Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)
Akkumulatoren Materialforschung (ECM)

Universität Ulm
Fakultät für Naturwissenschaften

Schmelzfluss-Extrusion von Hochenergie Kathoden für Lithiumionen-Batterien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

Vorgelegt von

Tom Sperling

aus Bad Saarow

2025

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2021 bis März 2025 am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) und der Universität Ulm angefertigt.

Tag der Promotionsprüfung: 10.07.2025

Amtierender Dekan:

Prof. Dr. Kay-Eberhardt Gottschalk

Erstgutachter:

Prof. Dr. Markus Hölzle, ZSW und Universität Ulm

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Mika Lindén, Universität Ulm

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne Verwendung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Inhalte sind als solche eindeutig kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Braunschweig, 13.03.2025

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Markus Hölzle, meiner Betreuerin und Teamleiterin, Dr. Alice Hoffmann, sowie meiner Fachgebietsleiterin, Dr. Margret Wohlfahrt-Mehrens, für die Möglichkeit, am ZSW innovative Elektrodenherstellungsverfahren für Lithium-Ionen-Batterien zu erforschen. Vielen Dank für die fachliche Unterstützung, die konstruktiven Diskussionen und die wertvollen Impulse, die meine Arbeit bereichert und weiterentwickelt haben. Ebenso danke ich Prof. Dr. Mika Lindén für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Ein herzliches Dankeschön geht an Michael Kasper, Aislim Regalado, Peter Sichler sowie Lea und Karsten Richter, die mich von Anfang an freundlich im Team aufgenommen haben. Dank euch habe ich mich am ZSW schnell zurechtgefunden – und auch ein Stück weit zuhause gefühlt.

Mein großer Dank gilt zudem meinem Projektpartner Stefan Wohnrau, der trotz Pandemie und Lieferengpässen mit unermüdlichem Einsatz den Aufbau und die Inbetriebnahme der Pilotanlage zur Extrusion organisierte und mit mir die ersten Versuche an der Anlage durchführte. Ein weiterer besonderer Dank geht an André Ilgen und André Schweigart, die entscheidend zum Aufbau und zur Weiterentwicklung des Teststands beitrugen und mit mir zahlreiche Extrusionsversuche durchführten – stets auf dem schmalen Grat zwischen Frustration und Begeisterung. Danke für eure Geduld, euren Einsatz und unsere lebhaften Diskussionen über das Machbare.

Ebenso danke ich Thomas Meinecke und Christian Dreer, die die NMP-basierten Referenzkathoden für meine Arbeit herstellten und mich tatkräftig im Labor unterstützten. Mein Dank gilt auch meinem Masterstudenten Naveen Ajith, der mit beeindruckender Ausdauer und letztlich mit Erfolg unsere extrudierten Kathodenmassen auf die Aluminiumfolie brachte. Für die hervorragenden REM-Aufnahmen der Elektrodenquerschnitte danke ich Claudia Pfeifer, die bei der Präparation meiner nicht unkomplizierten Proben ihrer Erfahrung und Leidenschaft für die Elektrodenmikroskopie einbrachte. Ein großes Dankeschön auch an Elke Weiß, die stets mit einer helfenden Hand zur Stelle war und immer wusste, wo alles zu finden war.

Mein Dank gilt ebenfalls dem gesamten Fachgebiet Akkumulatoren Materialforschung (ECM) für die Unterstützung, den fachlichen Austausch und das großartige Miteinander.

Ein besonderer Dank geht an meinen Nachfolger Jonas Neumeyer für die vielen anregenden Diskussionen. Ebenso danke ich Vanessa Scheck und Robin Schäfer, die auch nach meiner Zeit am ZSW noch ein Auge auf meine weiterlaufenden Messungen hatten.

Vielen Dank auch an Marius Flügel, Christin Hogrefe, Max Feinauer, Jan Thomas, Andreas Albrecht und Mario Maunz für die unterhaltsamen Mittags- und Kaffeepausen. Ein großes Dankeschön an das gesamte ECS Student Chapter Ulm für den Zusammenhalt, die Unterstützung, die Krisengespräche und viele unvergessliche Momente.

Mein tiefster Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden – und allen voran meiner Partnerin Theresa Jaster! Danke für eure bedingungslose Unterstützung, eure Liebe und eure unendliche Geduld. Ohne euch wäre dieser Weg nicht möglich gewesen.

Abstract

The transition to sustainable lithium-ion battery production requires the development of innovative processes to overcome environmental and economic challenges.

This thesis presents a novel extrusion-based process to produce high-energy cathodes. This process avoids the use of toxic N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) and thereby saves the high cost of material, drying and recovery processes. It also avoids detrimental mechanisms such as cracking or binder migration during solvent evaporation and improves worker safety.[1,2]

This thesis covers four main topics.

The first chapter deals with the development of a suitable recipe for a melt-extrusion process. The influence of process parameters such as temperature and mixing speed on paste formation was investigated in laboratory scale. The NMC 622 cathode recipe was optimized for high active material content (*89,3 %*), good electrical conductivity and suitable paste viscosity.

The following chapter focuses on the extrusion process to enable continuous production of uniform cathode films. A suitable start-up program is developed and the influence of screw configuration, melt temperature and speed on the flow behavior is investigated. As a result, double-sided cathodes of approximately *550 g* m^{-2} at *10 kg* h^{-1} were produced continuously.

Additionally, calendaring procedures were examined, followed by a comprehensive study of the extruded electrodes unique microstructure using Hg porosimetry and SEM investigations of cross sections.

The last chapter details the electrochemical properties of the NMP-free extruded electrodes, including rate capability tests in half cells, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as well as long term cycling and tests of the direct current internal resistance (DCIR) in pouch cells against a graphite anode.

In summary, the extruded electrodes demonstrated comparable performance to conventionally manufactured high-energy cathodes, except for higher internal resistance. This novel melt-flow extrusion process thus represents a promising foundation for the development of faster, more efficient, environmentally friendly, and scalable production methods for high-energy cathodes.

Inhalt

Danksagung vi
Inhalt ii
Abkürzungsverzeichnis vi
Symbolverzeichnis vii
Abbildungsverzeichnis viii
Tabellenverzeichnis xiii
1. Einleitung & Motivation 1
2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik 5
2.1. Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterien 5
2.1.1. Aufbau und Funktionsweise 5
2.1.2. Materialien 7
2.2. Lösungsmittelbasierte Elektrodenherstellung für LIBs mit Flüssigelektrolyt 12
2.2.1. Elektrodenherstellung mit reduziertem Lösungsmittelgehalt 14
2.2.2. Strategien zum Ersetzen von NMP in der Elektrodenherstellung 15
2.3. Trockenbeschichtungsverfahren zur Elektrodenherstellung 16
2.3.1. Sprühprozesse 17
2.3.2. Polymerfibrillation 18
2.3.3. Pressverfahren 19
2.3.4. Schmelzflussextrusion 22
3. Material und Methoden 25
3.1. Versuchsmaterialien 25
3.1.1. Aktivmaterialien (AM) 25
3.1.2. Elektrochemisch inaktive Materialien 25
3.1.3. Rezepturen 26
3.2. Prozesstechnik 27
3.2.1. Herstellung der Referenz-Kathode 27
3.2.2. Wasserbasierte Herstellung von Grafit-Anoden 27

3.2.3. Untersuchungen im Messkneter ... 28
3.2.4. Trockenmischen ... 29
3.2.5. Extrusionsversuche ... 29
3.2.6. Entfernen des EC aus extrudierten Elektroden ... 32
3.2.7. Kalandrieren der Elektroden ... 33
3.2.8. Differenz-Thermoanalyse (DTA) ... 33
3.2.9. Rheologische Untersuchungen ... 33
3.2.10. Z-Zugversuch (nach ISO 15754) ... 34
3.2.11. Biegeversuch ... 34
3.2.12. Rasterelektronenmikroskopie an Elektrodenquerschnitten ... 35
3.2.13. Quecksilberporosimetrie ... 35
3.3. Herstellung der elektrochemischen Zellen ... 35
3.3.1. Symmetrische CR2032 Knopfzellen ... 35
3.3.2. PAT-Zellen ... 35
3.3.3. Pouch-Zellen ... 36
3.4. Elektrochemische Charakterisierung ... 36
3.4.1. Widerstandsmessungen ... 36
3.4.2. Impedanzspektroskopie ... 36
3.4.3. Galvanostatische Messungen ... 37
4. Entwicklung einer Rezeptur sowie eines Modellprozesses zur trockenen Herstellung von Kathodenmassen im Labormaßstab ... 41
4.1. Untersuchung des Prozessfensters zur trockenen Elektrodenherstellung ... 41
4.2. Rezepturentwicklung ... 50
4.2.1. Untersuchung des Einflusses des EC:PVDF-Verhältnisses auf die Viskosität der Pasten ... 51
4.2.2. Untersuchung des Einflusses des Aktivmaterialgehalts auf die Verarbeitbarkeit der Pasten ... 53
4.2.3. Rezepturoptimierung hinsichtlich NMC-Gehalt, Verarbeitbarkeit und elektrischem Widerstand ... 54

4.2.4. Einfluss der Eigenschaften des PVDF-Binders auf die Verarbeitbarkeit der Kathodenpasten ... 58
4.3. Diskussion ... 60
5. NMP-freie Schmelzfluss-Extrusion von Kathodenpasten im Pilotmaßstab ... 62
5.1. Entwicklung eines Anfahrprofils ... 63
5.2. Untersuchung von Prozesseinflüssen auf die NMP-freie Schmelzfluss-Extrusion von Kathodenpasten ... 72
5.2.1. Untersuchung des Einflusses der Schneckenkonfiguration ... 72
5.2.2. Untersuchung des Einflusses der Drehzahl ... 76
5.2.3. Untersuchung des Einflusses der Massentemperatur ... 76
5.3. Rheologische Charakterisierung der extrudierten Pasten ... 79
5.4. Erforschung der Anpassbarkeit des Prozesses auf industrielle Anforderungen ... 87
5.5. Diskussion ... 96
6. Untersuchung und Optimierung der strukturellen Elektrodeneigenschaften ... 98
6.1. Entwicklung eines Transferprozesses für EC-haltige Kathoden- komposite ... 98
6.2. Entwicklung eines Transferprozesses für von EC befreite Kathoden-komposite ... 104
6.3. Untersuchung der Mikrostruktur ... 108
6.4. Diskussion ... 117
7. Elektrochemische Charakterisierung ... 119
7.1. Untersuchung der Strombelastbarkeit NMP-frei extrudierter Kathoden in Halbzellen ... 119
7.2. Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie in symmetrischen Knopfzellen ... 129
7.3. Untersuchung der industriellen Anwendbarkeit in Pouch-Zellen ... 135
7.3.1. Entwicklung einer hochkapazitiven Grafit-Anode ... 135
7.3.2. Untersuchung der Strombelastbarkeit ... 138
7.3.3. Untersuchung der Alterung ... 139

7.3.4. Elektrochemische Untersuchung extrudierter Elektroden in mehrlagigen Pouch-Zellen – Machbarkeit und Optimierungspotenziale 145
7.4. Diskussion 151
8. Zusammenfassung 155
9. Ausblick 158
10. Literaturverzeichnis 161
Anhang II
Lebenslauf VI

Abkürzungsverzeichnis

AM	Aktivmaterial
CB	Ruß (*engl.: carbon black*)
CC	Stromableiter (*engl.: current collector*)
CEI	Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche (*engl.: cathode electrolyte interface)*
CMC	Carboxymethylcellulose
DCIR	Innenwiderstand der Batterie (*engl.: direct current internal resistance*)
DSC / DTA	Differentialthermoanalyse (*engl.: differential scanning calorimetry*)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (*engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy*)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMC	Ethylmethylcarbonat
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LCO	Lithium-Cobalt(III)-oxid ($LiCoO_2$)
LFP	Lithiumeisenphosphat ($LiFePO_4$)
LMO	Lithium-Mangandioxid ($LiMn_2O_4$)
MLP	Mehrlagige Pouch-Zelle (*engl.: multi-layer pouch cell*)
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxide ($LiNi_xCo_yAl_zO_2$)
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$)
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
OCV	Leerlaufspannung (*engl.: open-circuit potential*)
PLIB	Post-Lithium-Ionen-Batterie
PPC	Polypropylencarbonat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SEI	Feststoff-Elektrolyt-Grenzfläche (*engl.: solid-electrolyte interface*)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (*engl.: Styrene Butadiene Rubber*)
SLP	Einlagige Pouch-Zelle (*engl.: single-layer pouch cell*)
VC	Vinylencarbonat

Symbolverzeichnis

$\dot{\gamma}$	Scherrate
ϵ	Porosität
$\dot{\epsilon}$	Dehnrate
η	Scherviskosität
η_{ϵ}	Dehnviskosität
κ	Leitfähigkeit
ρ	Dichte
σ	Dehnspannung
τ	Tortuosität
τ_{korr}	korrigierte Schubspannung
A_{El}	Fläche einer Elektrode
b	Breite
C	Strom der innerhalb einer Stunde die theoretische Kapazität einer Zelle erreicht
d	Durchmesser
h	Höhe
J	Stromdichte
$\dot{m}$	Massenstrom
n	Drehzahl
$R_{contact}$	Kontaktwiderstand aus Ersatzschaltbild
R_{El}	Elektrischer Flächenwiderstand der Elektrode
R_{ion}	Ionischer Widerstand
T_{mass}	Massentemperatur
Q	Durchsatz
$\dot{V}$	Volumenstrom

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-ionen-Batterie 6
Abbildung 2: Vergleich kommerzieller Kathodenmaterialien nach Strukturtyp 8
Abbildung 3: Messkneter zur Herstellung von Elektrodenpasten im Labormaßstab. 28
Abbildung 4: Taumelmischer Mixomat A, mit Mischkreuz. 29
Abbildung 5: Verstellbare Breitschlitzdüse mit Kleiderbügelkanal und beheizbaren Düsenhälften. 30
Abbildung 6: ZSK-18 Zweischneckenextruder der Pilotanlage zur Extrusion von Elektrodenmassen 30
Abbildung 7: Gravimetrische Dosierung auf dem Extruder Zweischneckenextruder. 31
Abbildung 8: Pilotanlage zur Extrusion von Elektrodenmassen. 31
Abbildung 9: Gleitblech der Rolle-zu-Rolle-Anlage, mit einstellbaren Lüftern und Peltier-Elementen 32
Abbildung 10: Wickelsystem der Rolle-zu-Rolle-Anlage 32
Abbildung 11: CND-1000 Labortrockner mit Heizplatte. 33
Abbildung 12: Laborkalander mit beheizbarer Walze. 33
Abbildung 13: Beutelpresse mit temperaturstabilen Sterilisationsbeuteln. 34
Abbildung 14: Ersatzschaltbild zur Darstellung der in symmetrischen Knopfzellen gemessenen Impedanzspektren 37
Abbildung 15: DSC-Messkurve von reinem PVDF (Pulver). 43
Abbildung 16: Thermische Untersuchung des PVDF-Pulvers im Messkneter 44
Abbildung 17: Drehmoment und Massentemperatur im Messkneter bei gleichzeitiger Materialzugabe der Kathodenmaterialien 46
Abbildung 18: Geöffnete Messkneterkammer mit Kathodenmaterialien 47
Abbildung 19: Drehmoment und Massentemperatur im Messkneter bei zweistufiger Materialzugabe der Kathodenmaterialien 48
Abbildung 20: Konstante Drehmomente und Massentemperaturen beim Mischen einer Paste im Messkneter nach zufälliger Drehzahländerung 49
Abbildung 21: Gleichgewichtsdrehmomente verschiedener Pasten im Messkneter gegen das Füllvolumen der Knetkammer 52
Abbildung 22: Einfluss des Aktivmaterialgehalts auf das Drehmoment im Messkneter 53
Abbildung 23: Drehmomente im Messkneter bei der Pastenherstellung, sowie spez. el. Widerstand der Pasten in Abhängigkeit von einzelnen Komponenten 56

Abbildung 24: Schematischer Aufbau der Pilotlinie zur Herstellung von Kathodenpasten durch Schmelzfluss-Extrusion 62
Abbildung 25: Extrusion von Kathodenpaste durch 20 mm Runddüse 63
Abbildung 26: Unterseite der Schlitzdüse mit vollständig, mit Kathodenpaste, verstopftem Kleiderbügelkanal 64
Abbildung 27: Unterseite der Düse nach der Extrusion mit Verstopfung am rechten Düsenrand 65
Abbildung 28: Extrudierte Kathode auf dem Gleitblech der Rolle-zu-Rolle-Anlage bei punktueller Verstopfung der Düse 66
Abbildung 29: Inhomogene Strömungsverteilung während der Extrusion 67
Abbildung 30: Fehlerhafte Extrusion durch ungleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit 67
Abbildung 31: Extrusion durch Schlitzdüse direkt auf den Stromableiter 69
Abbildung 32: Extrusionsdaten einer viskoelastischen Kathodensuspension unter Verwendung von Schneckenkonfiguration 1 70
Abbildung 33: Elektroden nach gleichmäßiger Extrusion ohne erkennbare Fehlerbilder 71
Abbildung 34: Flächenmassescan einer NMP-frei, unter Verwendung von Schneckenkonfiguration 1 extrudierten Kathode 71
Abbildung 35: Schematische Darstellung der Schneckenkonfigurationenen des Extruders. 72
Abbildung 36: Extrusionsdaten einer viskoelastischen Kathodensuspension unter Verwendung von Schneckenkonfiguration 2 74
Abbildung 37: Flächenmassescan einer NMP-frei, unter Verwendung von Schneckenkonfiguration 2 extrudierten Kathode 75
Abbildung 38: Filmablösung bei extrudierten Kathoden durch Schrumpfen des Komposits... 77
Abbildung 39: Blasenbildung zwischen extrudiertem Film und Al-Folie 78
Abbildung 40: Berechnete Scherraten in einer 110 mm Schlitzdüse in Abhängigkeit der Spalthöhe 80
Abbildung 41: Druckverläufe extrudierter Kathodenmasse im Doppel-Kapillarrheometer 80
Abbildung 42: Aus dem Doppel-Kapillarrheometer extrudierte Kathodenpaste. 81
Abbildung 43: Korrigierte Scherrate der in Abbildung 41 dargestellten Messdaten nach Bagley-Korrektur des Druckverlusts an der Nulldüse 82

Abbildung 44: Korrigierte Schubspannung und Scherviskosität gegen die Korrigierte Scherrate extrudierter Pasten im Doppel-Kapillarrheometer 83
Abbildung 45: Berechnete Dehnspannung und Dehnviskosität gegen die Dehnrate extrudierter Kathodenmassen im Doppel-Kapillarrheometer 84
Abbildung 46: Berechnete Wandgleitgeschwindigkeit der extrudierten Pasten gegen die Schubspannung 86
Abbildung 47: Temperaturabhängiger Druckverlauf extrudierter Kathodenmasse im Kapillarrheometer 86
Abbildung 48: Kathodenmasse tritt aus dem Entgasungsschacht aus 88
Abbildung 49: Extrusionsdaten eines Versuchs zur Erhöhung des NMC-Gehalts der viskoelastischen Kathodensuspension 89
Abbildung 50: Flächenmassescan einer NMP-frei extrudierten Kathode, aus Versuch zur Erhöhung des NMC-Gehalts des Extrudats 90
Abbildung 51: Extrusionsdaten eines Versuchs zur Verringerung der Schichtdicke der viskoelastischen Kathodensuspension 92
Abbildung 52: Flächenmassescan einer NMP-frei extrudierten Kathode, aus Versuch zur Verringerung der Schichtdicke der viskoelastischen Kathodensuspension 92
Abbildung 53: Doppelseitige Kathode ohne erkennbare Fehlbilder 94
Abbildung 54: Abgelöste Elektrodenseite an verklebtem, beidseitig durch Schmelzflussextrusion beschichteten Elektrodenwickel. 95
Abgelöste Elektrodenseite an verklebtem, beidseitig durch Schmelzflussextrusion beschichteten Elektrodenwickel.Abbildung 55: Einbringen einer Al-Trennfolie zur Herstellung beidseitig beschichteter, extrudierter Elektroden 96
Abbildung 56: Zerstörte, extrudierte Elektroden nach Zugversuch in z-Richtung. 98
Abbildung 57: Zugfestigkeiten unbehandelter extrudierter Kathoden in Abhängigkeit des Liniendrucks des Kalanders 100
Abbildung 58: Zugfestigkeiten unbehandelter extrudierter Kathoden in Abhängigkeit der Schichtdicke des Extrudats 101
Abbildung 59: Zugfestigkeiten unbehandelter extrudierter Kathoden in Abhängigkeit der Massentemperatur während der Extrusion 102
Abbildung 60: Zugfestigkeiten getrockneter extrudierter Kathoden in Abhängigkeit des Liniendrucks des Kalanders 105
Abbildung 61: Zugfestigkeiten getrockneter extrudierter Kathoden in Abhängigkeit der Schichtdicke des Extrudats 106

Abbildung 62: Zugfestigkeiten getrockneter extrudierter Kathoden in Abhängigkeit der Massentemperatur während der Extrusion 107
Abbildung 63: Porengrößenverteilung von mit Schneckenkonfiguration 2 extrudierten Kathoden 110
Abbildung 64: REM-Aufnahmen eines Querschnitts der konventionell, NMP-basiert hergestellten Referenz-Kathode (kalandriert) 111
Abbildung 65: REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer mit Schneckenkonfiguration 1, hochtourig extrudierten, unkalandrierten Kathode (K-S1n3) 112
Abbildung 66: REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer mit Schnecken-konfiguration 2, hochtourig extrudierten, kalandrierten Kathode (K-S2n3) 113
Abbildung 67: REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer mit Schnecken-konfiguration 2, bei mittlerer Drehzahl extrudierten, kalandrierten Kathode (K-S2n2) 114
Abbildung 68: REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer mit Schnecken-konfiguration 2, niedertourig extrudierten, kalandrierten Kathode (K-S2n1) 115
Abbildung 69: In dieser Arbeit untersuchte Kathoden nach Flächengewicht und theoretischer Porosität 120
Abbildung 70: Spez. Materialkapazität und Flächenkapazität in Abhängigkeit der Entladestromdichte in Halbzellen (PAT) für mit Schneckenkonfiguration 1, hochtourig extrudierte Kathoden sowie die konventionell hergestellte Referenz 121
Abbildung 71: Spez. Materialkapazität und Flächenkapazität in Abhängigkeit der Entladestromdichte in Halbzellen (PAT) für mit Schneckenkonfiguration 2, hochtourig extrudierte Kathoden sowie die konventionell hergestellte Referenz 123
Abbildung 72: Spez. Materialkapazität und Flächenkapazität in Abhängigkeit der Entladestromdichte in Halbzellen (PAT) für mit Schneckenkonfiguration 2, bei mittlerer Drehzahl extrudierte Kathoden sowie die konventionell hergestellte Referenz 124
Abbildung 73: Spez. Materialkapazität und Flächenkapazität in Abhängigkeit der Entladestromdichte in Halbzellen (PAT) für mit Schneckenkonfiguration 2, niedertourig extrudierte Kathoden sowie die konventionell hergestellte Referenz 125
Abbildung 74: Vergleich der modellierten Materialentladekapazitäten, für extrudierte Kathoden mit den gemessenen Werten der konventionell hergestellten Referenz-Kathode in Abhängigkeit der Entladestromdichte 127
Abbildung 75: Nyquist-Diagramm der Impedanzmessung an der konventionell hergestellten Referenz-Kathode mit Fit-Kurve 130
Abbildung 76: Kontaktwiderstände der Kathoden gegen die Porosität 132

Abbildung 77: Volumenwiderstände der Kathoden gegen die Porosität gemessen an trockenen kalandrierten Elektroden 133
Abbildung 78: Widerstandswerte aufgetragen gegen die Porosität der Elektroden 134
Abbildung 79: Spez. Materialkapazität und Flächenkapazität in Abhängigkeit der Entladestromdichte in Vollzellenzellen (PAT) 136
Abbildung 80: Spez. Materialkapazität und Flächenkapazität in Abhängigkeit der Ladestromdichte in Vollzellenzellen (PAT) 137
Abbildung 81: Spez. Materialkapazität und Flächenkapazität in Abhängigkeit der Entladestromdichte in einlagigen Pouch-Zellen. 139
Abbildung 82: Spezifische Materialkapazität und Flächenkapazität gegen die Anzahl der Zyklen im Lebensdauertest; gemessen in einlagigen Pouch-Zellen 140
Abbildung 83: Spannung und Strom gegen die Zeit während des DCIR-Schritts in einlagigen Pouch-Zellen 142
Abbildung 84: DCIR gegen die Anzahl der Zyklen im Lebensdauertest; gemessen in einlagigen Pouch-Zellen. 144
Abbildung 85: Spezifische Materialkapazität und Flächenkapazität in Abhängigkeit von der Entladestromdichte; gemessen in mehrlagigen Pouch-Zellen 146
Abbildung 86: Spezifische Materialkapazität und Flächenkapazität in Abhängigkeit von der Ladestromdichte; gemessen in mehrlagigen Pouch-Zellen. 147
Abbildung 87: Spezifische Materialkapazität und Flächenkapazität gegen die Anzahl der Zyklen im Lebensdauertest; gemessen in mehrlagigen Pouch-Zellen 148
Abbildung 88: DCIR gegen die Anzahl der Zyklen im Lebensdauertest; gemessen in mehrlagigen Pouch-Zellen. 149
Abbildung 89: Schematischer Aufbau des optimalen Versuchsstands zur Herstellung von Kathodenpasten durch Schmelzfluss-Extrusion im Pilotmaßstab 159
Abbildung 90: Drehmoment und Massentemperatur für einen Messkneterversuch mit schrittweiser Aktivmaterialzugabe II

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überblick über elektrochemische Eigenschaften gängiger, kommerzieller AMs für Kathoden[58] 9
Tabelle 2: Spezifikationen des Kathoden-AMs, entsprechend der Herstellerangaben. 25
Tabelle 3: Rezepturen der NMP-frei prozessierten Kathodenpasten in Masse- und Volumenprozenten. 26
Tabelle 4: Rezeptur der in NMP konventionell prozessierten NMC622-Kathode 26
Tabelle 5: Rezepturen der wässrig prozessierten Grafitanoden. 26
Tabelle 6: Trocknungseinstellungen in der wasserbasierten Anodenherstellung in der Pilotanlage des ZSW (LACOM-Trockner). 28
Tabelle 7: Obere und untere Spannungsgrenzen für verschiedene Zellkonfigurationen bei den galvanostatischen Messungen an verschiedenen Zellen. 37
Tabelle 8: Parameter der lineareren Regression über die Gleichgewichtsdrehmomente aus Abbildung 21. 52
Tabelle 9: Ergebnisse des Rezepturscreenings im Messkneter; Rezepturen aus Tabelle 3, geordnet nach NMC-Gehalt (abzüglich EC); rechts sind die entsprechenden Ergebnisse, wie Drehmoment und Massentemperatur am Ende des Mischvorgangs und dem spezifischen elektrischen Widerstand der Pasten, dargestellt; vorteilhafte Werte sind grün hervorgehoben, während unvorteilhafte Werte von gelb bis rot gefärbt sind. 55
Tabelle 10: Physikalische Eigenschaften der PVDF Binder entsprechend den Herstellerangaben. 58
Tabelle 11: Drehmomente der Kathodenpasten mit verschieden PVDF Bindern im Messkneter. 59
Tabelle 12: Optimierte Parameter für Versuchsstart der Schlitzdüsenextrusion. 68
Tabelle 13: Benennung der Kathoden entsprechend des Herstellungsprozesses. 109
Tabelle 14: Benennung der Anoden entsprechend dem Herstellungsprozess. 136
Tabelle 15: Spezifikationen der in Pouch-Zellen charakterisierten Kathoden 138
Tabelle 16: Spezifikationen der in Pouch-Zellen charakterisierten Kathoden 146
Tabelle 17: Python-Code zur Simulation von Ebenen zur Beschreibung der Flächengewichts- und Porositätsabhängigkeit der spezifischen Materialkapazität (Entladen). II
Tabelle 18: Koeffizienten der modellierten Ebenen zur Berechnung der spezifischen Materialkapazität für das Entladen von K-S1n9 in PAT-Halbzellen IV

Tabelle 19: Koeffizienten der modellierten Ebenen zur Berechnung der spezifischen Materialkapazität für das Entladen von K-S2n3 in PAT-Halbzellen. IV
Tabelle 20: Koeffizienten der modellierten Ebenen zur Berechnung der spezifischen Materialkapazität für das Entladen von K-S2n6 in PAT-Halbzellen. IV
Tabelle 21: Koeffizienten der modellierten Ebenen zur Berechnung der spezifischen Materialkapazität für das Entladen von K-S2n9 in PAT-Halbzellen. V

1. Einleitung & Motivation

Da die globale Erwärmung eine ernsthafte Bedrohung darstellt[3,4], beschäftigen sich politische Entscheidungsträger zunehmend mit der ökologischen und sozialen Nachhaltigkeit der Energieerzeugung und Energieumwandlung sowie der Energienutzung in Industrie, Mobilität und bei den einzelnen Bürgern. Die Europäische Kommission plant Treibhausgasemissionen (*engl.: greenhouse gas*, GHG) bis 2030 deutlich zu reduzieren[5] und bis 2050 vollständig GHG-neutral zu werden.[4,6] Eine wichtige Voraussetzung, um dieses Ziel zu erreichen, ist der Umstieg vom Verbrennungsmotor auf (batterie)elektrische Fahrzeugantriebe[7]. Viele weltweit tätige Automobilunternehmen haben bereits erklärt, dass sie mittelfristig keine Autos mit Verbrennungsmotor mehr herstellen werden[8,9] und das Weltwirtschaftsforum prognostiziert für das Jahr 2030 einen weltweiten Batteriebedarf von *2.600 GWh*, der sich auf sämtliche Batterieanwendungen einschließlich der Automobilindustrie bezieht.[4,10] Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Analyse von Degen *et al.* die ebenfalls zum Ergebnis kommt, dass sich der globale Bedarf an LIBs und PLIB in den nächsten *5* Jahren (bis 2030) mehr als verdoppeln wird.[4]

Gegenwärtig sind LIBs aufgrund ihrer hohen Energiedichte von bis zu *750 Wh l^{-1}* und ihrer Lebensdauer zwischen *1.000 – 6.000* Zyklen der am weitesten entwickelte Batteriezellentyp und auch der einzige Batterietyp, der auf Grund der hohen Energiedache überhaupt in der Lage ist, z. B. im mobilen Anwendungen eine sinnvolle Alternative zum Verbrennungsmotor darzustellen.[11,12] Die aktuelle Forschung und Entwicklung bei LIBs konzentriert sich auf die weitere Erhöhung der Energiedichte bei gleichzeitiger Verringerung der Produktionskosten, des ökologischen Fußabdrucks und auf eine weiter Erhöhung der an sich bereits sehr guten Sicherheit. Der Trend bei der Entwicklung von Kathoden geht zu höheren Nickelgehalten wie NMC 900 (*90 mol-%* Ni), um die Energiedichte der gesamten Batteriezelle weiter zu erhöhen[13,14], während bei der Entwicklung von Anoden ein höherer Si und SiO-Gehalt angestrebt wird.[15,16] Um die Nachhaltigkeit und Sicherheit zu verbessern und gleichzeitig die Kosten zu senken, gehen auch Entwicklungstrends in Richtung LFP-Zellen. Diese kommen ohne den Einsatz von teurem und krebserregendem Nickel und Kobalt aus und reduzieren das Risiko eines Brandfalls durch Überladung, hohe Temperaturen oder Kurzschlüsse deutlich.[4,17,18]

Obwohl die Produktionskosten nur etwa *25 %* der Gesamtkosten einer LIB darstellt (Der Rest sind überwiegend die Kosten der metallischen Rohstoffe), ist das Thema der Bat-

terieproduktion bislang in der universitären Forschung unterrepräsentiert.[19] Lebenszyklusanalysen von LIBs zeigen, dass sich der Energieverbrauch in der Herstellung einer LIB erheblich auf die Batteriekosten, sowie ihren CO_2-Fußabdruck auswirkt.[20–23] Tatsächlich macht der Energieverbrauch der LIB-Produktion *9* bis *20 %* der gesamten Produktionskosten aus.[20,24,25].

Trotz großer Fortschritte beim Zelldesign und der Materialentwicklung haben sich die wesentlichen Schritte der Elektrodenherstellung seit der Kommerzialisierung der LIB im Jahre 1991 kaum verändert.[26,27] Bei der konventionellen Slurry-basierten Elektrodenherstellung werden die Aktivmaterialien (AM), die Leitadditive und die Polymer-Binder mit Hilfe von Lösungsmitteln in einem Planetenmischer homogenisiert, um eine Suspension mit geeigneter Viskosität herzustellen. Im Allgemeinen wird deionisiertes Wasser für Anoden- und das toxische, organische Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon (NMP) für die Herstellung von Kathoden-Slurrys verwendet[25,28,29]. Die Suspensionen werden anschließend mit einer Schlitzdüse auf eine metallische Ableiterfolie beschichtet. Danach werden die Elektroden in Umluftöfen von mehreren Dutzend Metern Länge getrocknet und durch Kalandrieren auf ihre Zieldichte gebracht.[28,29]

Eine Analyse von Ahmed *et al.* zeigt, dass der Energiebedarf für die Trocknung der Elektroden und der nachgelagerten Lösungsmittelrückgewinnung von NMP bei *10,2 kWh* kg_{NMP}^{-1} liegt.[30] Dies entspricht etwa dem *45*-fachen des Energiebedarfs für die eigentliche Verdampfung des NMP und kann etwa *50 %* der Energiekosten in der Pouch-Zellproduktion ausmachen, was ca. *5,7 %* der gesamten Zellproduktionskosten entspricht.[25,31] Die Trocknung der Elektroden ist deshalb so energieintensiv, weil sie schnell erfolgen muss um hohen Durchsatz zu gewährleisten und gleichzeitig große Luftmengen eingesetzt werden müssen, um die Bildung von explosionsfähigen Mischungen im Trockner zu unterbinden.[25,30,32,33]

Als vielversprechende Alternative erhalten lösungsmittelfreie Herstellungsverfahren für Batterieelektroden sowohl in der Forschung als auch der Industrie in den letzten Jahren immer mehr Aufmerksamkeit. Sie versprechen erhebliche Einsparungen an Produktionskosten und bieten zudem durch das Ausbleiben von Rissbildung oder Bindermigration, wie sie bei der konventionellen Elektrodenbeschichtung immer wieder beobachtet werden, auch die Möglichkeit dickere Elektroden herzustellen.[2]

Die Herstellung hochkapazitiver Kathoden in einem NMP-freien Prozess könnte auch die Materialkosten an sich deutlich senken. Rohstoffe sind der teuerste Teil einer LiB

und machen etwa *60 %* der Gesamtkosten aus.[34,35] *1 - 2 %* der Zellkosten werden allein durch die Verwendung des Lösungsmittels NMP verursacht.[36,37] Weiterhin bietet sich die Chance durch die Herstellung dickerer Elektroden die Kosten für inaktive Materialien wie Stromableiter und Separatoren zu reduzieren, da zum Erreichen derselben Kapazität weniger Elektroden- und Separatorlagen für die Zelle benötigt werden.[28]

Zu den, für industrielle Anwendungen bisher vielversprechendsten, lösungsmittelfreien Verfahren der Elektrodenherstellung gehören das Sprühen von Elektroden, die Schmelzflussextrusion, und das Fibrillieren von PTFE als Binder. Diese Verfahren bringen allerdings noch eine Reihe von Herausforderungen mit sich. So werden für die Sprühbeschichtung sehr teures Equipment und hochpräzise kontrollierte Prozessbedingungen benötigt. Bisher entwickelte Schmelzflussextrusionsprozesse sind energieaufwändig und benötigen einen Opferbinder, der im Prozess zersetzt wird. Methoden die fibrilliertes PTFE nutzen, machen es aufgrund der schlechten Fließeigenschaften der Pasten oft schwierig die Flächenbelegung der Elektrode zu steuern.[28,38]

Zu beachten ist, dass sowohl das vollfluorierte PTFE als auch das teilfluorierte PVDF zur Gruppe der Per- und Polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) gehören. Dabei gilt PTFE als problematischer, da es aufgrund seines höheren Fluorierungsgrades und seiner chemischen Stabilität schwerer abbaubar ist und somit ein größeres Risiko für die Umwelt darstellt. Die Exposition gegenüber Mikropartikeln dieser Stoffe wird mit erheblichen Gesundheitsrisiken für Menschen und Wildtiere in Verbindung gebracht, darunter erhöhter Cholesterinspiegel, Immunsuppression, Fortpflanzungsstörungen, Krebs und neuroendokrine Störungen. Aufgrund dieser Gefahren haben die Umweltbehörden Dänemarks, Schwedens, Norwegens, Deutschlands und der Niederlande im Februar 2023 einen Vorschlag bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) eingereicht, der ein Verbot von PFAS fordert.[39]

Ein von der Dilo Trading AG gehaltenes Patent beschreibt ein Extrusionsverfahren, das darauf abzielt, jene Einschränkungen, die mit schlechten Fließeigenschaften von Materialien in der Trockenprozessierung verbundenen sind, zu überwinden[40]. Dazu wird eine Pulvermischung von Kathodenmaterialien mit *15 – 25 %* flüssigem Ethylencarbonat (EC) versetzt. Dieses soll sowohl als Fließmittel als auch als Porenfüller wirken, so dass die hohen Drücke der Schlitzdüsenextrusion nicht zu einer Verdichtung der Feststoffe und somit zur Verstopfung der Düse führen. Nach dem Extrudieren des Kathodenfilms werden *30 – 100 %* des EC durch Erhitzen der Elektrode auf *140 – 200 °C* verdampft, um die gewünschte Porosität zu erreichen. In der Elektrode verbleibendes EC ist unkritisch,

da EC ein notwendiger Bestandteil von LIB-Elektrolyten ist und sich nach Zugabe des Elektrolyten mit diesem homogen vermischen wird.[40]

Ziel dieser Arbeit ist es, hochkapazitive NMC-Kathoden mit Hilfe eines neuartigen, NMP-freien Extrusionsverfahrens herzustellen, um die mit dem Einsatz von NMP im Kathodenfertigungsprozess verbundenen Sicherheitsrisiken, Kosten und langen Trockenzeiten zu minimieren. Im Vergleich zum konventionellen Batch-Prozess bietet die Extrusion weiterhin den Vorteil kontinuierlich, schneller und energieeffizienter zu arbeiten. Zusätzlich ist ein Extrusionsverfahren weniger wartungsintensiv und der Materialverlust kann somit signifikant verringert werden. Zur direkten Herstellung von Elektrodenfilmen muss der Extruder mit einer Schlitzdüse gekoppelt werden.

Zur Bearbeitung dieser Aufgabe wurden vier Arbeitspakete definiert.

1. Zuerst wird eine für die Schmelzflussextrusion geeignete Kathodenrezeptur in einem Messkneter im Labormaßstab erarbeitet, um zu zeigen, dass die NMP-freie Herstellung von Pasten aus den Kathodenmaterialien möglich ist. Zusätzlich wird der Prozessbereich (Temperatur, Drehzahl und Reihenfolge der Materialzugabe) elaboriert.
2. Im zweiten Schritt werden ein Extrusionsprozess zur kontinuierlichen Herstellung gleichmäßiger Kathodenfilme, sowie ein geeignetes Anfahrprogramm entwickelt. Zudem erfolgt eine Prozessoptimierung hinsichtlich der Fließfähigkeit der Paste durch die Schlitzdüse und eine umfassende rheologische Charakterisierung des Extrudats.
3. Schritt drei befasst sich mit möglichen Kalandrierprozessen für die extrudierten Elektroden sowie der Untersuchung der Mikrostruktur der Elektroden.
4. Im letzten Schritt werden die extrudierten Elektroden umfassend in symmetrischen sowie in Halb- und Vollzellen elektrochemisch charakterisiert. Dabei wird insbesondere der Fragestellung nachgegangen, wie die elektrochemischen Eigenschaften durch den Prozess bzw. die gewählten Prozessparameter beeinflusst werden, um zukünftig die Elektrodenstruktur in Hinblick auf elektrische und ionische Leitfähigkeit, bei hoher Energiedichte, weiter zu optimieren. Die NMP-frei extrudierten Elektroden werden mit konventionell, NMP-basiert hergestellten Kathoden verglichen und es wird die industrielle Relevanz des hier entwickelten Verfahrens bewertet.

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

2.1. Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterien

Die ersten kommerziellen LIBs wurden 1991 von Sony als wiederaufladbare Akkumulatoren für Videokameras hergestellt. Bestehend aus einer Lithiumcobaltoxid-Kathode ($LiCoO_2$) und einer Grafit-Anode, besaßen die Zellen schon damals Energiedichten von *260 Wh* l^{-1}, bzw. *110 Wh* kg^{-1} in *20500*-Rundzellen.[41,42] Seitdem wurden die LIBs kontinuierlich weiterentwickelt und sind mittlerweile aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Sie finden in zahlreichen tragbaren Geräten Anwendung, und ermöglichten erst den Erfolgszug der E-Mobilität. Zudem werden sie im zukünftigen stationären Energiesystem auch eine tragende Rolle spielen.[4,29]

2019 erhielten John Goodenough, Stanley Whittingham und Akira Yoshino den Nobelpreis für ihre Entwicklungen auf dem Gebiet der LIBs, was die Bedeutung der Forschung für unsere Gesellschaft noch unterstreicht.[41]

LIBs sind aufgrund ihrer hohen Energiedichte von bis zu *750 Wh* l^{-1} und langen Lebensdauer von *1.000 – 6.000* Zyklen der wichtigste Energiespeicher.[4,11,12,43] Gegenüber anderen Sekundärbatterien zeichnen sie sich zudem durch eine hohe Leerlaufspannung (*engl.: open-circuit voltage*, OCV) und eine niedrige Selbstent-ladungsrate aus.[41]

2.1.1. Aufbau und Funktionsweise

Bei LIBs handelt es sich um Sekundärbatterien bestehend aus einer negativen sowie einer positiven Elektrode, einem Separator und dem Elektrolyten. Lithium eignet sich aufgrund der geringen Atom-, bzw. Ionen-Größe hervorragend als Ladungsträger in LIBs. Dies ermöglicht zum einen, in aprotischen Elektrolyten, einen schnelleren Ionen-Transport als bei anderen Metallionen (z. B. Na^+, oder Mg^{2+}) und weiterhin sorgte die geringe Atomgröße und niedrige Dichte des Lithiums für eine hohe volumetrische und gravimetrische Energiedichte der Zelle.

Beim Entladen der Zelle bewegen sich Li^+-Ionen von der negativen Elektrode (Anode) durch den Elektrolyten zur positiven Elektrode (Kathode), während die dazugehörigen Elektronen durch einen elektrischen Leiter von der negativen zur positiven Elektrode wandern. Während des Ladevorgangs wird dieser Prozess umgekehrt und die negative Elektrode zur Kathode, bzw. die Positive zur Anode (siehe Abbildung 1).[41,44–46] Der elektrisch nicht

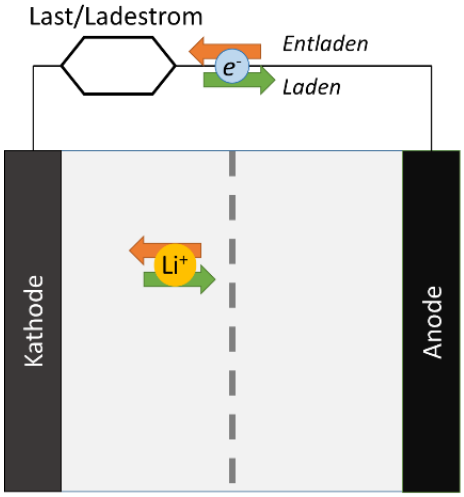


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie; grüne Pfeile geben Ladungs- und Ionentransport beim Laden, rote Pfeile beim Entladen der LIB an.

leitende Separator verhindert den direkten Kontakt zwischen den Elektroden, ist aber für die Li^+-Ionen durchlässig. In der Literatur haben sich die Begriffe Anode und Kathode als Elektrodenbezeichnungen durchgesetzt, die sich wie in dieser Arbeit, auf die Entladung der Zelle beziehen.

Während des Ladens der LIB sorgt eine externe Stromquelle für ein elektrisches Feld, indem sich Li^+-Ionen aus der Kathode durch den Elektrolyten und den Separator in die Anode bewegen. Dadurch kann die elektrische Energie in Form von chemischem Potential gespeichert werden. Die Kapazität der LIB hängt dabei von der Menge an AM, bzw. der Anzahl an Li^+-Ionen ab die in der Anode (bzw. in der Kathode für das Entladen) eingelagert werden können.[41,42,46–49]

Die Spannung der LIB resultiert aus den chemischen Potentialunterschieden der Oxidationsstufen von Anode und Kathode. Beispielhaft ist in den Reaktionsgleichungen (1 – 3) der Fall einer $LiCoO_2$-Kathode und Grafit-Anode dargestellt.:

Positive Elektrode:

$$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \overset{Laden\ /\ Entladen}{\Longleftrightarrow} LiCoO_2 \qquad (1)$$

Negative Elektrode:

$$xLiC_6 \overset{Laden\ /\ Entladen}{\Longleftrightarrow} xLi^+ + xe^- + xC_6 \qquad (2)$$

Gesamtgleichung:

$$Li_{1-x}CoO_2 + xLiC_6 \overset{Laden\ /\ Entladen}{\Longleftrightarrow} LiCoO_2 + xC_6 \quad (3)$$

Der Gradient im chemischen Potential zwischen Anode und Kathode, sowie ein geschlossener Stromkreislauf sind Voraussetzung für den Betrieb einer LIB. Dabei lagert sich Li über Interkalation / Deinterkalation in die Schichtstrukturen der Anode bzw. der Kathode ein. Die Konzentration an Li^+-Ionen im Elektrolyten bleibt unverändert, unabhängig vom Ladungszustand der LIB. Beim Entladen der Batterie im obigen Beispiel verursacht der Ausgleich des chemischen Potentials die Reduktion der Kathode und Oxidation der Anode, so dass Li^+-Ionen aus der Anode deinterkalieren und in der Kathode interkalieren.

Um den elektrischen Potentialausgleich zu schaffen, bewegen sich Elektroden durch den externen Stromkreislauf von der Anode zur Kathode. Beim Laden wird durch eine externe Stromquelle die umgekehrte Reaktion erzwungen und somit elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt. Ist der externe Stromkreislauf unterbrochen, baut sich ein elektrisches Feld zwischen Anode und Kathode auf, dass der Li^+-Ionen Diffusion entgegenwirkt und das Entladen der LIB verhindert. Die elektrische Performance einer LIB wird anhand einer Vielzahl von Faktoren bewertet. Dazu gehören Spannung, spezifische Kapazität, spezifische Energie, spezifische Leistung und der Coulomb-Wirkungsgrad einer LIB.

Diese Kenngrößen lassen sich abschätzen, wenn die Zusammensetzung der LIB bekannt ist. Bei realen Zellen treten dennoch Effekte wie Ladungstransferwiderstände an Grenzflächen, Widerstände beim Massetransport, Strukturveränderungen und Phasenumwandlungen im AM, sowie kinetische Unterschiede zwischen elektrischen und chemischen Reaktionen auf, die die Performance einer LIB beeinträchtigen können.[41,50–53]

2.1.2. Materialien

Bei LIBs handelt es sich nicht um einen einzelnen Batterietypen, sondern um eine vielfältige Gruppe, die sich primär bei den eingesetzten Aktivmaterialien unterscheidet. Durch die breite Auswahl an geeigneten Komponenten wird ein breites Spektrum an Batterieeigenschaften abgedeckt. Insbesondere die Kombination von AM in Anode und Kathode ist entscheidend für Kosten, Performance und Sicherheit der LIB. Ebenso ist es entscheidend für die Charakteristik, ob ein flüssiger oder Festkörper-Elektrolyt zum

Einsatz kommt. Im Folgenden werden die gängigsten LIB-Materialien, sowie die mit ihnen verbundenen Eigenschaften erläutert.

Kathode

Die positive Elektrode (Kathode) ist die teuerste und wichtigste Einzelkomponente der LIB und besteht üblicherweise aus einem Komposit aus AM, Binder und Leitfähigkeitszusätzen, das auf einer Al-Folie als Stromableiter (*engl.: current collector*, CC) aufgebracht ist.

Bei den AMs der Kathode kann es sich um eine Vielzahl von Metallchalcogeniden, Übergangsmetalloxiden und polyanionischen Verbindungen handeln. Diese treten in verschiedenen Kristallstrukturen wie Schicht-, Spinell-, Olivin-, oder Tavorit-Struktur auf (siehe Abbildung 2, oben). Die üblichsten Materialien sind dabei $LiFePO_4$ (LFP), (LCO), $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC), $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ (NCA) ($x + y + z = 1$), $LiMn_2O_4$ (LMO) und $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ (LNMO). Ihre charakteristischen Eigenschaften sind in Abbildung 2, d – f, dargestellt, bzw. in Tabelle 1 an konkreten Beispielen aufgeführt.

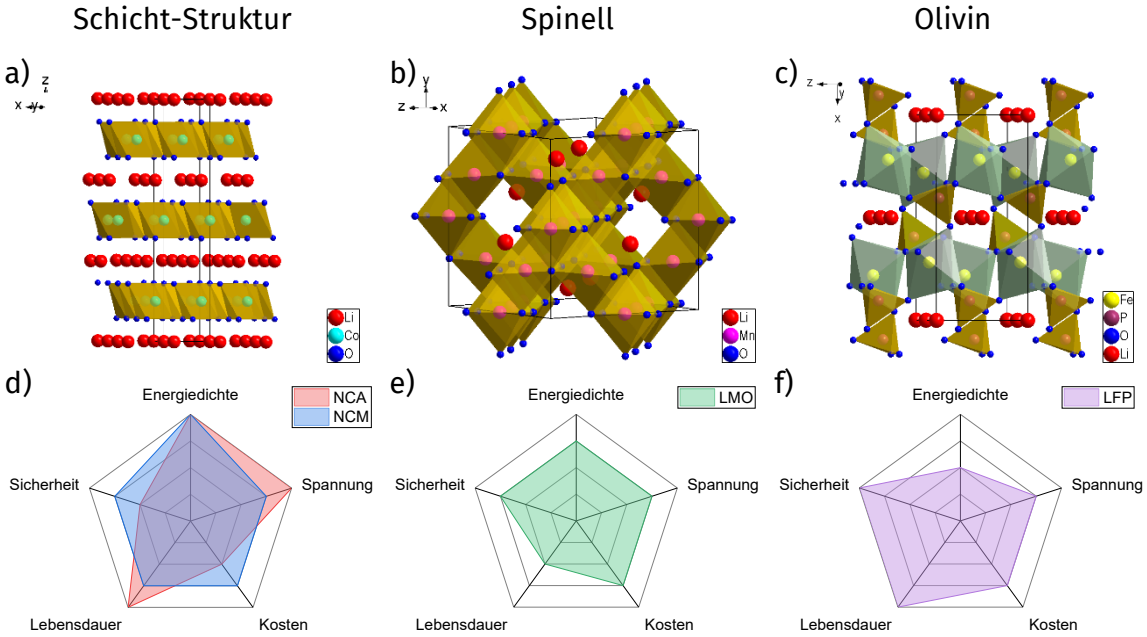


Abbildung 2: Vergleich kommerzieller Kathodenmaterialien nach Strukturtyp; (links) Schichtstruktur: in a) ist beispielhaft die Kristallstruktur von $LiCoO_2$ dargestellt[54]; d) Eigenschaften von NCA- und NMC-basierten Kathoden; (mittig) Spinell: in b) ist beispielhaft die Kristallstruktur von $LiMn_2O_4$ dargestellt[55]; die abgebildeten Kristallstrukturen wurden in der Software Diamond V3.2k (Crystal Impact GbR, GER) animiert; d) Eigenschaften von LMO-basierten Kathoden; (rechts) Olivin: in c) ist beispielhaft die Kristallstruktur von $LiFePO_4$ dargestellt[56]; f) Eigenschaften von LFP-basierten Kathoden[57].

Tabelle 1: Überblick über elektrochemische Eigenschaften gängiger, kommerzieller AMs für Kathoden[58].

Struktur	Verbindung	Spez. theor. Kapazität [mAh g^{-1}] / [mAh cm^{-3}]	Spez. reale Kapazität [mAh g^{-1}]	∅ Spannung [V][59]	Quelle
Schicht	$LiTiS_2$	225 / 697	210	1,9	[60]
	$LiCoO_2$	274 /1363	148	3,8	[61,62]
	$NiNiO_2$	275 / 1280	150	3,8	[63]
	$LiMnO_2$	285 / 1148	140	3,3	[64]
	$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$	280 / 1333	160	3,7	[65]
	$LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$	279 / 1284	199	3,7	[66]
	Li_2MnO_3	478 / 1708	180	3,8	[67]
Spinell	$LiCo_2O_4$	142 / 704	84	4,0	[68]
	$LiMn_2O_4$	148 / 596	120	4,1	[69]
Olivin	$LiFePO_4$	170 / 586	165	3,45	[70]
	$LiMnPO_4$	171 / 567	168	3,8	[71]
	$LiCoPO_4$	167 / 510	125	4,2	[72]
Tavorit	$LiFeSO_4F$	151 / 487	120	3,7	[73]
	$LiVPO_4F$	156 / 484	129	4,2	[74]

*Praktisch wird nur rund die Hälfte der theoretischen Kapazität von LCO, zwischen *3* und *4,2 V vs. Li/Li^+*, ausgenutzt, um die Strukturumwandlung und die damit verbundenen Sicherheitsrisiken, sowie Kapazitätsverluste zu vermeiden.

Der Binder einer Elektrode gewährleistet die Haftung des Komposits zum CC (Adhäsion) sowie die Verbindung der einzelnen Materialien im Komposit. Zudem bestimmt der Binder maßgeblich die rheologischen Eigenschaften des Slurrys im Mischprozess und muss zwingend im Spannungsbereich der Zelle elektrochemisch stabil sein. Bei Polyvinylidenfluorid (PVDF) handelt es sich um den meist genutzten Binder für Kathoden, da das Polymer zwischen *0* und *5 V* stabil ist, eine hohe Zyklenstabilität aufweist, hohe Haftkraft gegenüber Al- und Cu-Folien besitzt und im Falle von hochmolekularem PVDF für das gewünschte scherverdünnende Verhalten des Slurrys sorgt[75]. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es ebenfalls für den Einsatz als Binder in Anoden geeignet.[76] Nachteile des PVDF sind neben einer möglichen HF-Entwicklung bei einem Defekt der Zelle, oder dem Recycling, dass das relativ teure und reproduktionstoxische Lösungsmittel NMP

für den Mischprozess benötigt wird.[77] Auf alternative Binder, deren Einsatz durch die Erforschung der wasserbasierten, oder trockenen Kathoden-herstellung ermöglicht wird, wird in den Kapiteln 2.2.2 und 2.3 eingegangen.

Bei den in der Elektrode enthaltenen Leitfähigkeitszusätzen handelt es sich in der Regel um Kohlenstoffverbindungen. Überwiegend werden Ruße mit einer spezifischen Oberfläche von *40 – 100* $m^2\ g^{-1}$ eingesetzt[78]. Ebenfalls üblich ist die Verwendung von Grafiten sowie Kohlenstoffnanoröhrchen (*engl.: carbon nano tubes,* CNT) und Graphenen, welche durch die Hybridisierung des sp^2-Orbitals eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit besitzen[79,80]. Weiterhin begünstigt die Stabform der CNTs die elektrische Vernetzung innerhalb der Elektrode. Nachteile der Kohlenstoffnanoverbindungen sind ihre hohen Kosten, sowie die Tendenz aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche von *>1000* $m^2\ g^{-1}$ Agglomerate zu bilden.[76,81] CNTs stellen weiterhin eine erhebliche gesundheitliche und ökologische Herausforderung dar. Aufgrund ihrer faserartigen Struktur mit Durchmessern von weniger als *3 µm* können sie tief in die Lunge eindringen und gelten als potenziell krebserregend. Zudem sind sie biologisch nicht abbaubar und werden daher als „Ewigkeitschemikalien“ eingestuft.[82]

Anode

Die negative Elektrode (Anode) der LIB besteht, wie die Kathode, aus AM, Binder und Leitfähigkeitszusätzen die auf einer Cu-Folie als CC aufgebracht sind.

Grafit ist aufgrund seines geringen Preises, der hohen theoretischen Kapazität von *372* $mAh\ g^{-1}$, guter elektrischer Leitfähigkeit und hervorragender Zyklenstabilität das am häufigsten genutzte Anoden-AM. Derzeit gibt es zusätzliche Bemühungen Si oder SiO_x-Verbindungen in Anoden zu integrieren, da sich bei der Lithiierung von Si zu $Li_{15}Si_4$, bei Raumtemperatur (*RT*) eine theoretische Kapazität von *3579* $mAh\ g^{-1}$ bietet.[83,84] Allerdings unterliegt das Si bei der Lithiierung einer starken Volumenexpansion von *~300 %* was zahlreiche negative Effekte wie Delamination der Elektrode vom CC, Kohesionsversagen, oder das Brechen von AM-Partikeln gefolgt von einer übermäßigen Entwicklung der Feststoff-Elektrolyt-Grenzfläche (*engl.: solid-electrolyte interface*, SEI) mit sich bringt. Trotz dieser Herausforderungen haben sich kommerzielle Anoden mit teilweise bis zu *10 %* Si etabliert.[76,85]

Neben diesen AMs zieht auch das Spinell $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) Aufmerksamkeit auf sich, da es Vorteile wie eine vernachlässigbare Volumenänderung, eine geringe, bis keine SEI-Bil-

dung und kein Li-plating mit sich bring. Allerdings besitzt es nur eine geringe theoretische Kapazität von *175 mAh g*$^{-1}$, schlechte elektrische Leitfähigkeit und eine geringe volumetrische Energiedichte.[76,86]

Obwohl es sich bei PVDF ebenfalls um einen geeigneten Binder für Anoden handelt, werden Anoden heute üblicherweise in einem wasserbasierten Prozess mit Carboxymethylcellulose (CMC) und Styrol-Butadien-Kautschuk (*engl.: styrene-butadiene rubber*, SBR) als Bindern verarbeitet. Zum einen ist die wässrige Verarbeitung deutlich günstiger und sichererer als der NMP-basierte Prozess, zum anderen ist auch CMC deutlich günstiger und umweltfreundlicher als PVDF. Es sorgt für gute Haftkraft innerhalb der Elektrode, wie auch für gute Adhäsion dieser zum CC und wirkt im Slurry verdickend. SBR hingegen steigert die Flexibilität der Anode.[76,87,88]

Die in Anoden zum Einsatz kommenden Leitfähigkeitszusätze unterscheiden sich nicht von den zuvor beschriebenen, in Kathoden verwendeten Materialien.[76]

Separator

Als Separator kommen dünne poröse Polymermembranen zum Einsatz, welche als Zusatzfunktion auch die die Sicherheit einer Zelle erhöhen können, indem sie bei erhöhten Temperaturen schmelzen und dabei ihre Poren verschließen und somit den Lithiumfluss im Elektrolyten zum Erliegen bringen. In der Praxis werden häufig monolagige Separatoren aus Polyethylen (PE), oder Trilagige (PP|PE|PP), mit Polypropylen (PP) außen, eingesetzt. Üblicherweise sind die Separatoren etwa *20 – 25 µm* dick und haben Porendurchmesser von *<1 µm* bei ca. *40 %* Porosität.[76,89,90]

Elektrolyt

Der Elektrolyt einer LIB ermöglicht den Transport von Li^+-Ionen zwischen den Elektroden. Auch wenn es erste Anwendungen von LIBs mit Polymerelektrolyten gibt, sind Zellen mit flüssigem Elektrolyten am Markt vorherrschend, da sie eine deutlich höhere ionische Leitfähigkeit mit sich bringen, das Befüllen der Zellen vereinfachen und Poren von Elektroden und Separator problemlos auffüllen. Der Elektrolyt einer Zelle sollte gut auf die Betriebstemperatur abgestimmt sein, da bei tieferen Temperaturen die Erhöhung der Viskosität die Li^+-Ionendiffusion hemmt und bei erhöhten Temperaturen das Risiko der Zersetzung des Elektrolyten besteht[91]. Auf Grund der hohen Spannung einer LIB schieden die sonst eingesetzten wässrigen Elektrolyte aus. Diese würden in der Zelle vollständig zu Wasserstoff und Sauerstoff elektrolysiert werden. In heute eingesetzten Elektrolyten befindet sich Ethylencarbonat (EC) als Schlüsselkomponente, in welchem

sich die meisten Li-Salze gut lösen und das aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante für hohe ionische Leitfähigkeit vorteilhaft ist und sich analog Lithiumionen auch im Grafit der Anode einlagern kann. Weiterhin sind oft Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) zugesetzt, die den Flammpunkt des Elektrolyten erhöhen und den Schmelzpunkt absenken.[76,92]

Um die Leitfähigkeit der Li^+-Ionen im Elektrolyten zu ermöglichen werden bis zu *1,2 M* an Leitsalzen eingesetzt. Eine höhere Konzentration an Leitsalz wäre wünschenswert, ist jedoch auf Grund der schlechten Löslichkeit von Lithiumsalzen in aprotischen Lösungsmitteln nicht darstellbar. Das am häufigsten genutzte Leitsalz ist Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$), aber auch Lithiumperchlorat ($LiClO_4$), Lithiumbis(oxalato)borat ($LiB(C_2O_4)_2$), Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid ($LiC_2NO_4F_6S_2$), Lithiumtetrafluor-borat ($LiBF_4$) und Lithiumhexafluoroarsenat(V) ($Li[AsF_6]$) kommen zum Einsatz.[76,92,93]

2.2. Lösungsmittelbasierte Elektrodenherstellung für LIBs mit Flüssigelektrolyt

Die lösungsmittelbasierte Herstellung von Elektroden für LIBs ist das bei weitem am häufigsten eingesetzte Verfahren. Sie besteht für beide Elektroden aus den Schritten:

- Mischen aller Komponenten zu einem Slurry
- Beschichten des Slurrys auf Stromableiterfolien
- Trocknen (mit Lösungsmittelrückgewinnung)
- Kalandrieren
- Schneiden / Stanzen.

