

Die Na-Li-Dual-Ionen-Batterie – Optimiertes Zelldesign und neuartige Elektrodenformulierungen zur Steigerung der Kapazitätsausnutzung

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Lukas Jonathan Schubert, M. Sc.
aus
Kerpen (Deutschland)

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael A. Danzer
Prof. Dr. rer. nat. Karl-Heinz Pettinger

Diese Dissertation ist im Rahmen einer kooperativen Promotion mit der
Hochschule für angewandte Wissenschaften Landshut entstanden.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 2023

Lehrstuhl Elektrische Energiesysteme
Universität Bayreuth
2023

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Die Na-Li-Dual-Ionen-Batterie – Optimiertes Zelldesign und neuartige Elektrodenformulierungen zur Steigerung der Kapazitätsausnutzung“ selbstständig verfasst habe und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ellwangen, 14.12.2023 Unterschrift: _____

Danksagung

Das Verfassen und die Erarbeitung einer Dissertation ist eine intensive, lehrreiche Zeit voller Ideen und Erfahrungen, aber auch Entbehrungen und Druck. Eine Zeit, in der man sich als Mensch und Persönlichkeit weiterentwickelt, vom jungen Erwachsenen zum vollwertigen Wissenschaftler. Eine Zeit, in der die Unterstützung vieler Menschen zum Gelingen der Arbeit beiträgt. Ich möchte mich von Herzen bei allen Menschen bedanken, die mich auf dem Weg begleitet, auf vielfältige Weise unterstützt und so alle zu dieser Arbeit beigetragen haben. Ich bin froh und unglaublich dankbar für das starke Netzwerk aus Sportvereinen, Freunden und Familie, die mir auf ihre Weise Halt gegeben haben und in den Momenten des Zweifels immer für mich da waren.

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Michael Danzer für die Betreuung der Arbeit und den wissenschaftlichen Austausch, der entscheidend zum Feinschliff der Arbeit beigetragen hat. Hervorzuheben ist auch Prof. Dr. Karl-Heinz Pettinger, der mich von den ersten Schritten als Bachelorand über viele Jahre begleitet und mich so entscheidend mit zu einem Wissenschaftler geformt hat.

Zudem möchte ich mich insbesondere bei meinem guten Freund und ehemaligen Kollegen Christoph Thilker bedanken, für den vielfältigen Austausch, die technischen Diskussionen und praktische Unterstützung, wenn mal wieder eine dritte Hand fehlt. Ohne dich wäre die Arbeit inhaltlich nicht das geworden, was sie nun ist.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Eltern Christine Schubert und Michael Henke sowie meinem Bruder Leonard bedanken, die mich von Anfang an geformt haben. Ihr habt mich einfach machen lassen, ohne Druck aufzubauen, mit der Gewissheit, dass ich zu euch kommen kann, wenn ich etwas brauche. Ihr habt mich meinen Weg frei suchen und laufen lassen, ohne mich zu überwachen oder allein zu lassen. Ihr habt mir immer ein immenses Vertrauen entgegengebracht und ausgestrahlt, was mich stets über Berge und durch Täler führt.

Abschließend gilt mein größter Dank meiner wundervollen Ehefrau, Dr. Christina Schubert, die mich trotz der besonderen Umstände immer unterstützt und mir den Rücken freihält. Danke für die Motivation, die strukturellen Diskussionen, das Korrekturlesen und die vielen positiven Worte. Ohne dich wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Jonathan Schubert, Ellwangen 2023

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	iii
Danksagung	iv
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xiv
Kurzfassung	xvii
Abstract	xx
1 Einleitung	1
1.1 Zielsetzung und Forschungsansätze	2
1.2 Vorgehensweise	3
1.3 Struktur der Arbeit	5
2 Grundlagen und Methoden	6
2.1 Materialien	6
2.2 Funktionsweise	8
2.3 Systemaufbau	11
2.4 Herstellungsprozess	12
2.5 Messverfahren	13
2.5.1 Energieeintrag	13
2.5.2 Haftkraft	14
2.5.3 Kapazität	14
2.5.4 Cyclovoltammetrie	15
3 Entwicklung neuartiges Zelldesign	17
3.1 Bestehendes Dual-Ionen-Zelldesign	21
3.1.1 Status Quo: Mischvorgang	22
3.1.2 Status Quo: Elektrodenherstellung	22
3.1.3 Entwicklung Elektrodenherstellung im Labormaßstab in Anlehnung an Status Quo	23
3.1.4 Status Quo: Kontaktierung zum Stromkollektor	24
3.1.5 Status Quo: Assemblierung zur Gesamtzelle	24

3.1.6	Herausforderungen des bestehenden Zelldesigns	25
3.2	Entwicklung neuartiges Dual-Ionen-Zelldesign	27
3.2.1	Zelldesign 1: Nasse Prozessierung mittels Beschichtungsprozess	28
3.2.1.1	Entwicklung Mischvorgang für Beschichtungsprozess	28
3.2.1.2	Entwicklung Elektrodenherstellung durch Beschichtungsprozess	29
3.2.1.3	Bewertung	31
3.2.2	Zelldesign 2+3 Trockene Verarbeitung: Entwicklung Mischvorgang	31
3.2.2.1	Einschritttrockenmischung	31
3.2.2.2	Zweischritttrockenmischung	33
3.2.2.3	Trockengranulation	35
3.2.2.4	Feuchtgranulation	35
3.2.2.5	Empfehlung entwickelter Mischvorgang für neuartiges Elektrodendesign	36
3.2.2.6	Skalierbarkeit Zweischritttrockenmischung	36
3.2.3	Zelldesign 2 Trockene Verarbeitung: Nachlamination ohne Haftvermittler	39
3.2.4	Entwicklung Haftvermittler	39
3.2.4.1	Entwicklung Haftvermittler auf Basis von PTFE	40
3.2.4.2	Entwicklung Haftvermittler auf Basis von PVDF	41
3.2.4.3	Entwicklung Haftvermittler auf Basis von Acrylat	42
3.2.4.4	Skalierung der entwickelten Haftvermittler und des Auftragsprozesses	42
3.2.4.5	Bewertung Haftvermittler	43
3.2.5	Zelldesign 3 Trockene Verarbeitung: Nachlamination mit Haftvermittler	43
3.2.6	Zelldesign 4 Trockene Verarbeitung: Direktlamination	46
3.2.6.1	Durchführung	46
3.2.6.2	Ergebnisse	47
3.2.6.3	Bewertung	48
3.2.7	Prozessauswahl Elektrodenherstellung für neuartiges Zelldesign	49
3.3	Prozessoptimierung Direktlamination	50
3.3.1	Prozessoptimierung über Prozessparameter	51
3.3.2	Prozessoptimierung über Materialauswahl	52
3.3.2.1	Binder- und Leitadditivauswahl Kathode	53
3.3.2.2	Binder- und Leitadditivauswahl Anode	57
3.3.3	Skalierung Direktlamination	59
3.3.4	Assemblierung zu Gesamtzelle bei neuartigem Zelldesign aus Direktlamination	62
3.4	Vergleich neuartiges mit bestehendem Zelldesign	62
3.4.1	Entwicklung Zellaufbau im Labormaßstab	62
3.4.2	Elektrochemische Ergebnisse	65

3.4.3	Zusammenfassende Designempfehlung	66
4	Entwicklung neuartiger Elektrodenformulierungen	72
4.1	Entwicklung neuartiger Kathodenformulierungen	75
4.1.1	Identifikation Materialauswahl für Kathoden	75
4.1.1.1	Untersuchung verschiedener Lithiummanganoxide	76
4.1.1.2	Untersuchung verschiedener Leitadditive	77
4.1.1.3	Zusammenfassende Materialempfehlungen	78
4.1.2	Identifikation Kathodenzusammensetzung	79
4.1.2.1	Vorgehensweise und Versuchsmatrix	80
4.1.2.2	Ergebnisse und Diskussion	81
4.1.2.3	Empfehlung für neuartige Kathodenformulierung	90
4.2	Entwicklung neuartiger Anodenformulierungen	92
4.2.1	Identifikation Materialauswahl für Anoden	93
4.2.1.1	Untersuchung verschiedener Natriumtitanphosphate	94
4.2.1.2	Untersuchung verschiedener Additivmaterialien	97
4.2.1.3	Zusammenfassende Materialempfehlungen	98
4.2.2	Identifikation Anodenzusammensetzung	99
4.2.2.1	Vorgehensweise und Anodenversuchsmatrix	100
4.2.2.2	Ergebnisse und Diskussion	101
4.2.2.3	Empfehlung für neuartige Anodenformulierungen	110
4.3	Evaluation neuartiger Elektrodenformulierungen in Gesamtbatterie	113
5	Analyse der aktiven Spezies in der Dual-Ionen-Batterie	117
5.1	Experimentelle Durchführung	118
5.1.1	Elektrolyt- und Elektrodenpräparation	118
5.1.2	Cyclovoltammetrie	119
5.1.3	Vollzellcharakterisierung	120
5.1.4	Ionenanalyse des Elektrolyten	120
5.1.5	Röntgendiffraktion der Einzelelektroden	120
5.2	Ergebnisse und Diskussion	120
5.2.1	Cyclovoltammetrie	121
5.2.2	Ionenanalyse des Elektrolyten	123
5.2.3	Röntgendiffraktion	125
5.2.4	Vollzellcharakterisierung	127
5.3	Einfluss auf die Dual-Ionen-Batterie	129
6	Fazit	132
6.1	Einflussfaktor Zelldesign	132
6.2	Einflussfaktor Elektrodenformulierung	135
6.3	Einflussfaktor aktive Spezies	137
6.4	Gesamtevaluation	138
7	Ausblick	140

Literaturverzeichnis	143
A Anhang	148
A.1 Anhang zu Kapitel 3: Entwicklung neuartiges Zelldesign	148
A.2 Anhang zu Kapitel 4: Entwicklung neuartiger Elektrodenformulierungen .	152

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vorgehensweise zur Erzielung einer erhöhten Kapazitätsausnutzung der Dual-Ionen-Batterie basierend auf den Status-Quo-Aktivmaterialien. Arbeitsschritte zur besseren Referenzierbarkeit nummeriert von (1)-(4). . . .	4
2.1	Typischer Aufbau Dual-Ionen-Speicher beim Entladevorgang.	10
2.2	Aufbau kommerziell erhältlicher Dual-Ionen-Speicher (in Anlehnung an [1]).	11
3.1	Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Entwicklung des Elektroden- designs.	21
3.2	Exemplarische Anode nach Stand der Technik. Der Elektrolyttropfen zeigt gute Benetzungseigenschaften der Elektrode.	23
3.3	Darstellung des Pressprozesses im Labormaßstab. Von links nach rechts: Elektrodenmischung aus 2-TM, eingesetzte Presse und Pressform, fertiger Elektrodenpressling.	24
3.4	Herausforderungen im Status Quo: Verschiebung Elektrodenlagen, man- gelnde Kontaktierung, Brüchigkeit der Elektrode und Instabilität nach Pressprozess.	26
3.5	REM-Aufnahme eines exemplarischen Kathodenpresslings ohne Anzeichen für Binderfibrillation.	27
3.6	Verwendete Beschichtungsanlage für die Durchführung des Beschichtungs- prozesses.	30
3.7	Aufplatzen der Elektrodenschicht während der Trocknung beim Beschich- tungsprozess.	30
3.8	REM-Aufnahme der 1-TM Mischung exemplarisch für die Kathode. . . .	33
3.9	REM-Aufnahme der 2-TM Mischung exemplarisch für die Kathode. . . .	34
3.10	Vergleich der Pulvermischungen bei Skalierungsversuch im Technikums- maßstab am Beispiel der Kathode. Blau = Standardlabormischung, gelb = erster Skalierungsversuch mit Übertragung der Wirblergeschwindigkeiten sowie orange = zweiter Skalierungsversuch mit Übertragung des Energie- eintrags.	38
3.11	Haftvermittlerbeschichtung auf Basis wässriger PTFE-Dispersion.	41
3.12	Haftvermittlerbeschichtung auf PVDF-Basis.	42
3.13	REM-Aufnahme einer exemplarischen Kathodenelektrode aus Nachlami- nation mit Anzeichen für Binderfibrillation.	45

