel des Aktivmaterial sind nicht dicht zusammen, sondern verteilt in der Stromabnehmerstruktur. Tiefer eingedrungene Partikel werden wahrscheinlich erst im Zyklisierungsverlauf aktiviert und nehmen erst dann an der elektrochemischen Reaktion teil.

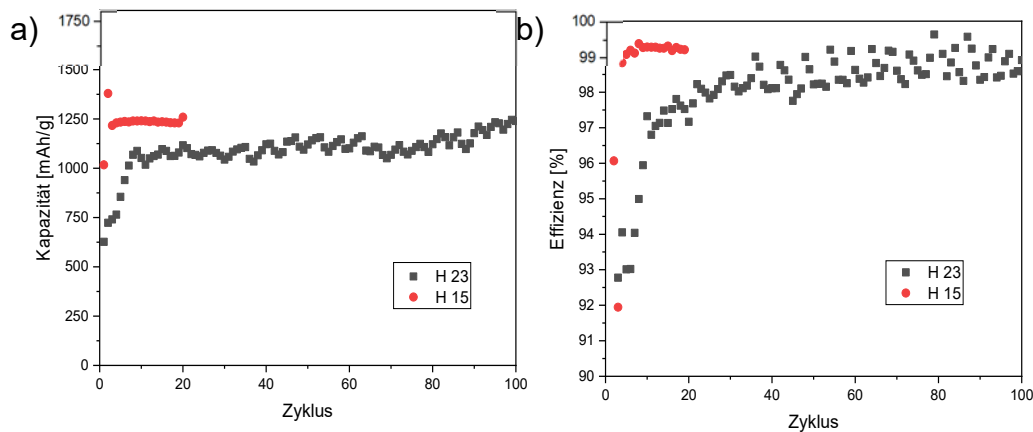


Abbildung 28: a) Galvanostatische Zyklisierung der Elektroden auf Kohlenstoffstromabnehmern in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+; b) Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung

Kupferschaum:

Bei den ersten Befüllungsversuchen der Kupferschäume von MIT konnte die Elektrodenpaste kaum in den Schaum eindringen und verblieb, wie in AP 3.2 beschrieben, auf der Oberfläche. Die Aktivmassenbeladung der Elektroden lag zwischen 0,6 und 2,1 mg/cm². Diese Schwankung ist auf die inhomogene Oberflächenbeschichtung zurückzuführen. In Abbildung 29 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dargestellt. Es konnten zwar 30 Zyklen durchgeführt werden, allerdings nimmt die Kapazität während dieser 30 Zyklen um ca. 60 % ab. Auch die Coulomb-Effizienz liegt im Mittel nur bei 95 %. Sie steigt zwar im Zyklisierungsverlauf weiter an, erreicht aber gegen Ende nur 97,5 %, was keinen zufriedenstellenden Wert darstellt.

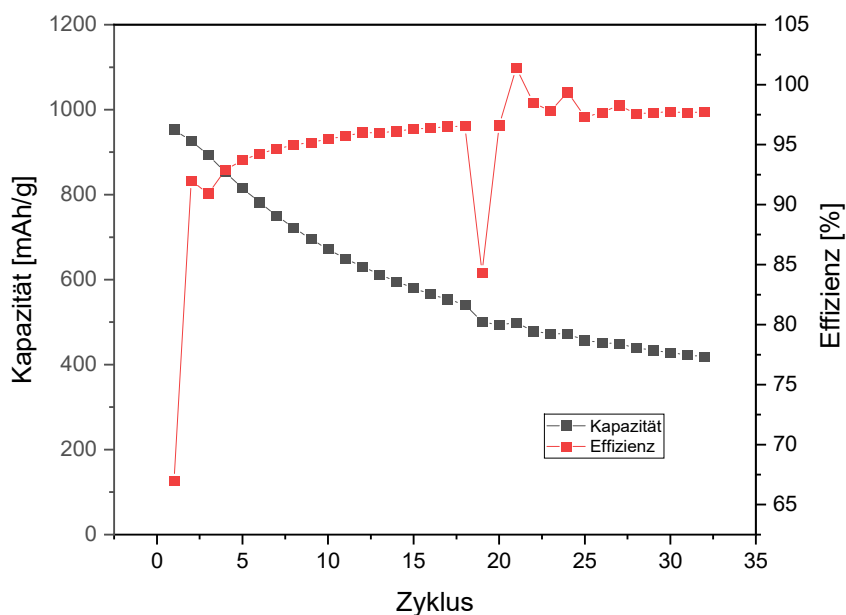


Abbildung 29: Galvanostatische Zyklisierung Coulomb-Effizienz der Elektroden auf Kupferschaumstromabnehmern (MTI) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+

Durch eine Anpassung der Lösungsmittelzusammensetzung konnte aber die Befüllung der Kupferschäume von MIT erheblich verbessert werden. In Tabelle 7 ist die Aktivmassenbeladung von zwei untersuchten Elektroden dargestellt. Auch hier ist eine große Schwankung in der Beladung erkennbar. Diese ist wie auch schon zuvor auf eine inhomogene Oberfläche der Elektroden infolge der Beschichtungsmethode zurückzuführen.

Tabelle 7: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Elektroden auf Basis von Kupferschaum (MTI)

	Aktivmassenbeladung	Flächenkapazität	Effizienz Zyklus 1	Effizienz Zyklus 2
E1	5,51 mg/cm ²	6072 μAh/cm ²		
E2	3,03 mg/cm ²	3344 μAh/cm ²		

Die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung sind in Abbildung 30 dargestellt. Bei den Elektroden erfolgten zwei Formierungszyklen bei C/20 und die anschließende Zyklisierung erfolge ebenfalls bei C/20. Bei höheren C-Raten kam es infolge der hohen Beladung immer nach wenigen Zyklen zu Kurzschlüssen. Die Elektroden erreichen bei einer C-rate von C/20 über 10 Zyklen eine konstante Kapazität. Die höher beladene Elektrode erreichte eine etwas geringere spezifische Kapazität. Die Effizienz im Ersten Zyklus fällt mit ca. 76 % (E2) und 79 % (E1) recht hoch aus. Allerdings werden im weiteren Verlauf der Zyklisierung nur Effizienzen von ca. 96 % im Mittel erreicht, was deutlich niedriger ist als bei Elektroden auf Basis von Stromabnehmerfolien.

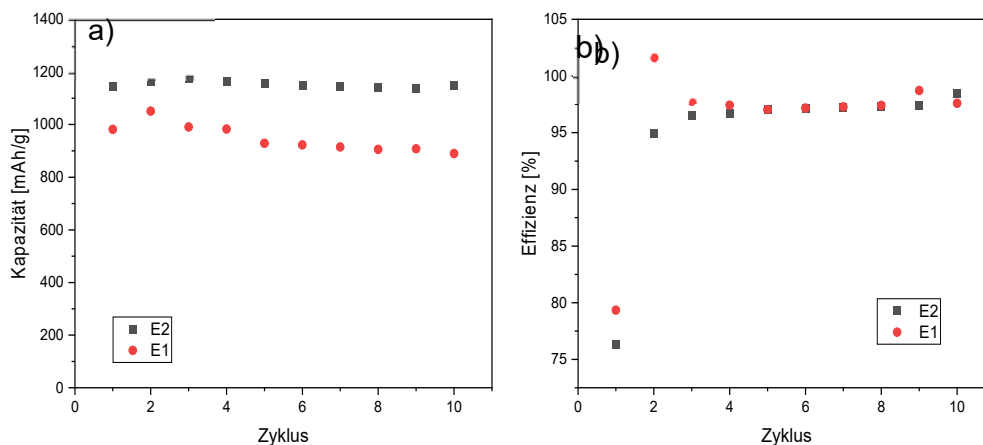


Abbildung 30: Galvanostatische Zyklisierung Coulomb-Effizienz der Elektroden auf Kupferschaumstromabnehmern (MTI) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+ mit angepasster Lösungsmittelzusammensetzung

Für den Schaum, der von der Firma Gaskatel gestellt wurde, sind die Elektroden in Tabelle 8: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Elektroden auf Basis von Kupferschaum (Gaskatel) aufgelistet. Die Elektroden E3 bis E5 bestehen aus Si/C-Graphit Aktivmaterialien. Die Aktivmassenbeladung liegt zwischen 8,7 mg/cm² und 10,81 mg/cm² und ist deutlich konstanter als beim Schaum von MTI. Die hier erreichte Massenbeladung von 10 mg/cm² entspricht der im Projekt angestrebten Beladung für Si/C-Graphit-Anoden. Allerdings waren aufgrund der sehr hohen Beladung Zyklisierungsversuche in Halbzellen mit metallischem Lithium als Gegenelektrode nicht möglich, da alle Elektroden schon während der Formierung durch einen Kurzschluss beim Entladen spätestens im 2. Zyklus versagten. Allerdings können diese Elektroden als Gegenelektrode für symmetrische Zellen genutzt werden, wodurch auch indirekt die Funktionstüchtigkeit dieser Elektroden nachgewiesen werden kann. Auf diese Untersuchungen wird später im Kapitel „symmetrische Zelle“ genauer eingegangen.

Tabelle 8: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Elektroden auf Basis von Kupferschaum (Gaskatel)

	Aktivmaterial	Aktivmassenbeladung	Flächenkapazität
E3	Si/C-Graphit	8,70 mg/cm ²	9,59 mAh/cm ²
E4	Si/C-Graphit	10,81 mg/cm ²	11,92 mAh/cm ²
E5	Si/C-Graphit	10,60 mg/cm ²	11,68 mAh/cm ²
E6	Graphit	16,66 mg/cm ²	6,20 mAh/cm ²

Um trotzdem die Funktionstüchtigkeit der Kupferschäume in diesem Kapitel in Halbzellen nachzuweisen, wurden reine Graphitanoden hergestellt und diese in Halbzellen verbaut. Die Aktivmassenbeladung fällt mit ca. 16 mg/cm² im Schnitt etwas höher aus als bei Si/C-Graphit-Anoden. Aufgrund des fehlenden Siliziums ist die Flächenkapazität aber geringer. In Abbildung 31 sind die Zyklisierungsversuche dargestellt. Auch ohne Silizium im Aktivmaterial versagten die Elektroden schon nach 4 Zyklen. Während dieser 4 Zyklen ist aber kein nennenswerter Kapazitätsverlust zu beobachten. Die Effizienz liegt ab dem 3. Zyklus bei ca. 99,0 %. Für Graphitanoden ist dies jedoch

ein ziemlich niedriger Wert, da für eine hohe Zyklenzahlen eher Effizienzen von 99,99 % angestrebt werden.

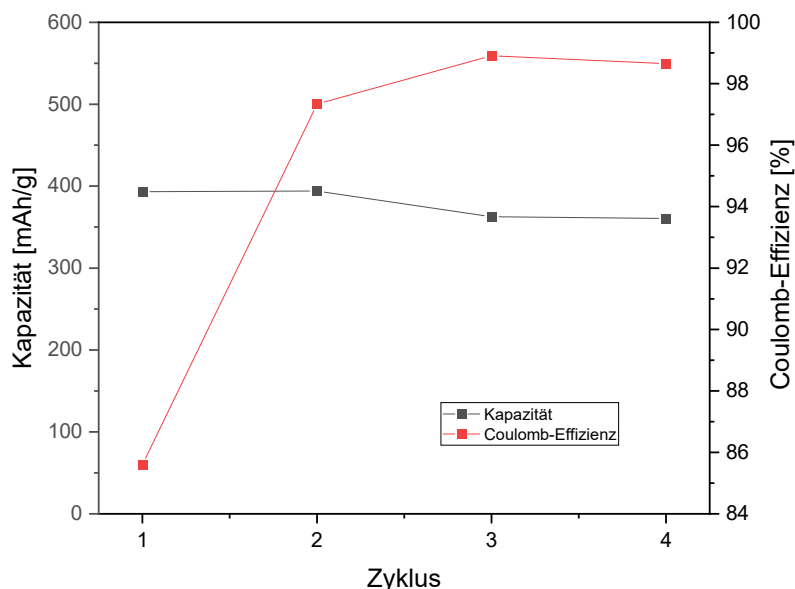


Abbildung 31: Galvanostatische Zyklisierung Coulomb-Effizienz der Graphitelektroden auf Kupferschaumstromabnehmern (Gaskatel) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+

Anoden aus AP 3.3:

Elektroden auf Basis von Streckmetallen waren die ersten 3D-Stromabnehmer die im Rahmen dieses Projektes untersucht wurden. Für erste Funktionstests wurden Elektroden aus Tabelle 4 (Z2) ausgewählt und zwei Formierungszyklen bei einer C-Rate von C/10 durchgeführt. In Tabelle 9 ist eine Übersicht zu den wichtigsten Daten und Ergebnissen der Elektroden aufgelistet. Die Aktivmassenbeladung liegt zwischen 1,37 mg/cm² und 2,54 mg/cm². Dies ist dem Umstand geschuldet, dass an einigen Stellen die Elektrodenpaste durch das Streckmetall durchfloss und die Beschichtung sehr inhomogen war. Von den drei untersuchten Elektroden überstand nur eine die zwei Zyklen. Dies zeigte schon, dass eine elektrochemische Untersuchung in Halbzellen schwierig wird, auch wenn die Inhomogenität dieser Elektroden auch einen Einfluss auf das frühe Versagen der Zellen hatten. Die Effizienz im ersten Zyklus fällt aber gut aus. In der Regel liegt die Effizienz bei Folienbasierten Stromabnehmern zwischen 60 und 75 %. Mit 79 % zeigen die Streckmetalle eine bessere Effizienz im ersten Zyklus, was den Lithiumverlust zu Beginn minimiert.

Tabelle 9: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Elektroden auf Basis von Streckmetallen (Benmetal) aus Tabelle 4 (Z2)

Elektrode	Aktivmassenbeladung	Zyklus	Ladepkapazität	Entladekapazität	Effizienz
E1	1,37 mg/cm ²	1	2380 µAh	-	-

E2	1,91 mg/cm ²	1	3062 μ Ah	2427 μ Ah	79,27 %
E3	2,54 mg/cm ²	1	3898 μ Ah	3089 μ Ah	79,25 %
		2	3269 μ Ah	3115 μ Ah	95,29 %
E4	2,67 mg/cm ²	1	2606 μ Ah	1919 μ Ah	73,60 %
		2	1940 μ Ah	1846 μ Ah	95,16
E5	2,79 mg/cm ²	1	543 μ Ah	177 μ Ah	32,64
		2	3486 μ Ah	3031 μ Ah	86,93

In Abbildung 33 sind zwei Elektroden dargestellt, die über einen Zeitraum von 20 Zyklen bei einer C-Rate von C/10 stabil gelaufen sind. Die Ergebnisse zeigen eine konstante Kapazität ohne erkennbare Verluste. Auffällig ist der große Unterschied in der spezifischen Kapazität bei den Elektroden. Der Unterschied beträgt ca. 200 mAh/g. Eine Ursache hierfür liegt in der Inhomogenität der Beschichtung. Durch die nicht komplette Befüllung der Lücken der Streckmetalle können auch Partikel aus der Elektrode herausbrechen und dadurch stehen diese nicht mehr der elektrochemischen Reaktion zur Verfügung und mindern so die spezifische Kapazität. Bei Elektrode E5 fällt die sehr niedrige Kapazität im ersten Zyklus ins Auge. Allerdings sehen die restlichen Zyklen wieder normal aus. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine fehlende ionische Anbindung sein. Dies kann vorkommen, wenn der Elektrolyt noch nicht in die Poren/Lücken der Elektrode eingedrungen ist.

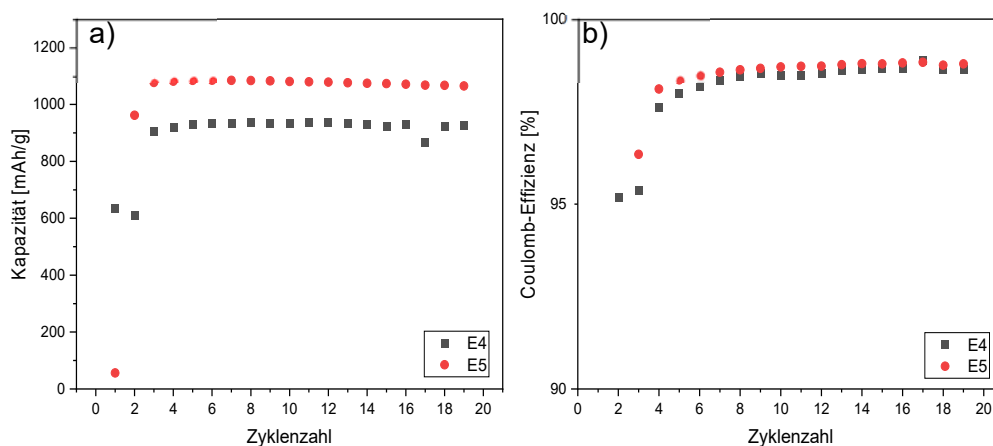


Abbildung 32: a) Galvanostatische Zyklisierung der Elektroden auf Streckmetallstromabnehmern (Auftragung mit Unterlage auf Streckmetall von Benmetal) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+; b) Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung

In Tabelle 10 sind die Beladungen von drei Elektroden von freistehend beschichteten Streckmetallen (Tabelle 4 Z3) aufgelistet. Da kein Material bei den Streckgittern nach unten austritt konnten sehr hohe Massenbeladungen von bis zu 13 mg/cm² erreicht werden. Allerdings war eine elektrochemische Charakterisierung dieser Elektroden mit einer C-Rate von C/10 (E6) nicht möglich. Auch bei einer C-Rate von C/20 (E7) versagte die Elektrode während der Formierung. Elektroden mit einer geringeren Beladung (E8) konnten aber untersucht werden.

Tabelle 10: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Elektroden auf Basis von Streckmetallen (Benmetal) aus Tabelle 4 (Z3)

	C-Rate	Aktivmassen-beladung	Flächenkapazität
E6	C/10	13,33 mg/cm ²	14,69 mAh/cm ²
E7	C/20	11,18 mg/cm ²	10,89 mAh/cm ²
E8	C/20	6,43 mg/cm ²	7,46 mAh/cm ²

In Abbildung 33 ist die galvanostatische Zyklisierung der Elektrode E8 dargestellt. Es konnten hier 40 Zyklen erreicht werden, bevor die Elektrode versagte. Die Kapazität fällt während der Zyklisierung leicht ab. Die Coulomb-Effizienz liegt bei ca. 98 %.

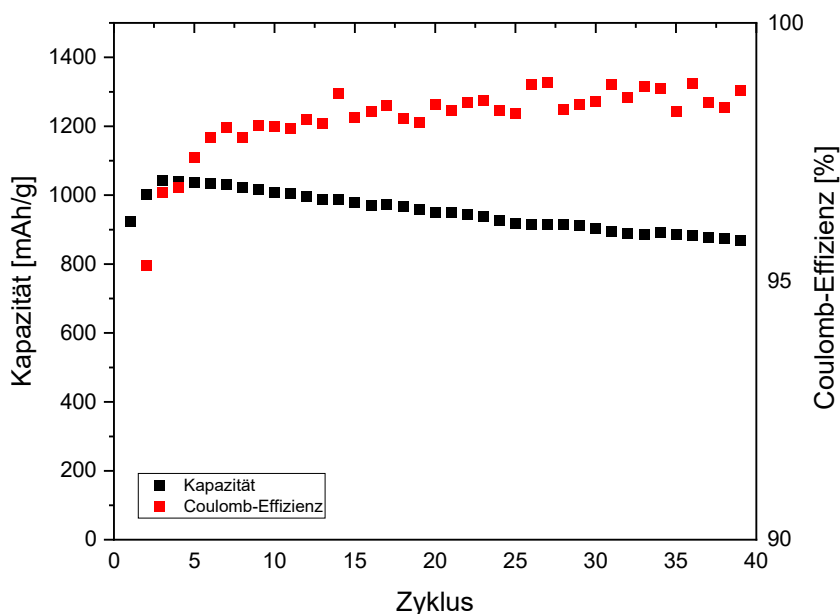


Abbildung 33: Galvanostatische Zyklisierung der Elektroden auf Streckmetallstromabnehmern (Auftragung freistehend auf Streckmetall von Benmetal) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+

Symmetrische Zelle:

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der elektrochemischen Charakterisierung von hoch beladenen Elektroden in Halbzellen wurde versucht diese in einer symmetrischen Zelle zu untersuchen. Dabei werden als Arbeits- und Gegenelektrode Elektroden gleicher Art verwendet. Das Potential wird über die Referenzelektrode erfasst, welche weiterhin aus metallischem Lithium besteht. Da aber in dieser Zelle keine Lithiumionen mehr auf metallischem Lithium abgeschieden werden, sinkt auch das Risiko der Dendritenbildung deutlich. Für die Untersuchungen wurden Elektroden auf Basis von Kupferschäumen mit Beladungen von über 10 mg/cm² gewählt und diese zunächst in eine T-Zelle mit metallischem Lithium als Gegenelektrode verbaut. Hier werden allerdings nur die Elektroden mit Lithium beladen. Im Anschluss werden die Elektroden wieder ausgebaut und in die symmetrische Zelle als Gegenelektrode eingesetzt.

Tabelle 11: Übersichtstabelle: theoretische Kapazitäten von Arbeits- und Gegenelektrode der untersuchten symmetrischen Zellen

Zelltyp	Theoretische Kapazität (GE)	Theoretische Kapazität (AE)	Beladung (AE)
Schaum (GE)-Schaum (AE)	10,80 mAh	8,06 mAh	10,92 mg/cm ²
Schaum (GE)-Streckmetall (AE)	13,40 mAh	4,37 mAh	3,51 mg/cm ²

Die Daten zur theoretischen Kapazität von Arbeits- und Gegenelektrode zu zwei untersuchten symmetrischen Zellen sind in Tabelle 11 gelistet. Es wurde eine Zelle bestehend aus zwei Schäumen als Arbeits- und Gegenelektrode hergestellt, wobei die Gegenelektrode eine ca. 20 % höhere Kapazität aufweist. Bei der anderen Zelle wurde ebenfalls ein Schaum als Gegenelektrode verwendet und ein Streckmetall als Arbeitselektrode, wobei die Gegenelektrode eine fast drei Mal so hohe Kapazität aufweist, wie die Arbeitselektrode. Die Ergebnisse der Zyklisierung sind in Abbildung 34 dargestellt. Bei der Schaum-Schaum Zelle wird nur eine geringe Kapazität erreicht, die auch nach wenigen Zyklen rapide abfällt. Da die Gegenelektrode nur eine 20 % höhere Kapazität als die Arbeitselektrode besitzt, ist hier zu wenig Lithium im System. Bei der Schaum-Streckmetall Zelle wird eine deutlich höhere Kapazität erreicht. Diese bleibt auch relativ konstant über 40 Zyklen. Danach nimmt die Kapazität leicht ab. Nach 100 Zyklen besitzt die Arbeitselektrode (Streckmetall) aber noch eine Restkapazität von über 75 % der maximal erreichten Kapazität.

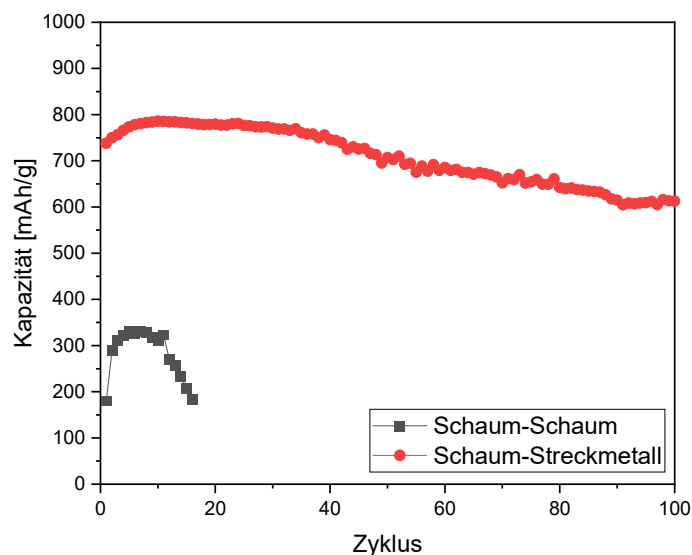


Abbildung 34: Galvanostatische Zyklisierung der symmetrischen Zellen aus Tabelle 11

AP 4.3 Elektrochemische Charakterisierung der im Technikumsmaßstab hergestellten Anoden

Die im Projektverlauf erlangten Erkenntnisse wurden dazu benutzt, um Siliziumelektroden im Technikumsmaßstab herzustellen. Dazu wurde eine Elektrodenzusammensetzung an den Projektpartner IKTS übertragen, der auf dieser Grundlage Siliziumelektroden im Technikumsmaßstab entwickelt hat. Diese Entwicklungsschritte sind in den entsprechenden Ausführungen des Partners IKTS im Kapitel 5 beschrieben. Die Beschichtungsdicken der untersuchten Elektroden betrug 100, 150 und 200 μm . Die jeweiligen Aktivmassenbeladungen sind in

Tabelle 12: Aktivmassenbeladung der Technikumselektroden

Elektroden Dicke bei Beschichtung (μm)	100	150	200
Aktivmassenbeladung (mg/cm^2)	1,37	1,85	2,77

In Abbildung 35 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung der Technikumselektroden dargestellt. Alle Elektroden verlieren über den Zyklisierungszeitraum konstant an Kapazität. Diese fällt bei höheren Beschichtungsdicken stärker aus. Bei einer Dicke von 100 μm liegt der Kapazitätserhalt nach 250 Zyklen bei ca. 60 %, wohingegen bei 200 μm dieser Wert nur noch bei ca. 10 % liegt. Anders als bei den im Labormaßstab hergestellten Elektroden konnten die Technikumselektroden über einen längeren Zeitraum untersucht werden, da auch die Beladung nicht ganz so hoch ausgefallen ist.