Im Fall der Anode wird, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, meist Wasser als Lösungsmittel sowie CMC und SBR als Binder, anstelle der Kombination aus NMP und PVDF, eingesetzt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird jedoch nur auf die Herstellung der Kathode eingegangen da hier über den möglichen Verzicht auf NMP die größten wirtschaftlichen und technischen Potentiale bestehen.[29,31]

Im ersten Schritt des Mischprozesses wird üblicherweise eine Binderlösung, im Falle der Kathoden bestehend aus NMP und PVDF hergestellt. Diese wird anschließend mit Leitfähigkeitszusätzen und dem AM versetzt. Dieser Prozess, der oft im Batch-Verfahren betrieben wird, bietet viele Variationsmöglichkeiten, die sich stark auf die Eigenschaften der fertigen Elektrode auswirken können. Dazu gehören beispielsweise das vorhe-

rige Trockenmischen von Leitfähigkeitsadditiven und AM.[94] Ebenso finden verschiedenste Misch-Geometrien, -Zeiten und -Geschwindigkeiten zum gezielten Einstellen der Viskosität Anwendung. Das fertige Slurry wird üblicherweise in Schlitzdüsen gepumpt und über diese einseitig oder synchron beidseitig auf den CC, Al-Folie, beschichtet.[29] Für das Herstellen einer gleichmäßigen Elektrode ist es essentiell, dass Agglomeration und Sedimentation nur in geringem Maße stattfinden. Hierfür ist einerseits die Prozessführung, aber auch der Feststoffgehalt der Suspension, sowie die Partikelgrößenverteilung der Feststoffe ausschlaggebend.[31]

Die feuchte Beschichtung muss in einem Trockenschritt vom Lösungsmittel befreit werden. Das organische Lösungsmittel NMP ist fruchtschädigend und seine Emission in die Umgebungsluft ist streng reguliert.[29] In der Europäischen Union gelten nach Richtlinie *2022/431/EU* verbindliche Arbeitsplatzgrenzwerte von *40 mg* m^{-3} (*10 ppm*) als 8-Stunden Mittelwert und *80 mg* m^{-3} (*20 ppm*) als Kurzzeitgrenzwert. Daher wird ein Lösungsmittelrückgewinnungsverfahren benötigt. Nach der Rückgewinnung kann das NMP, mit Verlusten von *20* bis *30 %*, destillativ wieder aufgearbeitet werden und erneut der Elektrodenherstellung zugeführt werden.[29,30]

Das nachfolgende Kalandrieren ist ein Verdichtungsprozess zwischen zwei Rollen eines Walzwerks. Im Kalandrierprozess wird eine starke Adhäsion zwischen Elektroden-komposit und CC gewährleistet, der elektrischen Kontaktwiderstand zwischen beiden verringert und die Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode erhöht. Drüber hinaus dient das Verfahren zur Einstellung einer konstanten Schichtdicke und somit auch zur Erhöhung der volumetrischen Energiedichte, bzw. der Porosität der Elektroden. Letztlich wird auch in vielen Fällen auch die mechanische Beständigkeit der Elektroden erhöht.[95,96] Bei gut haftenden Proben und/oder der Verarbeitung von freistehenden Elektrodenfilmen werden üblicherweise unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten der beiden Kalanderwalzen genutzt, um eine gute Verdichtung der Elektroden zu erzielen, ohne das Material an den Walzen haften bleibt.[95]

Zuletzt werden die Elektroden auf das jeweilige Format zugeschnitten und in einem letzten Schritt vor dem Zellbau nachgetrocknet.[29] Die Beschichtungsgeschwindigkeiten der nach diesem Verfahren hergestellten Elektroden in der Massenproduktion sind mit *25 – 50 m* min^{-1} sehr hoch und können vereinzelt sogar oberhalb von *60 m* min^{-1} liegen.[29] Allerdings liegen die Schichtdicken der hergestellten Elektroden oft unterhalb von *100 µm*.[20] Dies liegt insbesondere daran, dass der Binder bei der Trocknung der

Elektrode dazu tendiert, zusammen mit dem Lösungsmittel aufzusteigen. Hieraus resultiert dann eine schwache Adhäsion der Elektrode zum Stromableiter, sowie eine geringere Porosität und Leitfähigkeit an der Elektrodenoberfläche, was die Strombelastbarkeit stark beeinträchtigen kann. Das Phänomen ist im Allgemeinen als Bindermigration bekannt Zudem kann bei zu schneller Trocknung Rissbildung im Elektrodenkomposit auftreten.[28,97–99] Ein Vorteil von dünneren Kompositlagen liegt in der Möglichkeit zur schnellen Trocknung sowie in der höheren Strombelastbarkeit, da die Li^+-Ionen kürzere Wege in der Elektrode zurücklegen müssen.[28]

2.2.1. Elektrodenherstellung mit reduziertem Lösungsmittelgehalt

Um unvorteilhafte Effekte bei der Trocknung von Elektroden, wie Bindermigration und Rissbildung zu verringern und den Fertigungsprozess effizienter zu gestalten, gibt es unterschiedlich Ansätze, bei denen Mischprozesse bereits mit möglichst hohen Feststoffgehalten durchgeführt werden.[100–102] Die Tatsache, dass PVDF bei hohen Feststoffgehalten dazu tendiert, das AM zu ummanteln und somit elektrisch und vom Ionenaustausch zu isolieren, sorgt dafür, dass klassische Mischprozesse zugunsten der Kathodenperformance oft auf Feststoffgehalte von *<70 %* limitiert sind.[100]

Interessanterweise eröffnen extrusionsbasierte Mischprozesse die Möglichkeit auch Slurrys mit höheren Feststoffgehalten von *75 – 80 %* zu prozessieren, ohne dass das AM vom Binder ummantelt wird.[101,102] Zusätzlich bietet die Extrusion eine deutlich kürzere Prozessdauer, eine signifikante Energieeinsparung, die Möglichkeit zum kontinuierlichen Betrieb und eine sehr gute Skalierbarkeit.[101–103] In Extrusionsversuchen erzielten Seeba *et al.* NMC-Kathoden mit hohen Flächenkapazitäten von *7,4 mAh* cm^{-2}.[102] Bemerkenswert ist, dass die Verarbeitung durch Extrusion trotz der deutlich kürzeren Mischzeit zu einer verbesserten Mikrostruktur führen kann. Darüber hinaus hat auch der geringere Gehalt an zu entfernendem NMP zu einer geringeren Bindemittelmigration beigetragen.[2,102]

Trotz der genannten Vorteile kann in diesen Prozessen jedoch nicht vollständig auf die Nutzung des NMP verzichtet werden. Daher ist weiterhin eine Trocknung der Elektroden mit den, für die Handhabung von NMP nötigen, Sicherheitsmaßnamen notwendig.

2.2.2. Strategien zum Ersetzen von NMP in der Elektrodenherstellung

Aufgrund von potenziellen Kosteneinsparungen, verbesserter Sicherheit und Umweltfreundlichkeit, wächst zunehmend das Interesse an wasserbasierten Verfahren zur Kathodenherstellung.[29] Da Wasser im Vergleich zu NMP einen deutlich niedrigeren Siedepunkt (*100 °C vs. 203 °C*)[104] und einen deutlich höheren Dampfdruck besitzt, ist die wasserbasierte Fertigung mit Energieeinsparungen bei der Trocknung der Elektroden verbunden. Höhere Kosteneinsparungen kommen daher, dass ein deutlich geringerer Luftwechsel bei der Trocknung notwendig ist, da der Wasserdampf keine explosionsfähige Atmosphäre bildet. Auch eine Lösungsmittelrückgewinnung wird nicht benötigt.[25,99]

Nichtsdestotrotz gibt es noch zahlreiche Herausforderungen, denen sich die Forschung stellen muss, bevor sich eine wässrige Prozessierung von Kathoden durchsetzen kann. Eine Schwierigkeit der wasserbasierten Fertigung von Kathoden ist, dass das AM oft stark mit Wasser reagiert, was zu einer Lithium-Protonen-Austauschreaktion führt. Dabei wird Lithium aus dem Material herausgelöst, was die Stabilität beeinträchtigt und den pH-Wert der Suspension anhebt. Der hohe pH-Wert führt dann zur Korrosion der Al-Folie. Weiterhin gehen wässrige Suspensionen mit einer schlechten Benetzbarkeit des CC und infolgedessen einer schwachen Haftung des Komposits daran einher. Darüber hinaus tritt häufig eine starke Agglomeration des Passivmaterials im Mischprozess auf.[29,37,105]

Trotz dieser Herausforderungen gibt es auf diesem Gebiet gibt es bereits hoffungsvolle Ansätze, wie die von Radloff *et al.*, in denen NMC-Kathoden in wasserbasierten Verfahren hergestellt wurden.[105–108] Da PVDF in Wasser nicht löslich ist, wurden verschiedene Kombinationen von CMC, PAA, SBR, Epoxid- und Isocyanatbindern genutzt. Weiterhin wurden die Slurrys mit ca. *0,5 wt.-%* Phosphorsäure (H_3PO_4) versetzt, um den pH-Wert unter *9* zu halten und die Korrosion der Al-Folie zu verhindern, ohne die Haftung der Elektrode zu beeinträchtigen. Mithilfe von kohlenstoffbeschichteter Al-Folie und durch Verminderung der Mischzeit und Masser-Menge gelang es Elektroden aus Ansätzen von bis zu *5 kg* AM herzustellen und erfolgreich in Pouch- und 21700-Zellen zu testen. Diese Zellen zeigten eine hohe Zyklenstabilität mit einer Restkapazität von *80 %* nach *1000* Zyklen bei Raumtemperatur und sogar nach *1700* Zyklen bei optimierter Verarbeitung.[105–108] Die Ergebnisse von Radloff *et al.* zeigen, dass wasserbasierte Prozesse in Zukunft eine nachhaltige Alternative für die industrielle Elektrodenfertigung darstellen könnten.

Die wasserbasierte Herstellung ist insbesondere für LFP-Kathoden eine vielversprechende Option, da LFP verglichen mit NMC deutlich unempfindlicher gegenüber Feuchtigkeit ist.[109] Weiterhin können auch bestimmte Oberflächenbehandlungen die Aktivmaterialien kurzzeitig beständiger gegenüber Wasser machen.[37]

2.3. Trockenbeschichtungsverfahren zur Elektrodenherstellung

Um die zukünftige Batterieproduktion im Gigafactory-Maßstab nachhaltig, ressourcenschonend und trotzdem hocheffizient gestalten zu können, setzen einige Erstausrüster (*eng.: Original equipment manufacturer*, OEMs) und Zellhersteller, wie beispielsweise Tesla, LG Energy und Samsung[110], in ihren Technologie-Roadmaps bereits auf eine vollständig lösungsmittelfreie Elektrodenproduktion.[111]

Die Lösungsmittelfreien Verfahren zur Elektrodenherstellung lassen sich grob in vier übergeordnete Gruppen einordnen:

- Gasphasenabscheidung
- Sprühprozesse
- Polymer-Fibrillation
- Thermische Verfahren

Bei Gasphasenabscheidungsprozessen gibt es eine Vielzahl von Prozessen, mit denen das Material zunächst verdampft und anschließend auf dem CC abgeschieden wird. Diese Prozesse unterliegen allerdings sehr hohen Produktionskosten und sind nur für kleine Produktionsmaßstäbe und dünne Elektrodenschichten geeignet.[28,112,113] Deshalb werden sie im Folgenden nicht weiter diskutiert.

In sprühbasierte Verfahren (in der Literatur oft als Trockendruckprozesse bezeichnet (*engl.: dry printing processes*)[114]) ist es besonders herausfordernd eine gleichmäßige Flächenbelegung zu erzielen. Durch hohen Steuerungs- und Zeitaufwand beschränken sich diese Prozesse oft auf die Herstellung von Elektroden mit geringer Fläche und Flächenbelegung.[38]

Die Polymer-Fibrillation basiert auf der Eigenschaft des Binders Polytetrafluorethylen (PTFE) unter starker Scherung Fäden zu bilden, die nur einen Bruchteil eines Mikrometers dick sind. Diese Fäden kontaktieren das AM nur punktuell und können schon bei sehr geringen Binderanteilen (häufig *<3 %*) stabile Strukturen schaffen. Aufgrund der guten Skalierbarkeit des Prozesses, sowie der Möglichkeit zu erheblichen Einsparungen

von Prozesskosten erhält die Polymer Fibrillation viel Aufmerksamkeit seitens der Industrie. Dennoch sind eine oft schlechte Fließfähigkeit der Komposite, Zerstörung von AM-Partikeln aufgrund der hohen mechanischen Beanspruchung, sowie eine schwache Haftung zum CC Herausforderungen die mit der Methode einhergehen.[38]

Die thermischen Verfahren umfassen den 3D-Druck, das Heißpressen, und die Schmelzflussextrusion von Elektroden. Der 3D-Druck von Elektroden ermöglicht es diese in Morphologie und Dicke detailgenau für spezifische Anwendungen anzupassen. Diese Technologie ist jedoch, ähnlich wie die Gasphasenabscheidung, derzeit nur für sehr kleine Maßstäbe ausgereift und wird daher hier nicht weiter diskutiert.[28,115] Das Heißpressen und die Extrusion von Elektroden sind vor allem aus der Herstellung von Elektroden für ASSBs bekannt, werden aber in letzter Zeit auch für die Herstellung von Elektroden für Zellen mit Flüssigelektrolyt erforscht. Die besondere Herausforderung besteht für diese Prozesse darin, die nötige Porosität der Elektroden zu erzielen.[38] Im Fall der Schmelzflussextrusion setzen die in der Literatur beschriebenen Verfahren auf sogenannte Opferbinder oder Additive, die durch Schmelzen den Feststoffgehalt während des Extrusionsprozesses herabsetzen, aber anschließend teilweise, oder vollständig, thermisch, aus der Elektrode entfernt werden müssen. Diese thermische Behandlung der Elektroden macht die Versuche sehr energieaufwändig.[28,38]

2.3.1. Sprühprozesse

Das lösungsmittelfreie Sprühen von Elektroden ist eine Methode, die seit etwa zehn Jahren in der Forschung zunehmende Aufmerksamkeit erhält.[28,38,116]

Schälicke *et al.* kombinierten einen modifizierten Trockenmischprozess mit elektro-statischem Sprühen, um Grafitanoden lösungsmittelfrei herzustellen[117]. Dafür wurden Binder und CB durch intensives Mischen deagglomeriert und zu einer homogenen Matrix vermischt. In einem weniger intensiven Mischschritt wurde Grafit als AM in diese Matrix eingebracht. Die Mischung wurde durch elektrostatisches Sprühen auf den CC appliziert und durch nachfolgendes Heißpressen verdichtet. Letzteres sorgte für die notwendige Adhäsion zwischen Komposit und CC sowie für die mechanische Stabilität der Elektrode.[117]

Liu *et al.* stellten, in einem Prozess ähnlich dem von Schälicke *et al.* sowohl lösungsmittelfreie Anoden als auch Kathoden her.[114] Dafür wurden AM (Grafit, bzw. NMC 622), PVDF und Leitruß (Super C65) im Verhältnis *90 : 5 : 5* im Taumelmischer vorgemischt und an-

schließend elektrostatisch auf den CC gesprüht. In einem temperierten Kalandrierschritt wurden die Elektroden auf eine Porosität von *30* bis *35 %* verdichtet, was gleichzeitig auch eine gute Haftung zum CC gewährleistet.[114] Die als trocken gedruckt bezeichneten Elektroden zeigten Flächenkapazitäten von ca. *3,3 mAh* g_{NMC}^{-1}. Der Fokus der elektrochemischen Untersuchungen von Liu *et al.* in einlagigen Pouch-Zellen, lag insbesondere auf der Schnellladefähigkeit. Im Vergleich zu NMP-basierten Elektroden zeigten die trocken gedruckten Elektroden eine verbesserte elektrochemische Performance. Beispielsweise beim Schnellladen mit *4C* (*14,2 mAh* cm^{-2}) führte die trocken gedruckte Kathode zu einer Verbesserung der Kapazitätserhaltung von *53* auf *58 %*. Wurden beide Elektroden trocken gedruckt, lag die Ladekapazität sogar bei *71 %* des Ausgangswerts. Hier zeigt sich, dass die Limitierung der Schnellladefähigkeit vor allem der Grafitanode geschuldet ist. Die Verbesserung der C-Ratenfähigkeit der trocken gedruckten Elektroden schreiben die Autoren einer optimierten Mikrostruktur der Elektroden zu. Aus den EIS-Messungen in symmetrischen Zellen geht hervor, dass die Tortuosität der trocken gedruckten Elektroden kleiner als die der NMP-basierten ist (*2,74* vs. *3,8* für Kathoden). Bei gleicher Porosität und Dicke der Elektroden ergibt sich daraus eine erleichterte Li^+-Ionendiffusion in den trocken gedruckten Elektroden.

Die trockenen Sprühprozesse können für alle gängigen, in LIBs verwendeten, AMs genutzt werden. Entscheidende Nachteile dieser Technologie sind die schlechte Skalierbarkeit und geringe Kontrolle über die Schichtdicke der Elektrode. Zudem ist die Energie- sowie zeitliche Effizienz des Verfahrens deutlich geringer als beim konventionellen Prozess.[28,38]

2.3.2. Polymerfibrillation

Ein Verfahren, das in den letzten Jahren vor allem seitens der Industrie viel Aufmerksamkeit erhält, ist die Polymerfibrillation. Die ersten bekannten Anwendungen sind in Patenten von Maxwell Technologies zur Herstellung von Aktivkohleelektroden für Superkondensatoren beschrieben.[118–120]

Bei dem in der Literatur oft als Maxwell-Verfahren bezeichneten Prozess wird PTFE unter hohen Scherkräften mit aktiviertem Kohlenstoff (AC) zu Fibrillen verarbeitet. Diese PTFE-Fibrillen können Leitfähigkeitszusätze und AMs mit nur punktuellen Kontakten, durch *<0,1 µm* dicke Fäden verbinden, ohne sie zu ummanteln. Aus der gemischten Elektrodenmasse können durch Heißpressen freistehende Elektroden hergestellt und anschließend auf einen CC laminiert werden.[28]

Zhou *et al.* gelang das Scale-Up des Verfahrens in den Pilotmaßstab.[121] In ihren Versuchen setzten sie eine Jet-Mühle mit entfeuchteter Luft ein, um längere PTFE-Fibrillen zu erzeugen. Sie erhielten Zuckerwatteartige Strukturen in das die weiteren Materialien durch Mischen bei *180 °C* eingetragen wurden. Es gelang ihnen so Superkondensatoren mit LFP-AC- und LTO-AC-Elektroden herzustellen. Der AC-Gehalt der Elektroden lag hier bei *40 %*.[121]

Eine Schwierigkeit, die die Verwendung von PTFE als Binder mit sich bringt ist, dass es dazu neigt, durch Lithium reduziert zu werden. Bei der Reaktion (siehe Gleichung 4) wird die C-F-Bindung des Polymers gespalten und Li zu LiF umgesetzt, was mit einem irreversiblen Kapazitätsverlust der Zelle einher geht.[122,123] Zhang *et al.* gelang es die Stabilität von Grafit-Anoden auf PTFE-Basis zu verbessern, indem sie PVDF als zweiten funktionellen Binder hinzufügten.[124] Die Firma Maxwell erweiterte ihre PTFE-basierte Elektrodenherstellung auf NMC- und Grafit-Elektroden für LIBs. Wie die Instabilität von PTFE in den Grafitanoden dabei überwunden wurde, ist allerdings nicht veröffentlicht. Jedoch zeigen die NMC/Grafit-Zellen eine hohe Strombelastbarkeit und gute Lebensdauer trotz hoher Flächenbelegungen.[28,125]

$$-(-CF_2-)_n- + 2n\,Li \Rightarrow nC_{amorph} + 2n\,LiF \tag{4}$$

In der Literatur finden sich derzeit nur wenige Veröffentlichungen, die die Polymerfibrillation adressieren. Dies könnte an den damit verbundenen Schwierigkeiten beim Erreichen homogener Flächenbelegungen, dem Risiko der Zerstörung von AM-Partikeln durch die hohen Scherkräfte, oder der in der Regel schwachen Haftkraft der Elektrode zum CC liegen.[38] Dennoch verspricht die Methode Potenzial zur deutlichen Einsparung von Prozess- und Materialkosten, sowie die Möglichkeit Elektroden mit hohen Flächenbelegungen und AM-Gehalten zu erzielen.[28,112]

2.3.3. Pressverfahren

Zum direkten Pressen von Elektroden finden sich zwei verschiedene Ansätze in der Literatur. Ein Verfahren nutzt löchriges Graphen (*engl.: holey graphene*, HG) das simultan als Leitfähigkeitsadditiv, aber auch als kompressibler Binder dient.[126–128] Ein weiterer Ansatz besteht im Heißpressen von Elektrodenmaterialien mit PVDF als Binder.[95]

Im Jahr 2014 berichteten Han *et al.* erstmals über eine einstufige und skalierbare, thermische Synthese von HG ohne den Einsatz von Katalysatoren oder Chemikalien.[126] Die-

selbe Gruppe nutzte das HG als komprimierbare und leitfähige Matrix für inkompressible Kathoden- und Anodenpulver. Dazu mischten sie das HG mit einzelnen AMs, wie NMC, LFP, LCO und pressten die Mischungen bei Raumtemperatur (*RT*) zu freistehenden Elektroden. Die inhärente Nanoporosität erleichtert das Entweichen von eingeschlossenen Gasen während der Kompression. Die gepressten, freistehenden HG-basierten Strukturen waren homogen gemischt und zeigten keine strukturellen Veränderungen, unabhängig vom verwendeten AM oder dem hydraulischen Druck (*20 – 500 MPa*). Mit LFP als Kathoden-AM wurden Modellkathoden angefertigt, die in elektrochemischen Tests typische Spannungskurven und typische reversible Kapazitäten zeigten.[127,128]

Mehrer Forschungsgruppen, darunter auch Gyulai *et al.* beschäftigen sich darüber hinaus mit der trockenen, vor allem mechanischen Verarbeitung von Elektroden-materialien.[95] Im Gegensatz zum vorher erwähnten Maxwell Verfahren wird hier jedoch PVDF anstelle des PTFE als Binder eingesetzt. Da die Formbarkeit von PVDF deutlich geringer ist als die von PTFE (abhängig von Kettenlänge, Verzweigung und Funktionalisierung der Polymere) wird hier der Zusammenhalt der Elektrode, sowie die Haftung zur Al-Folie durch einen Kalandrierschritt bei *180 °C*, also etwa *15 °C* oberhalb des Schmelzbereichs von PVDF, gewährleistet. Bei der Trockenherstellung der Elektroden wurden zunächst AM und Binder in einem Planetenmischer gemischt. Anschließend wurde CB zugegeben und das Mischen wiederholt. Zuletzt wurde Grafit zugegeben und erneut gemischt. Dabei wurde in Herstellung mit niedriger, mittlerer und hoher Mischintensität unterschieden. Die Pulvermischungen wurden in einen vertikalen Kalanderspalt gegeben und zu freistehenden Filmen kalandriert. Von diesen Filmen wurden *14 mm* Stanzlinge angefertigt, die anschließend auf Al-Folie kalandriert wurden. Zum Vergleich wurde eine konventionelle, NMP-basierte Elektrode mit derselben Rezeptur hergestellt.[95] In Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) von Elektrodenquerschnitten zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den vier Elektroden. Im Querschnitt der trocken, bei niedriger Intensität gemischten Elektrode zeigten sich größere Agglomerate des Passivmaterials und deutliche Inhomogenitäten. Dies erklärt ebenfalls den mehr als sieben Mal höheren elektrischen Widerstand des bei niedriger Intensität gemischten Pulvers im Vergleich zu den beiden anderen. Im Querschnitt des bei mittlerer Intensität trocken gemischten Pulvers zeigt sich eine deutlich gleichmäßigere Passivmaterialverteilung, sowie teilweise auftretende, etwa ein Zehntel-Mikrometer dicke Filamente aus PVDF und CB. Im Versuch mit hoher Mischintensität treten diese Filamente vorwiegend auf und sind etwa bis zu einem halben Mikrometer dick. Im Vergleich dazu ist beim Querschnitt der NMP-basierten Kathode zu erkennen, dass das AM teilweise von der PVDF-

CB-Matrix ummantelt wird und teilweise dichte, etwa *5 µm* große PVDF-CB-Agglomerate auftreten. Somit ist ein deutlicher Einfluss der Herstellungsmethode auf die Mikrostruktur der Elektroden erkennbar.[95]

In einem C-Raten-Test des Entladeverhaltens zeigte sich bei *C/20* und *C* für die bei mittlerer Intensität, trockengemischten Elektrode, ein deutlicher negativer Offset, was für eine mangelhafte elektrische Kontaktierung des AM spricht. In diesem Bereich liefern die NMP-basierte Elektrode und die mit hoher Intensität trocken hergestellte Elektrode nahezu identische Entladekapazitäten. Für *2C* und 3C zeigt sich ein deutlicher Kapazitätseinbruch der NMP-basierten Elektrode. Die Entladekapazitäten liegen auf dem Niveau der bei mittlerer Intensität trockengemischten Elektrode, bzw. für *3C* etwas darunter. Die bei hoher Intensität trocken gemischte Elektrode liefert bei den höheren C-Raten die größten Entladekapazitäten, wohingegen die bei niedriger Intensität trockengemischte Elektrode die geringsten Entladekapazitäten liefert. In einem Lebensdauertest bei einem Strom, der innerhalb einer Stunde die theoretische Kapazität der Zelle erreicht und in der Literatur allgemein, als *C* bezeichnet wird, zeigt die bei hohen Intensitäten trocken gemischte Elektrode den geringsten Kapazitätsverlust. Wohingegen dieser für die NMP-basierte Kathode am größten ist. Die Kapazitätsverluste der bei niedriger und mittlerer Intensität gemischten Elektroden verlaufen sehr ähnlich, auch wenn die bei niedriger Intensität gemischte Elektrode bereits nur bei etwa *80 %* der spezifischen Materialkapaziäten der anderen Elektroden gestartet ist.[95]

Zusammenfassend stellten Gyulai *et al.* fest, dass ihr Trockenmischprozess im Labormaßstab zu Elektroden führt, deren elektrochemische Performance über der von in NMP prozessierten Elektroden liegt.[95] In Hinblick auf die elektrische Leitfähigkeit, die Entladekapazität bei hohen Stromdichten, oder die Lebensdauer erwies sich eine hohe Mischintensität als vorteilhaft. Weiterhin zeigte sich für homogen gemischte Ausgangsmischungen, dass fein verteiltes PVDF wie ein Schmiermittel wirkt, welches die Verarbeitbarkeit der Pulver erhöht.[95]

Das direkte Pressen von Elektroden ist eine einfache und vielseitige Herstellungs-methode. Jedoch ist ihre Skalierbarkeit sehr eingeschränkt, da die Elektrodenmischung vor dem Pressen möglichst homogen gemischt und mit gleichmäßiger Flächenbelegung auf den CC appliziert werden muss. Bisher finden sich in der Literatur keine Anwendungen der beiden Methoden, die über den Labormaßstab hinaus gehen.[28,38] Dennoch sind die Ergebnisse von Gyulai *et al.*, insbesondere in Hinblick darauf, dass die haftende Wirkung

des PVDF thermisch aktiviert werden kann, sehr vielversprechend in Bezug auf die Zielstellung dieser Arbeit.

2.3.4. Schmelzflussextrusion

Die Extrusion ist ein sehr gutes und seit langem etabliertes Verfahren zum Schmelzen und Mischen von Thermoplasten oder zur Verarbeitung von keramischen Pasten mit hohem Polymeranteil. Die hohen AM-Gehalte, die für die Herstellung von LIB-Elektroden erforderlich sind, stellen jedoch eine Herausforderung für die Entwicklung geeigneter Extrusionsverfahren dar, da sie die Fließfähigkeit einschränken. Dennoch wurden in den letzten Jahren zahlreiche Versuche unternommen, dieses Problem zu lösen.[28,32,38]

Die ersten Versuche, Elektroden für LIBs in einem NMP-freien Schmelzflussextrusionsprozess herzustellen, wurden von Sotomayor *et al.* im Jahr 2019 unternommen.[129] In diesem Prozess wurde ein Opferbinder, bestehend aus einer thermoplastischen Polymermischung aus Polypropylen (PP), Paraffinwachs (PW) und Stearinsäure (SA), verwendet. Die einzelnen Prozessschritte umfassten das Mischen der Materialien, die Extrusion sowie das thermische Entfernen des Binders und Sintern der Elektrode. Als AMs wurden LTO und LFP genutzt. Die Materialien wurden zunächst mehrfach gemischt und die geschmolzene Mischung anschließend pelletiert. Die Pellets wurden dann in einen Einschneckenextruder mit Schlitzdüse gegeben, mit dem Elektrodenplatten unterschiedlicher Dicke hergestellt wurden. Die Polymermischung wurde durch wiederholtes Erhitzen der Platten in n-Heptan aus der Elektrode entfernt. Dadurch wurden die Polymere zersetzt und Poren in den Elektroden gebildet. Abschließend wurden die Elektroden bei hoher Temperatur gesintert, um den Zusammenhalt zwischen den verbleibenden Partikeln zu gewährleisten. In den Versuchen von Sotomayor *et al.* konnten LFP/LTO-Zellen mit einer auf die Elektrodenfläche bezogenen Kapazität von *13,3 mAh cm*$^{-2}$ und guter Zyklenstabilität hergestellt werden.[129]

Torre-Gamarra *et al.* entwickelten das Verfahren zur Herstellung von binderfreien, freistehenden, ca. *500 µm* dicken LFP-Elektroden weiter.[130] Im optimierten Prozess wurden alle Materialien zunächst für *40 min* bei *180 °C* gemischt, pelletiert, die Pellets bei *175 – 185 °C* extrudiert, die Polymere bei *200 – 450 °C* in n-Heptan entfernt und zuletzt die Elektrode bei *650 °C* gesintert. Als Ergebnis wurden LFP-Kathoden mit einer Kapazität von *13,7 mAh cm*$^{-2}$ und guter Zyklenstabilität bei sehr niedrigen Stromdichten (*0,57 – 1,37 mA cm*$^{-2}$) erhalten.[130]

Obwohl der beschriebene Prozess ohne klassisches Lösungsmittel durchgeführt wurde, wurden Polymere eingesetzt, mit dem Ziel die Extrusion zu ermöglichen und die Elektrodenstruktur zu formen, die anschließend energieaufwändig und vollständig aus der Elektrode entfernt werden mussten. Betrachtet man die Polymerschmelze während der Extrusion als flüssig, so lagen die Feststoffgehalte in den Versuchen unter *58 vol.-%*.[93,129,130]

Ein weiterer Einsatz der Schmelzflussextrusion wurde von Khakani *et al.* beschrieben, wobei das Bindersystem aus Polypropylencarbonat (PPC) und hydriertem Nitrilbutadienkautschuk (HNBR) bestand.[32] HNBR und PPC wurden zunächst bei *90 °C* gemischt/extrudiert, sodass eine homogene Schmelze entstand. Anschließend wurden ein AM wie LTO, LFP oder NMC und Leitadditive in die Polymermischung gegeben. Nach weiterem Dispergieren wurde die Mischung auf Rollen laminiert, um dünne freistehende Elektrodenfilme zu bilden. Mehrere dieser Filme wurden aufeinander laminiert, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht war. Die Elektrode wurde dann auf einen kohlenstoffbeschichteten CC übertragen. Anschließend wurde das enthaltene PPC bei *230 °C* thermisch zersetzt. In den Versuchen konnten LFP-, NMC 111- und LTO-Elektroden mit *77,5 %* AM hergestellt werden.[28,32]

In einem sehr ähnlichen Verfahren, allerdings unter Nutzung eines Mischers anstelle des Extruders, gelang es Astafyeva *et al.* NCA-Kathoden und Grafitanoden mit *90 %* AM-Gehalt herzustellen.[131] Im Mischprozess wurden etwa *30 %* PPC zugesetzt die nach der Beschichtung der Elektroden durch thermische Zersetzung wieder vollständig entfernt wurden. Dabei konnte ein breiter Bereich von Flächenbelegungen von 4 bis *40 mg cm*$^{-2}$ abgedeckt werden. Die untersuchten NCA-Kathoden hatten eine hohe spezifische Kapazität von *160 mAh g* bei einer Beladung von *15 mg cm*$^{-2}$ (*38 %* Porosität) bei *C/2*, und *100 mAh g* bei Flächenbelegungen von *46 mg cm*$^{-2}$.[131]

Die Ansätze von Khakani *et al.* und Astafyeva *et al.* sind insofern interessant, dass die Prozesse für eine Vielzahl von AMs geeignet und im Falle der Extrusion gut skalierbar sind. Das Ersetzen des PVDF durch das deutlich günstigere HNBR erhöht zudem die Sicherheit von Recyclingprozessen. Allerdings werden in diesen Verfahren große Mengen PPC verbraucht, was Zeit- und insbesondere energieaufwändig ist.[28,32,131]

Ein 2007 veröffentlichtes, von der Dilo Trading AG gehaltenes, Patent beschreibt ein Extrusionsverfahren das sich von den Prozessen mit Opferbindern unterscheidet[40].

Dort wird eine Pulvermischung von Kathodenmaterialien mit *15 – 25 %* flüssigem Ethylencarbonat (EC) versetzt. Dieses soll sowohl als Fließmittel als auch als Porenfüller wirken, so dass die hohen Drücke der Schlitzdüsenextrusion nicht zu einer Verdichtung der Feststoffe und somit zur Verstopfung der Düse führen. Nach dem Extrudieren des Kathodenfilms werden *30 – 100 %* des EC durch Erhitzen der Elektrode auf *140 – 200 °C* verdampft, um die gewünschte Porosität zu erreichen. Die verbleibenden Rückstände des EC in der Elektrode sind jedoch nicht problematisch, da EC ein Bestandteil von LIB-Elektrolyten ist und sich in einem angepassten Batterieelektrolyten auflösen wird.[40] Hinweise auf die tatsächliche Anwendung des Verfahrens in der Elektrodenfertigung für LIB finden sich jedoch nicht in der Literatur. Das Patent ist 2024 ausgelaufen.[40]

Die Schmelzflussextrusionsprozesse mit Nutzung von Opferbindern sind zwar gut skalierbar und eröffnen eine hohe Bandbreite an möglichen Flächenbelegungen, allerdings ist ihre aufwändige Prozessführung und der hohe Energieverbrauch beim Zersetzen der Binder schwierig mit einer ökonomischen und umweltfreundlichen Elektrodenherstellung vereinbar.[28,38] Diese Arbeit greift die Idee des Patents der Dilo Trading AG[40] auf, EC als Fließmittel im Prozess einzusetzen um so einen NMP-freien feststoffreichen Extrusionsprozess zur Herstellung von Kathoden für LIBs zu entwickeln.

3. Material und Methoden

3.1. Versuchsmaterialien

3.1.1. Aktivmaterialien (AM)

Als AM zur Kathodenherstellung wurde kommerziell erhältliches, polykristallines NMC 622 (BASF, GER) mit einer vom Hersteller angegebenen Realkapazität von *178 mAh* g^{-1} eingesetzt. Die Partikelgrößen des Materials werden in Tabelle 2 durch vom Hersteller angegebene Durchgangssummenwerte spezifiziert.

Tabelle 2: Spezifikationen des Kathoden-AMs, entsprechend der Herstellerangaben.

Aktivmaterial	d_{10} [µm]	d_{50} [µm]	d_{90} [µm]	Klopfdichte [g cm^{-3}]	BET [m^2 g^{-1}]
NMC622	5,7	10,2	17,9	2,7	0,31

Zur Herstellung der Anoden wurde SMG-A5 Grafit (Hitachi, JP) verwendet.

3.1.2. Elektrochemisch inaktive Materialien

Als Binder der Kathoden wurde vorwiegend Solef 5130 PVDF (Solvay, BEL) eingesetzt. Für die Versuchsreihe zur Bindervariation wurden zusätzlich die PVDFs Kynar Flex 2821-00 PWD, Kynarflex Copolymer (Powder) und Kynar Superflex 2501-20 von Arkema (FR) verwendet.
Für die Herstellung der Grafit-Anoden wurden Carboxymethylcellulose (CMC), Sunrose MAC 500LC (Nippon Carbon, JP) und *40 %-ige* Styrol-Butadien-Kautschuk-Lösung (*engl.: styrene-butadiene rubber*, SBR), BM-451B-01 (Zeon, JP) als Binder genutzt. Als Leitadditiv aller extrudierten Kathoden und Anoden wurde Super C65 (Imerys, früher Timcal, CHE) eingesetzt. In den konventionell hergestellten Kathoden wurden Super P-Li und Timrex SFG6L Grafite von Imerys als Leitadditive eingesetzt. Für die konventionelle Kathoden-Herstellung wurde analysenreines NMP (Honeywell, USA) verwendet.

Es wurde ein kommerzieller Elektrolyt, bestehend aus *1 M* $LiPF_6$ in einer EC-EMC-Mischung (*3:7*) mit zusätzlichen *2 %* Vinylidencarbonat (VC), verwendet.

Als Separatoren kamen *260 µm* dickes Glasfasergewebe Whatman G/FA für Knopfzellen und *25 µm* dicke Polyolefin-Folie (Celgard, USA) für PAT- und Pouch-Zellen zum Einsatz. Als CC wurden *15 µm* Al-Folie (Hydro, GER) für die konventionell hergestellten Kathoden, *20 µm* Al-Folie für die extrudierten Kathoden und *10 µm* Cu-Folie (JX Nippon, JPN) für die Anoden genutzt.

3.1.3. Rezepturen

In den untenstehenden Tabelle 3Tabelle 5 sind die in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenrezepturen zusammengefasst.

Tabelle 3: Rezepturen der NMP-frei prozessierten Kathodenpasten in Masse- und Volumenprozenten.

Rezeptur	NMC622 [wt.-%]	PVDF [wt.-%]	CB [wt.-%]	EC [wt.-%]	NMC622 [vol.-%]	PVDF [vol.-%]	CB [vol.-%]	EC [vol.-%]
R00	70,5 %	13,9 %	2,4 %	13,2 %	57,6 %	17,3 %	2,9 %	22,1 %
R01	74,1 %	6,2 %	5,7 %	14,0 %	61,4 %	7,8 %	7,1 %	23,7 %
R02	72,3 %	4,4 %	4,3 %	19,0 %	58,2 %	5,4 %	5,2 %	31,3 %
R03	70,7 %	12,5 %	4,2 %	12,5 %	58,1 %	15,7 %	5,2 %	21,0 %
R04	72,9 %	5,9 %	8,4 %	12,8 %	60,4 %	7,5 %	10,4 %	21,7 %
R05	72,3 %	4,3 %	4,3 %	19,1 %	58,1 %	5,3 %	5,2 %	31,4 %
R06	72,4 %	4,3 %	8,5 %	14,8 %	59,4 %	5,4 %	10,5 %	24,8 %
R07	79,8 %	4,1 %	4,1 %	12,0 %	68,4 %	5,4 %	5,3 %	21,0 %
R08	70,8 %	12,5 %	4,2 %	12,4 %	58,3 %	15,7 %	5,2 %	20,9 %
R09	71,5 %	4,2 %	8,6 %	15,7 %	58,2 %	5,2 %	10,5 %	26,1 %
R10	79,7 %	4,1 %	4,1 %	12,0 %	68,3 %	5,4 %	5,3 %	21,0 %

Tabelle 4: Rezeptur der in NMP konventionell prozessierten NMC622-Kathode.

Rezeptur	NMC [wt.-%]	PVDF [wt.-%]	CB [wt.-%]	Grafit [wt.-%]
Referenz	93 %	4 %	2 %	1 %

Tabelle 5: Rezepturen der wässrig prozessierten Grafitanoden.

Rezeptur	Grafit [wt.-%]	SBR [wt.-%]	CMC [wt.-%]	CB [wt.-%]
R_Ano1	94 %	2,5 %	2 %	1,5 %
R_Ano2	93 %	3,5 %	2 %	1,5 %

3.2. Prozesstechnik

3.2.1. Herstellung der Referenz-Kathode

Für die hochkapazitive Kathode, die den Stand der Produktionstechnik repräsentiert, wurden Materialien entsprechend der Rezeptur in Tabelle 4 in einem NMP-basierten Verfahren verarbeitet. Dafür wurde zunächst eine *7 %ige* PVDF-Lösung in NMP, in einem Planetenmischer (Netzsch, GER) hergestellt. Das CB wurde unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde für mindestens *1 h* bei einer maximalen Drehzahl von *2.000 rpm* gerührt. Danach folgte die Zugabe von Grafit unter gleichbleibenden Bedingungen. Das AM wurde in drei gleich großen Schritten unter Rühren bei *200* bis *1.000 rpm* zugegeben, bis ein Gesamtfeststoffgehalt von *65,2 %* erreicht war. Es wurde für weitere *30 min* gerührt. Als Stromkollektor (CC) diente eine *15* µm Al-Folie. Die Elektroden wurde mit einer Elektrodenbeschichtungs-Pilotanlage (Lacom, GER) mit einem Commabar-System (Standardabweichung der Gesamtmasse < *1 %*) beschichtet und in vier aufeinanderfolgenden Trocknungszonen (Gesamtlänge: *8 m*) getrocknet. Die Geschwindigkeit der Beschichtung wird auf *1,5 m* min^{-1} eingestellt. Nach dem Beschichten und Trocknen werden die Elektroden bei *100 °C* auf ihre Zieldichte von *3,1 g* cm^{-3}, mit einer Standardabweichung von *1 %*, kalandriert.

3.2.2. Wasserbasierte Herstellung von Grafit-Anoden

Für die wasserbasiert hergestellten Grafit-Anoden wurden zwei verschiedene Rezepturen genutzt (siehe Tabelle 5). Zunächst wurde eine *2 %ige* CMC-Lösung in einem Planetenmischer (Netzsch, GER) hergestellt. Das CB, Grafit und *40 %ige* SBR-Emulsion wurden unter Rühren zugegeben, bis ein Feststoffgehalt von etwa *50 %* erreicht war. Die Anoden-Suspension wurde in einer Elektrodenbeschichtungs-Pilotanlage (Lacom, GER) mit einem Commabar-System (Standardabweichung der Gesamtmasse < *1 %*) auf eine Cu-Folie beschichtet und in vier verschiedenen Trocknungszonen (Gesamtlänge: *8 m*) getrocknet. Dabei wurden pro Rezeptur zwei verschiedene Trocknungseinstellungen für die vier Zonen angewendet.

Nach dem Beschichten und Trocknen wurden die Anoden bei *40 °C* auf jeweils drei unterschiedliche Dichten von *1,15* ; *1,30* und *1,45 g* cm^{-3} kalandriert.

Tabelle 6: Trocknungseinstellungen in der wasserbasierten Anodenherstellung in der Pilotanlage des ZSW (LACOM-Trockner).

Trocknungsprozess	Zone	1	2	3	4
1	Temperatur	*60 °C*	*40 °C*	*40 °C*	*70 °C*
	Lüfterleistung	*40 %*	*7 %*	*7 %*	*54 %*
2	Temperatur	*40 °C*	*40 °C*	*40 °C*	*50 °C*
	Lüfterleistung	*40 %*	*7 %*	*7 %*	*75 %*
3	Temperatur	*80 °C*	*40 °C*	*40 °C*	*90 °C*
	Lüfterleistung	*30 %*	*5 %*	*5 %*	*18 %*

3.2.3. Untersuchungen im Messkneter

Für die Versuche im Messkneter wurde ein Plastograph EC (Brabender, GER), ausgestattet mit dem Mixer 50 EHT, mit Walzenschaufeln, sowie einer Druckluftkühlung verwendet (siehe Abbildung 3). Der Messkneter wurde in einem Temperaturbereich von *25* bis *165 °C* und einem Drehzahlbereich von *30* bis *120 rpm* betrieben.

Sofern nicht anders beschrieben wurden PVDF und EC bei *30 °C* in die Knetkammer gegeben und bei *120 rpm* für *3 min* gemischt. Anschließend wurde unter fortwährendem Mischen, auf *165 °C* aufgeheizt, um EC und PVDF zu schmelzen. Dann wurden NMC und CB schrittweise zugegeben und weiter gemischt, bis eine Gesamtversuchsdauer von *25 min* erreicht war.

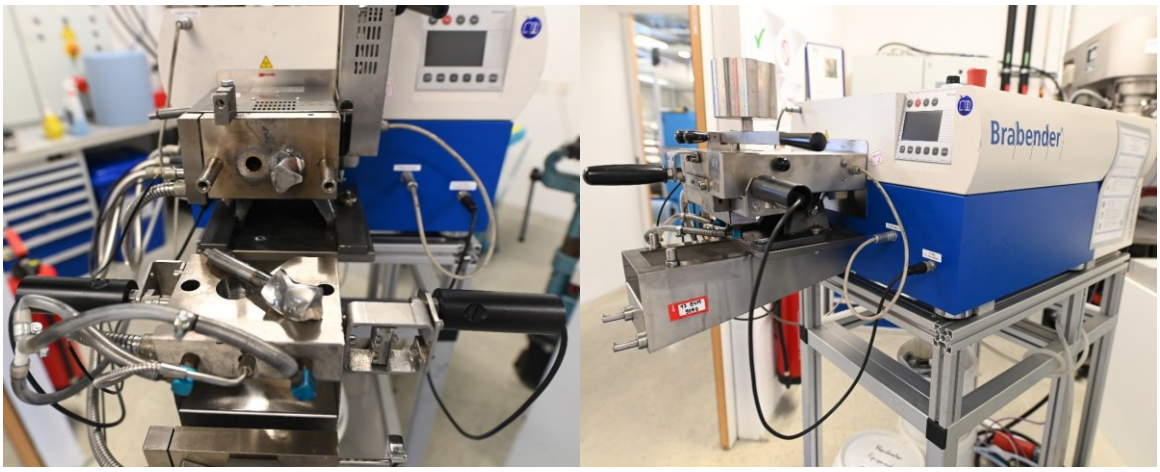


Abbildung 3: Messkneter zur Herstellung von Elektrodenpasten im Labormaßstab; links: demontierte Knetkammer mit Walzenschaufeln; rechts: Gerät im betriebsbereiten Zustand.

3.2.4. Trockenmischen

Zum Herstellen der Pulvermischungen wurde zunächst festes EC in einer Messermühle zerkleinert. Anschließend wurden alle Komponenten (siehe Kapitel 3.1.3) der Mischung einzeln und vor dem Mischprozess durch ein *1,5 mm* Sieb gesiebt, um größere Agglomerate zu vermeiden. Die Komponenten wurden für *60 min* bei *20 rpm* in einem Behälter mit Mischkreuz, in einem Labormischer MIXOMAT A (Fuchs, CHE, siehe Abbildung 4) gemischt.



Abbildung 4: Taumelmischer MIXOMAT A; links: geöffnet mit Mischkreuz am Deckel; rechts: geschlossen.

3.2.5. Extrusionsversuche

Die NMP-freie Herstellung der Kathodenpasten erfolgte in einem kontinuierlich arbeitenden, gleichlaufenden ZSK 18 Doppelschneckenextruder (Coperion, GER) mit einem Schneckendurchmesser von *18 mm* und einer Schneckenlänge von *720 mm*. Die Ausgangsstoffe wurden als Trockenmischung (siehe Kapitel 3.2.4) über einen gravimetrischen Dosierer im zweiten der *10* Gehäuseabschnitte zugegeben. Die eingesetzten Schneckenkonfigurationen werden in Kapitel 5.2.1 im Detail diskutiert und sind in Abbildung 35 (S. 72) schematisch dargestellt. Der Extruder wurde in einem Drehzahlbereich von *300* bis *1.200 rpm* betrieben. Als Düse wurde eine manuell einstellbare, temperierbare *110 mm* Breitschlitzdüse mit Kleiderbügelkanal (BREYER, GER) verwendet, die eigens für die Versuche durch die Firma BREYER entworfen und angefertigt wurde. Sie ist in Abbildung 5 dargestellt.

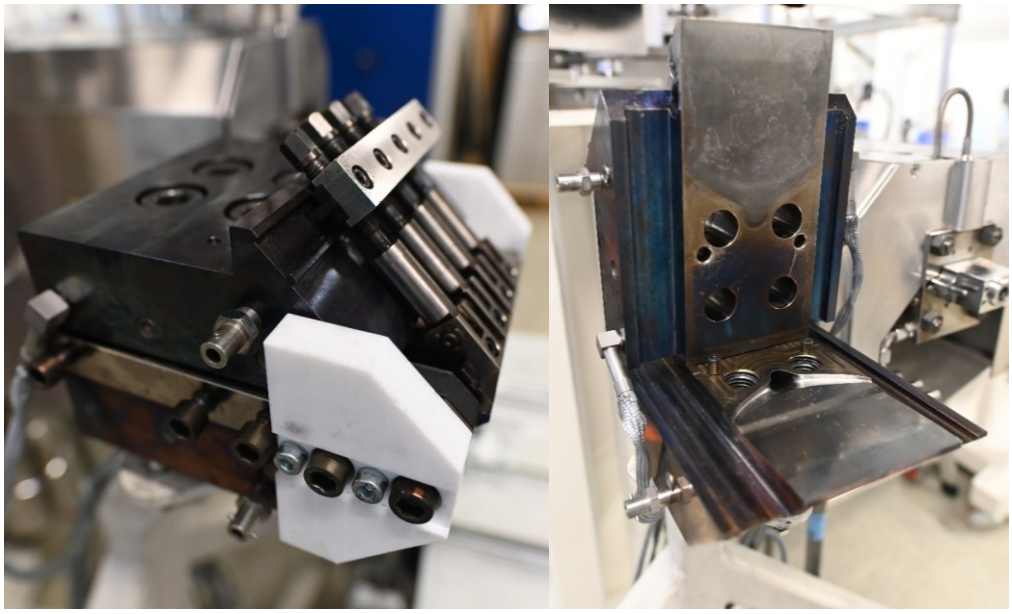


Abbildung 5: Verstellbare Breitschlitzdüse mit Kleiderbügelkanal und beheizbaren Düsenhälften.

Abbildung 6 zeigt den Extruder von der Bedienerseite. In Abbildung 7 ist die Plattform zu erkennen von der aus die gravimetrischen Dosieranlagen des Extruders befüllt werden können. Weiterhin sind im Hintergrund die drei flexiblen Punktabzüge der Pilotanlage sichtbar.



Abbildung 6: ZSK-18 Zweischneckenextruder der Pilotanlage zur Extrusion von Elektrodenmassen.



Abbildung 7: Gravimetrische Dosierung auf dem Extruder Zweischneckenextruder.

Abbildung 8 zeigt den Übergang des Extruders zur Rolle-zu-Rolle-Anlage. Die Anlage besitzt einen mobilen Kalander, der während des Versuchs unter die Schlitzdüse gefahren wird. Die Al-Folie wird aus einer Rolle unterhalb des Kalanders zugeführt. Abbildung 9 zeigt das zwischen Kalander und Flächenmassescanner befindliche Gleitblech im modifizierten Zustand. Im Rahmen der Weiterentwicklung des Versuchsstands wurde das Gleitblech mit vier individuell einstallbaren Lüftern oberhalb und kühlenden *Peltier*-Elementen unterhalb ausgestattet. Das Wickelsystem zur Aufnahme der produzierten Elektrode wird in Abbildung 10 gezeigt.

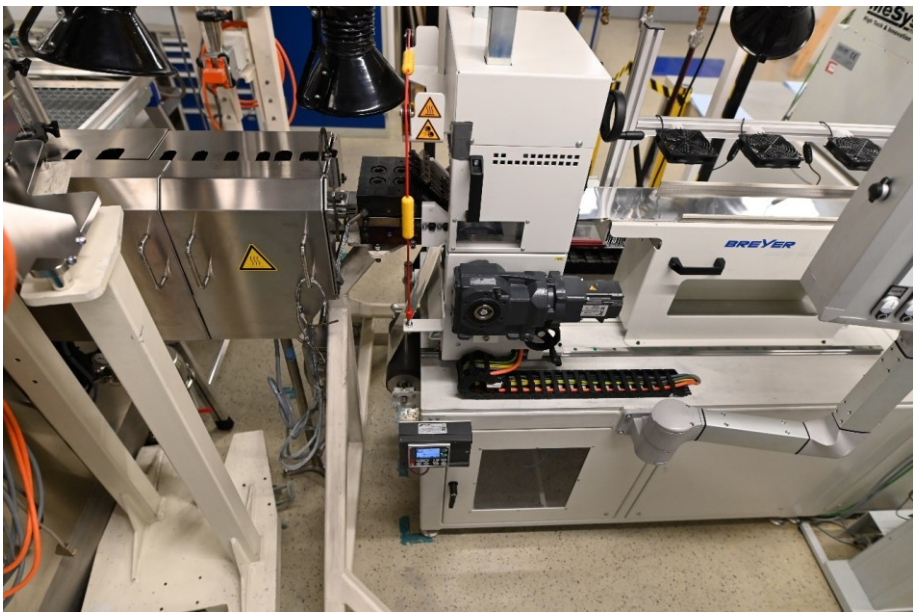


Abbildung 8: Pilotanlage zur Extrusion von Elektrodenmassen; oben: drei Punktabzugshauben; von links nach rechts: Zweischneckenextruder, Breitschlitzdüse, geöffneter Kalander mit Al-Folie, Gleitblech.

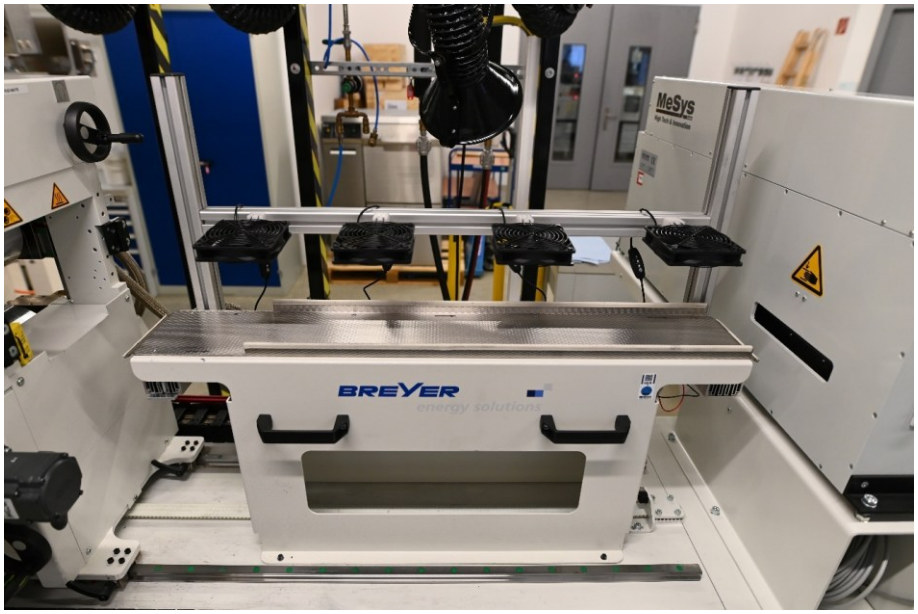


Abbildung 9: Gleitblech der Rolle-zu-Rolle-Anlage, modifiziert mit vier einstellbaren Lüftern und kühlenden Peltier-Elementen unter dem Blech.



Abbildung 10: Wickelsystem der Rolle-zu-Rolle-Anlage mit zwei Aufnahmepunkten für 55 mm-Wickelkerne und einer Umlenkrolle.

3.2.6. Entfernen des EC aus extrudierten Elektroden

Das Entfernen des EC aus extrudierten Elektroden wurde auf einem auf *60 °C* temperierten Filmaufziehgerät (Elcometer, GBR) mit einem CND-1000 Labortrockner (CN Drying Technology, GER, siehe Abbildung 11) durchgeführt. Dafür wurden die Elektroden für *15 min*, bei einem Luftwechsel von *2,5* $m^3\ min^{-1}$ und mit einem Abstand von *20 mm*

bei *60 °C* getrocknet. Das vollständige Entfernen des EC wurde durch Wiegen der Elektroden verifiziert.



Abbildung 11: CND-1000 Labortrockner mit Heizplatte.

3.2.7. Kalandrieren der Elektroden

Das Kalandrieren der Elektroden wurde an einem Laborkalander (Sumet, GER, siehe Abbildung 12) durchgeführt. Dabei wurde eine Geschwindigkeit von *0,5 m* min^{-1}, Walzentemperaturen von *20* bis *100 °C* und Liniendrücke von *3* bis *333 bar* mm^{-1} verwendet.



Abbildung 12: Laborkalander mit beheizbarer Walze.

3.2.8. Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Die Differenz Thermoanalyse (DTA) wurde mit Hilfe einer STA 449 C (NETZSCH, GER) in Ar/O_2-Atmosphäre durchgeführt. Die pulverförmigen Proben wurden dabei jeweils mit *10 K* min^{-1} von *RT* auf *550 °C* erhitzt.

3.2.9. Rheologische Untersuchungen

Die rheologische Charakterisierung extrudierter Kathodenmassen wurde in einem RH-2000 Doppel-Kapillarrheometer (NETZSCH, GER) durchgeführt. Die extrudierten Massen

wurden unmittelbar nach dem Verlassen der Schlitzdüse in einem hitzestabilen Polyamid-Beutel aufgefangen und mit Hilfe einer Beutelpresse (siehe Abbildung 13) in das bereits vorgeheizte Kapillarrheometer überführt, um das Abkühlen des Materials zu vermeiden. Das Doppel-Kapillarrheometer wurde bei einer Temperatur von *140 °C*, in einem Scherratenbereich von *5* bis *10.000* s^{-1} betrieben.



Abbildung 13: Beutelpresse mit bis 210 °C temperaturstabilen Sterilisationsbeuteln zum Überführen des Extrudats in das Doppel-Kapillarrheometer.

3.2.10. Z-Zugversuch (nach ISO 15754)

Im Z-Zugversuch wurde die Haftfestigkeit zwischen Elektrode und CC nach TAPPI T 541 (bzw. auch nach ISO 15754) ermittelt. Dafür wurden quadratische Probenstücke mit je *6,45* cm^2 Fläche mit Hilfe eines doppelseitigen Klebebands (3M, USA) am Probenträger der ZwickiLine (Zwick Roell, GER) befestigt. Unter einer Drucklast von *2000 N*, mit *120 s* Haltezeit, wurde der Prüfkörper an einen weiteren Probenträger mit doppelseitigem Klebeband gepresst. Anschließend wurden die Probenträger mit einer Prüfgeschwindigkeit von *1000* $mm\ min^{-1}$ unter Aufzeichnung der Zugkraft gegen die Wegänderung auseinandergefahren.

3.2.11. Biegeversuch

Die Rissbildung beim Biegen der Elektroden wurde mit Hilfe eines Elcometer 1500/2 (Elcometer, GBR) untersucht. Dafür wurden die Elektroden jeweils händisch über immer kleinere zylindrische Dornen auf einem Ständer gelegt, bis Risse auf der Oberfläche der Elektrode erkennbar waren. Die relative Dehnung der Elektrodenoberfläche, wurde aus dem Durchmesser des Biegedorns, der Dicke der Elektrode, sowie den vom Hersteller angegebenen Korrekturfaktoren berechnet.

3.2.12. Rasterelektronenmikroskopie an Elektrodenquerschnitten

Die Präparation der Elektrodenquerschnitte wurde mit einer IM4000Plus (Hitachi, JAP) Ionenätzanlage durchgeführt. Dabei wird für mindestens *2 h* ein Ionenstrahl mit *5 kV* Anregungsspannung auf die Probe geschossen. Die REM-EDX-Untersuchungen wurden mit einem LEO 1530 VP-Mikroskop (Zeiss, GER) durchgeführt, das mit einem thermischen Feldemissionsmikroskop Gemini ausgestattet war. Die REM-Bilder wurden mit einem Sekundärelektronendetektor aufgenommen, dabei lag die Beschleunigungsspannung bei *5 kV*.

3.2.13. Quecksilberporosimetrie

Die Quecksilberporosimetrie wurde an einem Porosimeter der PASCAL 140-440 Serie (Porotec, GER) vorgenommen. Die Messungen wurden entsprechend der Beschreibung von Radloff, *et al.* durchgeführt.[106]

3.3. Herstellung der elektrochemischen Zellen

3.3.1. Symmetrische CR2032 Knopfzellen

Zur Messung der Impedanzspektroskopie wurden symmetrische CR2032 Knopfzellen hergestellt. Dazu wurden zuerst zwei Scheiben derselben Elektrode mit einem Durchmesser von *16 mm* (*2,011 cm²*) ausgestanzt. Die Elektroden wurden für ca. *16 h* bei *130 °C* unter Vakuum getrocknet. Anschließend wurden die Zellen in einer Ar-gefüllten Glovebox (M. Braun, GER), unter Ausschluss von Luft, zusammengesetzt. Als Separator wurde eine Lage G/FA (Whatman, GBR) eingesetzt. Zuletzt wurde die Zelle mit *150 µl* Elektrolyt befüllt und verschlossen.

3.3.2. PAT-Zellen

Für die Messung in Halbzellen wurden PAT-Zellen (EL-CELL, GER) in drei-Elektrodenanordnung aufgebaut. Die Arbeitselektrode wurde dafür als Scheibe mit *12 mm* Durchmesser (*1,131 cm³*) ausgestanzt und für ca. *16 h* bei *130 °C* unter Vakuum getrocknet. Anschließend wurden die Zellen in einer Ar-gefüllten Glovebox (M. Braun, GER), unter Ausschluss von Luft, zusammengesetzt. Als Mantel der PAT-Zelle kam eine wiederverwendbare Peek-Hülse zum Einsatz. In diese wurde ein Li-Ring als Referenzelektrode auf einem Ni-Kontakt appliziert. Als Separator wurden eine Lage G/FA (Whatman, GBR) sowie eine weitere Lage Polypropylen (Celgard, USA) auf Seiten der Arbeitselektrode benutzt. Nach dem Einsetzen von Arbeits- und Referenzelektrode, sowie dem Separator wurde

die Zelle mit *300 µl* Elektrolyt befüllt. Zuletzt wurde eine *450 µm* dicke Li-Scheibe mit einem *16 mm* Durchmesser (*2,011 cm²*) als Gegenelektrode eingesetzt und die Zelle verschlossen.

Die Herstellung von Vollzellen erfolgte analog, mit dem Unterschied, dass sowohl Anode als auch Kathode mit *18 mm* Durchmesser ausgestanzt und im Vakuum getrocknet wurden. Im Fall der Herstellung von Vollzellen wurden die Grafit-Anoden anstelle der Li-Scheiben eingesetzt.

3.3.3. Pouch-Zellen

In dieser Arbeit wurden sowohl ein- als auch mehrlagige Pouch-Zellen hergestellt. Dafür wurden zunächst die positiven Elektroden auf einen Elektrodenfläche von *23,94 cm²* und die negativen Elektroden auf *26 cm²* zugeschnitten. Anschließend wurden die Elektroden für ca. *16* h unter Vakuum bei *130 °C* getrocknet. Im Trockenraum wurden Elektrodenstapel mit *16* µm dickem H1609-Separator (Celgard, USA) gewickelt. Anschließend wurden die vorbereiteten Zellen bei *80 °C* für *16 h* getrocknet und in einer Ar-gefüllten Glovebox (M. Braun, GER) mit dem Elektrolyten befüllt.

3.4. Elektrochemische Charakterisierung

3.4.1. Widerstandsmessungen

Die Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands im Elektrodenkomposit auf der Elektrodenoberfläche, sowie des Kontaktwiderstands zwischen Elektroden-komposit und CC wurden bei RT an einem RM2610 Widerstandsmesssystem (HIOKI, JAP) durchgeführt. Dabei legt das Gerät einen konstanten Strom an die Elektrode an. Die auftretende Potentialverteilung wurde durch *42* mikroskopische Sonden auf einer Fläche von *1 mm²* gemessen. Aus den Potentialdifferenzen zwischen den Kontakten, der Dicke der Elektrode sowie des Stromableiters und dessen spezifischen Widerstand berechnete das Messsystem die obengenannten Widerstände.

3.4.2. Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie wurde in symmetrischen CR2032 Knopfzellen an einem VMP3 Mehrkanal Potentiostaten (BioLogic, FRA) durchgeführt. Die Messung erfolgte bei RT im Multi-Sinus-Modus. Der Frezquenzbereich wurde dabei logarithmisch von *1 mHz* bis *5 MHz*, mit *10* Messpunkten pro Dekade festgelegt. Die Anregungsspannung wurde auf *5 mV* festgelegt, um den Durchtritt von Li^+-Ionen zu verhindern.

Das Fitting der Messergebnisse erfolgte in der Software ZView V4.0c (Scribner Associates, USA), unter Nutzung des in Abbildung 14 gezeigten modifizierten Randles-Ersatzschaltbilds genutzt.

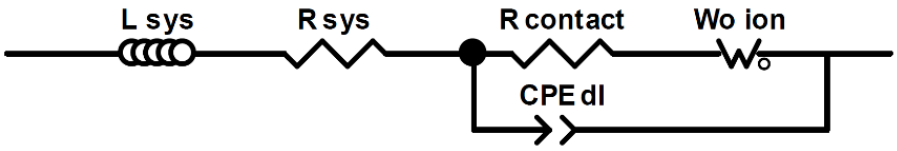


Abbildung 14: Ersatzschaltbild zur Darstellung der in symmetrischen Knopfzellen gemessenen Impedanzspektren in ZView V4.0c.

Die Reihenschaltung aus Induktor *L sys* und Widerstand *R sys* dient zur Abbildung der elektrischen Effekte in Messgerät, Kabeln, Zellgehäuse, sowie der Grenzflächen zwischen diesen. Der Widerstand *R contact* gibt einen Wert wieder, der maßgeblich durch den Grenzflächenwiderstand zwischen Kathode und Al-Folie, aber auch durch den Widerstand im Elektrodenkomposit, in der Al-Folie, sowie zwischen Al-Folie und Zellgehäuse beeinflusst wird. Das konstante Phasenelement *CPE dl* bildet die elektrochemische Doppelschicht im Elektrolyten ab. Die Diffusion der Li^+-Ionen wird durch ein offenes Warburg-Element beschrieben.[132]

3.4.3. Galvanostatische Messungen

Die galvanostatischen Messungen an PAT- und einlagigen Pouch-Zellen (*engl.: single layer pouch cells,* SLP) wurden auf einem VMP3-Mehrkanalpotentiostaten (BioLogic, FRA) durchgeführt, die Messungen an gestapelten Pouch-Zellen auf einem S4200-Testsystem (Maccor, USA). Die oberen und unteren Spannungsgrenzen der verschiedenen Zellkonfigurationen sind in Tabelle 7 aufgetragen.