3.14	Prozessablauf der erfolgreichen Nachlamination. Entlang der Pfeilrichtung: trockenes Elektrodenpulver, Pressprozess, fertiger Elektrodenpressling, fertige Haftvermittlerpaste, Beschichtungsprozess, Nachlaminationsprozess, stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund als fertige Elektrode.	46
3.15	Biegsame Elektrode aus Direktlaminationsprozess.	48
3.16	REM-Aufnahme einer exemplarischen Kathodenelektrode aus Direktlamination mit Anzeichen für Binderfibrillation.	48
3.17	Prozessablauf der erfolgreichen Direktlamination. Entlang der Pfeilrichtung: fertige Haftvermittlerpaste, Beschichtungsprozess, Stromkollektor mit Haftvermittlerbeschichtung, trockenes Elektrodenpulver, Direktlaminationsprozess, stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund als fertige Elektrode.	49
3.18	Beispielhafte Darstellungen eines guten, hohen Kontaktwinkels mit Elektrolyt.	54
3.19	Kombinierte Bewertungsmatrix zur Bindemittelauswahl für Kathoden.	55
3.20	Kombinierte Bewertungsmatrix zur Bindemittelauswahl für Anoden.	59
3.21	Ausgangsmaterialien für den Zellbau im Labormaßstab mit Elektroden aus Direktlamination. Von links nach rechts und von oben nach unten: Separator, Anode, Kathode, Metallplatten mit Schrauben, Unterlegscheiben und Muttern für Anpressdruck, zwei Separatoren zur Isolierung der Elektroden gegen die Metallplatten.	64
3.22	Vergleich der spezifischen Kapazität von Elektroden aus Pressprozess und Direktlaminationsprozess bei C/10 und C/6.	65
3.23	Vergleich der Assemblierung nach Status Quo (a) bzw. mit neuartigem Zelldesign (b).	67
3.24	Vergleich der spezifischen Kapazität von Standard-Dickschichtelektroden und Dünnschichtelektroden bei C/10 und C/6.	70
4.1	Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Entwicklung der Elektrodenformulierung	74
4.2	Vergleich untersuchter LMO-Varianten als Kathodenaktivmaterial im Dual-Ionen-Speicher.	77
4.3	Vergleich untersuchter Leitmaterialien als Kathodenadditive in Dual-Ionen-Batterien	78
4.4	Ergebnisse der Variation der Kathodenzusammensetzung bei C/10 als relative Differenzkapazität bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Binderanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem LMO-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt sowie Form = Rußgehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung.	82

4.5 Ergebnisse der Variation der Kathodenzusammensetzung bei C/6 als relative Differenzkapazität bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Binderanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem LMO-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt sowie Form = Rußgehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung. 83

4.6 Ergebnisse der Variation der Kathodenzusammensetzung als relative Differenz des Kapazitätsfadings mit getauschtem Vorzeichen bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Binderanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem LMO-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt sowie Form = Rußgehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung. 84

4.7 Beispielhafte Darstellung der Leitungsbrücken durch verschiedene Leitadditive bei LMO anhand von REM-Aufnahmen. LMO = Hauptpartikel. Gelb = Graphit. Blau = Ruß. Maßstab LMO und Graphit: Partikelgröße d_{50} in μm durch zwei = Betrag des Werts in cm. Maßstab für Ruß: gleiches Vorgehen, zusätzlich um Faktor 10 vergrößert. Bildskalierung 85 %. 88

4.8 REM-Aufnahme der Referenzkathode in 2.500-facher Vergrößerung zur Darstellung der Leitungsbrücken 89

4.9 REM-Aufnahme der Referenzkathode in 15.000-facher Vergrößerung zur Darstellung der Leitungsbrücken 89

4.10 Vergleich untersuchter NaTP als Anodenaktivmaterial in Dual-Ionen-Batterien. 95

4.11 REM-Aufnahmen mit Vergrößerung 1.000 von Natriumtitanphosphat mit Kohlenstoffummantelung. 96

4.12 Vergleich untersuchter Aktivkohlen und Ruße als Anodenadditive in Dual-Ionen-Batterien. 98

4.13 Ergebnisse der Variation der Anodenzusammensetzungen bei C/10 als relative Differenzkapazität bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Aktivkohleanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem NaTP-C-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt, Form = Rußgehalt, Füllung = Bindergehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung. 102

4.14 Ergebnisse der Variation der Anodenzusammensetzungen bei C/6 als relative Differenzkapazität bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Aktivkohleanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem NaTP-C-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt, Form = Rußgehalt, Füllung = Bindergehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung. 103

4.15	Ergebnisse der Variation der Anodenzusammensetzungen als relative Differenz des Kapazitätsfadings mit getauschtem Vorzeichen bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Aktivkohlean- teil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem NaTP-C-Gehalt. Farbge- bung = Graphitgehalt, Form = Rußgehalt, Füllung = Bindergehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung.	104
4.16	Beispielhafte Darstellung der Leitungsbrücken durch verschiedene Leitad- ditive bei NaTP-C anhand von REM-Aufnahmen. Hauptpartikel: NaTP- C. Gelb: Graphit. Blau: Ruß. Maßstab NaTP-C und Graphit: Partikelgröße d_{50} in μm = Betrag des Werts in cm. Maßstab für Ruß: gleiches Vorgehen, zusätzlich um Faktor 10 vergrößert. Bildskalierung 200 %.	108
4.17	REM-Aufnahme der Referenzanodenmischung in 1.000-facher Vergröße- rung zur Darstellung der Leitungsbrücken	109
4.18	REM-Aufnahme des Referenzanodenlaminats in 1.000-facher Vergröße- rung zur Darstellung der Leitungsbrücken	109
4.19	Ergebnisse der Vollzelluntersuchung im endgültigen Zelldesign für die fi- nale Bewertung der Elektrodenentwicklung	114
5.1	Exemplarische Darstellung einer CV-Messung der Kathode in der Glas- zelle gegen Platin mit Hg/HgSO ₄ -Referenz dicht platziert mittels Haber- Luggin-Kapillare	119
5.2	Exemplarisches Cyclovoltamogramm (Scan-Rate 0,1 mV/s; je 10 Zy- klen) der Lithiummanganoxid-Kathode mit wässrigem Lithiumsulfatelek- trolyt (ELi) und Natriumsulfatelektrolyt (ENa) vs. Platin mit Hg/HgSO ₄ - Referenz (vgl. [2])	122
5.3	Exemplarisches Cyclovoltamogramm (Scan-Rate 0,1 mV/s) der Natriumtitanphosphat-Anode mit wässrigem Lithiumsulfatelektrolyt (ELi) und Natriumsulfatelektrolyt (ENa) vs. Platin mit Hg/HgSO ₄ - Referenz (vgl. [2])	123
5.4	XRD-Pattern der acht Proben	125
5.5	Erzielte Kapazität der Vollzellmessung bei C/10 (nach 5 Zyklen) sowie C/6 (Wert nach 20 Zyklen mit C/10) für Natriumelektrolyt ENa sowie Lithiumelektrolyt ELi bezogen auf die Kapazität der Standardzelle mit Lithium-Natriumelektrolyt EStd (vgl. [2]).	127

A.1 Beispielhafte Darstellung des Zellbaus im Labormaßstab für Elektroden aus Direktlamination. Von links nach rechts und oben nach unten: Metallgrundplatte, Platzierung zweier Separatoren zur Isolierung, Platzierung Anode aus Direktlamination, Separatorplatzierung, deckungsgleiche Platzierung Kathode aus Direktlamination, Isolierung mit zwei Separatorlagen als Tasche, Platzierung der zweiten Metallplatte mit Anbringung von Muttern, Druckapplikation und handfestes Anziehen, Platzierung der Zelle im Elektrolytreservoir, Elektrolytbefüllung und -aufnahme unter Vakuum, Platzierung im finalen Gehäuse, fertige Testzelle. 151

Tabellenverzeichnis

2.1	Elektrodenkomposition gemäß Gewichtsanteilen (vgl. [1]).	8
3.1	Überblick Prozessschritte und Einfluss auf Kapazität.	20
3.2	Elektrodenkomposition gemäß Gewichtsanteilen (vgl. [1]).	22
3.3	Eingesetzte Materialien für die Entwicklung neuartiger Zelldesigns	28
3.4	Materialmengen für die eingesetzten Mischversuche	32
3.5	Überblick der untersuchten Mischprozesse mit qualitativer Bewertung. ++ = sehr gut; + = gut; 0 = nicht bewertet; - = schlecht, -- = sehr schlecht.	37
3.6	Überblick der entwickelten Haftvermittlervarianten mit qualitativer Be- wertung. ++ = sehr gut; + = gut; 0 = nicht bewertet; - = schlecht, -- = sehr schlecht.	43
3.7	Laminatoreinstellungen für die Nachlamination mit Haftvermittler auf PVDF- sowie Acrylatbasis.	44
3.8	Laminatoreinstellungen für Erstuntersuchungen der Direktlamination mit Haftvermittler auf PVDF- sowie Acrylatbasis.	47
3.9	Überblick der entwickelten Produktionsprozesse mit qualitativer Bewer- tung. ++ = sehr gut; + = gut; - = schlecht, -- = sehr schlecht.	50
3.10	Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter zur Optimierung der Elektrodenstabilität mit qualitativer Bewertung der Anoden sowie Katho- denenergebnisse. ○ = geringe Stabilität, ◐ = mittlere Stabilität, ● = hohe Stabilität	52
3.11	Untersuchte Bindemittel für Kathoden.	53
3.12	Untersuchte Leitadditive für Kathodenformulierungen.	56
3.13	Untersuchte Bindemittel für Anodenformulierungen.	57
3.14	Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter für ausgewählte Bin- demittel auf Anodenseite zur Optimierung der Elektrodenstabilität mit qualitativer Bewertung der Ergebnisse. ○ = geringe Stabilität, ◐ = middle- re Stabilität, ● = hohe Stabilität.	57
3.15	Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter für ausgewählte Binde- mittel auf Anodenseite zur Optimierung der Elektrolytbenetzbarkeit mit qualitativer Bewertung der Ergebnisse. ○ = schlechte Benetzung, ◐ = mitt- lere Benetzung, ● = gute Benetzung.	58
3.16	Einstellungen für einseitige dicke Anoden und Kathoden für den Rollenla- minator KFK-L 600.	60