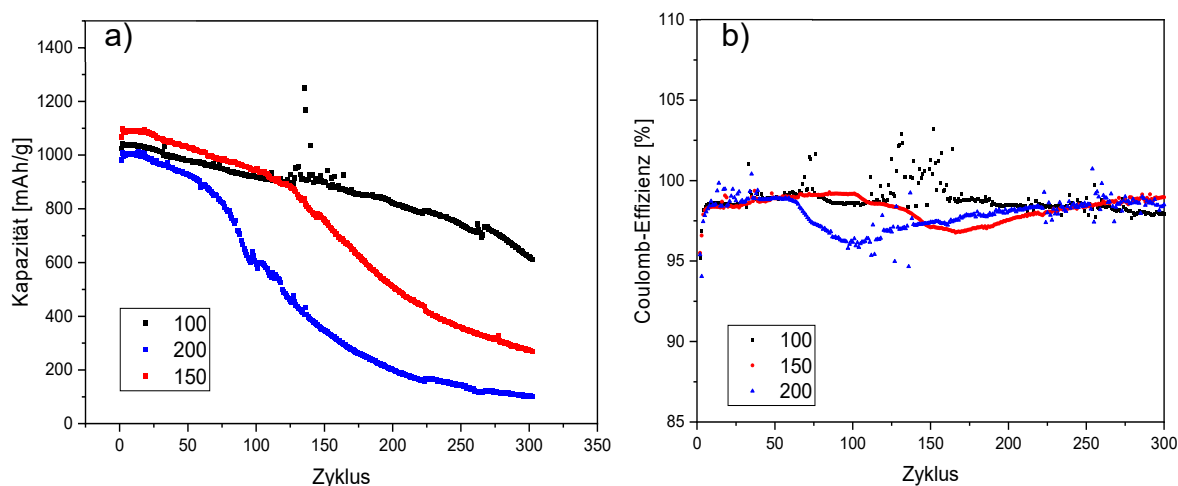


Abbildung 35: a) Galvanostatische Zyklisierung der Technikumselektroden Stromabnehmerfolie in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+; b) Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung

3.4. Arbeitspaket 8: Vollzellenmessungen

An der FE1 wurden gegen Ende der Projektlaufzeit anders als Vorgesehen auch Vollzellenuntersuchungen mit Si/C-Graphit-Anoden und NCM-Kathoden durchgeführt. Zunächst wurden Vollzellen auf Basis von Stromabnehmerfolien untersucht. Die Zellen wurden zunächst mit C/10 über zwei Zyklen formiert. Die darauffolgende Zyklisierung erfolgte bei C/3. Hierbei stand die Variation des Spannungsfensters im Vordergrund. Die Ergebnisse dieser Vollzellenuntersuchungen sind in Abbildung 36 dargestellt. Im Spannungsbereich von 3-4,2 V verliert die Zelle am meisten Kapazität. Die Zellen die zwischen 3 und 4,1 V zyklisiert wurden besitzen zwar zu Beginn eine geringere Kapazität aufgrund der niedrigeren Ladeschlussspannung, dafür sinkt die Kapazität aber auch nicht so stark ab, sodass diese Zellen nach 30 Zyklen schon eine höhere Kapazität aufweisen. Die Zellen die bis 3,9 V geladen werden zeigen die geringste Kapazität.

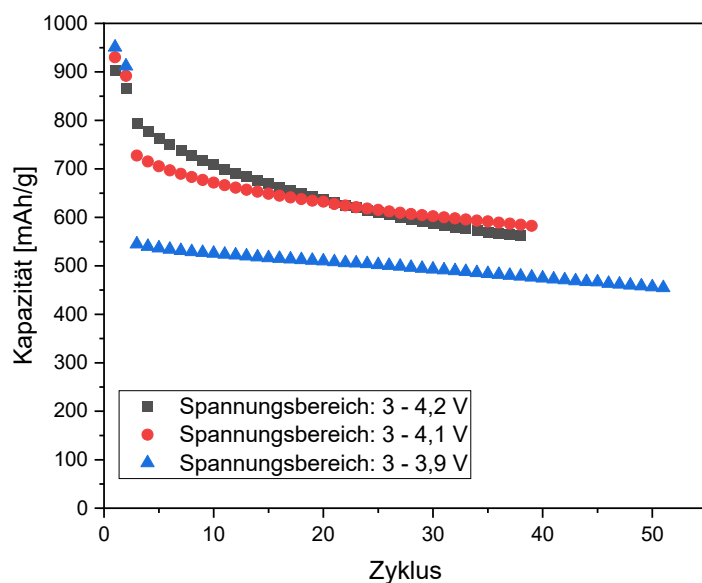


Abbildung 36: Galvanostatische Zyklisierung von Si/C-NCM Vollzellen auf Basis von Stromabnehmerfolien in verschiedenen Spannungsbereichen

Es wurden außerdem Vollzellen mit Elektroden auf Basis von Streckmetallen als Stromabnehmer untersucht. Die Aktivmassenbeladungen der eingesetzten Elektroden sind in Tabelle 13 zu entnehmen. Es wurde ein Kapazitätsverhältnis ($C_{\text{Anode}}/C_{\text{Kathode}}$) von 0,7 angestrebt. Das bedeutet, dass mit einer überdimensionierten Kathode gearbeitet wird, um die Lithiumverluste im ersten Zyklus zu kompensieren.

Tabelle 13: Aktivmassenbeladung der Anoden und Kathoden auf Basis von Streckmetallen für die Vollzellenuntersuchungen

Zelle	Beladung (Anode)	Beladung (Kathode)	Kapazität (Anode) / Kapazität (Kathode)
1	4,82 mg/cm ²	14,44 mg/cm ²	0,72
2	4,36 mg/cm ²	13,10 mg/cm ²	0,72
3	2,62 mg/cm ²	8,26 mg/cm ²	0,69

4	2,56 mg/cm ²	8,44 mg/cm ²	0,66
---	-------------------------	-------------------------	------

Die Ergebnisse der Zyklierung sind in Abbildung 37 dargestellt. Die Kapazitäten der Vollzellen zeigen starke Unterschiede. Die Zellen 1 und 2 weisen zunächst eine höhere Kapazität auf, die aber in den ersten 40 Zyklen stark abfällt. Im weiteren Verlauf ist ein konstanter, aber deutlich geringerer Kapazitätsverlust zu beobachten. Die Zellen 3 und 4 zeigen zu Beginn keinen rapiden Abfall der Kapazität. Hier ist über den gesamten Verlauf lediglich ein konstanter, aber geringerer Kapazitätsverlust zu beobachten. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer höheren Beladung zunächst eine höhere spezifische Kapazität erreicht wird, diese aber im Gegensatz zu Zellen mit geringerer Beladung rasch abnimmt.

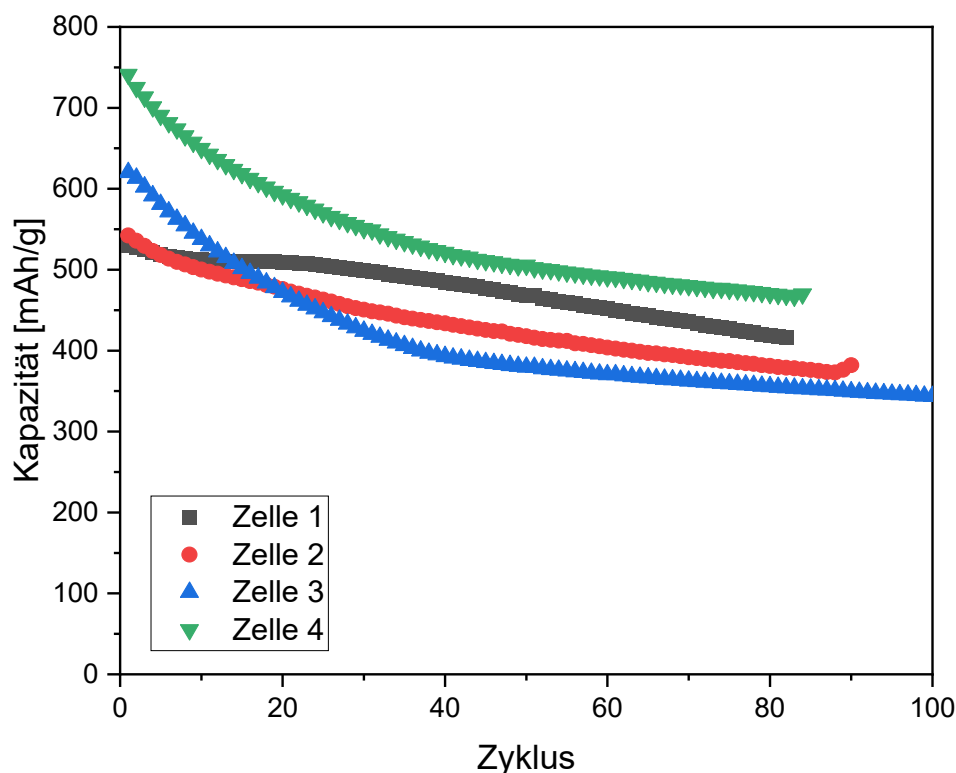


Abbildung 37: Galvanostatische Zyklierung von Si/C-NCM Vollzellen auf Basis von Streckmetallstromabnehmern mit Elektroden aus Tabelle 13

3.5. Zusammenfassung

Ziel der FE 1 war die Entwicklung von Hochbeladenen Si/C-Anoden mit einer Beladung von bis zu 10 mg/cm². Dazu wurden verschiedene 3D-Stromabnehmer hinsichtlich Beschichtung und Befüllung untersucht. Die Kohlenstoffpapiere eignen sich für so eine hohe Beladung weniger. Hier wurden keine Elektroden mit einer Beladung von über 3 mg/cm² erreicht. Vielversprechender sind Stromabnehmer auf Basis von Streckmetallen und Schäumen. Hier konnten teilweise Beladungen von über 10 mg/cm² erreicht werden.

Allerdings war die elektrochemische Charakterisierung in Halbzellen schwierig, da das Lithium aufgrund der hohen Beladung auf der metallischen Lithiumfolie dendritisch abgeschieden wurde

und dies schnell zu einem Kurzschluss führte. Dennoch konnten durch Verwendung einer sehr niedrigen C-Rate die Funktionsfähigkeit der Elektroden bis ca. 6 mg/cm^2 nachgewiesen werden. Leidglich bei sehr hoch beladenen Elektroden war dies nicht möglich.

Hierfür wurde eine symmetrische Zelle verwendet. In dieser konnte die Funktionsfähigkeit von hochbeladenen Streckmetallen über 100 Zyklen nachgewiesen werden. Auch wurde damit gezeigt, dass sehr hoch beladene Schäume funktionieren, auch wenn anhand dieser Ergebnisse keine Aussage über deren Degradation gemacht werden können. Hierfür wurde während des Projektes der Entwurf einer symmetrischen Zelle mit einer 4. Elektrode erstellt, die aus metallischem Lithium besteht und gelegentlich zugeschaltet wird um die Lithiumverluste zu kompensieren. Diese Entwicklung konnte im Zeitraum dieses Projektes allerdings nicht abgeschlossen werden. Es liegt allerdings ein Prototyp vor, der aber noch nicht funktionsfähig ist.

In Vollzellen konnte die Funktionsfähigkeit von Streckmetallen als Stromabnehmern nachgewiesen werden. Für Schäume war dies nicht möglich, da für die Si/C Anoden keine NCM Kathoden mit ausreichend hoher Beladung zur Verfügung standen.

4. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 2 (ZBT)

4.1. Arbeitspaket 5: Entwicklung von LiNi_xCo_yMn_zO₂ (NCM)-Kathoden im Labormaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer

Arbeitspaket 5.1: Kathodenherstellung auf Basis von Aluminiumfolien

Es wurden zunächst Rezepte für NCM 523 auf Basis wässriger Bindersysteme vor Allem zur Realisierung kostengünstiger und umweltfreundlicher NCM-Elektroden entwickelt. Danach wurde Rezeptentwicklung für NCM 622-Elektroden auf Basis von Polyvinylidene Fluorid (PVDF)/NMP, von PVP (Polyvinylpyrrolidon), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) und Ethanol und von PVP, Na-CMC, H₃PO₄ und Wasser durchgeführt. Darüber hinaus wurden Rezepte für NCM 811-Elektroden auf Basis von PVP, HPMC, und Ethanol, sowie für NCM 811-Elektroden auf Basis von PVP, Na-CMC (Natrium Carboxymethylcellulose), H₃PO₄ und Wasser entwickelt.

Allerdings ist es literaturbekannt, dass sich in Verbindung mit Wasser der pH-Wert erhöht, sich Metallionen aus dem NCM lösen und sich Li₂CO₃ auf der Oberfläche bildet. Das resultiert in einer geringeren Hochstromfähigkeit und Zyklenfestigkeit, dieser Effekt nimmt mit steigendem Nickel-Anteil zu: NCM 523 < NCM622 < NCM811. Um diesem Effekt entgegenzuwirken wird in der Literatur ein Waschen von NCM mit HNO₃ oder H₃PO₄ empfohlen [1].

Es wurden Elektroden mit PVP sowie Na-CMC als Bindermischung, Leitfähigkeitsadditiven und unterschiedlicher Mineralsäuren HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄ mit Konzentration = 0,1 M hergestellt, da höhere Säurekonzentrationen zu Ätzung des Aluminiumstromabnehmers geführt haben (Tabelle 14). Nachträglich wurden Modellversuche mittels Auslagerung von NCM in den jeweiligen Säuren durchgeführt. Die Filtrate wurden mittels ICP-OES analysiert. Mit den getrockneten Pulvern wurden danach Modell-Elektroden mit dem organischen Bindersystem NMP/Polyvinylidenfluorid (PVDF) erfolgreich hergestellt.

Tabelle 14: Rezept für NCM 523 Kathoden – Einfluss der Säurekonzentration

Nr	Aktivmaterial	Leitfähigkeitszusatz			Binder		Säure	C _{Säure}
	NCM 523	Ruß	Graphit	MW-CNT	Na-CMC	PVP K 90		
1	85 %	5,5 %	5,5 %	-	1 %	3 %	-	-
2	85 %	5,5 %	5,5 %	-	1 %	3 %	HNO ₃	0,11 M
3	85 %	5,5 %	5,5 %	-	1 %	3 %	HCl	0,24 M
4	85 %	5,5 %	5,5 %	-	1 %	3 %	HCl	0,1 M
5	85 %	5,5 %	5,5 %	-	1 %	3 %	HClO ₄	0,12 M
6	85 %	5,5 %	5,5 %	-	1 %	3 %	H ₂ SO ₄	0,11 M
7	85 %	5,5 %	5,5 %	-	1 %	3 %	H ₃ PO ₄	0,11 M



Hohe Konzentration führt zur Ätzung des Stromabnehmers

Durch die ICP-OES Messungen wurde eine Zunahme der Metallionen-Konzentration im Filtrat durch Säurezugabe beobachtet. Der Effekt ist am stärksten bei H₂SO₄ und H₃PO₄ ausgeprägt, wie aus den elektrochemischen Tests entnommen werden kann (Abbildung 38).

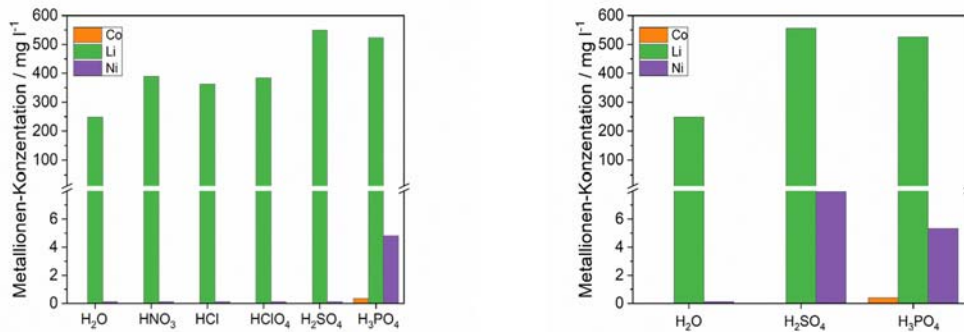


Abbildung 38: Wässrige Bindersysteme für NCM – Modellversuch; Einfluss der Säure

Der Zelltyp bei diesem Modellversuch ist Standard, d.h. wie für alle weiteren elektrochemischen Messungen und nämlich Knopfzelle in 2-Elektrodenanordnung. Die Ladeschlussspannung beträgt 4,5 V. Eine ausgeprägte Zyklenfestigkeit zeigte sich lediglich bei Verwendung von bei H₃PO₄. Diese herausragende Leistung ist an die Bildung von Phosphatspezies, wie z. B. Li₃PO₄ an der NCM-Oberfläche zurückzuführen, was die ionische Leitfähigkeit verbessert. Das seinerseits liegt daran, dass Li₃PO₄ schlecht wasserlöslich ist. Die Ionen, die von den anderen verwendeten Säuren ausgelöst wurden, wie z.B. LiNO₃, LiCl, LiClO₄ und Li₂SO₄ sind besser wasserlöslich [1]. Des Weiteren wurde dann lediglich H₃PO₄ für NCM 622 -und NCM 831205 – wasserbasierten Kathodenherstellung verwendet.

Arbeitspaket 5.2: Kathodenherstellung auf Basis von Schäumen und Kohlenstoffpapieren

Die Rezepte für NCM 622-Elektroden auf Basis von PVDF/NMP und auf Basis von PVP, Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) und Ethanol, wurden auf insgesamt 7 unterschiedliche Kohlenstoffpapiere mit Rakelspalt von 30 µm aufgetragen. Um die Packungsdichte sowie die Aktivmaterialbeladung zu erhöhen, wurde auf ausgesuchte Kohlenstoffpapiere eine Mehrfachbeschichtung (zwei- bzw. dreifache Beschichtung) realisiert (Abbildung 39). Dabei waren die Kathoden bei Einfachbeschichtung optisch homogen und gut benetzt. Bei Mehrfachbeschichtung wurden teilweise farbliche Unterschiede innerhalb der Beschichtung beobachtet.



Abbildung 39: Benetzung der Kohlenstoffpapiere

Ausgesuchten Kathodenzusammensetzungen (NCM622-PVDF; NCM622-PVP / Ethanol; und NCM811-wässriges Bindersystem, pH = 12) wurden auch noch unterschiedlich verdichtet und auf 2 unterschiedliche Kohlenstoff-Stromabnehmer (einfach- und doppelt beschichtet) aufgetragen. Optisch gesehen wurden homogene Elektroden erhalten, die Beladung war stark vom Feststoffanteil der Paste sowie von der Struktur des Stromabnehmers abhängig. Proben mit Kohlenstoffpapier können mit maximal 75 kN verdichtet werden (Vgl. metallische Stromabnehmer: mehr als 500 kN möglich), da bei höheren Kräften wurde der Stromabnehmer zerstört. Bei Verwendung

von Al-Schäumen erfolgte eine freistehende, nicht automatisierte Beschichtung, wobei eine inhomogene Verteilung des Flächengewichts erhalten wurde.

Arbeitspaket 5.3: Kathodenherstellung auf Basis von Streckmetallen

Da manche Streckmetalle eine ziemlich poröse Struktur, wegen der großen Maschenweite aufweisen musste deren Beschichtungsfähigkeit verbessert werden. Es wurde entsprechend die Viskosität der Kathodenpasten erhöht. Das Rezept NCM 622 auf Basis von PVDF/NMP wurde bzgl. Mischprozedur und Feststoffanteil angepasst, um die Viskosität zu erhöhen und dabei eine gute Durchmischung zu erhalten. Die resultierende Slurries wurden auf grobmaschige und feinmaschige Streckmetalle (Dexmet 1Al 7-050 F, Benmetall R1 Alu) aufgetragen. Bei den ersten Versuchen, trotz der Viskositätsanpassung, durchflossen die Slurries die jeweiligen Streckmetalle und somit waren die Beschichtungsexperimente nicht erfolgreich.

Darauffolgend wurden Auftragungen (NCM 622 / PVDF; NCM 831205 / PVDF und NCM 831205 / PVP) auf feinmaschiges Al-Streckmetall mit anschließender unterschiedlicher Verdichtung der Proben durchgeführt. Somit wurden durch freistehende, nicht automatisierte Beschichtung homogene Elektroden erhalten, durch welche die Kathodenpaste nicht durchgelaufen war. Abhängig von der Zusammensetzung und dem Beschichtungsprozesses wurden damit unterschiedliche Beladungen realisiert (Tabelle 15 und Abbildung 40).

Tabelle 15: NCM 622 / PVDF auf Al, Al-Schaum und Al-Streckmetall – Aktivmassenbeladungen

Aktivmaterial	Leitfähigkeitszusatz			Binder	Stromabnehmer	m _a Stromabnehmer	m _a NCM
	Ruß	Graphit	CNT				
NCM 622				PVDF			
80 %	5,5 %	5,5 %	1 %	8 %	Aluminium	6,6 mg cm ⁻²	2,3 mg cm ⁻²
					Al-Streckmetall (Benmetall)	6,1 mg cm ⁻²	12,7 mg cm ⁻²
					Al-Schaum (500 µm dick)	13,9 mg cm ⁻²	21,6 mg cm ⁻²

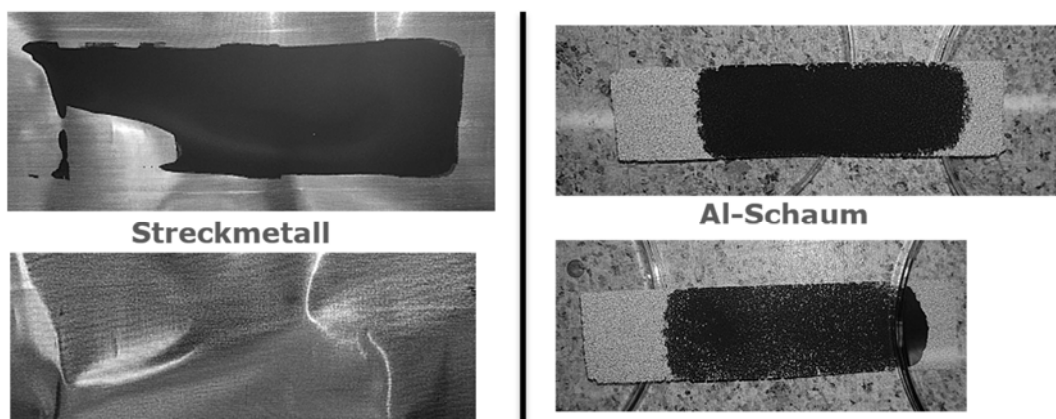


Abbildung 40: Beschichtungen auf Al-Streckmetall (feinmaschig) und auf Al-Schaum – zweifache Beschichtung (rechts oben), einfache Beschichtung (rechts unten).

4.2. Arbeitspaket 6: Charakterisierung von NCM-Kathoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer

Arbeitspaket 6.1: Strukturaufklärung

Es wurden der FE3 diverse Proben zur Strukturanalyse übergeben. Die wichtigsten sind in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt. Im Allgemeinen konnten ziemlich unterschiedliche Strukturen der Elektroden mit unterschiedlichen Befüllungsgrad in Abhängigkeit des Stromabnehmers erzielt werden. Bei SGL Carbon 28 AA war eine gleichmäßige Befüllung der groben Struktur mit nahezu vollständiger Durchdringung der Paste in den Stromabnehmer. Bei AvCarb EP 55 war die Befüllung der recht feinen, geordneten Kohlenstoffmatrix eher ungleichmäßig. Nur ca. 33 % der Dicke des Stromabnehmers wurde mit Paste durchdrungen. Die nicht geordneten Kohlenstofffasern des Freudenberg H 15 wurden gleichmäßig befüllt. Es ergab sich nahezu vollständige Durchdringung des Stromabnehmers mit der Paste. Das Spectracarb 2050 A 1550 mit nicht geordneten Kohlenstofffasern wurde ungleichmäßig befüllt. Lediglich 50 % der Dicke des Stromabnehmers wurde mit Paste durchdrungen.

Bei der Untersuchung der Elektrodenstruktur in Abhängigkeit des NCM-Aktivmaterials (NCM 622 & NCM 831205) mit PVP-Binder und Ethanol als Lösungsmittel beschichtet auf Aluminium Stromabnehmer konnte eine homogene Partikelverteilung beobachtet werden. Es bestand keine Insel- oder Teppichbildung und eigentlich keinen deutlichen Unterschied in Abhängigkeit des NCM-Aktivmaterials.