Tabelle 7: Obere und untere Spannungsgrenzen für verschiedene Zellkonfigurationen bei den galvanostatischen Messungen an verschiedenen Zellen.

Zellkonfiguration	Obere Spannungsgrenze	Untere Spannungsgrenze
PAT-Halbzelle (NMC vs. Li)	4,3 V	3 V
PAT-Vollzelle (NMC vs. Grafit)	4,2 V	2,9 V
Pouch-Vollzelle (NMC vs. Grafit)	4,2 V	2,9 V

Soaking

Im sogenannten Soaking-Prozess wurde nach der Zellfertigung die OCV für *24 h* aufrechterhalten, damit der Elektrolyt in die Elektroden eindringen, der Binder aufquellen und Lufteinschlüsse in der Elektrode vermieden werden konnten.

Formierung

Im nächsten Schritt wurde die von An *et al.* beschriebene „schnelle Formierung" durchgeführt, die sich bereits in der Literatur etabliert hat.[133–135] Dafür wurden die Zellen galvanostatisch mit *0,5 mA cm*$^{-2}$ bis zur oberen Spannungsgrenze geladen. Anschließend folgte ein potentiostatischer Ladeschritt, bis die Stromdichte unter *0,01 mA cm*$^{-2}$ sank. Während der „schnellen Formierung" wurden die Zellen vier Mal mit *0,5 mA cm*$^{-2}$ bis zu einer Klemmspannung *0,4 V* unterhalb der oberen Spannungsgrenze entladen und anschließend mit derselben Stromdichte auf die oberen Spannungsgrenze geladen. Auf das Laden folgte jeweils, wie oben beschrieben, ein potentiostatischer Ladeschritt.

Strombelastbarkeit (Entladen)

Nach erfolgreicher Formierung der Zellen folgte ein galvanostatischer Test des Entladeverhaltens, um die Kapazität in Abhängigkeit von der Entladerate zu untersuchen. Dieser Test umfasste drei aufeinanderfolgende Zyklen mit einer Entladestromdichte von *1 mA cm*$^{-2}$, bevor zu jeweils drei weiteren Zyklen mit den nächsten Entladestromdichten von *3*; *6*; *8* und *10 mA cm*$^{-2}$ gewechselt wurde. Nach den Zyklen mit *6*; *8* und *10 mA cm*$^{-2}$ folgte jeweils ein Regenerationszyklus mit *1 mA cm*$^{-2}$, um zu prüfen, ob irreversible Kapazitätsverluste in der Zelle aufgetreten waren. Die Ladezyklen wurden galvanostatisch mit *1 mA cm*$^{-2}$ bis zu *4,3* V durchgeführt, gefolgt von einem potentiostatischen Ladeschritt, bis die Stromdichte unter *0,02 mA cm*$^{-2}$ sank.

Strombelastbarkeit (Laden)

Nach dem Test des Entladeverhaltens wurde an den PAT-Vollzellen sowie an mehrlagigen Pouch-Zellen (MLP) ein Test des Ladeverhaltens analog zum Entladetest durchgeführt. Dementsprechend wurde bei jedem Zyklus mit *1 mA cm*$^{-2}$ entladen mit einem darauffolgenden potentiostatischen Nachentladeschritt, bis die Stromdichte unter *0,02 mA cm*$^{-2}$ sank. Die Ladeschritte wurden in jeweils drei Zyklen, mit *1*; *3*; *6*; *8* und *10 mA cm*$^{-2}$ durchgeführt. Nach den Zyklen mit *6*; *8* und *10 mA cm*$^{-2}$ folgte ebenfalls ein

Regenerationszyklus mit *1 mA cm*$^{-2}$, um zu prüfen, ob irreversible Kapazitätsverluste in der Zelle aufgetreten waren.

DCIR-Test

An den Pouch-Zellen wurden DCIR-Tests (*engl.: direct current internal resistance*) zur Untersuchung des Innenwiderstands der Batterie durchgeführt. Zunächst wurden die Zellen dafür mit *C/10* geladen. Anschließend folgte ein potentiostatischer Schritt an der oberen Spannungsgrenze bis der Strom unter *C/50* sank. Nach einem *1 min* OCV-Schritt wurde für *18 s* mit *2C* entladen. Darauf wurde das OCV für weitere *42 s* gehalten. Anschließend wurden die Zellen mit *C/10* entladen.

Lebensdauertest

Die Pouch-Zellen wurden im Anschluss an die Strombelastbarkeitstests einem Lebensdauertest unterzogen. Dieser bestand aus einem DCIR-Schritt, gefolgt von *49* Zyklen bei *C/3*. Letztere Zyklen wurden ohne potentiostatischen Schritt durchgeführt, um praxisnähere Testbedingungen zu schaffen und so ebenfalls mehr Zyklen in kürzerer Zeit messen zu können. Dieses Schema aus DCIR-Schritt und *49* Zyklen bei *C/3* wurde dann als Schleife fortgeführt.

Simulation der flächengewichts- und porositätsabhängigen Kapazität

Um die Prozesseinflüsse des Herstellungsverfahrens auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Kathoden isoliert bewerten zu können, wurden aus den PAT-Halbzell-Kapazitäten von Elektroden mit gleichen Herstellungsbedingungen, aber verschiedenen Flächengewichten und Porositäten, Ebenen modelliert. Die Modellierung erfolgte in Python unter Verwendung der Bibliothek NunPy. Der verwendete Code ist in Tabelle 17 im Anhang dargestellt.

Grundlage diese Modellierung ist die Näherung, dass eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Materialkapazität beim Entladen, vom Flächengewicht, bzw. von der Porosität besteht. Diese Näherung, konnte getroffen werden, da beide Größen in einem geringen Bereich variieren.

Zur Simulation wurden zunächst die gegebenen Datenpunkte in einem Array gespeichert, wobei die x-Werte die Flächenbelegung, die y-Werte die Porosität und die z-Werte die zugehörigen Kapazitäten repräsentierten. Dann wurde eine Ebene der Form $z = Ax + By + Cz$ mittels der Methode der kleinsten Quadrate an die Punkte angepasst. Da-

bei wurden die Koeffizienten *A*, *B* und *C* bestimmt, welche die Flächenbelegung, die Porosität und den Achsenabschnitt der Kapazitätsebene beschreiben. Um die Güte des Modells zu bewerten, wurde ebenfalls der R^2-Wert berechnet.

Mit Hilfe der erstellten Kapazitätsebene wurde die Kapazität einer Elektrode mit einer Flächenbelegung und einer Porosität, die den Werten der im NMP-basierten Mischprozess hergestellten Referenz-Kathode entsprechen, vorhergesagt. Die Kapazitätsvorhersage wurde inklusive der Standardabweichung ausgegeben.

4. Entwicklung einer Rezeptur sowie eines Modellprozesses zur trockenen Herstellung von Kathodenmassen im Labormaßstab

In diesem Kapitel wird die Entwicklung einer Rezeptur zur NMP-freien Herstellung von Kathoden für LIBs mittels Schmelzextrusion sowie die Untersuchung eines geeigneten Prozessfensters für die Extrusion beschrieben. Um sich den Bedingungen eines industriellen Extruders anzunähern, wurde zunächst ein Modellprozess im Labormaßstab entwickelt. Anschließend wurde die resultierende Kathodenrezeptur hinsichtlich Verarbeitbarkeit, hohem AM-Anteil sowie guter elektrischer Leitfähigkeit optimiert.

4.1. Untersuchung des Prozessfensters zur trockenen Elektrodenherstellung

Als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Modellprozesses für die Schmelzextrusion wurden entsprechend dem Stand der Technik konventionelle Materialien aus der Batterieherstellung gewählt.[76] So wird als Hochenergie-AM kommerzielles, polykristallines NMC 622 verwendet. Als Binder wird PVDF eingesetzt, das in der NMP-basierten Kathodenherstellung üblich ist. Dieses Polymer zeichnet sich zum einen durch eine gute chemische und elektrochemische Beständigkeit aus, zum anderen besitzt es sehr gute Hafteigenschaften gegenüber den weiteren Elektroden-komponenten.[136] EC wird als Schlüsselkomponente für die Schmelzextrusion verwendet. Mit einem Schmelzpunkt von *36,4 °C* kann das Alkycarbonat unter normalen Bedingungen als Feststoff gehandhabt werden, während es geschmolzen im Extrusionsprozess als Fließmittel wirken kann.[137] Dort verhindert es die zu starke Verdichtung des Kathodenmaterials bei den in der Extrusion üblicherweise vorherrschenden hohen Drücken. Somit sorgt es indirekt für eine, über die Rezeptur steuerbare, Porosität der Elektrode. Da es ebenfalls Bestandteil gängiger Elektrolyten ist, muss EC nicht vollständig aus der extrudierten Elektrode entfernt werden, sondern kann in dieser, bei Anpassung der Elektrolytzusammensetzung, verbleiben.[40] Als Leitadditiv wurde nur ein kommerzielles CB eingesetzt, um den Parameterraum einzugrenzen. Darüber hinaus stellten Haarmann, *et al.*, bei der Untersuchung der Extrusion von Kathodensuspensionen mit Feststoffanteilen von über *70 %* fest, dass eingesetzte Leitgrafit-Partikel durch die Extrusion zerkleinert wurden, was sich negativ auf die Elektrodenstruktur und somit auch auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode auswirkte.[101]

Die initiale Rezeptur (R00; Tabelle 3) wurde auf Grundlage der folgenden Überlegungen festgelegt.:
Im Prozess werden AM und CB als feste Komponenten und PVDF sowie EC als (quasi-) flüssig betrachtet, da die Letztere im Prozess aufgeschmolzen werden. Eine gute Verarbeitbarkeit der Rezeptur ist Voraussetzung für die Neuentwicklung und Untersuchung eines Herstellungsverfahrens. Weshalb der Feststoffanteil im erhitzten Zustand zunächst bei *60 vol.-%* angesetzt wurde. Dies liegt für Extrusionsprozesse im oberen Bereich üblicher Anwendungen.[101]

Da noch keine Erkenntnisse über die Wechselwirkung zwischen EC und PVDF vorlagen, wurde zunächst ein Verhältnis von *1 : 1* angesetzt. Der CB-Anteil wurde mit *2,8 %* im klassischen Bereich des Stands der Technik angesetzt.[2]

Die finale Zusammensetzung der Rezeptur R00, abzüglich EC, entspricht somit *81,2 %* NMC, *16,0 %* PVDF und *2,8 %* CB in Masseprozenten.

Bei der Verarbeitung einer Pulvermischung, die R00 entspricht (Tabelle 3), würde PVDF mit flüssigem EC in Kontakt kommen, aber da die Löslichkeit von PVDF in EC sehr gering ist[138] und die Kontaktzeit zwischen den beiden Chemikalien während des Mischprozesses kurz ist, wird kein starker Abfall des Schmelzpunktes von PVDF erwartet. Die optimale Verarbeitungstemperatur hängt somit fast ausschließlich von den thermischen Eigenschaften des PVDF ab.

Zur Eingrenzung des Prozessfensters wurden zunächst der PVDF-Binder mittels dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Die Messdaten sind in Abbildung 15 dargestellt.

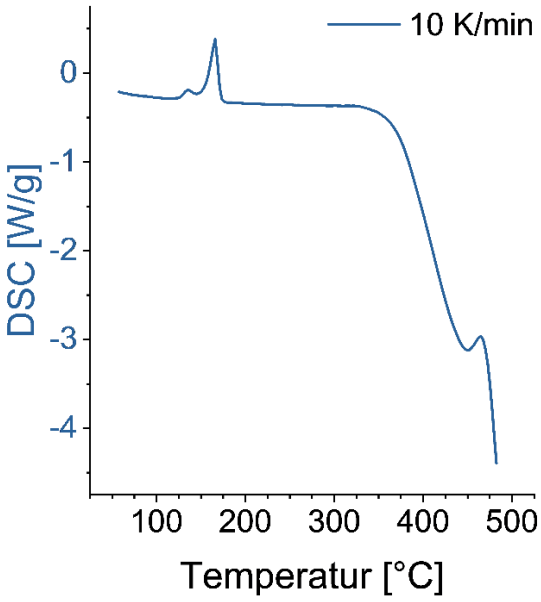


Abbildung 15: DSC-Messkurve von reinem PVDF (Pulver).

Die Messkurve zeigt zwei endotherme Peaks mit Onset Temperaturen von *125*, bzw. *155 °C*. Des Weiteren zeigt sich ein starker exothermer Effekt ab *367 °C*, überlagert von einem weiteren exothermen Ereignis bei *470 °C*.

Die ersten beiden endothermen Effekte können dem Schmelzen des Polymers zugeordnet werden. Die Tatsachen, dass die Eigenschaften eines Polymers stark von seinem Vernetzungsgrad, seiner Kettenlänge, sowie der Funktionalisierung abhängen legt die Vermutung nahe, dass überwiegend zwei Modifikationen vertreten sind. Die bei *155 °C* Schmelzende wäre dabei zu einem deutlich größeren Anteil enthalten. Die exothermen Effekte resultieren aus der thermischen Zersetzung des PVDFs. Daraus kann geschlossen werden, dass das gewählte Polymer bei Temperaturen unterhalb *367 °C* thermisch, zumindest kurzzeitig, stabil ist.

Weitere Charakteristika des PVDF, sowie die Herstellerangaben werden in Kapitel 4.2.4 (S. 58) diskutiert.

Um die Bedingungen der Elektrodenproduktion zu simulieren und auch die Scherung des Materials einzubeziehen, wurden weitere Untersuchungen im Messkneter durchgeführt. Dafür wurde der Messkneter mit *30 g* PVDF befüllt und auf *110 °C* geheizt. Anschließend wurde die Knetkammer mit *0,66 K* min^{-1} auf *165 °C* geheizt, während mit *30 rpm* kontinuierlich geknetet wurde. Die resultierenden Messerkurven für Drehmoment (blau) und Massentemperatur (rot) sind in Abbildung 16 dargestellt.

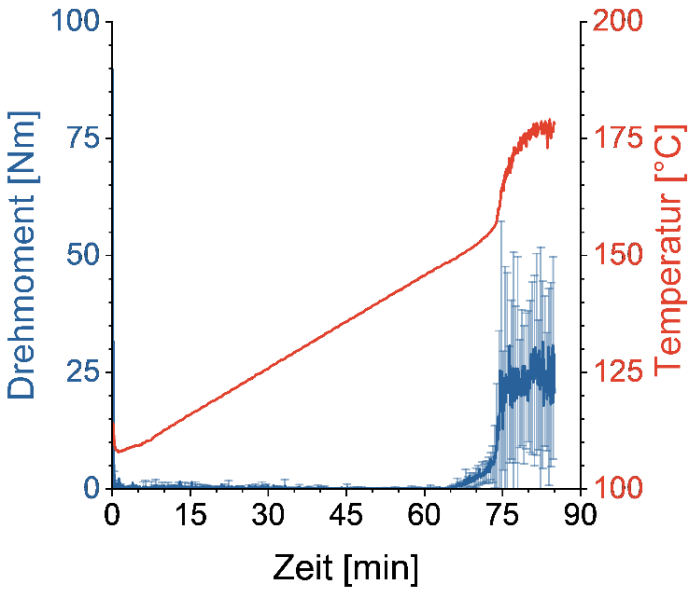


Abbildung 16: Thermische Untersuchung des PVDF-Pulvers im Messkneter; 30 rpm; 110 bis 165 °C bei 0,66 K min^{-1}.

Zu Beginn der Messung liegt das Drehmoment des Messkneters für einige Sekunden bei etwa *90 Nm*. Danach bewegt es sich in einem Bereich von unter *3 Nm*. Im Bereich von *65* bis *73 min*, ab einer Massentemperatur von etwa *150 °C*, steigt es auf ca. *7 Nm* an und verzeichnet bis *75 min*, bei *167 °C* Massentemperatur, einen starken Anstieg auf *30 Nm*. Für den Rest der Messung ist ein starkes Rauschen in einem Bereich zwischen *20* und *30 Nm* zu erkennen. Die Massentemperatur steigt vom Beginn der Messung bei *110 °C* bis *75 min* linear auf *167 °C* an. Danach steigt sie innerhalb von *5 min* stark an und bewegt sich für den Rest der Messung in einem Bereich von *176* bis *179 °C*. Nach dem Beenden der Messung hatte sich aus dem pulverförmigen Polymer eine farblose, transparente, hochviskose Schmelze gebildet, die bei *RT* nach kurzer Zeit erstarrte.

Das hohe Drehmoment zu Beginn der Messung kann durch starke Reibung in überfüllten Teilen des Knetbehälters erklärt werden, bis das Polymerpulver gleichmäßig verteilt war. Die folgende Zeitspanne mit Drehmomenten unterhalb von *3 Nm* deutet darauf hin, dass das PVDF als loses Pulver umgewälzt wurde und dafür keine hohen Drehmomente notwendig waren. Nach Erreichen der Massentemperatur von *150 °C* steigt das Drehmoment leicht an, was durch eine erhöhte Reibung, möglicherweise aufgrund einer Erweichung der Polymerstruktur, erklärt werden kann. Der starke Anstieg des Drehmoments und der Massentemperatur bei einer Massentemperatur über *157 °C* wird auf das Schmelzen des Polymers zurückgeführt. Dadurch entsteht eine zähe, an sich selbst, so-

wie dem Kneter haftende Masse, wodurch auch die starken Schwankungen im Drehmoment erklärt werden können. Die im Messkneter beobachteten Phänomene stimmt gut mit den kalorischen Daten der der DSC-Messung überein.

Zusammenfassend zeigt die thermische Charakterisierung von PVDF, dass die optimale Verarbeitungstemperatur für die Bildung einer Paste im oder oberhalb des Schmelzbereichs von PVDF (*155 - 167 °C*) liegt.

Zur Bewertung des thermischen Prozessfensters müssen auch die Eigenschaften der weiteren Komponenten berücksichtigt werden. Fernandes *et al.* ermittelten für die Zersetzung von Ethylencarbonat (EC) eine Onset-Temperatur von *335 °C*[139]. Der Herstellerangabe von Imerys (FRA) zufolge beginnt die thermische Zersetzung von Kohlenstoff (CB) erst oberhalb von *400 °C*. Während geladenes, delithiiertes NMC 622 bereits bei Temperaturen zwischen *170* und *230 °C*, abhängig von der Kalzinierungstemperatur, unter Sauerstofffreisetzung zerfällt, bleibt ungeladenes, vollständig lithiierte NMC 622 auch bei extrem hohen Temperaturen von über *900 °C* stabil.[140,141] Daher ist unterhalb von *335 °C* keine thermische Zersetzung der Materialien zu erwarten. Dennoch sind niedrigere Prozesstemperaturen vorteilhaft, da sie den Energieverbrauch reduzieren und den Dampfdruck von EC senken, was den Prozess insgesamt effizienter und sicherer gestaltet.

In Vorversuchen wurden alle Komponenten der Kathodenrezeptur gleichzeitig in den Messkneter gegeben und bei maximaler Drehzahl (*120 rpm*) von *25* auf *165 °C*, mit *3 K min*$^{-1}$ aufgeheizt.

Drehmoment und Massentemperatur des Versuchs sind in Abbildung 17 dargestellt. Mit Ausnahme eines Ausschlags im Drehmoment zu Beginn der Messung, bei etwa *26 °C* Massentemperatur, bleibt das Drehmoment während der gesamten Messung unterhalb von *2 Nm*. Anschließend, nach dem Öffnen der Knetkammer liegt die Probe als leicht zusammenhaftende Pulvermischung vor (siehe Abbildung 18, links).

Der Ausschlag des Drehmoments wird der noch zu Beginn noch ungleichmäßigen Verteilung des Materials in der Knetkammer und dem damit einhergehenden höheren Druck und Reibungskräften zugeordnet. Das anschließend sehr niedrig bleibende Drehmoment kann dadurch erklärt werden, dass zunächst die lockere Pulvermischung umgewälzt wurde. Nach Erweichen und Schmelzen des PVDFs haftete die Mischung so an

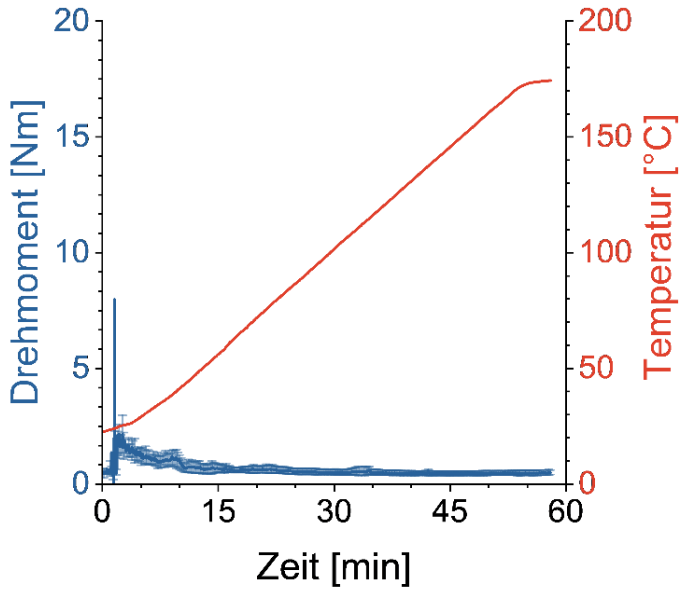


Abbildung 17: Drehmoment (blau) und Massentemperatur (rot) im Messkneter bei gleichzeitiger Materialzugabe der Kathodenmaterialien entsprechend R00 (Tabelle 3); 120 rpm; mit Temperaturrampe von 25 auf 165 °C bei 15 K min^{-1}.

den Komponenten des Messkneters, dass sich die Walzenschaufeln frei drehen konnten, ohne dass die Probe weiter vermischt wurde. In Abbildung 18, links, wird beispielhaft das Produkt eines Versuchs gezeigt.

In Versuchswiederholungen mit unterschiedlichen Probenvolumina und Drehzahlen kam es nicht zur Bildung einer Paste.

Um dennoch eine Paste aus den Kathodenmaterialien (siehe Tabelle 3) im Messkneter herstellen zu können, wurden die Materialien zeitversetzt zugegeben. So wurden EC und PVDF zunächst als feste Pulver vorgelegt und mit *120 rpm* kontinuierlich gemischt. Nach *3 min* Mischen bei *30 °C* wurde mit *15 K min^{-1}* auf *165 °C* aufgeheizt, um EC und PVDF zu schmelzen. Dann wurden NMC und CB schrittweise zugegeben und weiter gemischt, bis eine Gesamtversuchsdauer von *25 min* erreicht war.

Beim Öffnen des Messkneters, nach Erreichen der Massentemperatur von *165 °C*, war erkennbar, dass PVDF und EC ein farbloses Gel gebildet hatten. Nach der Zugabe von

NMC und CB bildete sich eine zähfließende Paste, die nach der Entnahme aus dem Kneter innerhalb weniger Minuten bei *RT* zu einem harten, spröden Komposit erstarrte. Das Produkt wird in Abbildung 18 (rechts) gezeigt.



Abbildung 18: Geöffnete Messkneterkammer mit Kathodenmaterialien entsprechend Rezeptur R00 (Tabelle 3); links: unvollständige Durchmischung bei gleichzeitiger Materialzugabe; rechts: homogene Paste bei zeitversetzter Materialzugabe.

Abbildung 19 zeigt den zeitlichen Verlauf von Drehmoment und Massentemperatur im Messkneter. Zu Beginn des Versuchs ist das Drehmoment kaum messbar, ab einer Massentemperatur von ca. *80 °C* steigt es stark auf etwa *20 Nm* an. Ebenfalls zeigt sich ein starker Anstieg der Massentemperatur um *20 °C*. Innerhalb von *3 min* sinkt das Drehmoment wieder auf unter *3 Nm* ab. Nachdem die Mischung aus NMC622 und CB schrittweise zugegeben und der Mischer geschlossen wurde, zeigte das Drehmoment einen weiteren Anstieg mit einem Maximum von *36 Nm*. Innerhalb von *4 min* sank das Drehmoment auf einen konstanten Wert von *15,4 Nm* ab. Die Massentemperatur, die nach der Zugabe des Materials ebenfalls anstieg, blieb konstant bei *189 °C*, während die Temperatur der Mischkammer auf *165 °C* eingestellt war.

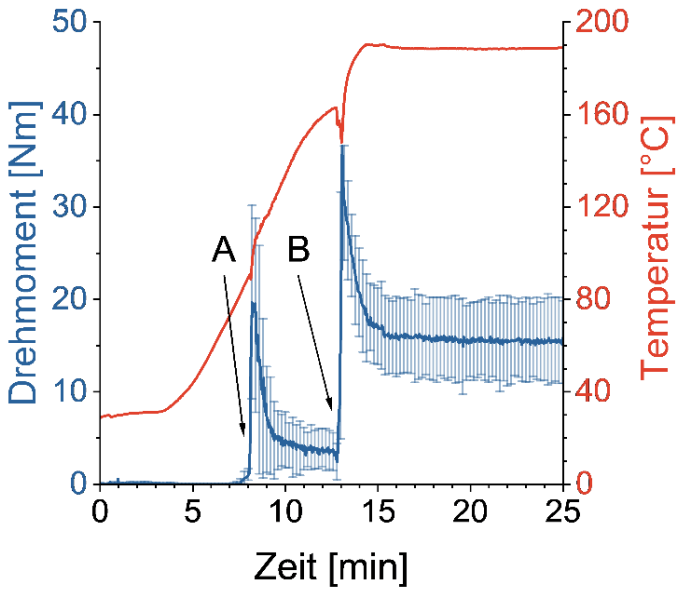


Abbildung 19: Drehmoment (blau) und Massentemperatur (rot) im Messkneter bei zweistufiger Materialzugabe der Kathodenmaterialien entsprechend R00 (Tabelle 3); 120 rpm; mit Temperaturrampe von 25 auf 165 °C bei 15 K min^{-1}; A zeigt den Onset-Punkt des Drehmomentanstiegs bei der EC-PVDF-Gelbildung; B markiert den Drehmomentanstieg nach der Zugabe von NMC und CB.

Im Versuch mit der zeitlich versetzten Materialzugabe wird zunächst das PVDF-Pulver im flüssigen EC (*mp = 32 °C*[137]) gerührt. Ab einer Massentemperatur von etwa *80 °C* bildete die EC-PVDF-Mischung ein farbloses Gel, was durch den Anstieg des Drehmoments erkennbar war und vor dem Einfüllen von NMC und CB beobachtet werden konnte. Der Ausschlag im Drehmoment lässt sich dadurch erklären, dass das Material zunächst gleichmäßig zwischen den Hohlräumen der Walzenschaufeln verteilt werden musste. Durch die schrittweise Zugabe von NMC und CB entstand eine homogene Paste, was durch den zweiten Ausschlag im Drehmoment (Abbildung 19, B) erkennbar ist. Nachdem das zugegebene Material gleichmäßig im Kneter, sowie in der Paste verteilt ist, stellen sich ein konstantes Drehmoment von *15,4 Nm*, sowie eine Massentemperatur von *189 °C* (*24 °C* oberhalb der Messknetertemperatur) ein. Daraus lässt sich schließen, dass die Viskosität der Paste deutlich über der des EC-PVDF-Gels liegt.

Um den Einfluss der Drehzahl auf die Fließeigenschaften der Pasten zu untersuchen wurden Pasten aus Kathodenmaterialien entsprechend Rezeptur R00 (Tabelle 3), wie zuvor beschrieben, hergestellt. Anschließend wurde die Drehzahl zufällig zwischen *30; 60; 90* und *120 rpm* variiert, wobei jede Stufe für *5 min* gehalten wurde. Die konstanten Werte für Drehmoment und Massentemperatur wurden in Abbildung 20 gegen die jeweilige Drehzahl aufgetragen.

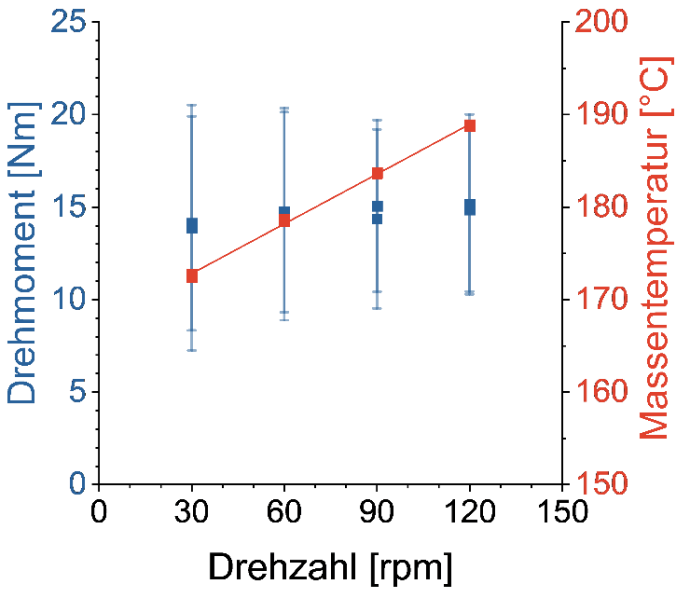


Abbildung 20: Konstante Drehmomente, bzw. Massentemperaturen beim Mischen einer Paste nach R00 (Tabelle 3) im Messkneter bei 165 °C, nach zufälliger Drehzahländerung; jeder Schritt wurde 5 min gehalten.

Für die beim Mischen der Paste gemessenen Drehmomente ist keine Abhängigkeit von der Drehzahl erkennbar. Sie liegen alle bei etwa *14,6 Nm*. Für die Massentemperatur hingegen zeigt sich ein deutlicher linearer Zusammenhang mit einer Genauigkeit von R^2 = *0,9978*.

$$T_{mass} = 0{,}179\ °C\ rpm^{-1} \cdot n + 167{,}4\ °C \tag{5}$$

T_{mass}...Massentemperatur; n...Drehzahl

Der drehzahlabhängige Temperaturanstieg, trotz des auf *165 °C* temperierten Kentergehäuses, kann durch die erhöhte Reibung sowohl innerhalb der Paste als auch zwischen Paste und Kneterwand erklärt werden.

In diesem Abschnitt der Arbeit wurde gezeigt, dass die Herstellung von viskoelastischen Pasten, bestehend aus NMC 622, PVDF, CB und EC (*70,5 : 13,9 : 2,4 : 13,2 wt.-%*), entsprechend Rezeptur R00 (Tabelle 3) in einem beheizten Mischer möglich ist. Bezüglich der Prozesstemperatur ist zu beachten, dass EC und PVDF bereits bei Temperaturen von *80 °C* unter Mischen ein viskoelastisches Gel bilden. Dennoch wird sich für den Modellprozess, aufgrund der voraussichtlich kurzen Verweilzeit der Materialien im Extruder, am Schmelzbereich des PVDF (*155 – 167 °C*) orientiert. Die Knetertemperatur wurde auf *165 °C* festgelegt, da die optimale Prozesstemperatur hoch genug für das

Schmelzen des PVDFs sein sollte, aber in keinem Fall *230 °C* überschreiten, um die Zersetzung des AMs zu vermeiden. Selbst eine geringfügige Zersetzung des ECs sollte möglichst vermieden werden, ist aber als weniger kritisch für die elektrochemische Performance der Zelle zu betrachten als die Zersetzung des NMC.

Im Modellprozess im Messkneter führten die größeren Hohlräume an den Walzenschaufeln dazu, dass die Pulvermischung an den Schaufeln haften und frei mit ihnen rotieren konnte, ohne weiter durchmischt zu werden. Dieses Problem konnte durch die zeitlich versetzten Zugaben von NMC und CB zum EC-PVDF-Gel vermieden werden. Das initiale Vorlegen einer viskoelastischen Masse, die mit AM angereichert wurde, führte zu einer fortwährenden und ausreichenden Durchmischung des Materials. Dieses Problem kann im Zweischneckenextruder durch die Anpassung der Schneckengeometrie, z.B. mit rückfördernden Elementen, auch bei gleichzeitiger Materialzugabe vermieden werden.

Für die Variation der Drehzahl zwischen *30* und *120 rpm*, könnte keine Änderung des Drehmoments festgestellt werden. Dass das Drehmoment nicht, wie zu erwarten wäre, bei höheren Drehzahlen ansteigt könnte dadurch erklärt werden, dass die Massentemperatur bei Erhöhung der Drehzahl linear anstieg und die höhere Temperatur die Viskosität des geschmolzenen PVDFs herabsetzt. Für den Modellprozess wurde die Drehzahl auf *120 rpm* festgelegt, um sich der starken Scherbeanspruchung eines Extruders im Pilotmaßstab anzunähern.

4.2. Rezepturentwicklung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Weiterentwicklung der Rezeptur (R00, Tabelle 3) des im vorherigen Kapitel erarbeiteten Modellprozesses. In Hinblick auf die Entwicklung eines industrierelevanten Kathodenfertigungsprozesses wurden drei Faktoren als besonders entscheidend erachtet.:

1. Ein hoher AM-Gehalt erhöht die Energiedichte der Zelle und sorgt für Einsparungen von Kosten durch Passivmaterial.
2. Eine gute elektrische Leitfähigkeit der Elektrode ist essenziell für die vollständige Einbindung des gesamten AMs in das elektrisch leitende Netzwerk, sowie zur Reduzierung von Polarisationseffekten auf der Elektrodenoberfläche.
3. Die Verarbeitbarkeit der Pasten ist in der Entwicklung eines neuartigen Fertigungsprozesses besonders kritisch. Auch ohne den Einsatz von NMP muss das PVDF sehr gleichmäßig im Elektrodenkomposit verteilt werden und den Zusammenhalt der Paste, später Elektrode, gewährleisten. Zum anderen muss es durch

die Wahl geeigneter Prozessparameter möglich sein die Paste in einen ausreichend niedrigen Viskositätsbereich zu bringen, dass eine gleichmäßige Extrusion durch eine Schlitzdüse möglich ist.

4.2.1. Untersuchung des Einflusses des EC:PVDF-Verhältnisses auf die Viskosität der Pasten

Im Modellprozess im Messkneter dient das notwendige Drehmoment als Maß für die Viskosität der Paste. Für die korrekte Interpretation der Ergebnisse ist es jedoch notwendig zu verstehen, welchen Anteil die Rezeptur und welchen Anteil das nicht fließfähige Volumen (NMC und CB), sowie das Füllvolumen des Messkneters am gemessenen Drehmoment haben.

Um diese Fragestellung näher zu beleuchten, wurden in mehreren Versuchen im Messkneter PVDF und EC in den Verhältnissen PVDF:EC *= {0,5; 0,6; 0,8; 1; 1,6}* so vorgelegt, dass die Knetkammer zu *20 %* gefüllt war. Beide Komponenten wurden bei *120 rpm* gemischt und die Knetkammer auf *165 °C* aufgeheizt. Anschließend wurde schrittweise in geringen Mengen eine Mischung aus NMC und CB (96:4, orientiert an R00, Tabelle 3) zugegeben und nach Einstellen des Gleichgewichtszustands das Drehmoment gemessen. Im Anhang in Abbildung 90 sind Drehmoment- und Massentemperaturverlauf des Versuchs mit PVDF:EC *= 0,8* beispielhaft dargestellt.

In Abbildung 21 sind die gemessenen Drehmomente für die unterschiedlichen PVDF:EC-Verhältnisse, gegen das Füllvolumen des Messkneters aufgetragen.

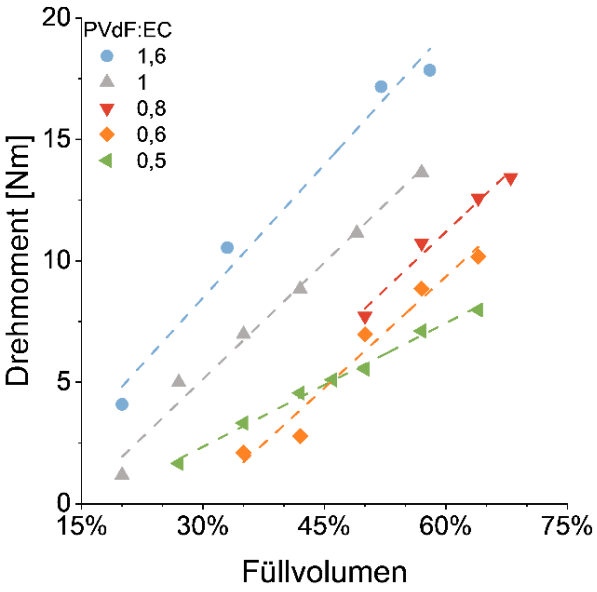


Abbildung 21: Gleichgewichtsdrehmomente verschiedener Pasten im Messkneter gegen das Füllvolumen der Knetkammer, 20 % PVDF-EC-Mischung wurden in verschiedenen Verhältnissen vorgelegt und mit NMC und CB (96 : 4) versetzt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Gleichgewichtsdrehmomente für die einzelnen PVDF-EC-Verhältnisse linear mit dem höheren Feststoffgehalt, bzw. Füllvolumen ansteigen. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die festen Partikel selbst wie Mischkörper wirken und das freie Fließen des PVDF-EC-Gels verhindern. Dadurch steigt die Viskosität der Paste und der Scherwiderstand im Messkneter nimmt zu. Weiterhin wird durch die Volumenzunahme die Mischdynamik des Systems beeinflusst. Die Parameter der linearen Regressionen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Parameter der linearearen Regression über die Gleichgewichtsdrehmomente aus Abbildung 21.

PVDF:EC-Verhältnis	Anstieg	Y-Schnittpunkt	R^2
1,6	36,57	-2,49	0,9789
1	32,00	-4,47	0,9863
0,8	31,52	-7,72	0,9774
0,6	30,56	-8,98	0,9598
0,5	16,97	-2,74	0,9938

Aus dem Anstieg des Drehmoments wird deutlich, dass der Drehmomentanstieg, wie zu erwarten, mit einem höheren PVDF-EC-Verhältnis zunimmt. Der Y-Schnittpunkt wird

nicht näher betrachtet, da er deutlich außerhalb des Messbereichs liegt und *0 %* Feststoff *20 %* Füllvolumen entsprechen, da das PVDF-EC-Gel diesen Raum bereits einnimmt.

Die Versuchsreihe zeigt, dass ein höherer PVDF-Anteil, ein höherer Feststoffanteil, sowie ein höherer Anteil des Gesamtvolumen zu einer Erhöhung des notwendigen Drehmoments führen. Mit allen gewählten PVDF-EC-Verhältnissen konnten viskoelastische Pasten gebildet werden. Weiterhin scheint das Drehmoment linear mit der Feststoffzugabe zu skalieren.

4.2.2. Untersuchung des Einflusses des Aktivmaterialgehalts auf die Verarbeitbarkeit der Pasten

In der Schmelzflussextrusion erfolgt die Verteilung des Binders mechanisch, teilweise unter hohem Druck und Scherkräften sowie durch plastische Deformation. Daher ist ein anderes Verhalten als beim Mischen von Pasten mit in NMP gelöstem PVDF zu erwarten. Dieser Abschnitt befasst sich damit wie sich der AM-Gehalt auf die Fließeigenschaften der NMP-freien Kathodenpasten auswirkt. Dafür wurden Ansätze entsprechend R00 (Tabelle 3) im Messkneter hergestellt und mit weiterem AM versetzt. Nach dem vollständigen Durchmischen der Pasten, erkennbar am konstanten Drehmoment des Messkneters wurde der Wert aufgezeichnet und in Abbildung 22 gegen den NMC-Gehalt der Paste, abzüglich EC, aufgetragen.

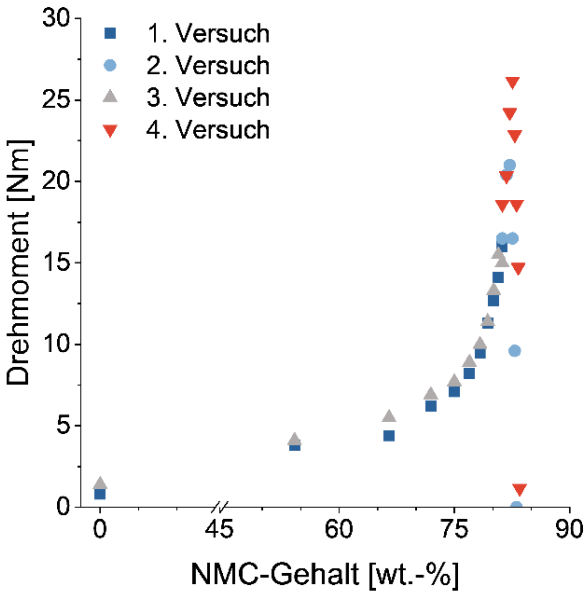


Abbildung 22: Einfluss des Aktivmaterialgehalts (abzgl. EC) auf das Drehmoment, PVDF : CB : EC entsprechend R00 (Tabelle 3); im Messkneter bei 120 rpm und 165 °C.

Im Drehmomentverlauf zeigt sich ein annähernd linearer Anstieg von *1* auf *7 Nm* für *0 – 70 %* NMC. Darauf folgt ein exponentieller Anstieg bis etwa *28 Nm* bei *82,5 %* NMC. Oberhalb eines AM-Gehalts von *84 %* fällt das Drehmoment in den nicht mehr messbaren Bereich ab.

Der anfängliche lineare Anstieg des Drehmoments bis etwa *70 %* kann durch den erhöhten Schereintrag durch die NMC-Partikel erklärt werden. In diesem Konzentrationsbereich können die Partikel noch frei aneinander vorbei gleiten. Der exponentielle Anstieg des Drehmoments oberhalb dieser Konzentration könnte dadurch erklärt werden, dass es zu immer mehr Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und zur Clusterbildung kommt. Die Cluster wirken selbst wie Mischwerkzeuge und es wird deutlich mehr Energie für das Mischen bei gleicher Drehzahl benötigt. Oberhalb des NMC-Gehalts von *82,5 %* (abzüglich EC) wird das AM nicht mehr vollständig von der fließfähigen Masse benetzt. Die Adhäsion innerhalb des Komposits nimmt ab und mit steigender Feststoffkonzentration bildet sich ein lockeres Pulver aus der zähen Paste. Dies erklärt den starken Abfall des Drehmoments.

Der maximale verarbeitbare AM-Gehalt hängt von mehreren Faktoren, die Verteilung der fließfähigen Matrix durch den Mischprozess, sowie der Partikelgrößenverteilung und der Partikelform der Feststoffe ab. Ebenfalls spielt die Viskosität der fließfähigen Matrix eine wichtige Rolle. Die Versuche zeigen, dass im Modellversuch eine Steigerung des AM-Gehalts (abzüglich EC) der Rezeptur R00 (Tabelle 3) von *81,2* auf *82,5 %* möglich ist, ohne dass der Zusammenhalt der Paste verloren geht. Diese Erhöhung des NMC-Gehalts, bzw. die Reduktion des Passivmaterials um *7 %* bringt allerdings eine deutliche Erhöhung des für das Mischen notwendigen Drehmoments von ca. *80 %* mit sich.

4.2.3. Rezepturoptimierung hinsichtlich NMC-Gehalt, Verarbeitbarkeit und elektrischem Widerstand

Zur Optimierung der Rezeptur R00 (Tabelle 3) hinsichtlich AM-Gehalt, Verarbeitbarkeit und elektrischer Leitfähigkeit wurde mit der "Custom Design"-Funktion von JMP® Pro 16.0.0 ein 10-stufiger statistischer Versuchsplan erstellt. Der Plan wurde für 10 Rezepturen mit Materialgehalten von *60 – 70 vol.-%* NMC, *5 – 15 vol.-%* PVDF, *5 – 10 vol.-%* CB und *20 – 30 vol.-%* EC erstellt. Die berechneten Zusammensetzungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Alle Pasten wurden nach dem in Kapitel 4.1 erarbeiteten Modellprozess im Messkneter hergestellt. Das konstante Drehmoment am Ende einer Messung, nach erfolgreicher Bildung der Paste, wurde aufgezeichnet und als Maß für die Fließfähigkeit der Paste verwendet. Nach dem Mischen wurde zudem der elektrische Widerstand der Pasten bestimmt. Die Ergebnisse für die 10 Rezepturen des Versuchsplans und die Rezeptur R00 sind in Tabelle 9 dargestellt.

Alle untersuchten Rezepturen führten zur Bildung viskoelastischer Pasten. Allerdings wurden große Unterschiede in den Drehmomenten während des Mischens beobachtet. Die konstanten Werte am Ende der Messungen zeigten eine große Bandbreite von *2,0* bis *18,5 Nm*.

Eine detailliertere Übersicht über die Abhängigkeit des Drehmoments und des spezifischen elektrischen Widerstands von den einzelnen Komponenten ist in Abbildung 23 dargestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse des Rezepturscreenings im Messkneter; Rezepturen aus Tabelle 3, geordnet nach NMC-Gehalt (abzüglich EC); rechts sind die entsprechenden Ergebnisse, wie Drehmoment und Massentemperatur am Ende des Mischvorgangs und dem spezifischen elektrischen Widerstand der Pasten, dargestellt; vorteilhafte Werte sind grün hervorgehoben, während unvorteilhafte Werte von gelb bis rot gefärbt sind.

Rezeptur	NMC622 [wt.-%]	PVDF [wt.-%]	CB [wt.-%]	EC [wt.-%]	Drehmoment [Nm]	T_{Mass} [°C]	R [Ωcm]
R03	80,9%	14,3%	4,8%	14,3%	18,5	193	28.000
R08	80,9%	14,3%	4,8%	14,2%	17,8	192	46.000
R00	81,2%	16,0%	2,8%	15,2%	15,4	189	58.000.000
R04	83,6%	6,8%	9,6%	14,7%	9,6	179	15
R09	84,8%	5,0%	10,2%	18,6%	5,3	173	13
R06	85,0%	5,0%	10,0%	17,4%	5,6	173	29
R01	86,2%	7,2%	6,6%	16,3%	6,8	175	83
R02	89,3%	5,4%	5,3%	23,5%	2,1	169	92
R05	89,4%	5,3%	5,3%	23,6%	2	170	185
R10	90,7%	4,7%	4,7%	13,7%	5,1	173	1.455
R07	90,7%	4,7%	4,7%	13,6%	5,3	173	487

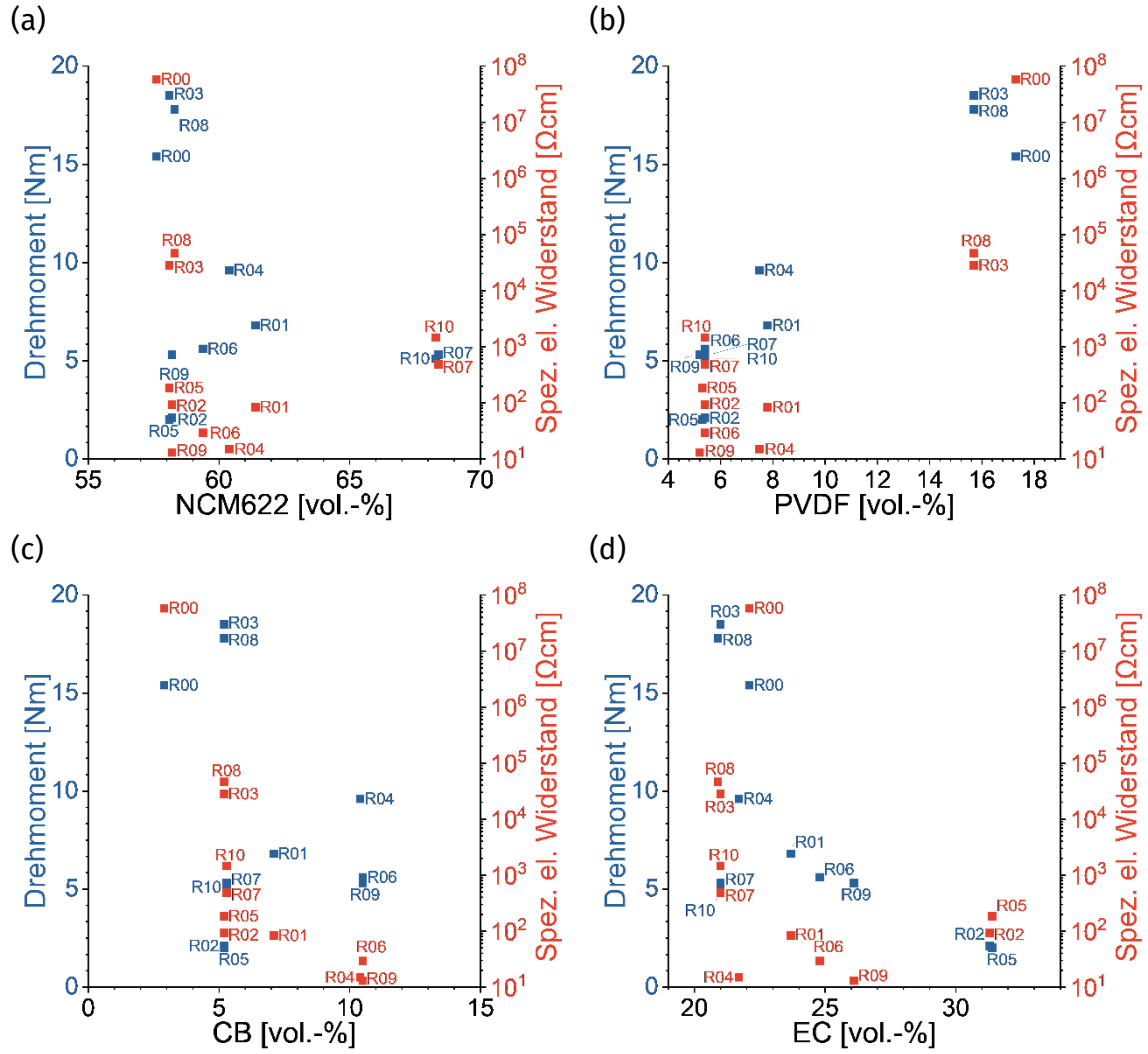


Abbildung 23: Drehmomente (blau) im Messkneter bei der Pasten-Herstellung, sowie spezifischer elektrischer Widerstand (schwarz) der Pasten in Abhängigkeit von einzelnen Komponenten der Paste; (a) NMC622, (b) PVDF, (c) CB, (d) EC; die Rezepturen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Da die Drehmomente, Massentemperaturen und spezifischen elektrischen Widerstände der Pasten immer von allen Komponenten der Rezeptur beeinflusst werden, sind Rückschlüsse auf den Einfluss einer einzelnen Komponente nur bedingt möglich. Für NMC 622 zeigt sich kein erkennbarer Zusammenhang zwischen Materialanteil und den beiden Messgrößen. Im Gegensatz dazu steigen mit höherem Binderanteil das gemessene Drehmoment, sowie der elektrische Widerstand deutlich. Das hochviskose Polymer sorgt für Adhäsion zwischen den Komponenten, was entscheidend für den Zusammenhalt der finalen Elektrode ist, im Vorfeld aber die Verarbeitung erschwert. Hinzu kommt, dass PVDF elektrisch isolierend wirkt. Somit gilt es den minimal notwenigen Binderanteil zu finden, um die mechanische Stabilität, sowie einen guten Kontakt zum CC gewährleisten zu können. Der Anteil des CB wirkt sich deutlich auf den spezifischen elektrischen Widerstand, aber nicht erkennbar auf das gemessene Drehmoment aus.

Dass der spezifische elektrische Widerstand mit höherem CB-Anteil abnimmt, ist zu erwarten, da es sich bei CB um die einzige Komponente mit guter elektrischer Leitfähigkeit handelt. Für die elektrochemische Perfomance einer Elektrode ist es notwendig, dass das Leitadditiv nicht nur das AM kontaktiert, sondern ebenfalls ein funktionales Netzwerk in der gesamten Bindermatrix ausbildet.[94]

Im Fall von EC ist erkennbar, dass höhere Anteile zu niedrigeren Drehmomenten im Mischprozess führen. Das geschmolzene niedrigviskose Alkylcarbonat wirkt im Mischprozess als Fließmittel. Dass bei hohen EC-Anteilen keine hohen spezifischen Widerstände gemessen wurden, liegt vermutlich eher an den niedrigen PVDF-Anteilen der Rezepturen R05 und R02 (siehe Tabelle 3), da EC selbst nicht elektrisch leitfähig ist. Im Gegensatz zum PVDF scheint es aber weniger CB zu binden, bzw. vom elektrisch leitenden Netzwerk zu isolieren.

Um die in Tabelle 9, bzw. Abbildung 23 dargestellten Ergebnisse einzuordnen ist es sinnvoll, einen Vergleich zu kommerziellen Kathoden für LIBs zu ziehen. Beispielsweise liegen deren spezifische elektrische Widerstände in Größenordnungen von etwa *30* bis *100 Ω cm*.[142] Demnach sind nur die Rezepturen R01, R02, R04, R06 und R09 hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit relevant. Da alle Versuche zu homogenen Pasten führten, die manuell zu flachen Schichten auf einer beheizten Al-Folie ausgerollt werden konnten, sind die Aussichten für eine Elektrodenherstellung auf Basis der untersuchten Rezepturen grundsätzlich als gut zu Betrachten. Für die hohen Anforderungen der kontinuierlichen Schlitzdüsenextrusion erscheinen die Rezepturen R02 und R05, aufgrund des niedrigen Drehmoments und der damit einhergehenden geringeren Viskosität, am besten geeignet zu sein.

Die zu hohe Anzahl an Freiheitsgraden im Rezepturscreening sowie die überwiegend nicht eindeutigen Abhängigkeiten der Messgrößen von einzelnen Komponenten lassen keine genaue Berechnung einer für den Prozess optimalen Rezeptur zu. Bei der günstigsten untersuchten Rezeptur, unter Berücksichtigung der drei Kriterien Verarbeitbarkeit, NMC-Gehalt und Leitfähigkeit, handelte es sich um R02 (Tabelle 3). Die entsprechende Paste führt zu einem niedrigen Enddrehmoment von *2,1 Nm*. Im Vergleich zu R00 (Tabelle 3) ist das Drehmoment um *86 %* niedriger, während der AM-Gehalt (ohne EC) von *81,2* auf *89,2 %* erhöht wurde. Der EC-Gehalt von *29,9 Vol.-%* gewährleistet auch eine ausreichende Porosität der Elektrode. Darüber hinaus ist der spezifische elektrische Widerstand vergleichbar mit dem von Elektroden nach dem Stand der Technik, von *30 – 100 Ω cm*.[142]

4.2.4. Einfluss der Eigenschaften des PVDF-Binders auf die Verarbeitbarkeit der Kathodenpasten

Bei dem für die Entwicklung des Modellprozesses als Binder genutzten PVDF handelt es sich um Solef 5130 (Solvay, BEL), ein kommerzielles Polymer, das gezielt für die NMP-basierte Herstellung von Kathoden für LIBs entwickelt wurde. Dieses PVDF ist aufgrund seiner starken Adhäsion gegenüber Elektrodenmaterialien, sowie seiner hohen mechanischen, chemischen und elektrischen Stabilität in LIBs hervorragend als Bindermaterial geeignet. Da in dieser Arbeit mit der Schmelzflussextrusion von Kathodenmaterialien und der Nutzung von EC als Fließmittel ein gänzlich anderes Verfahren angestrebt wird, wurden drei weitere kommerzielle PVDFs auf ihre Eignung für den NMP-freien Prozess untersucht. Auch wenn es sich bei allen vier Materialien um PVDF handelt, können Unterschiede in Kettenlänge und Vernetzung des Polymers, sowie eine unterschiedliche Funktionalisierung zu erheblichen Unterschieden in den physikalischen Eigenschaften führen. Die untersuchten PVDFs sowie ihre charakteristischen Eigenschaften sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Physikalische Eigenschaften der PVDF Binder entsprechend den Herstellerangaben.

Eigenschaft	Solef 5130	Kynar Superflex 2501-20	Kynarflex Copolymer	Kynar Flex 2821-00 PWD
Thermische Eigenschaft	Glasübergang *-40 °C*; Thermische Zersetzung *>375 °C*			
Schmelzpunkt	*~162 °C*	*~122 °C*	*~143 °C*	
Schmelzfluss-index*	-	*7,8 cm^3 $(10\ min)^{-1}$*	*0,5 cm^3 $(10\ min)^{-1}$*	*3,0 cm^3 $(10\ min)^{-1}$*
Elastizitätsmodul**	*1250 MPa*	*350 MPa*	*724 MPa*	
Dichte	*1,77 g cm^{-3}*	*1,79 g cm^{-3}*	*1,78 g cm^{-3}*	*1,77 g cm^{-3}*
Spezifischer elektrischer Widerstand	*$>10^{14}$ Ωcm*			

*Kapillarrheometer nach ISO 1133 (*230 °C*; *5 kg*)

**(*23 °C*; *1 mm min^{-1}*)

In diesem Kapitel wurde der in Kapitel 0 beschriebene Modellprozess an Kathodenmaterialien entsprechend Rezeptur R02 (Tabelle 3) unter Verwendung jeweils eines der in Tabelle 10 aufgeführten PVDFs durchgeführt, um den Einfluss des Polymers auf die allgemeine Beschaffenheit der Pasten, sowie das Drehmoment Mischen der Pasten im Messkneter zu untersuchen.

Tabelle 11: Drehmomente der Kathodenpasten mit verschieden PVDF Bindern im Messkneter.

Eigenschaft der Pasten mit:	Solef 5130	Kynar Superflex 2501-20	Kynarflex Copolymer	Kynar Flex 2821-00 PWD
Drehmoment*	*2,1 Nm*	*0,3 Nm*	*0,2 Nm*	*0,4 Nm*

*Konstanter Wert, gemessen am Ende des Mischprozesses

Im Messkneter zeigen die drei Pasten mit den Kynar PVDFs deutlich geringere Drehmomente als die Paste mit dem Solef 5130. Bei der Entnahme aus dem Messkneter fällt auf, dass die Paste mit dem Solef 5130 binnen weniger Sekunden zu einem zähen, stark zusammenhaltenden Komposit aushärtet. Die drei Pasten mit den Kynar PVDFs bleiben beim Abkühlen bis zu einer Temperatur von ca. *40 °C* streichfähig. Bei niedrigeren Temperaturen erstarren sie rasch zu spröden Kompositen mit merklich geringerem Zusammenhalt im Vergleich zur Paste mit dem Solef 5130. Insbesondere die Paste mit dem Kynar Superflex 2501-20 zeigt einen schwachen Zusammenhalt.

Die Versuche der Pastenherstellung mit alternativen PVDFs zeigen, dass je nach Auswahl des PVDF auch deutlich geringere Drehmomente im Mischprozess möglich sind, was auf eine insgesamt niedrigere Viskosität der Pasten schließen lässt. Auch wenn dies zunächst für den Extrusionsprozess durch die Schlitzdüse vorteilhaft erscheint, gehen die niedrigeren Drehmomente beim Mischen mit einem schwächeren Zusammenhalt des gesamten Komposits einher. Da es aus ökonomischen Gründen, sowie für die Leitfähigkeit der Elektrode besonders wichtig ist, den PVDF-Anteil möglichst gering zu halten, erscheint ein hochviskoses PVDF mit höherer mechanischer Stabilität (beispielsweise erkennbar am Elastizitätsmodul, siehe Tabelle 10) vorteilhafter für den Prozess zu sein. Daher wurde in allen Extrusionsversuchen das Solef 5130 als PVDF eingesetzt.

4.3. Diskussion

In diesem Kapitel der Arbeit wurden Rezepturen sowie ein Verfahren zur NMP-freien Herstellung von streichfähigen NMC-Kathodenpasten für die Herstellung von Elektroden für LIBs entwickelt.

Neben NMC 622, PVDF und CB enthalten die Rezepturen EC, das aus mehreren Gründen eine Schlüsselkomponente darstellt. Einerseits dient es in der Verarbeitung als Fließmittel, weiterhin soll es als Platzhalter für die Poren der Elektrode dienen, da es später beim Zellbau als Bestandteil des Elektrolyten schmilzt und sich mit den anderen Elektrolytkomponenten mischt.

Um den geplanten Extrusionsprozess zu simulieren und die prinzipielle Verarbeitbarkeit der geplanten Rezepturen zu prüfen, wurde zunächst ein Modellprozess in einem Messkneter (Brabender, GER) mit *55 cm^3* Kammervolumen erarbeitet.

Die Versuche im Messkneter zeigten, dass sich das pulverförmige PVDF oberhalb seines Schmelzbereichs, bei einer Temperatur von *167 °C* zu einer hochviskosen Paste verarbeiten lässt. Liegen PVDF und EC allerdings parallel vor, bildet sich bereits ab einer Temperatur von ca. *80 °C* unter kontinuierlichem Mischen ein fließfähiges Gel. Da der geplante Schmelzextrusionsprozess jedoch von pulverförmigen Edukten bei RT sowie einer geringen Verweilzeit im Extruder ausgeht, so dass die Schmelzpunkterniedrigung von PVDF nicht zwingend gewährleistet werden kann, wurde die Knetertemperatur im Modellprozess auf *165 °C* festgelegt. Weiterhin zeigte sich bei der Entwicklung des Modellprozesses, dass einerseits die gleichmäßige Verteilung von PVDF und EC vor, insbesondere aber die homogene Verteilung der fließfähigen Matrix zwischen den Feststoffen, NMC und CB, entscheidend für die Herstellung einer streichfähigen Paste sind. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde der in 0 beschriebene Modellprozess entwickelt, mit dem homogene, streichfähige Kathodenpasten entsprechend aller in Tabelle 3 aufgeführten Rezepturen hergestellt werden konnten.

Durch Variation der Drehzahl beim Mischen der Pasten im Messkneter zeigte sich ein deutlicher linearer Anstieg der Massentemperatur mit steigender Drehzahl, jedoch kein messbarer Einfluss auf das Drehmoment.

Versuche bei denen Kathodenpasten entsprechend der Ausgangsrezeptur (R00, Tabelle 3) zunächst mit weniger NMC, dann schrittweise mit höherem NMC-Anteil gemischt wurden, zeigten, dass mit höherem NMC-Gehalt das notwendige Drehmoment ansteigt, bis

oberhalb von einem Gehalt von *82,5 %* (abzüglich EC) der Zusammenhalt in der Paste stark abnimmt und ein Pulver entsteht.

Durch Variation der Bestandteile der Ausgangsrezeptur in einem 10-stufigen Versuchsplan, wurde eine optimierte Rezeptur (R02, Tabelle 3) erarbeitet, die bezogen auf die initiale Rezeptur (R00) einen *8,1 %* höheren NMC-Gehalt von *89,3 %* (abzüglich EC) besitzt, ein *86 %* niedrigeres Drehmoment in der Verarbeitung benötigt und eine spezifische elektrische Leitfähigkeit besitzt, die dem Stand der Technik entspricht.

Versuche mit alternativen PVDF-Bindern mit niedrigerem Molekulargewicht zeigten zwar eine deutlich verbesserte Streichfähigkeit der Pasten im Mischprozess, aber auch dass nur mit den hochmolekularen PVDFs, die für Batterieanwendungen üblich sind, der nötige Zusammenhalt der Komposite bei niedrigem Binderanteil erreicht werden kann.

5. NMP-freie Schmelzfluss-Extrusion von Kathodenpasten im Pilotmaßstab

Dieses Kapitel beschreibt die Erforschung eines NMP-freien Schmelzfluss-Extrusionsprozesses für die Herstellung von Kathodenpasten im Pilotmaßstab. Zur Durchführung der Versuche wurde ein ZSK 18 Zweischneckenextruder (Coperion, GER) genutzt. Dräger *et al.* hatten bereits in ihrer Arbeit gezeigt, dass sich der Extruder für die Prozessierung von sehr feststoffreichen NMP-basierten Kathodensuspensionen eignet.[143] In den Versuchen in dieser Arbeit, beginnt der Prozess allerdings mit einer im Taumelmischer homogenisierten Pulvermischung, die bei *RT* in den Extruder dosiert wird. In diesem werden EC und PVDF aufgeschmolzen und mit dem festen NMC und CB zu einer Paste verknetet. Sofern nicht anders beschrieben, wurden die Kathodenmaterialien im Verhältnis *72,3 : 4,4 : 4,3 : 19* (NMC : PVDF : CB : EC), entsprechend *R02* (Tabelle 3), eingesetzt.

Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus mit allen verwendeten Modifikationen ist in Abbildung 24 dargestellt.