3.17	Einstellungen für einseitige dicke Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-C 1100.	61
3.18	Einstellungen für beidseitige dicke Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-C 1100.	61
3.19	Zusammenfassung Vergleich Direktlamination und Kaltpressprozess mit qualitativer Bewertung. ++ = sehr gut; + = gut; - = schlecht, -- = sehr schlecht.	67
3.20	Einstellungen für einseitige dünne Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-L 600.	68
3.21	Einstellungen für einseitige dünne Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-C 1100.	68
3.22	Einstellungen für beidseitige dünne Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-C 1100.	69
4.1	Übersicht prozesstechnisch stabiler Materialien auf Kathodenseite.	76
4.2	Finale Materialauswahl für Kathodenformulierungen für weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit.	79
4.3	Prozentuale Zusammensetzung der besten Kathodenformulierungen bei C/10 sowie C/6. Werte in Klammern = prozentuale Veränderung der Gewichtsanteile im Vergleich zur bestehenden Formulierung.	92
4.4	Übersicht prozesstechnisch stabiler Materialien auf Anodenseite.	94
4.5	Finale Materialauswahl für Anodenformulierungen.	99
4.6	Prozentuale Zusammensetzung der besten Anodenformulierungen bei C/10 sowie C/6. Werte in Klammern = prozentuale Veränderung der Gewichtsanteile im Vergleich zur bestehenden Formulierung.	113
4.7	Untersuchungszustände im endgültigen Zelldesign zur finalen Bewertung der optimierten Elektrodenzusammensetzungen	113
4.8	Finale Empfehlung der Elektrodenzusammensetzungen in % für Anode und Kathode zum Einsatz in der Dual-Ionen-Batterie mit überlegener nutzbarer Kapazität verglichen zur bestehenden Elektrodenformulierung. Werte in Klammern = prozentuale Veränderung der Gewichtsanteile im Vergleich zur Status Quo Formulierung.	116
5.1	Ergebnisse der Ionenanalyse hinsichtlich Natrium-Ionen- und Lithium-Ionen-Gehalt mittels Ionenaustauschchromatographie. Proben entnommen aus Vollzellmessungen mit Standardelektrolyt (vgl. [2])	123
5.2	Ergebnisse der XRD-Messung der Anode in Form der Massenanteile für die vier Proben. Die Zahlen in Klammern zeigen die $\pm 1\sigma$ Standardabweichung (vgl. [2]).	125
5.3	Ergebnisse der XRD-Messung der Kathode in Form der Massenanteile für die vier Proben. Die Zahlen in Klammern zeigen die $\pm 1\sigma$ Standardabweichung (vgl. [2]).	126

6.1	Einstellungen für den empfohlenen Direktlaminationsprozess für beidseitige dünne Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-C 1100.	134
6.2	Finale Empfehlung der Elektrodenzusammensetzungen in % für Anode und Kathode zum Einsatz in der Dual-Ionen-Batterie mit überlegener nutzbarer Kapazität verglichen mit der bestehenden Elektrodenformulierung. Werte in Klammern = prozentuale Veränderung der Gewichtsanteile im Vergleich zur Status Quo Formulierung.	136
A.1	Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter für ausgewählte Bindemittel auf Kathodenseite zur Optimierung der Elektrodenstabilität mit qualitativer Bewertung der Ergebnisse. ○ = geringe Stabilität, ◐ = mittlere Stabilität, ● = hohe Stabilität.	149
A.2	Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter für ausgewählte Bindemittel auf Kathodenseite zur Optimierung der Elektrolytbenetzbarkeit mit qualitativer Bewertung der Ergebnisse. ○ = schlechte Benetzung, ◐ = mittlere Benetzung, ● = gute Benetzung.	150
A.3	Versuchsmatrix mit 35 Kathodenformulierungen für die Identifikation der besten Zusammensetzung der Kathode.	153
A.4	Versuchsmatrix mit 30 Anodenformulierungen für die Identifikation der besten Zusammensetzung der Anode.	154

Kurzfassung

Die Zahl der Batteriespeicher zur Eigenverbrauchserhöhung steigt in den letzten Jahren deutlich an. Kommerziell erhältliche Lithium-Ionen-Speicher dominieren den Markt stationärer Heimspeichersysteme. Im Hinblick auf die wachsende Bedeutung von Ressourcenverfügbarkeit, Sicherheit und Umweltfreundlichkeit weist diese Technologie jedoch nachteilige Eigenschaften auf. Daher werden alternative Speichersysteme intensiv erforscht. Eine solche Alternative ist die Na-Li-Dual-Ionen-Technologie, welche durch einen wasserbasierten Elektrolyten weder brennbar noch explosiv oder toxisch ist, jedoch nach aktuellem Stand der Technik Nachteile hinsichtlich Energiedichte und nutzbarer Kapazität bei verschiedenen Strombelastungen zeigt. Ausgangspunkt der Arbeiten war ein elektrochemisches System, welches Verbesserungspotential besitzt.

Ziel der Arbeit ist es, den technischen Nachteilen durch Steigerung der Kapazitätsausnutzung bei den C-Raten C/10 sowie C/6 entgegenzuwirken, bei gleichzeitiger Beibehaltung der Vorteile hinsichtlich Ressourcenverfügbarkeit, Umweltfreundlichkeit und Sicherheit. Dafür erfolgt eine weit gefasste Einflussanalyse auf den Parameter Kapazität. Die Ausgangsmaterialart der Elektroden wird nicht verändert, ebenso wenig wie Aspekte der Verschaltung oder Steuerung. Vielmehr umfasst die Einflussanalyse die Fragestellung, welche Schritte verändert werden können, um mit einer bestehenden Materialkombination eine Batterie für ein definiertes Modulgehäuse zu erhalten, die eine deutliche Steigerung der Kapazitätsausnutzung erzielt. Die festgelegten Systemgrenzen der Forschung sind somit Art des Aktivmaterials sowie Gehäusegeometrie. Insgesamt liegt der Fokus auf der Batteriezelle, das Modul an sich wird untergeordnet betrachtet. Zwischen den Systemgrenzen existieren eine Vielzahl von möglichen Einflussgrößen, die im Rahmen der Forschungsarbeit experimentell untersucht werden.

Die Entwicklung eines neuartigen Zelldesigns zur Erhöhung der Elektrodenstabilität sowie Verbesserung des Elektroden-Stromkollektorübergangs, resultierend in einer gesteigerten Kapazitätsausnutzung durch Reduktion vom Innenwiderstand sowie inaktiver Materialbereiche, umfasst folgende Schritte: I) Homogenisierung der Elektrodenbestandteile zu gleichförmigem Elektrodenverhalten über die gesamte Masse über einen Mischvorgang. II) Herstellung einer planaren Elektrode aus der homogenen Elektrodenmasse zur Steigerung der Stabilität und somit Verringerung des Widerstands und verbesserte Weiterverarbeitung. III) Kontaktierung der hergestellten Elektrode mit dem Stromkollektor zur Reduktion des Widerstands und zur besseren Weiterverarbeitung. IV) Assemblierung der Gesamtzelle zur Verringerung von inaktiven Bereichen. Die Schritte beeinflussen sich

gegenseitig und ermöglichen zudem eine Beeinflussung der nutzbaren Kapazität bei gleichen Elektrodenbestandteilen. Für jeden Schritt (I-IV) werden verschiedene Prozesse entwickelt und evaluiert. Final zeigte sich ein Zelldesign mit folgender Vorgehensweise als geeignetste zur Steigerung der Kapazitätsausnutzung: I) Homogenisierung mittels entwickeltem Zweischrilttrockenmischprozess. II)+III) Gleichzeitige Herstellung einer planaren Elektrode mit gesteigerter Elektrodenstabilität und Erzeugung eines Elektroden-Stromkollektorverbunds mittels Direktlamination. Dafür ist zunächst die Beschichtung des Edelstahlstromkollektors mit einem eigens entwickelten Haftvermittler erforderlich. Die trockene Elektrodenmasse wird durch gleichzeitigen Einfluss von Temperatur und Druck zum Elektroden-Stromkollektorverbund verarbeitet, in dem eine Kontaktierung zwischen Bindemittel der Elektrode sowie Bindemittel des Haftvermittlers entsteht. IV) Der Direktlaminationsprozess ermöglicht die Herstellung von Elektroden größerer Abmaße, passend zu den Modulgehäusedimensionen, wodurch die Fehleranfälligkeit der Status-Quo-Assemblierung reduziert wird und weniger inaktive Bereiche entstehen. Zudem sind dünnere Elektroden (ca. 1,3 statt 2,0 mm) möglich, die sich positiv auf den Widerstand und somit die Kapazität auswirken. Insgesamt erzielt das neuartige Zelldesign verglichen mit dem Status Quo eine Steigerung der Kapazitätsausnutzung von 10 % @C/10 sowie 34 % @C/6.

Basierend auf dem neuartigen Zelldesign folgt die Entwicklung neuer Elektrodenformulierungen. Der Einflussfaktor Materialbeschaffenheit wird zunächst identifiziert und in einem iterativen Vorgehen evaluiert. Eine Steigerung der nutzbaren Kapazität der Kathode ist insbesondere durch Steigerung des Aktivmaterial- sowie Rußgehalts bei gleichzeitiger Reduktion des Binder- sowie Graphitanteils möglich. Ein Zuwachs an Aktivmaterial ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der zur Verfügung stehenden Kapazität, welche über die besser leitfähigen und kleineren Rußpartikel stärker ausgenutzt werden kann.

Der Einflussfaktor Materialbeschaffenheit auf Seiten der Anode zeigt analog zur Kathode einen positiven Einfluss durch die Partikelgröße. Zusätzlich wird als entscheidende Größe die Art und Menge der Kohlenstoffummantelung des Natriumtitanphosphats identifiziert. Dadurch sind Änderungen in der entnehmbaren Kapazität von bis zu 100 % möglich, im Vergleich von homogener Ummantelung zu keiner Ummantelung. Insbesondere der Einfluss der Kohlenstoffummantelung auf die Materialeitfähigkeit und somit den Elektrodenwiderstand ist hervorzuheben. Insgesamt zeigte sich für die Anodenformulierung ebenfalls eine Steigerung des Aktivmaterialgehalts als positiv für die zur Verfügung stehende Kapazität und darüber auch auf die Kapazitätsausnutzung. Das Bindemittel zeigt im untersuchten Bereich keinen entscheidenden Einfluss. Der Aktivkohle- sowie Rußgehalt sollten vergleichbar zum Status Quo beibehalten werden, um eine gute Kapazitätsausnutzung zu erzielen. Graphit kann hingegen aus der Formulierung entfernt werden, da es aufgrund seiner größeren Partikelgröße und geringeren Leitfähigkeit verglichen mit Natriumtitanphosphat und Kohlenstoffummantelung die Funktion als Leitmaterial nicht gewinnbringend erfüllt. Eine Vollzelle mit bester Kathoden- sowie Anodenformulierung führt zu einer Kapazitätssteigerung von 38 % @C/10 sowie 86 % @C/6.

Die Identifikation der aktiven Ionensorte auf Anoden- sowie Kathodenseite in der

Na-Li-Dual-Ionen-Batterie führte zur Identifikation eines weiteren Einflussfaktors auf die Kapazitätsausnutzung. So interkaliert Lithiummanganoxid ausschließlich Lithium-Ionen, eine nennenswerte Reaktion mit Natrium-Ionen ist nicht gegeben. Die Daten deuten auch bei der Anode auf einen dominierenden Einfluss von Lithium-Ionen auf den Reaktionsmechanismus hin. Eine technisch vergleichbare Eignung der Dual-Ionen-Batterie als Einzel-Ionen-Natriumspeicher ist daher nicht gegeben. Vielmehr zeigt sich der Einsatz als Einzel-Ionen-Lithiumspeicher vorteilhaft für die Kapazitätsausnutzung. Durch Entfernung von Natriumsulfat aus der Elektrolytformulierung kann eine Steigerung der Kapazität von 29 % @C/10 sowie 92 % @C/6 erzielt werden.

Die Forschungsarbeit identifiziert diverse Einflussfaktoren auf die nutzbare Kapazität, die bei positiver Faktorbeeinflussung eine deutliche Steigerung der Kapazitätsausnutzung ermöglichen. Damit leistet die Arbeit einen wichtigen Beitrag zur Optimierung der Dual-Ionen-Batterie als alternative Heimspeichertechnologie.

Abstract

The number of battery storage systems for self-consumption has been increasing in recent years. Commercially available lithium-ion batteries dominate the market for stationary home storages. However, this technology has disadvantageous properties regarding characteristics with growing importance like resource availability, safety, and environmental friendliness. Therefore, alternative storage systems are explored. One such alternative is the Na-Li-dual-ion battery, which is neither flammable nor explosive or toxic due to a water-based electrolyte. However, according to the current state of the art, Na-Li-dual-ion batteries show lower energy density and usable capacity at different current loads compared to LIB.