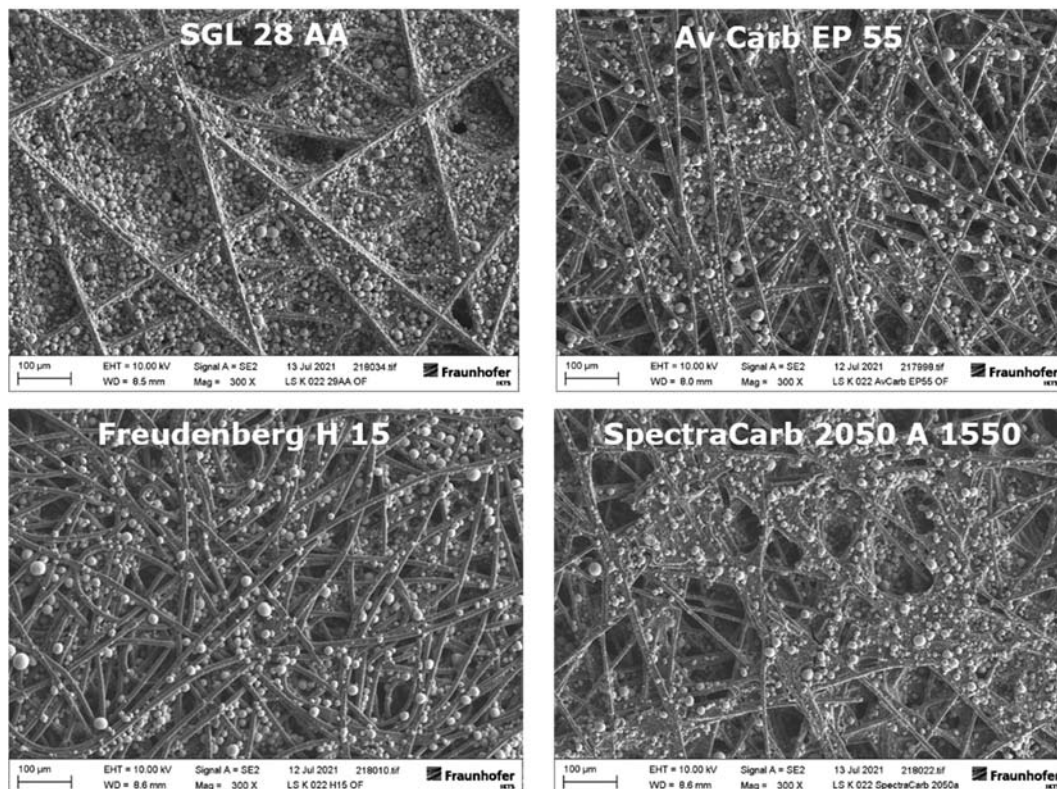


Abbildung 41: Befüllungsgrad in Abhängigkeit des Kohlenstoff-Stromabnehmers – von oben

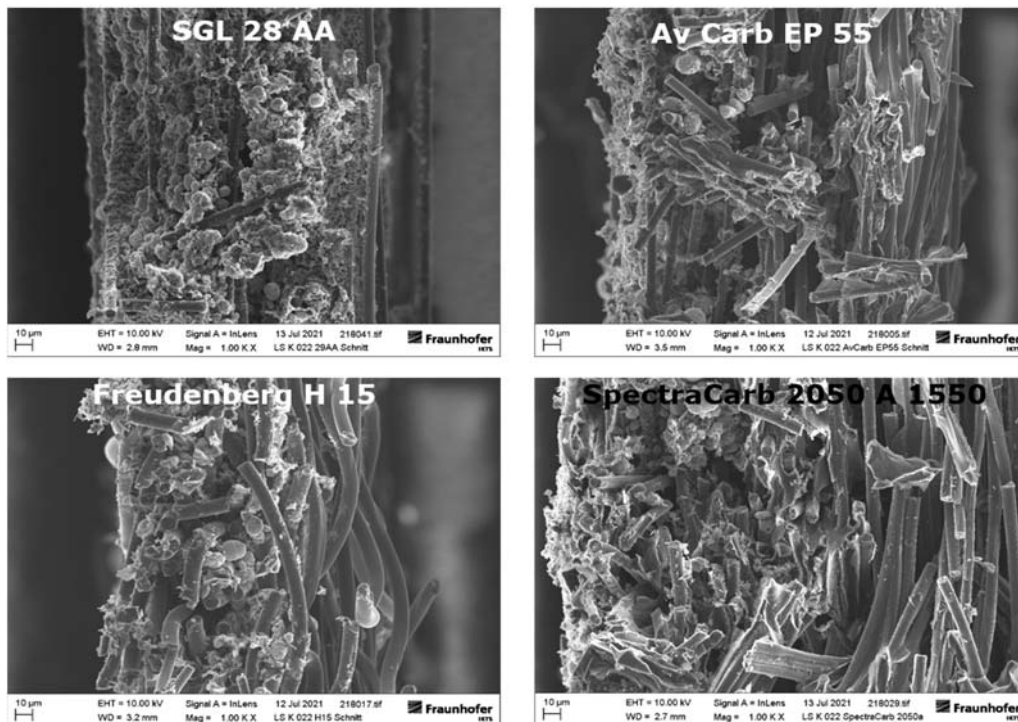


Abbildung 42: Befüllungsgrad in Abhängigkeit des Kohlenstoff-Stromabnehmers – Querschnitt

Arbeitspaket 6.2 Elektrochemische Charakterisierung

Zunächst wurden Elektroden auf Aluminium als Stromabnehmer mit NCM 523 / PVP, sowie NCM 523 / Na-CMC mit der Zugabe von Leitfähigkeitsadditiven und unterschiedlicher Mineralsäuren HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄, H₃PO₄ mit Konzentration $c = 0,1 \text{ M}$, wie in dem Punkt 1.3.1 (Kathodenherstellung auf Basis von Aluminiumfolien) beschrieben, hergestellt. Deren Filtrate wurden mittels ICP-OES analysiert und nachfolgend wurden entsprechende Modell-Elektroden mit dem NMP/PVDF gefertigt, zusammengebaut in Knopfzellen und elektrochemisch in Halbzellen zyklisiert. Es wurden noch Kathoden mit NCM 622 auf Basis von PVDF/NMP, auf Basis von PVP/HPMC und Ethanol, auf Basis von PVP, Na-CMC, H₃PO₄ und Wasser hergestellt, sowie Kathoden mit NCM 831205 auf Basis von PVP, HPMC, und Ethanol, und auf Basis von PVP, Na-CMC, H₃PO₄ und Wasser hergestellt und elektrochemisch zyklisiert. Es wurde sowohl die Hochstromfähigkeit (bis 40 C) als auch die Zyklenfestigkeit (mit 1 C Laden und 2 C Entladen) ermittelt. Ferner wurden Proben mit der Rezeptur NCM 523 NMP/PVDF bei einer höheren Ladeschlussspannung von 4,5 V betrieben und die Zyklenfestigkeit über 100 Zyklen ermittelt.

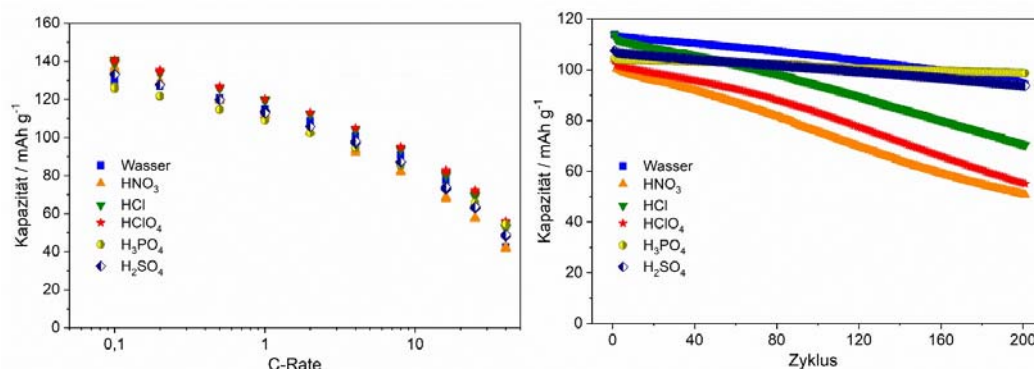


Abbildung 43: C-Raten Test und Langzeitzyklisierung bis Ladeschlussspannung 4,1 V

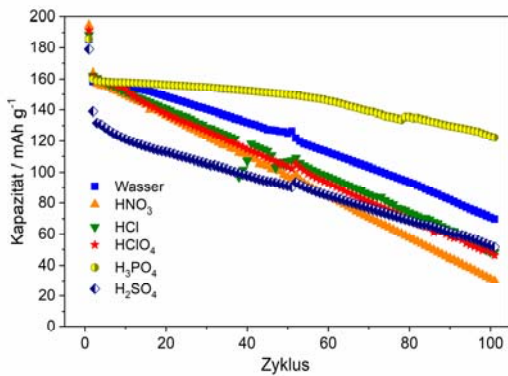


Abbildung 44: Langzeitzyklisierung in Abhängigkeit der verwendeten Säure bis einer erhöhten Ladeschlussspannung von 4,5 V

Die Hochstromfähigkeit in Abhängigkeit der gewählten Säure war nicht eindeutig auswertbar, da die Aktivmassenbeladung abhängig von der gewählten Säure war. Bei einer mittleren C-Rate (1-4 C) wurde die geringste Kapazität bei Verwendung von HClO₄, HCl sowie HNO₃ und die höchste Kapazität bei Verwendung von H₃PO₄ sowie H₂SO₄ beobachtet. Die beste Langzeitstabilität wurde bei Verwendung von H₃PO₄ sowie bei „Wasser“ erhalten (Abbildung 44).

Dagegen war die Zyklisierung bei erhöhter Abschaltspannung (4,5 V) besonders aussagekräftig (Abbildung 44). Allein die in H₃PO₄ ausgelagerte Probe zeigte nach 100 Zyklen noch eine Kapazität von mehr als 100 mAh/g, die anderen Proben fielen auf eine Kapazität zwischen 30 und 60 mAh/g nach 100 Zyklen ab. Laut Literatur bildet sich an der Oberfläche des NCMs Li₃PO₄ aus, sodass Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten reduziert werden und somit das Material stabilisiert wird. Anhand dieser Resultate wurde die Wahl der Säure sowohl für die Elektroden mit NCM 622 PVP/Na-CMC/Wasser, sowohl für die mit NCM 831205 PVP/Na-CMC/Wasser auf H₃PO₄ gelegt. Die getesteten NCM 622 / PVDF-Kathoden wiesen eine sehr gute Hochstromfähigkeit und Zyklenfestigkeit (500 Zyklen) bei Verwendung von Aluminium als Stromabnehmer. Bei Verwendung von Kohlenstoffpapieren als Stromabnehmer wurde im Vergleich tendenziell eine geringere Hochstromfähigkeit und geringere Zyklenfestigkeit festgestellt (Abbildung 45).

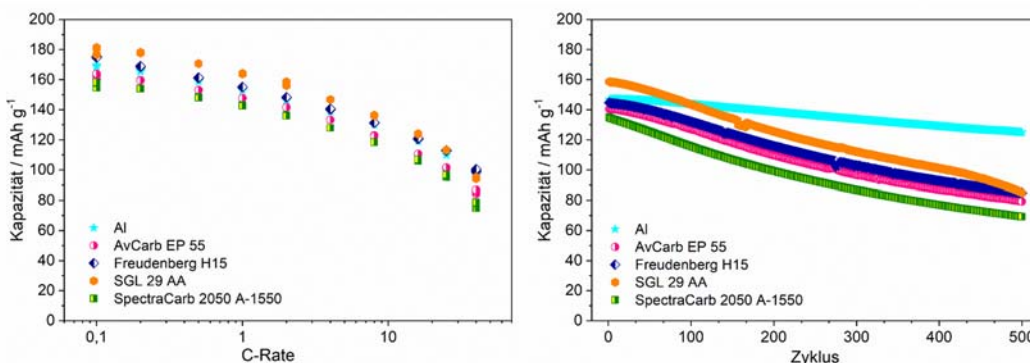


Abbildung 45: Einfluss des Stromabnehmers bei NCM 622-Kathoden

Die NCM 622 Kathoden mit PVP/HPMC/Ethanol weist im Vergleich zu NCM 622 mit PVDF/NMP eine etwas geringere Hochstromfähigkeit und Zyklenfestigkeit auf. Im Prinzip sind aber Elektroden mit in Ethanol löslichen Polymeren eine Alternative zum toxischen Bindersystem NMP/PVDF zu betrachten und deswegen aussichtsreiche Polymere für NCM 622 und NCM 831205 Kathodenaktivmaterialien (Abbildung 46Abbildung 45).

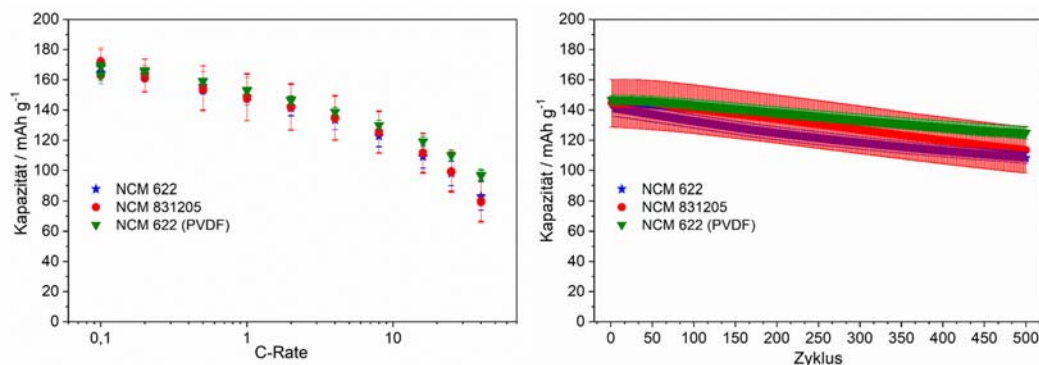


Abbildung 46: Vergleich NCM 622/PVDF mit NCM 622/PVP/HPMC/Ethanol und NCM 831205/PVP/HPMC/Ethanol.

Nach elektrochemische C-Raten- und Langzeitzyklisierungen konnte eine optimale Ladeschlussspannung festgelegt werden. Der größte unterschied lag zwischen 4,1 V und 4,2 V und als adäquat ergab sich eine Ladeschlussspannung von 4,2 V (Abbildung 47).

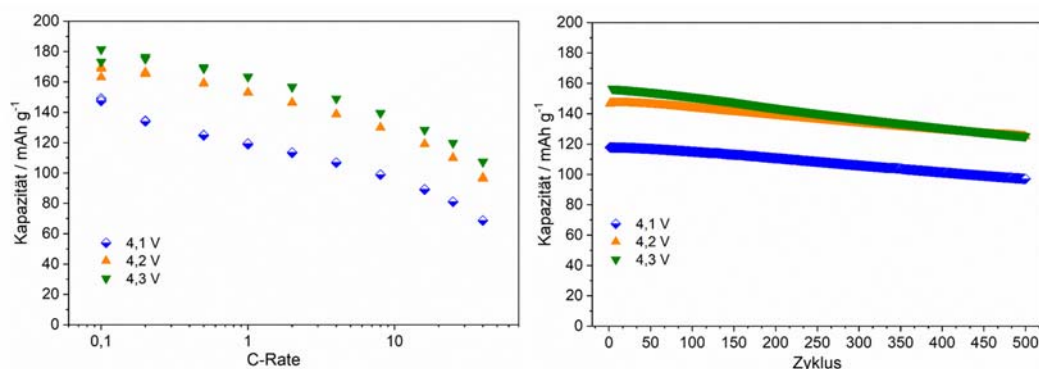


Abbildung 47: Festlegung der Ladeschlussspannung für die weiteren elektrochemischen Tests.

Im Gange der Projektarbeiten wurde nach elektrochemischen Tests von PVDF-Kathoden auf Al-Stromabnehmer, im Gegensatz zu den Erwartungen festgestellt, dass eine Vortrocknung des NCM 831205-Aktivmaterials eigentlich zu abnehmender Elektrodenleistung und zu einer höheren Streuung der Ergebnissen führt. Ein nichtgetrocknetes NCM 831205 Material zeigte bessere Hochstromfähigkeit (zumindest bis zu 10C), als auch eine höhere Zyklenfestigkeit im Vergleich zum NCM 622 und zum getrockneten NCM 831205 (Abbildung 48) Es war daher zur verbesserten Reproduzierbarkeit eine Anpassung der Slurry-Herstellung für NCM 831205 notwendig.

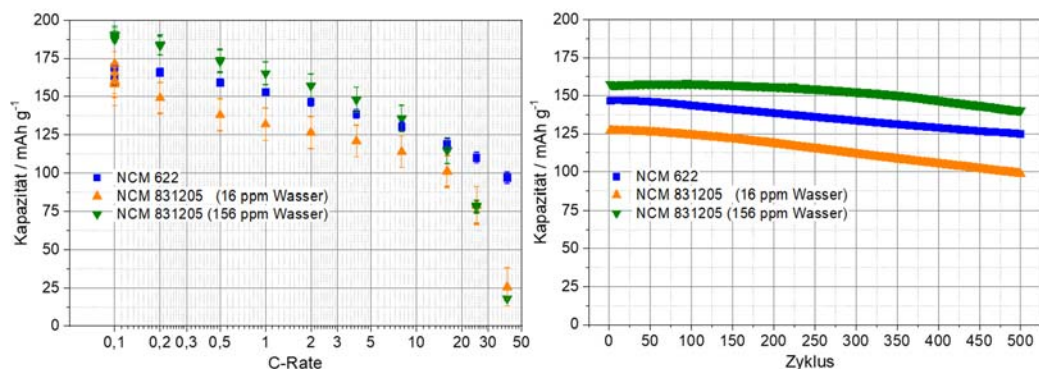


Abbildung 48: Einfluss der Vortrocknung des NCM 831205-Aktivmaterials (Al-Stromabnehmer)

So wurde im Allgemeinen nach der Slurry-Herstellung für NCM 831205 mittels eines Turbinenmischers statt eines Turbomischers die Hochstromfähigkeit der Elektroden deutlich erhöht (von

20 mAh/g auf 120 mAh/g @ 40 C). Die Langzeitstabilität über 500 Zyklen wurde vergleichbar. Eine plausible Erklärung dafür ist, dass durch das Mischen per Turbinenmischer wurden die Leitfähigkeitsadditive besser aufgeschlossen und demzufolge eine homogenere Partikelverteilung erhalten. Es wurde keine bessere Hochstromfähigkeit mit der Verwendung von Kohlenstoffstromabnehmern anstatt von Al auf dem die Massenbeladung geringer war, erzielt. Die geringste Kapazität wurde bei Verwendung von SGL Carbon 38 AA sichtbar, weswegen dieser als Stromabnehmer nicht geeignet ist (Abbildung 49). In Tabelle 16 sind die Massenbeladungen von NCM 622 Kathoden auf den diversen getesteten Kohlenstoffstromabnehmern abgebildet.

Tabelle 16: Übersichtstabelle – Massenbeladung der Kohlenstoffstromabnehmern

Aktivmaterial	Leitfähigkeitszusatz			Binder	Stromabnehmer	m _a Stromabnehmer	m _a NCM
	NCM 622	Ruß	Graphit				
80 %	5,5 %	5,5 %	1 %	8 %	Aluminium	6,6 mg cm ⁻²	2,3 mg cm ⁻²
					SGL 28 AA	5,1 mg cm ⁻²	2,9 mg cm ⁻²
					SGL 29 AA	3,6 mg cm ⁻²	3,0 mg cm ⁻²
					SGL 38 AA	7,7 mg cm ⁻²	1,3 mg cm ⁻²
					Freudenberg H 15	6,8 mg cm ⁻²	3,1 mg cm ⁻²
					Freudenberg H 23	9,5 mg cm ⁻²	3,9 mg cm ⁻²
					SpectraCarb 2050A-1550	16,5 mg cm ⁻²	2,7 mg cm ⁻²
					AvCarb EP 55	8,9 mg cm ⁻²	3,1 mg cm ⁻²

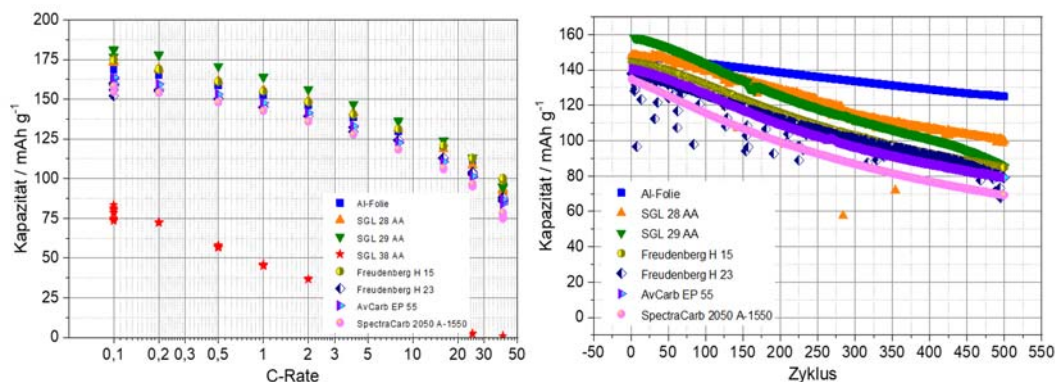


Abbildung 49: Vergleich zwischen Al- und Kohlenstoffstromabnehmer (Knopfzelle, Ladeschlussspannung 4,2 V)

Der Kapazitätserhalt war nach 500 Zyklen geringer bei Verwendung von Kohlenstoffstromabnehmer. Eine gute Hochstromfähigkeit von dreifach beschichteten NCM-622-Elektroden wurde mit Freudenberg H23 (mittlere NCM-Beladung von 11,7 mg/cm²) erreicht, allerdings je höher die Flächenbeladung, desto geringer die Zyklenfestigkeit. Hierbei war die Gegen-Elektrode (Lithium) der limitierende Faktor. Durch Verdichtung der Elektroden wurde bei SpectraCarb 2050 A-1550 als Stromabnehmer die Hochstromfähigkeit, sowie die Zyklenfestigkeit deutlich erhöht. Es wurde keine deutliche Verbesserung der Hochstromfähigkeit/Zyklenfestigkeit bei Verwendung von Freudenberg H23 sowie AvCarb EP 55 als Stromabnehmer erzielt (Abbildung 50).

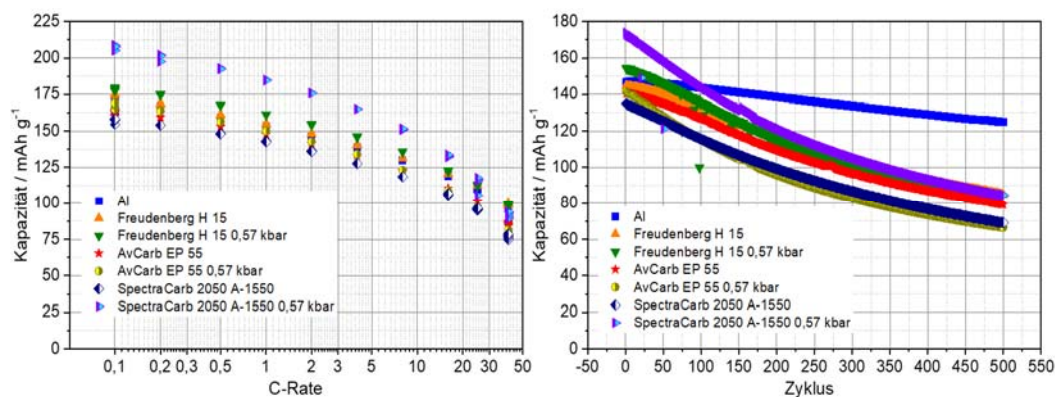


Abbildung 50: Einfluss der Verdichtung bei Kohlenstoffstromabnehmern (NCM 622/PVDF)

Wie auf Abbildung 51 zu sehen, wurde bei Verwendung von 3D-Stromabnehmer Al-Streckmetalle und Al-Schäume einen baldigen Zellausfall beobachtet. Die NCM-Beladung war zwischen 12 und 20 mg/cm². Durch Verdichtung konnte etwas höhere Kapazität bei Verwendung des Schaums erzielt werden, aber auch hier fand ab 0,2C Ausfall der Zellen statt. Die Al-Streckmetall Elektroden waren stark verdichtet, trotzdem fiel die Kapazität bei 0,5 C von ca. 100 mAh/g auf nur noch 40 mAh/g bei 1C. Die Vermutung ist, dass die Lithium-Gegen-Elektrode sich als limitierender Faktor ergibt.