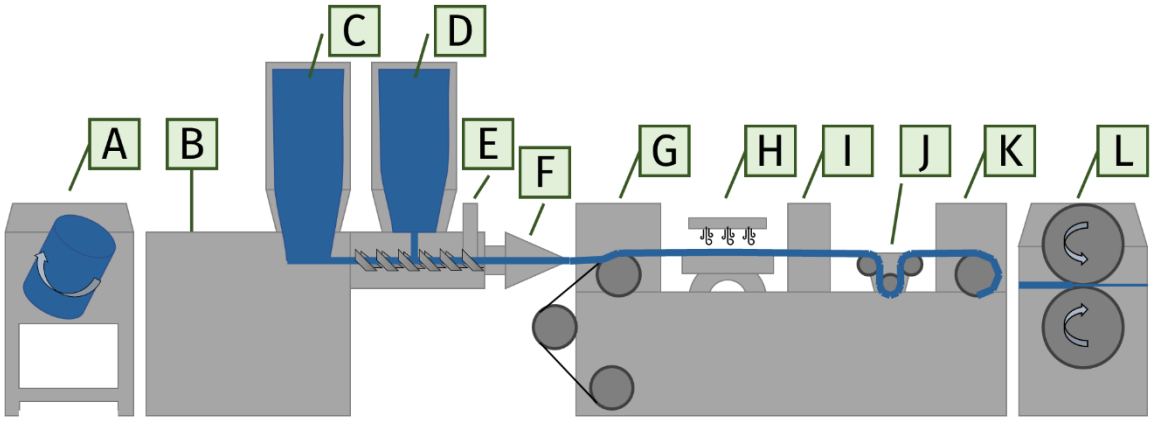


Abbildung 24: Schematischer Aufbau der Pilotlinie zur Herstellung von Kathodenpasten durch Schmelzfluss-Extrusion; A...Taumelmischer, B...Zweischneckenextruder, C...Hauptdosierung, D...Nebendosierung, E...Entgasungsschacht, F...Schlitzdüse, G...Temperierbare Rolle, H...Gleitblech mit Kühlelementen, I...Flächenmassescanner, J...(Zug-)Spannungsausgleich, K...Wickelanlage, L...Kalander.

Die Zielstellung der Untersuchungen bestand in der Entwicklung eines geeigneten Anfahrprogramms und Prozesses für die kontinuierliche Extrusion, sowie die Untersuchung der Auswirkung von Prozessparametern, wie Massenstrom, Schneckenkonfiguration, Drehzahl und Temperaturprofil auf den Austrag und die Filmqualität des Extrudats.

5.1. Entwicklung eines Anfahrprofils

Ein entscheidender und herausfordernder Schritt bei feststoffreichen Extrusionsprozessen ist der Start des Verfahrens. Dabei wird der zunächst leere Extruder befüllt und so eingestellt, dass ein Übergang zum kontinuierlichen Betrieb möglich ist. Da im ungefüllten Extruder eine deutlich verringerte Durchmischung des Materials auftritt, ist diese Phase besonders kritisch für die Entwicklung einer Paste und das gleichmäßige Füllen der Schlitzdüse, ohne diese z.B. durch Agglomerate zu verstopfen. Dieser Abschnitt der Arbeit zeigt die Entwicklung eines geeigneten Anfahrprofils für die NMP-freie Schmelzflussextrusion der Kathodenpasten im Zweischneckenextruder auf.

Vorversuche mit Runddüse

Um die prinzipielle Machbarkeit der NMP-freien Extrusion von Kathodenmaterialien aufzuzeigen, wurden Versuche mit einer Runddüse mit *20 mm* Durchmesser durchgeführt. Dafür wurde bei einer Gerätetemperatur von *165 °C* ein Massenstrom von *3 kg* h^{-1}, sowie eine Drehzahl von *200 rpm* eingestellt.

Bei einem Druck von ca. *16 bar* wurde ein weicher, flexibler Strang extrudiert (siehe Abbildung 25), der auch an der Umgebung, während des Abkühlens für einige Minuten formbar blieb.



Abbildung 25: Extrusion von Kathodenpaste durch 20 mm Runddüse.

Die Vorversuche mit Runddüse zeigten, dass die NMP-freie Schmelzfluss Extrusion von Kathodenmaterialien, entsprechend *R02* (Tabelle 3), prinzipiell möglich ist.

Prozess mit Schlitzdüse

Die Entwicklung des Anfahrprofils der Extrusion für den Prozess mit Schlitzdüse wurde innerhalb des folgenden Parameterraums durchgeführt.:

Der Zweischneckenextruder wurde mit einer Gehäusetemperatur von *165 °C*, sowie mit einer Düsentemperatur von *170 °C* betrieben. Die Drehzahl der Schnecken wurde zwischen *200* und *1200 rpm* variiert und es wurden Masseströme von *3* bis *10 kg/h* an der Hauptdosierung eingestellt. Der manuell einstellbare Spalt der Schlitzdüse wurde auf *200 µm* eingestellt.

Extrusionsversuche bei einer Drehzahl von *200 rpm* und einem Massenstrom von *3 kg* h^{-1} führten zur vollständigen Verstopfung der Düse direkt zu Beginn des Extrusionsversuchs. Exemplarisch ist die Unterseite einer vollständig verstopften Schlitzdüse in Abbildung 26 dargestellt.



Abbildung 26: Unterseite der Schlitzdüse mit vollständig, mit Kathodenpaste, verstopftem Kleiderbügelkanal.

Der zylindrische Kanal, der in den sogenannten Kleiderbügel-Kanal der Schlitzdüse mündet, war mit fließfähiger Paste gefüllt, wohingegen sich im zum Düsenausgang hin aufspreizenden Kleiderbügel-Kanal eine inhomogene, fest verpresste Pulvermischung angesammelt hatte. Diese verhinderte den Materialaustritt durch die Düse. Der Versuch zeigte, dass das Erreichen der Fließfähigkeit des Materials, bevor die Extrusion in den kontinuierlichen Zustand übergeht, besonders kritisch ist.

Als wichtige Faktoren für die Fließfähigkeit des Materials wurden Druck, Massentemperatur und Schereintrag identifiziert. Da der Extruder zu Versuchsbeginn ungefüllt ist, liegt ein deutlich geringerer Druck zu Beginn des Versuchs, verglichen mit dem kontinuierlichen Betrieb der Maschine, vor. Der Schereintrag ist ebenfalls reduziert, da die rückfördernden Elemente (siehe Abbildung 35, oben (rot)) am Ende der durchmischenden Zonen bei niedrigerem Füllstand weniger effektiv sind. Somit ist ebenfalls die Massentemperatur geringer da sich das Material aufgrund der verminderten Reibung weniger stark selbst erhitzt.

In Versuchen mit Drehzahlen von *300*; *400* und *500 rpm*, bei einem konstanten Massenstrom von *3 kg* h^{-1} zeigte sich, dass die Extrusion durch die Schlitzdüse im Fall von *300* und *400 rpm* möglich ist. Bei *500 rpm* hingegen kam es zu Lufteinschlüssen im Extrudat, sowie zum partiellen Verstopfen der Düse (siehe Abbildung 27).

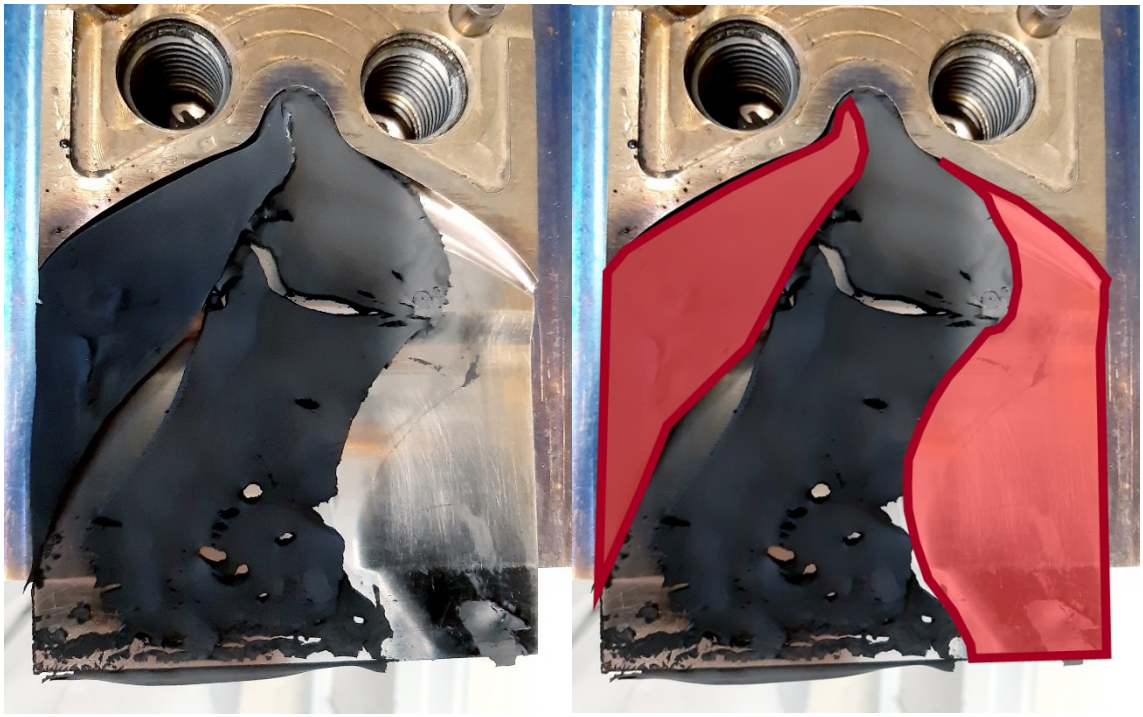


Abbildung 27: Unterseite der Düse nach der Extrusion mit Verstopfung am rechten Düsenrand; (rechts) Bereiche mit erstarrtem, festem Extrudat sind rot hervorgehoben, Extrudat im mittleren Bereich war nach dem Öffnen der Düse noch streichfähig.

Im Fall der partiellen Verstopfung der Düse floss das Extrudat gleichmäßig in einem Düsenabschnitt, während es in anderen Teilbereichen der Düse vollständig erstarrt war. Die verstopften Bereiche blieben auch während des kontinuierlichen Betriebs blockiert. Im freien Düsenteil floss das Extrudat ohne erkennbare Änderung des Drucks weiter.

Wurde die Extrusion mit Masseströmen von über *5 kg h*$^{-1}$ gestartet, wurde häufig die Druckgrenze von *100 bar* überschritten, bevor die Düse vollständig gefüllt war. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei so hohen Masseströmen die Verweilzeit des Materials im Extruder für das Schmelzen des PVDFs nicht ausreicht. Das sich nach erfolgreichem Start der Schlitzdüsenextrusion die Masseströme auf bis zu *10 kg h*$^{-1}$ erhöhen ließen, ohne dass Verstopfungen auftraten, lässt sich dadurch erklären, dass im kontinuierlichen Betrieb die, aufgrund des höheren Füllgrads, deutlich erhöhten Scherkräfte und die Wärmeentwicklung zu einem schnelleren Schmelzen des PVDFs führen.

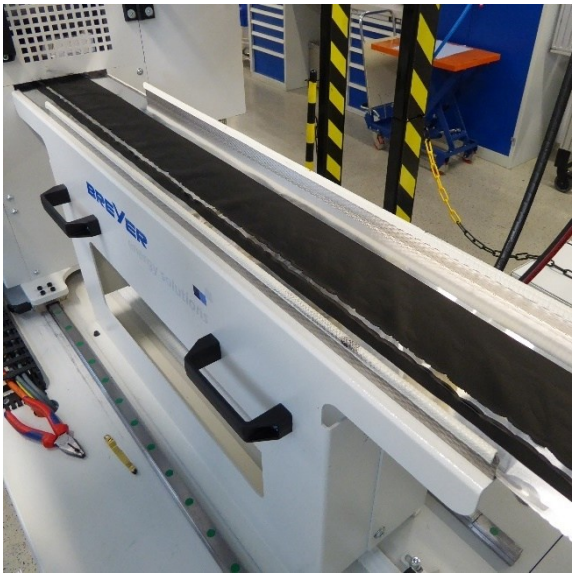


Abbildung 28: Extrudierte Kathode auf dem Gleitblech der Rolle-zu-Rolle-Anlage bei punktueller Verstopfung der Düse.

Während des kontinuierlichen Betriebs des Extruders bei Masseströmen unterhalb von *10 kg h*$^{-1}$ stellte sich ein sichtbar stärkerer Massenstrom des Extrudats in der Düsenmitte ein, der zu den Rändern hin geringer wurde. Dadurch stellten sich, abhängig von der Bahngeschwindigkeit der Al-Folie, die in Abbildung 29 Schäden im extrudierten Film ein.

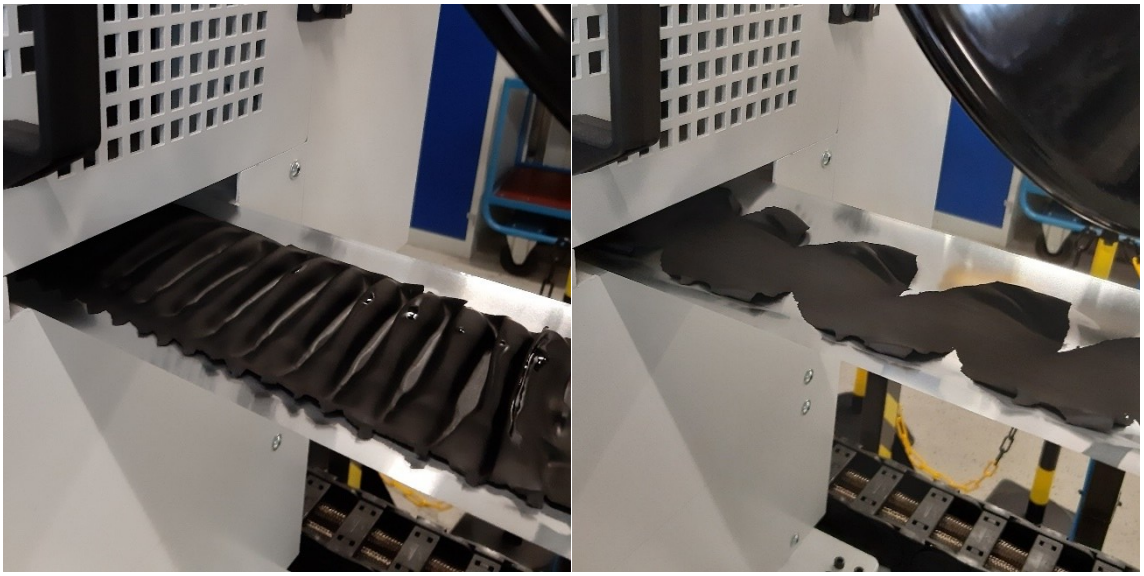


Abbildung 29: Inhomogene Strömungsverteilung während der Extrusion; links: Wellenbildung im Extrudat bei geringer Bahngeschwindigkeit; rechts: Risse im Rand des extrudierten Films bei erhöhter Bahngeschwindigkeit.

Fahren des Prozesses mit Massesträmen von unter *10 kg* h^{-1} sowie Drehzahlen unterhalb von *1200 rpm* führte nach einiger Zeit zum partiellen Verstopfen der Düse, insbesondere in den Randbereichen. In einigen Fällen verringerte sich der Massenstrom auf einer Düsenseite deutlich, oder es kam zu zeitlich, periodischen Schwankungen des Düsenaustrags. Beispiele für die Fehlbilder des extrudierten Films in diesen Fällen sind in Abbildung 30 gezeigt.

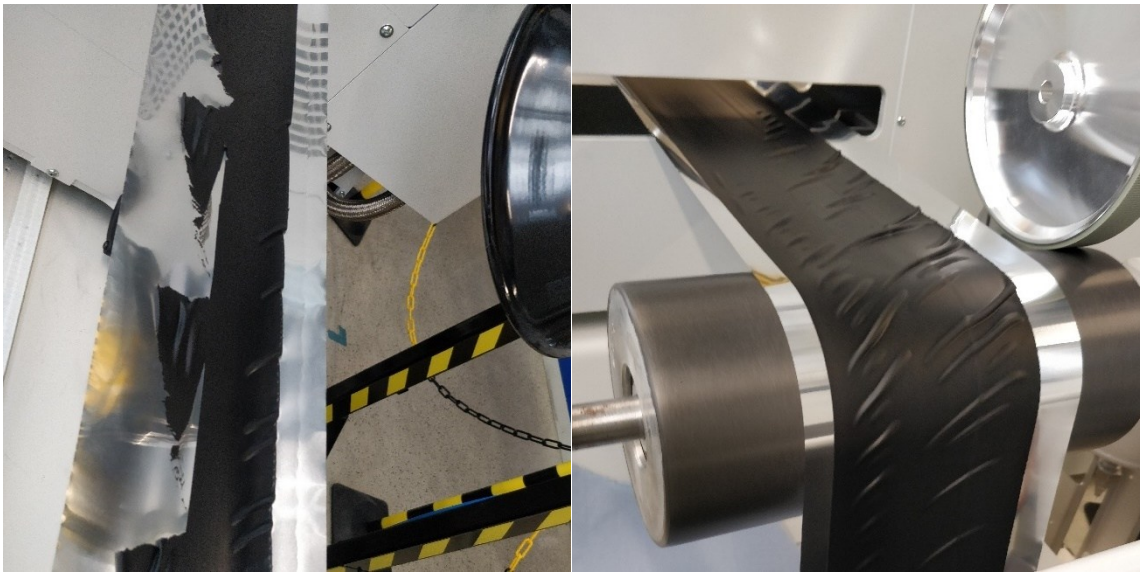


Abbildung 30: Fehlerhafte Extrusion durch ungleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit; links: Gradient der Strömungsgeschwindigkeit entlang der Schlitzdüse; rechts: Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein geeignetes Anfahrprogramm für die Schlitzdüsenextrusion erarbeitet. Dabei wurden Drehzahl und Massenstrom gleichermaßen erhöht, um den dimensionslosen Durchsatz Q im Extruder konstant zu halten. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 12 aufgeführt.

$$Q = \frac{\dot{V}}{nd^3} \tag{6}$$

Q... Durchsatz; $\dot{V}$... Volumenstrom; n... Drehzahl; d... Durchmesser

Das Erhöhen des Massenstroms auf *10 kg h^{-1}* sorgte für eine gleichmäßigere Materialverteilung in der Düse. Zudem wurde verhindert, dass sich Material an den Düsenrändern absetzte und diese verstopfte. Mit einer Extrudertemperatur von *165 °C*, einer Drehzahl von *1200 rpm* und einem Massenstrom von *10 kg h^{-1}* konnten durch manuelle Verringerung des Düsenspalts im laufenden Versuch ein homogener Film mit Flächenbelegungen von ca. *570 g m^{-2}* (ohne Al-Folie), über längere Zeiträume von über *15 min* extrudiert werden.

Tabelle 12: Optimierte Parameter für Versuchsstart der Schlitzdüsenextrusion.

<table>
<tr><th>Zeitpunkt</th><th>Extruder-temp. in °C</th><th>Drehzahl in rpm</th><th>Massenstrom in kg h^{-1}</th><th>Düsenspalt in µm</th></tr>
<tr><td>Versuchsbeginn</td><td rowspan="10">165</td><td rowspan="2">360</td><td>0</td><td rowspan="9">~ 200</td></tr>
<tr><td>Bis zum Materialaustritt aus der Düse</td><td>3</td></tr>
<tr><td rowspan="7">Schrittweise Erhöhung mit 30 – 90 s pro Schritt</td><td>480</td><td>4</td></tr>
<tr><td>600</td><td>5</td></tr>
<tr><td>720</td><td>6</td></tr>
<tr><td>840</td><td>7</td></tr>
<tr><td>960</td><td>8</td></tr>
<tr><td>1.080</td><td>9</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1.200</td><td rowspan="2">10</td></tr>
<tr><td>Nach 3 min Haltezeit</td><td>< 200</td></tr>
</table>

Das Erhöhen des Massenstroms auf *10 kg* h^{-1} sorgte für eine gleichmäßigere Materialverteilung in der Düse. Zudem wurde verhindert, dass sich Material an den Düsenrändern absetzte und diese verstopfte. Mit einer Extrudertemperatur von 165 °C, einer Drehzahl von *1.200* rpm und einem Massenstrom von *10 kg* h^{-1} konnten durch manuelle Verringerung des Düsenspalts im laufenden Versuch ein homogener Film mit Flächenbelegungen von ca. *570 g* m^{-2} (ohne Al-Folie), über längere Zeiträume von über *15 min* extrudiert werden.

Weiterhin zeigte es sich als vorteilhaft für eine gleichmäßige Beschichtung, den extrudierten Film mit Hilfe der Bahngeschwindigkeit der Al-Folie etwas zu dehnen (siehe Abbildung 31).

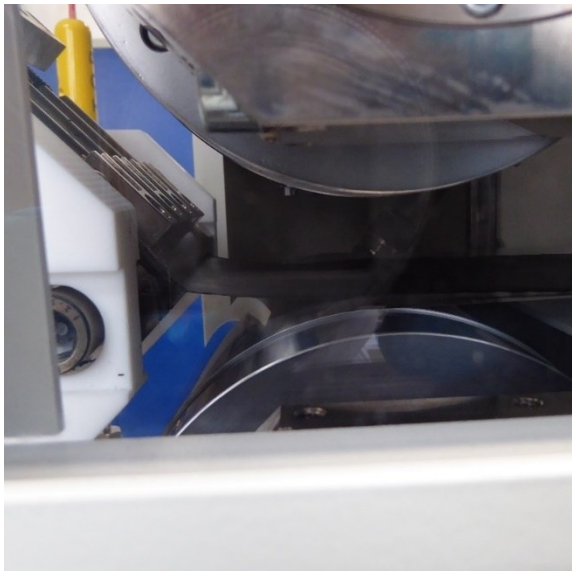


Abbildung 31: Extrusion durch Schlitzdüse direkt auf den Stromableiter; Dehnung des Extrudats durch erhöhte Bahngeschwindigkeit.

Beispielhaft für den optimierten Anfahrprozess sind die Messdaten eines Extrusionsversuchs in Abbildung 32, sowie die des Flächenmassescans der dazugehörigen Elektrode in Abbildung 34 dargestellt.

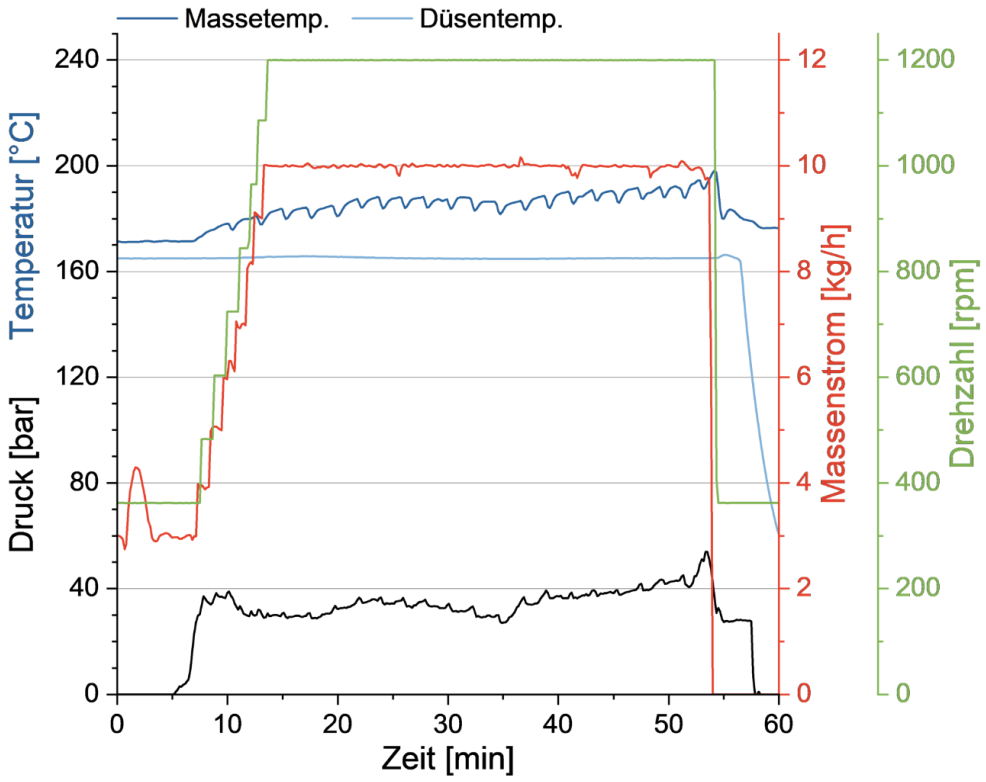


Abbildung 32: Extrusionsdaten einer viskoelastischen Kathodensuspension entsprechend R02 (Tabelle 3), sowie Schneckenkonfiguration 1 (Abbildung 35, oben), Start der Zeitskala entspricht dem der Dosierung.

Im Diagramm der Extrusionsdaten ist erkennbar, dass der direkt vor dem Düseneingang gemessene Druck (Abbildung 32, schwarz) etwa *5 min* nach dem Start der Hauptdosierung zu steigen beginnt. Nach *6,5 min* bewegt er sich zwischen *33* und *39 bar* und es kommt zum Austritt des Extrudats über die volle Düsenbreite. Während die Temperatur der Extrudergehäuseelemente, sowie der Düse über die gesamte Versuchszeit konstant bei *165 °C* bleibt, steigt die Massentemperatur im Laufe des Versuchs von *172 °C* auf bis zu *198 °C* an. Es fällt auf, dass sich das Erhöhen des Durchsatzes der Extrusion (*6,5 – 12 min*) nicht auf den Druck vor der Düse auswirkt. Erst als *35 min* nach Start der Hauptdosierung der Düsenspalt manuell verringert wurde, sind ein Ansteigen des Drucks, sowie der Massentemperatur zu erkennen. Weiterhin zeigt sich ein periodisches Absinken der Massentemperatur das jeweils nach *~2,2 min* auftritt. Während dieses Absinkens der Temperatur sind ebenfalls geringfügige Anstiege des Drucks erkennbar und auch ein etwas erhöhter Materialaustritt aus der Düse wurde beobachtet. Die Ursache hierfür können Rückdrall-Effekte im Extruder sein, die zu einem schwankenden Füllstand des Geräts führen. Die gegenüber der Gerätetemperatur erhöhte Massentempe-

ratur wird durch den mechanischen Energieeintrag in die hochviskose Suspension verursacht. Ein Druckanstieg z.B. durch erhöhten Füllstand vor den rückfördernden Schneckenelementen, sowie vor der Düse verstärkt die Reibungseffekte zusätzlich.

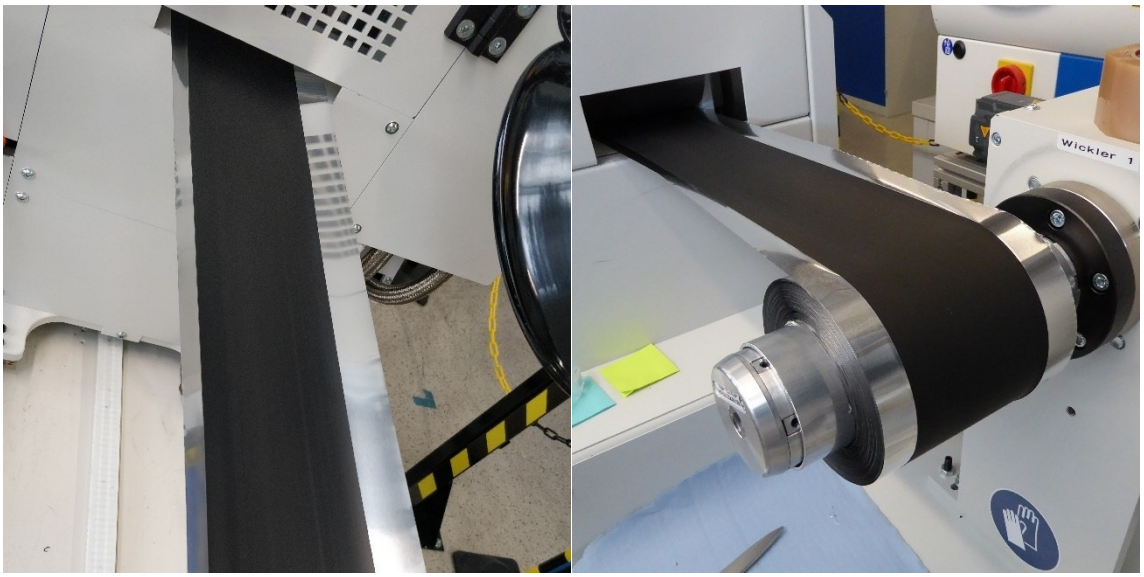


Abbildung 33: Elektroden nach gleichmäßiger Extrusion ohne erkennbare Fehlerbilder; extrudierte Kathode: (links) einseitig beschichtete Kathode; (rechts) einseitig beschichteter Elektrodenwickel.

Die extrudierte Elektrode selbst zeigte eine gleichmäßige, glatte Oberfläche, gute Kantenqualität, sowie eine ausreichende Haftkraft zum Stromableiter. In Abbildung 33 ist die extrudierte Elektrode ca. *40 min* nach dem Start der Hauptdosierung gezeigt.

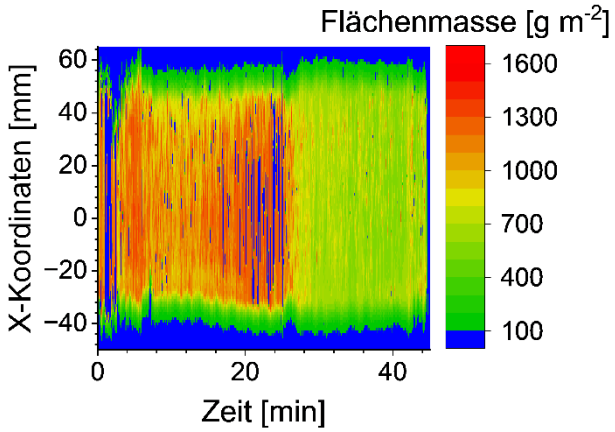


Abbildung 34: Flächenmassescan einer NMP-frei extrudierten Kathode, mit Rezeptur entsprechend R02 (Tabelle 3), sowie Schneckenkonfiguration 1 (Abbildung 35, oben), Start der Zeitskala entspricht dem ersten Messpunkt des Extrudats.

Zur genaueren Beurteilung der Filmqualität kann der in Abbildung 34 gezeigte Flächenmassescan hinzugezogen werden. Die Zeitskala des Flächenmassescans beginnt zum Zeitpunkt des ersten Materials im Flächenmassescanner und liegt etwa *7 min* hinter der

Zeitskala der Extrusionsdaten in Abbildung 32. Wegen der räumlichen Trennung zwischen Extruder und Flächenmassescanner, sowie der variablen Bahngeschwindigkeit kann keine exakte zeitliche Beziehung hergestellt werden. Im Flächenmassescan zeigt sich, dass ab der manuellen Verringerung des Spalts der Schlitzdüse (*35 min* Abbildung 32; *27 min* Abbildung 34) eine Elektrode mit homogener Filmqualität kontinuierlich extrudiert werden konnte.

5.2. Untersuchung von Prozesseinflüssen auf die NMP-freie Schmelzfluss-Extrusion von Kathodenpasten

Im folgenden Kapitel werden einzelne Prozesseinflüsse der Extrusion auf die Filmqualität des Extrudats diskutiert. Dazu gehören die Anpassung der Schneckenkonfiguration, die Wahl der Drehzahl, sowie die Steuerung der Massentemperatur über die Temperierung des Geräts.

5.2.1. Untersuchung des Einflusses der Schneckenkonfiguration

Dieser Abschnitt der Arbeit geht im Detail auf die im Zweischneckenextruder verwendeten Schneckenkonfigurationen ein. Diese sind in Abbildung 35 schematisch dargestellt.

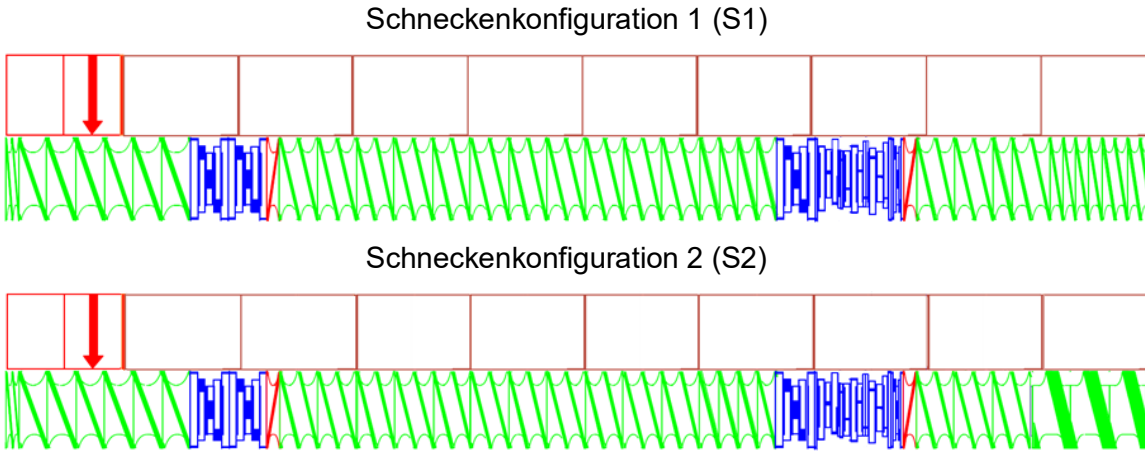


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Schneckenkonfigurationen des Extruders; (oben) Schneckenkonfiguration 1 mit langsam fördernden, zweigängigen Schneckenelementen vor der Düse; (unten) Schneckenkonfiguration 2 mit schnell fördernden, eingängigen Schneckenelementen; Extrusionsrichtung von links nach rechts; (grün) fördernde -, (blau) mischende -, (rot) rückfördende Elemente.

Die oben in Abbildung 35 dargestellte Schneckenkonfiguration wird in dieser Arbeit als Schneckenkonfiguration 1 bezeichnet. Die roten Rechtecke im oberen Teil der Skizze stellen die Gehäuseelemente des Extruders dar. Der rote Pfeil symbolisiert dabei den Einfüllschacht der Hauptdosierung. Unterhalb, in Grün dargestellt, sind das Material

fördernde, hier zweigängige, Schneckenelemente sichtbar. Schneckenelemente mit weniger Windungen fördern das Material pro Umdrehung schneller und über eine größere Strecke, verglichen mit solchen mit mehr Windungen, relativ zur Länge des Schneckenelements. In Blau dargestellt sind das Material durchmischende Schneckenelemente, die nur eine geringe, materialfördernde, Wirkung besitzen. In Rot dargestellt sind rückfördernde Schneckenelemente, die aufgrund ihrer entgegengesetzten Windung das Material zurück in Richtung der Dosierung fördern. Der Einsatz der rückfördernden Elemente (rot) unmittelbar nach den durchmischenden Elementen (blau) sorgt dafür, dass sich der Füllstand in der durchmischenden Zone erhöht. Dadurch kommt es zu einem höheren Schereintrag, sowie zu einer längeren Verweilzeit des Materials in dieser Zone, was voraussichtlich zu einer homogeneren Verteilung der Materialien führt.

Die verwendeten Schneckenkonfigurationen beinhalten zwei durchmischende Zonen. Die erste, kürzere, dieser Zonen (in dem zweiten und *3.* Gehäuseelement) dicht hinter der Dosierung, soll zunächst eine gleichmäßige Materialverteilung gewährleisten, da in den fördernden (grünen) Schneckenabschnitten kaum Durchmischung stattfindet. Bei der Förderung des Materials durch den *4.* bis *6.* Gehäuseabschnitt erwärmt sich das zuvor feste PVDF und wird formbar. In der zweiten, längeren, durchmischenden Zone soll die hochviskose Suspension vollständig homogenisiert werden, der Schereintrag ist zudem hoch genug, dass eine ausreichende Fließfähigkeit für die Schlitzdüsenextrusion erreicht wird.

Im Vergleich unterscheiden sich Schneckenkonfiguration 1 und 2 hinsichtlich der fördernden Elemente im zehnten Gehäuseabschnitt des Extruders, unmittelbar vor der Schlitzdüse. Im Fall von S1 findet zwischen Gehäuseabschnitt 9 und 10 ein Wechsel von schneller zu langsamer fördernden Schneckenelementen statt. Dies soll den Füllstand im letzten Abschnitt des Extruders erhöhen und den notwendigen Druck vor der Schlitzdüse aufbauen. Bei S2 hingegen wird ein anderer Ansatz verfolgt. Dort findet ein Wechsel von schnell fördernden zweigängigen Schneckenelementen zu schneller fördernden, eingängigen Elementen statt. Dadurch soll das Material nach der zweiten Mischzone mit möglichst geringer Verweilzeit im Extruder extrudiert werden. Es wird in Kapitel 5.3 gezeigt, dass die hochviskosen Kathodenpasten ein scherverdünnendes Verhalten besitzen, wie es auch von NMP basierten Suspensionen mit PVDF-Binder bekannt ist[101]. Es ist daher davon auszugehen, dass es durch die Mischzone zu einem deutlichen

Absinken der Viskosität in der Suspension kommt. Durch die eingängigen Schneckenelemente soll die Paste durch die Schlitzdüse gefördert werden, bevor sich die Strukturviskosität wieder aufbauen kann.

In zwei, bis auf die Schneckenkonfiguration identischen, Versuchsaufbauten wurden Kathodenpasten mit Rezeptur entsprechend R02 (Tabelle 3) extrudiert.

Extrusionsparameter sowie Flächenmassescan für einen Versuch mit S1 sind beispielhaft in Abbildung 32 bzw. Abbildung 34 dargestellt.

Die Versuchsparameter und Messdaten für einen Versuch mit S2 sind in Abbildung 36, bzw. in Abbildung 37 gelistet.

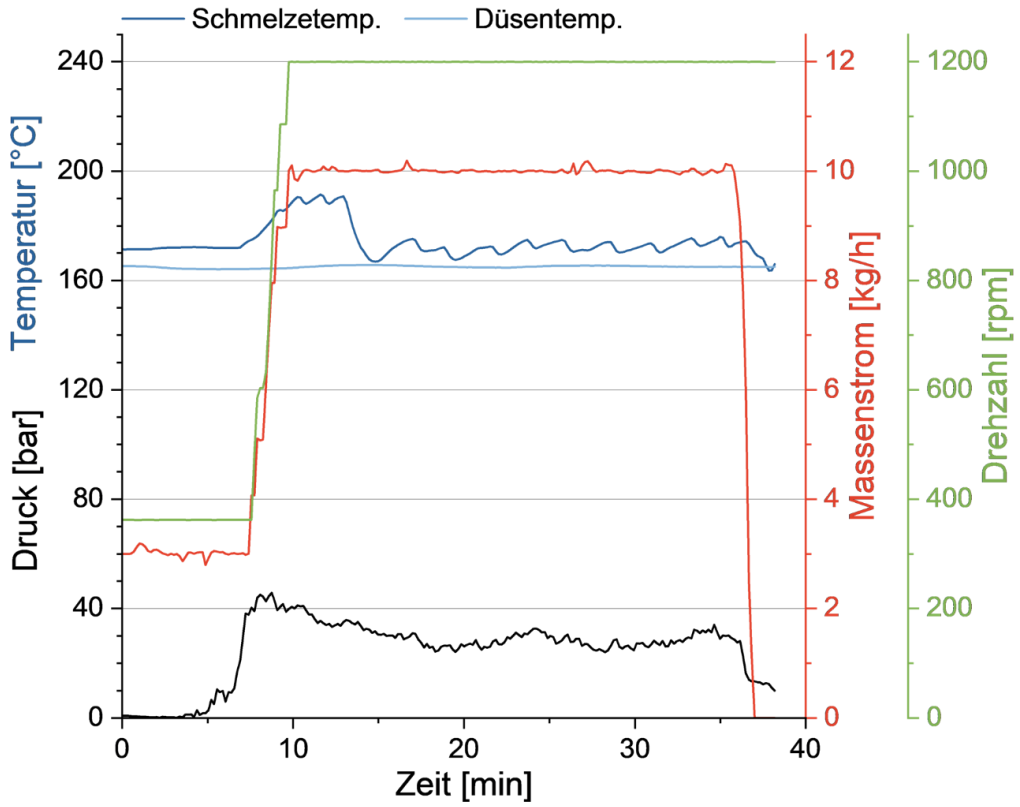


Abbildung 36: Extrusionsdaten einer viskoelastischen Kathodensuspension entsprechend R02 (Tabelle 3), sowie Schneckenkonfiguration 2 (Abbildung 35, unten), Start der Zeitskala entspricht dem der Dosierung.

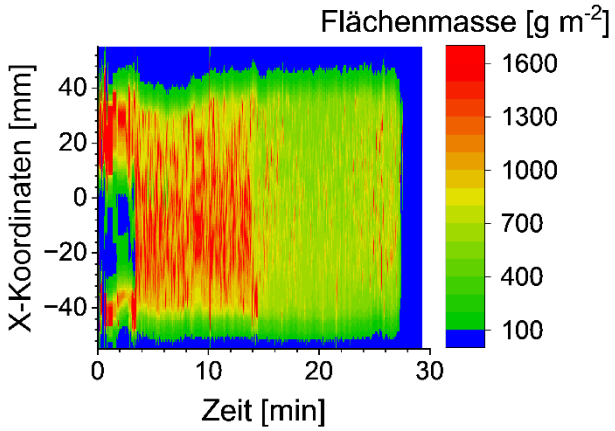


Abbildung 37: Flächenmassescan einer NMP-frei extrudierten Kathode mit Rezeptur entsprechend R02 (Tabelle 3), sowie Schneckenkonfiguration 2 (Abbildung 35, unten); Start der Zeitskala entspricht dem ersten Messpunkt des Extrudats.

Mit beiden Schneckenkonfigurationen konnte die hochgefüllte Suspension kontinuierlich extrudiert werden. Ebenso wurden in beiden Fällen gleichmäßige Beschichtungen mit Flächengewichten von ca. *550 g m*$^{-2}$ (abzgl. der Al-Folie) erhalten. Unterschiede zwischen S1 und S2 zeigen sich allerdings im Druck, welcher unmittelbar vor der Schlitzdüse gemessen wird. Im Fall von S1 wurden *39,2* $\pm$ *2,0 bar* und im Fall von S2 *28,0* $\pm$ *2,3 bar* während der kontinuierlichen Extrusion des Films gemessen. Auch die Massentemperatur der Pasten, welche kurz vor dem Düseneingang gemessen wurde, wich in den zwei Versuchsaufbauten stark voneinander ab. Hier wurden *189,3* $\pm$ *1,5 °C* für den Versuch mit S1 und *172,7* $\pm$ *1,6 °C* für den Versuch mit S2 gemessen. Weiterhin wurde beobachtet, dass es bei Verwendung von S2 weniger häufig zu partiellen Verstopfungen der Düse kam, und diese, wenn sie auftraten, im Gegensatz zu den Versuchen mit S1, nach einiger Zeit aus der Düse herausgedrückt wurden.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass mit beiden verwendeten Schneckenkonfigurationen (siehe Abbildung 35) unter gleichen Prozessparametern vergleichbare Kathodenfilme kontinuierlich extrudiert werden konnten. Allerdings wirkte sich der Einsatz von S2 positiv auf die Stabilität des Prozesses aus. Dies spricht dafür, dass die kürzere Verweilzeit im Extruder zwischen durchmischender Zone und Schlitzdüse das Fließverhalten in Letzter verbessert. Ebenso zeigte sich, dass die Anpassung der Schneckenkonfiguration den für die Extrusion eines Films mit *550 g m*$^{-2}$, notwendigen Druck um *28,6 %* reduzierte und die Massentemperatur bei Verwendung von S2 im Gegensatz zu S1 *16,6 °C* tiefer lag. Somit kann auch von einem deutlich verringerten notwendigen Energieeintrag während des Mischprozesses ausgegangen werden.

Durch den Einsatz von schneller fördernden eingängigen Schneckenelementen unmittelbar vor der Schlitzdüse konnte der, für die Extrusion eines Films mit *550 g m^{-2}*, notwendige Druck um *28,6 %* reduziert werden.

5.2.2. Untersuchung des Einflusses der Drehzahl

Um den Einfluss der Drehzahl auf die Filmqualität in der Schmerzflussextrusion zu untersuchen, wurden Experimente mit niedriger, mittlerer und hoher Drehzahl im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Um eine gute Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten, wurde in allen hier betrachteten Versuchen die Schneckenkonfiguration 2 (Abbildung 35, unten) eingesetzt. Die Kathodenmaterialien wurden im Verhältnis *72,3 : 4,4 : 4,3 : 19* (NMC : PVDF : CB : EC), entsprechend *R02* (Tabelle 3), eingesetzt.

Die Versuche zeigen, dass nach dem Anfahren der Extrusion die Anpassung der Drehzahl auf *350*; *400*; *844* und *1200 rpm* zu keiner messbaren Änderung des Drucks vor der Schlitzdüse führte. In jedem Fall konnte ein gleichmäßiger Film mit ca. *550 g m^{-2}* Flächengewicht kontinuierlich extrudiert werden. Es zeigten sich keinerlei optische Unterschiede an den hergestellten Elektroden.

Dieses Resultat deckt sich mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen Beobachtung, dass sich bei der Untersuchung der hochviskosen Kathodensuspension im Messkneter keine Änderung des Drehmoments für die verschiedenen Drehzahlen zeigte. Der gemessene Druck scheint vielmehr durch den Massenstrom bei der Schlitzdüsenextrusion und die Spalthöhe beeinflusst zu werden. Der Massenstrom wurde in allen Versuchen konstant gehalten.
Auch wenn der Einfluss der Drehzahl im kontinuierlichen Betrieb der Extrusion eine untergeordnete Rolle für den bloßen Austrag der Paste zu spielen scheint, ist sie ein wichtiger Parameter für das Dispergieren der Materialien darin. Der Einfluss der Drehzahl auf die Mikrostruktur der Elektroden, sowie die elektrochemischen Eigenschaften wird in Kapitel 7.1 gesondert diskutiert.

5.2.3. Untersuchung des Einflusses der Massentemperatur

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Massentemperatur auf die Filmqualität des Extrudats beschrieben. Es wurde die Massentemperatur des Extrudats durch Anpassung der Temperierung des Extrudergehäuses reguliert. Die Extrusionsversuche bei den verschiedenen Massentemperaturen lassen sich grob in drei Gruppen clustern. Die tiefsten

Massentemperaturen bei kontinuierlicher Extrusion lagen zwischen *110* und *135 °C*, mittlere Massentemperaturen bei *136 – 160 °C* und die höchsten bei *161 – 185 °C*.

In Extrusionsprozessen mit den höchsten Massentemperaturen (*161 – 185 °C*) stieg farbloser Dampf aus dem Extrudat direkt an der Schlitzdüse, sowie unmittelbar davor auf. In dem Fall wurden gleichmäßige, ebene Elektroden erhalten (siehe Abbildung 33). Im Vergleich dazu zeigten sich bei Extrusionsprozessen mit tieferen Temperaturen, häufiger eine Filmablösung auf der Rolle-zu-Rolle Anlage, etwa durch U-Krümmung des Komposits oder Schrumpfen des Films. Beispiele für diese Fehlerbilder sind in Abbildung 38 gezeigt.

In Versuchen bei mittleren Massentemperaturen zwischen *136 – 160 °C* konnte kein Dampf beobachtet werden. Stattdessen wirkte der extrudierte Film feucht und bildete nach kurzer Zeit auf der Al-Folie Blasen, die bei Durchlaufen der Rolle-zu-Rolle-Anlage geglättet wurden. Beispielhaft sind solche Elektrodenabschnitte in Abbildung 39 dargestellt. Weiterhin wurde bei abgekühlten Elektroden beobachtet, dass sich kleine farblose Kristalle auf der Al-Folie unter den Blasen gebildet hatten. Die Blasenbildung nahm bei Massentemperaturen unterhalb von *150 °C* deutlich ab.

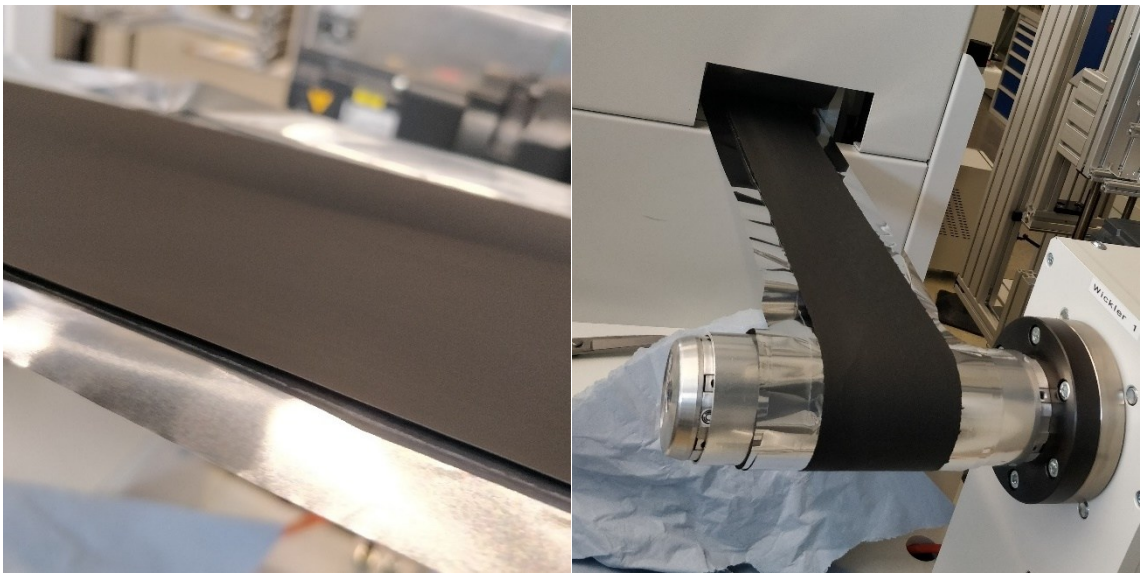


Abbildung 38: Filmablösung bei extrudierten Kathoden durch Schrumpfen des Komposits; links: Partielle Filmablösung an den Elektrodenrändern, 90° versetzt zur Zugrichtung, durch Krümmung der Elektrode; rechts: Vollständige Filmablösung in Zugrichtung.

Es ist anzunehmen, dass Oberflächennahes EC bei hohen Temperaturen (*>160 °C*) vom freistehenden Film abdampft, bevor dieser auf die Al-Folie appliziert wird. Im mittleren Temperaturbereich findet dieser Prozess noch statt, wenn der Film bereits auf dem CC

liegt und Blasen entstehen. Es ist anzunehmen, dass bei Massentemperaturen *<150 °C* nicht genügend EC verdampft, um Blasen in der Elektrode zu bilden.



Abbildung 39: Blasenbildung zwischen extrudiertem Film und Al-Folie; links: mit Unregelmäßigkeiten an den Elektrodenrändern durch Anhaftung am Düsenrand; rechts: Gradient der Blasenbildung entlang der Schlitzdüse, sowie Gradient der Schichtdicke, höhere Schichtdicke am linken Elektrodenrand.

Im tiefsten Massentemperaturbereich der Extrusionsversuche zwischen *110* und *135 °C* traten weder Dämpfe noch eine Blasenbildung im extrudierten Film, oder ein erkennbares Schrumpfen des Extrudats auf. Allerdings kam es in diesem Temperaturbereich häufig zu partiellen Verstopfungen der Düse insbesondere in den Randbereichen.

Die Modifikation des Gleitblechs der Rolle-zu-Rolle-Anlage (siehe Abbildung 24, H) mit vier zusätzlichen Lüftern, sowie einem kühlenden *Peltier*-Element, konnte die Blasenbildung im extrudierten Film deutlich vermindern und ermöglichte die kontinuierliche Produktion von Filmen ohne erkennbare Defekte.

Die Extrusionsversuche bei verschiedenen Massentemperaturen zeigten, dass der optimale Massentemperaturbereich zwischen *135* und *145 °C* liegt. In diesem Bereich ist ein stabiles, kontinuierliches Fließen der Paste möglich. Es ist essenziell, das Extrudat direkt nach der Beschichtung der Al-Folie zu kühlen, um eine Blasenbildung im Film durch ausdampfendes EC zu verhindern. Dies wirkt sich zudem positiv auf die Haftung des Komposits zum CC aus. Ein sichtbares Schrumpfen und damit das Ablösen des Extrudats tritt besonders bei höheren Temperaturen auf.

5.3. Rheologische Charakterisierung der extrudierten Pasten

Die rheologische Untersuchung der NMP-frei extrudierten Kathodenpasten ist entscheidend, um das Verhalten der Paste im Extruder und beim Austrag aus der Schlitzdüse zu verstehen. Rheologische Daten bilden die Grundlage für Modellierungen des Fließverhaltens in den einzelnen Prozessschritten und sind unerlässlich für die gezielte Auslegung von Geräten, wie beispielsweise bei der Wahl der Schnecken-konfiguration oder der Schlitzdüsengeometrie.

In dieser Arbeit orientierte sich die Auslegung der Apparaturen näherungsweise an rheologischen Daten von NMP-basierten Kathodenslurrys mit hohen Feststoff-gehalten.[101,144] Die hier durchgeführten rheologischen Untersuchungen an den extrudierten Pasten sollen jedoch die Möglichkeit bieten, zukünftig Extruder und Düsen speziell auf die Anforderungen der NMP-freien Schmelzflussextrusion von Kathodenmaterialien abzustimmen. Dadurch sollen höhere Durchsätze erzielt und die Qualität der produzierten Filme weiter verbessert werden können.

Als Grundlage der Untersuchung wurde der im experimentellen Aufbau zu erwartende Scherraten-Bereich der Extrusion durch die Schlitzdüse abgeschätzt. Die Berechnung der Scherrate durch einen rechteckigen Spalt erfolgte nach Gleichung (7).

$$\dot{\gamma} = \frac{6 \cdot \dot{V}}{b \cdot h^2} = \frac{6 \cdot \dot{m} \cdot \rho}{b \cdot h^2} \tag{7}$$

$\dot{\gamma}$... Scherrate; b... Breite (*110 mm*); h... Höhe; $\dot{m}$... Massenstrom; ρ... Dichte (*2,8 g cm*$^{-3}$)

In Abbildung 40 sind die berechneten Scherraten, für die in dieser Arbeit verwendete, *110 mm* lange Schlitzdüse in Abhängigkeit der Spalthöhe, sowie des Massenstroms an NMP-frei extrudiertem Kathodenmaterial mit einer experimentell bestimmten Dichte von *2,8 g cm*$^{-3}$ dargestellt. Für den in dieser Arbeit gewählten Versuchsaufbau mit Spalthöhen zwischen ca. *75 – 200 µm*, bei einem Massenstrom von *10 kg h*$^{-1}$, sind entsprechend Gleichung (7) Scherraten von *3.818 - 27.152 s*$^{-1}$ von Bedeutung.

Im Doppel-Kapillarrheometer wurden Messungen mit *0,5 mm* Runddüsen bei *140 °C* mit Scherraten im Bereich von *100* bis *60.000 s*$^{-1}$ durchgeführt. Beispielhaft ist eine Messkurve in Abbildung 41 dargestellt.

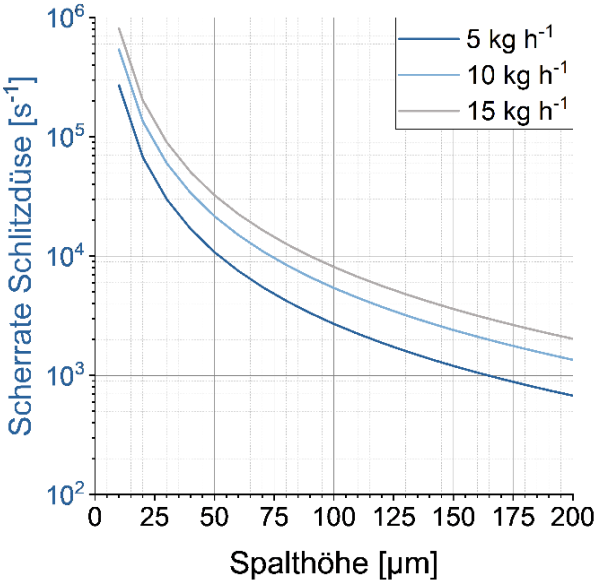


Abbildung 40: Berechnete Scherraten in einer 110 mm Schlitzdüse in Abhängigkeit der Spalthöhe; für Massenströme von 5; 10 und 15 kg h^{-1}; für eine Extrudat-Dichte von 2,8 g cm^{-3}.

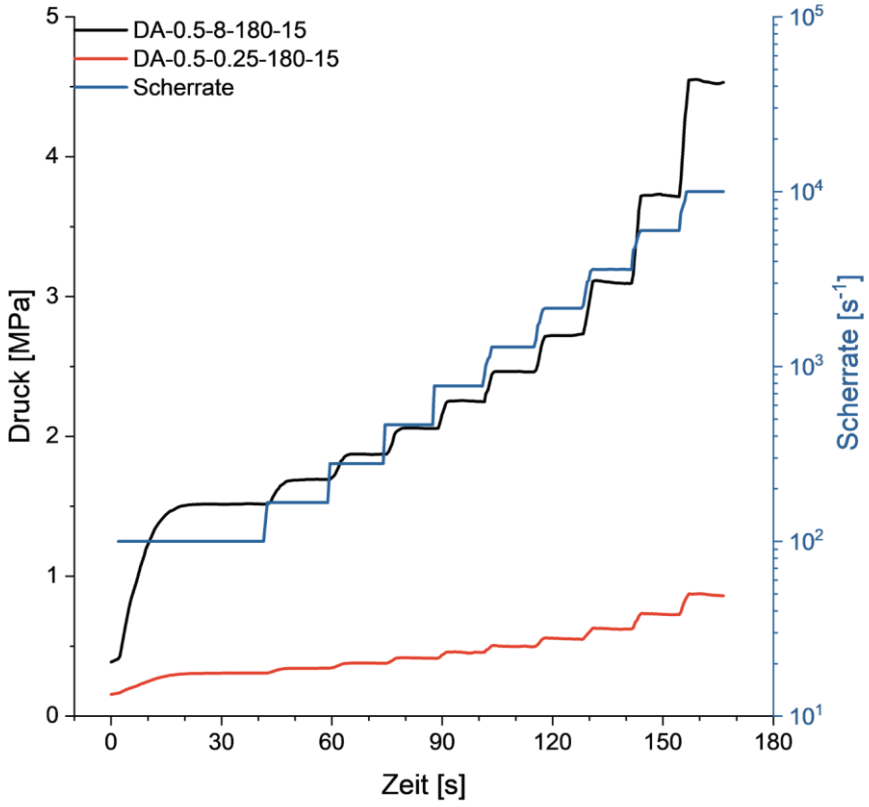


Abbildung 41: Druckverläufe für eine extrudierte Kathodenmasse im Doppel-Kapillarrheometer; mit 0,5 mm Runddüsen mit 8 bzw. 0,25 mm Länge; im Scherratenbereich von 100 bis 10.000 s^{-1}; bei 140 °C.

Das Diagramm (Abbildung 41) zeigt in blau die Scherrate, welche in Stufen erhöht und bis zur Konstanz der in beiden Kapillaren gemessenen Drücke gehalten wird. In Schwarz

ist der Druckverlauf der Messung im Kanal mit der *8 mm* langen Düse dargestellt, in Rot der der Messung im Kanal mit der *0,25 mm* langen Nulldüse. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl der Druck, als auch der Anstieg des Drucks im Kanal mit der *8 mm* langen Düse größer sind als bei der Nulldüse.

Abbildung 42 zeigt die, gegen Ende des in Abbildung 41 dargestellten Versuchs, aus dem Doppel-Kapillarrheometer extrudierten Stränge. Links, beim Strang aus der *8 x 0,5 mm* ist eine Raue Oberfläche zu erkennen, wohingegen der Strang aus der Nulldüse (rechts) glatt ist. Ursächlich für das gemeinhin als *„Shark skin“* bekannte Phänomen sind Fließinstabilitäten, die bei hohen Scherraten auftreten. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit die Prozessgrenzen des Systems zu kennen, um Filme mit hoher Qualität extrudieren zu können.

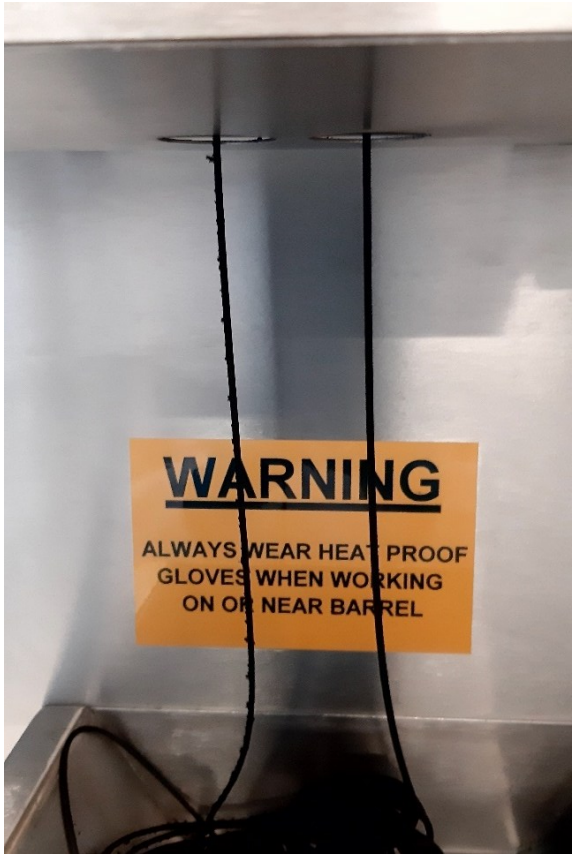


Abbildung 42: Aus dem Doppel-Kapillarrheometer extrudierte Kathodenpaste, links: durch 8 x 0,5 mm Runddüse mit "shark skin" aufgrund von Fließinstabilität bei hohen Scherraten, rechts: aus 0,25 x 0,5 Nulldüse.

Konstruktionsbedingt kann das Kapillarrheometer nur den Druck oberhalb der Düse messen, wodurch neben dem viskosen Duckverlust, verursacht durch Scherkräfte in der Düse, auch Ein- und Auslaufeffekte mitgemessen werden. Der Einsatz der *0,25 mm* langen Nulldüse in der zweiten Kapillare ermöglicht die Anwendung der *Bagley*-Korrektur

(nach ISO 11443), mit der Ein- und Auslaufeffekte für die Bestimmung der korrigierten Schubspannung mathematisch abgezogen werden können. Dies ist möglich, da die Scherkräfte in der kurzen Nulldüse vernachlässigbar klein sind.

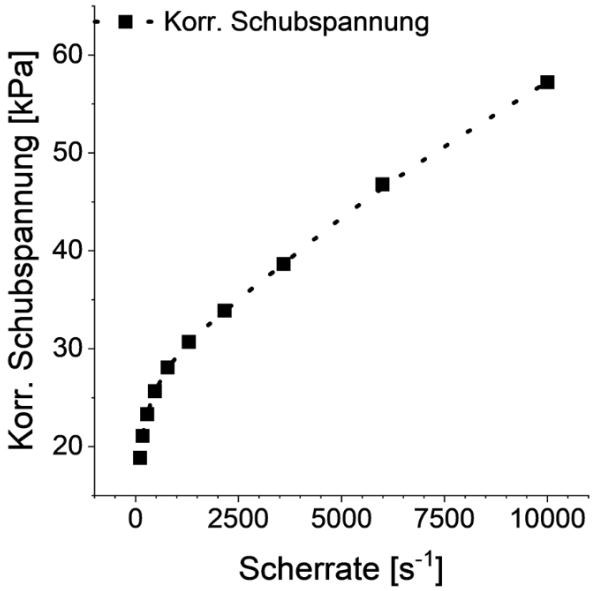


Abbildung 43: Korrigierte Scherrate der in Abbildung 41 dargestellten Messdaten nach Bagley-Korrektur des Druckverlusts an der Nulldüse.

Die korrigierte Schubspannung in Abhängigkeit der Scherrate ist in Abbildung 43 dargestellt.

Der nichtlineare Verlauf der korrigierten Schubspannung gegen die Scherrate deutet auf ein pseudoplatisches (scherverdünnendes) Verhalten der hochkonzentrierten Suspension hin, welches sich auch bei NMP-basierten Kathodensuspensionen mit PVDF als Binder zeigt. Da das viskoelastische Fließverhalten dafür sorgt, dass die reale Scherrate am Rand der Kapillare deutlich höher als im Zentrum der Kapillare ist, wurde zusätzlich eine *Weissenberg-Rabinowitsch*-Korrektur für nichtparabolische Geschwindigkeitsprofile angewendet.