The work aims to counteract the technical disadvantages by increasing the capacity utilization at the C-rates $C/10$ as well as $C/6$, while maintaining the advantages in terms of resource availability, environmental friendliness, and safety. For this purpose, a broadly defined influence analysis on the capacity is carried out. The analysis includes the question which steps can be changed to obtain a battery with an increase in capacity utilization for a defined module housing with an existing material combination. Thus, the defined system boundaries are type of active material as well as housing geometry. Overall, the development of the battery electrode is focused, whereas the module is considered subordinate. Between the system boundaries, there are many possible variables, which will be investigated experimentally as part of the research.

The development of a novel cell design shall result in an increased capacity utilization by reducing internal resistance and inactive material regions. Therefore, the novel cell design needs to be based on an increased electrode stability and improved electrode-current collector interface. The development comprises the following steps. I) Homogenization of the electrode components to ensure equal electrode behavior over the entire mass via a mixing process. II) Production of a planar electrode from the homogeneous electrode mass to increase stability and thus reduce resistance and improve the behavior for further process steps. III) Contacting the electrode with the current collector to reduce resistance and improve further processing. IV) Assembly of the overall cell to reduce inactive areas. The steps influence each other and show impact on the capacity even though the electrode components are the same. For each step (I-IV) different processes are developed and evaluated. Finally, a cell design with the following procedure was shown to be the best for increasing the capacity utilization. I) Homogenization via developed two-step dry mixing process. II)+III) Simultaneous fabrication of a planar electrode with increased

electrode stability and generation of an electrode current collector composite via direct lamination. This requires previous coating of the stainless-steel current collector with a developed adhesive agent. The dry electrode mass is processed by simultaneous influence of temperature and pressure to form the electrode current collector composite, in which the binders of the electrode and adhesive agent are linked. IV) The direct lamination process enables the fabrication of electrodes of larger dimensions, matching the module dimensions, thus reducing the failure rate of the status quo assembly and resulting in fewer inactive areas. In addition, thinner electrodes (approx. 1.3 instead of 2.0 mm) were achieved, which have a positive effect on resistance and thus capacity. Overall, the novel cell design gains an increase in capacity utilization of 10 % @C/10 and 34 % @C/6 compared to the status quo.

Based on the novel cell design, new electrode formulations are developed. The influence of material properties is first identified and evaluated in an iterative procedure. An increase in the usable capacity of the cathode is possible by increasing the active material and carbon black content while reducing the binder and graphite content. An increase in active material is equivalent to an increase in the available capacity, which can be utilized to a greater extent due to the smaller carbon black particles with higher conductivity.

Analogously to the cathode, the factor material composition on the anode side shows a positive influence by the particle size. In addition, type and amount of carbon coating of the sodium titanium phosphate are important factors. Changes in discharge capacity of up to 100 % are possible, in comparison between homogeneous coating and no coating. The influence of carbon coating on active material conductivity and thus the electrode resistance is dominant. Overall, an increase in the active material content also showed a positive effect on the available capacity in anode. The binder showed no significant impact on the capacity during the measurements. The activated carbon and carbon black content should be kept comparable to the status quo to achieve high capacity utilization. In contrary, graphite can be removed from the formulation, since it does not fulfill its function as a conductive material due to its larger particle size and lower conductivity compared to sodium titanium phosphate with carbon coating. A full cell with the best cathode as well as anode formulation leads to a capacity increase of 38 % @C/10 as well as 86 % @C/6.

The identification of the active ion type in anodes and cathodes for the Na-Li dual-ion battery led to another factor influencing capacity utilization. Lithium manganese oxide intercalates only lithium ions, and no significant reaction with sodium ions occurs. The data also indicate for the anode a lithium-ion-based reaction mechanism. Therefore, the dual-ion battery cannot be used as single-ion sodium battery with similar capacity characteristics. On the contrary, its use as a single-ion lithium battery is advantageous for capacity utilization. By removing sodium sulfate from the electrolyte formulation, an increase in capacity of 29 % @C/10 and 92 % @C/6 can be achieved.

The research identifies various factors influencing the usable capacity, which, if the factors are positively influenced, enable a significant increase in capacity utilization of Na-Li-Dual-Ion batteries.

1. Einleitung

Elektrischer Strom ist ein essenzieller Bestandteil unseres alltäglichen Lebens, sowohl im privaten als auch beruflichen Umfeld. Schon kurzzeitige Stromausfälle beeinflussen den Tagesablauf enorm. Im Hinblick auf die in Deutschland vorangetriebene Energiewende, von konventionellen Energieerzeugungsanlagen wie Kohlekraftwerken hin zu erneuerbaren Energien wie Windkraft oder Photovoltaik, steigt auch das Bewusstsein der Bevölkerung für den Wert sowie die Herkunft von elektrischer Energie. Durch gezielte staatliche Förderung stieg somit der Anteil von Photovoltaikanlagen für private Haushalte in den letzten zwei Jahrzehnten deutlich an. Der staatliche Anreiz wurde unter anderem durch eine Einspeisevergütung, sprich der Bezahlung bei Einspeisung des eigenen photovoltaisch erzeugten Stroms ins öffentliche Netz, geschaffen. Diese Förderungen laufen seit der Änderung des Erneuerbare Energien Gesetzes aus beziehungsweise sinken. In Kombination mit steigenden Strompreisen wird es wirtschaftlich rentabler, den Eigenverbrauch des selbst erzeugten Photovoltaikstroms zu erhöhen, statt wie bisher ins Netz einzuspeisen.

Die Stromerzeugung mittels Photovoltaikanalage findet tagsüber vorrangig um die Mittagszeit statt, wenn der Strombedarf im Haushalt meist gering ist. Abends wiederum, wenn der Strombedarf steigt, ist die eigene Erzeugung gering beziehungsweise nicht vorhanden. Um den Eigenverbrauch zu erhöhen, ist es erforderlich, den tagsüber produzierten Strom mit Hilfe eines Speichers für einen späteren Zeitpunkt zur Verfügung zu stellen. Dies führte zu einer stark wachsenden Nachfrage für stationäre Batterien in privaten Haushalten [3].

Doch nicht nur stationäre Speicher erfreuen sich großer Nachfrage. Auch der Bedarf für Stromspeicher in portablen und mobilen Anwendungen wächst stetig. Portable Speicheranwendungen umfassen einen weiten Bereich von Kleinanwendungen wie kabellose Kopfhörer und Handys, über mittlere Größen wie in kabellosen Staubsaugern und Bohrmaschinen bis hin zu Großanwendungen wie in Elektroautos. Gerade der politisch vorangetriebene Ausbau der Elektromobilität, der in Deutschland von einem Verbot von Verbrennungsmotoren ab 2035 begleitet wird, führt zu einer deutlich gestiegenen Nachfrage nach Stromspeichern für portable und mobile Anwendungen.

Stationäre sowie portable und mobile Stromspeicher stellen drei stark wachsende Anwendungsfelder dar, die meist auf die gleiche Speichertechnologie zurückgreifen: die Lithium-Ionen-Batterie. Diese stellt heutzutage die weitverbreitetste und am stärksten

kommerzialisierte Batterie dar, auch im stationären Bereich [4]. Bei einer hohen Nachfrage für eine Speichertechnologie stellt sich die Frage nach der Ressourcenverfügbarkeit der Rohstoffe zur Herstellung der Batterien. Nach einer Studie des Instituts für deutsche Wirtschaft [5] werden Kobalt, Lithium und Graphit als Stoffe mit dem höchsten Versorgungsrisiko angesehen, wobei Kobalt Platz 1 einnimmt. Alle drei Komponenten sind essenzielle Bestandteile der Lithium-Ionen-Technologie. Die derzeitigen Pläne des Elektromobilitätsausbaus führen nach aktuellem Stand der Technik die verfügbaren Ressourcen bis 2030 an ihre Grenzen [6]. Diese Ressourcenknappheit besteht bereits ohne Betrachtung des steigenden stationären Speicherbedarfs. Aus diesem Grund werden, speziell im Bereich der stationären Energiespeicher, alternative Speichertechnologien erforscht. Lithium-Ionen-Speicher sind aufgrund der Leistungsfähigkeit im Bereich der portablen und mobilen Anwendungen derzeit noch unverzichtbar. Im stationären Speichermarkt eröffnen die geringeren Anforderungen an Speichergröße und somit Energie- und Leistungsdichte jedoch gute Chancen für bereits jetzt zur Verfügung stehende Alternativen. Zusätzlich rücken neben Ressourcenverfügbarkeit Aspekte wie Umweltfreundlichkeit und Sicherheit im Rahmen des steigenden Bewusstseins der Bevölkerung für Nachhaltigkeit mehr in den Vordergrund und stellen somit Zusatzanforderungen an neue Speichertechnologien für den stationären Bereich dar.

Eine solche existierende Alternative für den Heimspeichermarkt ist die kommerziell verfügbare Na-Li-Dual-Ionen-Batterie. Diese beruht auf dem Einsatz von Natrium- sowie Lithium-Ionen und einem wasserbasierten Elektrolyten. Als Anodenaktivmaterial wird Natriumtitanphosphat eingesetzt, wohingegen das aktive Material der Kathode Lithiummanganoxid ist. Durch Verwendung eines wässrigen Elektrolyten weist der Dual-Ionen-Speicher im Vergleich zum gängigen organischen Elektrolyten der Lithium-Ionen-Technologie Vorteile hinsichtlich Brennbarkeit, Explosivität und Toxizität auf. Außerdem wird auf den Einsatz von Kobalt verzichtet und Graphit kommt lediglich als Leitadditiv statt als Anodenaktivmaterial zum Einsatz. Somit schneidet der Dual-Ionen-Speicher gegenüber eines kommerziellen Lithium-Ionen-Speichers besser ab im Hinblick auf Ressourcenverfügbarkeit, Umweltfreundlichkeit und Sicherheit. Dennoch gibt es auch Aspekte, die gegen eine Verwendung der Dual-Ionen-Batterie als stationärer Heimspeicher sprechen. Vorrangig handelt es sich um schlechtere technische Eigenschaften wie beispielsweise eine reduzierte Energie- und Leistungsdichte verglichen mit Lithium-Ionen-Speichern.

1.1. Zielsetzung und Forschungsansätze

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wird die noch am Anfang der Entwicklung stehende Dual-Ionen-Batterie als alternative Speichertechnologie für stationäre Anwendungen untersucht. Hauptziel der Forschungsarbeiten ist eine Steigerung der nutzbaren Kapazität, um den bestehenden technischen Nachteilen entgegenzuwirken, bei gleichzeitiger Beibehaltung der Vorteile hinsichtlich Sicherheit, Umweltfreundlichkeit sowie Ressourcenverfügbarkeit. Die Bewertung der nutzbaren Kapazität erfolgt bei den C-Raten C/10 (aktueller Nennstrom des Dual-Ionen-Speichers) sowie C/6, wobei eine Erhöhung der

Kapazitätsausnutzung von 10 % @C/10 sowie 30 % @C/6 angestrebt wird.

Aus dem Hauptziel leitet sich folgende übergeordnete Forschungsfrage ab. Welche Einflussfaktoren existieren, um eine Kapazitätssteigerung der bestehenden Dual-Ionen-Batterie mit zugrundeliegender Aktivmaterialkombination aus Lithiummanganoxid und Natriumtitanphosphat zu erzielen? Zur Beantwortung der Forschungsfrage ergeben sich vier konkrete Forschungsansätze, die im Rahmen der Arbeit untersucht werden:

1. Optimierung des Zelldesings hinsichtlich Elektrodenstabilität und Elektroden-Stromkollektor-Übergang zur Erhöhung der Kapazität bei gleicher Materialzusammensetzung.
2. Evaluierung des neu entwickelten Zelldesigns durch Einsatz optimierter Elektrodenformulierungen zur gesteigerten Kapazitätsnutzung und Einflussanalyse der Einzelmaterialien auf das Zellverhalten.
3. Identifikation der aktiven Spezies im Dual-Ionen-System und Anpassungsanalyse des Moduldesigns zur Erhöhung der nutzbaren Kapazität.
4. Validierung des Dual-Ionen-Speichers als Einzel-Ionen-Natriumspeicher um eine vorteilhafte Ressourcenverfügbarkeit gegenüber marktüblichen stationären Speichern zu erzielen.