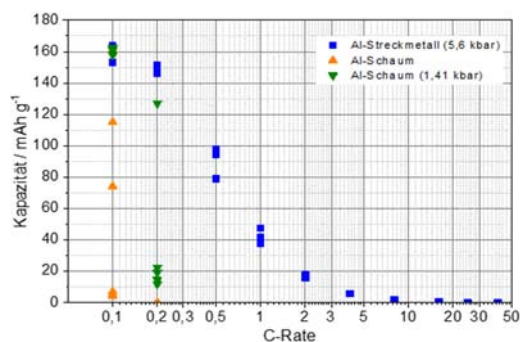


Abbildung 51: Hochstromfähigkeit von 3D-Metallische Stromabnehmer bei Verdichtung

Des Weiteren wurden NCM 622-PVP-Elektroden hergestellt und auf Streckmetall und Kohlenstoff-Stromabnehmer (Freudenberg H23 und SGL 28 AA) aufgetragen, um den Einfluss des Stromabnehmers und der Verdichtung zu überprüfen. Die Ergebnisse sind auf Abbildung 52 dargestellt. Die Probe mit Streckmetall konnte lediglich bis 1 C getestet werden, jedoch mit hoher Streuung.

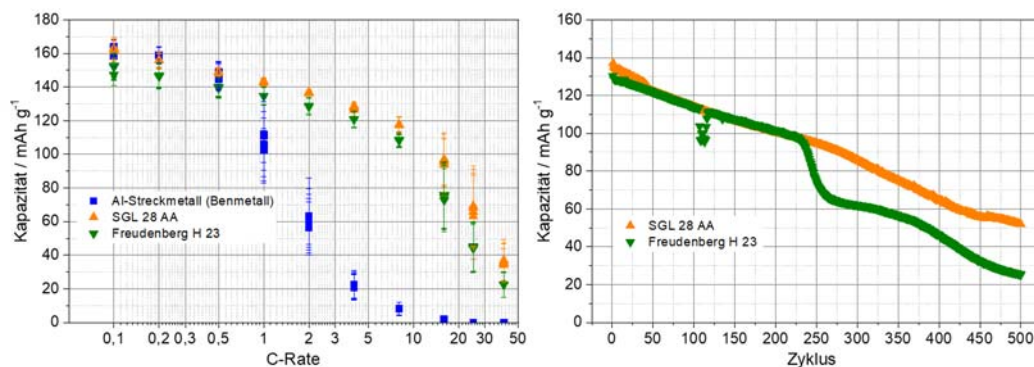


Abbildung 52: NCM 622-PVP-Elektroden auf Kohlenstoff- und Streckmetallstromabnehmer

Hier ist die Tendenz ähnlich wie bei NCM622-PVDF-Elektroden, dass mittelbeladene Kathoden mit Streckmetall ab 4 C funktionsunfähig wurden. Die Hochstromfähigkeit und die Langzeitstabilität mit Kohlenstoffstromabnehmern sind schlechter als bei Verwendung von Al-Stromabnehmern. Mittels Verdichtung wurde, wie in dem Fall von Freudenberg H23, die Hochstromfähigkeit geringfügig und die Langzeitstabilität deutlich erhöht, Abbildung 53.

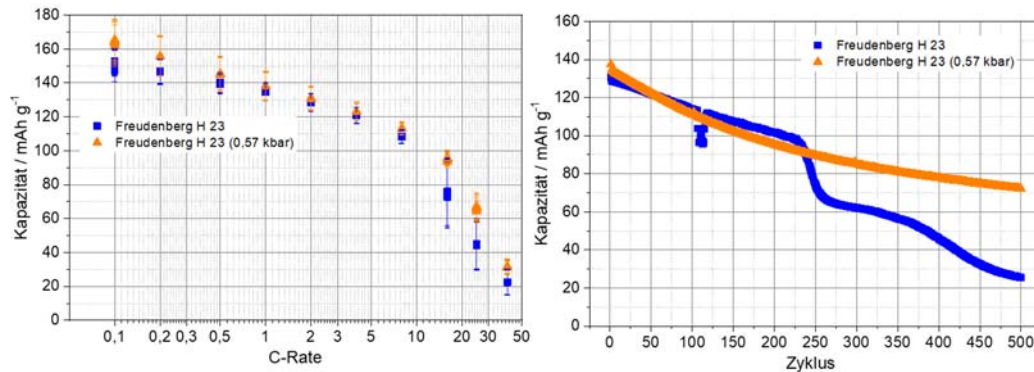


Abbildung 53: NCM 622-PVP-Elektroden auf Kohlenstoffstromabnehmer - mit Verdichtung

Beim Einsatz von dem umweltfreundlichen γ -Valerolacton bei der Elektrodenherstellung als Lösemittel wurde durch Halbierung des Bindergehalts von 8% auf 4% und Ändern des Mischers von Turbo- auf Turbinenmischer die Hochstromfähigkeit, die Reproduzierbarkeit und die Langzeitstabilität der NCM 622/PVDF Elektroden erhöht. Allerdings war die Langzeitstabilität deutlich schlechter als bei Verwendung des toxischen Lösungsmittels NMP statt γ -Valerolacton (Abbildung 54).

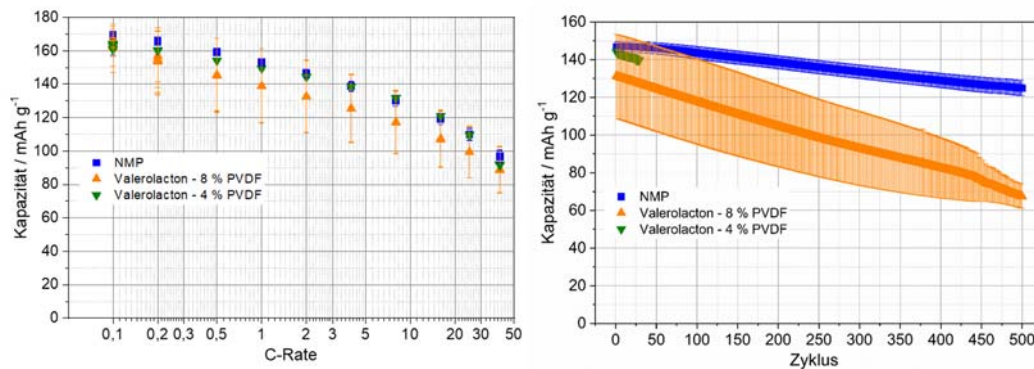


Abbildung 54: Vergleich zwischen NMP und γ -Valerolacton

Im Nachfolgenden sind die Ergebnisse aus dem Vergleich der Bindersysteme auf diversen Stromabnehmern mit NCM 831205 dargestellt. Die Zusammensetzung der Elektroden ist in Tabelle 17 gezeigt.

Tabelle 17: Vergleich des Bindersystems - Zusammensetzung der NCM 831205 Elektroden

Rezept (pH = 8,21)

Nr	Aktivmaterial	Leitfähigkeitszusatz		Binder		H ₃ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
	NCM	Ruß	Graphit	PVP	Na-CMC			
1	85 %	5,5 %	5,5 %	3 %	1 %	0,03 M	0,1 M	0,1 M

NMP basiert

Aktivmaterial	Lösungsmittel	Leitfähigkeitszusatz			Binder
NCM	NMP	Ruß	Graphit	MW-CNT	PVDF
80 %	100 %	5,5 %	5,5 %	1 %	8 %

Ethanol basiert

Aktivmaterial	Lösungsmittel	Leitfähigkeitszusatz			Binder	
NCM	Ethanol	Ruß	Graphit	MW-CNT	PVP _{K90}	HPC _{Klucel M}
84 %	100 %	5,5 %	5,5 %	1 %	3,5 %	0,5%

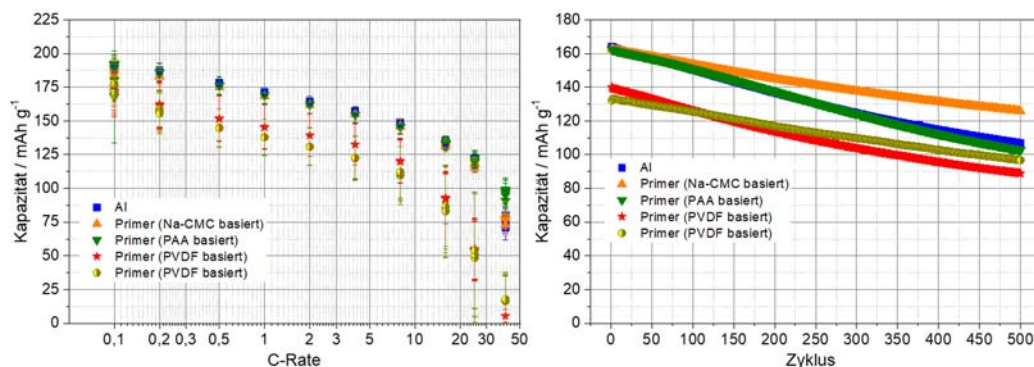


Abbildung 55: Einfluss der vorbehandelten Al-Stromabnehmer

Die Al-Folie wurde für die wasserbasierten Elektroden mit Kohlenstoffbeschichtung vorbehandelt. Nach entsprechender Testung konnte die höchste Hochstromfähigkeit bei Verwendung von PAA als Primerbinder und höchste Kapazitätserhalt bei Verwendung von Na-CMC als Primerschicht. Für PVDF wurde festgestellt, dass es sich nicht als Polymer für die Kohlenstoff-Primer-Beschichtung eignet (Abbildung 55).

Die Ergebnisse des Binder Einflusses (Abbildung 56) zeigten beste Hochstromfähigkeit mit den alternativen Bindersystemen und höchste Langzeitstabilität bei Verwendung des toxischen Bindersystems PVDF/NMP. Die Ethanol- und wasserbasierten Bindersysteme zeigen ähnliche Hochstromfähigkeit und Langzeitstabilität, allerdings bei den wässrigen Bindersystemen musste die Al-Folie vorbehandelt werden. Diese war auch die aufwendigste Elektrodenherstellung.

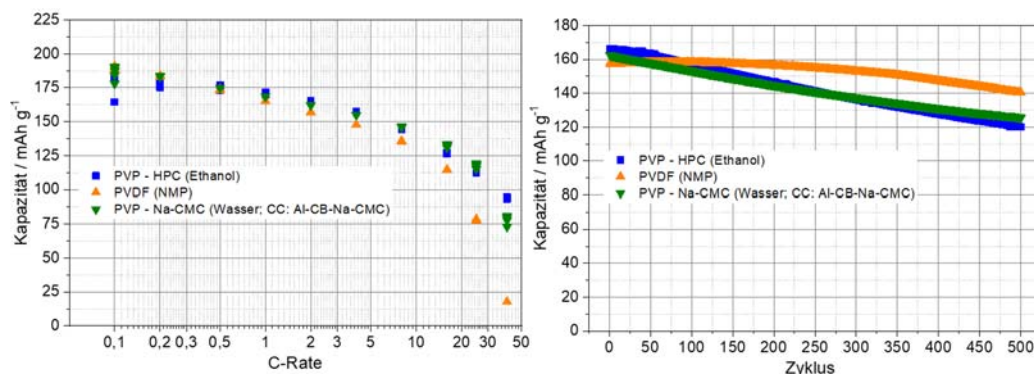


Abbildung 56: Einfluss des Bindersystems auf NCM 831205 (wasserbasiert vs. NMP-basiert)

4.3. Arbeitspaket 8: Vollzellenmessungen

In diesem AP wurde den Aufbau und die elektrochemische Charakterisierung von Knopfzellen in Vollzellenkonfiguration aus Kathoden (NCM 831205) und am ZBT hergestellten Graphit-Anoden durchgeführt. Die Bindersysteme waren NMP-basiert und Ethanol basiert und auf diversen Stromabnehmern (Al-Folie (~4 mg_{NCM811}/cm²), Al-Schaum (~6 bis 8,9 mg_{NCM811}/cm²), Al-Streckmetall (~4 bis 7mg_{NCM811}/cm²), und C-Papier- Spectracarb 2050 A-1550 (~3 bis 5 mg_{NCM811}/cm²)) nur Ethanol basiert (PVP-HPMC) aufgetragen und unterschiedlich verdichtet. Wie im Zwischenbericht 2022 erwähnt, wurde lediglich Spectracarb 2050 A-1550 eingesetzt, da dessen Verdichtung zu höherer Hochstromfähigkeit sowie Zyklenfestigkeit geführt hat. Die elektrochemische Leistung der Vollzellen wurde mittels C-Raten (0,1C bis 5C) und Langzeittests (200 Zyklen) direkt verglichen. Auf Abbildung 57 bis Abbildung 60 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt.

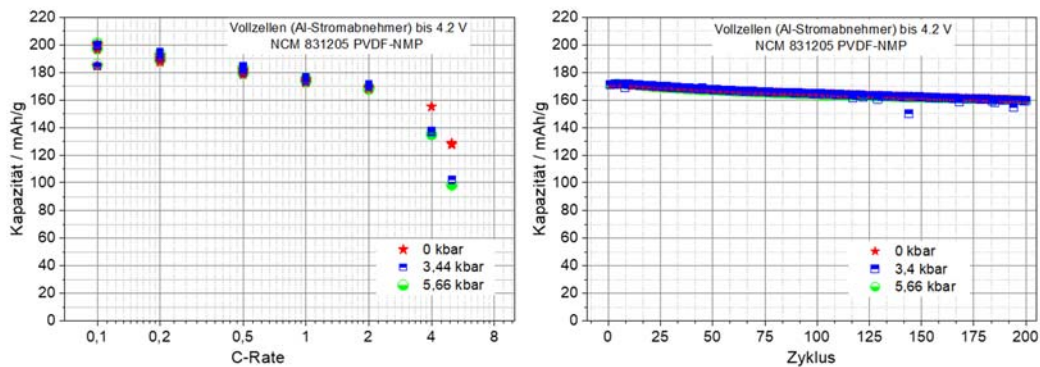


Abbildung 57: Vollzellen (Knopfzellen) mit NCM 831205 auf Al-folie; Einfluss der Verdichtung.

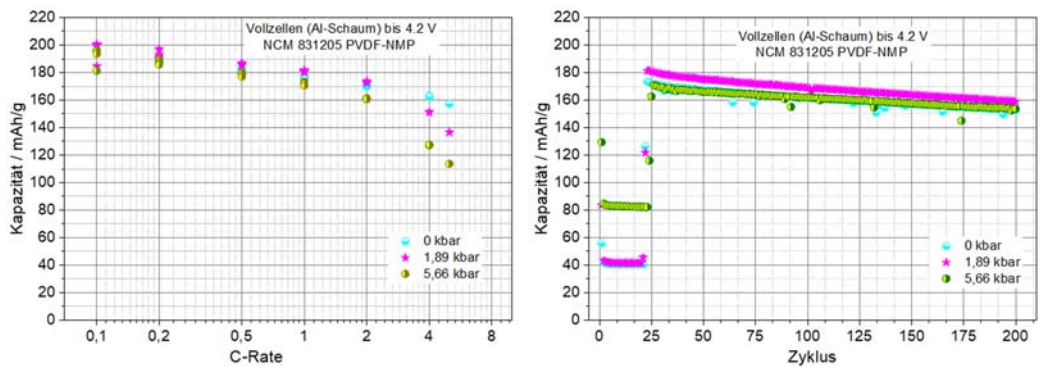


Abbildung 58: Vollzellen (Knopfzellen) mit NCM 831205 auf Al-Schaum; Einfluss der Verdichtung.

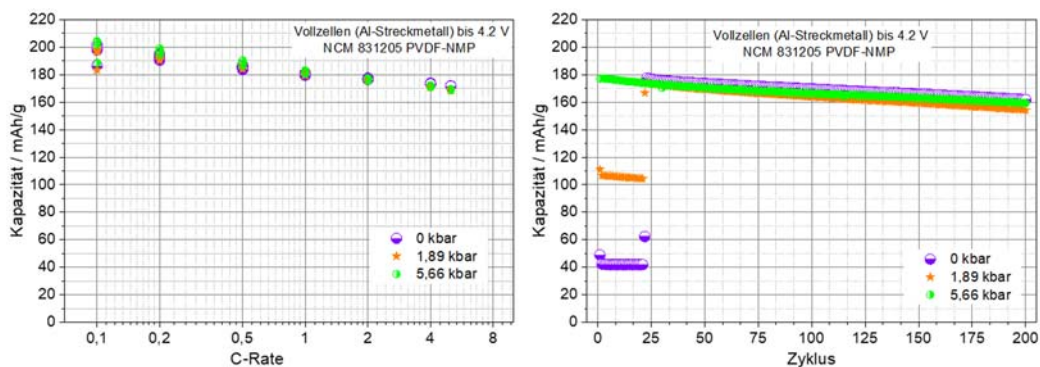


Abbildung 59: Vollzellen (Knopfzellen) mit NCM 831205 auf Al-Streckmetall; Einfluss der Verdichtung.

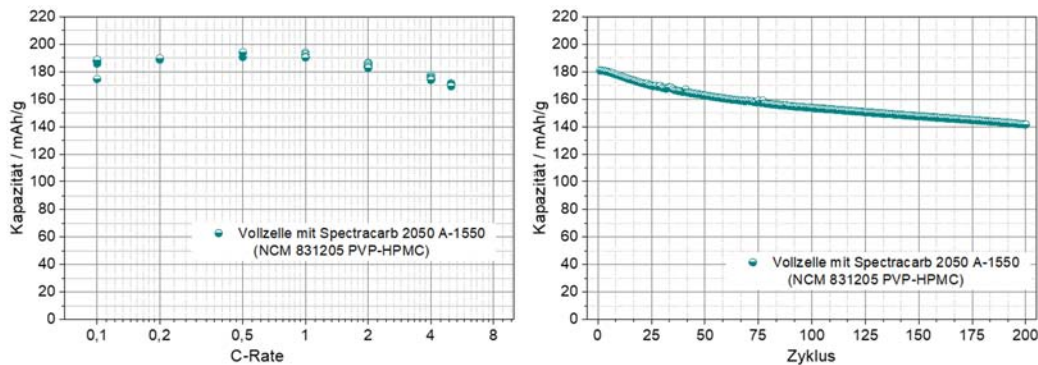


Abbildung 60: Vollzelle (Knopfzelle) mit NCM 831205 auf Kohlenstoffpapier Spectracarb 2050 A-1550.

Im Allgemeinen zeigten alle getesteten Vollzellen eine relativ gute aus 3 Zellen gemittelter Zyklendifestigkeit. Bei den C-Raten Tests schnitten sie jedoch unterschiedlich ab.

Die Elektrodenleistung wurde bei den Langzeittests von dem Verdichtungsgrad eigentlich nicht beeinflusst. Generell zeigte sich hier eine hohe und vergleichbare Kapazitätserhaltung im Laufe der 200 Zyklen. Beste Hochstromfähigkeit behielten die Zellen mit den unverdichteten Kathoden (Abbildung 57). Bei den Vollzellen mit NCM 831205 auf Al-Schaum wurde wiederum die höchste Hochstromfähigkeit (C-Ratentest: bei 4C und 5C) mit unverdichteten Elektroden erreicht und bei den Langzeittests mit den auf 1,89 bar verdichteten Kathoden. Die Zyklendifestigkeit ist sehr identisch und von dem Verdichtungsgrad unabhängig (Abbildung 58). Die Ergebnisse der Vollzellen mit NCM 831205 auf Al-Streckmetall wiesen auch verdichtungsgradunabhängige Hochstromfähigkeit und beinahe sich überlappende Zyklendifestigkeit (Abbildung 59). Bei den Kathoden mit dem Kohlenstoffstromabnehmer Spectracarb 2050 A-1550 wurde kein eindeutiges Ergebnis wegen ziemlich schlechter Reproduzierbarkeit (mehrere defekte Vollzellen) erkannt (Abbildung 60).

Mit NCM 831205 Ethanol basiert auf Aluminium als Stromabnehmer konnte mit unverdichteten Elektroden eine leicht überragende Hochstromfähigkeit (2C, 4C, 5C) und eine ähnliche Zyklendifestigkeit beim Langzeittest realisiert werden (Abbildung 61).

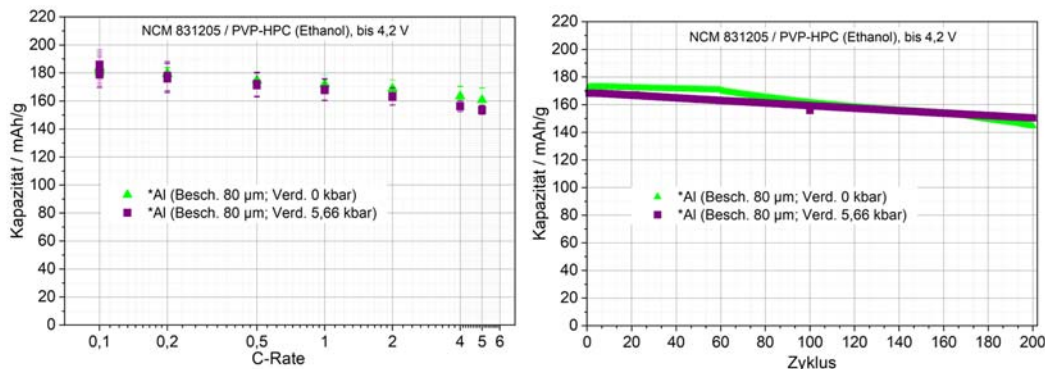


Abbildung 61: Vollzellen mit NCM 831205 Ethanol basiert auf Al-Folie

Nach Auftragung des Ethanol basierten Kathodenfilms auf Al-Schaum ergab sich farblich sehr inhomogene Kathodenschicht, der unterschiedlichen Befüllungsgrad aufwies und durchscheinend war. Dementsprechend fiel diese aus der Testreihe aus. Bei NCM 831205 mit Ethanol basierendem Bindersystem auf Al-Streckmetall konnte eine höhere Hochstromfähigkeit als auch Kapazitätserhaltung mit verdichteten Elektroden bei Verdichtung mit 5,66 kbar und gleiche Zyklendifestigkeit realisiert werden (Abbildung 62).

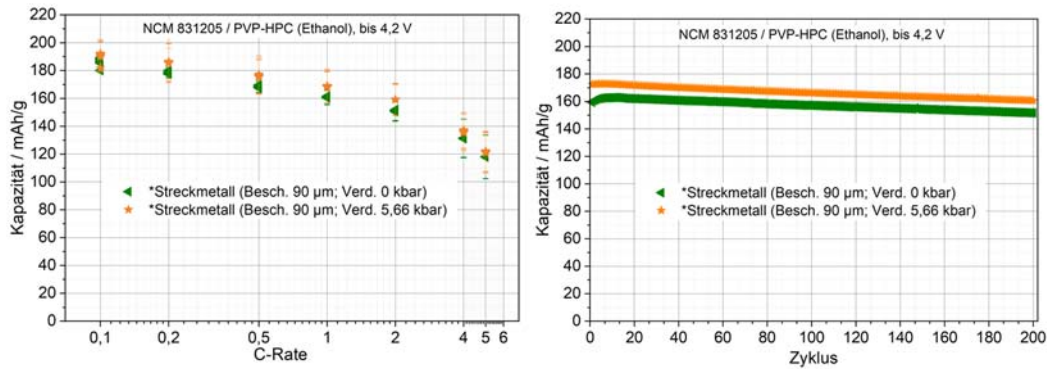


Abbildung 62: Vollzellen mit NCM 831205 Ethanol basiert auf Al-Streckmetall

Bei dem Vergleich zwischen Al-Stromabnehmer und Al-Schaum konnte eine verbesserte Hochstromfähigkeit (bis 2C) mit verdichteten Elektroden auf Metallschaum im vergl. zu Al-Stromabnehmer festgestellt werden. Die Kapazitätserhalt und die Zyklenfestigkeit waren vergleichbar (Abbildung 63). Im direkten Vergleich zwischen NCM 831205 NMP-basiert auf Al-Streckmetall und NCM 831205 Ethanol basiert auf Al-Streckmetall bei Verdichtung von 5,66 kbar wurde eine deutlich höhere Hochstromfähigkeit mit dem PVDF Bindersystem im ganzen C-Ratenbereich beobachtet. Im Langzeittest über 200 Zyklen zeigte sich eine beinahe überlappende Zyklenfestigkeit (Abbildung 64).