Unter Anwendung der *Bagley*-, sowie *Weissenberg-Rabinowitsch*-Korrektur, kann aus den Messdaten die Scherviskosität berechnet werden. In Abbildung 44 ist sowohl die korrigierte Schubspannung τ_{korr} als auch die Scherviskosität η der NMP-frei extrudierten Kathodenpasten gegen die korrigierte Scherrate $\dot{\gamma}$ aufgetragen. Gleichung (8) zeigt die Abhängigkeit der korrigierten Schubspannung von der korrigierten Scherrate, mit einem R^2-Wert von *0,97977* und Gleichung (9) die der Scherviskosität von der korrigierten

Scherrate mit einem R^2-Wert von *0,99715*. Beide Punkteschaaren konnten mit hoher Genauigkeit als Polynome dritten Grades gefittet werden.

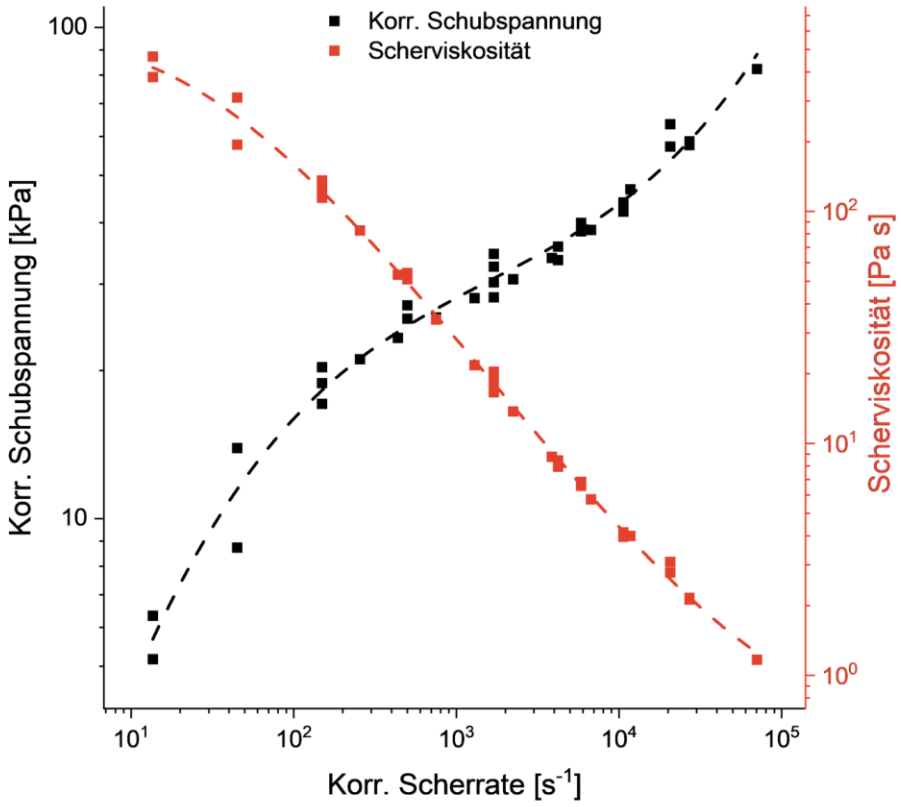


Abbildung 44: Korrigierte Schubspannung und Scherviskosität gegen die korrigierte Scherrate extrudierter Pasten im Doppel-Kapillarrheometer; aus mehreren, nach Bagley korrigierten Messungen; mit 0,5 mm Runddüsen; im korrigierten Scherratenbereich von ca. 10 bis 70.000 s^{-1}; bei 140 °C.

$$\tau_{korr} = 0{,}0414\ kPa\ s^3 \cdot \dot{\gamma}^3 - 0{,}400\ kPa\ s^2 \cdot \dot{\gamma}^2 - 1{,}46\ kPa\ s \cdot \dot{\gamma} - 0{,}446\ kPa \quad (8)$$

$$\eta = 0{,}0414\ Pa\ s^4 \cdot \dot{\gamma}^3 - 0{,}400\ Pa\ s^3 \cdot \dot{\gamma}^2 + 0{,}458\ Pa\ s^2 \cdot \dot{\gamma} + 2{,}55\ Pa\ s \quad (9)$$

In Abbildung 44 zeigt sich im Verlauf der Scherviskositätskurve (rot) das von NMP-basierten Kathodenslurrys bekannte, scherverdünnende Verhalten, das maßgeblich durch die Viskositätseigenschaften des PVDF verursacht wird. Dementsprechend ist eine höher werdende Schubspannung (schwarz) für die Extrusion bei höheren Scherraten nötig. Verglichen mit konventionellen Kathodenslurrys ist die gemessene Scherviskosität etwa um den Faktor 10 höher als die von Haarmann *et al.* untersuchte NMP-basierte Kathodensuspension mit einem Feststoffgehalt von *75 wt.-%*[101]. Betrachtet man in der in dieser Arbeit eingesetzten Rezeptur sowohl das geschmolzene EC, als auch das PVDF als flüssig, läge der Feststoffgehalt bei *76,6 wt.-%*. Die scherratenabhängige Abnahme der Viskosität verläuft in beiden Fällen sehr ähnlich.

Obwohl das Deformationsverhalten der Paste im Kapillarrheometer nicht direkt untersucht wurde, ermöglichten die in der *Bagley*- sowie in der *Weissenberg-Rabinowitsch*-Korrektur getroffenen Näherungen die Berechnung der Dehnspannung σ und Dehnviskosität η_e in Abhängigkeit der Dehnrate $\dot{\epsilon}$. Die Daten sind in Abbildung 45 aufgetragen.

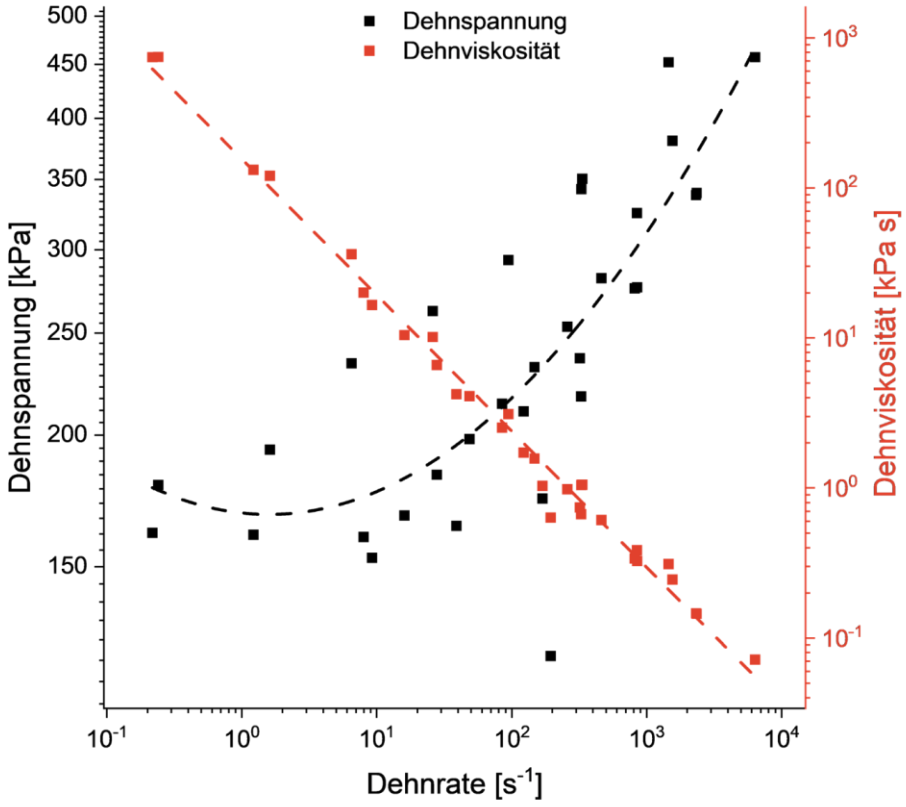


Abbildung 45: Berechnete Dehnspannung und Dehnviskosität gegen die Dehnrate extrudierter Kathodenmassen im Doppel-Kapillarrheometer; aus mehreren, nach Bagley korrigierten Messungen; mit 0,5 mm Runddüsen; im korrigierten Scherratenbereich von ca. 10 bis 70.000 s $^{-1}$; bei 140 °C.

Ähnlich der Scherviskosität nimmt auch die Dehnviskosität (rot) mit steigender Dehnrate ab (dehnverdünnendes Verhalten). Die Dehnviskosität beschreibt die elastischen Eigenschaften der Paste, bzw. wie diese auf Kompression oder Streckung reagiert. Die Messwerte aus Abbildung 45 können so interpretiert werden, dass beispielsweise bei der Extrusion durch eine Düse geringere Druckverluste auftreten, wenn die Paste schneller extrudiert wird.

Aus Abbildung 45 wird ersichtlich, dass die Werte der dehnratenabhängigen Dehnspannung stark streuen. Auch wenn sich ein quadratisches Verhalten im untersuchten Bereich andeutet, ist die Genauigkeit des Fits (10) mit einem R^2 von 0,*64239* sehr gering. Es lässt sich lediglich die Größenordnung einordnen.

$$\sigma = 0{,}0342\ kPa\ s^2\ \dot{\epsilon}^2 - 0{,}0138\ kPa\ s\ \dot{\epsilon}\ + 2{,}23\ kPa \tag{10}$$

Für die Abhängigkeit der Dehnviskosität von der Dehnrate zeigt sich ein deutlicher linearer Zusammenhang, der durch Gleichung (11) mit einem R^2 von *0,99046* beschrieben werden kann.

$$\eta_e = -0{,}907\ kPa\ s^2\ \dot{\epsilon} + 2{,}19\ kPa\ s \tag{11}$$

Das Verständnis für die Deformationseigenschaften der Pasten ist entscheidend für die Auslegung der Geometrie von Extruder und insbesondere der Düse.
Neben den Fließ- und Deformationseigenschaften der NMP-frei extrudierten Kathodenpasten spielen auch die Wandgleiteigenschaften eine entscheidende Rolle für den Extrusionsprozess. Beim Wandgleiten ist die Haftung des Extrudats zum Werkzeug (z. B. Extruder, Düse) verringert. Dadurch kommt es zu einem geringeren Druckabfall und der Energiebedarf der Extrusion sinkt. Weiterhin kann ein Wandgleiten in der Düse ebenfalls Oberflächendefekte, wie Shark Skin oder Schmelzebruch minimieren. Um das Wandgleiten des Extrudats zu untersuchen, wurden Messungen mit drei verschiedenen zueinander proportionalen Düsen (0,5 x 8 mm; 1 x 16 mm; 2 x 32 mm) durchgeführt. Das Messprinzip basiert darauf, dass ohne Wandgleiten in allen zueinander proportionalen Düsen dasselbe Fließverhalten zu erwarten wäre. Tritt jedoch Wandgleiten auf, so sollten die Effekte in Düsen mit geringerem Durchmesser aufgrund des höheren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses ausgeprägter sein.

Abbildung 46 zeigt den Verlauf der ermittelten Wandgleitgeschwindigkeit, aufgetragen gegen die Schubspannung. Es zeigt sich, dass oberhalb von *40 kPa* (*0,4 bar*) bereits Wandgleiten einsetzt und mit höheren Schubspannungen stark zunimmt.

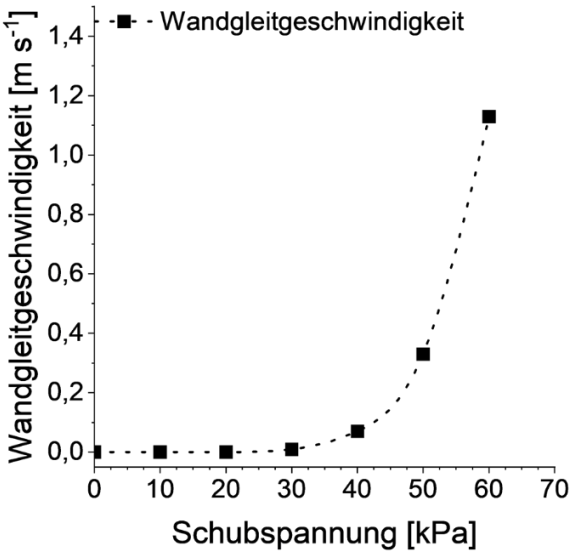


Abbildung 46: Berechnete Wandgleitgeschwindigkeit der extrudierten Pasten gegen die Schubspannung; aus mehreren nach Bagley korrigierten Datensätzen für proportionale Runddüsen (0,5; 1; 2 mm); bei 140 °C.

Um ebenfalls die Temperaturabhängigkeit des Fließverhaltens des Extrudats beurteilen zu können, wurde im Doppel-Kapillarrheometer der temperaturabhängige Druckverlauf der Extrusion durch eine *0,5 mm* Runddüse mit einer Scherrate von *250 s^{-1}* aufgenommen. Die Messkurve ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Untersuchungen zeigen, dass bei den in den Extrusionsversuchen vorherrschenden Drücken von etwa *20* bis *50 bar* auch Wandgleiten einen Beitrag zum Fließverhalten leistet. Diese deutlich höheren Drücke liegen jedoch außerhalb des Messbereichs des Kapillarrheometers.

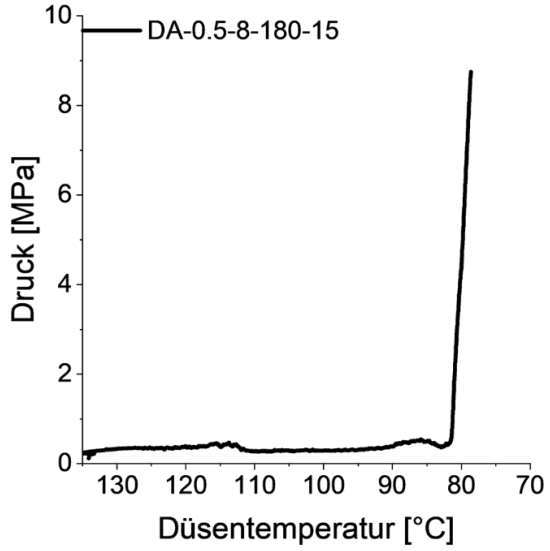


Abbildung 47: Temperaturabhängiger Druckverlauf extrudierter Kathodenmasse im Kapillarrheometer; mit 0,5 mm Runddüsen mit 8 mm Länge; bei 250 s^{-1}; Abkühlen.

Es fällt auf, dass der Druck im Bereich von *135* bis *82 °C* nur geringfügig schwankt und kein Trend erkennbar ist. Unterhalb von *82 °C*, erstarrt das Extrudat zu einem elastischen Festkörper. Der Druck steigt stark an und es fließt kein Material mehr durch die Düse.

Der Versuch mit einer abkühlenden Kapillare zeigt, dass theoretisch auch niedrigere Massetemperaturen als die bisher untersuchten, *110 – 185 °C* für die Extrusion geeignet sind, solange sie oberhalb von *82 °C* liegen. Weiterhin kann gefolgert werden, dass die Paste diese Temperatur bis zum Auftrag auf den CC nicht unterschreiten sollte, um formbar zu bleiben.

5.4. Erforschung der Anpassbarkeit des Prozesses auf industrielle Anforderungen

In dieser Arbeit wurde ein NMP-freier Extrusionsprozess zur kontinuierlichen Herstellung von Kathoden für Lithiumionen Batterien im Pilotmaßstab erarbeitet. Dieser Abschnitt umfasst weiterführende Tests zur Untersuchung der Anpassbarkeit der neuartigen Herstellungsmethode auf industrielle Anforderungen.

Nutzung einer Entgasung

In industriellen Extrusionsprozessen werden üblicherweise Entgasungseinheiten eingesetzt, um sowohl flüchtige Bestandteile als auch Restfeuchtigkeit aus dem Material zu entfernen. Gleichzeitig wird so verhindert, dass Lufteinschlüsse im Extrudat entstehen, die die Qualität des erzeugten Films durch Fließinstabilität, oder Druckschwankungen beeinträchtigen könnten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Extrusionsversuche unter Einsatz eines Entgasungsschachts bei Atmosphärendruck in der neunten Gehäusezone durchgeführt. Die Schneckenkonfigurationen 1 und 2, die in den Versuchen verwendet wurden, sind schematisch in Abbildung 35 auf Seite 72 dargestellt. Das Gehäuseelement mit dem Entgasungsschacht wurde unmittelbar hinter der zweiten Mischzone positioniert. Für die Versuche kam der in Kapitel 5.1 entwickelte Anfahrprozess zum Einsatz.

In allen Fällen, unabhängig von der Schneckenkonfiguration, kam es zu Beginn der Extrusion durch die Schlitzdüse zu einem parallelen Materialaustritt durch den Entgasungsschacht. Dies ist beispielhaft in Abbildung 48 dargestellt.

Der Austritt der Paste durch den Entgasungsschacht deutet darauf hin, dass die Schnecke im Bereich des Schachts vollständig gefüllt war. Zwar hätten die rückfördernden Elemente (rot) am Ende der zweiten Mischzone (blau, siehe Abbildung 35) den Füllstand im Entgasungsbereich reduzieren sollen, allerdings scheint der Druckaufbau durch die Schlitzdüse einen so starken Rückstau des Materials zu verursachen, dass der Entgasungsschacht nicht als solcher funktionierte.



Abbildung 48: Kathodenmasse tritt aus dem Entgasungsschacht des Extruders aus.

Eine mögliche Lösung wäre, zwischen Entgasungsschacht und Düse eine längere Strecke mit fördernden Elementen zu integrieren, um den Rückstau zu minimieren. Dies erscheint jedoch aufgrund der technischen Limitierung des Geräts und der in Kapitel 5.2.1 gewonnenen Erkenntnis, dass es für die Kontinuität des Extrusionsprozesses vorteilhaft ist das Material nach der Mischzone möglichst schnell auszutragen, nicht sinnvoll.

Das Risiko von Lufteinschlüssen in der Paste ist in diesem Fall akzeptabel, da für die herzustellenden Elektroden eine Porosität von etwa *30 %* angestrebt wird, die für eine hohe Strombelastbarkeit erforderlich ist. Aufgrund dieser Überlegungen wurde im weiteren Verlauf der Versuche auf die Nutzung des Entgasungsschachts verzichtet.

Erhöhung des NMC-Gehalts

Der in dieser Arbeit verwendete AM-Gehalt der extrudierten Pasten liegt mit, abzüglich EC, *89,2 %* etwas unterhalb der industriell üblichen AM-Gehalte von ca. *93 – 98 %*. In der Praxis werden besonders hohe AM-Gehalte angestrebt, um so die Energiedichte der Zelle zu erhöhen und zeitgleich Passivmaterialkosten einzusparen. Obwohl die Versuche im Messkneter zur Optimierung der Rezeptur (siehe Kapitel 4.2.3) die hier genutzte

Zusammensetzung bereits als sehr gut geeigneten Kompromiss aus AM-Gehalt und Verarbeitbarkeit, bei guter elektrischer Leitfähigkeit identifiziert hatten, wurden auch im Extruder Versuche zur Erhöhung des NMC-Gehalts unternommen.

In diesen Versuchen wurde der Extruder mit einer zusätzlichen gravimetrischen Dosierung (siehe Seite 62 Abbildung 24, D) in Gehäusezone 6 (siehe Seite 72 Abbildung 35, unten) vor der zweiten durchmischenden Zone ausgestattet. Während die Hauptdosierung mit der Pulvermischung entsprechend *R02* (Tabelle 3) befüllt war, wurde in der zweiten Dosierung reines NMC 622 eingesetzt. Nach dem Anfahren der Extrusion wurde sukzessive der Massenstrom der Hauptdosierung reduziert und der der zweiten Dosierung erhöht, sodass ein Gesamtmassenstrom von *10 kg* h^{-1} beibehalten wurde. Der Anteil des zugesetzten NMC wurde erhöht, bis Fließinstabilitäten während der Extrusion sichtbar wurden. Anschließend wurde der NMC-Anteil wieder reduziert, bis kontinuierlich mit guter Filmqualität extrudiert werden konnte. Die Daten eines beispielhaften Extrusionsversuchs sind in Abbildung 49 und der Flächenmassescan der hergestellten Elektroden in Abbildung 50 dargestellt.

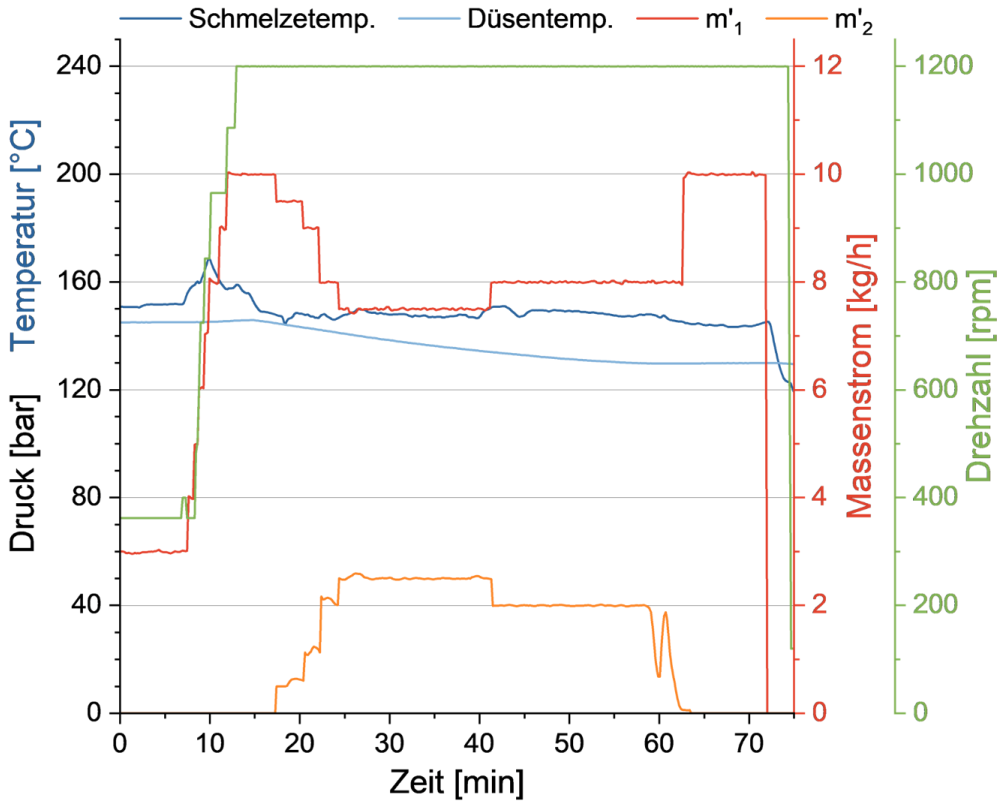


Abbildung 49: Extrusionsdaten eines Versuchs zur Erhöhung des NMC-Gehalts der viskoelastischen Kathodensuspension; Massenstrom 1: der Pulvermischung entsprechend R02 (Tabelle 3) aus der Hauptdosierung (rot); Massenstrom 2: NMC 622 aus der zweiten Dosierung (orange); sowie Schneckenkonfiguration 2 (Abbildung 35, unten), Start der Zeitskala entspricht dem der Dosierung.

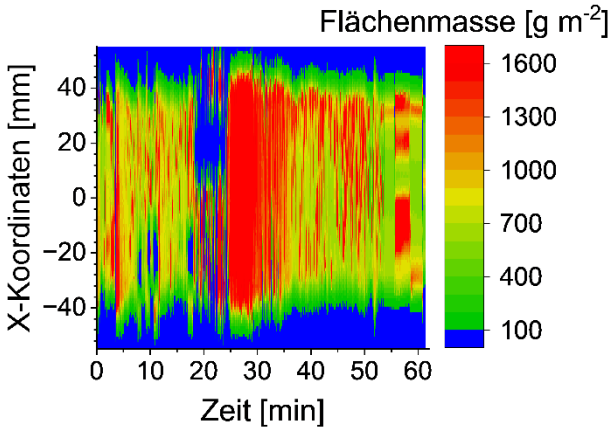


Abbildung 50: Flächenmassescan einer NMP-frei extrudierten Kathode, aus dem Versuch zur Erhöhung des NMC-Gehalts des Extrudats, sowie Schneckenkonfiguration 2 (Abbildung 35, unten), Start der Zeitskala entspricht dem ersten Messpunkt des Extrudats.

Beim Vergleich der Abbildung 49 und Abbildung 50 ist zu beachten, dass sich die Zeitskala von Abbildung 49 auf den Start der Hauptdosierung bezieht und die Zeitskala von Abbildung 50 auf den ersten Messpunkt des Extrudats. Aufgrund der prozessparameterabhängigen Verweilzeit des Materials im Extruder sowie der im Versuch variierten Bahngeschwindigkeit der Al-Folie können die Messdaten beider Diagramme nicht zeitlich zusammengeführt werden. In den Extrusionsdaten ist der Massenstrom der Pulvermischung (m'_1) in rot und der des reinen NMC (m'_2) in orange dargestellt. Bis auf partielle Verstopfungen am linken Düsenrand während des Aufbauens des Massenstroms, hier erkennbar an den blauen Bereichen zwischen *5* und *15 min* in Abbildung 50, konnte die Extrusion erfolgreich gestartet werden. Das Erhöhen des NMC-Anteils verlief ohne erkennbare Veränderungen der Filmqualität, bis es bei einem Massenstrom Verhältnis von *7,5 : 2,5* zur nahezu vollständigen Verstopfung der Düse kam. Der NMC-Anteil in der Elektrode abzüglich EC lag zu diesem Zeitpunkt, bei *91,9 %*. Durch manuelles Erweitern des Düsenspalts konnte die Verstopfung vollständig gelöst und ein gleichmäßiger Materialfluss wieder hergestellt werden. Die Reduktion der NMC-Einspeisung auf ein Massenstromverhältnis von *8 : 2*, was *91,4 %* NMC in der finalen Elektrode entspricht, konnten auch niedrigere Flächenbelegungen von ca. *550 g m*$^{-2}$ kontinuierlich in guter Qualität extrudiert werden.

Die Versuche zeigten, dass auch die Extrusion von AM-reicheren Pasten nach dem in dieser Arbeit erarbeiteten Verfahren möglich ist. Dass größere Mengen an reinem NMC vor der letzten durchmischen Zone eingesetzt wurden, birgt das Risiko einer unvollständigen Durchmischung und begünstigt Fließinstabilitäten. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch Pasten mit höherem NMC-Gehalt extrudiert werden könnten, wenn der

NMC-Anteil der Pulvermischung in der Hauptdosierung im Versuch erhöht werden könnte. Dennoch ist es vielversprechender den Versuch mit einer Feststoff-ärmeren Paste anzufahren und den Feststoffgehalt erst im laufenden Betrieb zu erhöhen.

Eine elektrochemische Charakterisierung der Elektrode mit *91,4 %* NMC folgt in Kapitel 7.1.

Extrusion von Filmen mit geringer Schichtdicke

Die in dieser Arbeit angestrebte Zielflächenbelegung für die Extrusion von *550 g* m^{-2} liegt deutlich über dem industriellen Stand der Technik, welcher zu Gunsten der Strombelastbarkeit häufig im Bereich von *200 – 250 g* m^{-2} angesiedelt ist.[28] Um die Vielseitigkeit des entwickelten Prozesses zu demonstrieren, wurde ein weiterer Extrusionsversuch durchgeführt. Ziel war es, durch eine manuelle Verringerung des Düsenspalts die Schichtdicke des extrudierten Films so weit wie möglich zu reduzieren, ohne dabei Fließinstabilitäten oder sichtbare Schäden am Film zu verursachen.

Um die Qualität des Films weiter zu optimieren, wurde der Extruder nach dem erfolgreichen Start des Versuchs so gekühlt, dass die Paste bei Massentemperaturen zwischen *110* und *125 °C* extrudiert werden konnte. Wie bereits in Kapitel 5.3 gezeigt, bleibt die Fließfähigkeit der Paste auch bei Temperaturen im Bereich von *140* bis *90 °C* gewährleistet. Gleichzeitig wird durch die niedrigere Temperatur die Blasenbildung im Film, verursacht durch das Verdampfen von EC, deutlich reduziert.

Für den Abschnitt des Versuchs, in dem die Schichtdicke verringert wurde, erfolgten zudem folgende Anpassungen: Die Drehzahl des Extruders wurde von *360* auf *400 rpm* erhöht, um eine verbesserte Durchmischung zu erzielen. Gleichzeitig wurde der Massenstrom von *10* auf *9,5 kg* h^{-1} reduziert, um die Scherrate in der Düse zu senken.

Die Messdaten des Extruders und die Ergebnisse des Flächenmassescans sind in Abbildung 51 und Abbildung 52 dargestellt. Die Verringerung des Düsenspalts begann *85 min* nach Start der Dosierung (siehe Abbildung 51). Im Diagramm des Flächenmassescanns ist sind die Messwerte der resultierenden Elektrode, ab *76 min*, dargestellt.

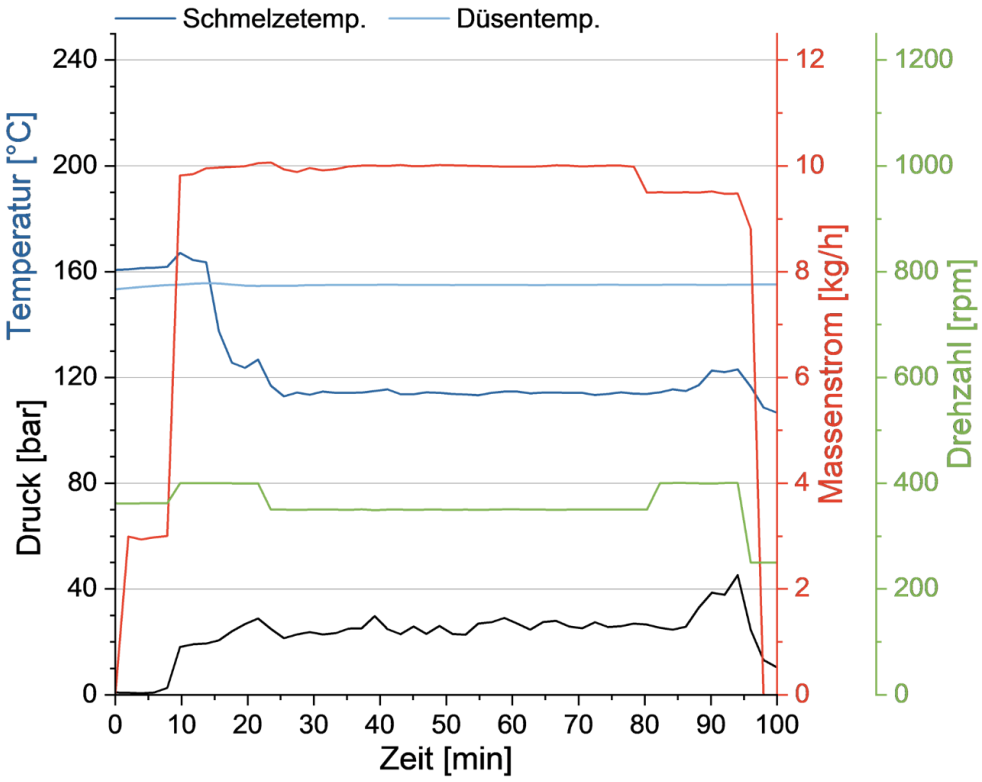


Abbildung 51: Extrusionsdaten eines Versuchs zur Verringerung der Schichtdicke des Extrudats; Massenstrom 1: der Pulvermischung entsprechend R02 (Tabelle 3) aus der Hauptdosierung (rot); Massenstrom 2: NMC 622 aus der zweiten Dosierung (orange); sowie Schneckenkonfiguration 2 (Abbildung 35, unten); Start der Zeitskala entspricht dem der Dosierung.

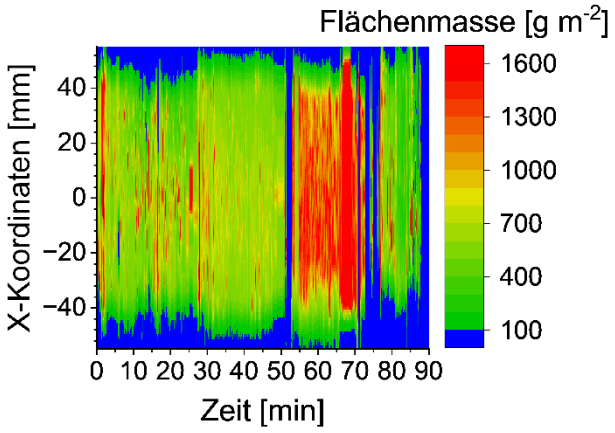


Abbildung 52: Flächenmassescan eines Versuchs zur Verringerung der Schichtdicke des Extrudats, sowie Schneckenkonfiguration 2 (Abbildung 35, unten), Start der Zeitskala entspricht dem ersten Messpunkt des Extrudats.

Im Diagramm der Extrusionsdaten (Abbildung 51) ist erkennbar, dass ein Massenstrom von *9,5 kg* h^{-1} kontinuierlich bei *400 rpm* extrudiert wurde. Es ist zu erkennen, dass der Druck im Laufe des Versuchs von *28* auf *42 bar* ansteigt. Ebenfalls ist ein Anstieg der

Massentemperatur von *110* auf *125 °C* zu erkennen. Der Flächenmassescan zeigt, dass insbesondere im Bereich von *80* bis *85 min* ein gleichmäßiger Film extrudiert wurde. Die im Scan gemessene Flächenbelegung lag bei *150 – 210 g* m^{-2}. Diese Flächenbelegungen konnten durch Wiegen von ausgestanzten Elektrodenstücken bestätigt werden. Weiterhin wurde bemerkt, dass die unkalandrierte Elektrode eine deutlich verbesserte Haftung zum CC zeigte, und eine geringere U-Krümmung aufwies.

Der Versuch zeigte, dass auch die kontinuierliche Herstellung von Kathoden mit deutlich niedrigeren Flächenbelegungen möglich ist. Die theoretische Flächenkapazität der Kathode lag in diesem Bereich bei ca. *2,5 – 3 mAh* cm^{-2}.

Herstellung beidseitig beschichteter Elektroden

In nahezu allen kommerziellen LIBs kommen Wickel, oder Stapel von beidseitig beschichteten Elektroden zum Einsatz. Aus diesem Grund wurde die Eignung des in dieser Arbeit entwickelten Prozesses für die Herstellung beidseitig beschichteter Kathoden ebenfalls untersucht.

Hierfür wurde zunächst eine einseitige Kathode mit ca. *550 g* m^{-2} Flächengewicht hergestellt. Während der laufenden Extrusion wurde die Rolle-zu-Rolle-Anlage gestoppt, der bereits einseitig beschichtete Wickel mit dem Unbeschichteten getauscht und die Anlage erneut gestartet. Somit konnte eine beidseitig beschichtete Elektrode mit gleichen, konstanten Extrusionsparametern für beide Lagen hergestellt werden.

Die Daten des Extrusionsversuchs sowie der Flächenmassescan der Elektrode sind in den Abbildung 51 und Abbildung 52 dargestellt. Dabei ist die Beschichtung der ersten Seite in den Minuten *33 – 50* und die der Zweiten zwischen *53 – 70 min* im Flächenmassescan zu erkennen. Beispielhaft ist ein Foto der Elektrode im laufenden Versuch in Abbildung 53 dargestellt.

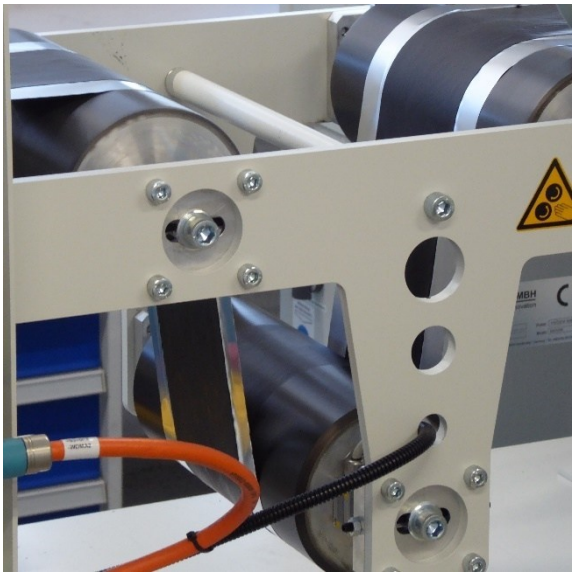


Abbildung 53: Doppelseitige Kathode ohne erkennbare Fehlbilder; Hergestellt durch konsekutive Beschichtung mittels NMP-freier Schmelzflussextrusion.

Wie in Abbildung 53 zu erkennen ist, wurden beide Beschichtungen mit guter Film- und Kantenqualität prozessiert. Des Weiteren ließ sich die Elektrode wickeln, ohne das Beschädigungen auftrat, oder sich eine Schicht löste. Allerdings wurden auch Unterschiede beim Beschichten der zweiten Seite festgestellt. Etwa wirkte der Film auf der zweiten Seite längere Zeit feucht, was sich durch eine dunklere Färbung und einen Glanz der Elektrode bemerkbar machte. Weiterhin wurde festgestellt, dass der beidseitig beschichtete Wickel nach dem Abkühlen größtenteils durch auf der Elektrodenoberfläche gewachsenen EC-Kristalle verklebt war. Die zweite Elektrodenseite zeigt zudem nur eine sehr schwache Haftkraft zur Al-Folie. Zwischen Komposit und Al-Folie waren ebenfalls EC-Kristalle zu erkennen. Durch das Einbringen einer zusätzlichen Al-Folie in den beidseitig beschichteten Wickel, konnten ein Verkleben der Kathodenpasten vermieden werden. Somit gelang die semi-kontinuierliche Produktion einer beidseitig beschichten Kathode durch NMP-freie Extrusion.

Die Versuche zur doppelseitigen Beschichtung von Kathoden haben gezeigt, dass dieses Verfahren prinzipiell möglich ist und damit ein entscheidendes Kriterium für die industrielle Anwendbarkeit der Elektroden erfüllt. Allerdings traten während der Beschichtung der zweiten Seite einige unerwünschte Phänomene auf, wie das Verkleben des Wickels, langsames Erstarren der Paste und eine deutlich geringere Haftung des Komposits auf dem CC. In Abbildung 54 ist beispielhaft ein zuvor erfolgreich, beidseitig durch

Extrusion beschichteter, Elektrodenwickel abgebildet, an dem beide Kompositlagen aneinanderhaften, während sich die als zweites Beschichtete Lage vollständig von der Al-Folie gelöst hat.



Abbildung 54: Abgelöste Elektrodenseite an verklebtem, beidseitig durch Schmelzflussextrusion beschichteten Elektrodenwickel.

Da beide Schichten unter konstanten und kontinuierlichen Bedingungen extrudiert wurden, wird vermutet, dass diese Probleme durch ein verändertes Abkühlverhalten des Extrudats auf der Aluminiumfolie verursacht wurden. Bei der Beschichtung der ersten Seite wird das Extrudat auf eine unbeschichtete, auf *40 °C* temperierte Al-Folie aufgebracht, die anschließend über ein belüftetes und gekühltes Gleitblech läuft. Beim Auftrag der zweiten Beschichtung auf die Rückseite der Al-Folie wird die Wärme des Extrudats weniger effektiv an die Umgebung abgegeben, da die erste Beschichtung als thermische Isolierung wirkt. Insbesondere der kühlende Effekt des Gleitblechs wird dadurch erheblich abgeschwächt. Dies könnte neben dem Verkleben des Wickels auch dazu geführt haben, dass das ausdampfende EC zwischen der zweiten Schicht des Extrudats und dem CC kondensierte, was die Haftung des Films beeinträchtigt hat.

Die Prozessanpassung durch Kühlen mit maximaler Leistung der nachgerüsteten Ventilatoren und des *Peltier*-Elementes am Gleitblech führte zu einer deutlich verbesserten Haftung der zweiten Elektrodenlage am CC. Weiterhin konnte durch das Einbringen einer zusätzlichen Al-Folie beim Wickeln der Elektrode die Haftung zwischen den Kompositlagen verhindert werden (siehe Abbildung 55).

Trotz dieser Schwierigkeiten deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die industrielle Herstellung doppelseitig beschichteter Elektroden durch NMP-freie Extrusion mit entsprechender Anpassung der Kühlung realisierbar ist.

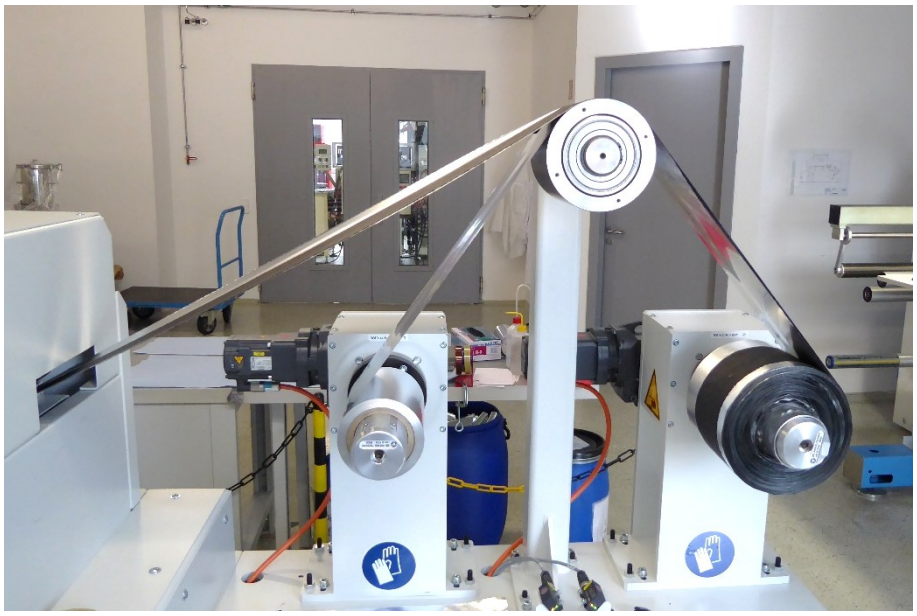


Abbildung 55: Einbringen einer Al-Trennfolie zur Herstellung beidseitig beschichteter, extrudierter Elektroden.

5.5. Diskussion

In diesem Kapitel wurde ein NMP-freier Extrusionsprozess zur Herstellung von Kathoden erarbeitet, untersucht und hinsichtlich seiner industriellen Anwendbarkeit evaluiert.

Als einer der herausforderndsten Punkte wurde der Start des Prozesses ausgehend von einem ungefüllten Extruder identifiziert. In 5.1 wurde ein entsprechendes Anfahrprofil entwickelt, dass die kontinuierliche Extrusion eines Films mit ca. *550 g* m^{-2} Flächengewicht bei einem Massenstrom von *10 kg* h^{-1} durch eine Schlitzdüse ermöglicht. In Versuchen mit zwei verschiedenen Schneckenkonfigurationen konnten gleichmäßige Kathodenfilme mit guter Kantenqualität kontinuierlich extrudiert werden. Die Konfiguration S2 wirkte sich positiv auf die Prozessstabilität aus, da die kürzere Verweilzeit zwischen Mischzone und Schlitzdüse das Fließverhalten verbesserte. Dies führte zu einem um *28,6 %* reduzierten Druck und einer um *16,6 °C* niedrigeren Massentemperatur, was den nötigen Energieeintrag während des Mischprozesses deutlich verringert.

Ebenfalls wurde der Einfluss der Massentemperatur während der Extrusion auf die Filmqualität untersucht. Als optimaler Bereich erwiesen sich Massentemperaturen zwischen *135* und *145 °C*, da hier ein stabiles Fließverhalten gewährleistet war und kein

übermäßiges Ausdampfen von EC zu beobachtet wurde. Die sofortige Kühlung nach Beschichtung der Folie erwies sich als vorteilhaft, um Blasenbildung durch verdampfendes EC zu vermeiden und die Haftung des Extrudats auf dem CC zu verbessern. Des Weiteren wurden in einer Reihe rheologischer Untersuchungen mit Hilfe eines Doppel-Kapillarrheometers die Scherviskosiät in Abhängigkeit der Scherrate, die Dehnviskosität in Abhängigkeit der Dehnrate, sowie das Wandgleitverhalten und das Fließverhalten bei Abkühlung bestimmt. Interessant ist, dass der Verlauf der Scherviskosität ähnlich dem NMP-basierter Slurrys, aber etwa um den Faktor *10* erhöht ist und dass sich die Viskosität beim Abkühlen des Extrudats kaum ändert, bis dieses unterhalb von *82 °C* erstarrt.

In einer Reihe weiterführender Untersuchungen hinsichtlich der industriellen Relevanz des Verfahrens wurde gezeigt, dass allein durch die Zufuhr von reinem NMC vor der zweiten Mischzone, der NMC-Gehalt der kontinuierlichen Extrusion auf *91,4 %* erhöht werden kann. Dies deutet darauf hin, dass Anpassungen in der Prozessführung insbesondre bei großen technischen Extrudern das Potenzial bieten, den AM-Gehalt weiter zu steigern. Obwohl es ein besonderes Merkmal des Prozesses ist, Elektroden mit hohen Flächenbelegungen herzustellen, ohne dass Bindermigration oder Rissbildung auftreten, wurde gezeigt, dass es ebenfalls möglich ist dünnere Filme mit einer Flächenbelegung von *150 – 210 g* m^{-2} kontinuierlich zu extrudieren. Diese bewegen sich mit Flächenkapazitäten von *2,5 – 3 mAh* cm^{-2} im Bereich kommerziell üblicher Elektroden. Zusätzlich konnten beidseitig beschichtete Kathoden durch kontinuierliche Extrusion ohne Unterbrechung des Prozesses hergestellt werden. Das langsamere Abkühlverhalten der zweiten Schicht führte allerdings zu einer geringeren Haftkraft des Extrudats und einem Verkleben des Wickels. Durch den Einsatz einer Trennfolie und einer optimierten Kühlung konnte Letzteres behoben werden.

Insgesamt zeigt der entwickelte Extrusionsprozess vielversprechende Ansätze für die industrielle Herstellung von LIB-Kathoden und stellt eine potentiell nachhaltigere Alternative hinsichtlich NMP-Vermeidung und Energieeinsparung zur konventionellen Produktion dar.

6. Untersuchung und Optimierung der strukturellen Elektrodeneigenschaften

Die NMP-freie Extrusion der hochgefüllten Kathodensuspensionen durch die Schlitzdüse führte zu Elektrodenfilmen, die nur eine geringe Adhäsionskraft zum CC aufwiesen. Das Kalandrieren der Elektroden nach der Beschichtung ist ein üblicher Schritt bei der Herstellung von LIBs, um eine höhere elektrische Leitfähigkeit, eine höhere volumetrische Energiedichte und eine gute mechanische Stabilität sowie eine homogene und voreingestellte Dicke der Elektroden zu erreichen.

In diesem Kapitel wurden Kalandrierverfahren für NMP-frei extrudierte Elektroden entwickelt und evaluiert. Weiterhin wurde die Mikrostruktur der extrudierten Elektroden untersucht und vergleichend mit konventionell hergestellten Elektroden diskutiert.

6.1. Entwicklung eines Transferprozesses für EC-haltige Kathodenkomposite

Dieser Abschnitt beschreibt wie sich die Parameter von Kalandrierversuchen an unbehandelten, EC-haltigen Elektroden, auf die Zugfestigkeit des Komposits zur Al-Folie auswirken. Dafür wurden die Elektroden zunächst an einem Tischkalander bei Liniendrücken zwischen *20* und *150 bar mm*$^{-1}$ kalandriert und anschließend auf einer Zugprüfmaschine getestet. Beispielhaft sind in Abbildung 56 die Probenhalter mit zerstörten Elektroden nach einer Zugprüfung dargestellt.

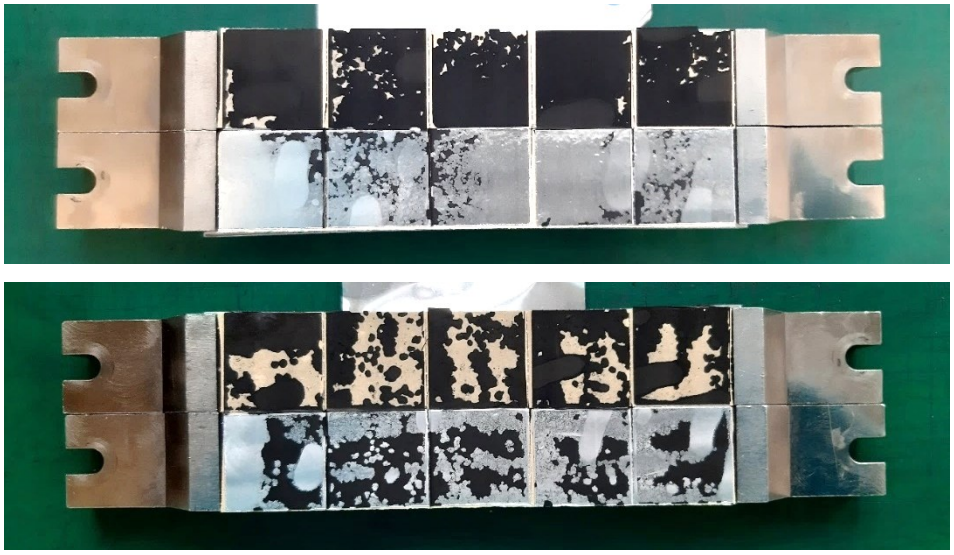


Abbildung 56: Zerstörte, extrudierte Elektroden nach Zugversuch in z-Richtung; oben: Elektrode mit geringer Zugfestigkeit, überwiegend Adhäsionsversagen; unten: Elektrode mit höherer Zugfestigkeit, überwiegend Adhäsionsversagen.

Neben der gemessenen Zugfestigkeit der einzelnen Elektrodenstücke ist auch aufschlussreich, ob ein Adhäsionsversagen (Abbildung 56, oben) - Ablösung des gesamten Films - oder ein Kohäsionsversagen (Abbildung 56, unten) - Zerreißen des Elektrodenverbundes - vorliegt. Im ersten Fall ist die Haftung der Elektrode zum Stromableiter limitierend. In diesem Fall kann eine Optimierung des Transferprozesses oder des Kalandrierprozesses zu einer Erhöhung der mechanischen Stabilität führen. Im zweiten Fall ist die Kohäsion des Elektrodenverbundes selbst limitierend. In diesem Fall sind oft Anpassungen des Mischprozesses oder der Rezeptur notwendig, um die mechanische Stabilität weiter zu erhöhen. Bei den in Abbildung 56 gezeigten Proben sind teilweise ovale, glänzende Bereiche auf der Al-Folie zu erkennen. In diesen Bereichen sind während der Elektrodenbeschichtung EC-Blasen entstanden. Auch nach dem Kalandrieren haftet der Elektrodenverbund an diesen Stellen nicht auf dem Stromableiter. Dies zeigt, dass es für die mechanische Integrität der Elektrode und die elektrische Kontaktierung wichtig ist, die Blasenbildung während der Beschichtung zu minimieren, z.B. durch Kühlung der Elektrode unmittelbar nach dem Beschichten.

Die in Abbildung 57Abbildung 59 gezeigten Messpunkte wurden an bei *RT* kalandrierten Elektroden aufgenommen, da das Kalandrieren bei einer Walzentemperatur von *40 °C*, oder höher, unmittelbar zum Schmelzen und Fließen der Elektrode führte. Bei höheren Temperaturen wurde keine höhere Verdichtung des Komposits erzielt, sondern dieses nur noch homogen innerhalb der Elektrode verteilt. Zudem wurde häufig der CC durch die Ausdehnung des Films, beim Kalandrieren bei erhöhten Temperaturen zerrissen, so dass die Elektroden unbrauchbar waren und die Kalanderwalzen stark verschmutzt wurden.

Als Vergleichswert für die Zugfestigkeit dient der Wert von *2,29 N mm^{-2}*, der für die konventionell hergestellte Kathodenreferenz ermittelt wurde.

Die Messpunkte der Zugfestigkeit in z-Richtung der bei *RT* kalandrierten Elektroden sind in Abbildung 57 gegen den Liniendruck des Kalanders aufgetragen. Die bei *20* und *50 bar mm^{-1}* kalandrierten Elektroden weisen Zugfestigkeiten von *1,8 – 1,9 N mm^{-2}* auf. Die Zugfestigkeiten der bei höheren Liniendrücken von *105* bis *150 bar mm^{-1}* kalandrierten Elektroden sind mit zwischen *0,2* und *1,15 N mm^{-2}* deutlich geringer. Auch wenn keine eindeutige Abhängigkeit zu erkennen ist, zeigt sich der Trend, dass die Zugfestigkeit der Elektroden mit steigendem Liniendruck eher abnimmt. Die Zugfestigkeiten der bei nied-

rigeren Liniendrücken kalandrierten Elektroden liegen in der Nähe der für die Kathodenreferenz gemessenen Werte und sind für die Weiterverarbeitung der Elektroden ausreichend.

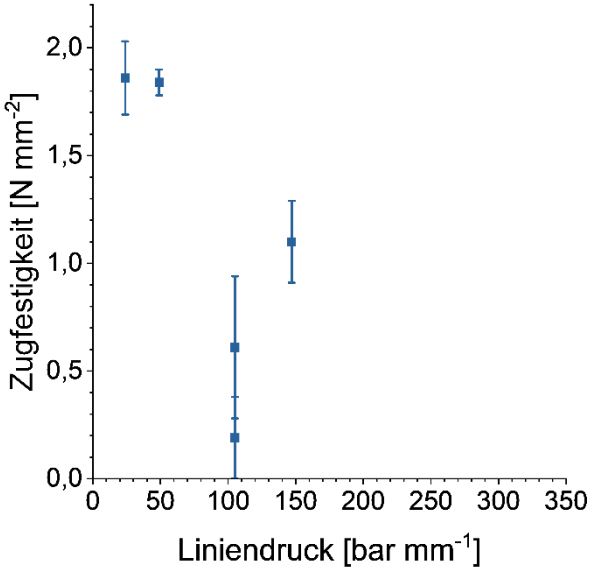


Abbildung 57: Zugfestigkeiten unbehandelter extrudierter Kathoden in Abhängigkeit des Liniendrucks des Kalanders.

Neben der Abhängigkeit der Zugfestigkeit der kalandrierten Elektroden von den Liniendrücken beim Kalandrieren, wurde ebenfalls die Abhängigkeit von der ursprünglichen Schichtdicke der Elektrode betrachtet. Da es sich bei der NMP-freien Extrusion von Kathoden noch nicht um ein völlig ausgereiftes Verfahren handelt, wiesen die hergestellten Elektroden teils größere Schwankungen in der Schichtdicke auf. Die ermittelten Zugfestigkeiten der Elektroden in Abhängigkeit ihrer ursprünglichen Schichtdicke sind in Abbildung 58 dargestellt.

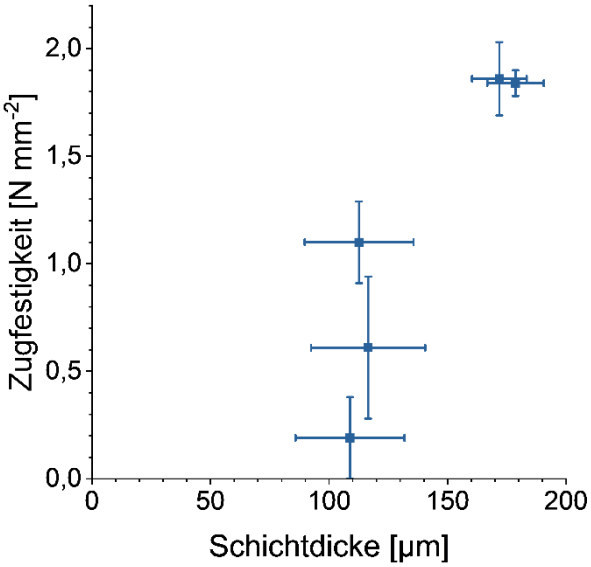


Abbildung 58: Zugfestigkeiten unbehandelter extrudierter Kathoden in Abhängigkeit der Schichtdicke des Extrudats.

Abbildung 58 zeigt, dass für Elektroden mit höheren Schichtdicken tendenziell höhere Zugfestigkeiten erzielt wurden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei Unebenheiten auf der Elektrode höhere Drücke auf den dickeren Stellen der Elektrode lasten. Diese lokal höheren Drücke können dazu führen, dass das Material nicht nur zum CC hin, sondern auch entlang des CC gepresst wird. Dadurch wird die Adhäsionskraft zum CC beeinträchtigt. In der Abbildung wird auch deutlich, dass die Elektroden mit geringerer Schichtdicke eine größere relative Abweichung in dieser aufweisen und somit den inhomogenen Drücken stärker ausgesetzt sind.

Des Weiteren wurde ebenfalls die Massentemperatur des Extrudats während der Elektrodenherstellung als Einflussfaktor in Betracht gezogen. Abbildung 59 zeigt wie die Zugfestigkeiten der Kathoden von dieser abhängen.

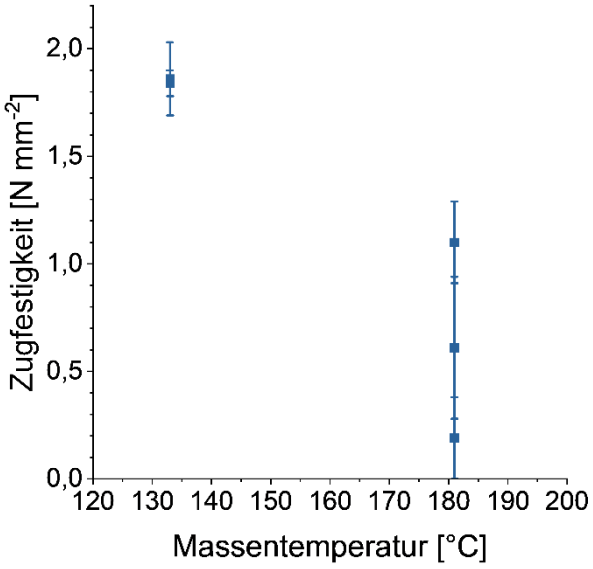


Abbildung 59: Zugfestigkeiten unbehandelter extrudierter Kathoden in Abhängigkeit der Massentemperatur während der Extrusion.

Das Diagramm verdeutlicht, dass die bei tieferen Massentemperaturen beschichteten Elektroden eine höhere Haftkraft zum CC aufweisen. Dieses Ergebnis wird durch die Beobachtungen im Rolle-zu-Rolle-Prozess gestützt. In diesem zeigt sich eine geringere Blasenbildung im Film, sowie eine geringere U-Krümmung der Elektrode, wenn diese bei geringeren Massentemperaturen beschichtet wurde.

Die Kalandrierversuche an unbehandelten Elektroden zeigten, dass auch beim Kalandrieren EC-haltiger Elektroden eine ausreichende Haftkraft zum CC erreicht werden kann. Die Zugfestigkeit lag mit bis zu *1,9 N mm*$^{-2}$ bei etwa *81 %* des für die konventionell beschichtete Kathode gemessenen Werts.

Die Ergebnisse legen nahe, die Elektroden bei *RT* zu kalandrieren, da erhöhte Kalandertemperaturen zum Schmelzen und Verteilen des Komposits führen.

Die Zugfestigkeit der kalandrierten Elektroden wird durch mehrere Faktoren beeinflusst, die hier identifiziert werden konnten.

Bezüglich des Liniendrucks zeigte sich, dass geringere Drücke zu höheren Zugfestigkeiten führten. Diese Erkenntnis ist jedoch eher von untergeordneter Bedeutung, da der Liniendruck entsprechend der gewünschten Verdichtung gewählt werden muss und nicht frei wählbar ist.

Entscheidender erscheint, dass die Beschichtung der Elektroden bei niedrigen Massentemperaturen (*~133 °C*) vorteilhaft ist, um bereits im Voraus eine gute Haftfestigkeit zum

CC zu haben, ohne dass Blasenbildung die Kontaktfläche des Komposits zum CC verringert, oder Spannungen im Material durch Schrumpfen des abkühlenden Komposits auftreten.

Des Weiteren erwies sich eine hohe Schichtdicke der Elektrode in Hinblick auf eine hohe Zugfestigkeit als vorteilhaft. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass eine homogenere Druckverteilung während des Kalandrierens in der Elektrode vorliegt. Demnach wären auch Elektroden mit geringeren Schichtdicken gut geeignet, wenn diese nur sehr geringe Schwankungen in der Schichtdicke aufweisen würden.

Versuche, bei denen die Rissbildung auf der Oberfläche der Elektroden durch das Biegen über Dornen mit immer geringerem Radius untersucht wurde, zeigen, dass bereits bei Dornendurchmessern von *15 – 32 mm* Risse auf der Oberfläche der Elektroden erkennbar waren. Bei den Dicken der untersuchten Elektroden von *160 – 166 µm* entspricht die Dehnung der Oberfläche etwa *5 – 11 %*. Hinzu kommt, dass in einigen Fällen die Rissbildung beim Biegen der Elektroden mit spontaner großflächiger Ablösung des Komposits vom CC einher ging.

Die geringe mechanische Stabilität der Elektroden gegenüber dem Biegen erschwert die weitere Verarbeitung dieser erheblich. Als Ursache dafür wird das Vorliegen von festem EC in den Poren vermutet. In konventionellen Elektroden sind die Poren ungefüllt und bieten der Struktur Raum, sich bei Dehnung und Biegung anzupassen.
In den mit EC gefüllten Elektroden gehen diese Freiräume jedoch verloren, da EC eine starre, spröde Struktur besitzt und somit die Flexibilität der gesamten Elektrode eingeschränkt wird. Dadurch können Spannungen, die bei der Biegung entstehen, nicht durch Strukturverschiebungen ausgeglichen werden, sondern führen stattdessen zu lokalen Rissen und in extremen Fällen zu einer Ablösung des Elektrodenmaterials vom CC.
Die Lagerung und weitere Verarbeitung der Elektroden oberhalb des Schmelzpunktes von EC könnte das Problem jedoch lösen.

Diskussion

Durch das Kalandrieren der extrudierten Elektroden bei *RT* konnte eine ausreichende Zugfestigkeit in z-Richtung des Komposits zum CC erreicht werden. Die lag bei bis zu *81 %* des Werts der konventionell beschichteten Kathodenreferenz. In den Kalandrierversuchen zeigten sich drei Einflussgrößen, die in Summe zur Zugfestigkeit beitrugen:

- Zum einen führten Liniendrücke von *20* und *50 bar mm^{-1}* zu Zugfestigkeiten von *1,8 – 1,9 N mm^{-2}*, wohingegen höhere Liniendrücke (*105* und *150 bar mm^{-1}*) zu deutlich geringeren Werten führten.
- Ebenso zeigte sich, dass eine homogene Schichtdicke der Elektrode essenziell für eine homogene Verteilung des Drucks beim Kalandrieren ist und somit insgesamt zu höheren Zugfestigkeiten der Elektrode führt.
- Weiterhin konnte die Massentemperatur beim Beschichten der Elektroden als wichtiger Einflussfaktor identifiziert werden. Die bei tieferen Temperaturen beschichteten Elektroden zeigten deutlich höhere Zugfestigkeiten, was auf geringere Ausbildung von Gasblasen zwischen Extrudat und CC, sowie geringere Spannungen an der Grenzfläche durch das Abkühlen und Schrumpfen des Extrudats nach der Beschichtung zurückgeführt wird.

Trotz der vielversprechenden Zugfestigkeiten nach dem Kalandrieren, erwiesen sich die EC-haltigen Elektroden bei *RT* als sehr spröde und empfindlich gegenüber Biegen. Bereits beim Legen über Dornen von *15 – 32 mm* traten Risse auf der Oberfläche des Komposits auf und es kam teilweise zur Filmablösung. Dieses Verhalten, verursacht durch das gefrorene EC in den Poren der Elektrode, deutet darauf hin, dass die Weiterverarbeitung nach dem Kalandrieren oberhalb des Schmelzpunks von EC durchgeführt werden sollte. Es wurde jedoch gezeigt, dass ein erfolgreiches Kalandrieren der Elektroden bei solchen Temperaturen nicht möglich ist.