1.2. Vorgehensweise

Die Forschungsansätze beinhalten stets den Grundsatz, die Kapazitätsausnutzung der zur Verfügung stehenden Materialien positiv zu beeinflussen. Um die Fragen beantworten zu können, ist eine Kenntnis über die Einflussgrößen auf die Kapazität von entscheidender Bedeutung. Es erfordert viele Schritte, um von der Identifikation eines Aktivmaterials für eine Batterie zu einem funktionierenden Speichersystem zu kommen, welches die vorhandene Kapazität in hohem Maße ausnutzt. Das gilt insbesondere für den Dual-Ionen-Speicher, aber auch für andere Batterietechnologien basierend auf Materialkompositionen. Somit ist der nachfolgend vorgestellte Untersuchungsansatz auch auf andere Batterietypen beziehungsweise Aktivmaterialkombinationen übertragbar.

Neben der Auswahl der Aktivmaterialien (1) sowie Elektrodenadditiven, wie Leitzusätzen und Bindemitteln, ist die Materialbeschaffenheit sowie die Zusammensetzung der Elektroden (2) von entscheidender Bedeutung für die Kapazität. Ebenso beeinflusst die Verarbeitung der Materialien über die Elektrodenpräparation bis hin zu einem Zelldesign (3) die Kapazität immens. Auch das Moduldesign (4) wirkt sich für eine Gesamtbatterie auf die Kapazitätsausnutzung aus. Zusätzlich sind die Steuerung sowie Verschaltung eines Gesamtsystems relevante Punkte, die die Kapazität eines Speichersystems beeinflussen. Dies wird im Rahmen der Arbeit jedoch nicht betrachtet. Die Aspekte ((1)-(4)) unterteilen sich wiederum in mehrere Unterpunkte. Die Optimierung der einzelnen Schritte hinsichtlich Steigerung der nutzbaren Kapazität kann und sollte in einem ersten Schritt separat erfolgen. Jedoch beeinflussen sich die einzelnen Aspekte auch gegenseitig. So wirkt sich beispielsweise die eingesetzte Materialart auf die Verarbeitung zu einer Elektrode aus. Umgekehrt ermöglicht eine Anpassung des Zelldesigns eine Neuevaluation der

eingesetzten Materialien oder der Elektrodenformulierung. Eine Übersicht über den beschriebenen allgemeinen Ansatz ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

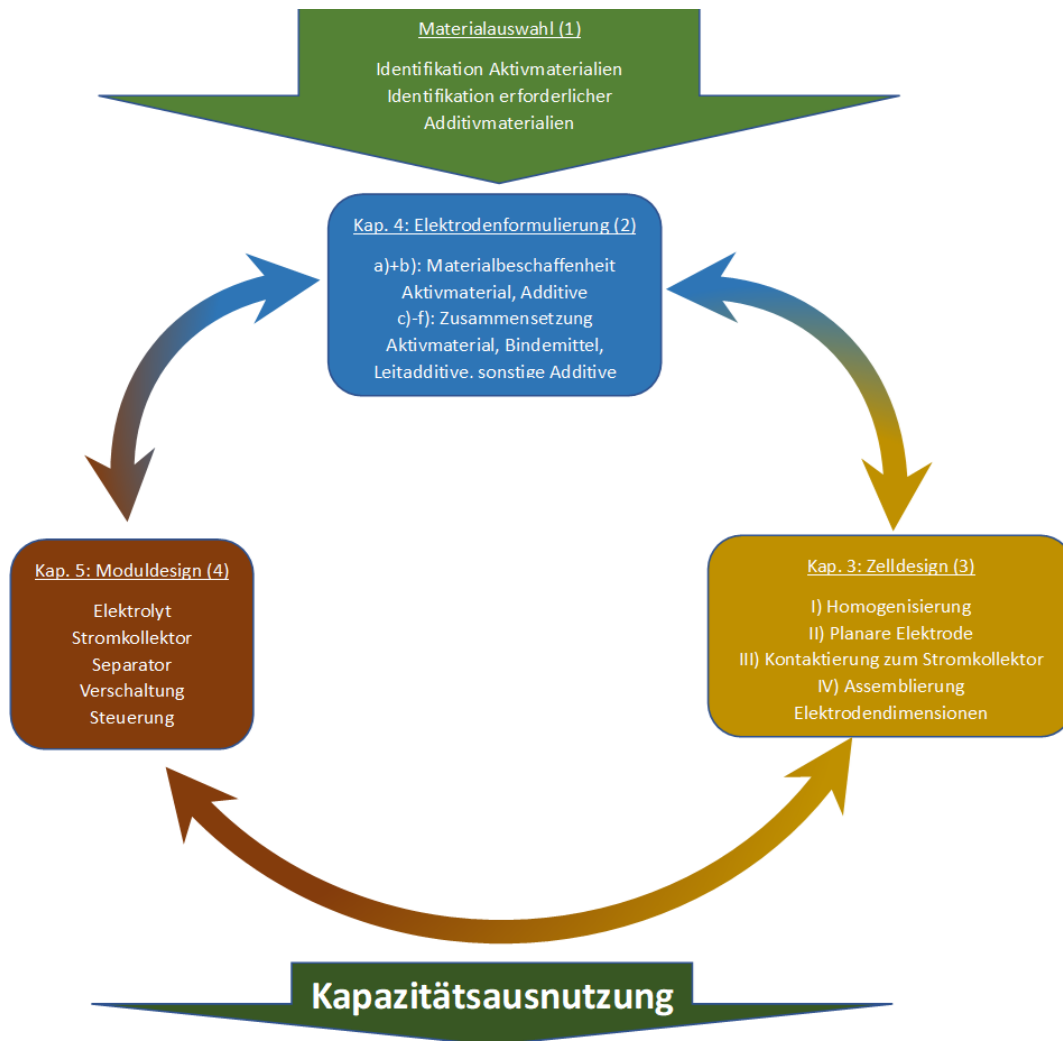


Abbildung 1.1: Vorgehensweise zur Erzielung einer erhöhten Kapazitätsausnutzung der Dual-Ionen-Batterie basierend auf den Status-Quo-Aktivmaterialien. Arbeitsschritte zur besseren Referenzierbarkeit nummeriert von (1)-(4).

Im konkreten Fall dieser Forschungsarbeit wird zunächst basierend auf den Elektrodenmaterialien sowie -formulierungen nach Status Quo ein neuartiges Zelldesign mit höherer Kapazitätsausnutzung als das bestehende Design nach Stand der Technik entwickelt. Die Untersuchungen umfassen die Schritte (I) Mischvorgang zur Homogenisierung der Elektrodenbestandteile, (II) Elektrodenherstellung zu planarer Elektrode, (III) Kontaktierung der Elektrode mit dem Stromkollektor sowie (IV) Assemblierung zur Gesamtzelle. Das entwickelte Zelldesign wird dazu genutzt, die Elektrodenformulierungen hinsichtlich nutzbarer Kapazität zu optimieren. Diese Entwicklung umfasst die Schritte Materialauswahl im Hinblick auf Materialbeschaffenheit des Aktivmaterials a) sowie der Additivmaterialien b) ebenso wie die Variation der Zusammensetzung hinsichtlich Aktivmaterialanteil c), Bindermaterial d), Gesamtleitadditivgehalt e) und Aufteilung der Leitadditivanteile auf verschiedene Materialien f). Ebenso bildet das entwickelte Zelldesign

die Grundlage für die Identifikation der aktiven Ionensorte auf Anoden- sowie Kathodenseite im Dual-Ionen-Speicher. Die daraus gesammelten Erkenntnisse werden genutzt, um Anpassungen des Moduldesigns hinsichtlich Elektrolytbestandteilen zu untersuchen.

1.3. Struktur der Arbeit

Im nachfolgenden Kapitel 2 wird zunächst auf die in der Literatur beschriebene Funktionsweise des Dual-Ionen-Speichers sowie der eingesetzten Materialien eingegangen. Zudem erfolgt eine kurze theoretische Einführung in die eingesetzten Messverfahren. Anschließend folgt in Kapitel 3 eine Beschreibung des Zelldesigns der Dual-Ionen-Batterie nach aktuellem Stand der Technik. Darauf aufbauend werden verschiedene Zelldesigns entwickelt und vorgestellt. Das Zelldesign, das die größte Kapazitätsausnutzung ermöglicht, bildet die Grundlage für die Entwicklung der Elektrodenformulierung in Kapitel 4. Dort wird zunächst separat für Kathode sowie Anode eine Versuchsmatrix erstellt, um die Zusammensetzung mit höchster erzielter Kapazität bei C/10 sowie C/6 zu identifizieren. Anschließend werden diese Zusammensetzungen in einer Zelle kombiniert, um die Effekte der einzelnen Verbesserung im Zusammenspiel in der Vollzelle zu validieren. Im folgenden Kapitel 5 wird mittels Cyclovoltammetrie, Ionenanalyse, Röntgendiffraktion sowie Vollzellcharakterisierungen die aktive Ionensorte auf Anoden- sowie Kathodenseite bestimmt und die Einflüsse auf das Moduldesign beschrieben. Ebenfalls ermöglicht die Analyse eine Beantwortung der Frage, ob eine Eignung als Einzel-Ionen-Natriumspeicher möglich ist. Das nachfolgende Kapitel 6 fasst die gesammelten Erkenntnisse zusammen und beantwortet so die gestellten Forschungsfragen. Abschließend werden Erkenntnisse dazu genutzt, Empfehlungen für Folgeuntersuchungen auszusprechen (siehe Kapitel 7), die zu einer weiteren Erhöhung der Kapazitätsausnutzung der Dual-Ionen-Batterie führen sollten.

2. Grundlagen und Methoden

Dieses Kapitel fokussiert die Beschreibung der für die Dual-Ionen-Batterie eingesetzten Materialien sowie der zugrundeliegenden Funktionsweise des Speichersystems. Abschließend wird kurz auf einzelne theoretische Grundlagen eingesetzter Messverfahren eingegangen.

2.1. Materialien

Die Dual-Ionen-Batterie besteht, wie vergleichbare elektrochemische Speicher, aus Anode, Kathode, Stromkollektor, Separator und Elektrolyt. Letztgenannter beinhaltet zwei Hauptkomponenten: das Leitsalz und ein passendes Lösungsmittel auf organischer oder wässriger Basis. Der Elektrolyt des Dual-Ionen-Speichers basiert auf gelösten Salzen in Wasser. Dies steht im Gegensatz zu den meisten Batterietechnologien, wie beispielsweise den kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Speichern, bei denen auf organische Lösemittelvarianten zurückgegriffen wird. Um möglichst wenig Einflüsse durch Fremdionen zu haben, wird vollständig entsalztes Wasser verwendet. Neben der Aufgabe als Lösemittel sind auch eine gute elektrische sowie ionische Leitfähigkeit relevant, um den Transport der Leitonen zur aktiven Spezies der Elektrode sicherzustellen [7]. Dahingehend ist dieser Elektrolyt durch den Einsatz von Wasser als Lösemittel und der damit einhergehenden hohen Leitfähigkeit den gängigen organischen Varianten überlegen [8]. Als Leitsalze kommt eine Mischung aus Natrium- und Lithiumsulfat im Gewichtsverhältnis 1:1 zum Einsatz. Das Vorhandensein beider Ionensorten im Elektrolyten ist für diesen Dual-Ionen-Speicher essenziell [1]. Der Elektrolyt stellt hier eine aktive Komponente dar und dient als Ionenreservoir, um eine ausreichende Versorgung der jeweiligen Elektrode mit Ionen im Betrieb sicherzustellen. Kann dies nicht gewährleistet werden, sinkt die nutzbare Speicherkapazität [9]. Der Elektrolyt beeinflusst die Aspekte Sicherheit, Toxizität, Verfügbarkeit und Umweltverträglichkeit entscheidend und stellt den Hauptvorteil im Vergleich zu anderen Systemen dar [10]. Einschränkungen gibt es jedoch hinsichtlich möglicher Zellspannung durch die theoretische Zersetzungsspannung von Wasser bei 1,23 V.