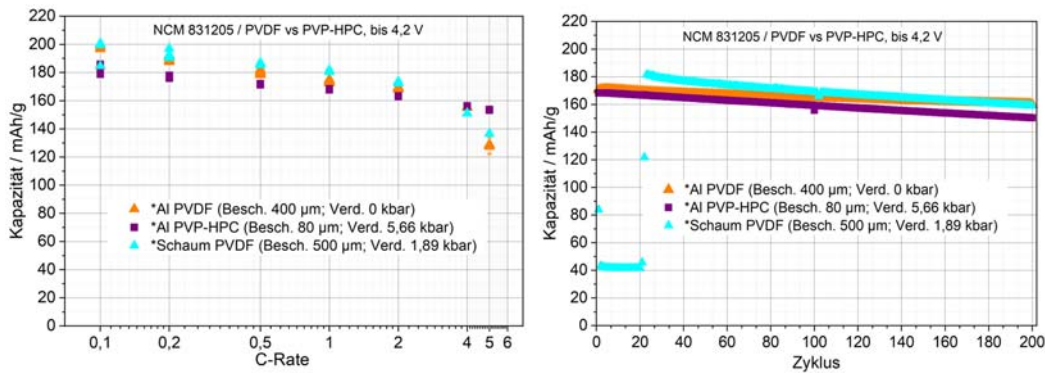


Abbildung 63: Vollzellen (Knopfzellen) - Vergleich Bindersysteme (PVDF vs. PVP) mit NCM 831205 auf Al-Folie & Al-Schaum mit diversen Verdichtungen

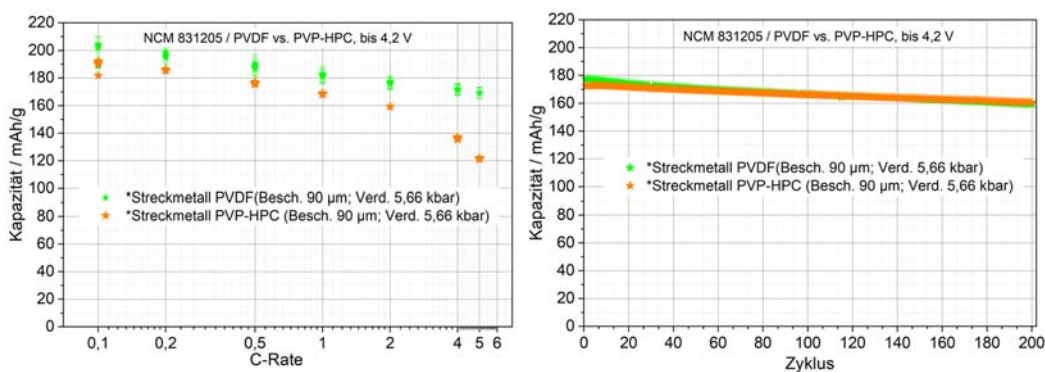


Abbildung 64: Vollzellen (Knopfzellen) Vergleich Bindersysteme (PVDF vs. PVP) mit NCM 831205 auf Al-Streckmetall mit Verdichtung

Mit den von FE3 übermittelten Ethanol basierten Technikums-Kathoden auf Al-Stromabnehmer wurden Vollzellen als Knopfzellen aufgebaut und elektrochemisch charakterisiert (Abbildung 65).

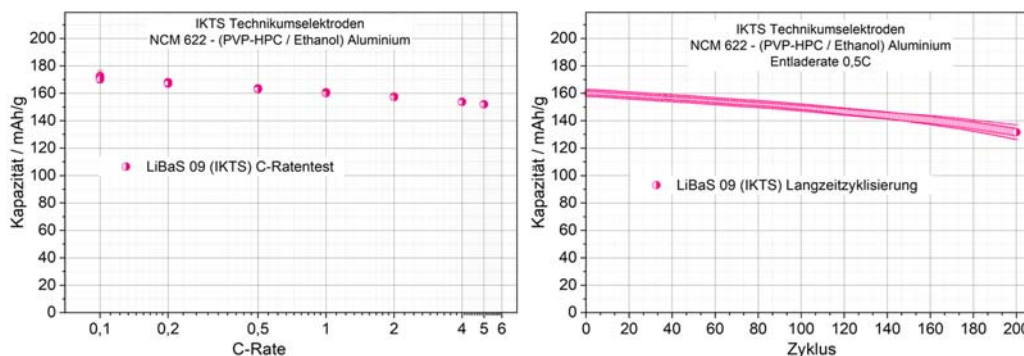


Abbildung 65: Vollzelle (Knopfzelle) – Technikumselektrode von IKTS (FE3)

Im C-Raten Test wurde durchaus eine gute Hochstromfähigkeit (bei 5C ca.150 mAh/g) erzielt. Bei der Langzeitzyklisierung wurde nach 200 Zyklen ca. 81% der ursprünglichen Kapazität beibehalten.

4.4. Zusammenfassung

Bei Verwendung von Kohlenstoffstromabnehmern mit NCM 622 und NCM 831205 Aktivmaterialien wird abhängig vom Bindersystem teils sehr gute Hochstromfähigkeit erreicht. Die Zyklusfestigkeit war allerdings geringfügig. Mit Verdichtung der Elektroden mit 3D-Stromabnehmern, wie Streckmetalle, Schäume und Kohlenstoffpapiere wurden teilweise bessere Ergebnisse (Hochstromfähigkeit und Zyklusfestigkeit), vor allem mit Ethanol prozessierten Elektroden erzielt. Unverdichtete Streckmetallen lieferten besseren Ergebnissen mit den kommerziell üblichen NMP-basierten Elektroden. Die in diesem Projekt getesteten alternativen wässrigen und ethanolbasierten Bindersysteme sind generell vielversprechend, verlangen allerdings noch mehr Forschung und Entwicklung.

4.5. Literatur:

[1] Pedaballi et al., J. Power Sources, 472 (2020), 228552

5. Ergebnisse der Forschungseinrichtung 3 (IKTS)

5.1. Arbeitspaket 1: Auswahl und Beschaffung von 3D-Stromabnehmern

In diesem AP sollten zunächst geeigneten 3D-Stromabnehmer recherchiert, ausgewählt und beschaffen werden. Nach einer umfassenden Literaturrecherche wurden 3D-Stromabnehmer gemeinsam ausgewählt und ZBT hat Beschaffung von Kohlenstoffpapiere übernommen. Dabei wurden 11 Kohlenstoffpapiere unterschiedlicher Morphologie und Dicke, partiell als Muster beschaffen. Davon konnten allerdings strukturbedingt nur 7 (SGL 28AA, SGL 29AA, SGL 38AA, Freudenberg H15, Freudenberg H23, SpectraCarb 2050A-1550 und AvCarb EP 55) als Stromabnehmer getestet werden. Die Cu- Materialien wurden von der UDE beschafft.

5.2. Arbeitspaket 2: Charakterisierung der 3D-Stromabnehmer

Für die in AP1 erworbenen Stromabnehmer wurde eine umfassende Charakterisierung der erworbenen 3-D-Stromabnehmer durchgeführt. Daten zu Oberflächeneigenschaften, Morphologie und Porenstruktur wurden erstellt, um auf dieser Basis die Herstellung der Elektroden gezielt an die unterschiedlichen Substrate anzupassen. Am IKTS erfolgten Feldemissions-Rasterelektronen-Aufnahmen (FEREM), um die Oberfläche der Stromabnehmer abzubilden. Zudem wurden Querschnittsaufnahmen zur qualitativen Bewertung der Porenstruktur in der Tiefe erstellt. Die Untersuchungen wurden am Elektronenmikroskop Ultra 55 plus der Firma Zeiss durchgeführt.



Abbildung 66: Rasterelektronenmikroskop Ultra 55 plus

Es wurden Streckmetalle, Kohlenstoffpapiere sowie Metallschäume mittels FE-REM-Aufnahmen charakterisiert. Die folgende Tabelle zeigt die untersuchten Streckmetalle und deren Eigenschaften laut Hersteller.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Eigenschaften der Streckmetalle

Folientyp	Hersteller	Material	SWD	LWD	Foliendicke A
Microgrid Cu25	Dexmet	Cu	500µm	1270µm	25µm
1Al 7-050 F	Dexmet	Al	ca. 500µm	1270µm	25µm
1EdCu8-031F	Dexmet	Cu	500µm	790µm	25µm
R1 Cu	Benmetal	Cu	500µm	750µm	50µm
R1 Alu	Benmetal	Al	500µm	750µm	50µm

Die folgende Abbildung erläutert die Abmessungen der Streckmetallgitter.

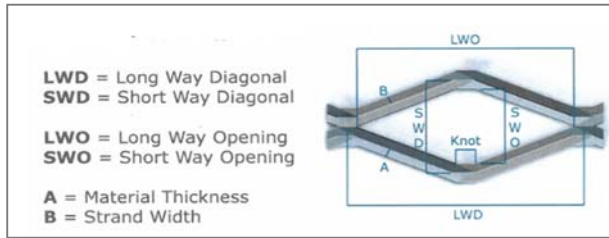


Abbildung 67: Erläuterung der Abmessung der Gitterstruktur der Streckmetalle

Abbildung 68 bis Abbildung 72 zeigen die FEREM-Aufnahmen. Prinzipiell weisen die Streckmetalle des Herstellers Dexmet hinsichtlich ihres Aussehens ähnliche Strukturen auf, lediglich 1EdCu8-031F zeigt deutlich kleinere Hohlstrukturen. Die Streckmetalle von Benmetal haben größere Hohlräume und somit geringere Stegbreiten. Hier könnte sich eine Beschichtung schwieriger gestalten.

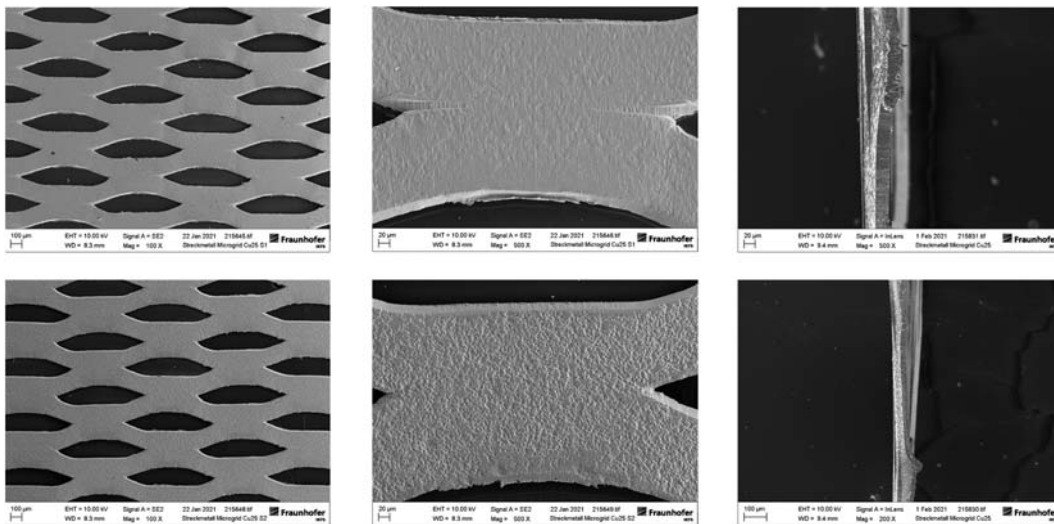


Abbildung 68: FEREM-Aufnahmen des Streckmetalls Microgrid Cu25

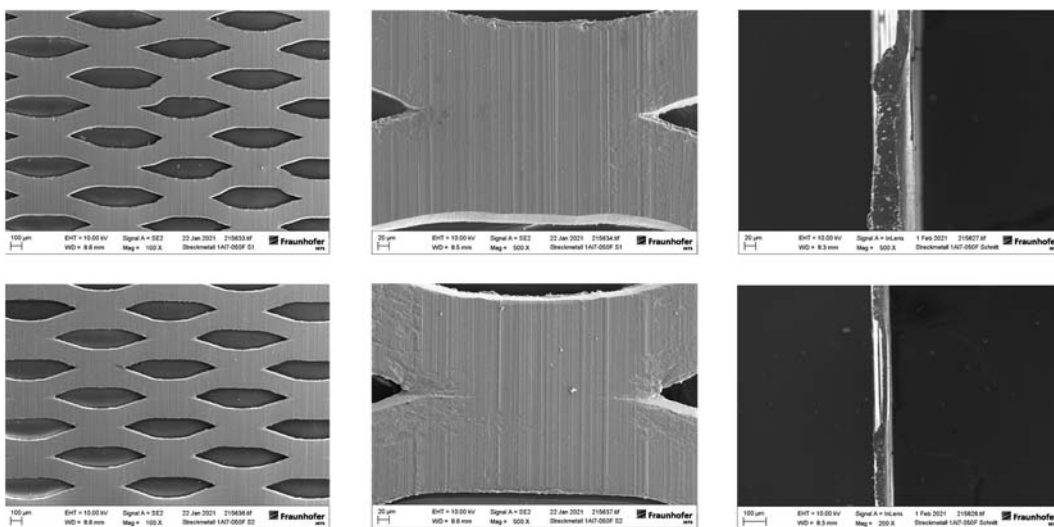


Abbildung 69: FEREM-Aufnahmen des Streckmetalls 1A17-050 F

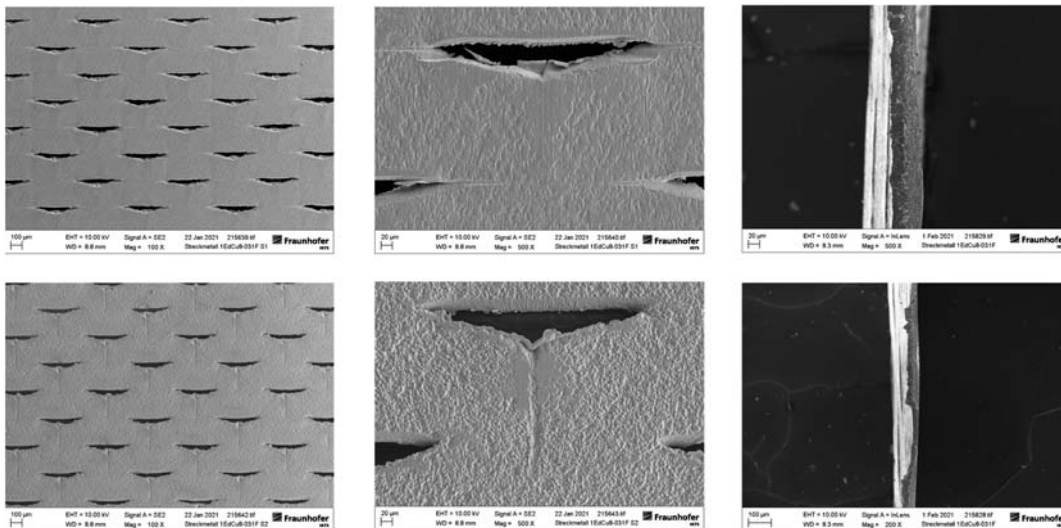


Abbildung 70: FEREM-Aufnahmen des Streckmetalls 1EdCu8-031F

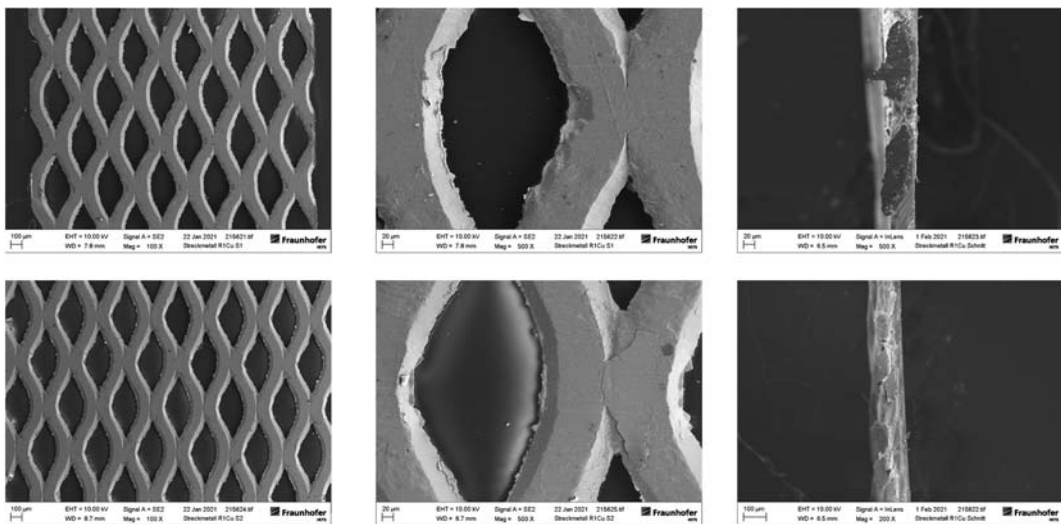


Abbildung 71: FEREM-Aufnahmen des Streckmetalls R1Cu

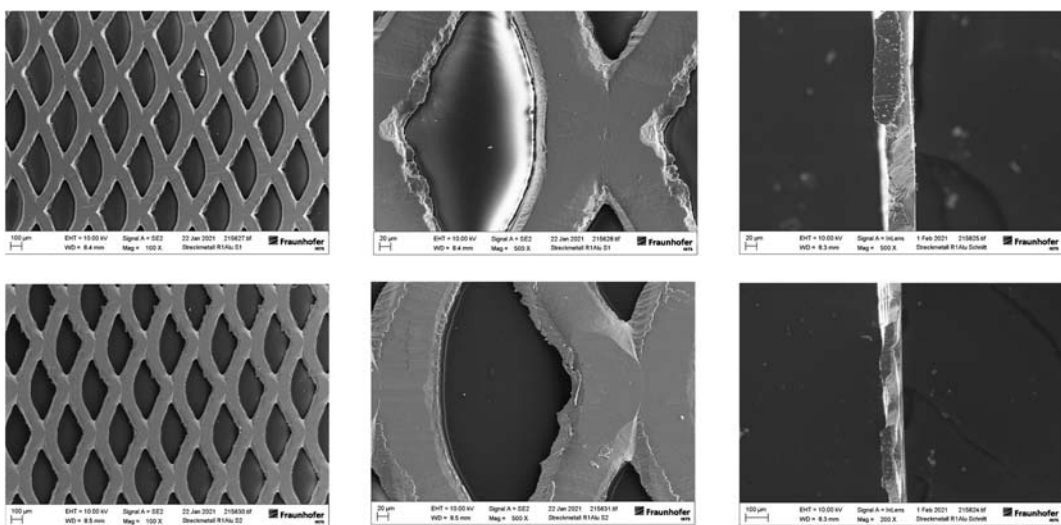


Abbildung 72: FEREM-Aufnahmen des R1Alu

Die folgende Tabelle zeigt die Zusammenfassung der Eigenschaften der Kohlenstoffpapiere:

Tabelle 19: Eigenschaften der Kohlenstoffpapiere

Folientyp	Hersteller	Material	Dicke	Porosität	d _{Poren}	Flächengewicht
28 AA	SGL Carbon	C	190µm	82%	39 - 44µm	-
29 AA	SGL Carbon	C	190µm	88%	48 - 51µm	-
38 AA	SGL Carbon	C	280µm	82%	25 - 29µm	-
39 AA	SGL Carbon	C	280µm	89%	42 - 44µm	-
SpectraCarb 2050a-1550	AvCarb Solution	C	380µm	78%	x	68g/m ²
H15	Freudenberg	C	200µm	x	x	175g/m ²
AVCarb EP 55	AvCarb Solution	C	200µm	x	x	51g/m ²

In Abbildung 73 bis Abbildung 79 sind die FEREM-Aufnahmen der Kohlenstoffpapiere dargestellt. Die Papiere sind strukturell aus Kohlenstofffasern aufgebaut, die mit Hilfe eines Bindemittels verknüft zu sein scheinen. Die C-Paper von SGL Carbon sowie von AVCarb EP 55 weisen in ihrem Aussehen ähnliche Strukturen auf, die der anderen Hersteller unterscheiden sich davon. Hier scheint eine ungeordnetere Struktur vorzuliegen.