6.2. Entwicklung eines Transferprozesses für von EC befreite Kathodenkomposite

Da die mit EC kalandrierten Elektroden zwar eine ausreichende Haftkraft des Komposits zum CC, jedoch nur sehr geringe Flexibilität aufwiesen, wurden die in diesem Abschnitt diskutierten Versuche an extrudierten Elektroden durchgeführt, aus denen EC durch Trocken bei *60 °C* entfernt wurde. Die Trocknungstemperatur wurde niedrig gewählt, um strukturelle Veränderungen an den Elektroden, etwa durch Schmelzen des PVDF, zu vermeiden.

Abbildung 60 zeigt, wie die an den von EC-befreiten, kalandrierten Elektroden gemessenen Zugfestigkeiten vom Liniendruck des Kalanders abhängen.

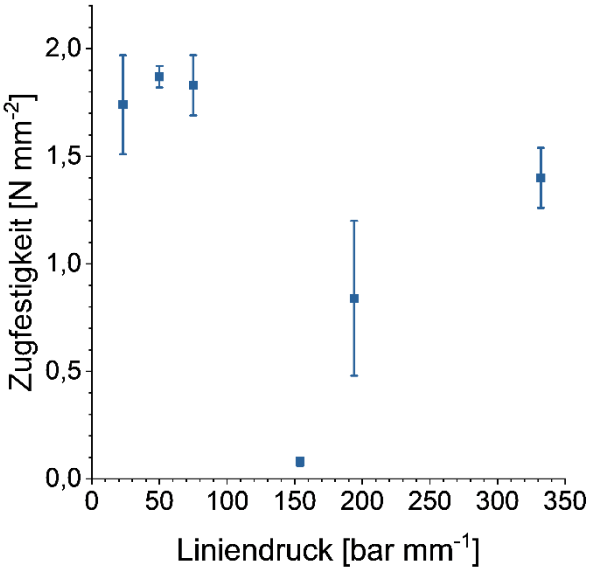


Abbildung 60: Zugfestigkeiten getrockneter, extrudierter Kathoden in Abhängigkeit des Liniendrucks des Kalanders.

Die höchsten erzielten Zugfestigkeiten liegen zwischen *1,7* und *1,9 N mm*$^{-2}$ und wurden bei Liniendrücken zwischen *20* und *70 bar mm*$^{-1}$ erreicht. Für höhere Liniendrücke wurden deutlich geringe Zugfestigkeiten erzielt. Der Trend ist in guter Übereinstimmung mit den, bei den unbehandelten Elektroden erhaltenen, Ergebnissen (siehe Abbildung 57).

Weiterhin wurde der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der Elektrode vor dem Kalandrieren und der nach dem Kalandrieren bestimmten Zugfestigkeit untersucht und in Abbildung 61 dargestellt.

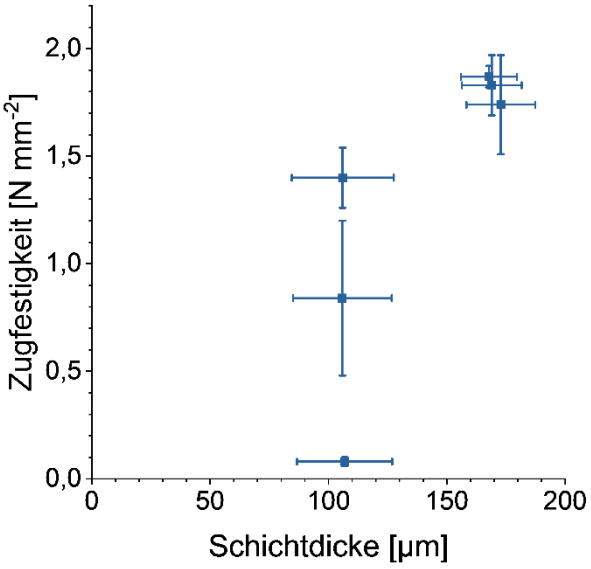


Abbildung 61: Zugfestigkeiten getrockneter, extrudierter Kathoden in Abhängigkeit der Schichtdicke des Extrudats.

In der Darstellung zeigt sich der Trend, dass höhere Schichtdicken unkalandrierter Elektroden mit höheren Zugfestigkeiten der kalandrierten Elektroden einhergehen. Dieser Trend wurde ebenfalls bei den EC-haltigen Elektroden beobachtet und konnte wie auch hier auf die Druckverteilung in der Elektrode zurückgeführt werden. Eine homogenere Verteilung des Ducks beim Kalandrieren, wie sie bei höheren Schichtdicken mit einer entsprechend geringeren relativen Schwankung in der Schichtdicke auftritt, scheint auch hier zu höheren Zugfestigkeiten zu führen.

Zuletzt wurde der Einfluss der Massentemperatur währenden der Extrusion auf die Zugfestigkeit der kalandrierten Elektrode untersucht. Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 62 dargestellt.

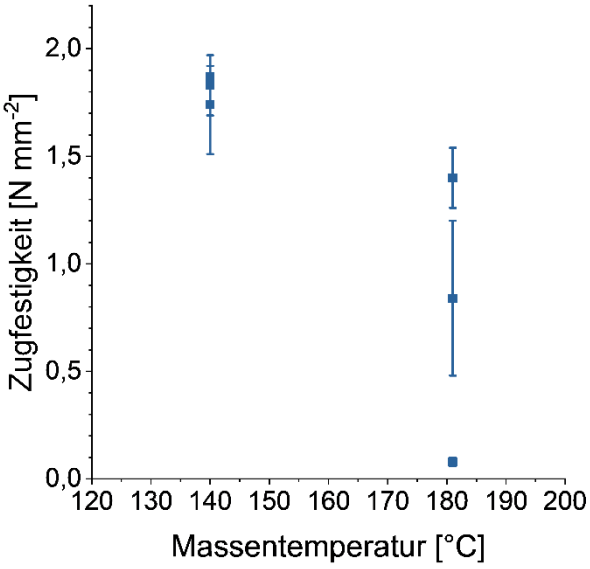


Abbildung 62: Zugfestigkeiten getrockneter, extrudierter Kathoden in Abhängigkeit der Massentemperatur während der Extrusion.

Die Abbildung zeigt deutlich, dass die bei *140 °C* beschichteten Elektroden eine höhere Zugfestigkeit aufweisen, als die bei *180 °C* beschichteten. Dieser Trend wurde ebenfalls bei den EC-haltigen Elektroden beobachtet und kann durch das verminderte Auftreten von Gasblasen zwischen CC und Komposit, sowie das geringere Schrumpfen des abkühlenden Films nach der Beschichtung zurückgeführt werden.

In Untersuchungen zur Flexibilität zeigte sich, dass sich alle EC-frei kalandrierten Elektroden um einen Dorn mit *4 mm* Durchmesser legen ließen ohne das Risse auf der Elektrodenoberfläche erkennbar wurden. Erst bei Verwendung des nächstkleineren *3 mm* Dorns zeigten sich Oberflächendefekte. Für die Kathodenreferenz zeigte sich dasselbe Ergebnis. Die stärkste Dehnung der Oberfläche, ohne erkennbare Defekte, lag für die extrudierten Elektroden bei *40 %* und für die Kathodenreferenz aufgrund der etwas geringeren Schichtdicke bei *37 %*. Somit sind hinsichtlich der Wickelbarkeit keine Unterschiede zwischen den extrudierten Elektroden, und konventionell, NMP-basiert hergestellten Elektroden festzustellen.

Diskussion

Die Kalandrierversuche an von EC befreiten, extrudierten Kathoden zeigten, dass sich eine ebenso gute Haftkraft zum CC erhalten ließ, wie bei den EC-haltigen Elektroden. Die Zugfestigkeit lag bei etwa *81 %* des Werts für konventionell beschichtete Kathoden und sollte für die Verarbeitung der extrudierten Elektroden ausreichend sein. Auch hier zeigte sich, dass eine tiefe Beschichtungstemperatur, eine homogene Schichtdicke der

Elektrode und Liniendrücke von *20* bis *70 N mm*$^{-1}$ vorteilhaft für die Zugfestigkeit der Elektroden sind. Der einzige wesentliche Unterschied besteht darin, dass die EC-frei kalandrierten Elektroden eine Flexibilität aufweisen, die der einer konventionell beschichteten Kathode entspricht. Demzufolge sind die, nach dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren, hergestellten Elektroden gleichermaßen für den Einsatz in Wickelzellen geeignet.

Beidseitig beschichtete Elektroden

Die Kalandrierung beidseitig beschichteter Elektroden erwies sich als besonders herausfordernd, sowohl mit als auch ohne EC in der Elektrodenschicht. Während für die zuerst beschichtete Seite ausreichend hohe Haftkräfte erzielt wurden, war die Haftkraft der zweiten Schicht extrem gering und nicht messbar. In vielen Fällen löste sich die zweite Elektrodenschicht bereits bei der Probenpräparation durch Kohäsionsversagen vom Stromableiter.

Wie in Kapitel 5.4 ausführlich beschrieben, ist die wahrscheinlichste Ursache die deutlich langsamere Abkühlung der zweiten Beschichtung auf dem Stromableiter. Dadurch kann sich eine dünne Schicht aus flüssigem EC zwischen Elektrodenschicht und Stromableiter ansammeln, die nach dem Erstarren spröde wird und beim Wickeln der Elektrode leicht zu Ablösungen führt.

Eine optimierte Kühlung während der Beschichtung der zweiten Elektrodenschicht könnte künftig dazu beitragen, die Haftfestigkeit auf ein mit der ersten Schicht vergleichbares Niveau zu bringen.

6.3. Untersuchung der Mikrostruktur

Dieser Abschnitt der Arbeit befasst sich mit der strukturellen Beschaffenheit der nach dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren extrudierten Elektroden und vergleicht diese mit der Mikrostruktur einer konventionell hergestellten Kathode. Zu diesem Zweck wurden die Elektroden mittels Quecksilberporosimetrie untersucht und es wurden REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten angefertigt.

Um auch die Einflüsse des Mischprozesses auf die Struktur extrudierter Elektroden beleuchten zu können, wurden diese in vier Gruppen gegliedert, die in Tabelle 13 gelistet sind.

In Abbildung 49 sind die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie an mit Schneckenkonfiguration 2, hochtourig, bei mittlerer Drehzahl und niedertourig extrudierten Kathoden, sowie der konventionell hergestellten Referenz dargestellt. Alle Elektroden waren vorab auf eine theoretische Porosität von etwa 30 % kalandriert worden. Das Diagramm zeigt den prozentualen Anteil der Poren aufgetragen gegen den Porenradius.

Tabelle 13: Benennung der Kathoden entsprechend des Herstellungsprozesses.

<table>
<tr><th>Bezeichnung</th><th>Schneckenkonfiguration</th><th>Drehzahl</th><th>Rezeptur</th></tr>
<tr><td>K-S1n3</td><td>1</td><td>Hochtourig (1200 rpm)</td><td rowspan="4">89,2 % NMC
5,4 % PVDF
5,4 % CB</td></tr>
<tr><td>K-S2n3</td><td rowspan="3">2</td><td>Hochtourig (1200 rpm)</td></tr>
<tr><td>K-S2n3</td><td>844 rpm</td></tr>
<tr><td>K-S2n3</td><td>Niedertourig (400 rpm)</td></tr>
<tr><td>Referenz</td><td colspan="2">Konventioneller Batch-Prozess</td><td>93 % NMC, 4 % PVDF, 2 % CB, 1 % Grafit</td></tr>
</table>

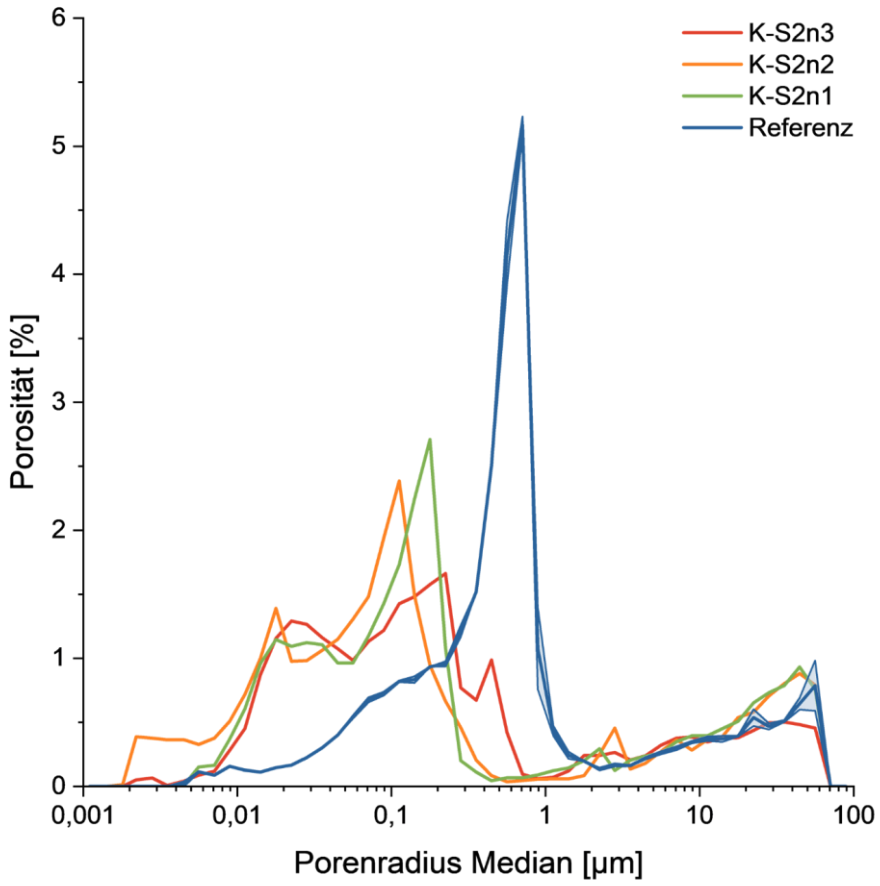


Abbildung 63: Mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung von mit Schneckenkonfiguration 2 extrudierten Kathoden, sowie der konventionell hergestellten Referenz-Kathode.

Das Diagramm zeigt, dass die Porengrößen der extrudierten Elektroden sehr ähnlich verteilt sind. Der Hauptteil der Poren liegt dabei zwischen *0,01* und *0,3 µm*. Im Fall der bei mittlerer Drehzahl extrudierten Kathode (K-S2n2) sind zusätzlich sehr kleine Poren *> 0,002 µm* vorhanden. Ein Trend zwischen den extrudierten Elektroden in Abhängigkeit der genutzten Drehzahl ist nicht zu erkennen.

Die Messung der konventionell hergestellten Referenz unterscheidet sich deutlich von den anderen. Hier ist der Hauptteil der Poren auf einen Bereich zwischen *0,3* und *1 µm* konzentriert. In geringerem Anteil sind auch Poren mit *0,03* bis *0,3 µm* Durchmesser vertreten.
Die Porengrößenverteilung zwischen *2* und *80 µm* ist für alle untersuchten Elektroden nahezu identisch.

Die mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porengrößenverteilung zeigt, dass in den extrudierten Elektroden bei gleicher Porosität deutlich mehr kleinere Poren vorkommen als in der konventionell hergestellten Referenz.

Um tieferen Einblick in die Mikrostruktur der Elektroden zu erhalten, wurden von allen in der Quecksiberporosimetrie untersuchten Elektroden, mittels Ar-Ionenätzen, Querschnitte präpariert und im REM untersucht.

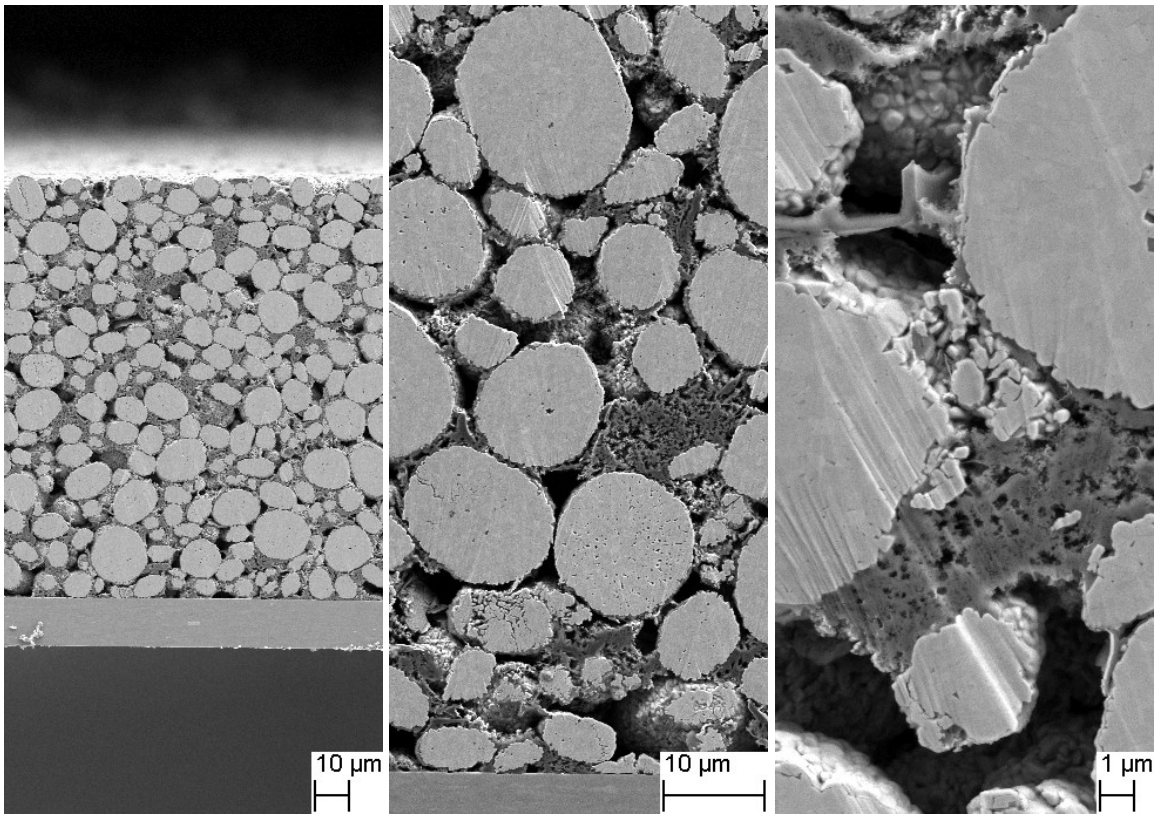


Abbildung 64: REM-Aufnahmen eines Querschnitts der konventionell, NMP-basiert hergestellten Referenz-Kathode (kalandriert); links: 1.000-fache Vergrößerung; mittig: 3.000-fache Vergrößerung; rechts: 10.000-fache Vergrößerung.

Abbildung 64 zeigt drei Aufnahmen der konventionell hergestellten Referenz in verschiedenen Vergrößerungen. Links ist der gesamte Querschnitt der Elektrode dargestellt. Die runden NMC-Partikel sind gleichmäßig über die gesamte Höhe der Elektrode verteilt und weisen bis auf wenige Ausnahmen keine Risse oder Brüche auf. Es scheinen im unteren, dem CC näheren Teil der Elektrode, etwas mehr Poren aufzutreten als in der oberen Hälfte des Querschnitts. Für die Verteilung der CB-Grafit-Binder-Matrix ist diese Tendenz umgekehrt. Die CB-Grafit-Binder-Matrix ist zum größten Teil in Form von *5 – 10 µm* großen Klumpen vorhanden, die das NMC teilweise ummanteln und einige Poren aufweisen.

In der mittleren und rechten Darstellung in Abbildung 64 sind die Strukturen vergrößert dargestellt. Im unteren Drittel der mittleren Darstellung ist ebenfalls ein zertrümmerter NMC-Partikel zu erkennen.

Mit einer Porosität von ca. *30 %* liegt die hier hergestellten Elektroden am oberen Ende des Porositätsbereichs kommerzieller Elektroden, der etwa zwischen *5* und *35 %* liegt. Elektroden mit niedriger Porosität zeigen häufig Partikelschäden durch die hohen Drücke beim Kalandrieren.[145] In dieser Arbeit wäre eine niedrige Porosität aus zwei Gründen nachteilig: Erstens würde sie die Identifikation von Partikelschäden erschweren, die möglicherweise während des Mischprozesses entstanden sind. Zweitens würde eine geringere Porosität bei den vergleichsweise dicken Elektroden den Widerstand für die Li^+-Ionen signifikant erhöhen und so die Strombelastbarkeit der Zelle beeinträchtigen.[146]

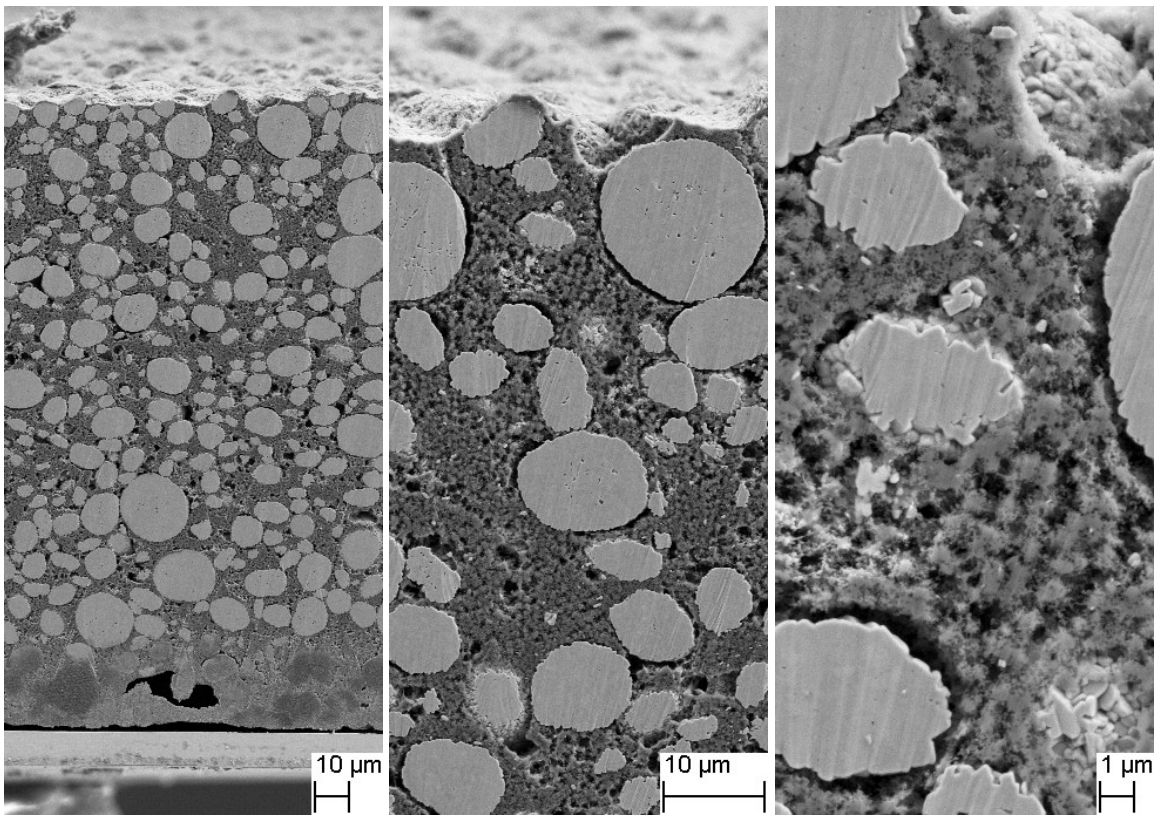


Abbildung 65: REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer mit S1, hochtourig extrudierten, unkalandrierten Kathode (K-S1n3); links: 1.000-fache Vergrößerung; mittig: 3.000-fache Vergrößerung; rechts: 10.000-fache Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer unkalandrierten, mit *S1*, hochtourig extrudierten Elektrode sind in Abbildung 65 dargestellt. In der linken Aufnahme zeigt sich, dass das Komposit vollständig vom CC abgelöst ist. In den unteren *30 µm* des Komposits sind kaum definierte Strukturen oder Poren erkennbar. Oberhalb dieses Bereichs ist zu erkennen, dass das AM sehr gleichmäßig über die Höhe der Elektrode verteilt und vollständig intakt ist. Es sind deutlich kleinere Poren als bei der konventionell hergestellten Elektrode vorhanden. Diese befinden sich vorwiegend im mittleren Teil des

Querschnitts. Insbesondere in der mittleren und rechten Darstellung ist zu erkennen, dass sich die Struktur der CB-Binder-Matrix stark von der Referenz-Kathode unterscheidet. Bei der extrudierten Elektrode liegt ein dichtes Netz aus einzelnen *<1 µm* großen Flocken vor. Das System ist sehr porös. Weiterhin fällt auf, dass die NMC-Partikel nicht durch die CB-Binder-Matrix ummantelt sind, sondern eher in Hohlräumen der CB-Binder-Matrix liegen und nur wenige Kontaktpunkte zu dieser besitzen.

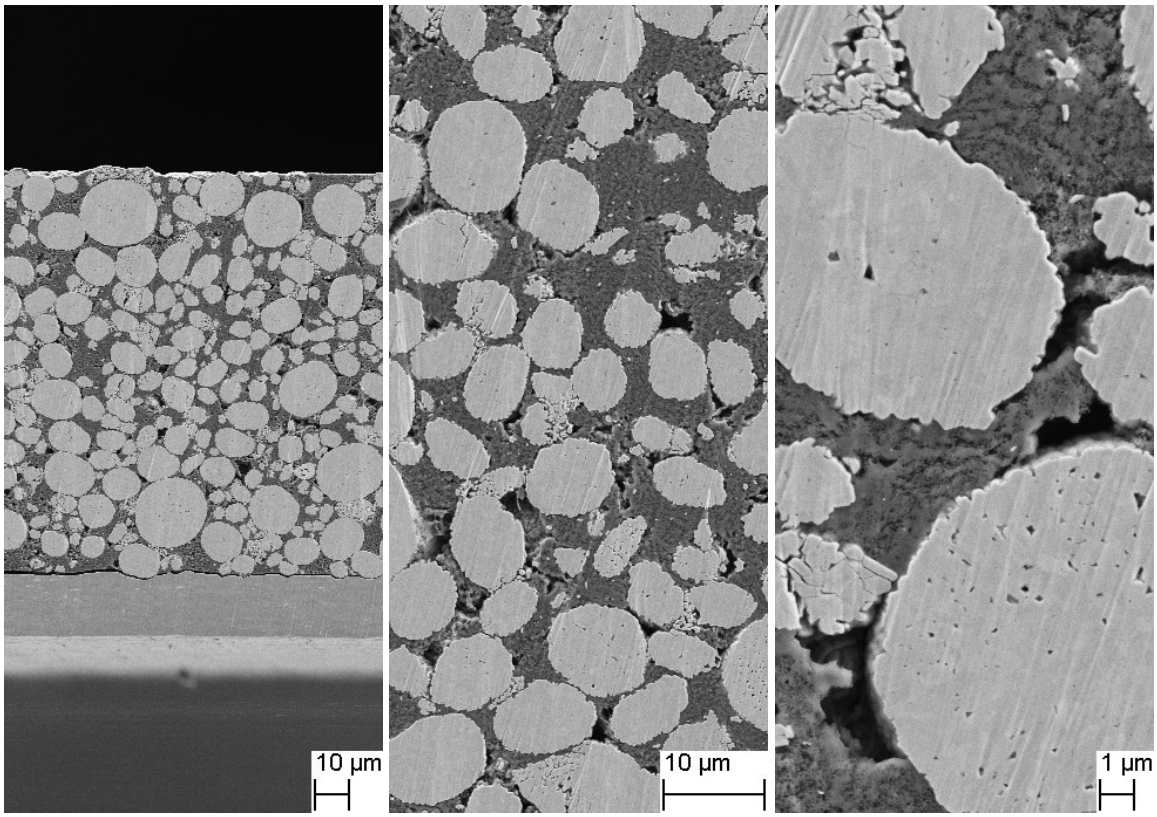


Abbildung 66: REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer mit S2, hochtourig extrudierten, kalandrierten Kathode (K-S2n3); links: 1.000-fache Vergrößerung; mittig: 3.000-fache Vergrößerung; rechts: 10.000-fache Vergrößerung.

Abbildung 66 zeigt REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer kalandrierten, mit *S2*, hochtourig extrudierten Elektrode. In der linken Darstellung, ist zu erkennen, dass ähnlich zu Abbildung 65 das AM gleichmäßig über die gesamte Höhe des Querschnitts verteilt ist. Die Porosität der Elektrode hingegen scheint in der Mitte etwas höher zu sein als in den Außenbereichen. Auch bei dieser Elektrode fällt auf, dass sich das Komposit scheinbar vollständig vom CC gelöst hat. Verglichen mit den Elektroden in Abbildung 64 und Abbildung 65 sind hier in allen drei Darstellungen deutlich mehr gebrochene NMC-Partikel zu erkennen. Insbesondere in der rechten Darstellung ist die flockenartige, poröse Struktur der CB-Binder-Matrix zu erkennen, auch wenn diese stark komprimiert wirkt. Hier sind die NMC-Partikel fast vollständig von der CB-Binder-Matrix ummantelt.

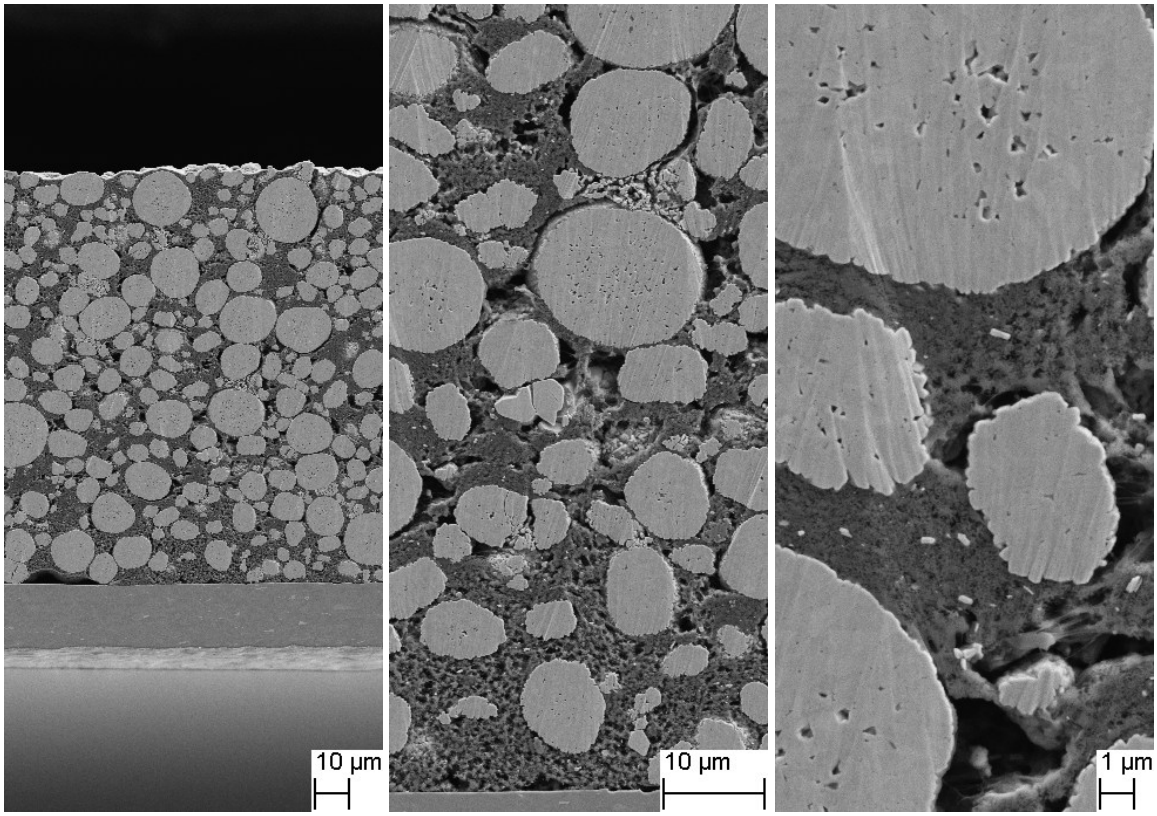


Abbildung 67: REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer mit S2, bei mittlerer Drehzahl extrudierten, kalandrierten Kathode (K-S2n2); links: 1.000-fache Vergrößerung; mittig: 3.000-fache Vergrößerung; rechts: 10.000-fache Vergrößerung.

Abbildung 67 zeigt REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer kalandrierten, mit *S2*, bei mittler Drehzahl extrudierten Elektrode. Die Darstellungen zeigen große Ähnlichkeiten zu denen in Abbildung 66, allerdings fällt auf, dass die Porosität der CB-Binder-Matrix hier sehr ungleichmäßig verteilt ist. Es gibt sowohl sehr stark verdichtete Bereiche wie in der rechten Darstellung, als auch sehr poröse, wie im unteren Teil der mittleren Darstellung.
Betrachtet man den gesamten Querschnitt (links), so wird ersichtlich, dass das Komposit zwar am CC haftet, jedoch stellenweise Hohlräume zwischen CC und Komposit vorhanden sind.

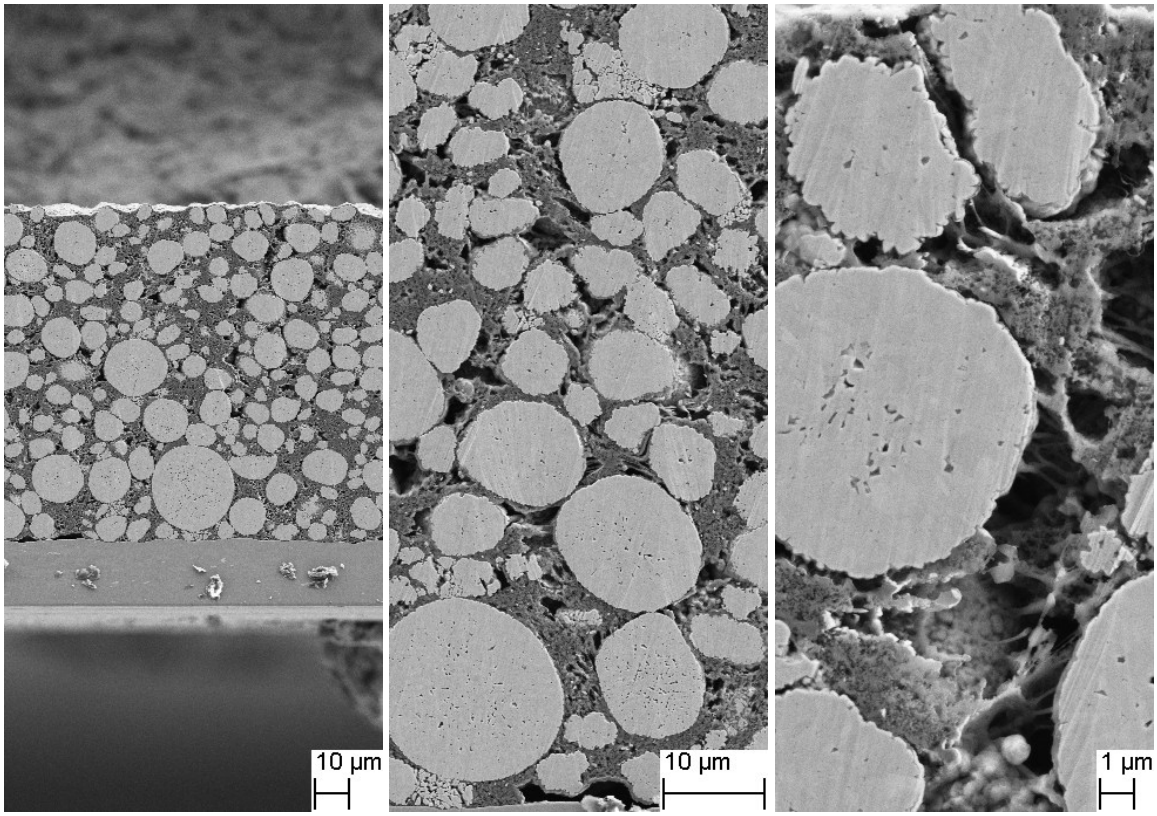


Abbildung 68: REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer mit S2, niedertourig extrudierten, kalandrierten Kathode (K-S2n1); links: 1.000-fache Vergrößerung; mittig: 3.000-fache Vergrößerung; rechts: 10.000-fache Vergrößerung.

REM-Aufnahmen eines Querschnitts einer kalandrierten, mit *S2*, niedertourig extrudierten Elektrode sind in Abbildung 68 dargestellt. Bis auf die Struktur der CB-Binder-Matrix ähnelt der Querschnitt sehr dem der bei mittlerer Drehzahl extrudierten Elektrode. Die CB-Binder-Matrix ist hier sehr dicht und weist fadenartige Strukturen auf, die die NMC-Partikel miteinander vernetzen. Insgesamt sind hier mehr *1 – 4 µm* große Poren sichtbar als bei den anderen extrudierten Elektroden. Die Porosität innerhalb der CB-Binder-Matrix erscheint aber deutlich geringer.

Die Untersuchungen der Mikrostrukturen der fünf verschiedenen Elektroden zeigten deutliche Unterschiede zwischen der konventionell hergestellten Referenz und den extrudierten Elektroden. In der Quecksilberporosimetrie zeigte sich, dass die Referenz bei gleicher Porosität weniger, aber dafür größere Poren besitzt. Diese haben etwa einen Durchmesser von *0,3 – 1 µm*. Poren in dieser Größe kommen in den extrudierten Elektroden nahezu gar nicht vor. Diese Elektroden besitzen vor allem Poren in Größenordnungen von *0,01 – 0,3 µm*. Bei Betrachtung des Querschnitts der unkalandrierten, extrudierten Elektrode in Abbildung 65 wird deutlich, dass dies an der sehr porösen,

flockenartigen Struktur der CB-Binder-Matrix zu liegen scheint. Auch in den kalandrierten, extrudierten Elektroden findet sich diese Struktur in verdichteter Form wieder. Das bemerkenswerte an den extrudierten Elektroden ist, dass ein großer Teil der gesamten Porosität, nicht wie bei der Referenz zwischen NMC-Partikeln und CB-Grafit-Binder-Agglomeraten liegt, sondern in der Schwamm-ähnlichen Struktur der CB-Binder-Matrix vorhanden ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass obwohl das NMC bei den kalandrierten, extrudierten Elektroden nahezu vollständig von der CB-Binder-Matrix ummantelt ist, noch Diffusionswege für die Li^+-Ionen vorhanden sind.

Beim Vergleich der kalandrierten und bei verschiedenen Drehzahlen extrudierten Elektroden fällt auf, dass diese zunächst alle sehr ähnliche Porengrößenverteilungen in der Quecksilberporosimetrie aufweisen und dort kein Trend erkennbar ist. Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 66 – Abbildung 68) zeigt sich jedoch, dass die Struktur der CB-Binder-Matrix bei mit niedrigeren Drehzahlen extrudierten Elektroden weniger homogen wirkt. Zwar sind in allen Fällen die NMC-Partikel gleichmäßig über die gesamte Höhe der Elektrode verteilt, die feine Flockenstruktur der CB-Binder-Matrix zeigt sich jedoch nur bei den hochtourig extrudierten Elektroden im gesamten Querschnitt. Die anderen beiden Querschnitte weisen mit niedrigerer Drehzahl größer werdende Unterschiede in der Morphologie der CB-Binder-Matrix auf, was für eine unvollständige Durchmischung spricht.

Die REM-Aufnahmen geben weiterhin Aufschluss über die Frage, ob die Extrusion einer hochviskosen Kathodenpaste zu einer Schädigung des AMs führt. Da im Querschnitt der hochtourig extrudierten, unkalandrierten Elektrode keine Schäden erkennbar sind, ist diese Frage zu verneinen. Zwar weisen alle kalandrierten Elektroden, auch die konventionell hergestellten, vereinzelt gebrochene Partikel auf, diese treten jedoch ausschließlich an Stellen auf, an denen zwei Partikel beim Kalandrieren zusammenstoßen würden. Würden Partikel während des Extrusionsprozesses brechen, würden sie weiter durchmischt werden. Daher müssten einzelne Fragmente an zufälligen Stellen im Querschnitt auftreten. Die Tatsache, dass dies bei keinem der vier extrudierten Elektrodenquerschnitte der Fall ist, zeigt, dass der Extrusionsprozess nicht zu einer Schädigung des AMs führt.

Ein bedeutender Bereich der Querschnitte ist die Grenzfläche zwischen Komposit und CC. Im Fall der Referenz-Kathode haften einzelne CB-Grafit-Binder-Agglomerate am CC und stellen somit eine mechanisch stabile Verbindung her. Bei den Zugfestigkeitsmes-

sungen in Kapitel 6.2 zeigte sich bereits, dass die Zugfestigkeiten der extrudierten Elektroden geringer als die der konventionell Beschichteten sind. In den REM-Aufnahmen der hochtourig extrudierten Elektroden (Abbildung 65 und Abbildung 66) ist zu erkennen, dass sich das Komposit vollständig vom CC gelöst hat. Womöglich konnte bedingt durch den anderen Beschichtungsmechanismus, bei dem ein freistehender Elektrodenfilm auf die Al-Folie fällt, von vornherein keine so vollständige Kontaktfläche, sowie gute Haftkraft entwickelt werden. Dass der untere Bereich der unkalandrierten, hochtourig extrudierten Elektrode eine zerstörte, undefinierte Struktur aufweist, ist dem Ionenätzen geschuldet. Die Präpariermethode ist bei Proben mit höheren Schichtdicken und hoher Porosität limitiert. Insbesondere im unteren Bereich der Probe ist zu erkennen, dass sich abgetragenes Material in den Hohlräumen der Elektrode eingelagert hat. Dieser Effekt ist bei den kalandrierten Elektroden kaum zu beobachten.

Ein Nachteil des Transfers des freistehenden Films auf die Folie ist, dass es zu Einschlüssen von Luft und/oder EC-Dämpfen zwischen Komposit und CC kommen kann. Solche Einschlüsse sind in den Abbildung 67 und Abbildung 68 zu erkennen und haben erhebliche Nachteile für die mechanische Integrität, sowie die elektrochemische Performance der Elektrode. Sie verhindern lokal die Haftung des Komposit zum CC, schaffen eine elektrisch nichtleitende Grenzfläche und tragen zudem zur Gesamt-Porosität der Elektrode bei, ohne effektive Li^+-Diffusionswege zu bieten. Eine Optimierung des Transferprozesses z.B. durch Aufwalzen des freistehenden Films auf die Al-Folie mit gezielter Temperatursteuerung könnte die Haftung des Komposits verbessern.

6.4. Diskussion

An den extrudierten Elektroden wurden Kalandrierversuche durchgeführt, um die mechanische Stabilität, gemessen in Form der Zugfestigkeit in z-Richtung, sowie die Wickelbarkeit der Elektroden zu verbessern. Zudem diente das Kalandrieren dazu, die gewünschte Porosität der Elektrode einzustellen und die volumetrische Energiedichte durch Verdichtung des Komposits zu steigern.

Bei erhöhten Temperaturen führte das Kalandrieren EC-haltiger Elektroden häufig zu einem Schmelzen und Fließen des Komposits, wodurch die Haftung zum CC beeinträchtigt wurde und das Elektrodenmaterial sich teilweise an den Walzen ablagerte. Diese Effekte ließen sich durch Kalandrierprozesse bei *RT* vermeiden, wodurch eine Zugfestigkeit der Elektroden von *1,9 N* mm^{-2} erreicht wurde, was *81 %* des Werts der konventionell beschichteten Referenz-Kathode entspricht. Außerdem zeigte sich, dass niedrige

Massentemperaturen im Extrusionsprozess die Haftkraft des Komposits zum CC begünstigen. Da die EC-haltigen Elektroden jedoch unterhalb des Schmelzpunkts von EC kaum Flexibilität aufwiesen, wurde das EC bei einigen Elektroden durch Erhitzen auf *60 °C* entfernt. Für diese EC-freien Elektroden konnten durch Kalandrieren vergleichbare Zugfestigkeiten, wie mit den EC-haltigen Elektroden, erzielt werden. Die Flexibilität der EC-freien Elektroden hingegen war deutlich verbessert und zeigte in Biegeversuchen ähnliche Ergebnisse wie die konventionell beschichteten Elektroden.

Die Mikrostrukturuntersuchungen mittels Hg-Porosimetrie und REM-Aufnahmen zeigten klare Unterschiede zwischen der Referenz und den extrudierten Kathoden. Die Referenz besaß weniger und größere Poren (*0,3 – 1 µm*), während die extrudierten Elektroden eine feinere Porenstruktur (*0,01 – 0,3 µm*) aufwiesen. Dies ist auf die schwammartige Struktur der CB-Binder-Matrix zurückzuführen, die auch nach dem Kalandrieren in verdichteter Form bestehen bleibt und potenzielle Diffusionswege für Li^+-Ionen innerhalb der CB-Binder-Matrix bietet.

REM-Aufnahmen zeigten außerdem, dass höhere Extrusions-Drehzahlen eine homogenere Verteilung der CB-Binder-Matrix fördern, während niedrigere Drehzahlen eher zu einer unvollständigen Durchmischung führen. Die Extrusion selbst führte nicht zu Schäden am AM. Es wurden lediglich Partikelschäden beobachtet, die auf das Kalandrieren zurückzuführen sind.

An der Grenzfläche zwischen Komposit und CC zeigten sich bei den extrudierten Elektroden teilweise Hohlräume, die durch den Transfer des freistehenden Films auf die Al-Folie bedingt sein könnten und die mechanische Integrität sowie elektrische Leitfähigkeit beeinträchtigen. Eine Prozessoptimierung, wie das Aufwalzen des freistehenden Films bei kontrollierter Temperatur könnte das Auftreten dieser Hohlräume verhindern und somit die mechanische Stabilität sowie elektrochemische Performance verbessern.

7. Elektrochemische Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der NMP-frei extrudierten Kathoden vorgestellt. Dies umfasst die Untersuchung des Einflusses der variierten Prozessparameter auf die elektrochemische Performance der extrudierten Elektroden sowie den Vergleich der Ergebnisse mit einer hochkapazitiven Kathode aus einem NMP-basierten Batch-Mischprozess als Referenz.

Zugunsten der Verarbeitbarkeit und um die Zusammensetzung des Elektrolyten nicht zu verändern, wurden extrudierte Kathoden verwendet, aus denen das EC vor dem Kalandrieren entfernt wurde

7.1. Untersuchung der Strombelastbarkeit NMP-frei extrudierter Kathoden in Halbzellen

Die Untersuchung der Strombelastbarkeit der extrudierten Elektroden wurden in drei-Elektrodenanordnung, in PAT-Halbzellen (EL-Cell, GER) mit einem Li-beschichteten Ni-Ring als Referenzelektrode durchgeführt. Ziel war es, den Einfluss von Prozessparametern wie Schneckenkonfiguration und Drehzahl auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Kathoden zu untersuchen. Dabei wurden die Entladekapazitäten der Halbzellen bei Stromdichten von *0,5; 1; 3; 6; 8* und *10 mA* cm^{-2} gemessen und mit den Werten der im NMP-basierten Batchprozess hergestellten Referenzelektrode verglichen.

Die Verwendung von metallischem Lithium als Gegenelektrode gewährleistete eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Elektroden, während die potentialgesteuerte Messung in drei-Elektrodenanordnung die Beeinflussung der Messergebnisse durch Polarisationseffekte auf dem Lithiumchip abschwächte.

Die hier untersuchten Kathoden wurden entsprechend ihrer Herstellungsmethode in fünf Gruppen eingeteilt. Die erste Gruppe umfasst mit Schneckenkonfiguration *S1* (siehe Abbildung 35) bei hochtourig (*1.200 rpm*) extrudierten Kathoden, die Gruppen *2* bis *4* die mit *S2* bei hoher, mittlerer und niedriger Drehzahl extrudierten Kathoden und Gruppe *5* die Referenzkathode. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 69 die untersuchten Kathoden, aufgeteilt in diese Gruppen, nach Flächengewicht und berechneter Porosität dargestellt.

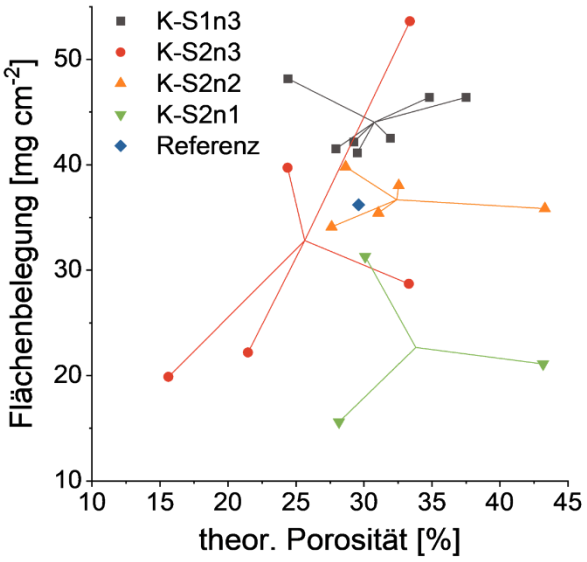


Abbildung 69: In dieser Arbeit untersuchte Kathoden, farblich gruppiert nach Herstellungsverfahren, aufgetragen nach Flächengewicht und theoretischer Porosität.

Das Diagramm zeigt, dass zwar einige der extrudierten Elektroden in der Flächenmasse nahe an den Werten der Referenzkathode liegen, jedoch keine genaue Übereinstimmung erreicht wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass sowohl die Flächenmasse als auch die Porosität, neben der Elektrodenstruktur einen großen Einfluss auf die Strombelastbarkeit haben.[146]

Um den Einfluss des Mischprozesses auf die Strombelastbarkeit abschätzen zu können, wurden auf Basis aller Punkte einer Gruppe Ebenen modelliert, aus denen die Kapazität einer Elektrode mit einer bestimmten Flächenmasse und Porosität berechnet werden kann. Die Modellierung dieser Ebenen erfolgte in Python unter Verwendung der Bibliothek NunPy. Der verwendete Code ist in Tabelle 17 im Anhang aufgeführt. Das Modell beruht zur Näherung auf der Annahme von linearen Abhängigkeiten zwischen dem Flächengewicht bzw. der Porosität einer Elektrode und der Entladekapazität für den betrachteten Bereich. Die Ebenen wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in die Punktwolke gefittet. Die durch das Modell berechneten Entladekapazitäten für extrudierte Elektroden, die in Flächengewicht und Porosität mit der Kathodenreferenz übereinstimmen, erlauben eine isolierte Beurteilung des Einflusses des Mischprozesses, auf die elektrochemische Performance.

Die Darstellung der Ergebnisse ist im Folgenden entsprechend der Extrusionsversuche mit gleichen Parametern gegliedert.

Hochtourige Extrusion mit Schneckenkonfiguration S1 (K-S1n3)

Die Entladekapazitäten der hochtourig mit *S1* extrudierten Kathoden (K-S1n3) sind in Abbildung 70 als spezifische AM-Kapazität, sowie Flächenkapazität der Elektrode gegen die Entladestromdichte aufgetragen. Die in Grün dargestellten Werte zeigen die modellierten Entladekapazitäten einer extrudierten Kathode, die in Flächengewicht und Porosität mit der Referenz übereinstimmt.

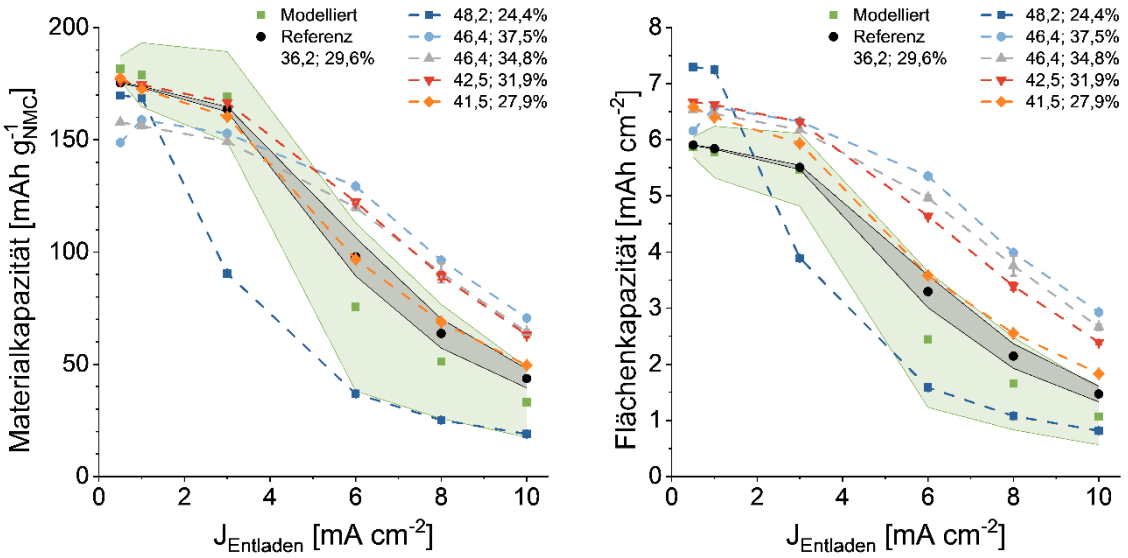


Abbildung 70: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) in Abhängigkeit von der Entladestromdichte in Halbzellen (PAT) für mit Schneckenkonfiguration 1, hochtourig extrudierte Kathoden; (grün) Modelierte Werte für Elektrode mit Spezifikationen der Referenz; (schwarz) Referenzkathode.

Anhand der Materialkapazitäten (Abbildung 70, links) ist ersichtlich, dass im Bereich von *0,5* bis *3 mA cm^{-2}* die modellierten Werte (grün), sowie die der (*42,5; 31,9%*)- und der (*41,5; 27,9%*)-Elektrode sehr nahe bei den Werten der Referenz (schwarz) liegen. Die Materialkapazitäten der (*46,4; 37,5%*)- sowie der (*46,4; 34,8%*)-Elektrode liegen ca. *20 – 30 mAh g^{-1}* unterhalb der Referenz. Für Entladestromdichten von *6 – 10 mAh cm^{-2}* zeigt sich jedoch ein anderer Trend. Die Materialkapazität der Referenz-Kathode fällt deutlich ab. Die Materialkapazitäten der (*46,4; 37,5%*)-, (*46,4; 34,8%*)- und (*42,5; 31,9%*)-Elektrode liegen bei diesen Entladestromdichten etwa *20 – 30 mAh g^{-1}* über dieser. Die Werte der (*41,5; 27,9%*)-Elektrode liegen in guter Übereinstimmung, bzw. leicht oberhalb derer der Referenz, die modellierten Werte (grün) *10 – 20 mAh g^{-1}* darunter. Der Kurvenverlauf der Materialkapazitäten der (*48,2; 24,4%*)-Elektrode weicht am stärksten von dem der Referenz ab. Während die Werte für *0,5* und *1 mA cm^{-2}* nur etwa *7 mAh g^{-1}* unter denen der Referenz liegen, bricht die Entladekapazität ab einer Stromdichte von *3 mA cm^{-2}* erheblich ein.

Im Diagramm der Flächenkapazitäten (Abbildung 70, rechts) zeigen sich dieselben Trends mit den entsprechenden Offsets durch die unterschiedlichen Flächenbelegungen der Elektroden.

Die erwartbaren Trends, wie das Abfallen der Entladekapazitäten mit steigender Entladestromdichte, mit steigender Flächenbelegung und somit längerer Diffusionswege der Li^+-Ionen, ebenso wie mit sinkender Porosität und somit eingeschränkten Li^+-Diffusionswegen, zeigen sich deutlich in beiden Diagrammen. Bemerkenswert ist, dass die Messwerte der Referenz nahezu mit den Werten der (*41,5; 27,9%*)-Elektrode übereinstimmen, bzw. für hohe Entladestromdichten etwas darunter liegen, obwohl diese eine etwas höhere Flächenmasse und eine niedrigerer Porosität besitzt. Weiterhin fällt auf, dass die drei extrudierten Elektroden mit den höchsten Flächenmassen bereits bei einer Entladestromdichte von *0,5 mAh* cm^{-2} eine verminderte Materialkapazität zeigen. Dies könnte darauf hindeuten, dass nicht das gesamte AM an den elektrochemischen Prozessen beteiligt war. Gründe könnten fehlender Kontakt im elektrisch leitenden Netz, oder Abschirmung des NMC vom Elektrolyten sein. Letzteres ist angesichts der hohen Flächenbelegungen denkbar. Obwohl die modellierten Werte einen hohen Fehlerbereich zeigen, sind sie dennoch von großer Bedeutung, da sie von Abweichungen von der Referenz durch Flächengewicht und Porosität bereinig sind. Es zeigt sich, dass die Entladekapazitäten der K-S1n3 für Stromdichten von *0,5 – 3 mA* cm^{-2} sehr gut mit den Werten der Referenz übereinstimmen. Für höhere Stromdichten sind die Entladekapazitäten etwas geringer.

Hochtourige Extrusion mit Schneckenkonfiguration S2 (K-S2n3)

Die Entladekapazitäten der hochtourig mit *S2* extrudierten Kathoden (K-S2n3) sind in Abbildung 71 als spezifische AM-Kapazität, sowie Flächenkapazität der Elektrode gegen die Entladestromdichte aufgetragen.

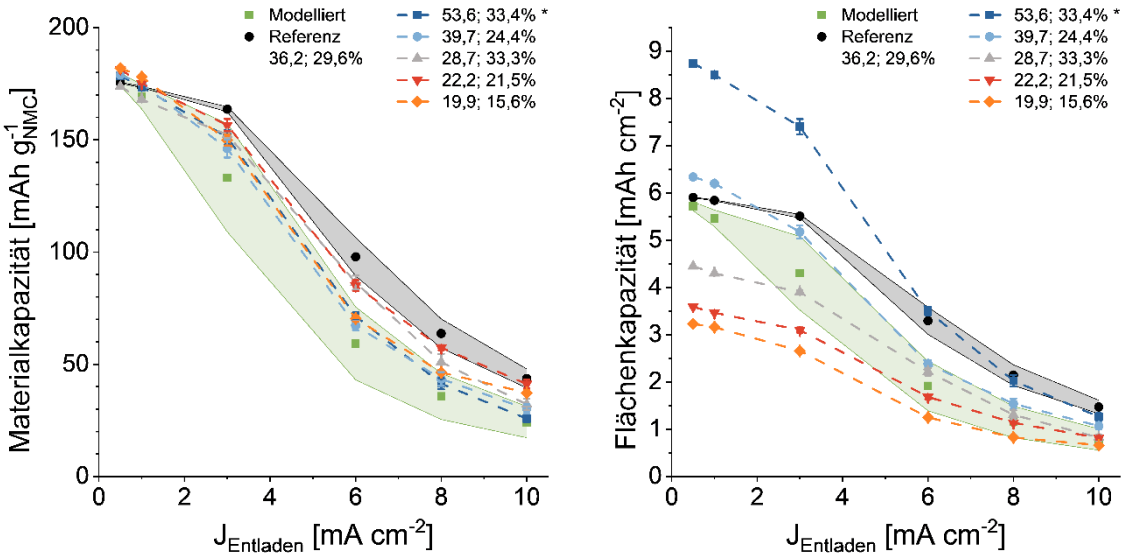


*Abbildung 71: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) in Abhängigkeit von der Entladestromdichte in Halbzellen (PAT) für mit Schneckenkonfiguration 2, hochtourig extrudierte Kathoden; * wurde mit 91,4 % NMC extrudiert; (grün) Modelierte Werte für Elektrode mit Spezifikationen der Referenz; (schwarz) Referenzkathode.*

Anhand der Materialkapazitäten (Abbildung 71, links) zeigt sich, dass für Entladestomdichten von *0,5* und *1 mA cm*$^{-2}$ alle Werte gut miteinander übereinstimmen. Für Entladestomdichten von *3 - 8 mA cm*$^{-2}$ liegen die Materialkapazitäten der K-S2n3 alle bis zu *30 mAh g*$^{-1}$ unterhalb der Werte der Referenz. Lediglich für die Entladestomdichte von *10 mA cm*$^{-2}$ stimmen die Materialkapazitäten der (*22,2; 21,5%*)- und (*19,9; 15,6%*)-Elektrode wieder gut mit der der Referenz überein, während die übrigen Elektroden ca. *10 – 20 mAh g*$^{-1}$ darunter liegen.

Abbildung 69 und Abbildung 71 machen deutlich, dass das Elektrodencluster K-S2n3 in Flächenbelegung und Porosität am stärksten von der Referenz abweicht. So ist insbesondere hier der Vergleich zwischen den modellierten Werten und denen der Referenz wichtig. Dabei zeigt sich, dass die modellierten Entladekapazitäten zwar noch für Entladestomdichten von *0,5* und *1 mA cm*$^{-2}$ mit denen der Referenz vergleichbar sind, bei höheren Entladestomdichten jedoch mit *17 - 38 mAh g*$^{-1}$ darunter liegen.

Interessant ist weiterhin, dass sich der Verlauf der NMC-spezifischen Entlade-kapazitäten der (*53,6; 33,4%*)-Elektrode gut bei den anderen der K-S2n3 einordnet, da diese Elektrode aus dem in Kapitel 5.4 beschriebenen Versuch mit zusätzlicher NMC-Zugabe stammt. Somit hat diese Elektrode mit *91,4 %* NMC, trotz des *20,3 %* geringeren Passivmaterialanteils, verglichen mit den anderen extrudierten Elektroden eine vergleichbare

Performance bei höherer Energiedichte. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass eine weitere Rezeptur- und Prozessoptimierung hinsichtlich des NMC-Gehalts vielversprechend ist.

Extrusion bei mittlerer Drehzahl mit Schneckenkonfiguration S2 (K-S2n2)

In Abbildung 72 sind die Entladekapazitäten der bei mittlerer Drehzahl mit S2 extrudierten Kathoden (K-S2n2) als spezifische AM-Kapazität, sowie als Flächenkapazität gegen die Stromdichte aufgetragen.

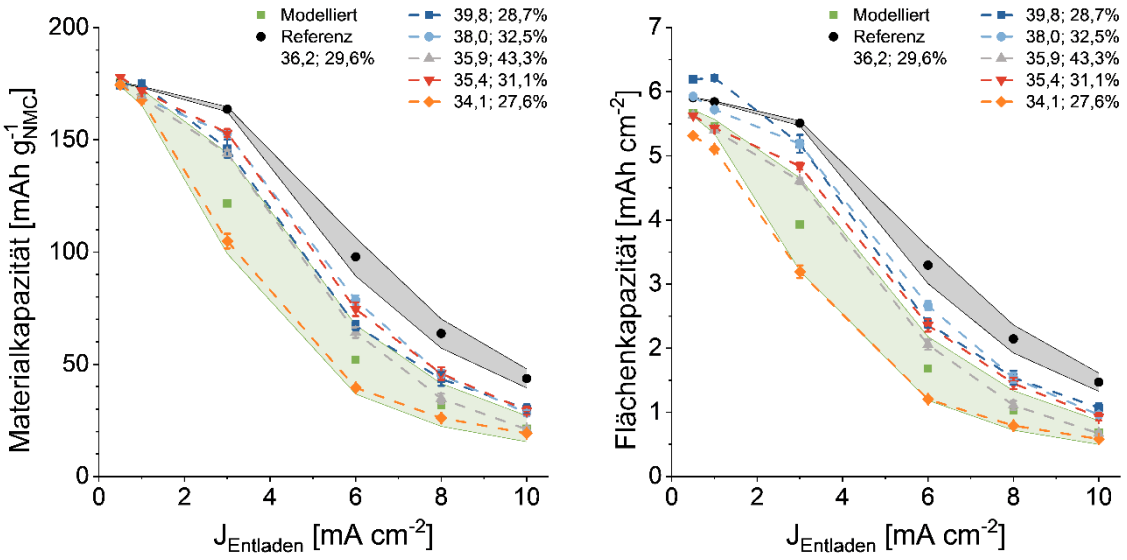


Abbildung 72: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) in Abhängigkeit von der Entladestromdichte in Halbzellen (PAT) für mit Schneckenkonfiguration 2, bei mittlerer Drehzahl extrudierte Kathoden; (grün) Modellierte Werte für Elektrode mit spezifikationen der Referenz; (schwarz) Referenzkathode.