Auf die Auswahlmöglichkeiten beim Separator wirken sich die geringe Spannungslage und der Einsatz von Wasser wiederum positiv aus. Die Beanspruchung insbesondere

hinsichtlich chemischer Stabilität ist reduziert im Vergleich zu Systemen mit höheren Spannungen oder organischen Lösemitteln. Neben der chemischen spielt auch die mechanische Stabilität eine entscheidende Rolle um dauerhaft eine räumliche sowie elektrische Trennung der Elektroden zu gewährleisten. Zusätzlich müssen Separatoren eine hohe Benetzbarkeit mit Elektrolyt sowie Ionenpermeabilität aufweisen [11]. Dafür ist in der Regel eine mikroporöse Struktur erforderlich. Neben bekannten Separatormaterialien wie Polyolefinen oder Polyamiden kann beim Dual-Ionen-Speicher durch die Verwendung des wässrigen Elektrolyten auch auf Viskose zurückgegriffen werden, um den Anforderungen gerecht zu werden [1].

Die durch den Separator zu trennenden Elektroden sind normalerweise Multikomponentensysteme. Die aktiven Spezies zeichnen sich durch gute Wirtseigenschaften – der Fähigkeit Ionen ein- und auslagern zu können – aus, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit zur Anwendung in einem Stromspeicher in der Regel nicht ausreichend ist [11]. Aus diesem Grund bestehen Elektroden aus einem Materialkomposit von Aktivmaterial, Bindemittel und Leitadditiven. Letztgenannte kommen zum Einsatz, um der geringen elektrischen Leitfähigkeit des Aktivmaterials entgegenzuwirken. Es handelt sich meist um Kohlenstoffzusätze wie beispielsweise Acetylenruß, Graphit oder Kohlenstoffnanoröhrchen [7]. Zur Verbesserung der Gesamtleitfähigkeit werden in der Regel zwei verschiedene Kohlenstoffarten unterschiedlicher Partikelgröße (Acetylenruß und Graphit) eingesetzt. Dies führt zu unterschiedlich langen Leitungsbrücken, die die Gesamtleitfähigkeit positiv beeinflussen. Insbesondere bei dicken Elektroden mit Schichtdicken > 1 mm, wie in dem Dual-Ionen-Speicher eingesetzt, ist dies relevant [1].

Hohe Schichtdicken stellen auch das Bindemittel in der Elektrode vor besondere Herausforderungen. Dieses hat die Aufgabe, die verschiedenen Partikel unterschiedlichster Größenordnungen (nm - μ m) zusammenzuhalten und für eine gute Kohäsion in der Elektrode zwischen den Partikeln zu sorgen [12]. Je nach Elektrodenherstellungsprozess ist auch eine gute Adhäsionswirkung zwischen Stromkollektor und Elektrode von entscheidender Bedeutung. Damit ist der Binder das Kernelement für die mechanische Stabilität der Elektrode. In der Regel werden für diesen Zweck thermoplastische Kunststoffe wie Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) eingesetzt. Beim Dual-Ionen-Speicher wird auf Polytetrafluorethylen zurückgegriffen [13].

Das Aktivmaterial bildet den Hauptbestandteil der Elektroden. Die Hauptaufgabe besteht darin, eine elektrochemische Reaktion und somit den Elektronenfluss reversibel zu ermöglichen. Zudem sind eine geringe Volumenarbeit – Änderung des Materialvolumens bei Ein- und Auslagerungsvorgängen –, kalendarische und zyklische Stabilität sowie hohe Speicherkapazitäten und elektrische Leitfähigkeit vorteilhaft [7]. Die Elektroden können selbst reagieren oder lediglich als Wirtsstruktur für eine aktive Spezies dienen, wie bei Lithium-Ionen-Speichern [7]. Auch bei dem Dual-Ionen-Speicher fungieren die Aktivmaterialien als Wirtsstruktur. So wird bei der Kathode auf Lithiummanganoxid zurückgegriffen [1]. Auf Anodenseite kommt Natriumtitanphosphat zum Einsatz [1]. Dieses wird zusätzlich mit Kohlenstoff ummantelt, um Verbesserungen hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit, Lebensdauer und Oberflächenstruktur zu erzielen [13–17]. Neben den gängigen

Tabelle 2.1: Elektrodenkomposition gemäß Gewichtsanteilen (vgl. [1]).

Komponente	Gewichtsanteil in Anode / %	Gewichtsanteil in Kathode / %
Natriumtitanphosphat	70	0
Lithiummanganoxid	0	80
Acetylenruß	7	2
Graphit	3	10
Polytetrafluorethylen	5	8
Aktivkohle	15	0

Komponenten enthält die Anode zusätzlich Aktivkohle. Nach [1, 10] verbessert es durch die große Oberfläche die allgemeinen Reaktionsbedingungen und wirkt sich somit positiv auf die Lebensdauer aus.

Die genannten Materialien werden gemäß folgender Gewichtsanteile (Tabelle 2.1) zu einer Gesamtelektrode verarbeitet (vgl. [1]). Diese Elektrodenformulierung bildet die Basis dieser Arbeit. Das Materialkomposit bestehend aus Aktivmaterial, Leitadditiven und Bindemittel bildet die Elektroden und stellt somit die Funktionalität als elektrochemischer Stromspeicher sicher. Darauf aufbauend werden Versuchsreihen und Entwicklungen zur Steigerung der Kapazität in Kapitel 4 vorgestellt und bewertet.

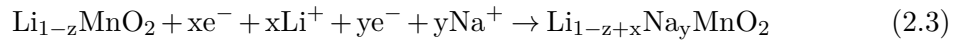
Die Elektrodenkomposition wird mit dem Stromkollektor kontaktiert, um die Aufgabe der Elektronenleitung hin zur Elektrode beziehungsweise von der Elektrode weg zu gewährleisten. Neben guter elektrischer Leitfähigkeit sind ein geringes Gewicht sowie geringe Kosten vorteilhaft, jedoch sind die mechanische und chemische Stabilität im Potentialbereich sowie im gegebenen Elektrolytsystem essenziell [11]. Dies ist für wässrige Elektrolytsysteme und das potenzielle Auftreten alkalischer oder saurer Bedingungen für gängige Stromkollektormaterialien wie Kupfer oder Aluminium nicht gegeben. Stattdessen wird auf Edelstahlfolie des Typs 1.4301 [1] beziehungsweise 1.4404 [13] zurückgegriffen.

2.2. Funktionsweise

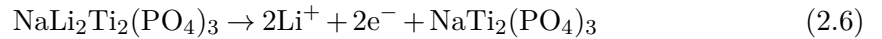
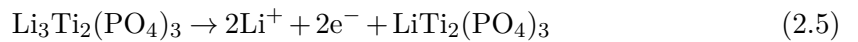
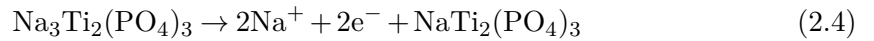
Die Funktionsweise des Dual-Ionen-Speichers gemäß der obigen Elektrodenformulierung basiert auf Interkalationsprozessen [8, 18, 19]. Damit unterscheidet sich die grundsätzliche Funktionsweise dieses Dual-Ionen-Akkumulators von einigen gängigen Batteriespeichern wie beispielsweise Blei-Säure (Konversionselektrode), Nickel-Cadmium (Metallelektrode), Redox-Flow (inerte Elektrode), ist jedoch zu vergleichen mit der Lithium-Ionen-Technologie.

Die Dual-Ionen-Batterie kann im Gegensatz zu den Metallelektroden nicht auf metallisches Natrium respektive Lithium als aktive Spezies zurückgreifen, insbesondere bei der Verwendung des wässrigen Elektrolyten. Stattdessen liegen Natrium sowie Lithium nur in deren Kationen-Form vor. Im Gegensatz zum Lithium-Ionen-Speicher existieren zwei potenziell aktive Ionenarten. Die auf Kathodenseite eingesetzte Manganoxidstruktur

kann sowohl für nur Natrium-Ionen (siehe [13–15, 20, 21], Gleichung (2.1)) als auch für nur Lithium-Ionen (siehe [8, 19, 22, 23], Gleichung (2.2)) als Wirtsstruktur fungieren. Abhängig vom eingesetzten Elektrolyten und demzufolge der vorhandenen Ionensorte sind beide Einlagerungen möglich. Whitacre et al. [1] postulieren, dass die Kathode mit beiden Ionensorten gleichzeitig im Betrieb reagiert. Wird Lithiummanganoxid eingesetzt, so entstünde eine teildelithiierte Manganoxidstruktur (λ -Manganoxid) beim Laden, die auch mögliche Gitterplätze für verfügbare Natrium-Ionen bietet (Gleichung (2.3)). Nichtsdestotrotz werden Lithium-Ionen aufgrund der kleineren Partikelgröße bevorzugt eingelagert, sofern beide Ionen vorhanden sind [1, 24]. Daraus ergibt sich auf Kathodenseite für den untersuchten Dual-Ionen-Speicher beim Entladevorgang Reaktionsgleichung (2.2) als wahrscheinlichster Reaktionsmechanismus.



Auf Anodenseite liegt ebenfalls ein Interkalationsprozess vor. Auch hier berichten unterschiedliche Gruppen über die Fähigkeit von Titanphosphat entweder Natrium-Ionen (siehe [1, 13, 15, 17, 20], Gleichung (2.4)) oder Lithium-Ionen (siehe [1, 13, 17, 22], Gleichung (2.5)), je nach Verfügbarkeit der Ionen, einzulagern. Sun et al. [16] identifizieren zudem vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich Kosten und Größe der Gitterplätze für Lithium-Ionen, wenn Natriumtitanphosphat als Wirtsstruktur in einer Lithium-Ionen-Umgebung eingesetzt wird. Während der Reaktion können beide Ionensorten gemäß Gleichung (2.6) im Material enthalten sein, wobei Lithium-Ionen interkalieren und der Natrium-Ionen-Anteil nahezu unverändert bleibt [23].



Zusammenfassend beschreiben unterschiedliche Forschungsgruppen die im Dual-Ionen-Speicher eingesetzten Aktivmaterialien als Wirtsstrukturen, welche je nach Ionenverfügbarkeit mit Lithium-, Natrium- oder beiden Ionen interagieren. Welche der Reaktionen im vorhandenen Dual-Ionen-System dominieren und somit die aktive Ionensorte der Elektroden darstellen, wird in Kapitel 5 genauer untersucht. Whitacre et al. [1] nennen die Gleichungen (2.2) und (2.4) als vorherrschende Reaktion für den Dual-Ionen-Speicher. Jedoch bleibt die Frage offen, warum das kleinere Lithium-Ion nicht auch in die Anodenstruktur dominant interkalieren sollte.

Aufgrund der Eigenschaften der Aktivmaterialien ist der Einsatz der oben beschriebenen Materialkomposition als Elektrode erforderlich. Das Zusammenspiel der verschiede-

nen Komponenten führt zu einem funktionierenden, elektrischen Energiespeicher. Schematisch ist die Funktionsweise des Dual-Ionen-Speichers beim Entladevorgang in Abbildung 2.1 dargestellt. Auf der linken Seite ist der positive Pol, die Kathode, zu sehen. Rechts hingegen befindet sich die Anode als negativer Pol. Beim Entladevorgang wird die aktive Ionenart aus der Wirtsstruktur der Anode ausgelagert (deinterkaliert) und geht in den Elektrolyten über. Beim asymmetrischen Dual-Ionen-Speicher kommt es dadurch zu einer Anreicherung von Natrium-Ionen im Elektrolyten während des Entladens, gemäß der postulierten, vorherrschenden Anodenreaktion. Die bei dieser Elektrodenreaktion (siehe Gleichung (2.4)) freiwerdenden Elektronen werden über den Anoden-Stromkollektor abgeleitet. Ein Verbraucher schließt den Stromkreis, wodurch diese zum Kathoden-Stromkollektor gelangen. Dort werden gemäß der vorherrschenden Kathodenreaktion (vgl. Gleichung (2.4)) Lithium-Ionen interkaliert. Folglich sinkt die Lithium-Ionen-Konzentration im Elektrolyten. Während des Betriebs des Dual-Ionen-Speichers ändert der Elektrolyt die Ionen-Konzentration, wodurch sich Unterschiede in beispielsweise Leitfähigkeit und Tieftemperaturstabilität bei unterschiedlichen Ladezuständen ergeben. Die Änderung der Ionen-Konzentration wird im Rahmen der Identifikation der aktiven Spezies im Rahmen von Kapitel 5 untersucht.