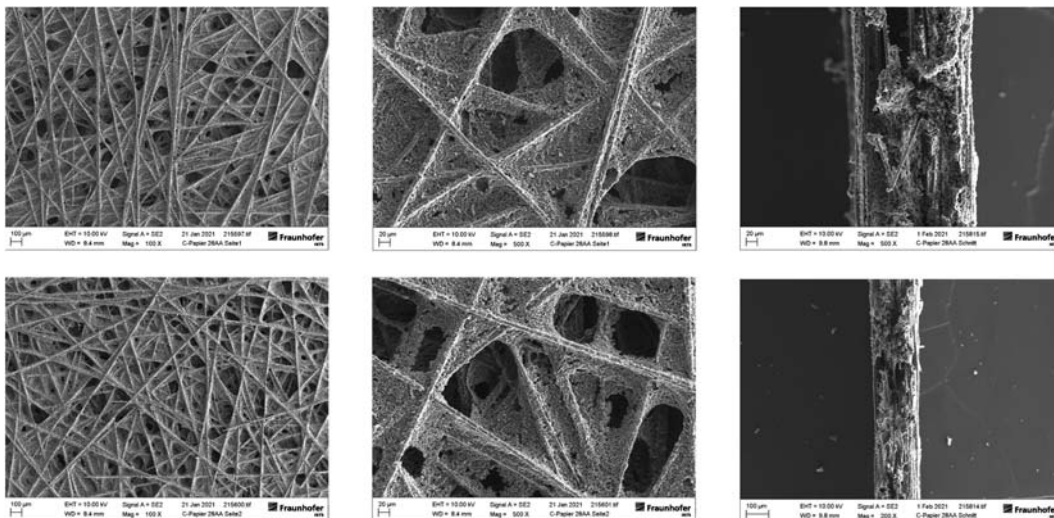


Abbildung 73: FEREM-Aufnahmen des C-Papers 28AA

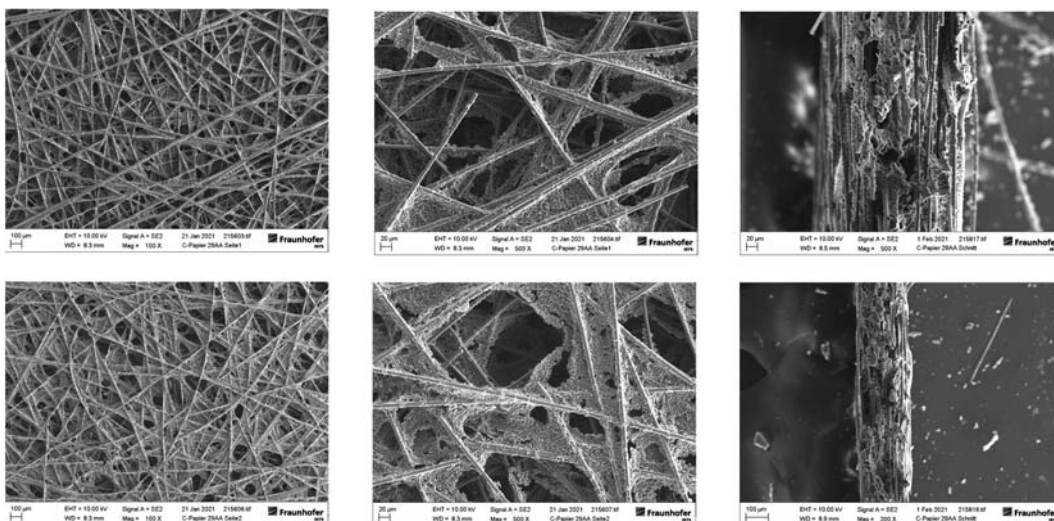


Abbildung 74: FEREM-Aufnahmen des C-Papers 29AA

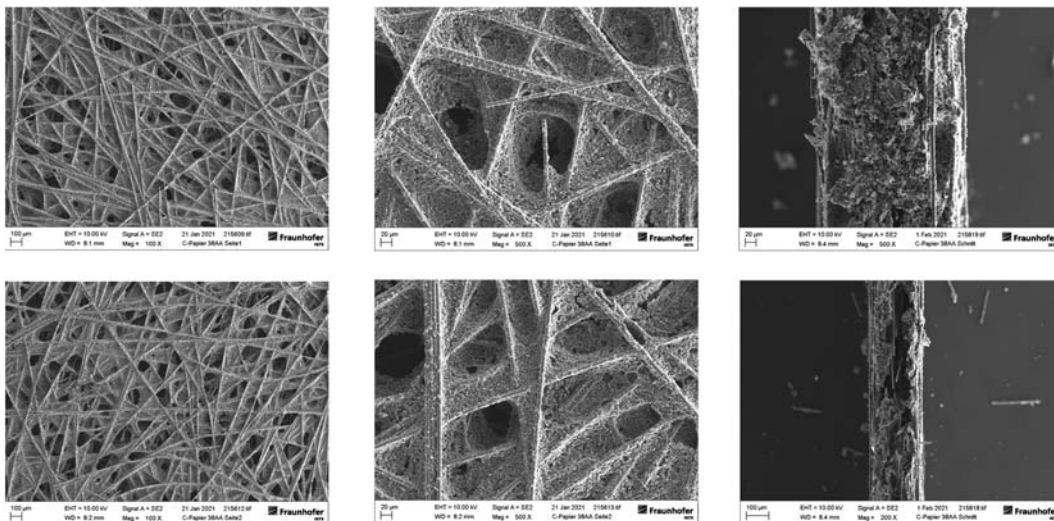


Abbildung 75: FEREM-Aufnahmen des C-Papers 38AA

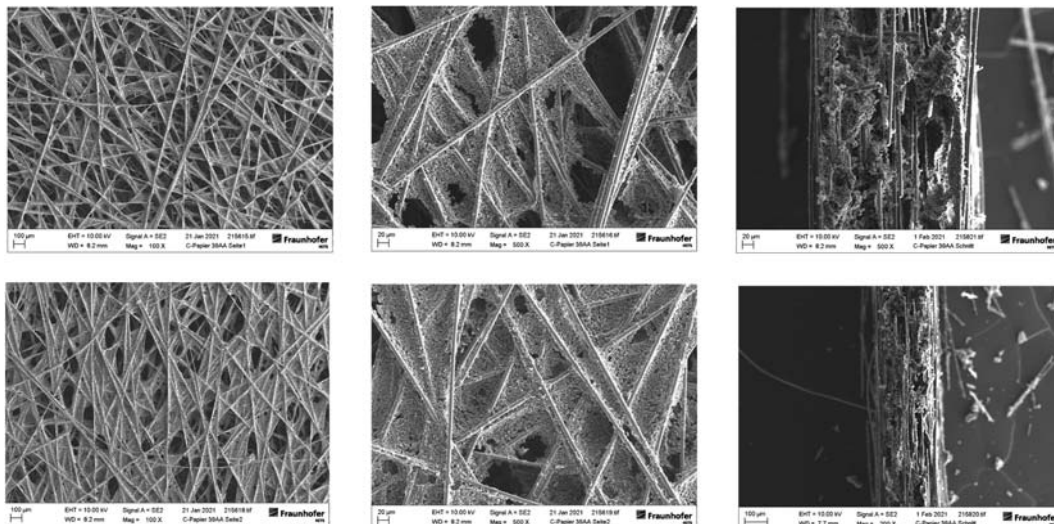


Abbildung 76: FEREM-Aufnahmen des C-Papers 39AA

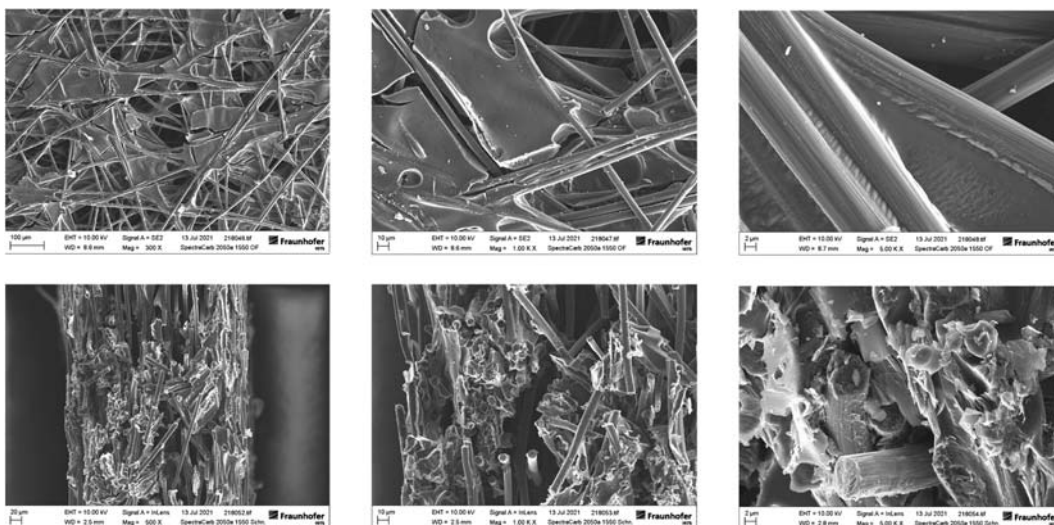


Abbildung 77: FEREM-Aufnahmen des C-Papers SpectraCarb 2050a-1550

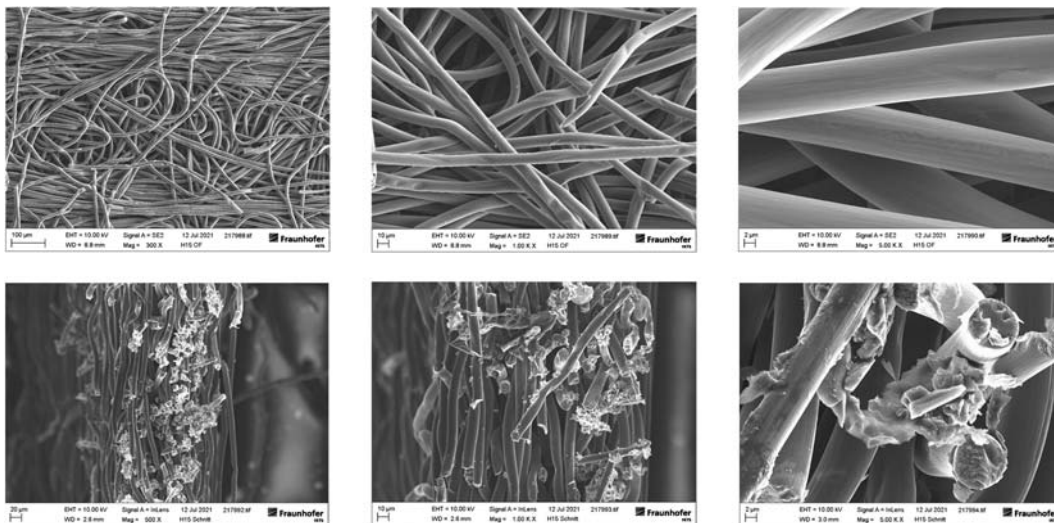


Abbildung 78: FEREM-Aufnahmen des C-Papers H15

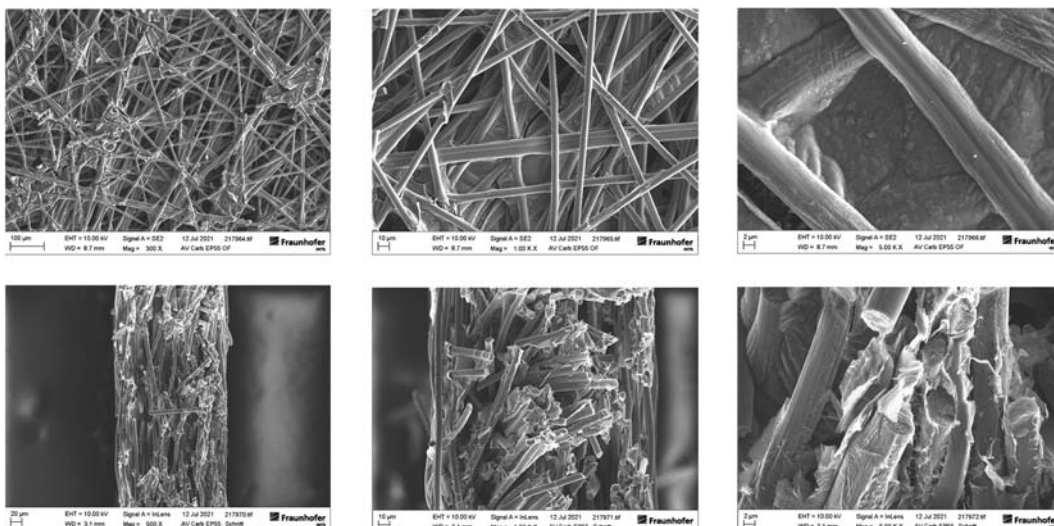


Abbildung 79: FEREM-Aufnahmen des C-Papers AVCarb EP 55

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Schäume dargestellt. Seitens des Herstellers gibt es keine Angaben zu Dicken, Porosität oder anderen Eigenschaften.

Tabelle 20: Eigenschaften der verwendeten Schäume

Folientyp	Material	Bearbeitung
Cu-Foam Gaskatel G0,36	Cu	original
Cu-Foam Gaskatel G2	Cu	original
Cu-Foam MIT 0,2	Cu	gepresst

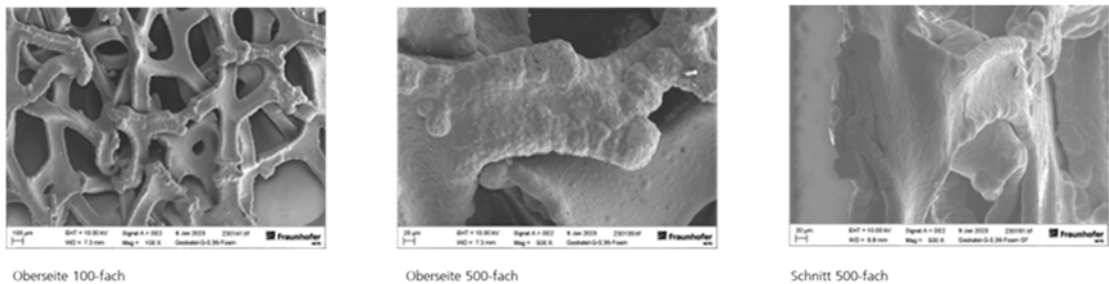


Abbildung 80: FEREM-Aufnahmen des Schaums Cu-Foam Gaskatel G0,36

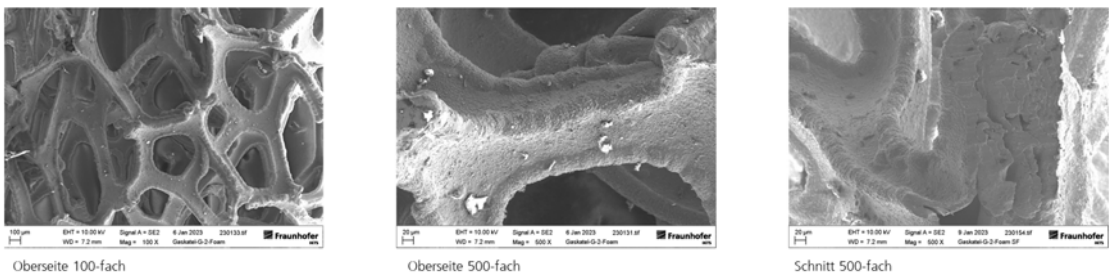


Abbildung 81: FEREM-Aufnahmen des Schaums Cu-Foam Gaskatel G2

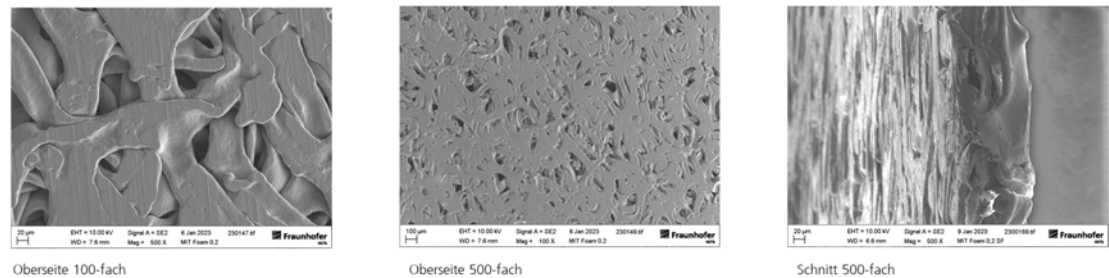


Abbildung 82: FEREM-Aufnahmen des Schaums Cu-Foam MIT 0,2

Die Untersuchungen zur Oberflächen- und Porenstrukturaufklärung wurden an allen übergebenen Stromabnehmermaterialien durchgeführt. Auf Grund dessen konnte die Oberflächenstrukturen aufgeklärt werden und wichtige Hinweise für das Vorgehen bei der Beschichtung mit Aktivmaterialien gewonnen werden.

5.3.Arbeitspaket 4: Charakterisierung von Si/C-basierten Anoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer
 Arbeitspaket 4.1: Strukturaufklärung

Für die Strukturaufklärung wurden dem IKTS beschichtete Proben durch die UDE übergeben. Mittels FEREM-Aufnahmen der Ober- und Bruchflächen wurden die Proben beurteilt. Von jeder Probe wurden ca. 8 -10 Bilder im Auflösungsbereich von 100-fach – 50000-fach angefertigt. Diese Aufnahmen wurden anschließend an die Projektpartner übergeben. Die folgende Tabelle zeigt die übergebenen Proben:

Tabelle 21: Beschichtete Proben für die Strukturaufklärung

SI-A-LBS-002	XG-SI/C + Graphit + Ruß
CP-LBS-002-H15	XG-SI/C + Graphit + Ruß
F-LBS-002-MTI	XG-SI/C + Graphit + Ruß
CP-LBS-002-G0,36	XG-SI/C + Graphit + Ruß
S-LBS-006-H23	XG-SI/C + Graphit + Ruß
CP-LBS-002-G0,36 eingetaucht	XG-SI/C + Graphit + Ruß
G-LBS-012-G0,36	XG-SI/C + Graphit + Ruß
S-LBS-006-D	XG-SI/C + Graphit + Ruß

Die folgenden Bilder zeigen exemplarisch die Ergebnisse für die Probe CP-LBS-002-H15. Der Stromabnehmer hierbei war das Kohlenstoffpapier Freudenberg H15, beschichtet mit den Aktivmaterialien XG-SI/C // Graphit (Actillion) // Ruß: Super C65. Der verwendete Bindersystem war PAA; Na-CMC; Laponite.

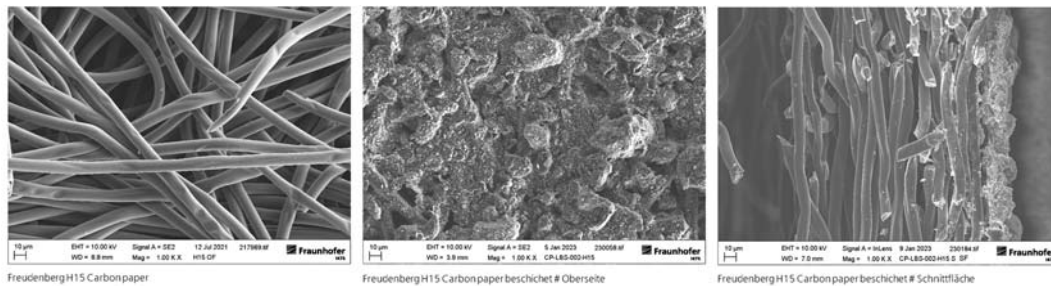


Abbildung 83: CP-LBS-002-H15

5.4. Arbeitspaket 6: Charakterisierung von NCM-Kathoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer

Arbeitspaket 6.1 – Strukturaufklärung

In diesem AP wurden die NCM-Kathoden auf Basis unterschiedlicher Stromabnehmer mittels FE-REM-Untersuchungen analysiert. Folgende Proben wurden übergeben:

Tabelle 22: Beschichtete Proben für die Strukturaufklärung

LS K 022 AvCarb EP55:	NCM / PVDF / Carbon Paper
LS K 022 H15:	NCM / PVDF / Carbon Paper
LS K 022 SpectraCarb 2050a 1550	NCM / PVDF / Carbon Paper
LS K 022 29AA	NCM / PVDF / Carbon Paper
LS K 007	NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
LS K 011	NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
LS K 018	NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
LS K 020	NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
LS K 021	NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
LS K 022 Al	NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
LS K 006	NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
LS K 015b	NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu
LS K 017c	NCM / Schlickerzusammensetzung variiert / Alu

Hierbei handelt es sich um NCM-Materialien, die sowohl auf Carbon-Paper als auch auf Alu beschichtet wurden. Zunächst erfolgte die Vorbereitung der Proben für die FEREM-Untersuchungen. Dabei wurden die Proben für Oberflächenaufnahmen und Bruchaufnahmen präpariert. Die entsprechenden Bilder wurden dem ZBT zur Auswertung übermittelt.

5.5. Arbeitspaket 9: Überführung der entwickelten Si/C-basierten Anoden und NCM-Kathoden in den Technikumsmaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D- Stromabnehmer

Arbeitspaket 9.1: Elektrodenherstellung auf Basis von flachen Metallfolien

In diesem AP wurden die an der UDE und am ZBT entwickelten Aktivpasten einem Skalierungsprozess unterzogen. Es handelte sich hierbei um 1 Si/C- und 4 NMC-Rezepturen:

Übermittlung erster Rezeptur aus AP 3

Diese Rezeptur bestand aus dem Aktivmaterial XG-Si/C+Graphit und als Binder wurde ein Gemisch aus Na-CMC und PAA verwendet.

PAA = Polyacrylsäure, CMC = Carboxymethylcellulose

Übermittlung erster Rezepturen aus AP5

Diese Rezepturen hatten als Aktivmaterial NCM und unterschieden sich hauptsächlich durch den verwendeten Binder sowie die Lösemittel.

- NCM / PVP / HPC / Ethanol
- NCM / PVP / Na-CMC / Wasser
- NCM / PVDF / NMP
- NCM / PVDF / NMP / mit erhöhtem Feststoffgehalt

NCM = Nickel Cobalt Mangan Oxid / PVP = Polyvinylpyrrolidon / HPC = Hydroxypropylcellulose / CMC = Carboxymethylcellulose / PVDF = Polyvinylidenfluorid / NMP = N-Methyl-2-pyrrolidon / nach REACH Zulassungsverfahren als besonders besorgniserregend: fortpflanzungs-gefährdend eingestuft

Zunächst wurden die dafür notwendigen Pulver und Chemikalien bei unterschiedlichen Herstellern angefragt und die Beschaffung der Materialien in die Wege geleitet. Dabei wurde beispielsweise die Hydroxypropylcellulose bei der Firma Kremer Pigmente bestellt und das NCM in einer größeren Menge (10kg) bei der Firma BASF. Im Anschluss daran wurde ein Versuchsplan erarbeitet, welcher die anlagentechnischen Gegebenheiten sowie die Aufskalierung berücksichtigt. Es wurden die entsprechenden Aufbereitungsaggregate, Gieß- bzw. Druckanlagen ausgewählt und Laufkarten für die Versuche erstellt. Für die Rezepturübertragungen wurden zunächst die Versuche im Labormaßstab zur Rezepturbeurteilung und Anlagenauswahl durchgeführt.

In einem ersten Schritt wurde eine Aufbereitungstechnologie unter Berücksichtigung der Aggregatauswahl, Aufbereitungsdauer, zeitliche Reihenfolge der Materialzugabe und Vorbereitung des Schlickers für den Gießprozess erarbeitet. Dem schloss sich die Erarbeitung der Gießparameter für diese Rezepturen an. Die Herstellung der Schlicker im Technikumsmaßstab erfolgte in einer 0,63l Zirkonoxid- Trommel mit 10mm Zirkonoxid Mahlkugeln auf einem Rollergestell bei 20U/min. Dabei erfolgte die Einwaage in folgenden Schritten:

- Ethanol, PVP, HPC 24h / 20U/min
- Super P C65, SFG 6L 1h / 20U/min
- MW CNT 0,5h / 20U/min

- NCM 622 1h / 20U/min

Zunächst wurde eine Binderlösung hergestellt. Anschließend erfolgte die Zugabe der Aktivmaterialien. Der fertige Schlicker wurde dann filtriert und bei 80mbar, 5min entlüftet. Zur Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften wurde die Schlickerviskosität am Netzsch Kinexus Lab+ (Zylinder Geometrie) gemessen. Gegossen wurde der Schlicker anschließend auf einer diskontinuierliche Foliengießanlage mit einem 6m- langen Trockenkanal mit Doctor Blade auf Rolle. Die Dosierung erfolgte in das Schlicker- Reservoir des Rakelsystems. Die Einstellung des Rakelspaltes erfolgte über digitale Messschrauben. Es wurde mit einer Gießgeschwindigkeit von 0,4m/min unter Variation des Rakelspaltes (100µm, 150µm, 200µm, 250µm) gegossen.

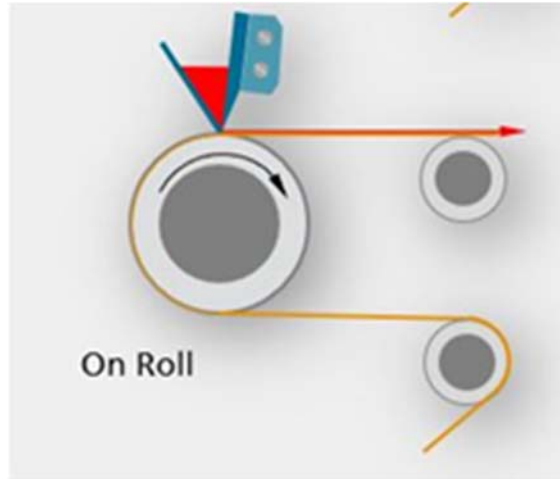


Abbildung 84: Verwendete Gießanlage (links), Beschichtungsprinzip (rechts)

Die Rezepturen aus AP 3 konnten nach der Skalierung problemlos auf der Gießanlage verarbeitet werden. Hier wurde eine Cu-Folie als Stromabnehmer verwendet und die Schlicker darauf vergossen. Die folgende Abbildung zeigt das Beschichtungsergebnis.



Abbildung 85: Skalierung des Beschichtungsprozesses der XG-Si/C+Graphit- Rezeptur

Die Skalierung der NMC-Rezepturen stellte sich wesentlich schwieriger dar. Da bei der Rezepturübertragung von Pasten-Zusammensetzungen ausgegangen wird, war es nötig, die Viskosität für die Verarbeitbarkeit mittels Foliengießen anzupassen. Dies erfolgte durch eine Verringerung des Anteils der Cellulose im Schlicker. Hierdurch konnte die Viskosität in Bereiche gebracht werden, die für das Foliengießen notwendig sind.

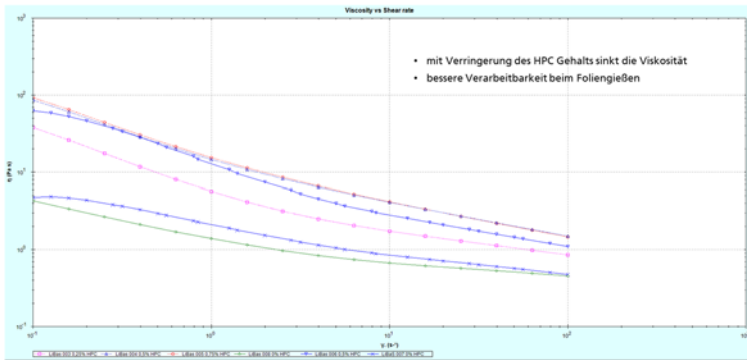


Abbildung 86: Anpassung der Viskositäten der Schlicker

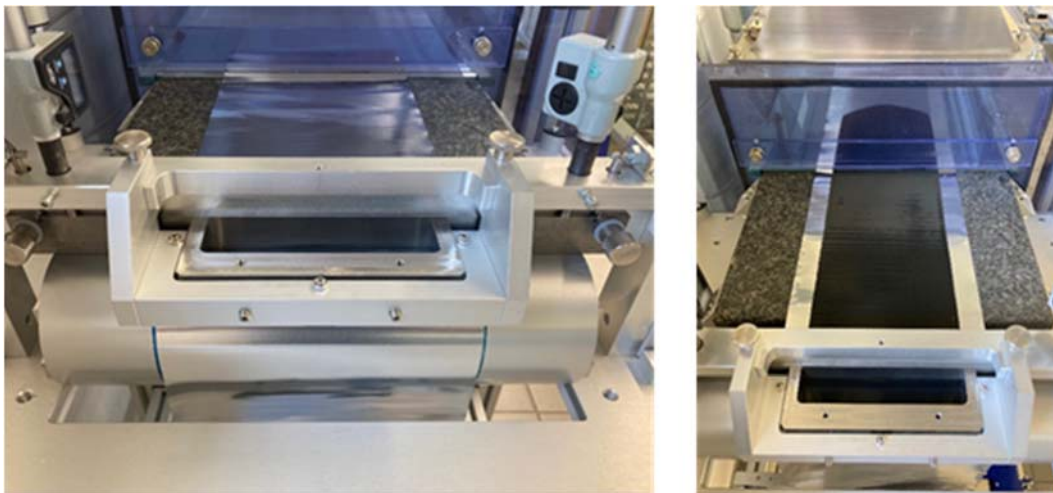


Abbildung 87: Beschichtung eines flachen Stromabnehmers mit den Aktivmaterialien nach dem Doctor Blade Verfahren

Die Beschichtung wurde unter Variation des Rakelspaltes durchgeführt, um die gewünschten Flächengewichte zu realisieren. Stromabnehmer bei diesen Versuchen war eine Aluminiumfolie. Die beschichteten Proben wurden an die Projektpartner zur Charakterisierung übergeben.

Arbeitspaket 9.2: Elektrodenherstellung auf Basis von Metallschaum, Graphitschaum und Kohlenstoffpapieren

Es konnten keine Beschichtungen auf Metallschäume, Graphitschäume sowie Kohlenstoffpapiere durchgeführt werden. Die hierfür übergebenen Pasten- Zusammensetzungen konnten zwar aufskaliert werden, es war bis zum Ende der Projektlaufzeit aber nicht möglich, für den eigentlichen Beschichtungsprozess diese Materialien als Rollenware zu bekommen, um sie in eine Foliengießanlage einzuspannen. Auch war es nicht möglich, ausreichend große Sheets dieser Materialien zu beschaffen, um Versuche an einem Siebdruckautomaten durchzuführen.

Auf Grund dessen wurden die Aktivitäten in Punkt 9.3 sowie im Bereich der Charakterisierung der beschichteten Stromabnehmer stark erhöht.

Arbeitspaket 9.3: Elektrodenherstellung auf Basis von Streckmetallen

In diesem Arbeitspaket werden die an der UDE und am ZBT entwickelten Aktivpasten einem Skalierungsprozess unterzogen. Die Schlickeraufbereitung erfolgte analog der in AP 9.1, die Beschichtung auf Streckmetalle.

Die von der UDE übergebene Rezeptur bestand aus Aktivmaterial + H₂O / Ethanol / Na-CMC / PAA / Laponite (synthetisches Schichtsilikat) und war nach dem Herstellungsprozess für den Siebdruck geeignet. Die Paste zeigte ein gutes Trocknungsverhalten und die Herstellung erfolgte analog der Schlickerherstellung für AP9.1. Die Druckversuche wurden am Siebdrucker EKRA 1995 durchgeführt. Es wurde mit einer Rakelgeschwindigkeit von 300mm/s vor und 500mm/s zurück gearbeitet und zur Verwendung kam ein Druck- und Flutrakel, Absprung 1mm. Als Siebstruktur wurde eine Fläche von 49mm x 49mm, bei einer Maschenweite von 200mesh eingesetzt.