Links in Abbildung 72 ist zu erkennen, dass die NMC-spezifische Entladekapazität aller Elektroden bei *0,5 mA cm*$^{-2}$ gut miteinander übereinstimmt. Bei *1 mA cm*$^{-2}$ liegen die Materialkapazitäten der K-S2n2-Elektroden bis zu *10 mAh g*$^{-1}$ unterhalb der Referenz. Bei höheren Entladestromdichten liegen alle Entladekapazitäten der K-S2n2-Elektroden deutlich unterhalb der Referenz.

Beim Vergleich, der für K-S2n2 modellierten Werte mit den Werten der Referenz, zeigt sich ebenfalls, dass die Entladekapazitäten der beiden Elektrodentypen für *0,5 mA cm*$^{-2}$ gut übereinstimmen. Bei einer Entladestromdichte von *1 mA cm*$^{-2}$ ist der Wert der modellierten K-S2n2-Elektrode etwa *5 mAh g*$^{-1}$ geringer als der der Referenz, während die Entladekapazitäten der modellierten K-S2n2-Elektrode bei höheren Stromdichten deutlich unterliegen.

Die Daten der modellierten K-S2n2-Elektrode sollten jedoch kritisch betrachtet werden, da bei der großen Spannweite der Porosität von *27,6 – 43,3 %* keine lineare Beziehung zur Entladekapazität mehr besteht. Es ist in jedem Fall erwartbar, dass die materialspezifische Entladekapazität mit steigenden Flächenmassen, aufgrund der längeren Transportwege sowohl für Li^+-Ionen, als auch für Elektronen, abnimmt. In Hinblick auf die Porosität führen mehr Hohlräume zunächst zu einer höheren Strombelastbarkeit durch mehr Transportwege für Li^+-Ionen. Ist die Elektrode jedoch nicht ausreichend verdichtet, können die elektrischen Widerstände im Komposit und an der Grenzfläche zum CC zu hoch sein, was die Strombelastbarkeit wieder beeinträchtigt. Letzteres spiegelt sich in Entladekapazitäten der (*39,8; 28,7%*)- und (*35,9; 43,3%*)-Elektrode wieder. Die Materialkapazitäten beider Elektroden sind für Entladestromdichten von *0,5* bis *6 mA* cm^{-2} vergleichbar. Bei höheren Stromdichten sind die Entladekapazitäten der (*39,8; 28,7%*)-Elektrode etwas höher. Aufgrund der Flächenmassen wäre zu erwarten, dass die (*35,9; 43,3%*)-Elektrode die höhere Strombelastbarkeiten zeigt. Allerdings scheint sich hier die hohe Porosität der Elektrode negativ auf die elektrochemische Performance auszuwirken.

Niedertourige Extrusion mit Schneckenkonfiguration S2 (K-S2n1)

Die Entladekapazitäten der niedertourig mit *S2* extrudierten Kathoden (K-S2n1) sind in Abbildung 73 als NMC-spezifische Materialkapazität, sowie Flächenkapazität der Elektrode gegen die Entladestromdichte aufgetragen.

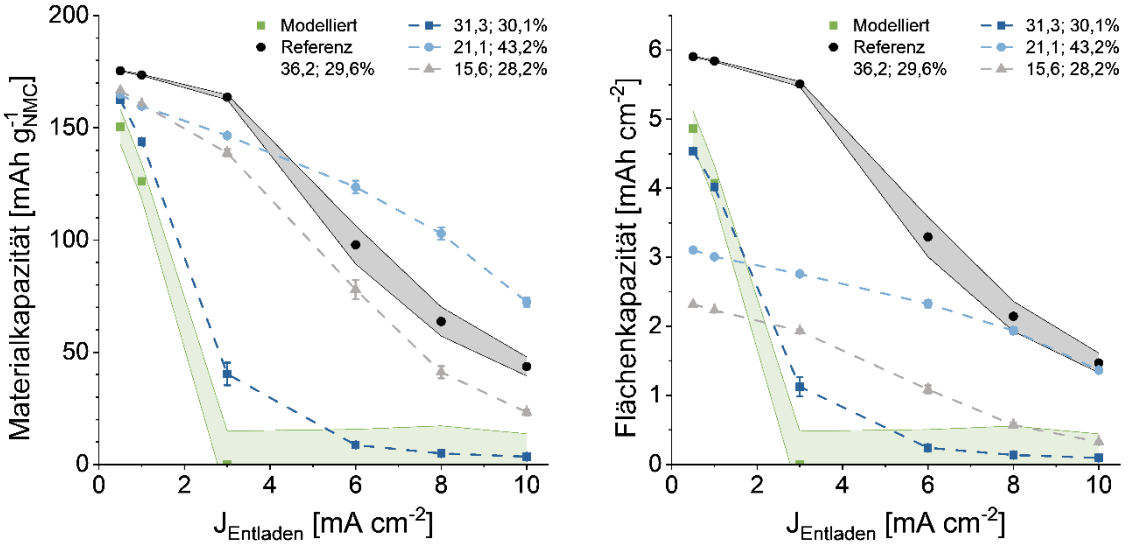


Abbildung 73: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) in Abhängigkeit von der Entladestromdichte in Halbzellen (PAT) für mit Schneckenkonfiguration 2, niedertourig extrudierte Kathoden; (grün) Modelierte Werte für Elektrode mit Spezifikationen der Referenz; (schwarz) Referenzkathode.

In Abbildung 73 links fällt auf, dass im Gegensatz zur Kathodenreferenz keine der K-S2n1-Elektroden die vom Hersteller angegebene Materialkapazität von *178 mAh* g^{-1} erreicht. Ebenso zeigt sich, dass die (*31,3; 30,1%*)-Elektrode im Vergleich zur Referenz mit steigenden Entladestromdichten einen erheblichen Verlust der Kapazität erleidet, obwohl die Porosität beider Elektroden vergleichbar und die Flächenmasse der extrudierten Elektrode sogar etwas geringer ist. Dass die Materialkapazitäten der (*21,1; 43,2%*)-Elektrode für Entladestromdichten von *6 – 10 mA* cm^{-2} höher sind als die der Referenz ist vermutlich der deutlich geringeren Flächenmasse, sowie der höheren Porosität geschuldet.

Die modellierten K-S2n1-Kapazitäten liegen bereits bei Entladestromdichten von *0,5* und *1 mA* cm^{-2} deutlich unterhalb der Entladekapazitäten der Referenz und gehen für höhere Entladestromdichten gegen Null. Obwohl für die Berechnung der modellierten K-S2n1-Kapazitäten nur Datensätze von drei Elektroden zur Verfügung standen, ist aufgrund der Messwerte nicht zu erwarten, dass die K-S2n1-Elektrode bei ähnlicher Flächenbelegung und Porosität wie die Referenz hohe Entladekapazitäten aufweist.

Vergleich der für extrudierte Elektroden modellierten Kapazitäten

Ziel der Untersuchungen der Strombelastbarkeiten der Kathoden beim Entladen war es eine Grundlage zu schaffen, auf der die Prozesseinflüsse auf die Performance der Elektroden eingeordnet werden können. Um die erheblichen Einflüsse von Flächenmasse und Porosität ausklammern zu können, werden für die Bewertung der Entladekapazitäten die gemessenen Werte der konventionell beschichteten Referenz und die modellierten Werte der extrudierten Kathoden genutzt. Diese Werte sind in Abbildung 74 in vier Diagrammen dargestellt. Zur besseren Übersicht sind in jedem Diagramm die modellierten Werte eines Typs extrudierter Elektroden, sowie die gemessenen Werte der Referenz-Kathode hervorgehoben.

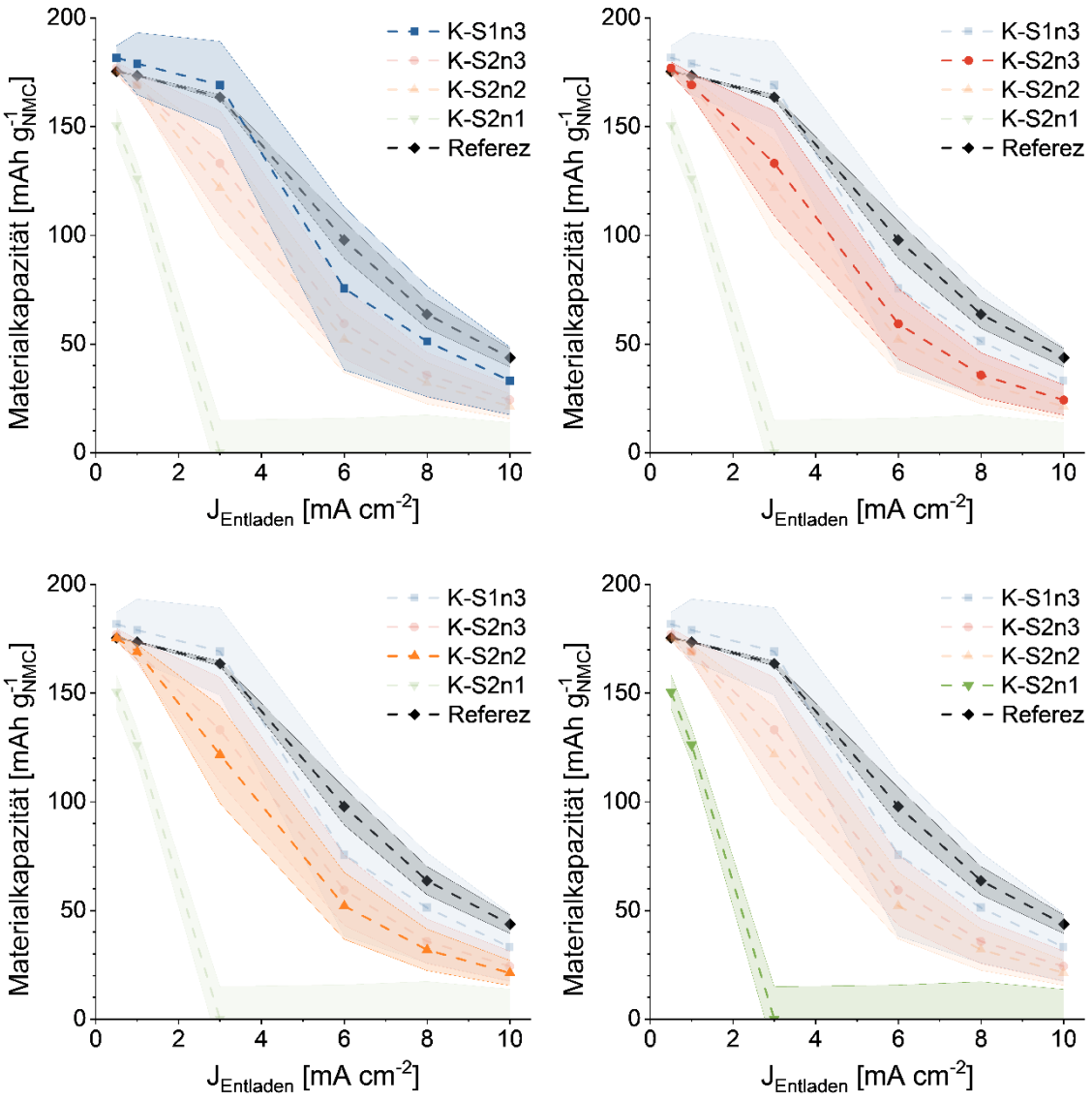


Abbildung 74: Vergleich der modellierten Materialentladekapazitäten, für extrudierte Kathoden in PAT-Halbzellen mit einer Flächenbelegung von 36,2 mg cm^{-2} und einer Porosität von 29,6 %, mit den gemessenen Werten der konventionell hergestellten Referenz-Kathode in Abhängigkeit der Entladestromdichte; Die einzelnen Diagramme setzen den Fokus auf je eine der extrudierten Elektroden.

Das Diagramm, Abbildung 74 oben links zeigt, dass die K-S1n3-Elektroden für alle Stromdichten die höchsten Entladekapazitäten der extrudierten Elektroden besitzen. Diese liegen für *0,5* bis *3 mA cm^{-2}* über denen der Referenzkathode und für höhere Entladestromdichten leicht darunter. Für die mit S2 extrudierten Kathoden (Abbildung 74) fällt auf, dass die Entladekapazitäten mit sinkender Drehzahl abnehmen. Während die Materialkapazitäten der hochtourig und bei mittler Drehzahl extrudierten Elektroden für Entladestromdichten von *0,5* und *1 mA cm^{-2}* gut übereinstimmen, liegen die Werte der K-S2n2 für höhere Entladestromdichten nur bis zu *12 mAh g^{-1}* unterhalb der der K-

S2n3. Die Entladekapazitäten der K-S2n1 hingegen sind für alle Stromdichten sehr gering. Die für die extrudierten Elektroden beobachteten Trends in den Strombelastbarkeiten lassen darauf schließen, dass im betrachteten Parameterraum eine stärkere Durchmischung der Paste während der Extrusion zu höheren Entladekapazitäten der Elektroden führt. Die geringen Kapazitäten der K-S2n1 deuten darauf hin, dass die niedertourig extrudierte Paste eine unzureichende Durchmischung erfahren hat. Insbesondere, dass bei niedrigen Entladestromdichten geringe Kapazitäten erzielt wurden, deutet darauf hin, dass wohlmöglich nicht das gesamte AM an der Reaktion beteiligt war. Die bereits in Kapitel 6.3 in REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten beobachteten Inhomogenitäten in der K-S2n1 lassen zusätzlich auf eingeschränkte Transportwege für Li^+-Ionen schließen.

In den REM-Aufnahmen des Elektrodenquerschnitts von K-S2n2 zeigen sich nur geringfügige Anzeichen einer unvollständigen Durchmischung und die Entladekapazitäten sind erheblich höher als die der K-S2n2. Weiterhin zeigt die Elektrode aus der hochtourigen Extrusion die höchste Strombelastbarkeit in der K-S2-Gruppe. K-S1n3 und K-S2n3 wurden zwar mit der gleichen Drehzahl von *1200 rpm* extrudiert und es wurden dieselben durchmischenden Zonen an denselben Positionen verwendet (siehe Abbildung 35, S. 72), allerdings erfolgte die Extrusion von K-S1n3 bei *40 %* höherem Druck. Dies hat einen höheren Füllgrad des Extruders und eine höhere Verweilzeit zufolge, was zu einer stärkeren Durchmischung in denselben Zonen führt.

Die Untersuchungen der Strombelastbarkeit, der Kathoden zeigten, dass es möglich ist, mit dem in dieser Arbeit entwickelten NMP-freien Extrusionsverfahren Kathoden herzustellen, die bei Entladestromdichten von *0,5 bis 3 mA* cm^{-2} mit konventionell beschichteten Kathoden vergleichbar sind. Bei hohen Entladestromdichten unterlagen die Kapazitäten extrudierten Kathoden der Referenz. Weiterhin zeigt sich, dass eine gute Durchmischung während der Extrusion, z.B. durch eine hohe Drehzahl des Extruders entscheidend für die elektrochemische Performance der extrudierten Elektroden ist. Obwohl die K-S1n3-Kathode hinsichtlich der Prozessierbarkeit der K-S2n3-Kathode unterlag, zeigte sie die höchsten Entladekapazitäten, was auf die gute Durchmischung während der Extrusion zurückgeführt wurde.

Zur Einordnung der Ergebnisse muss erwähnt werden, dass für verschiedene technische Anwendungen unterschiedliche C-Ratenbereiche von Relevanz sind. Beispielsweise Elektrowerkzeuge mit hoher Leistung werden oft bei C-Raten von bis zu *5C* betrieben. Bei Hochenergie Elektroden hingegen wird auf eine höhere Energiedichte auf Kosten

der Strombelastbarkeit gesetzt. Typische Anwendungsfelder wären Batterien für Notebooks oder Kopfhörer die im Bereich von *C/20* betrieben werden.[147] Für die hier hergestellten Elektroden mit Flächenkapazitäten von *~6 mAh cm*$^{-2}$ entspräche das einer Stromdichte von *0,3 mA cm*$^{-2}$. Dementsprechend sind die hohen Entladekapazitäten der extrudierten Elektroden, die bei Entladestromdichten von *0,5 bis 3 mA cm*$^{-2}$ erzielt wurden, sehr vielversprechend in Hinblick auf praktische Anwendungen der Zellen.

Die Untersuchung der mit zusätzlichem NMC angereicherten K-S2n3-Kathode zeigte, dass diese keine Auffälligkeiten in der Strombelastbarkeit aufwies. Daraus lässt sich folgern, dass eine optimierte Prozesssteuerung mit Rezepturanpassung während der laufenden Extrusion zu Elektroden mit höheren AM-Gehalten ohne Verluste bei der Strombelastbarkeit führen kann. Somit könnten noch höhere Energiedichten mit extrudierten Elektroden erzielt werden.

7.2. Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie in symmetrischen Knopfzellen

Die extrudierten Elektroden, sowie die NMP-basierte Referenz-Kathode wurden in symmetrischen Knopfzellen mittels Impedanzspektroskopie untersucht, um die Unterschiede in den elektrischen Widerständen der Elektroden, maßgeblich durch den Kontaktwiderstand zum CC verursacht, sowie den ionischen Widerstand für die Li^+-Ionen-Diffusion zu bestimmen. Es wurden von jeder Elektrode jeweils vier Knopfzellen an jeweils vier Messkanälen untersucht, um ggf. durch den Messkanal auftretende Effekte ausschließen zu können.

Eine an der NMP-basierten Kathode aufgenommene Messung ist beispielhaft in Abbildung 75 als *Nyquist*-Diagramm dargestellt.

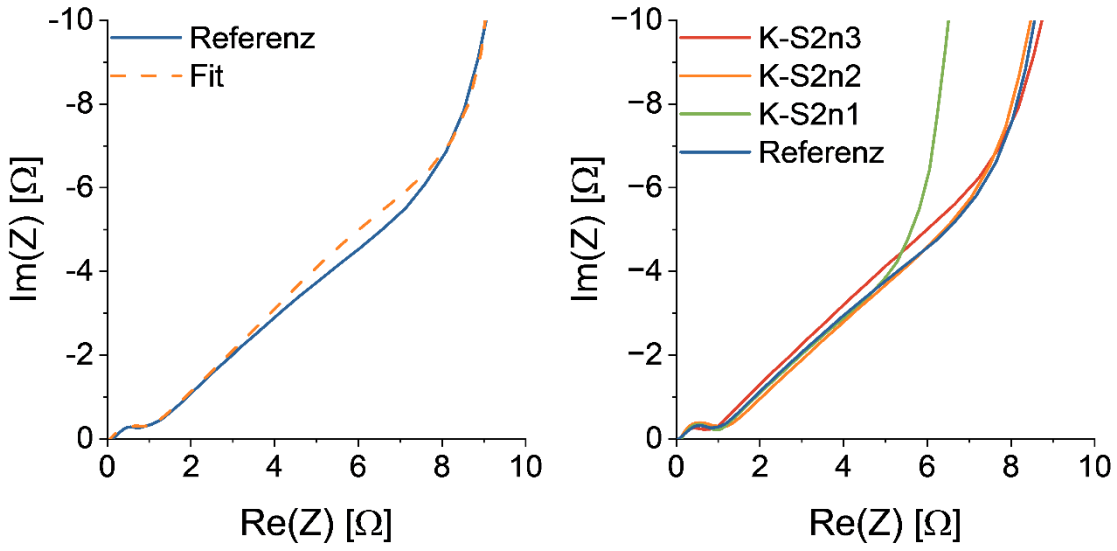


Abbildung 75: Beispielhafte Nyquist-Diagramme von Impedanzmessungen; links: an der konventionell hergestellten Referenz-Kathode mit Fit-Kurve nach dem in Abbildung 14 gezeigten Ersatzschaltbild, rechts: von mit S2 hochtourig, bei mittler Drehzahl und niedertourig NMP-frei extrudierten Kathoden, sowie der Referenz-Kathode.

Der gefittete Graph (orange in Abbildung 75, links) wurde über das in Abbildung 14 (S. 36) dargestellte Ersatzschaltbild erstellt und steht in guter Übereinstimmung mit der EIS-Messung an der NMP-basierten Kathode. Da rechts in Abbildung 75 zu erkennen ist, dass die Verläufe der EIS-Messungen an extrudierten Kathoden sehr ähnlich zu dem der NMP-basierten Kathode sind, ist davon auszugehen, dass das Modell (Abbildung 14) zur Simulation der Elektrodeneigenschaften aller untersuchten Elektroden geeignet ist. Abweichungen vom Modell bei niedrigeren Frequenzen, bzw. bei Widerständen von über *5 Ω* (Re(Z)), können durch Leckströme über den Elektrolyten, z. B. an den Grenzen der Gehäuseteile erklärt werden.[148]

Das verwendete Ersatzschaltbild ist im Experimentellen Teil in Kapitel 3.4.2 (S. 36) im Detail erläutert.

Zur Bewertung jeder Elektrodenart wurden die Mittelwerte der Modellierungs-parameter verwendet, die aus den Fits der EIS-Messungen an allen Elektroden dieser Art gewonnen wurden.

Aus den Parametern wurde der elektrische Flächenwiderstand der Elektroden entsprechend Gleichung (12) berechnet.

$$R_{El} = \frac{R_{contact}}{A_{El} \cdot 2} \tag{12}$$

R_{El}... elektrischer Flächenwiderstand der Elektrode; $R_{contact}$... Kontaktwiderstand aus Ersatzschaltbild; A_{El}... Fläche einer Elektrode (*1,6 cm²*)

Auf Grundlage der berechneten Porosität ϵ der Elektroden und der in der EIS bestimmten ionischen Widerstände wurde die Tortuosität nach Gleichung (13) berechnet.[114]

$$\tau = \frac{R_{ion} \cdot A\kappa\epsilon}{2d} \tag{13}$$

Für die ionische Leitfähigkeit der Li^+-Ionen im Elektrolyten, bei *20 °C* Labortemperatur, wurde $\kappa = 7{,}02\ mS\ cm^{-1}$ angenommen.[149]

In der gewählten Zellkonfiguration kommt es auch bei Verwendung eines Li^+-haltigen Elektrolyten nicht zur De-/Interkalation von Li^+-Ionen unterhalb einer Anregungs-spannung von *10 mV*.[148] Stattdessen akkumulieren sich die Li^+-Ionen an der CEI und eine elektrische Doppelschicht wird ausgebildet. Da die gemessene Impedanz einer symmetrischen Zelle der Summe der Effekte beider Elektroden entspricht, wurde darauf geachtet, dass Flächenbelegung und Porosität beider Elektroden einer Zelle sehr gut übereinstimmen, um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten.

Weiterführend wurden neben den Impedanzmessungen auch Messungen des elektrischen Widerstands an trockenen, kalandrierten Elektroden vorgenommen.

Die Kontaktwiderstände der untersuchten Elektroden sind in den Diagrammen in Abbildung 76 als Plot gegen die berechnete Porosität der Elektroden dargestellt. Die Flächenmasse der Elektroden wird in der Darstellung vernachlässigt, da sie den Kontaktwiderstand des Komposits zum CC nicht beeinflusst.

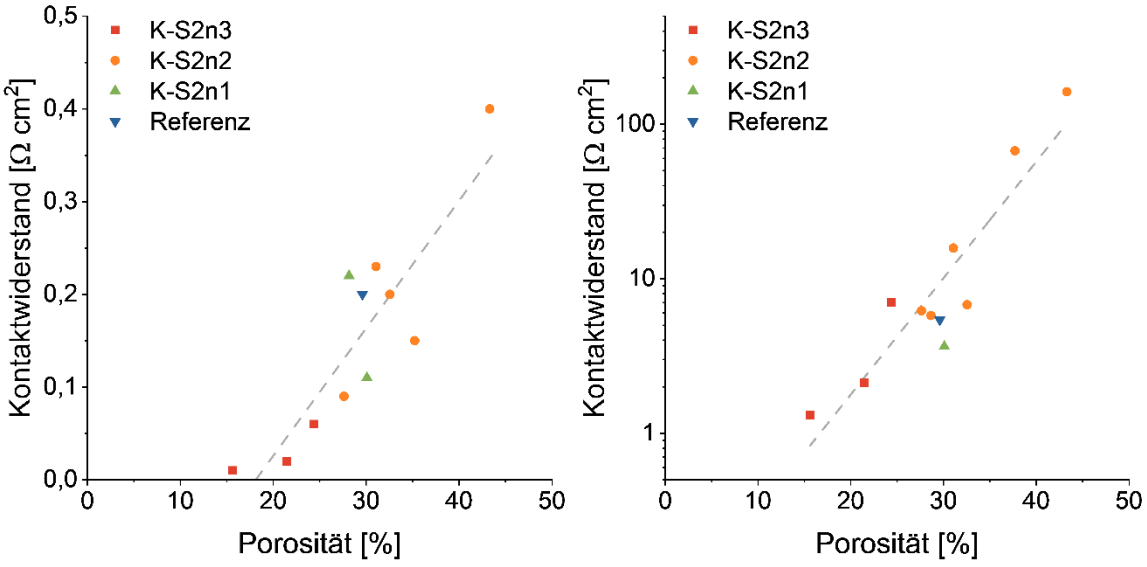


Abbildung 76: Kontaktwiderstände der Kathoden gegen die Porosität; links: gemessen an trockenen kalandrierten Elektroden; rechts: berechnet aus EIS an symmetrischen Knopfzellen; die grau gestrichelte Linie stellt die lineare Regression über alle Werte extrudierter Elektroden dar.

Links in Abbildung 76 ist der elektrische Kontaktwiderstand von trockenen, kalandrierten Elektroden zum CC dargestellt. Es scheint, als würde der Kontaktwiderstand über alle Elektroden mit steigender Porosität zunehmen. Dies ist zu erwarten, da umgekehrt mit höherer Verdichtung der Elektroden die Kontaktfläche des Komposits zum CC zunimmt und durch das Minimieren der Poren neue elektrische Kontakte geknüpft werden. Es scheinen alle Elektroden mit vergleichbarer Porosität ähnliche Kontaktwiderstände zu besitzen und es gibt keine signifikanten Unterschiede zwischen den extrudierten Elektroden, bzw. zwischen extrudierten Elektroden und der konventionell beschichteten Referenz.

Rechts in Abbildung 76 ist der aus den EIS-Messungen berechnete Kontaktwiderstand gegen die Porosität aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass der Kontaktwiderstand, der im Elektrolyten gequollenen Elektroden zum CC um ein Vielfaches höher zu sein scheint als der an trockenen Elektroden gemessene (Abbildung 76 links). Hier zeigt sich über alle Messpunkte ein exponentieller Anstieg des Kontaktwiderstands mit steigender Porosität, der im halblogarithmischen Plot linear wirkt. Auch in den Daten der EIS-Messung fallen keine signifikanten Unterschiede zwischen extrudierten Kathoden und der Referenz auf, die nicht über die Porosität erklärbar sind.

Ergänzend zu den Kontaktwiderständen ist der an trockenen, kalandrierten Elektroden gemessene Volumenwiderstand im Komposit in Abbildung 77 gegen die Porosität aufgetragen.

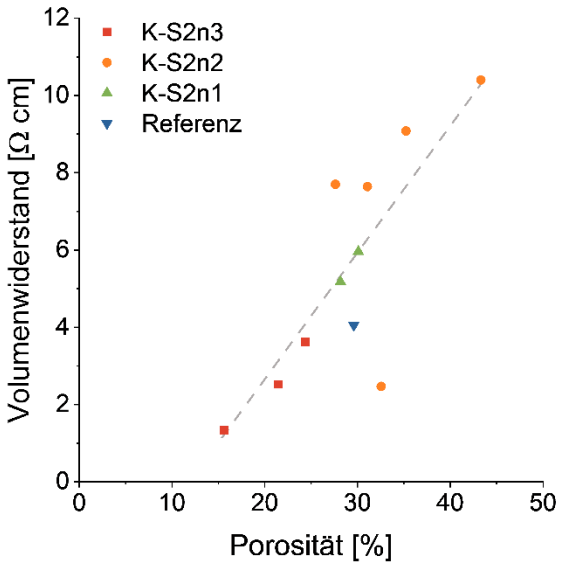


Abbildung 77: Volumenwiderstände der Kathoden gegen die Porosität gemessen an trockenen kalandrierten Elektroden; die grau gestrichelte Linie stellt die lineare Regression über alle Werte extrudierter Elektroden dar.

In der Darstellung zeigt sich ein ähnlicher, annähernd linearer Zusammenhang aller Messpunkte mit der Porosität der extrudierten Elektroden. Signifikante Unterschiede zwischen den Elektroden sind nicht zu erkennen.

Zuletzt wurden der in der EIS bestimmte ionische Widerstand und die daraus berechnete Tortuosität betrachtet. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung 78 gegen die Porosität der Elektroden aufgetragen.

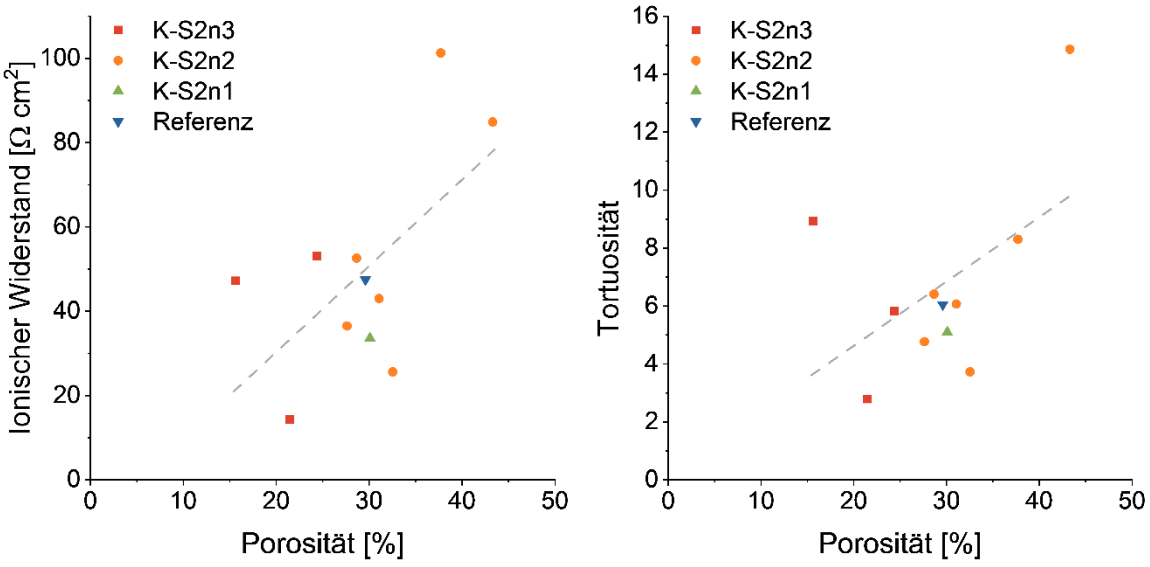


Abbildung 78: Ionischer Widerstand in der Elektroden (links) sowie daraus berechnete Tortuosität (rechts) bestimmt mittels EIS an symmetrischen Knopfzellen; die grau gestrichelte Linie stellt die lineare Regression über alle Werte extrudierter Elektroden dar.

Die Diagramme in Abbildung 78 zeigen, dass auch hier die Daten aller Elektroden in derselben Größenordnung liegen. Trotz der starken Streuung der Messwerte scheinen der ionische Widerstand, sowie die Tortuosität der Elektroden mit steigender Porosität zunehmen. Doch auch für Elektroden mit sehr niedriger Porosität sind ionischer Widerstand und berechnete Tortuosität vergleichsweise hoch. Diese Beobachtung lässt sich wie folgt erklären: Elektroden mit sehr hoher Porosität besitzen ebenfalls in einem hohen Maß Poren, die parallel zum CC verlaufen und die Diffusion von Li^+-Ionen aus und in die Elektrode nur begrenzt unterstützen. Dies erhöht zudem die Tortuosität. Wird eine solche Elektrode nun etwas weiter verdichtet, nimmt der Anteil an Poren parallel zum CC in einem höheren Maße ab als der von Poren orthogonal zum CC. Somit sinkt die Tortuosität der Elektrode und der ionische Widerstand nimmt ab. Im Fall von stark verdichteten Elektroden kann es vorkommen, dass wichtige Transportwege der Li^+-Ionen verschlossen sind und die Ionen längere Wege im Komposit zurücklegen müssen. Als Konsequenz steigen ionischer Widerstand und Tortuosität wieder an.

Die Widerstandsmessungen an trockenen, kalandrierten Elektroden, sowie die EIS an symmetrischen Knopfzellen zeigten, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den extrudierten Elektroden selbst, sowie zwischen extrudierten Elektroden und der konventionell beschichteten Referenz zu erkennen sind. Jedoch fällt die erwartbare Abhängigkeit der untersuchten Eigenschaften von der Porosität auf.

7.3. Untersuchung der industriellen Anwendbarkeit in Pouch-Zellen

Um die industrielle Anwendbarkeit der extrudierten Elektroden zu beurteilen, wurden elektrochemische Tests an Vollzellen durchgeführt. Dafür wurden einseitig beschichtete Kathoden in jeweils vier einlagigen Pouch-Zellen (SLP) verbaut und zur Überprüfung der Machbarkeit auch beidseitig beschichtete Kathoden in jeweils drei mehrlagigen Pouch-Zellen (MLP) untersucht.

Nach der Formierung der Zellen wurden Strombelastbarkeitstests für das Entladen durchgeführt. Im Falle der MLPs wurde ebenfalls das Ladeverhalten untersucht. Im Anschluss an die Tests der Strombelastbarkeit wurde ein Lebensdauertest durchgeführt. Für diesen wurden die Zellen bei *C/3* zyklisiert, wobei jeweils der erste von *50* Zyklen mit *C/20* durchgeführt wurde und einen DCIR-Schritt beinhaltete.

7.3.1. Entwicklung einer hochkapazitiven Grafit-Anode

Um die hochkapazitiven Kathoden in Vollzellen untersuchen zu können, musste zunächst eine Anode mit ausreichender Flächenkapazität entwickelt werden. Die Anodenentwicklung war von besonderer Bedeutung, da die Strombelastbarkeit von Elektroden mit höherer Flächenbelegung stark abnimmt und in der Paarung von NMC-Kathoden mit Grafit-Anoden häufig die Anoden *C*-Raten limitierend sind.

Zur Entwicklung der Anoden wurde eine theoretische Flächenkapazität von *8 mAh cm*$^{-2}$ angestrebt, um eine ausreichende Balancierung der Kathoden zu gewährleisten. Es wurden zwei Anoden mit unterschiedlichen Rezepturen hergestellt und auf verschiedene Dichten kalandriert. Rezeptur, Dichte und Trocknungsprozess der Anoden, sowie ihre Benennung sind in Tabelle 14 aufgeführt. Mit den Anoden wurden, in Paarung mit der Referenz-Kathode, PAT-Vollzellen gefertigt und diese einem Strombelastbarkeitstest, sowohl für das Entladeverhalten als auch für das Ladeverhalten, unterzogen. Die im Strombelastbarkeitstest vielversprechendste Anode wurde reproduziert und in einem angepassten Verfahren getrocknet, um die mechanische Stabilität der Anode zu erhöhen.

Tabelle 14: Benennung der Anoden entsprechend dem Herstellungsprozess.

Bezeichnung	Rezeptur	Dichte	Trocknungsprozess
A-R1D1T1	94 % SMG-A5, 2,5 % SBR, 2 % CMC, 1,5 % CB	1,15 g cm^{-3}	1
A-R1D2T1		1,30 g cm^{-3}	
A-R1D3T1		1,45 g cm^{-3}	
A-R1D3T2			2
A-R2D1T1	93 % SMG-A5, 3,5 % SBR, 2 % CMC, 1,5 % CB	1,15 g cm^{-3}	1
A-R2D3T1		1,45 g cm^{-3}	

In Abbildung 79 sind die Entladekapazitäten der konventionell beschichteten Kathoden Referenz in PAT-Zellen, gepaart mit den in Tabelle 14 beschriebenen Anoden, dargestellt.

Aus den Diagrammen in Abbildung 79 ist ersichtlich, dass die Referenz-Kathode in der Paarung mit Anoden der Rezeptur *R1* höhere Entladekapazitäten liefert, als mit Anoden der Rezeptur *R2*. Weiterhin ist zu erkennen, dass innerhalb einer Anodenrezeptur die höhere Dichte der Anode mit höheren Entladekapazitäten der Kathode zu korrelieren scheint. Am vorteilhaftesten in Hinblick auf hohe Entladekapazitäten der Kathode scheinen Anoden vom Typ A-R1D3 zu sein. Der Einfluss, den die unterschiedliche Trocknung von A-R1D3T1 verglichen mit A-R1D3T2 auf die Entladekapazitäten hat, scheint marginal zu sein.

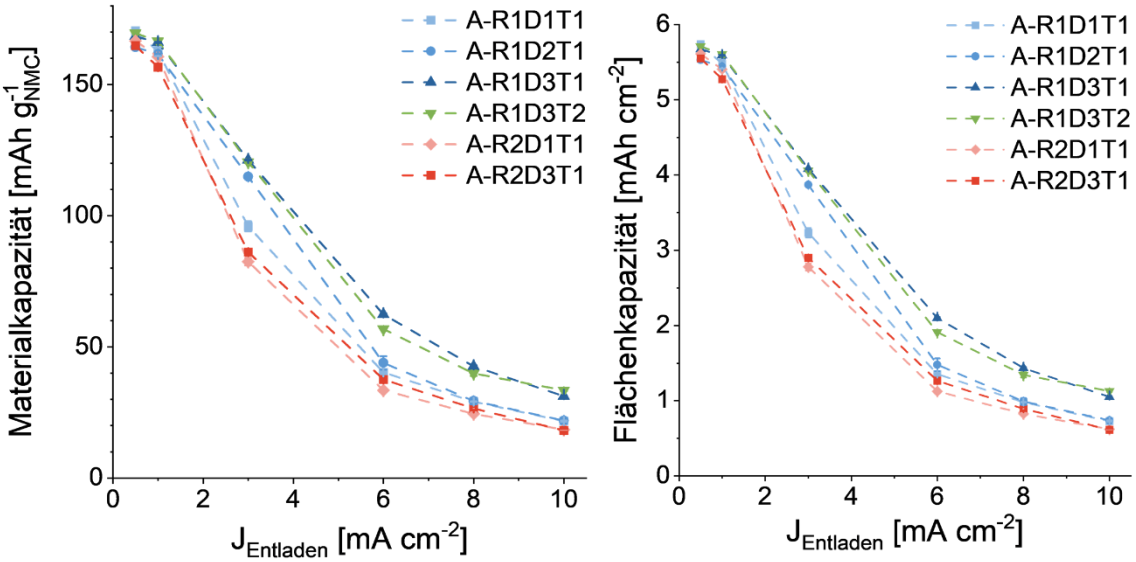


Abbildung 79: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) in Abhängigkeit der Entladestromdichte; gemessen in Vollzellen (PAT) mit hochkapazitiven Grafit-Anoden gegen die konventionell hergestellte Kathode.

In Abbildung 80 sind die Ergebnisse des nachfolgenden Tests der Strombelastbarkeit des Ladens der PAT-Zellen dargestellt.

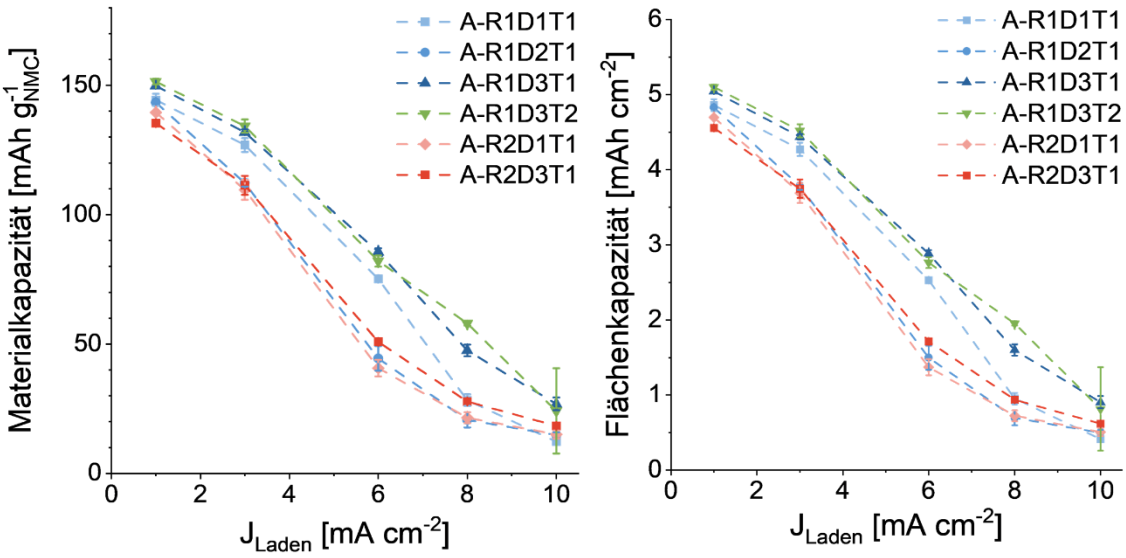


Abbildung 80: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) in Abhängigkeit der Ladestromdichte; gemessen in Vollzellen (PAT) mit hochkapazitiven Grafit-Anoden gegen die konventionell hergestellte Kathode.

Hier zeigen sich nahezu dieselben Trends wie beim Test des Entladeverhaltens, mit dem Unterschied, dass die Zelle mit A-R1D2T1 einen deutlichen Kapazitätseinbruch erleidet und etwa auf dem Niveau der Zelle mit A-R2D1T1 liegt. Die höchsten Ladekapazitäten wurden in den Zellen mit A-R1D3T1 und A-R1D3T2 erzielt.

In den Untersuchungen der verschiedenen Anoden zeigte sich zwar, dass die Anoden mit der Rezeptur *R2* aufgrund des höheren SBR-Anteils flexibler sind als die mit der Rezeptur *R1*. Jedoch zeigten die PAT-Vollzellen mit SBR-reicheren Elektroden niedrigere Entlade- und Ladekapazitäten. Als vielversprechendste Anode konnte die A-R1D3T2 bestimmt werden. Die Rezeptur *R1* in Kombination mit der hohen Dichte von *1,45 g cm*$^{-3}$ führte im direkten Vergleich zur besten elektrochemischen Performance der Zelle. Der alternative Trocknungsprozess erhöhte die mechanische Flexibilität der Elektrode etwas und verbesserte so die Verarbeitbarkeit, ohne die Strombelastbarkeit signifikant zu beeinflussen.

7.3.2. Untersuchung der Strombelastbarkeit

Für die Untersuchung der Kathoden in einem größeren Format wurden zunächst Stanzlinge mit *23,94 cm^2* Elektrodenfläche hergestellt, was etwas mehr als der neunfachen Fläche der *2,54 cm^2* Stanzlinge für PAT-Zellen entspricht. Mit diesen, größeren Stanzlingen wurden einlagige Pouch-Zellen (SLPs) hergestellt. Die SLPs wurden formiert und einem Strombelastbarkeitstests des Entladeverhaltens unterzogen.

Die Spezifikationen, der in den Zellen verwendeten Kathoden, sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Spezifikationen der in Pouch-Zellen charakterisierten Kathoden.

Zellformat	SLP	
Bezeichnung	K-S2n2	Referenz
Rezeptur	*89,2 %* NMC *5,4 %* PVDF *5,4 %* CB	*93 %* NMC *4 %* PVDF *2 %* CB *1 %* Grafit
Kompositlagen	*1*	*1*
Zellkapazität*	*0,149 Ah*	*0,144 Ah*
Flächenmasse	*39,2 mg cm^{-2}*	*36,4 mg cm^{-2}*
Porosität	*35 %*	*31 %*
Dichte	*2,69 g cm^{-3}*	*2,97 g cm^{-3}*

Die AM-spezifischen sowie flächenbezogenen Entladekapazitäten wurden jeweils über die vier Zellen gemittelt und die sind in Abbildung 81 gegen die Stromdichte aufgetragen.

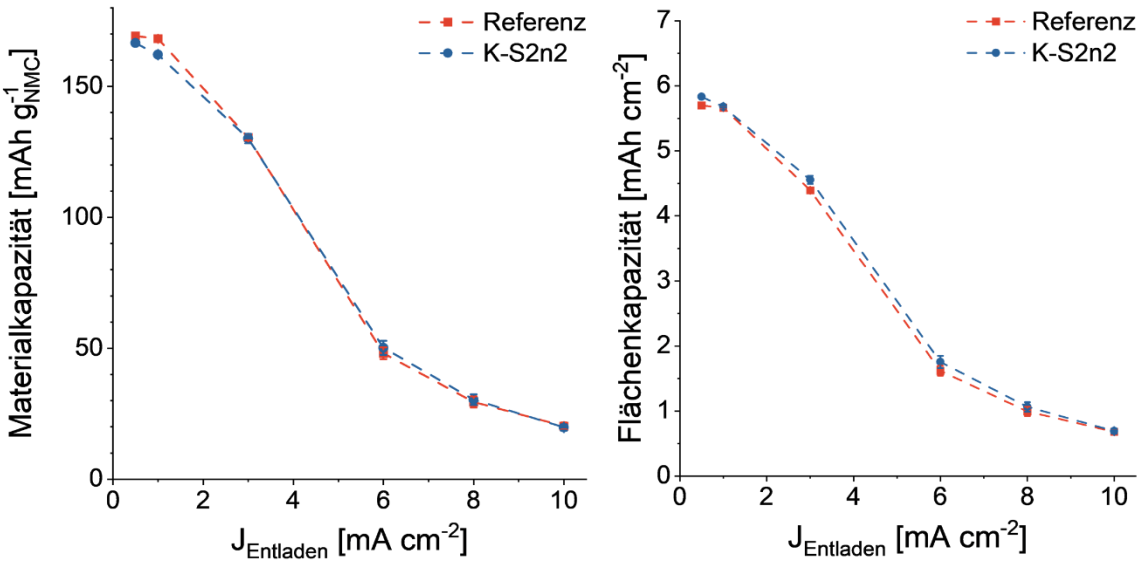


Abbildung 81: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) in Abhängigkeit von der Entladestromdichte; gemessen in einlagigen Pouch-Zellen, für mit Schneckenkonfiguration 2 bei mittlerer Drehzahl extrudierte Kathoden, sowie der konventionell hergestellten Referenz-Kathode.

In Abbildung 81 ist zu erkennen, dass die SLPs mit der extrudierten K-S2n2 und der Kathodenreferenz etwa die gleichen Entladekapazitäten bei allen untersuchten Stromdichten von *1* bis *10 mA cm*$^{-2}$ liefern.

Die sehr gute Übereinstimmung der Strombelastbarkeiten der Zellen mit extrudierten und Referenzkathoden ist sehr vielversprechend. Zwar besitzt die extrudierte Elektrode den Vorteil einer etwas höheren Porosität, jedoch hat sie auch eine höhere Flächenbelegun, sodass die Versuchsbedingungen für die Untersuchung der Strombelastbarkeit dennoch vergleichbar sind.

7.3.3. Untersuchung der Alterung

Für die Alterungsuntersuchungen wurden die Pouch-Zellen bei *RT* mit einem konstanten Strom von *C/3* galvanostatisch zyklisiert. Zur Beschleunigung des Lebensdauertests und um praxisnähere Bedingungen zu schaffen, wurde auf den potentiostatischen Schritt an den Spannungsgrenzen verzichtet. Dies reduziert zudem parasitäre Nebenreaktionen wie die Zersetzung des Elektrolyten, die insbesondere bei hohen Spannungen verstärkt auftreten können.

Der jeweils erste von *50* Zyklen wurde mit einer langsameren *C/20*-Rate durchgeführt. Vor dem Entladeschritt dieses Zyklus wurde eine DCIR-Messung (*engl.: direct current internal resistance*) durchgeführt, um die Entwicklung des Innenwiderstands der Zellen

zu dokumentieren. Auf die DCIR-Entwicklung wird nach der Betrachtung der Entladekapazitäten gesondert eingegangen.

Die in den galvanostatischen *C/3* Zyklen gemessenen spezifischen Material- und Flächenkapazitäten der Zellen sind in Abbildung 82 dargestellt.

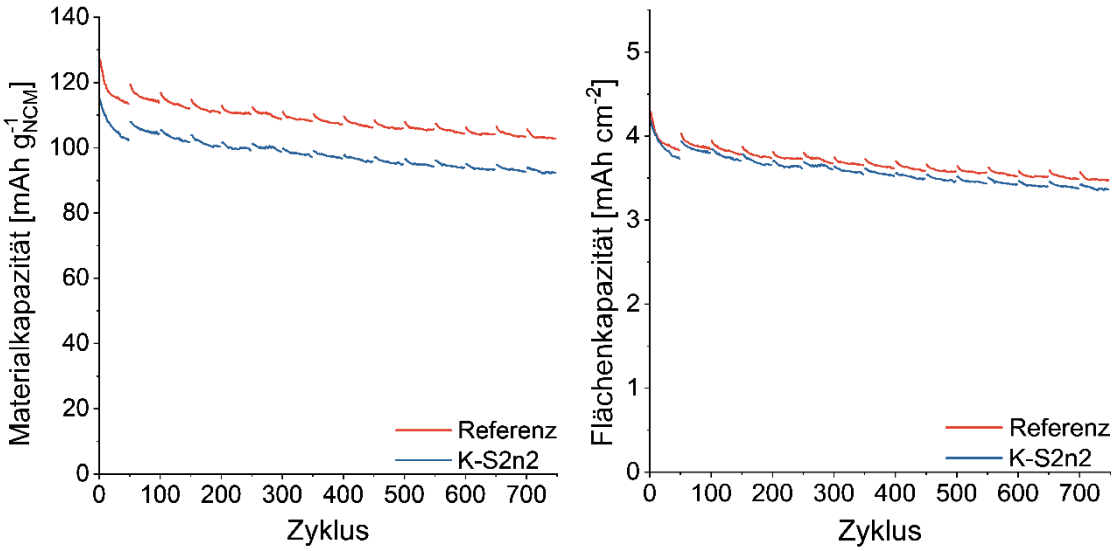


Abbildung 82: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) gegen die Anzahl der Zyklen im Lebensdauertest; gemessen in einlagigen Pouch-Zellen, für mit Schneckenkonfiguration 2 bei mittler Drehzahl extrudierte Kathoden, sowie der konventionell hergestellten Referenz-Kathode bei einer C-Rate von C/3.

Im Diagramm der Materialkapazität (links) fällt auf, dass die Zellen mit der extrudierten Kathode schon zu Beginn, verglichen mit den MLPs mit der konventionell hergestellten Referenz-Kathode, eine ca. *9 %* geringere Materialkapazität zeigen. Der Verlauf des Kapazitätsverlusts über die *750* Zyklen ist für beide Zelltypen annähernd parallel. In den ersten *49* Entladezyklen des Lebensdauertests sinkt die Entladekapazität der SLPs mit Kathodenreferenz um *14 mAh g^{-1}* und die der Zellen mit extrudierten Elektroden um *12 mAh g^{-1}* ab. Dieser Kapazitätsverlust wird in den folgenden Zyklenblöcken geringer und beträgt bei den letzten gemessenen Abschnitten weniger als *3 mAh g^{-1}*. Weiterhin ist zu erkennen, dass eine geringe „Erholung“ der Entladekapazitäten durch die größtenteils bei *C/20* laufenden DCIR-Zyklen stattfindet.

Die Untersuchung der Entladekapazitäten zeigt in allen Zellen deutlich niedrigere Entladekapazitäten, als in den Entladezyklen beim Strombelastbarkeitstest (siehe Abbildung 81). Zum Vergleich, die Stromdichte von *C/3* liegt für die verwendeten Zellen zwischen *1* und *2 mA cm^{-2}*. Dass die Entladekapazitäten im Alterungstest deutlich geringer

als im Test des Entladeverhaltens sind liegt zum einen an irreversiblen Kapazitätsverlusten durch die hohen Stromdichten der vorangegangenen Strombelastbarkeitstests, zum anderen aber auch daran, dass im Alterungstest die potentiostatischen Entlade und Ladeschritte entfernt wurden, um praxisnähere Bedingungen zu schaffen.

Die Alterungsuntersuchungen zeigen, dass die Zellen mit extrudierten Elektroden und die mit der Kathodenreferenz einen nahezu identischen Kapazitätsverlust aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Alterung in erster Linie durch das Aktivmaterial bestimmt wird und keine signifikanten strukturellen Schäden an den Elektroden auftreten. Allerdings fällt auf, dass die extrudierten Elektroden zu Beginn der Alterungstests einen deutlichen Verlust der Materialkapazität zeigen, was auf mögliche Kontaktierungsprobleme hindeutet.

Trotz dieses anfänglichen Kapazitätsverlusts bestätigen die Ergebnisse, dass die extrudierten Elektroden eine vergleichbare Alterungsstabilität wie die Referenzkathoden aufweisen.

Untersuchung des DCIR

Im DCIR-Test zur Untersuchung des Innenwiderstands der Batterie (*engl.: direct current internal resistance*). Wird die Zelle einem hohen Stromimpuls ausgesetzt, um die ohmsche Reaktion der Zelle zu messen. Die Methode wird häufig im Zusammenhang mit Lebensdauertests eingesetzt, um die Alterung der Elektroden und insbesondere deren Widerstandsaufbau abschätzen zu können. Beispielhaft sind Strom und Spannung des ersten DCIR-Schritts der SLPs in Abbildung 83 dargestellt.

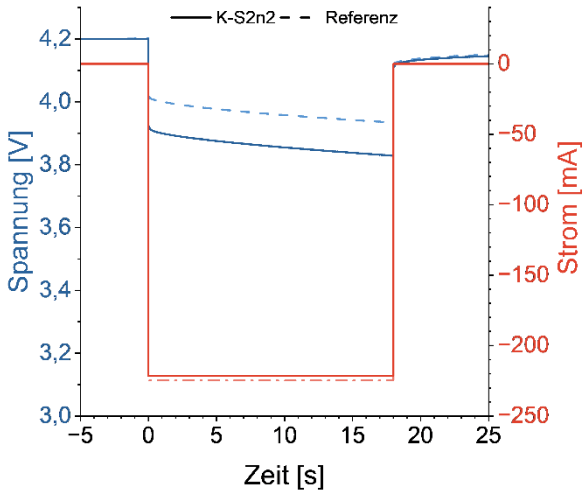


Abbildung 83: Spannung (links) und Strom (rechts) gegen die Zeit während des DCIR-Schritts; gemessen in einlagigen Pouch-Zellen, für eine mit Schneckenkonfiguration 2 bei mittlerer Drehzahl extrudierte Kathode, sowie der konventionell hergestellten Referenz-Kathode.

In der Analyse des DCIR ist der Verlauf der Spannung gegen die Zeit während und nach dem Strompuls entscheidend. Es fällt auf, dass die Spannungskurven für beide Zellen parallel verlaufen, wobei die Spannung der SLP mit der extrudierten Elektrode etwas mehr als *0,1 V* tiefer liegt. Die während des DCIR-Schritts beobachteten Phänomene können grob in drei Gruppen unterteilt werden:

1. Ohmscher Widerstand R_0

   Die Summe der rein ohmschen Widerstände (R_0) der Zellkomponenten verursacht einen sprunghaften Spannungsabfall (ΔU_0) bei Stromfluss. Dabei ist die Zeitkonstante des Prozesses quasi null.

$$R_0 = \frac{\Delta U_0}{I} \tag{14}$$

2. Ladungstransfer-Widerstand R_{CT}

   Nach dem sprunghaften Spannungsabfall tritt eine schnelle Spannungsrelaxation ein, die in der Regel nur einige Millisekunden bis Sekunden dauert. Der geringer werdende Spannungsabfall wird hier durch den Ladungstransferwiderstand (R_{CT}) bestimmt, der aus der Zeitkonstante τ_{CT} und der elektrochemische Doppelschichtkapazität (C_{DL}) an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche berechnet werden kann.

$$R_{CT} = \frac{\tau_{CT}}{C_{CT}} \tag{15}$$

3. Ionischer Widerstand R_{Ion}

   Nach der ersten Relaxation erfolgt eine geringe, nahezu konstante Spannungsabnahme durch die Diffusion von Lithium-Ionen im Elektrolyten und insbesondere innerhalb der Aktivmaterialpartikel. Die zugehörige Zeitkonstante beträgt einige Minuten und wird durch die Diffusionskoeffizienten des Li-Ions in den jeweiligen Materialien bestimmt.[150]

   Der ionische Widerstand (R_{Ion}) kann über die Zeitkonstante (τ_{Ion}) der Diffusionsprozesse und die effektive Kapazität (C_{Ion}) des elektrochemischen Systems beschrieben werden:

$$R_{Ion} = \frac{\tau_{Ion}}{C_{Ion}} \tag{16}$$

Die gemessenen DCIR-Werte, sowie die einzelnen Beiträge aus ohmschem Widerstand, Ladungstransfer-Widerstand und ionischem Widerstand sind in den Diagrammen in Abbildung 84 gegen die Zyklenzahl aufgetragen.

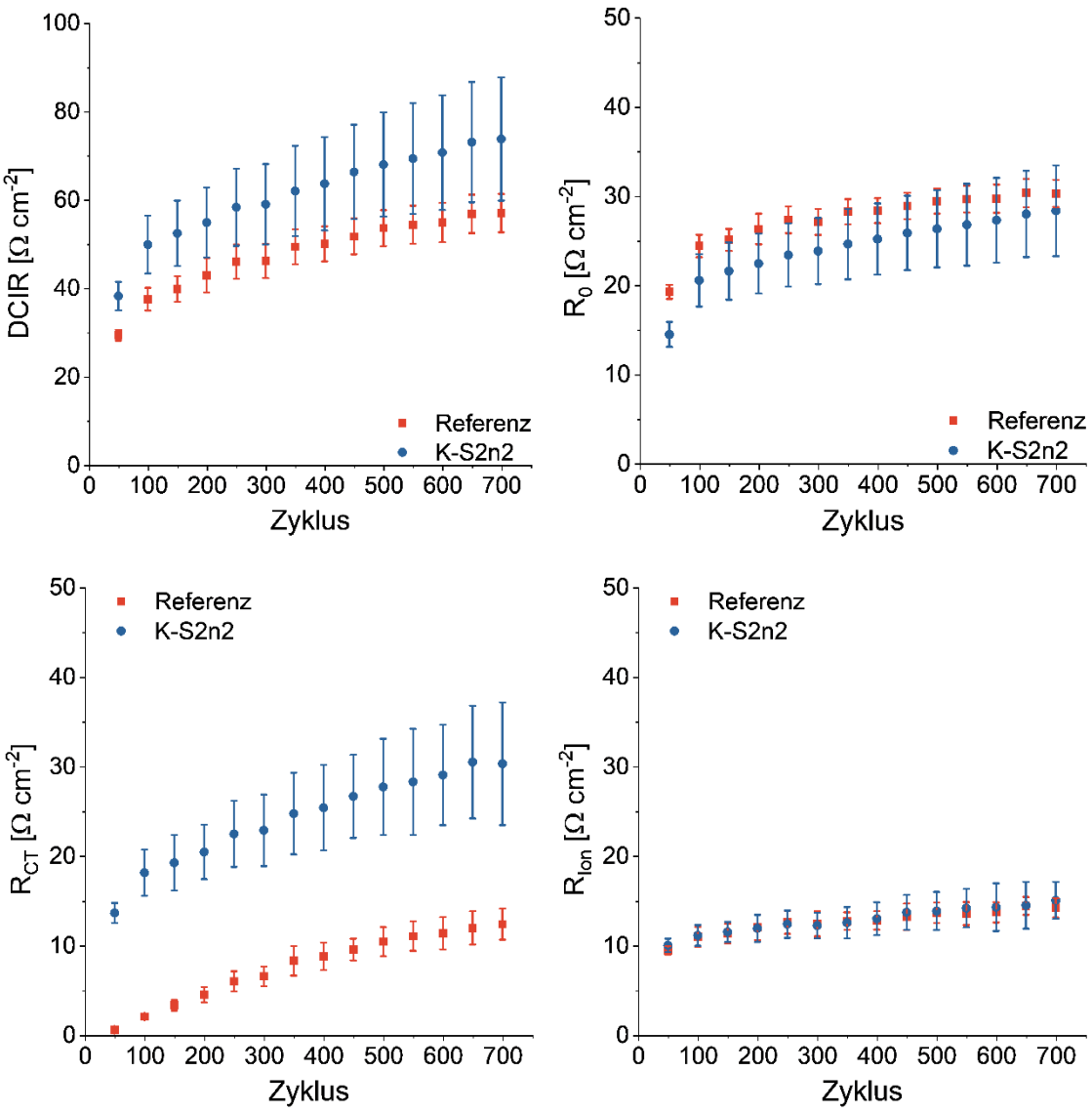


Abbildung 84: DCIR gegen die Anzahl der Zyklen im Lebensdauertest; gemessen in einlagigen Pouch-Zellen, für mit Schneckenkonfiguration 2 bei mittlerer Drehzahl extrudierte Kathoden, sowie der konventionell hergestellten Referenz-Kathode.

Anhand der DCIR-Werte, oben links in Abbildung 84, lässt sich erkennen, dass die Zellen mit extrudierten Elektroden einen ca. *30 %* höheren DCIR zeigen. Der Anstieg des Werts mit zunehmender Alterung der Zelle verläuft bei den beiden Zelltypen sehr ähnlich und nach *650* Zyklen haben sich die DCIR-Werte etwa verdoppelt.

Um ein tieferes Verständnis für die Einflüsse auf den DCIR zu gewinnen, ist es jedoch notwendig, die einzelnen Beiträge zu betrachten. Auffällig ist, dass der ohmsche Widerstand, oben rechts in Abbildung 84, bei den SLPs mit extrudierten Elektroden etwas geringer als bei der Referenz ist. Der Ladungstransfer-Widerstand, unten links dargestellt, ist hingegen für die Zellen mit extrudierten Elektroden deutlich erhöht. Nur beim

ionischen Widerstand, unten rechts, sind keine Unterschiede zwischen den Zellen zu erkennen.

Der geringe Kontaktwiderstand der extrudierten Elektrode spricht für eine sehr gute elektrische Kontaktierung des Komposits zum CC, sowie für eine gute elektrische Leitfähigkeit innerhalb des Komposits.

Das der Landungstransferwiderstand der Zellen mit K-S2n2 gegenüber denen mit der Kathodenreferenz deutlich erhöht ist, spricht für eine geringere Doppelschichtkapazität in diesen Zellen. Die Doppelschicht bildet sich im Elektrolyten an der Grenzfläche zum elektrisch leitfähigem Material aus - eine Unterscheidung zwischen den Oberflächenanteilen von CC, Ruß und Aktivmaterial ist hier jedoch nicht direkt möglich. Dennoch kann abgeleitet werden, dass die extrudierten Elektroden scheinbar weniger leitfähige Elektrodenoberfläche mit Elektrolytkontakt besitzen. Ein Grund dafür könnte beispielsweise eine unzureichende Benetzung der Elektrode durch verschlossene Poren sein. Da die extrudierte Elektrode im Vergleich zur Referenz einen 54 % höheren Passivmaterialanteil besitzt, könnte dieses beim Kalandrieren Poren verschlossen haben.

Das der ionische Widerstand bei beiden Zelltypen identisch ist, war erwartbar, da dieser maßgeblich durch die Li^+-Ionendiffusion im Aktivmaterial bestimmt ist.

Interessant ist, dass der Anstieg des DCIR für alle Zellen vergleichbar verläuft, was auf eine etwa gleich schnelle Alterung hindeutet.

7.3.4. Elektrochemische Untersuchung extrudierter Elektroden in mehrlagigen Pouch-Zellen – Machbarkeit und Optimierungspotenziale

Obwohl sich bei der Herstellung beidseitig beschichteter, extrudierter Elektroden eine sehr schwache Haftung des Komposits zum CC zeigte, wurden zur Überprüfung der Machbarkeit auch jeweils drei mehrlagige Pouch-Zellen (MLPs) hergestellt und untersucht.

Die Spezifikationen der MLPs mit extrudierten sowie Referenzkathoden sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Spezifikationen der in Pouch-Zellen charakterisierten Kathoden.

Zellformat	MLP	
Bezeichnung	K-S2n3	Referenz
Rezeptur	*89,2 %* NMC *5,4 %* PVDF *5,4 %* CB	*93 %* NMC *4 %* PVDF *2 %* CB *1 %* Grafit
Kompositlagen	*9*	*8*
Zellkapazität*	*1,21 Ah*	*1,24 Ah*
Flächenmasse	*35,3 mg cm^{-2}*	*39,1 mg cm^{-2}*
Porosität	*35 %*	*30 %*
Dichte	*2,72 g cm^{-3}*	*3,01 g cm^{-3}*

Entladeverhalten

Die AM-spezifischen sowie flächenbezogenen Entladekapazitäten der MLPs im Strombelastbarkeitstest des Entladeverhaltens wurden über die drei Zellen gemittelt und sind in Abbildung 85 gegen die Stromdichte aufgetragen.