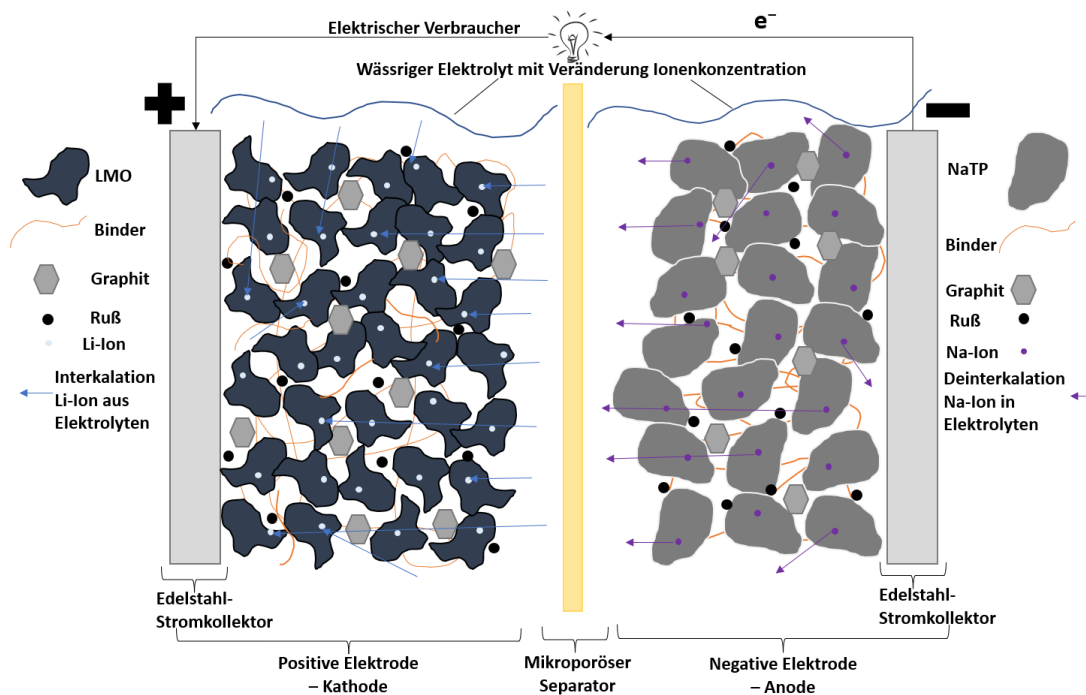


Abbildung 2.1: Typischer Aufbau Dual-Ionen-Speicher beim Entladevorgang.

Um den bei der Reaktion entstehenden Stromfluss nutzbar zu machen, sind räumliche sowie elektrische Trennung der Elektroden erforderlich. Dafür wird ein mikroporöser Separator verwendet, der eine hohe Ionenpermeabilität aufweist. Das ist entscheidend für das Zustandekommen der Elektrodenreaktion und für die Schließung des Stromkreises. Damit an der Grenzfläche Stromkollektor-Elektrode ein guter Übergang der Elektronen erfolgen kann, ist eine gute Kontaktierung zum Stromkollektor erforderlich.

Durch diese reversiblen Interkalationsprozesse in Zusammenspiel mit dem Elektro-

lyten als Ionen-Reservoir kann der Dual-Ionen-Speicher als wiederaufladbare Batterie eingesetzt werden.

2.3. Systemaufbau

Um den Speicher als Gesamtsystem operativ zu betreiben sind weitere Aspekte, wie zum Beispiel der Zusammenbau der einzelnen Komponenten relevant. Der typische Aufbau des kommerziell erhältlichen Gesamtsystems ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

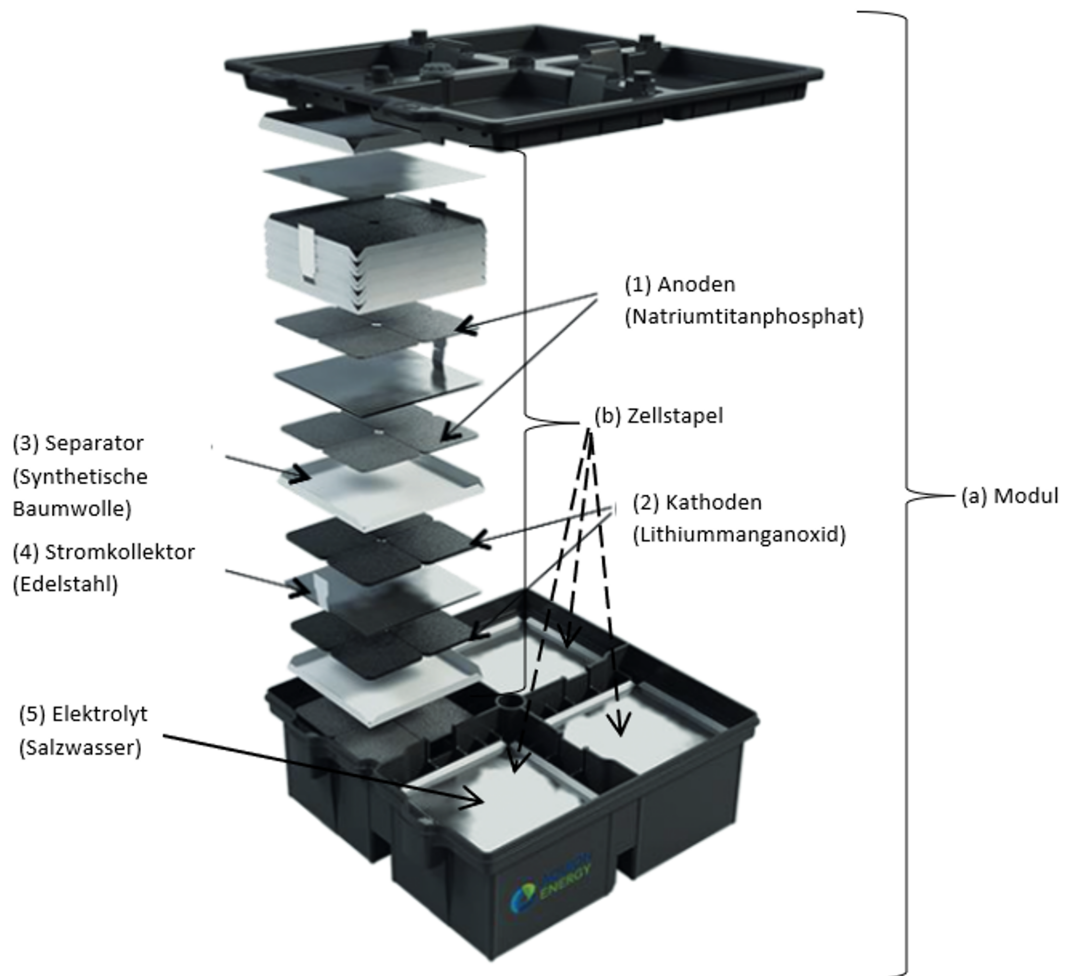


Abbildung 2.2: Aufbau kommerziell erhältlicher Dual-Ionen-Speicher (in Anlehnung an [1]).

Für einen Zellstapel (b) werden die verschiedenen Komponenten Anode (1), Kathode (2), Separator (3), Stromkollektor (4) und Graphitfolie (in Abbildung 2.2 nicht aufgeführt, liegt als Schicht zwischen Stromkollektor und Elektroden vor) gestapelt. Die Anoden (1) bestehen aus oben beschriebener Formulierung und werden zu Elektroden mit einer Grundfläche von 63 mal 63 mm verarbeitet. Dieses Anodenpellet wiegt 10,3 g und weist eine Dicke von 2 mm auf. Die Kathodengrundmaße (2) sind identisch. Lediglich das Gewicht beläuft sich auf 14,8 g und die Dicke auf 1,8 mm. Damit werden deutlich dickere

Elektroden eingesetzt als beispielsweise in der Lithium-Ionen-Technologie üblich. Dies ist gleichbedeutend mit längeren Diffusionswegen, um auch tiefere Lagen während des Betriebs zu aktivieren. Dafür sind längere Lade-/Entladezeiten vonnöten, gleichbedeutend mit geringen Strömen. Eine einzelne Anoden- respektive Kathodenlage besteht aus vier der jeweiligen Elektrodenplatten, die zu einem Rechteck der Maße 126 mal 126 mm zusammengelegt werden. Diese Elektrodenanordnung wird auf eine Graphitfolie mit 200 μm Dicke platziert, welche wiederum auf den Stromkollektor (4) (50 μm , 1.4301) gelegt wird. Auf ihm schließt ein Separator (3) an, auf den die andere Elektrode in Viereranordnung platziert wird. Anschließend werden erneut Graphitfolie und Stromkollektor gelegt.

Für mehrlagige Batteriezellen wird auf die Rückseite des Stromkollektors ein weiteres Stück der Graphitfolie platziert und die gleiche Elektrodenanordnung ergänzt. So erhält man eine doppelseitige Elektrode. Im Anschluss kann ein Separator (3) platziert werden und so die Batteriezelle gestapelt werden. Ein fertiger Zellstapel (b) umfasst 11 doppelseitige Kathodenlagen (2), 10 doppelseitige Anodenlage (1), 2 einseitige Anodenlagen (1), 22 Separatoren (3), 23 Stromkollektoren (4) sowie 44 Graphitfolien. Ist mit diesem Stapelprozess der Zellstapel (b) (parallele Verschaltung der Einzelzellen) mit den gewünschten Eigenschaften hinsichtlich Kapazität erstellt, wird dieser in dem Gehäuse platziert und mit einer externen Kraft von 20 metrischen Tonnen pro Modul (a) zusammengedrückt. Durch den externen Anpressdruck soll eine gute Kontaktierung zwischen Elektrode und Stromkollektor sichergestellt werden. Ein Modul (a) besteht aus vier identischen Zellstapeln, die seriell verschaltet sind. Die einzelnen Kammern sind räumlich getrennt und enthalten jeweils ein Elektolytreservoir (5). Als Gehäuse fungiert ein Polypropylenspritzgusselement, welches dazu dient, die Zelle vor äußeren Einflüssen zu schützen sowie ein Auslaufen des Elektrolyten zu verhindern.

2.4. Herstellungsprozess

Die Herstellung der Elektroden beeinflusst sowohl die Eigenschaften der Batterie als auch den Aufbau. Es gibt eine Vielzahl von Prozessoptionen, wobei am gängigsten der in der Lithium-Ionen-Technologie eingesetzte Beschichtungsprozess ist. Bei diesem werden zunächst die einzelnen Elektrodenbestandteile mit einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht und durch intensives Mischen zu einer homogenen Masse verarbeitet. Entscheidend ist hierbei ein hoher Energieeintrag vom Mischaggregat ins Mischgut [25]. Das verwendete Lösungsmittel ist in Abhängigkeit vom Bindemittel der Elektrode zu wählen. Es kann auf organische Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-Pyrrolidon zurückgegriffen werden, jedoch wird auch nach alternativen Bindemitteln für die Verwendung von Wasser als Lösemittel geforscht. Die Zugabereihenfolge sowie Mischdauern unterscheiden sich je nach verwendetem Mischaggregat und Elektrodenmaterialien, insbesondere des Bindemittels. Alle Varianten verfolgen jedoch das Ziel, eine homogene Elektrodenpaste herzustellen.