Abbildung 88: Aussehen der Anodenpaste



Abbildung 89: Siebdrucker EKRA 1995

Die ersten Druckversuche wurden auf Bexmet Cu 25 durchgeführt. Hierfür wurde die Paste 3x mit Zwischentrocknung, also Nass- in Trocken bedruckt. Die Zwischentrocknungstemperatur lag bei 80°C. Nach dem ersten und zweiten Druck wurde jeweils für 10 Minuten getrocknet, nach dem dritten Druck für 30 Minuten. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung zu sehen.

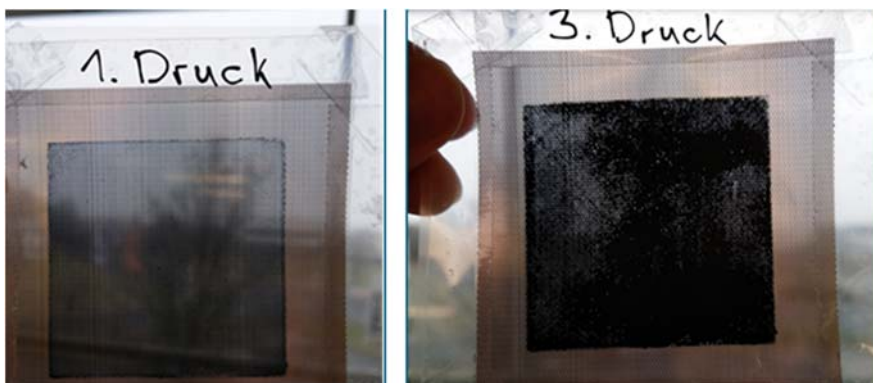


Abbildung 90: Ergebnisse der ersten Druckversuche einer Anodenpaste auf Cu- Streckmetall

Es ist zu erkennen, dass bei dieser Versuchsdurchführung eine vollständige Benetzung des Substrates nicht erreicht wird. Daher wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, die sich dahingehend unterscheidet, dass unter das Cu- Streckmetallsubstrat noch ein weiteres Substrat gelegt

wird, um die Pastenmenge erhöhen zu können. Hierfür wurden Al-Folie, Cu-Folie sowie PET-Folien unterschiedlicher Hersteller als mögliches Material getestet (PPI, Hostaphan, Cerapeel, Karo electronics, Mylar weiß, Loja). Sehr gute Ergebnisse wurden bei der Verwendung von Mylar weiß erzielt. Hier erfolgt eine gute Benetzung, die jedoch nicht bis auf die Unterseite durchströmt.

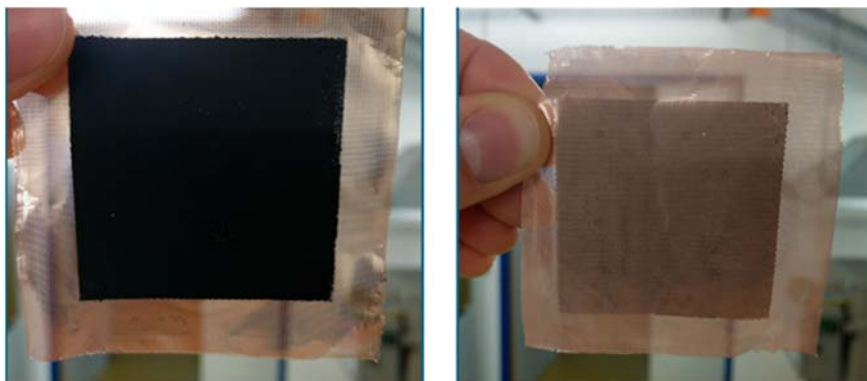


Abbildung 91: Ergebnisse der zweiten Druckversuchsreihe

Die vom ZBT übergebene Rezeptur, bestehend aus NCM / PVP / HPC / Ethanol war für den Siebdruck nur bedingt geeignet.

Zunächst wurde für die Beschichtung der Streckmetalle ein Siebdruckautomat der Firma Ekra ausgewählt. Der erste Versuch erfolgte auf dem Schablonendrucker Ekra 1987 mit einer Schablone von 40mm x 40mm x 200µm. Als Substratunterlage wurde ein 50µm- dickes Papier verwendet, welches durch Vakuum angesaugt wird. Anschließend wurde der Rakel mit Druck über das Substrat geführt.

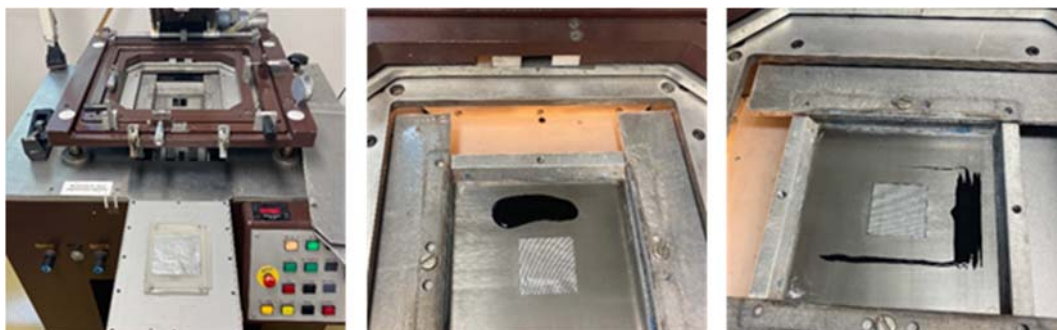


Abbildung 92: Siebdrucker Ekra 1987, Schablone mit Substrat: vor (Mitte) und nach (links) dem Druck



Abbildung 93: Substrat Oberseite (links) und Unterseite (rechts) nach dem Druck

Dieser Versuch war nicht zielführend. Der Schlicker läuft durch die Zwischenräume der Streckmetalle durch und es ist fraglich, inwiefern die Streckmetallstrukturen vom Schlicker benetzt werden konnten. FEREM-Untersuchungen sollten dieses klären. Daher wurden weitere Versuche durchgeführt, welche über Mehrfachdruck die Benetzung verbessern sollten. Der zweite Versuch wurde ebenfalls auf dem Schablonendrucker Ekra 1987 unter Verwendung einer Schablone mit den Abmessungen 40mm x 40mm x 200µm. Hier wurde der Rakel zwei Mal über das Substrat geführt. Der Schlicker läuft durch die Streckmetallstrukturen durch und fraglich ist, ob die Zwischenräume gefüllt werden.

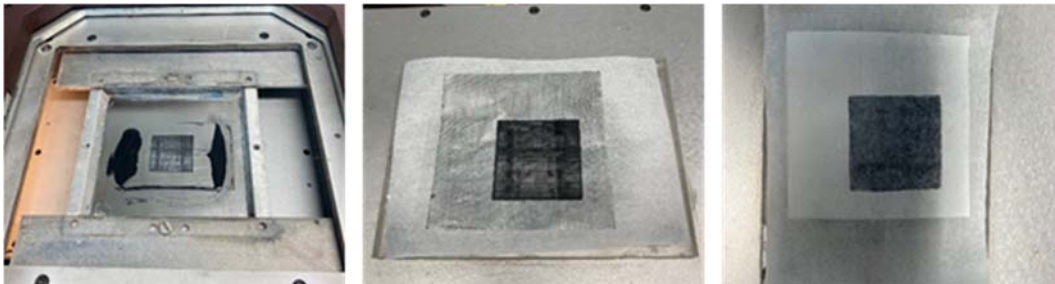


Abbildung 94: Substratoberseite und Substratunterseite nach dem ersten Druck (rechts und Mitte)



Abbildung 95: Substrat Oberseite nach dem zweiten Druck

Auch hier schien die Oberfläche nur teilweise benetzt zu sein, da der Druck am Rakel wahrscheinlich zu hoch ist. FEREM Untersuchungen sollten zur Ergebnisbewertung beitragen.

Anschließend wurde eine Anpassung der Rezeptur für den Siebdruck durchgeführt. Die Bestandteile der Paste waren die gleichen, jedoch wurde Terpeneol als Lösemittel verwendet. Die Pastenherstellung erfolgte im Speedmixer unter folgenden Bedingungen:

- Einwaage Binderlösung = Terpeneol, PVP, 1050 U/min für 30 Sekunden
- Zugabe von SFG 6 L, 1500 U/min für 30 Sekunden
- Zugabe von Super PC 65, 800 U/min für 45 Sekunden und 2000 U/min für 30 Sekunden
- Zugabe von NCM 622, 800 U/min für 30 Sekunden

Die sich anschließenden Druckversuche wurden mit einer Rakelgeschwindigkeit von 58 mm/s Vor & Zurück, einem Rakeldruck von 21,7N und einem Absprung von 1mm durchgeführt. Die Streckmetalle wurden in Sheets der Größe 25x25mm² geschnitten und auf der Mylar weiß befestigt.



Abbildung 96: Aussehen der angepassten Paste

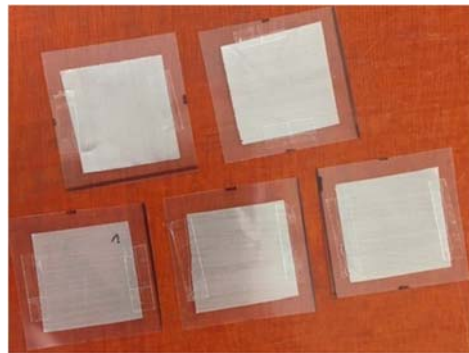


Abbildung 97: Vorbereitung der Substrate für den Druckprozess

Als erstes wurden Nass- in Nass-Versuche durchgeführt. Hierbei wurde im 1-, 2- oder 3-fach Druck die Paste auf das Streckmetall gedruckt und anschließend 30 min bei 100°C getrocknet.



Abbildung 98: Druckschicht nass (links), getrocknet (Mitte) und vergrößert (rechts)

Als nächstes wurden Nass- in Trocken-Versuche durchgeführt, da die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe nicht zielführend waren. Hierbei wurde die Schicht nach jedem Druckschritt 10 min bei 100 °C getrocknet, so dass in Summe eine Gesamttrocknungszeit von 30 Minuten stattfand. Von diesen Proben wurden REM-Aufnahmen angefertigt, um die Druckergebnisse zu verifizieren.

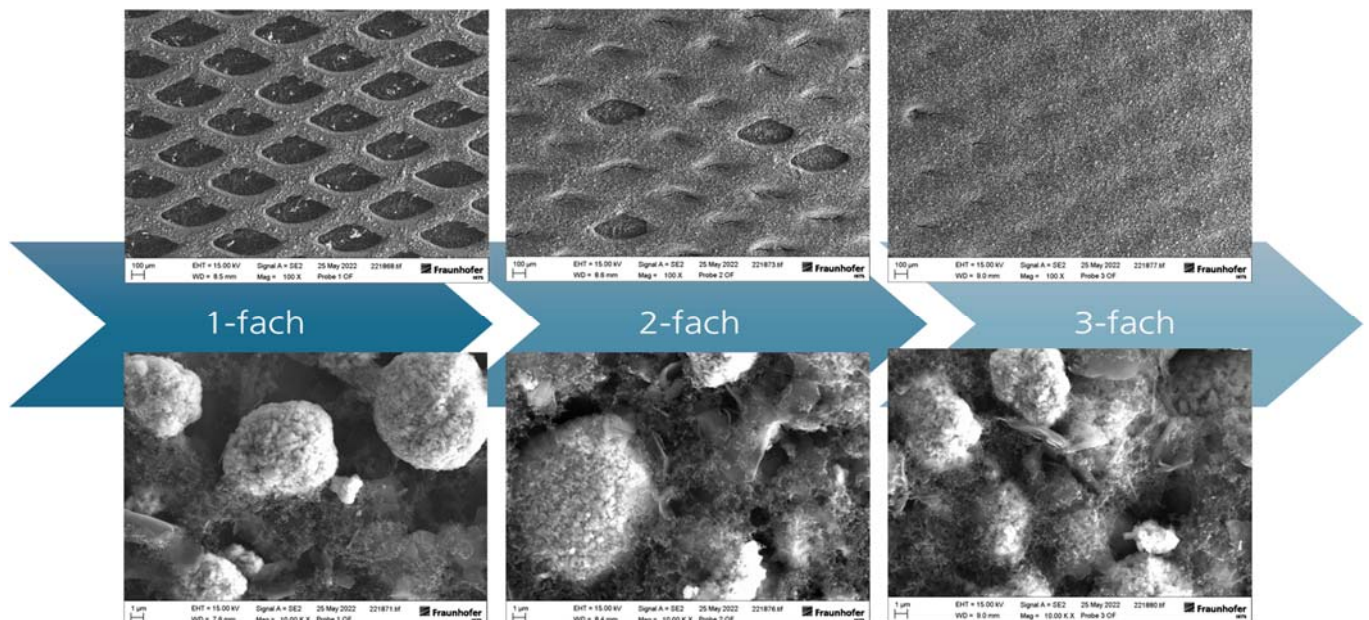


Abbildung 99: FEREM-Aufnahmen der Belegung des Streckmetalls R1-Alu 1010-2051 mit Aktivmaterial

Diese Versuche zeigten, dass die Benetzung der Streckmetallstrukturen nach einem 3-fach Druck mit Zwischentrocknung nahezu vollständig ist und zu guten Ergebnissen geführt hat.

5.6. Zusammenfassung

Die Schwerpunkte der Entwicklungsleistungen der Forschungsstelle 3 lagen zum einen in der umfassenden Charakterisierung der Stromabnehmer sowie der Si/C-basierten Anoden und NMC-basierten Kathoden, welche im Labormaßstab bei den Projektpartnern UDE und ZBT entwickelt wurden und zum anderen in der Überführung der entwickelten Si/C-basierten Anoden und NCM-Kathoden in den Technikumsmaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer.

Zunächst wurden die 3D- Stromabnehmer gemeinsam mit den Projektpartnern ausgewählt. Es folgte eine umfassende Charakterisierung dieser mit Hilfe rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen. Des Weiteren wurden die Laborelektroden mittels FEREM-Aufnahmen untersucht und die Ergebnisse den Projektpartnern für die Weiterführung der Versuche zur Verfügung gestellt.

Die Überführung der entwickelten Anoden- und Kathodenmaterialien auf Basis flacher Stromabnehmer in den Technikumsmaßstab konnte erfolgreich durchgeführt werden. Schwieriger gestaltete sich die Überführung auf dieser Aktivmaterialien auf Basis von 3D- Stromabnehmer. Hier gab es zum einen Probleme mit der Verfügbarkeit dieser Materialien am Markt und zum anderen waren die verfügbaren Materialien nicht für Rolle zu Rolle Prozesse geeignet. Über eine Anpassung der Slurry- Zusammensetzungen und die Erarbeitung eines Mehrfach-Siebdruck-Prozesses konnten jedoch Technikums Elektroden hergestellt werden. Die Versuche zur Überführung der entwickelten Si/C-basierten Anoden und NCM-Kathoden in den Technikumsmaßstab unter Verwendung unterschiedlicher 3D-Stromabnehmer sind in den folgenden Tabellen tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 24: Überblick über alle durchgeführten Beschichtungsversuche auf Streckmetalle.

Projekt LiBaStrom		LiBaS006	LiBaS008	LiBaS009	LiBaS010	LiBaS011	LiBaS012	LiBaS013	LiBaS014	LiBaS016	LiBaS017
Folienbezeichnung											
Material		NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	XG-Si/C
Einheit											
Einwaage	g	100	100	100	5	5	5	5	5	20	100
Typ Lösemittel		Ethanol 99%ig	Ethanol 99%ig	Ethanol 99%ig	Terpineol 1.5% ige Ethylcellulose	Terpineol 1.5% ige Ethylcellulose	Isopropanol	Terpineol	Terpineol	Terpineol	Wasser
Lösemittel	%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	96%
Typ Binder 1		HPC Klucel M	HPC Klucel M	HPC Klucel M	HPC Klucel M	HPC Klucel M	HPC Klucel M	HPC Klucel M	HPC Klucel M	HPC Klucel M	PAA-Lösung (Alfa)
Binder 1	%	0,50%	0,00%	0,75%	0,00%	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	0,00%	13,50%
Typ Binder 2		PVP K 90	PVP K 90	PVP K 90	PVP K 90	PVP K 90	PVP K 90	PVP K 90	PVP K 90	PVP K 90	Laponite
Binder 2	%	3,50%	4,00%	3,25%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	2,50%
Rohstoff I		NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	NCM 622	XG-Si/C
Rohstoff I	%	84,00%	84,00%	84,00%	84,00%	84,00%	84,00%	84,00%	84,00%	84,00%	35,00%
Rohstoff II		Super P C65	Super P C65	Super P C65	Super P C65	Super P C65	Super P C65	Super P C65	Super P C65	Super P C65	Actilion GHDR (Graphit)
Rohstoff II	%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	65,00%
Rohstoff III		SFG 6L	SFG 6L	SFG 6L	SFG 6L	SFG 6L	SFG 6L	SFG 6L	SFG 6L	SFG 6L	Super C65
Rohstoff III	%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,50%	5,00%
Rohstoff IV		MW CNT CP 0014	MW CNT CP 0014	MW CNT CP 0014	MW CNT CP 0014	MW CNT CP 0014	MW CNT CP 0014	MW CNT CP 0014	MW CNT CP 0014	MW CNT CP 0014	0
Rohstoff IV	%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%	0,00%
Lösemittel+Binder I+II	h	24	24	24	Speedmixer	Speedmixer	Speedmixer 2x	Speedmixer 2x	Speedmixer	Speedmixer	24
Rohstoff II+III	h	1	1	1							1
Rohstoff IV	h	0,5	0,5	0,5							0,5
Rohstoff I	h	1	1	1							1
Gießunterlage		Al 1A17-050F	Al 1A17-050F	Al 1A17-050F	Al 1A17-050F	Al 1A17-050F	Al 1A17-050F	Al 1A17-050F	Al 1A17-050F	Al 1A17-050F	Bexmet Cu25
Anlage		EKRA 1987	EKRA 1987	EKRA 1987	EKRA 1987	EKRA 1987	EKRA 1987	EKRA 1987	EKRA 1987	EKRA 1987	EKRA 1995
Rakelspalt	µm										
Gießkastenbreite	cm	Paste für Druck	Paste für Druck	Paste für Druck	Paste für Druck	Paste für Druck	Pasten für Druck ungeeignet, HPC löst sich nicht			Paste für Druck	Paste für Druck
Gießgeschwindigkeit	m/min	ungeeignet, HPC löst sich nicht vollständig	geeignet	ungeeignet, HPC löst sich nicht vollständig	geeignet	geeignet	vollständig			geeignet	geeignet

6. Verwendung der Zuwendung

6.1. Forschungseinrichtung 1 (UDE)

Personaleinsatz (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Für die Bearbeitung der Arbeitspakete wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und –B) im Gesamtumfang von 28,19 Personalmonaten eingesetzt. Die ursprünglich geplanten 30 Personalmonate wurden somit leicht unterschritten.

Ausgaben für Gerätebeschaffung

nicht beantragt

Ausgaben für Leistungen Dritter

nicht beantragt

6.2. Forschungseinrichtung 2 (ZBT)

Personaleinsatz (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Für die Bearbeitung der Arbeitspakete wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und –B) im Gesamtumfang von 24,64 Personalmonaten eingesetzt. Die ursprünglich geplanten 25,5 Personalmonate wurden somit leicht unterschritten.

Ausgaben für Gerätebeschaffung (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Die beantragten Geräte zum Bau von Knopfzellen (Automatic Coin Crimper und Crimp Mold 2025) wurden zu Beginn des Vorhabens wie geplant beschafft und in dessen Rahmen erfolgreich zur Herstellung einer umfangreichen Anzahl an Einzelzellen für die elektrochemische Charakterisierung der Elektroden eingesetzt.

Ausgaben für Leistungen Dritter

nicht beantragt

6.3. Forschungseinrichtung 2 (IKTS)

Personaleinsatz (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Für die Bearbeitung der Arbeitspakete wurde wissenschaftliches Personal (HPA-A und –B) im Gesamtumfang von 17,84 Personenmonaten eingesetzt.

Ausgaben für Gerätebeschaffung

nicht beantragt

Ausgaben für Leistungen Dritter

nicht beantragt

7. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

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

Die Hochskalierung der Prozesse für die Technologieübertragung vom Labor- in den halbertechnologischen Maßstab stellt eine große Herausforderung an die Prozesstechnologie dar. Sowohl die Aufbereitung der Pasten / Schlicker als auch die Beschichtungstechnologie selber unterlagen den Einflüssen von Aufskalierungsprozessen. Der Wechsel von Laboraufbereitungsaggregaten zu in der Keramik üblichen Trommelaufbereitungen sowie der Übergang aus der geschützten Laboratmosphäre in die Technikumsumgebung stellten von Beginn des Projekts an ein zentrales wissenschaftliches und technisches Risiko dar. Die Überführung der entwickelten Anoden- und Kathodenmaterialien auf Basis flacher Stromabnehmer in den Technikumsmaßstab konnte erfolgreich durchgeführt werden. Schwieriger gestaltete sich die Überführung in den Technikumsmaßstab mit Aktivmaterialien auf Basis von 3D-Stromabnehmer. Hier gab es zum einen Probleme mit der Verfügbarkeit dieser Materialien am Markt und zum anderen waren die verfügbaren Materialien nicht für Rolle zu Rolle Prozesse geeignet.

Deshalb und aufgrund der Folgen der Corona-Pandemie kam es zu Verzögerungen und eine kostenneutrale Verlängerung von 6 Monaten war notwendig.

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

Der **wissenschaftlich-technische Nutzen** der erzielten Ergebnisse liegt in den entwickelten Formulierungen und Verfahren zur Herstellung von Kathoden und Anoden für Lithium-Ionen-Batterien (LIB) auf der Basis von 3D-Stromabnehmern. Aufgrund der vorhandenen einschlägigen Expertise der beteiligten Forschungspartner wird ein deutlicher Fortschritt im Hinblick auf ein vertieftes Verständnis des Zusammenhangs zwischen elektrochemischen Daten und den Architekturparametern der Elektrodenstruktur sichtbar.

Dies ermöglicht die Erhöhung von Marktchancen und die Erschließung innovativer Verfahren und Märkte durch kleine und mittelständische Unternehmen. Die Zusammensetzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) repräsentiert eine Reihe von KMU als potentielle Nutzer der Projektergebnisse, sodass gute Voraussetzungen für die erfolgreiche wirtschaftliche Umsetzung der Ergebnisse vorliegen. Auf der Grundlage der Projektergebnisse wird die Position deutscher Firmen im Bereich der Herstellung von LIB verbessert.

Im vorliegenden Forschungsprojekt wurde erstmalig der Einfluss von verschiedenen 3D-Stromabnehmern auf die Beladung der Elektroden und die Leistungsfähigkeit von LIB systematisch untersucht. Die Machbarkeit dieses technologischen Ansatzes konnte im Projektverlauf erfolgreich demonstriert werden. Als wichtigstes Ergebnis wurden innerhalb dieses Projektes die Funktionalität verschiedener 3D-Stromabnehmer mit Beladungen nachgewiesen, die auf Basis von Stromabnehmerfolien nicht möglich sind.

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

9. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

9.1. Umgesetzte Transfermaßnahmen

Zeitpunkt	Maßnahme	Bemerkung
08.09.2020	1. PA-Sitzung an der FE 1 (UDE-Digital)	Teilnahme von 8 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.
03.03.2021	2. PA-Sitzung (Digital)	Teilnahme von 10 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.
27.10 – 29.10.2021	mobilEM – Kolloquium (Aachen)	Darstellung der erzielten Ergebnisse bzgl. der Silizium-Anode
05.11.2021	3. PA-Sitzung (Digital)	Teilnahme von 7 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.
15.08 – 18.08.2022	Regional Meeting of the International Society of Electrochemistry in Prague	Darstellung der erzielten Ergebnisse bzgl. der Silizium-Anode
12.09.2022	4. PA-Sitzung	Teilnahme von 5 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.
31.05.2023	5. PA-Sitzung	Teilnahme von 6 Vertretern der Industrie. Es wurden die Projektinhalte und das geplante Vorgehen besprochen.

9.2. Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Projektes

Zeitpunkt	Maßnahme	Bemerkung
fortlaufend	Veröffentlichung von Projektergebnissen über die Internetseite der Forschungsstellen	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Publikum.
fortlaufend	Veröffentlichung der Projektinformationen in Tätigkeitsberichten der FV und der FE	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum.
fortlaufend	Information von Verbänden (VDI, VDMA, DECHEMA, Energieagentur NRW)	Gezielte Informierung von Repräsentanten dieser Organisationen als Multiplikatoren im Rahmen ihrer Netzwerktätigkeit
fortlaufend	Publikationen in wiss. Fachzeitschriften	Darstellung der Ergebnisse für ein breites Fachpublikum
fortlaufend	Poster, Flyer, Vorträge bei Messen (Hannover, Kraftwerk Energie, Innovationstag Mittelstand, etc.)	Darstellung der Ergebnisse für ein breites Fachpublikum
fortlaufend	Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-how Transfer in die Unternehmen
fortlaufend	Akademische Lehre von Herr Prof. Hoster (UDE)	Information von Studierenden zur Batterietechnik vor ihrem Eintritt ins Berufsleben, ab Wintersemester 2023/24

10. Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die im Plan zum Ergebnistransfer aufgeführten Maßnahmen lassen sich nach den bisherigen Erfahrungen sehr gut realisieren und werden zur Verbreitung der erzielten Ergebnisse beitragen.