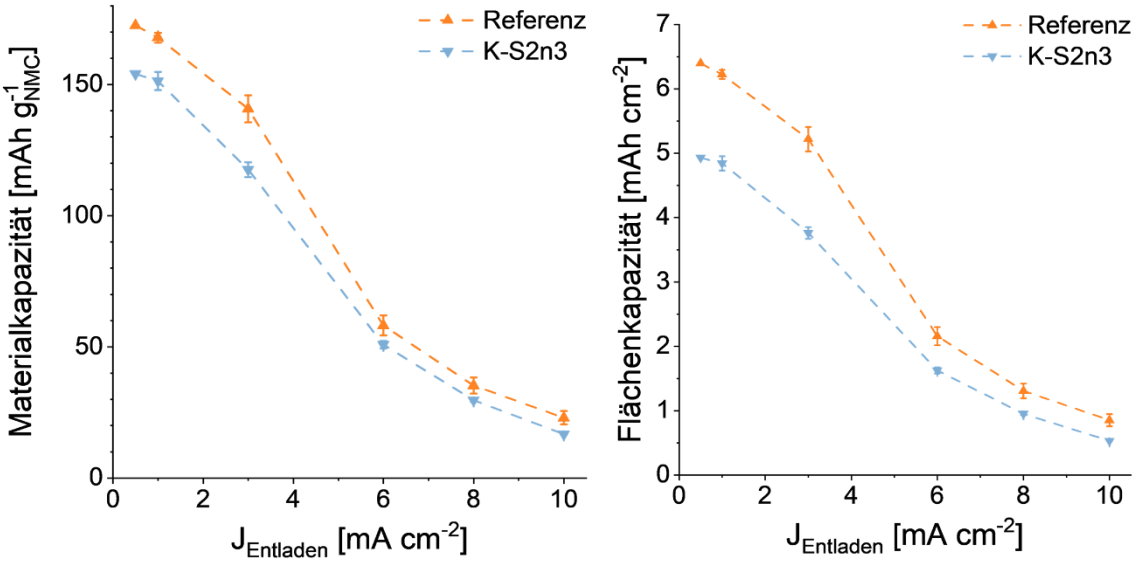


Abbildung 85: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) in Abhängigkeit von der Entladestromdichte; gemessen in mehrlagigen Pouch-Zellen, für mit Schneckenkonfiguration 2 bei hoher Drehzahl extrudierte Kathoden, sowie der konventionell hergestellten Referenz-Kathode.

In Abbildung 85 ist zu erkennen, dass die MLPs mit der Kathodenreferenz die höchsten Entladekapazitäten bei allen Stromdichten liefern. Die MLPs mit der extrudierten K-

S2n3 zeigen bereits bei einer Entladestromdichte von *0,5 mA cm*$^{-2}$ nur eine NMC-spezifische Kapazität von etwa *151 mAh g*$^{-1}$. Diese MLPs zeigen jedoch einen etwas geringeren Kapazitätsverlust und nähern sich den Zellen mit der Kathodenreferenz bei höheren Stromdichten an.

Die geringe Ausnutzung der Materialkapazität der beidseitig beschichteten, extrudierten Elektrode ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Aktivmaterial in diesen Elektroden nicht vollständig kontaktiert ist. Dies ist auf die schwache Haftung der zweiten Elektrodenseite zum CC zurückzuführen.

Der stärkere Kapazitätsverlust bei höheren Stromdichten bei den Zellen mit der Referenzkathode ist vermutlich auf die etwas niedrigere Porosität der Elektroden bei etwas höherer Flächenbelegung zurückzuführen.

Ladeverhalten

Für die MLPs wurde weiterhin die Strombelastbarkeit des Ladens untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 86 dargestellt.

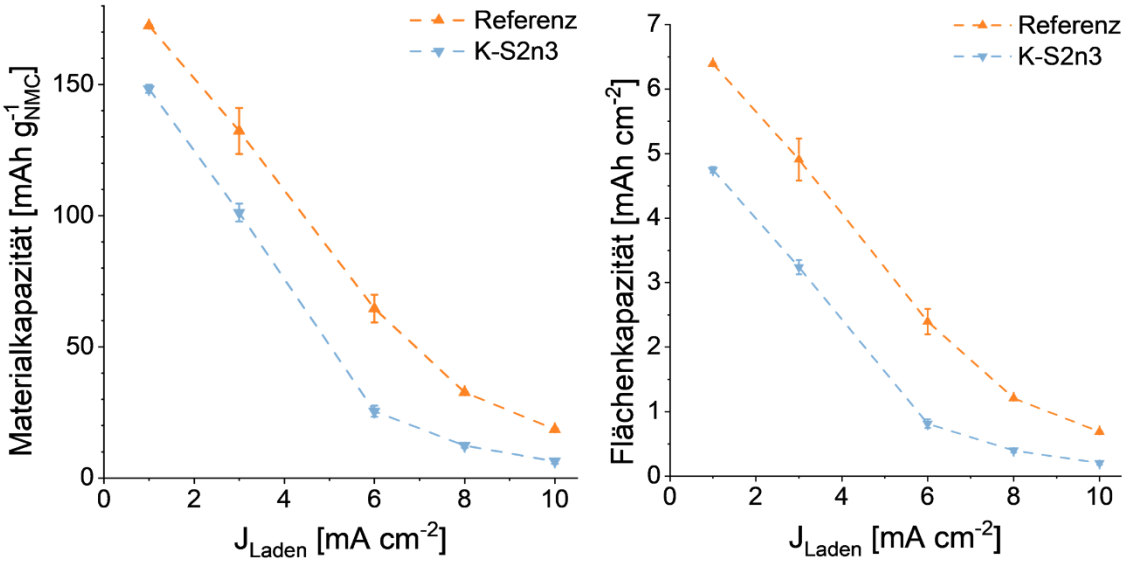


Abbildung 86: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) in Abhängigkeit von der Ladestromdichte; gemessen in mehrlagigen Pouch-Zellen, für mit Schneckenkonfiguration 2 bei hoher Drehzahl extrudierte Kathoden, sowie der konventionell hergestellten Referenz-Kathode.

Für die Ladekapazitäten zeigen sich ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den Zellen mit der extrudierten K-S2n3 und denen mit der Kathodenreferenz. Die NMC-spezifischen Ladekapazität der MLPs mit der Kathodenreferenz liegt bei einer Stromdichte von *1 mA cm*$^{-2}$ bei *172 mAh g*$^{-1}$, wohingegen der Wert für die Zelle mit K-S2n3 bei *148 mAh g*$^{-1}$

liegt. Für höhere Stromdichten liegen die NMC-spezifischen Ladekapazitäten der MLPs mit K-S2n3 *13* bis *40 mAh* g^{-1} unter denen der MLPs mit der Kathodenreferenz.

Die Untersuchungen der Strombelastbarkeit beim Laden unterstreichen die Schlussfolgerungen des Tests zum Entladeverhalten. Das Aktivmaterial der beidseitig beschichteten, extrudierten Elektrode scheint nicht vollständig an der Reaktion teilzunehmen, dennoch konnten funktionsfähige mehrlagige Pouch-Zellen mit den NMP-frei extrudierten Kathoden gefertigt werden.

Alterung

Für die Alterungsuntersuchung wurden die MLPs gemäß dem in Kapitel 7.3.3 beschriebenen Test zyklisiert. Abbildung 87 zeigt die spezifischen Material- und Flächenkapazitäten der Zellen während der galvanostatischen *C/3* Zyklen. Da sämtliche MLPs mit der Kathodenreferenz sowie eine der MLPs mit der extrudierten Elektrode erhebliche Kapazitätsverluste und eine stark fortschreitende Alterung aufwiesen – ein Hinweis auf Zellschäden und parasitäre Nebenreaktionen –, wird im Folgenden ausschließlich die Zelle mit den höchsten Entladekapazitäten betrachtet.

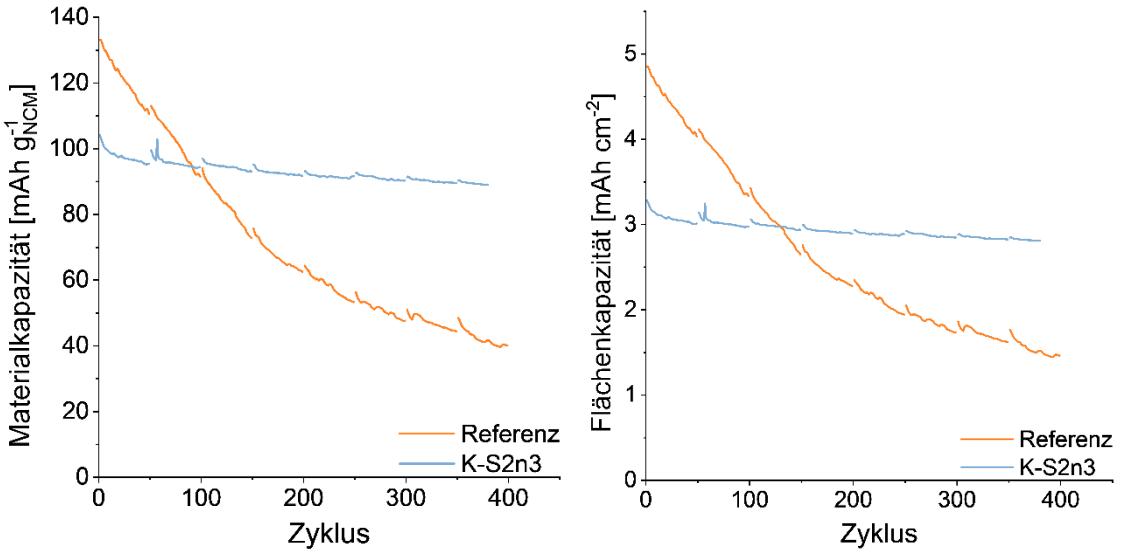


Abbildung 87: Spezifische Materialkapazität (links) und Flächenkapazität (rechts) gegen die Anzahl der Zyklen im Lebensdauertest; gemessen in mehrlagigen Pouch-Zellen, für mit Schneckenkonfiguration 2 bei hoher Drehzahl extrudierte Kathoden, sowie der konventionell hergestellten Referenz-Kathode bei einer C-Rate von C/3.

Es fällt auf, dass die MLP mit der Referenzkathode mit einer deutlich höheren Entladekapazität startet, jedoch einen starken Kapazitätseinbruch erleidet. Die Zelle mit der extrudierten Elektrode hingegen startet, wie auch in den Strombelastbarkeitsuntersuchungen, bei einer deutlich reduzierten Kapazität, erleidet aber in *350* Zyklen nur einen Kapazitätsverlust von *14 %*.

Der starke Kapazitätseinbruch der MLP mit der Referenzkathode spricht für einen Defekt der Zelle, wie z.B. einen Kurzschluss, weshalb sie hier nicht weiter berücksichtigt wird. Für die MLP mit K-S2n3 zeigt sich auch hier eine schlechte Kontaktierung des Aktivmaterials, bei aber dennoch guter Alterungsstabilität, die mit den Ergebnissen der SLPs in Kapitel 7.3.3 vergleichbar ist.

Untersuchung des DCIR

Zuletzt wurde auch die Entwicklung des DCIR während des Lebensdauertests für die MLPs untersucht. Die Messwerte sowie die einzelnen Beiträge aus ohmschem Widerstand, Ladungstransfer-Widerstand und ionischem Widerstand sind in den Diagrammen in Abbildung 88 gegen die Zyklenzahl aufgetragen.

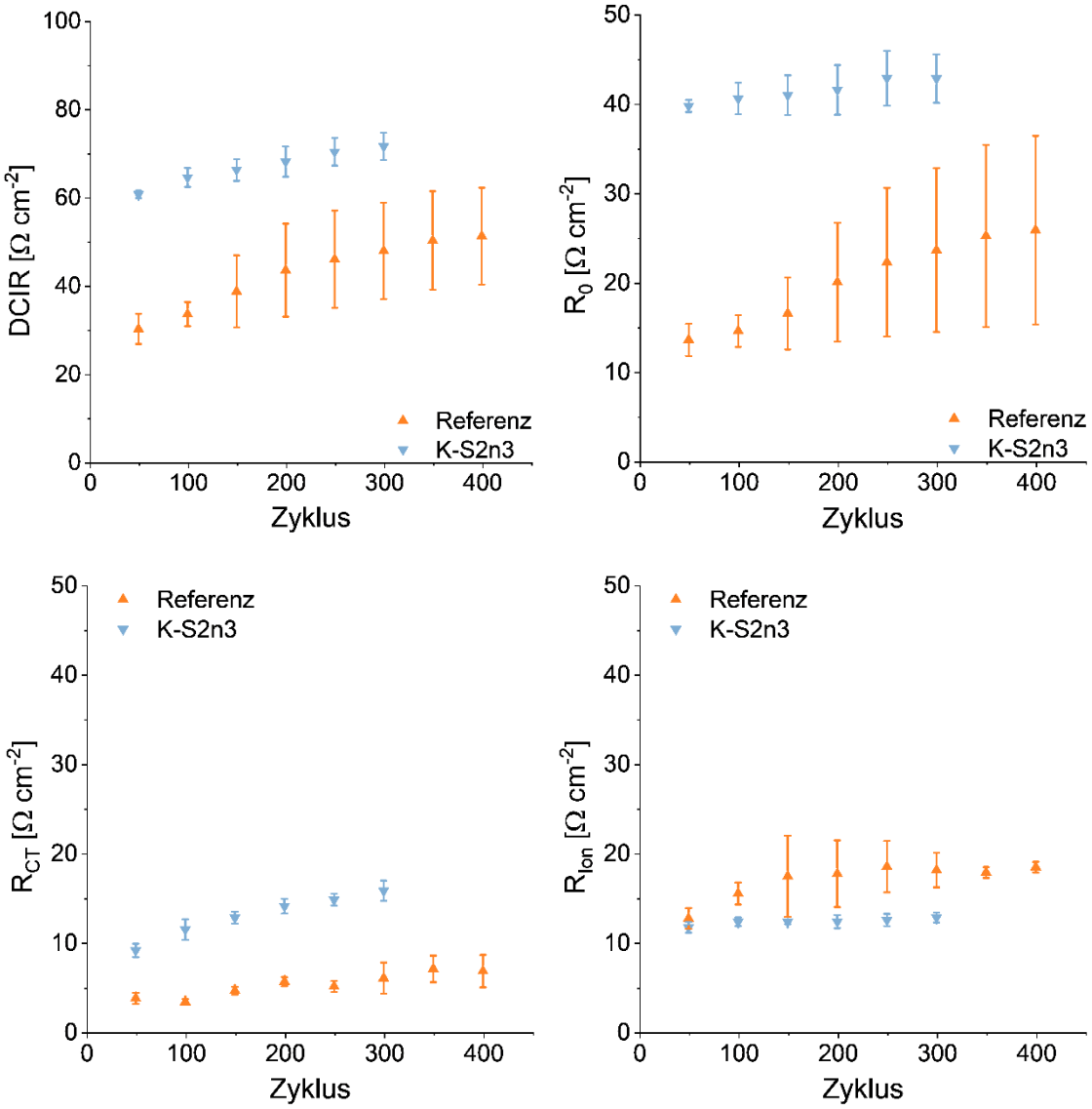


Abbildung 88: DCIR gegen die Anzahl der Zyklen im Lebensdauertest; gemessen in mehrlagigen Pouch-Zellen, für mit Schneckenkonfiguration 2 bei hoher Drehzahl extrudierte Kathoden, sowie der konventionell hergestellten Referenz-Kathode.

Im Diagramm der DCIR-Werte, oben links in Abbildung 88, liegen die Werte der MLP mit der extrudierten Elektrode deutlich über der Zelle mit Kathodenreferenz. Insbesondere im Diagramm zum Kontaktwiderstand, oben rechts, fällt ein großer Unterschied auf. Weiterhin kann ein mit zunehmender Alterung deutlich erhöhter Kontaktwiderstand der MLP mit Kathodenreferenz festgestellt werden. Im Diagramm des Ladungstransferwiderstands zeigt die MLP mit extrudierten Kathoden etwa den *2,5*-fachen Widerstand. Der ionische Widerstand ist nach *50* Zyklen für beide Zellen gleich und steigt mit zunehmender Alterung für die MLP mit Kathodenreferenz leicht an.

Aufgrund des Defekts der MLP mit Kathodenreferenz, der bereits zuvor bei Betrachtung der Entladekapazität im Alterungstest (Abbildung 87) festgestellt wurde, ist hier ein direkter Vergleich beider Zelltypen nur eingeschränkt möglich.

Auffällig ist, dass obwohl der Kontaktwiderstand der extrudierten Elektrode in SLPs deutlich unterhalb dem der Zellen mit Referenzkathode lag, der Kontaktwiderstand der Zellen mit der beidseitig beschichteten, extrudierten Elektrode deutlich erhöht ist. Dies ist aufgrund der geringen Haftkraft der als zweites beschichteten Kompositlage zum Stromableiter erwartbar.

Für den Ladungstransferwiderstand zeigt sich ein ähnlicher Zusammenhang wie bei den SLPs. Allerdings sind die Ladungstransferwiderstände der MLPs mit extrudierter Kathode etwa *30-33 %* geringer als bei den SLPs mit extrudierter Kathode. Daraus lässt sich schließen, dass die stärkere Durchmischung der bei hoher Drehzahl extrudierten, beidseitig beschichteten Kathode zu einer etwas höheren spezifischen Elektrodenoberfläche, als bei der bei mittlerer Drehzahl extrudierten einseitig beschichteten Kathode, geführt hat. Dennoch scheint die spezifische Oberfläche der extrudierten Elektroden, und somit die Kapazität der Doppelschicht, geringer zu sein als bei der NMP-basiert hergestellten Kathodenreferenz.

Der ionische Widerstand der MLPs mit extrudierten Elektroden ist in guter Übereinstimmung mit den Werten der SLPs. Lediglich die Werte der MLPs mit Kathodenreferenz sind leicht erhöht, was parasitären Nebenreaktionen an der defekten Zelle geschuldet sein kann.

Insgesamt zeigt die Untersuchung der DCIR-Entwicklung den erwarteten erhöhten Kontaktwiderstand der Zellen mit beidseitig beschichteten, extrudierten Zellen, bei einem dennoch geringen DCIR-Anstieg mit steigender Zyklenzahl.

7.4. Diskussion

In diesem Kapitel wurden die elektrochemischen Eigenschaften der extrudierten Kathoden im Vergleich zu einer konventionell hergestellten Kathode umfassend untersucht.

Dabei zeigten die Tests zur Strombelastbarkeit in PAT-Halbzellen in einer *3*-Elektrodenanordnung, dass die spezifischen NMC-Kapazitäten der hochtourig mit *S1* extrudierten Kathoden (K-S1n3) bei Entladestromdichten von *0,5* bis *3 mA* cm^{-2} vergleichbar mit denen der konventionell beschichteten Kathoden waren. Bei höheren Stromdichten lagen die Entladekapazitäten der extrudierten Kathoden leicht unter denen der Referenz. Interessanterweise erzielte die K-S1n3 trotz der etwas schlechteren Verarbeitbarkeit in der Schlitzdüsenextrusion die höchsten Entladekapazitäten unter den extrudierten Elektroden, was auf eine bessere Durchmischung der Paste infolge höherer Drücke während der Extrusion zurückgeführt wurde. Generell konnte gezeigt werden, dass eine intensivere Durchmischung der Paste während der Extrusion zu einer verbesserten Kapazitätserhaltung bei höheren Entladestromdichten führte.

Untersuchungen an K-S2n3-Kathoden, die während der Extrusion mit zusätzlichem NMC angereichert wurden, zeigten keine wesentlichen Abweichungen im Strombelastungsverhalten im Vergleich zu den übrigen K-S2n3-Kathoden. Dies deutet darauf hin, dass auch die Herstellung von Kathoden mit höherem AM-Gehalt durch Extrusion möglich ist, ohne die elektrochemische Leistung zu beeinträchtigen.

Widerstandsmessungen an trockenen, kalandrierten Elektroden sowie elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) an symmetrischen Knopfzellen ergaben keine signifikanten Unterschiede zwischen den extrudierten Elektroden und der Referenzkathode. Dies deutet darauf hin, dass der Extrusionsprozess keine negativen Auswirkungen auf den internen Widerstand des Kathodenkomposits hat.

Um die industrielle Anwendbarkeit der extrudierten Elektroden prüfen zu können, wurden ebenfalls größer flächige Elektroden (*23,94* cm^2) in Vollzellen untersucht. Für die Untersuchung der Strombelastbarkeit in Pouch-Zellen wurden geeignete hochkapazitive Graphit-Anoden entwickelt und sowohl als einseitige, als auch als beidseitige Beschichtung hergestellt. Die Untersuchung der extrudierten K-S2n2-Elektrode in SLPs zeigte bei allen Stromdichten des Strombelastbarkeitstests fast die gleichen Entladekapazitäten wie die Zellen mit Referenzkathode. Im nachfolgenden Lebensdauertest über *750* Zyklen zeigten die SLPs mit extrudierten Elektroden bereits zu Beginn eine *9 %*

geringere Ausnutzung der Materialkapazität im Vergleich zu den Zellen mit Kathodenreferenz. Der Kapazitätsverlust der Zellen mit zunehmender Alterung war bei beiden Zelltypen vergleichbar. Die DCIR-Messungen während des Lebensdauertests zeigten, dass die Zellen mit extrudierten Elektroden im Vergleich zur Referenz einen erhöhten DCIR besaßen. Aufgelöst nach den einzelnen Beiträgen zum DCIR zeigte sich für die Zellen mit K-S2n2 ein geringerer ohmscher Widerstand, ein deutlich erhöhter Ladungstransferwiderstand und ein ionischer Widerstand in guter Übereinstimmung mit dem Referenzsystem.

Die Untersuchungen der extrudierten Elektroden in PAT-Zellen zeigten zwar, dass die K-S2n2-Elektrode, hinsichtlich der Strombelastbarkeit, stärker durchmischten Elektroden wie der K-S2n3- oder der K-S1n3-Elektrode unterlegen ist, jedoch zeigte sie in SLPs vielversprechende Ergebnisse. Einzeln betrachtet waren die Strombelastbarkeit und der Kapazitätsverlust bei Alterung für die SLPs mit K-S2n2 zum Referenzsystem konkurrenzfähig, dennoch zeigte sich auch Optimierungspotenzial. Beispielsweise ist der Passivmaterialgehalt der extrudierten Elektroden etwa *54 %* höher und die Energiedichte der Zelle etwas niedriger und die DCIR-Messungen deuteten auf eine geringere spezifische Oberfläche der extrudierten Elektrode hin, was auf eine unvollständige Benetzung mit Elektrolyt schließen lässt. Zudem spricht der initiale Kapazitätsverlust der SLPs mit K-S2n2 vor dem Lebensdauertest für eine instabile Kontaktierung des Aktivmaterials.

Zur Überprüfung der Machbarkeit wurden, trotz der sehr schwachen Haftkraft der zweiten Kompositschicht auf den extrudierten Elektroden, auch MLPs gefertigt und untersucht. Für die Zellen mit der extrudierten K-S2n3-Elektrode zeigte sich hingegen ein deutlicher, negativer Kapazitäts-Offset, was darauf hindeutet, dass das NMC nicht vollständig an der Reaktion beteiligt war. Ein Grund dafür ist vermutlich die unzureichende Kontaktierung des CCs. Obwohl das Referenzsystem für die MLPs über Kathoden mit etwas höherer Flächenbelegung und etwas geringerer Porosität verfügte, war der Kapazitätsverlust mit steigender Stromdichte im Test des Entlade- und Ladeverhaltens für die MLPs vergleichbar. Im Nachfolgenden Lebensdauertest zeigten die MLPs des Referenzsystems Defekte und die MLP mit extrudierter Elektrode eine bereits initial sehr geringe Ausnutzung der Materialkapazität von *104* mAh/g_{NMC}^{-1}. Der Kapazitätsverlust über *350* Zyklen war jedoch vergleichbar zu dem der SLPs. Die DCIR-Messung der MLP mit K-S2n3 zeigte, ähnlich zu den Messungen der SLPs mit K-S2n2, einen erhöhten DCIR-Wert und insbesondere erhöhten Ladungstransferwiderstand. Im Gegensatz zu den

DCIR-Messungen der anderen Zellen zeigten die Messungen der MLP mit K-S2n3 ebenfalls einen deutlich erhöhten Kontaktwiderstand, der aufgrund der schwachen Haftkraft der zweiten Elektrodenseite der extrudierten Elektrode zu erwarten war.

Die extrudierten Elektroden zeigten in MLPs eine insgesamt schwache Performance, was vor allem auf die mechanisch instabile Anbindung der zweiten Elektrodenschicht zurückzuführen ist. Gleichzeitig konnte jedoch demonstriert werden, dass die Herstellung mehrlagiger Zellen durch konsekutive Beschichtung während der Extrusion prinzipiell möglich ist. Eine verbesserte Prozessführung, insbesondere eine schnellere Kühlung der zweiten Schicht, könnte die Kontaktierung optimieren und die Zellperformance erheblich steigern.

Fazit

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass NMP-frei extrudierte Kathoden mit gezielten Prozessoptimierungen eine konkurrenzfähige Alternative zu konventionell hergestellten Elektroden darstellen können.

In PAT-Halbzellen sowie in SLPs gegen eine Grafit-Anode wurden mit der Referenzkathode mit den extrudierten Elektroden vergleichbare Strombelastbarkeiten im Entladeverhalten erreicht. Die Untersuchung in PAT-Zellen zeigte weiterhin, dass eine intensivere Durchmischung der Paste während der Extrusion die elektrochemische Leistung in Hinblick auf höhere Entladekapazitäten weiter verbesserte.

Eine Herausforderung beim Einsatz extrudierter Elektroden ist der bei den DCIR-Messungen an Pouch-Zellen beobachtete hohe Ladungstransferwiderstand, der vermutlich auf eine unvollständige Benetzung der Elektrodenoberfläche mit Elektrolyt zurückzuführen ist. Eine Erhöhung des Aktivmaterialanteils könnte hier Abhilfe schaffen und gleichzeitig die Energiedichte der Zellen steigern. Die Machbarkeit der Extrusion mit höheren Aktivmaterialanteilen wurde bereits demonstriert. Jedoch ist eine Anpassung der Rezeptur im laufenden Extrusionsprozess erforderlich, um ein Verstopfen der Düse zu vermeiden.

Als wichtigster Schritt zur Optimierung hat sich jedoch die Kontaktierung des CC herausgestellt. Insbesondere bei der Herstellung beidseitig beschichteter Kathoden sorgte das langsamere Abkühlen des zweiten Films für Ansammlung von EC zwischen Komposit und CC und infolgedessen für eine sehr schwache Haftung des Komposits sowie einen sehr hohen Kontaktwiderstand. Dieser wirkt sich sehr negativ auf die Performance der

Elektrode aus. In Kapitel 6.3 wurde weiterhin gezeigt, dass sich in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit Blasen zwischen Komposit und CC bilden können, die nicht nur den Widerstand der Elektrode erhöhen, sondern auch dafür sorgen, dass die tatsächliche Porosität des Kompositfilms deutlich geringer als die berechnete ist. Eine zu geringe Porosität wirkt sich wiederum sehr negativ auf die Strombelastbarkeit der Elektrode aus.

Trotz dieser Herausforderungen zeigt diese Arbeit, dass die Extrusion ein vielversprechender Ansatz für die Herstellung von Kathoden für LIBs ist.

8. Zusammenfassung

Die steigende Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) erfordert effiziente, ökonomische und umweltfreundliche Herstellungsverfahren. Daher widmete sich diese Arbeit der Entwicklung eines NMP-freien Extrusionsprozesses zur Herstellung von NMC-Kathoden, mit dem Ziel, das etablierte und toxische Lösungsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) zu vermeiden, Prozesskosten zu senken und die Skalierbarkeit der Elektrodenherstellung zu verbessern.

Ein wesentlicher Fokus lag auf der Entwicklung der Kathodenrezeptur. Neben NMC 622, PVDF und CB wurde Ethylencarbonat (EC) als Schlüsselkomponente zugesetzt. Als Pulver zugegeben, diente das bei *36,4 °C* schmelzende EC sowohl als Fließmittel, als auch als Platzhalter für Poren innerhalb der Elektrode.

In Versuchen in einem Messkneter wurde eine geeignete Kathodenrezeptur (*89,3 %* NMC; *5,4 %* PVDF; *5,3 %* CB versetzt mit weiteren *23,5 %* EC) erarbeitet, die durch Kneten bei *165 °C* eine gut fließfähige Paste mit ausreichender elektrischer Leitfähigkeit bildete. Untersuchungen mit PVDF-Varianten niedrigeren Molekulargewichts zeigten zwar verbesserte Verarbeitungseigenschaften der Pasten, jedoch konnte nur mit hochmolekularem PVDF eine ausreichende mechanische Stabilität des Komposits erreicht werden.

Zur kontinuierlichen Elektrodenherstellung wurde ein Versuchsstand im Pilotmaßstab, bestehend aus einem Zweischneckenextruder mit Breitschlitzdüse und einer Rolle-zu-Rolle-Anlage, aufgebaut. Ein speziell entwickeltes Anfahrprofil ermöglichte die kontinuierliche Herstellung von Kathodenfilmen mit einem Flächengewicht von *550 g* m^{-2} bei einem Materialdurchsatz von *10 kg* h^{-1}.

Tests mit verschiedenen Schneckenkonfigurationen zeigten, dass eine kürzere Verweilzeit der Paste zwischen Mischzone und Schlitzdüse den Prozess hinsichtlich des gleichmäßigen Materialstroms über die gesamte Düsenbreite stabilisierte. Dies führte weiterhin zu einer Druckreduktion um *28,6 %* und einer um *16,6 °C* niedrigeren Massentemperatur. Optimale Extrusionsbedingungen wurden bei Massentemperaturen von *135 – 145 °C* erreicht, wodurch ein stabiles Fließverhalten ohne EC-Ausdampfen sichergestellt wurde. Die sofortige Kühlung des Films auf der Aluminiumfolie verbesserte die Haftung und verhinderte Blasenbildung.

Zwar konnten die extrudierten Elektroden bei *RT* kalandriert und ausreichende Zugfestigkeiten des Komposits zum CC von *1,9 N mm*$^{-2}$ erreicht werden, jedoch waren sie aufgrund des erstarrten EC in den Poren nicht flexibel genug zur weiteren Verarbeitung. Für weitere Untersuchungen wurden Elektroden genutzt, aus denen das EC vor dem Kalandrieren schonend bei *60 °C* entfernt wurde. Generell zeigte sich, dass eine niedrigere Pastentemperatur während der Beschichtung des Stromableiters sowie ein anschließendes schnelles Abkühlen zu einer höheren Zugfestigkeit des Komposits führten.

Eine Einschränkung des Prozesses trat bei der konsekutiven Beschichtung zur Herstellung beidseitig beschichteter Elektroden auf. Da die zweite Beschichtung über das Gleitblech deutlich weniger effektiv gekühlt werden konnte, wurde nur eine sehr geringe Haftkraft der zweiten Elektrodenschicht zum Stromableiter erreicht.

Mittels Hg-Porosimetrie wurde gezeigt, dass die extrudierten Elektroden eine feinere Porenstruktur, mit Porendurchmessern von *0,01 – 0,3 µm*, aufwiesen, wohingegen die NMP-basierte Referenz weniger und größere Poren im Bereich von *0,3 – 1 µm* besaß.

Durch REM-Aufnahmen von Elektrodenquerschnitten konnte festgestellt werden, dass der Extrusionsprozess das AM nicht zu beschädigen scheint. Weiterhin zeigte sich in den extrudierten Elektroden eine einzigartige, schwammartige Struktur der CB-Binder-Matrix. Außerdem wiesen nur die hochtourig extrudierten Elektroden eine vollständig homogene Materialverteilung auf.

Die elektrochemische Performance der extrudierten Kathoden wurde umfassend untersucht. Bei Entladestromdichten von *0,5 - 3 mA cm*$^{-2}$ konnten mit den hochtourig mit Schneckenkonfiguration *S1* extrudierten Kathoden in PAT-Halbzellen vergleichbare Entladekapazitäten wie mit der Referenzkathode erreicht werden. Bei höheren Stromdichten waren die Kapazitäten etwas geringer. Im Allgemeinen zeigte sich, dass eine stärkere Durchmischung während der Extrusion zu höherer Strombelastbarkeit führt. Zudem konnte durch die direkte Zugabe von NMC während der Extrusion ein aktiver Materialanteil von *91,4 %* erreicht werden, ohne die elektrochemische Leistung zu beeinträchtigen.

Widerstandsmessungen und Impedanzspektroskopie (EIS) zeigten keine signifikanten Unterschiede in den elektrischen und ionischen Widerständen extrudierter und konventionell hergestellter Kathoden bei gleicher Porosität.

Die extrudierten Kathoden wurden in einlagigen Pouch-Zellen (SLPs) mit einer eigens entwickelten hochkapazitiven Grafit-Anode getestet. Hier zeigte die mit mittlerer Drehzahl und Schneckenkonfiguration S2 extrudierte Kathode (K-S2n2) eine vergleichbare Strombelastbarkeit zur Referenz. Im Lebensdauertest waren die Alterungsprozesse beider Elektroden ähnlich, wenngleich die extrudierte Elektrode nach dem Strombelastungstest einen negativen Offset von ca. *15 %* in der Materialkapazität aufwies. Untersuchungen des DCIR deuteten auf einen erhöhten Ladungstransferwiderstand hin, was auf eine geringere elektrochemisch aktive Oberfläche hindeutet. Ein Grund hierfür könnte eine unzureichende Benetzung der Elektrodenoberfläche mit Elektrolyt sein.

Es wurden zudem mehrlagige Pouch-Zellen (MLPs) mit beidseitig beschichteten, extrudierten Elektroden hergestellt, um die Anwendbarkeit des entwickelten Prozesses auch für industrielle Zellen nachzuweisen. Die unzureichende Haftung der zweiten Elektrodenseite führte zu einem erhöhten Kontaktwiderstand, was durch DCIR-Messungen bestätigt wurde. Dadurch war auch die Ausnutzung der Materialkapazität der Zellen deutlich beeinträchtigt. Dennoch verhielt sich die Kapazitätsabnahme mit steigender Stromdichte ähnlich zur Kathodenreferenz. Zudem zeigte sich auch im Lebensdauertest mit über *350* Zyklen nur ein geringer Kapazitätsrückgang. Diese Ergebnisse belegen die grundsätzliche Eignung der Schmelzflussextrusion zur Herstellung funktionsfähiger, beidseitig beschichteter Elektroden, machen jedoch auch den Optimierungsbedarf bei der Beschichtung der zweiten Elektrodenseite deutlich.

Der hier entwickelte Extrusionsprozess ermöglicht die kontinuierliche Herstellung von einseitig beschichteten Kathoden, deren elektrochemische Performance, mit der von konventionell hergestellten Elektroden vergleichbar ist. Die Elektrodenherstellung erfolgt dabei ohne toxisches NMP, in einem schnellen, skalierbaren und kontinuierlichen sowie energetisch effizienten Prozess. Weiterhin ist das Verfahren ausgezeichnet für die Herstellung von dicken, hochkapazitiven Kathoden geeignet, wobei das Risiko des Auftretens bekannter Phänomene wie Rissbildung oder Bindermigration verringert ist. Damit sind die Elektroden vor allem für Speicheranwendungen mit hohen Kapazitäten und geringen Stromdichten, wie z.B. bei Kopfhörern, Fernbedienungen oder auch stationären Speichern geeignet.

Das hier entwickelte Verfahren eröffnet neue Möglichkeiten für eine nachhaltigere und wirtschaftlichere Produktion von Lithium-Ionen-Batteriekathoden und trägt dazu bei, die steigenden Anforderungen eines wachsenden Marktes zu erfüllen.

9. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen auf, dass die Weiterentwicklung der NMP-freien Schmelzflussextrusion vielversprechend in Hinblick auf eine industrielle Anwendbarkeit ist. Besonders interessante Ansatzpunkt für zukünftige Fortschritte in diesem Gebiet können die folgenden sein:

- Modellierung und Optimierung der Schneckenkonfiguration sowie der Düsengeometrie auf Basis der gewonnenen rheologischen Daten
- Erhöhung des Aktivmaterialgehalts der Elektroden durch gezielte Rezepturanpassung während des Extrusionsprozesses inklusive der Optimierung der Materialauswahl
- Verbesserung der elektrischen Kontaktierung und mechanischen Stabilität durch einen optimierten Pastenauftrag mittels temperierter Walzen sowie den Einsatz von geprimerten Ableiterfolien (z. B. mit Kohlenstoffbeschichtung)
- Assemblierprozess bei über *37 °C*, um auch EC-haltige Elektroden verarbeiten zu können

Von diesen Aspekten ist insbesondere die Verbesserung der Kontaktierung der zweiten Elektrodenseite bei beidseitig beschichteten Elektroden entscheidend für eine kommerzielle Nutzung des Verfahrens.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse lassen bereits ein Zielbild für einen optimierten Fertigungsprozess zu. Dieser Prozess ist in Abbildung 89 schematisch dargestellt.

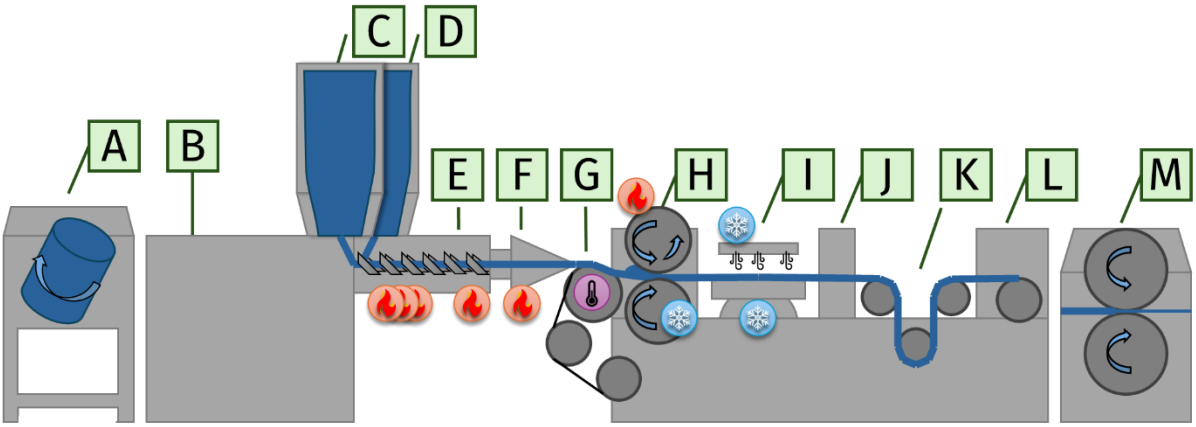


Abbildung 89: Schematischer Aufbau des optimalen Versuchsstands zur Herstellung von Kathodenpasten durch Schmelzfluss-Extrusion im Pilotmaßstab; A…Taumelmischer, B…Zweischneckenextruder, C…Hauptdosierung, D…Nebendosierung mit gemeinsamen Füllschacht, E…Extrusionskanal mit Temperaturgradient, F…Schlitzdüse, G…Temperierbare Rolle mit Bahnkantensteuerung, H…Kalander mit individueller Temperatur- und Drehzahlsteuerung der Rollen, I…Kühlung über Gleitblech und Luftstrom, I…Flächenmassescanner, J…(Zug-)Spannungsausgleich mit größeren Walzen, K…Wickelanlage, L…Kalander.

Die wesentlichen Schritte eines optimierten Prozesses lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Herstellung homogener Mischungen im Taumelmischer (Abbildung 89, A) unter geringer Schereinwirkung, um die Rußstrukturen zu erhalten
2. Nutzung zweier Dosierungen im Anfangsbereich der Schnecke, um von einer Startrezeptur auf eine aktivmaterialreiche Prozessrezeptur umzustellen
    a. Die erarbeitete Rezeptur (*89,3* % NMC; *5,4* % PVDF; *5,3* % CB versetzt mit weiteren *23,5* % EC) eignet sich als Startrezeptur.
    b. Die Prozessrezeptur sollte einen höheren Aktivmaterialgehalt aufweisen und nur so viel EC enthalten, wie für die gewünschte Porosität bzw. Fließfähigkeit erforderlich ist.
3. Temperaturgradient entlang der Schnecke:
    a. Anfänglich ca. *165 °C* zur Bildung einer fließfähigen Paste
    b. Vor der Düse ca. *140 °C*, um das Ausdampfen von EC zu minimieren
4. Einsatz einer Breitschlitzdüse mit einer auf das rheologische Verhalten der Paste abgestimmten Kanalgeometrie
5. Einsatz einer temperierten Rolle mit großem Durchmesser (für eine vergrößerte Kontaktfläche) zur gezielten Abkühlung des auf die Al-Folie applizierten Extrudats
6. Einsatz einer Bahnkantensteuerung zur präzisen Positionierung
7. Einsatz eines Kalanders, um eine gute Haftung zur Al-Folie und eine homogene Flächenbelegung zu erzielen

a. Die untere Walze sollte ausreichend stark gekühlt sein, um ein Erstarren der Paste herbeizuführen und das Ansammeln von EC zwischen Komposit und CC zu verhindern.
b. Die obere Walze sollte warm genug sein, dass die Paste nicht daran erstarrt, weiterhin sollte sie schneller rotieren als die untere, um durch die zusätzliche Scherung ein Anhaften des Extrudats an der Walze zu verhindern.
c. Der Kalanderspalt sollte eng genug gewählt werden, dass sich ein Teil der Paste zurück staut und ein Reservoir vor dem Kalanderspalt bildet. Dies gewährleistet eine gleichmäßige Flächenbelegung und gleicht geringe Schwankungen im Massenstrom der Paste aus.

8. Abkühlen der Elektrode bis zum vollständigen Erstarren der Paste, um ein Verkleben des Elektrodenwickels zu verhindern.
9. Spannungsausgleich über Walzen mit größerem Durchmesser, um das Biegen der Elektroden mit gefrorenem EC zu reduzieren.
10. Wickeln der Elektrode
11. Kalandrieren der Elektrode auf Zieldichte

Ein derart optimierter Prozess würde die kontinuierliche Herstellung von Elektroden mit einem Aktivmaterialgehalt von über *90 %* ermöglichen – mit homogener Flächenbelegung, gutem Kontakt zur Ableiterfolie und hoher Haftfestigkeit auch bei beidseitiger Beschichtung. Diese Verbesserungen würden die NMP-freie Schmelzflussextrusion weiter in Richtung einer industriell relevanten Technologie für die Herstellung von Hochenergieelektroden bringen.

10. Literaturverzeichnis

[1] Z. Du et al., *J. Power Sources* **2017**, *354*, 200–206.

[2] L. S. Kremer et al., *Energy Technol.* **2020**, *8*, 1900167.

[3] S. Jenu et al., *J. Energy Storage* **2020**, *27*, 101023.

[4] F. Degen et al., *Nat. Energy* **2023**, *8*, 1284–1295.

[5] *2030 Clim. Energy Framew.* **2021**, *European Commission*.

[6] *2050 Long-Term Strategy* **2021**, *European Commission*.

[7] R. Sommerville et al., *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *165*, 105219.

[8] *GM Plans Phase Gas Diesel Cars 2035* **2021**, *Forbes*.

[9] *VW End Sales Combust. Engines Eur. 2035* **2021**, *Reuters*.

[10] *Vis. Sustain. Battery Value Chain 2030 Unlocking Full Potential Power Sustain. Dev. Clim. Change Mitig.* **2019**, *World Economic Forum*.

[11] J. Betz et al., *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1803170.

[12] F. Duffner et al., *Nat. Energy* **2021**, *6*, 123–134.

[13] M. Greenwood et al., *Appl. Energy* **2021**, *302*, 117512.

[14] X. Wang et al., *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903864.

[15] G. G. Eshetu et al., *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5459.

[16] N. Sick et al., *J. Energy Storage* **2021**, *43*, 103231.

[17] E. Gucciardi et al., *J. Phys. Mater.* **2021**, 4, 034002.

[18] M. Fichtner, *Batter. Supercaps* **2022**, *5*, e202100224.

[19] A. Kwade et al., *Nat. Energy* **2018**, *3*, 290–300.

[20] S. N. Bryntesen et al., *Energies* **2021**, *14*, 1406.

[21] Q. Dai et al., *Batteries* **2019**, *5*, 48.

[22] J. Liu et al., *Nat. Energy* **2019**, 4, 180–186.

[23] D. Larcher, J.-M. Tarascon, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 19–29.

[24] N. Lebedeva et al., *Li-Ion Batteries for Mobility and Stationary Storage Applications: Scenarios for Costs and Market Growth*, Publications Office Of The European Union, Luxembourg, **2018**.

[25] D. L. Wood et al., *Dry. Technol.* **2018**, *36*, 234–244.

[26] W. B. Hawley, J. Li, *J. Energy Storage* **2019**, *25*, 100862.

[27] M. Armand et al., *J. Power Sources* **2020**, *479*, 228708.

[28] Y. Zhang et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2023**, *183*, 113515.

[29] Y. Liu et al., *iScience* **2021**, *24*, 102332.

[30] S. Ahmed et al., *J. Power Sources* **2016**, *322*, 169–178.

[31] H. Liu et al., *Particuology* **2021**, *57*, 56–71.
[32] S. El Khakani et al., *J. Power Sources* **2020**, *454*, 227884.
[33] G. Patry et al., *Energy Sci. Eng.* **2015**, *3*, 71–82.
[34] G. Berckmans et al., *Energies* **2017**, *10*, 1314.
[35] J. W. Choi, D. Aurbach, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16013.
[36] D. L. Wood et al., *J. Power Sources* **2015**, *275*, 234–242.
[37] J. Li et al., *iScience* **2020**, *23*, 101081.
[38] N. Verdier et al., *Polymers* **2021**, *13*, 323.
[39] C. Sonne et al., *Sci. Total Environ.* **2023**, *876*, 162770.
[40] H. Brandner et al., *Verfahren Zur Herstellung Einer Lithium-Polymer-Zelle Und Einer Lithium-Polymer-Batterie*, **2007**, DE 102004012476 B4.
[41] S. A. Arote, *Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries: Fundamentals to Performance*, IOP Publishing, Bristol, **2022**.
[42] K. OZAWA, *Solid State Ion.* **1994**, *69*, 212–221.
[43] C. Xu et al., *Commun. Mater.* **2020**, *1*, 99.
[44] V. Etacheri et al., *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3243.
[45] G. Zubi et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *89*, 292–308.
[46] Da Deng, *Energy Sci. Eng.* **2015**, *3*, 385–418.
[47] M. Ue et al., *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1937–1954.
[48] G. E. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A5019–A5025.
[49] T. Ohzuku, R. J. Brodd, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 449–456.
[50] J. Liu et al., *Adv. Sci. Weinh. Baden-Wurtt. Ger.* **2018**, *5*, 1700322.
[51] M. K. Aydinol et al., *J. Power Sources* **1997**, *68*, 664–668.
[52] J. Kasnatscheew et al., in *Model. Electrochem. Energy Storage At. Scale* (Ed.: M. Korth), Springer International Publishing, Cham, **2018**, pp. 23–51.
[53] J. Gao et al., *Chin. Phys. B* **2016**, *25*, 018210.
[54] Q. Lin et al., *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1232–1238.
[55] J. Akimoto et al., *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 627–629.
[56] Y. Janssen et al., *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4574–4584.
[57] Y. Ding et al., *Electrochem. Energy Rev.* **2019**, *2*, 1–28.
[58] N. Nitta et al., *Mater. Today* **2015**, *18*, 252–264.
[59] A. Jain et al., *APL Mater.* **2013**, *1*, 011002.
[60] G. Che et al., *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 4296–4302.
[61] J. Cho et al., *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2003**, *42*, 1618–1621.
[62] C. Julien et al., *Inorganics* **2014**, *2*, 132–154.

[63] T. Ohzuku et al., *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1862–1870.
[64] P. G. Bruce et al., *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 193–198.
[65] F. Lin et al., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3529.
[66] S. K. Martha et al., *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1115.
[67] R. Wang et al., *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1358–1367.
[68] M.-J. Lee et al., *Nano Lett.* **2014**, *14*, 993–999.
[69] S. Choi, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A162.
[70] A. Yamada et al., *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A224.
[71] D. Choi et al., *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2799–2805.
[72] J. M. Lloris et al., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A234.
[73] A. Sobkowiak et al., *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3020–3029.
[74] J. Barker et al., *J. Power Sources* **2005**, *146*, 516–520.
[75] W. B. Hawley et al., *J. Power Sources* **2020**, *466*, 228315.
[76] J. Li et al., *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 903–956.
[77] K. Sitarek et al., *Birth Defects Res. B. Dev. Reprod. Toxicol.* **2012**, *95*, 195–201.
[78] A. Rezqita et al., *ECS Trans.* **2015**, *66*, 17–27.
[79] H.-L. Tsai et al., *Electrochimica Acta* **2018**, *273*, 200–207.
[80] Z. Du et al., *Electrochimica Acta* **2018**, *270*, 54–61.
[81] W. Guoping et al., *Solid State Ion.* **2008**, *179*, 263–268.
[82] S. P. B. Sousa et al., *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 106.
[83] F. Shi et al., *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11886.
[84] W.-J. Zhang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 13–24.
[85] J. Asenbauer et al., *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4*, 5387–5416.
[86] X. Sun et al., *New J. Chem.* **2015**, *39*, 38–63.
[87] J.-H. Lee et al., *Ultramicroscopy* **2008**, *108*, 1256–1259.
[88] J.-H. Lee et al., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11*, A175.
[89] M. F. Lagadec et al., *Nat. Energy* **2018**, *4*, 16–25.
[90] T.-H. Yu, *Trilayer Battery Separator*, **n.d.**, US6080507A.
[91] P. G. Wolynes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1980**, *31*, 345–376.
[92] S. S. Zhang et al., *J. Power Sources* **2002**, *107*, 18–23.
[93] S. Tan et al., *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1956–1969.
[94] W. Bauer et al., *J. Power Sources* **2015**, *288*, 359–367.
[95] A. Gyulai et al., *ACS Appl. ENERGY Mater.* **2023**, DOI 10.1021/acsaem.2c03755.
[96] C. Meyer et al., *Energy Technol.* **2020**, *8*, 1900175.
[97] F. Font et al., *J. Power Sources* **2018**, *393*, 177–185.

[98] M. Stein et al., *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1616–A1627.
[99] K. Rollag et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 4464–4476.
[100] L. Ouyang et al., *RSC Adv.* **2020**, *10*, 19360–19370.
[101] M. Haarmann et al., *Energy Technol.* **2020**, *8*, 1801169.
[102] J. Seeba et al., *Chem. Eng. J.* **2020**, *402*, 125551.
[103] M. Haarmann et al., *Energy Technol.* **2021**, *9*, 2100250.
[104] *DECHEMA-PTB-BAM*, Datenbank CHEMSAFE, 2016.01, **2024**.
[105] S. Radloff et al., *J. Power Sources* **2023**, *553*, 232253.
[106] S. Radloff et al., *Mater. Today Commun.* **2021**, *28*, 102549.
[107] S. Radloff et al., *J. Electrochem. Soc.* **2022**, *169*, 040514.
[108] S. Radloff, Optimizing Aqueous Processing of Positive Ni-Rich Li-Ion Battery Electrodes, Universität Ulm, **2023**.
[109] E. Wiegmann et al., *Energy Technol.* **2023**, DOI 10.1002/ente.202300341.
[110] P. S. Grant et al., *J. Phys. Energy* **2022**, 4, 042006.
[111] B. Schumm, S. Kaskel, *Energy* **2023**, 100009.
[112] W. Yao et al., *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 1620–1630.
[113] B. Ludwig et al., *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, 4, 1700570.
[114] Y. Liu et al., *Joule* **2023**, *7*, 952–970.
[115] Y. Wang et al., *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1703140.
[116] B. Ludwig et al., *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23150.
[117] G. Schälicke et al., *Energy Technol.* **2020**, *8*, 1900309.
[118] B. Zou et al., *Dry-Particle Packaging Systems and Methods of Making Same*, **2005**, US20060137158A1.
[119] P. Mitchell et al., *Recyclable Dry Particle Based Adhesive Electrode and Methods of Making Same*, **2004**, US7342770B2.
[120] P. Mitchell et al., *Dry Particle Based Adhesive and Dry Film and Methods of Making Same*, **2004**, US7508651B2.
[121] H. Zhou et al., *J. Power Sources* **2020**, *473*, 228553.
[122] G. Li, *Solid State Ion.* **1996**, *90*, 221–225.
[123] Z. Wei et al., *Joule* **2024**, *8*, 1350–1363.
[124] Y. Zhang et al., *Energy Technol.* **2022**, *10*, 2200732.
[125] H. Duong et al., *Dry Electrode Coat. Technol.* **2018**, *48th power sources conference*, 34.
[126] X. Han et al., *ACS Nano* **2014**, *8*, 8255–8265.
[127] X. Han et al., *ACS Nano* **2017**, *11*, 3189–3197.

[128] D. J. Kirsch et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 2990–2997.
[129] M. E. Sotomayor et al., *J. Power Sources* **2019**, *437*, 226923.
[130] C. De La Torre-Gamarra et al., *J. Power Sources* **2020**, *458*, 228033.
[131] K. Astafyeva et al., *Batter. Supercaps* **2020**, *3*, 341–343.
[132] A. R. C. Bredar et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 66–98.
[133] S. J. An et al., *J. Power Sources* **2017**, *342*, 846–852.
[134] S. J. An et al., *J. Power Sources* **2017**, *350*, 152.
[135] F. Heim et al., *J. Power Sources* **2023**, *558*, 232546.
[136] J. Xu et al., *J. Power Sources* **2013**, *225*, 172–178.
[137] D. R. Lide, *Handbook of Organic Solvents*, CRC Press, Boca Raton, **1995**.
[138] V. R. Ravikumar et al., *ACS Appl. ENERGY Mater.* **2021**, 4, 696–703.
[139] Y. Fernandes et al., *J. Power Sources* **2019**, *414*, 250–261.
[140] H. Kaneda et al., *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *12*, 4640–4653.
[141] A. L. Lipson et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 18512–18518.
[142] B. G. Westphal et al., *J. Energy Storage* **2017**, *11*, 76–85.
[143] H. Dreger, Extrusion von NMP-Basierten Suspensionen Für Lithium-Ionen-Batterieelektroden, Dissertation, TU Braunschweig, **2020**.
[144] H. Dreger et al., *J. Energy Storage* **2019**, *21*, 231–240.
[145] H. Alolaywi et al., *J. Energy Storage* **2025**, *105*, 114559.
[146] L. S. Kremer, Process-Structure-Property Relationships of Ultra-Thick Positive Electrodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries, PhD Thesis, **2021**.
[147] A. Wood, S. Force, *Ossila Httpswwwossilacompageswhat--Battery-C-Rate* **2025**.
[148] W. Kim et al., *J. Power Sources* **2021**, *510*, 230338.
[149] J. Landesfeind, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, A3079–A3097.
[150] A. Barai et al., *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 21.

Anhang

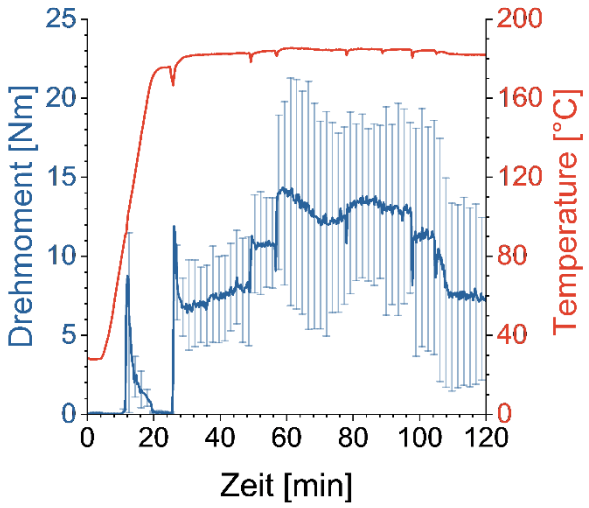


Abbildung 90: Drehmoment und Massentemperatur für einen Messkneterversuch mit schrittweiser Aktivmaterialzugabe.

Tabelle 17: Python-Code zur Simulation von Ebenen zur Beschreibung der Flächengewichts- und Porositäts-abhängigkeit der spezifischen Materialkapazität (Entladen).

```
import numpy as np
from numpy.linalg import lstsq

# Beispielpunkte (x: Flächenbelegung, y: Porosität, z: Materialkapazität (Entladen))
points = np.array([
   [(x-value), (y-value), (z-value)],
                ...
])

# X- und Y-Koordinaten der Punkte (Flächenbelegung und Porosität)
X = points[:, 0]
Y = points[:, 1]

# Matrix für die Ebene Ax + By + C = Z
A = np.c_[X, Y, np.ones(points.shape[0])]

# Z-Koordinaten der Punkte (Kapazität)
Z = points[:, 2]
```

```
# Fitting: Lösung der Normalengleichung (Least-Squares-Methode)
coefficients, _, _, _ = lstsq(A, Z, rcond=None)

# Die Koeffizienten der gefitteten Ebene (A, B, C in Ax + By + C = Z)
A_coef, B_coef, C_coef = coefficients
print(f"Die gefittete Ebene ist: {A_coef}x + {B_coef}y + {C_coef} = z")

# Vorhersage der Kapazitäten mit der gefitteten Ebene
Z_pred = A @ coefficients

# Berechnung des R²-Werts
ss_total = np.sum((Z - np.mean(Z))**2)
ss_residual = np.sum((Z - Z_pred)**2)
r_squared = 1 - (ss_residual / ss_total)
print(f"R²-Wert der gefitteten Ebene: {r_squared}")

# Vorhersage für Elektrode mit Flächenbelegung von 36.2 mg/cm² und Porosität von
29.6 %
x_new = 36.2
y_new = 0.296
z_new = A_coef * x_new + B_coef * y_new + C_coef
print(f"Vorhergesagte Materialkapazität (Entladen) für Flächenbelegung 36.2 mg/cm²
und Porosität von 29.6 %: {z_new}")

# Berechnung der Standardabweichung der Residuen
residuals = Z - Z_pred
std_deviation = np.std(residuals)
print(f"Standardabweichung der Kapazitätsvorhersage: {std_deviation}")

# Berechnung der Kapazitätsvorhersage mit Standardabweichung
print(f"Materialkapazität (Entladen): {z_new} ± {std_deviation}")
```

Tabelle 18: Koeffizienten der modellierten Ebenen zur Berechnung der spezifischen Materialkapazität für das Entladen von K-S1n9 in PAT-Halbzellen.

J [mA cm^{-2}]	A	B	C	R^2
0,5	-1,60528	-168,371	289,690	0,711783
1	-1,90872	-151,562	292,948	0,265358
3	-5,37548	356,072	258,370	0,476338
6	-0,873661	541,942	-53,2634	0,266404
8	-0,101949	469,861	-84,1924	0,374400
10	0,571041	405,241	-107,611	0,551443

Tabelle 19: Koeffizienten der modellierten Ebenen zur Berechnung der spezifischen Materialkapazität für das Entladen von K-S2n3 in PAT-Halbzellen.

J [mA cm^{-2}]	A	B	C	R^2
0,5	-0,934318	-0,0782579	184,324	0,392064
1	-1,74442	43,9082	176,311	0,715374
3	-5,85348	334,611	112,821	0,909447
6	-3,30384	310,333	17,3183	0,595103
8	-1,81366	301,003	-28,7886	0,530196
10	-1,04991	218,224	-29,2275	0,500375

Tabelle 20: Koeffizienten der modellierten Ebenen zur Berechnung der spezifischen Materialkapazität für das Entladen von K-S2n6 in PAT-Halbzellen.

J [mA cm^{-2}]	A	B	C	R^2
0,5	-0,0734846	-2,94323	178,912	0,0171915
1	0,508824	-29,2534	159,190	0,258355
3	2,33700	121,404	1,15123	0,105746
6	1,37890	52,7859	-13,4799	0,0552941
8	0,927355	-1,44581	1,29240	0,0335450
10	0,589237	-15,1464	4,36195	0,0635255

Tabelle 21: Koeffizienten der modellierten Ebenen zur Berechnung der spezifischen Materialkapazität für das Entladen von K-S2n9 in PAT-Halbzellen.

J [mA cm^{-2}]	A	B	C	R^2
0,5	0,0944956	-51,4385	188,765	0,539194
1	-0,147392	-21,4284	180,806	0,249699
3	-1,19676	110,695	143,669	0,180493
6	-0,841565	58,2810	72,4692	0,209229
8	-0,564076	6,12608	54,2536	0,305661
10	-0,376322	-32,4734	47,4254	0,469307

Lebenslauf

Name: Tom Sperling
Wohnort: 38126 Braunschweig
Geburtsjahr: 1994

Berufliche Erfahrung

Okt. 2023 – heute **Experte im Zellentwicklungslabor**, PowerCo SE, Braunschweig
- Erforschung und Entwicklung von Mischprozessen
- Entwicklung einer digitalen Laborverwaltung
- Projektkoordination

Jan. 2020 – Aug. 2023 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), Ulm
- Erforschung und Entwicklung eines NMP-freien Extrusionsprozesses zur Fertigung von Kathoden im Pilotmaßstab
- Beschaffung und Inbetriebnahme von Geräten
- Projektkoordination
- Ergebnispräsentationen gegenüber externen Partnern

Jun. 2017 – Jun. 2017 **Studentische Hilfskraft**, TU Bergakademie Freiberg
- Assistent bei den "Berg- und Hüttentagen" (Konferenz)
  Begrüßen und Führen von internationalen Gästen, Führen der Gästeliste

Aug. 2016 – Aug. 2016 **Studentische Hilfskraft**, TU Bergakademie Freiberg
- Assistent beim "Schülerkolleg Chemie"
  Präsentation von und Anleitung zu galvanischen Experimenten

Dez. 2015 – Dez. 2016 **Studentische Hilfskraft**, TU Bergakademie Freiberg
- Erstellen eines Vorlesungsskriptes in LaTeX

Nov. 2015 – Nov. 2015 **Studentische Hilfskraft**, TU Bergakademie Freiberg
- Unterstützung bei verschiedenen Projekten des Instituts für Physikalische Chemie

Ausbildung

Jan. 2020 – März. 2025 **Promotion**, ZSW und Universität Ulm (Prof. Dr. Markus Hölzle)
„Schmelzfluss-Extrusion von Hochenergie Kathoden für Lithiumionen-Batterien“

Apr. 2017 – Dez. 2019 **M. Sc. Chemie**, TU Bergakademie Freiberg (Prof. Dr. Florian Mertens)
„Synthese und Charakterisierung zinnreicher Lithiumstannide“

Okt. 2012 – Jun. 2017 **B. Sc. Chemie**, TU Bergakademie Freiberg (Prof. Dr. Florian Mertens)
„Untersuchung der Wasserstoffsorption im System Li-Sn-H“

Aug. 2005 – Jul. 2013 **Allgemeine Hochschulreife**, Rouanet-Gymnasium, Beeskow

Veröffentlichungen

Vorträge: T. Sperling*, A. Hoffmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Dry extrusion process for manufacturing of high energy cathodes for lithium-ion batteries*, 243rd ECS Meeting, **2023**, *Boston.*

Poster: T. Sperling*, A. Hoffmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Solvent-free manufacturing process for the production of ultra-thick NCM622 cathodes for LIB*, Batterieforum Deutschland, **2022**, *Berlin.*

T. Sperling*, A. Hoffmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Solvent-free extrusion of cathode electrodes for high-energy Lithium-Ion Batteries*, IBPC, **2021**, *Braunschweig.* – 1. Posterpreis

T. Sperling*, A. Hoffmann, M. Krebs, H. Barthel, J. Bormann, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Solvent free manufacture of ultra-thick high-energy cathodes for LIB*, Advanced Battery Power Conference, **2021**, *Essen.*

T. Sperling*, A. Hoffmann, M. Krebs, H. Barthel, J. Bormann, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Solvent-free pastes for manufacture of high-energy LIB cathodes by extrusion*, Batterieforum Deutschland, **2021**, *Berlin.*