11. Publikationen

Im Projektverlauf vorgestellte Poster und gehaltene Vorträge:

1. T. Meyer, F. Mahlendorf, A. Heinzl
3D current collectors for silicon anode, mobile Kolloquium, Aachen, 27.10 – 29.10.2021
2. T. Meyer, F. Mahlendorf, H. Hoster
3D current collectors for high mass loading anodes, Regional Meeting of the International Society of Electrochemistry, Prag, 15.08 – 18.08.2022

An der FS 1 (UDE) und der FS 2 (ZBT) wurden im Projektverlauf folgende Bachelor- und Masterarbeiten durchgeführt:

1. pH-kontrollierte Synthese und Charakterisierung von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien (2020)
2. Einfluss der Prozessführung während der Formulierung auf die Morphologie und physikalischen sowie elektrochemischen Eigenschaften von Batterieelektroden (2021)
3. Yannik Thiemann, Vergleich von Lithium-Ionen und Natrium-Ionen-Batterien bezüglich ihrer Nachhaltigkeit in PV-Anlagen mittels einer Lebenszyklusanalyse (2022)

12. Förderhinweis und Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz für die Förderung dieses IGF Forschungsvorhabens mit der Fördernummer 58 EWGB. Dem projektbegleitenden Ausschuss sei für die Unterstützung durch Materialproben sowie die wertvollen Hinweise aus den fruchtbaren Diskussionen gedankt.

13. Literaturverzeichnis

- [ABn] A.E. Beguin, *Method of coating strip material*, US Patent 2,681,294, vom 15. Juni 1954.
- [AMi] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala and G. Yushin, *High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach*, *Nature Materials* **9** (2010) 353–358.
- [AMa] A. Mukanova, A. Nurpeissova, A. Urazbayev, S. Kim, M. Myronov, Z. Bakenov, *Silicon thin film on graphene coated nickel foam as an anode for Li-ion batteries*, *Electrochimica Acta* **258** (2017) 800–806.
- [APi] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. Goodenough, *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*, *J. Electrochem. Soc.* **144** (4) (1997) 1188–1194.
- [BLg] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, *Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries*, *J Power Sources* **267** (2014) 469–490.
- [BPk] B. Park, J. Jeong, G. Lee, Y. Kim, K. Roh, K. Kim, *Highly conductive carbon nanotube micro-spherical network for high-rate silicon anode*, *J Power Sources* **394** (2018) 94–101.
- [CKn] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, R. A. Huggins, Y. Cui, *Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes*, *J Power Sources* **189** (2009) 34–39.
- [CLn] Changsha LYRUN New Material Co., <http://b2b.bridgat.com/u13740>.
- [CPk] C.M. Park, J.H. Kim, H. Kim, H.J. Sohn, *Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries*, *Chemical Society reviews* **39** (2010) 3115–3141.
- [DCn] Dexmet Corporation: <https://www.dexmet.com/>.
- [DNe] D. Noelle, M. Wang, Y. Qiao, *Improved safety and mechanical characterizations of thick lithium-ion battery electrodes structured with porous metal current collectors*, *J Power Sources* **399** (2018) 125–132.
- [FAa] F. Andreola, E. Castellini, M. Romagnoli, *Chemical additives for pressure tape casting*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **81** (2002) 53–56.
- [FLu] F. Liu, G. Lu, C.Y. Wang, *Low Crossover of Methanol and Water Through Thin Membranes in Direct Methanol Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A543–A553.
- [HJi] H. Ji, L. Zhang, M.T. Pettes, H. Li, S. Chen, L. Shi, R. Piner, R.S. Ruoff, *Ultrathin Graphite Foam: A Three-Dimensional Conductive Network for Battery Electrodes*, *Nano Letters* **12** (2012) 2446–2451.
- [JBd] J.O. Besenhard (Editor), *Handbook of Battery Materials*, Verlag VCH Weinheim, ISBN: 978-3-527-61166-9, November 2008.
- [JMa] J. Molenda, M. Molenda, H. Liang, *Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO₄ System*, in *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, Dr. John Cuppoletti (Ed.), InTech, 2011.
- [JMg] J. Meng, H. Guo, C. Niu, Y. Zhao, L. Xu, Q. Li, L. Mai, *Advances in Structure and Property Optimizations of Battery Electrode Materials*, *Joule* **1** (2017) 522–547.

- [JNa] J. Nishimura, K. Okuno, K. Kimura, K. Goto, H. Sakaida, A. Hosoe, R. Yoshikawa, *Development of new aluminum-Celmet current collector that contributes to the improvement of various properties of energy storage devices*, *SEI Technical Review* (2013) 40–44.
- [JSh] J. R. Szczech, S. Jin, *Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes*, *Energy Environ. Sci.* **4** (2011) 56–72.
- [JWg] J. Wang, P. Liu, E. Sherman, M. Verbrugge, H. Tataria, *Formulation and characterization of ultra-thick electrodes for high energy lithium-ion batteries employing tailored metal foams*, *J Power Sources* **196** (2011) 8714–8718.
- [KHa] K. Hasegawa, S. Noda, *Lithium ion batteries made of electrodes with 99 wt% active materials and 1 wt% carbon nanotubes without binder or metal foils*, *J Power Sources* **321** (2016) 155–162.
- [KZb] K. Zaghib, M. Gauthier, M. Armand, *Expanded metal a novel anode for Li-ion polymer batteries*, *J Power Sources* **119-121** (2003) 76–83.
- [LLi] L. Li, Z. Wu, S. Yuan, X.B. Zhang, *Advances and challenges for flexible energy storage and conversion devices and systems*, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 2101–2122.
- [LXa] L. Xiao, Y. H. Sehleier, S. Dobrowolny, H. Orthner, F. Mahlendorf, A. Heinzl, C. Schulz, H. Wiggers, *Novel Si-CNT/polyaniline nanocomposites as Lithium-ion battery anodes for improved cycling performance*, *Materials Today: Proceedings* **4** (2017) S263 – S268.
- [LXo] L. Xiao, Y. H. Sehleier, S. Dobrowolny, H. Orthner, F. Mahlendorf, A. Heinzl, C. Schulz, H. Wiggers, *Si-CNT/rGO Nanoheterostructures as High-Performance Lithium-Ion-Battery Anodes*, *ChemElectroChem* **2** (2015) 1983 – 1990.
- [MNC] M. N. Obrovac, L. J. Krause, *Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder*, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) A103–A108.
- [MOc] M. N. Obrovac, L. Christensen, *Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (2004) A93–A96.
- [NAo] N. Aguiló-Aguayo, T. Bechtold, *Characterisation of embroidered 3D electrodes by use of anthraquinone-1,5-disulfonic acid as probe system*, *J Power Sources* **254** (2014) 224–231.
- [NLI] N. Li, Z. Chen, W. Ren, F. Li, H.M. Cheng, *Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates*, *PNAS* **109** (2012) 17360–17365.
- [QSi] Q. Si, M. Matsui, T. Horiba, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Seki, N. Imanishi, *Carbon paper substrate for silicon-carbon composite anodes in lithium-ion batteries*, *J Power Sources* **241** (2013) 744–750.
- [RMO] R. Moreno, *The role of slip additives in tape-casting technology, Part I: solvents and dispersants*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71** (1992) 1521–1530 und 1647–1657.
- [RMR] R. Mistler, *Tape casting: past, present, potential*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67** (1988) 82.
- [SGI] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Zaccaria, C. Capiglia, *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries*, *J Power Sources* **257** (2014) 421–443.
- [SPz] S. Poetz, B. Fuchsbichler, M. Schmuck, S. Koller, *Development of a 3d current collector for the positive electrode in lithium-ion batteries*, *J. Applied Electrochemistry* **44** (2014) 989–994.

[UKa] U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*, J Power Sources **163** (2007) 1003–1039.

[YFu] Y. Fu, A. Manthiram, *Silicon nanoparticles supported on graphitic carbon paper as a hybrid anode for Li-ion batteries*, Nano Energy **2** (2013) 1107–1112.

[YLe] Y.M. Lee, J.Y. Lee, H.T. Shim, J.K. Lee, J.K. Park, *SEI Layer Formation on Amorphous Si Thin Electrode during Precycling*, J. Electrochem. Soc. **154** (2007) A515-A519.

[YSr] Y. H. Sehleier, S. Dobrowolny, I. Plümel, L. Xiao, F. Mahlendorf, A. Heinzl, C. Schulz, H. Wiggers, *High-yield and scalable synthesis of a Silicon/Aminosilane-functionalized Carbon NanoTubes/Carbon (Si/A-CNT/C) composite as a high-capacity anode for lithium-ion batteries*, J Appl Electrochem **46** (2016) 229-239.

[YYe] Y. Yue, H. Liang, *3D Current Collectors for Lithium-Ion Batteries: A Topical Review*, Small Methods (2018) 1800056, DOI: 10.1002/smt.201800056.

[ZZg] Z. Zhang, Z. Chen, X. Zhang, Y. Li, Q. Zhang, J. Hart, J. Lia, *High Capacity and High Power NCM/Graphite Lithium Ion Battery Using Expanded Metal Current Collectors*, ECS Journal of Solid State Science and Technology **5** (2016) Q3088-Q3094.

14. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle am Beispiel der Materialkomposition LiFePO ₄ (Kathode) / Graphit (Anode), nach [JMa]	4
Abbildung 2: Prinzipieller Aufbau einer LIB-Elektrode mit Aktivmaterial, Binder und Leitfähigkeitszusätzen [KHa]	5
Abbildung 3: 3D-Stromabnehmer (von links oben nach rechts unten): Cu-Schaum [CLn]; Graphitschaum [ZZu]; Kohlenstoffpapier [FLu]; Cu- und Al-Streckmetall [DCn]	6
Abbildung 4: Qualitative Darstellung der Beschichtung einer Stromabnehmerfolie (a) und eines 3D Stromkollektors (b) mit der Elektrodendispersion [YYE]	6
Abbildung 5: Demonstration der Zyklenstabilität einer Vollzelle mit Si-CNT-rGO-Anode und Lithiumeisen-phosphat-Kathode bei einer C-Rate von 0,5 für Laden und Entladen. Zellfläche = 1 cm ² , Anoden-Zusammensetzung: 80 % CNT-rGO; 15 % PAA; 5 % Ruß (Quelle: UDE)	8
Abbildung 6: Vergleich der Beschichtungsverfahren Rakel (doctor blade) und Schlitzdüse (slot die)	9
Abbildung 7: Links: Diskontinuierliche Gießanlage, Bandgeschwindigkeit 0,1 - 0,4 m/min, 12,8 m Länge, Dosierung über Schwerkraft, Schichtdicken 30 µm - 1,5 mm; Mitte: Kontinuierliche Gießanlage, Fa. KEKO/ Slowenien, Bandgeschwindigkeit 0,1 - 3 m/min, Länge 10,5m, Dosierung über Schwerkraft oder Druck, Schichtdicken ~20 µm – 500 µm; Rechts: Laborcoater, Fa. KMS, Dresden, Bandgeschwindigkeit 0,1 – 10 m/min, Länge 6 m, Dosierung über Druckvorratsbehälter oder über Schwerkraft, realisierbare Schichtdicken 20 µm – 500 µm, Gießen mit Gießkasten oder auf Rolle	10
Abbildung 8: Darstellung der Schlitzdüsenbeschichtung	10
Abbildung 9: Arbeitsdiagramm	12
Abbildung 10: Prinzipielle Struktur des kommerziell verfügbaren Si/C-Komposits	19
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation	20
Abbildung 12: Auswirkungen der Volumenänderung auf die Solid Electrolyte Interface (SEI) bei Silizium-Anoden	21

Abbildung 13: Auf Kupferfolie aufgetragene Elektroden: a) Zusammensetzung 1 (Rakeldicke 200 μm); b) Zusammensetzung 1 (Rakeldicke 300 μm); c) Zusammensetzung 2 (Rakeldicke 200 μm); d) Zusammensetzung 2 (Rakeldicke 300 μm)	22
Abbildung 14: Beschichtung der Kohlenstoffpapiere der Firma Freudenberg (a: H15, b: H23) ..	23
Abbildung 15: Befüllung des Kupferschaums der Firma MIT Corporation (a: Vorderseite, b: Rückseite)	23
Abbildung 16: Befüllung des Kupferschaums der Firma Gaskatel (a: Vorderseite, b: Rückseite)	24
Abbildung 17: Ergebnisse der Beschichtung mit der Elektrodenzusammensetzung Z1	25
Abbildung 18: Ergebnisse der Beschichtung mit der Elektrodenzusammensetzung Z2	25
Abbildung 19: Ergebnisse der Beschichtung mit der Elektrodenzusammensetzung Z3	26
Abbildung 20: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kohlenstoffpapiere H15	27
Abbildung 21: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kohlenstoffpapiere H23	27
Abbildung 22: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Streckmetalle von Benmetal	28
Abbildung 23: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kupferschäume von MTI	28
Abbildung 24: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kupferschäume von Gaskatel mit Si/C + Graphit als Aktivmaterial	29
Abbildung 25: Oberflächenstruktur (a) und Befüllungsgrad (b, Querschnitt) der Kupferschäume von Gaskatel mit Graphit als Aktivmaterial	29
Abbildung 26: a) Galvanostatische Zyklisierung der hergestellten Elektroden aus AP 3.1 in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+; b) Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung	30
Abbildung 27: Kapazität und Coulomb-Effizienz von Si/C Elektroden mit 60 μm Beschichtungsdicke	31
Abbildung 28: a) Galvanostatische Zyklisierung der Elektroden auf Kohlenstoffstromabnehmern in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+; b) Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung	32
Abbildung 29: Galvanostatische Zyklisierung Coulomb-Effizienz der Elektroden auf Kupferschaumstromabnehmern (MTI) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+	33
Abbildung 30: Galvanostatische Zyklisierung Coulomb-Effizienz der Elektroden auf Kupferschaumstromabnehmern (MTI) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+ mit angepasster Lösungsmittelzusammensetzung	34
Abbildung 31: Galvanostatische Zyklisierung Coulomb-Effizienz der Graphitelektroden auf Kupferschaumstromabnehmern (Gaskatel) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+	35
Abbildung 32: a) Galvanostatische Zyklisierung der Elektroden auf Streckmetallstromabnehmern (Auftragung mit Unterlage auf Streckmetall von Benmetal) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+; b) Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung	36
Abbildung 33: Galvanostatische Zyklisierung der Elektroden auf Streckmetallstromabnehmern (Auftragung freistehend auf Streckmetall von Benmetal) in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+	37
Abbildung 34: Galvanostatische Zyklisierung der symmetrischen Zellen aus Tabelle 11	38

Abbildung 35: a) Galvanostatische Zyklisierung der Technikumselektroden Stromabnehmerfolie in einem Potentialbereich zwischen 0,01-1,5 V vs. Li/Li+; b) Coulomb-Effizienz der galvanostatischen Zyklisierung	39
Abbildung 36: Galvanostatische Zyklisierung von Si/C-NCM Vollzellen auf Basis von Stromabnehmerfolien in verschiedenen Spannungsbereichen.....	40
Abbildung 37: Galvanostatische Zyklisierung von Si/C-NCM Vollzellen auf Basis von Streckmetallstromabnehmern mit Elektroden aus Tabelle 13.....	41
Abbildung 38: Wässrige Bindersysteme für NCM – Modellversuch; Einfluss der Säure.....	44
Abbildung 39: Benetzung der Kohlenstoffpapiere	44
Abbildung 40: Beschichtungen auf Al-Streckmetall (feinmaschig) und auf Al-Schaum – zweifache Beschichtung (rechts oben), einfache Beschichtung (rechts unten).	45
Abbildung 41: Befüllungsgrad in Abhängigkeit des Kohlenstoff-Stromabnehmers – von oben .	46
Abbildung 42: Befüllungsgrad in Abhängigkeit des Kohlenstoff-Stromabnehmers – Querschnitt	47
Abbildung 43: C-Raten Test und Langzeitzyklisierung bis Ladeschlussspannung 4,1 V	47
Abbildung 44: Langzeitzyklisierung in Abhängigkeit der verwendeten Säure bis einer erhöhten Ladeschlussspannung von 4,5 V	48
Abbildung 45: Einfluss des Stromabnehmers bei NCM 622-Kathoden	48
Abbildung 46: Vergleich NCM 622/PVDF mit NCM 622/PVP/HPMC//Ethanol und NCM 831205/PVP/HPMC//Ethanol.	49
Abbildung 47: Festlegung der Ladeschlussspannung für die weiteren elektrochemischen Tests.	49
Abbildung 48: Einfluss der Vortrocknung des NCM 831205-Aktivmaterials (Al-Stromabnehmer)	49
Abbildung 49: Vergleich zwischen Al- und Kohlenstoffstromabnehmer (Knopfzelle, Ladeschlussspannung 4,2 V).....	50
Abbildung 50: Einfluss der Verdichtung bei Kohlenstoffstromabnehmern (NCM 622/PVDF)	51
Abbildung 51: Hochstromfähigkeit von 3D-Metallische Stromabnehmer bei Verdichtung	51
Abbildung 52: NCM 622-PVP-Elektroden auf Kohlenstoff- und Streckmetallstromabnehmer ...	51
Abbildung 53: NCM 622-PVP-Elektroden auf Kohlenstoffstromabnehmer - mit Verdichtung	52
Abbildung 54: Vergleich zwischen NMP und γ -Valerolacton.....	52
Abbildung 55: Einfluss der vorbehandelten Al-Stromabnehmer.....	53
Abbildung 56: Einfluss des Bindersystems auf NCM 831205 (wasserbasiert vs. NMP-basiert) 53	
Abbildung 57: Vollzellen (Knopfzellen) mit NCM 831205 auf Al-folie; Einfluss der Verdichtung. 54	
Abbildung 58: Vollzellen (Knopfzellen) mit NCM 831205 auf Al-Schaum; Einfluss der Verdichtung.	54
Abbildung 59: Vollzellen (Knopfzellen) mit NCM 831205 auf Al-Streckmetall; Einfluss der Verdichtung.	54
Abbildung 60: Vollzelle (Knopfzelle) mit NCM 831205 auf Kohlenstoffpapier Spectracarb 2050 A-1550.....	55
Abbildung 61: Vollzellen mit NCM 831205 Ethanol basiert auf Al-Folie	55
Abbildung 62: Vollzellen mit NCM 831205 Ethanol basiert auf Al-Streckmetall.....	56
Abbildung 63: Vollzellen (Knopfzellen) - Vergleich Bindersysteme (PVDF vs. PVP) mit NCM 831205 auf Al-Folie & Al-Schaum mit diversen Verdichtungen.....	56
Abbildung 64: Vollzellen (Knopfzellen) Vergleich Bindersysteme (PVDF vs. PVP) mit NCM 831205 auf Al-Streckmetall mit Verdichtung	56
Abbildung 65: Vollzelle (Knopfzelle) – Technikumselektrode von IKTS (FE3).....	57
Abbildung 66: Rasterelektronenmikroskop Ultra 55 plus	58

Abbildung 67: Erläuterung der Abmessung der Gitterstruktur der Streckmetalle.....	59
Abbildung 68: FEREM-Aufnahmen des Streckmetalls Microgrid Cu25	59
Abbildung 69: FEREM-Aufnahmen des Streckmetalls 1Al7-050 F	59
Abbildung 70: FEREM-Aufnahmen des Streckmetalls 1EdCu8-031F	60
Abbildung 71: FEREM-Aufnahmen des Streckmetalls R1Cu.....	60
Abbildung 72: FEREM-Aufnahmen des R1Alu.....	60
Abbildung 73: FEREM-Aufnahmen des C-Papers 28AA	61
Abbildung 74: FEREM-Aufnahmen des C-Papers 29AA	61
Abbildung 75: FEREM-Aufnahmen des C-Papers 38AA	62
Abbildung 76: FEREM-Aufnahmen des C-Papers 39AA	62
Abbildung 77: FEREM-Aufnahmen des C-Papers SpectraCarb 2050a-1550.....	62
Abbildung 78: FEREM-Aufnahmen des C-Papers H15.....	63
Abbildung 79: FEREM-Aufnahmen des C-Papers AVCarb EP 55.....	63
Abbildung 80: FEREM-Aufnahmen des Schaums Cu-Foam Gaskatel G0,36	64
Abbildung 81: FEREM-Aufnahmen des Schaums Cu-Foam Gaskatel G2	64
Abbildung 82: FEREM-Aufnahmen des Schaums Cu-Foam MIT 0,2	64
Abbildung 83: CP-LBS-002-H15	65
Abbildung 84: Verwendete Gießanlage (links), Beschichtungsprinzip (rechts).....	67
Abbildung 85: Skalierung des Beschichtungsprozesses der XG-Si/C+Graphit- Rezeptur.....	67
Abbildung 86: Anpassung der Viskositäten der Schlicker	68
Abbildung 87: Beschichtung eines flachen Stromabnehmers mit den Aktivmaterialien nach dem Doctor Blade Verfahren.....	68
Abbildung 88: Aussehen der Anodenpaste	69
Abbildung 89: Siebdrucker EKRA 1995	69
Abbildung 90: Ergebnisse der ersten Druckversuche einer Anodenpaste auf Cu- Streckmetall	69
Abbildung 91: Ergebnisse der zweiten Druckversuchsreihe	70
Abbildung 92: Siebdrucker Ekra 1987, Schablone mit Substrat: vor (Mitte) und nach (links) dem Druck.....	70
Abbildung 93: Substrat Oberseite (links) und Unterseite (rechts) nach dem Druck.....	70
Abbildung 94: Substratoberseite und Substratunterseite nach dem erstem Druck (rechts und Mitte)	71
Abbildung 95: Substrat Oberseite nach dem zweiten Druck.....	71
Abbildung 96: Aussehen der angepassten Paste	72
Abbildung 97: Vorbereitung der Substrate für den Druckprozess	72
Abbildung 98: Druckschicht nass (links), getrocknet (Mitte) und vergrößert (rechts).....	72
Abbildung 99: FEREM-Aufnahmen der Belegung des Streckmetalls R1-Alu 1010-2051 mit Aktivmaterial.....	72

15. Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Flächengewicht, Elektrodengewicht und Kapazität von NCM-Kathoden und Si/C-Anoden für verschiedene Stromabnehmer</i>	7
Tabelle 2: Elektrodenzusammensetzungen der in AP 3.1 hergestellten Elektroden.....	21
Tabelle 3: Elektrodenzusammensetzungen der in AP 3.2 hergestellten Elektroden.....	24
Tabelle 4: Elektrodenzusammensetzungen der in AP 3.3 hergestellten Elektroden.....	26
Tabelle 5: Aktivmassenbeladung der in AP 3.1 hergestellten Elektroden bei unterschiedlichen Beschichtungsdicken.....	30
Tabelle 6: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Kohlenstoffstromabnehmer	31
Tabelle 7: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Elektroden auf Basis von Kupferschaum (MTI).....	33
Tabelle 8: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Elektroden auf Basis von Kupferschaum (Gaskatel).....	34
Tabelle 9: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Elektroden auf Basis von Streckmetallen (Benmetal) aus Tabelle 4 (Z2).....	35
Tabelle 10: Übersichtstabelle: Massenbeladung der Elektroden auf Basis von Streckmetallen (Benmetal) aus Tabelle 4 (Z3).....	37
Tabelle 11: Übersichtstabelle: theoretische Kapazitäten von Arbeits- und Gegenelektrode der untersuchten symmetrischen Zellen.....	38
Tabelle 12: Aktivmassenbeladung der Technikumselektroden	39
Tabelle 13: Aktivmassenbeladung der Anoden und Kathoden auf Basis von Streckmetallen für die Vollzellenuntersuchungen	40
Tabelle 14: Rezept für NCM 523 Kathoden – Einfluss der Säurekonzentration	43
Tabelle 15: NCM 622 / PVDF auf Al, Al-Schaum und Al-Streckmetall – Aktivmassenbeladungen	45
Tabelle 16: Übersichtstabelle – Massenbeladung der Kohlenstoffstromabnehmern	50
Tabelle 17: Vergleich des Bindersystems - Zusammensetzung der NCM 831205 Elektroden..	52
Tabelle 18: Zusammenfassung der Eigenschaften der Streckmetalle	58
Tabelle 19: Eigenschaften der Kohlenstoffpapiere.....	61
Tabelle 20: Eigenschaften der verwendeten Schäume	63
Tabelle 21: Beschichtete Proben für die Strukturaufklärung	65
Tabelle 22: Beschichtete Proben für die Strukturaufklärung	65
Tabelle 23: Überblick über alle durchgeführten Beschichtungsversuche auf flache Stromabnehmer.....	74
Tabelle 24: Überblick über alle durchgeführten Beschichtungsversuche auf Streckmetalle.....	75