Diese wird dann über eine Beschichtungsanlage direkt auf den jeweiligen Stromkollektor aufgetragen. Das Auftragen kann beispielsweise mittels Schlitzdüse oder Rakelkasten erfolgen. Ziel ist es, den Stromkollektor gleichmäßig mit der homogenen Elektrodenpas-

te zu beschichten, um eine homogene Elektrode mit ortsunabhängigen Eigenschaften zu erhalten. Der Stromkollektor mit nasser Elektrodenschicht wird anschließend über eine Trockenstrecke geleitet und das vorher eingebrachte Lösungsmittel wird verdampft. Somit erhält man einen Elektroden-Stromkollektorverbund, der über die Adhäsionswirkung des Bindemittels miteinander kontaktiert ist. Dieser stabile Verbund kann entweder in Form eines Stapels oder eines Wickels zu einer Gesamtbatterie aufgebaut werden.

Nicht geeignet für eine solche Wickeltechnologie ist ein simpler Pressprozess, wie er beim Dual-Ionen-Speicher zum Einsatz kommt. Beim Pressen kann in der Regel direkt auf trockenes oder leicht feuchtes Elektrodenpulver zurückgegriffen werden. Die Pressung kann kalt oder heiß erfolgen. Eine Erwärmung verändert die Fließeigenschaften eines thermoplastischen Bindemittels, sodass dieses die Kohäsion zwischen den anderen Elektrodenbestandteilen besser ermöglicht. Es gibt auch Thermoplasten, die bereits unter Druck gute Fließeigenschaften aufweisen. Hier kann auf eine Erwärmung für die grundsätzliche Funktionalität des Binders verzichtet werden. Doch auch das direkte Pressen der Elektrode auf den Stromkollektor führt zu keiner ausreichenden Adhäsionswirkung für einen stabilen Elektroden-Stromkollektorverbund. Somit kann für Elektroden aus einem Pressprozess bislang nur auf das Stapeln der Elektroden mit dem Stromkollektor zurückgegriffen werden, wie es bei der Dual-Ionen-Batterie der Fall ist. Zusätzlich ist eine externe Anpresskraft sowie eine leitende Zwischenlage in Form der Graphitfolie vorteilhaft für die Eigenschaften der Batterie [1].

Neben den eingesetzten Materialien und der damit einhergehenden Funktionsweise der Batterie bestimmen insbesondere die Homogenität der Mischung, Elektrodenherstellung und damit einhergehend Elektrodenstabilität, Elektrodenschichtdicken sowie die Kontaktierung der Elektroden zum Stromkollektor die Eigenschaften einer Batterie entscheidend mit. Diese Aspekte werden detaillierter in Kapitel 3 untersucht und weiterentwickelt.

2.5. Messverfahren

Für die Beurteilung der Funktionalität werden in der Regel einzelne Lagen beziehungsweise einzelne Zellen, unabhängig vom Herstellungsprozess, betrachtet. Nachfolgend werden dieser Arbeit zugrundeliegende Messverfahren kurz vorgestellt.

2.5.1. Energieeintrag

Unabhängig vom Elektrodenfertigungsprozess ist eine homogene Verteilung aller Elektrodenbestandteile essenziell für die Funktionalität und Leistungsfähigkeit des Dual-Ionen-Speichers. Um diese Kerneigenschaft zu erzielen, ist die Homogenität des Mischvorgangs von entscheidender Bedeutung. Als Mischen wird die Erzeugung von Relativbewegungen zwischen Partikeln bezeichnet. In der Regel wird dies durch ein rotierendes Mischaggregat erzielt. Somit kommt es zu einem Eintrag von kinetischer Energie in die Elektrodenmasse. Zusätzlich entsteht durch die Relativbewegung zwischen Partikeln Reibung und Wärme. Diese kombinierten Effekte führen zu einem Gesamtenergieeintrag, der als wichtige Größe beim Mischprozess betrachtet wird [25].

In dieser Arbeit ist der Gesamtenergieeintrag (E_{ges}) definiert als elektrische Energiemenge während des Mischvorgangs ($E_{\text{Misch},i}$) subtrahiert um die Leerlaufenergiemenge ($E_{\text{Leer},i}$). Dies ist die Energie, die das Mischaggregat bei gleicher Drehzahl für Luftdurchmischung benötigt. Normiert wird diese Differenzenergie auf die Masse (m_i), die zum jeweiligen Zeitpunkt (i) gemischt wird (Gleichung (2.7)). Ein hoher Energieeintrag führt zu einem zu einer homogenen Verteilung der Elektrodenbestandteile und zum anderen kann es dadurch zu einer Voraktivierung (Fibrillation) des thermoplastischen Bindemittels kommen.

$$E_{\text{ges}} = \sum_i \frac{E_{\text{Misch},i} - E_{\text{Leer},i}}{m_i} \quad (2.7)$$

2.5.2. Haftkraft

Die Fibrillation und Aktivierung des Bindemittels während des Herstellungsprozesses beeinflussen die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode. Eine hohe Elektrodenstabilität wirkt sich positiv auf den Zusammenbau der Zellen und damit einhergehende Produktionsprozesse aus. Doch auch die elektrochemische Leistungsfähigkeit des Akkumulators steht in Abhängigkeit zur mechanischen Festigkeit. Eine gute Anbindung der homogen verteilten Elektrodenbestandteile untereinander sowie eine gute Anbindung der Elektrode zum Stromkollektor sind wichtig für die elektrochemischen Eigenschaften. Hohe Stärken sorgen für einen niedrigeren Innenwiderstand einer Zelle und somit für geringere Kontaktwiderstände.

Die Kohäsions- sowie Adhäsionsstärke kann mit einem Glasstabtest qualitativ bewertet werden. Bei diesem wird die Elektrode um einen Glasstab mit definiertem Radius gebogen. Löst sich durch den Test die Elektrode vom Stromkollektor, so handelt es sich um einen Adhäsionsbruch. Kommt es hingegen zu einer Auftrennung der Elektrode, so liegt ein Kohäsionsbruch vor. Kommt es zu keinem Bruch, sind die Haftkräfte größer als die applizierten Kräfte.

Zusätzlich kann zunächst als qualitativer Vortest ein Gravitationstest durchgeführt werden. Hierbei wird die Ermittelt, ob die Haftung gegen die Schwerkraft ausreicht. Dafür wird die entsprechende Testelektrode senkrecht in einem 90° Winkel zum Boden gehalten. Eine Erweiterung beinhaltet eine 180° Drehung im Verhältnis zum Boden. Auch hier gelten die Anzeichen für Kohäsions- respektive Adhäsionsbrüche.

2.5.3. Kapazität

Geringe Kontaktwiderstände wirken sich als Komponente des Innenwiderstandes positiv auf die nutzbare Kapazität eines Batteriespeichers aus. Die nutzbare Kapazität ist in dieser Arbeit das wichtigste Evaluationskriterium bei der Bewertung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit des Dual-Ionen-Speichers. Für die Charakterisierung werden zwei Hauptmessverfahren eingesetzt: C-Ratentest und Zyklentest.

Die Langlebigkeit wird über den Zyklentest bewertet, wohingegen der C-Ratentest zu Informationen der Schnellladefähigkeit sowie Stromtragfähigkeit führt. Der Haupt-

unterschied der beiden Messverfahren liegt in der Anzahl und der Höhe der verwendeten C-Rate. Für die Bewertung der Langzeitstabilität ist es wichtig, mehrere Lade-/Entladevorgänge (≥ 20) bei konstanter C-Rate durchzuführen. Die Stromfestigkeit wird hingegen mit verschiedenen C-Raten für wenige Zyklen (typischerweise < 5) evaluiert. In dieser Arbeit ist ein Zyklus definiert als ein vollständiger Lade- und ein vollständiger Entladevorgang von 1,1 bis 1,81 V mit konstantem Strom gemäß der jeweiligen C-Rate. Eine vollgeladene Zelle hat per Definition den Ladezustand 100 %, eine entladene Zelle 0 %. Somit umfasst ein Zyklus alle Ladezustände von 0 bis 100 %. Die experimentell erzielte Kapazität ergibt sich aus dem Integral des geflossenen Stroms multipliziert mit der Dauer des Stromflusses während des Lade- beziehungsweise Entladevorgangs und wird in Amperestunden angegeben.

Der Innenwiderstand einer Zelle ist ein entscheidendes Merkmal für den Zellbetrieb. Der Widerstand einer Zelle setzt sich aus ohmschen (z.B. Leitungen, Übergangswiderstände Kontaktierung) und ionischen Widerständen (z.B. Ionentransport zu Reaktionsplätzen an der jeweiligen Elektrode) zusammen. Aus einem hohen Widerstand resultiert, nach Änderung der Stromzufuhr, ein hoher Spannungssprung. Aus diesem resultiert ein höherer Spannungsanstieg bzw. -abfall und die Spannungsgrenzen der Batterie werden schneller erreicht. In Folge kommt es zu einer geringeren Ausnutzung der möglichen Kapazität bei höheren Verlusten. Die Betrachtung des Widerstands erfolgt durch die Auswertung des Spannungssprungs nach Stromänderung.

2.5.4. Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie wird eingesetzt, um die Spannungslagen der Einzelreaktionen sowie die Reversibilität für die Lade-/Entladevorgänge einer Batterie zu identifizieren. Die zu untersuchende Arbeitselektrode wird in einem Drei-Elektrodensystem gegen eine inerte Gegenelektrode charakterisiert. Der Stromfluss kommt zwischen diesen Elektroden zustande, wohingegen die Spannung zwischen der Arbeitselektrode und einer Referenzelektrode eingestellt wird, um den Einfluss des Stromflusses auf das Referenzpotential zu minimieren [26]. Um Informationen über Reaktion und Reversibilität zu erhalten, wird die Spannung zyklisch zwischen zwei Umkehrpotentialen geändert. Die Änderungsrate wird als Scan-Rate bezeichnet und als Spannungsänderung pro Zeiteinheit vorgegeben [26]. Der resultierende Strom ist die Systemantwort, welche als Kurve über die Spannungsänderung aufgetragen wird. Findet keine Reaktion statt, so ist die Stromantwort nahe 0 A.

Zeigt die Arbeitselektrode Eigenschaften eines ohmschen Widerstands, so ergibt sich eine lineare Gerade. Findet eine Redoxreaktion oder ein Interkalationsvorgang statt, wie in der Dual-Ionen-Batterie, so ist mindestens ein Peak zu sehen. Die Lage ist nahe dem Redoxpotential der Reaktion und das Maximum zeigt das Reaktionspotential [26]. Bevor das Maximum erreicht wird, steigt die Kurve zunächst bei Beginn der Reaktion leicht an. Nach Erreichen des Maximums findet die Reaktion noch weiter statt, sodass weiterhin ein Stromfluss zu beobachten ist. Jedoch nimmt die Zahl der reaktiven Komponenten

ab, weswegen auch der Stromfluss und damit die Systemantwort abfällt [26]. Hat jede reaktive Komponente, die unter den Testbedingungen zur Verfügung steht, reagiert, so fällt der Stromfluss auf 0 A ab. Handelt es sich um eine reversible Reaktion, findet die Rückreaktion beim Rückwärtszyklus statt. Dort wird die Spannung mit gegebener Änderungsrate reduziert. Werden Elektronen freigesetzt, zeigt sich dies in einem negativen Stromfluss. Auch hier gibt es zunächst einen leichten Anstieg, ein Maximum sowie eine Reduktion des messbaren Stroms.

Durchläuft die Arbeitselektrode zwei Reaktionen im untersuchten Potentialbereich, so ergeben sich zwei positive Peaks. Liegen die Reaktionspotentiale dicht beieinander kann bei zu hoher Scan-Rate eine Reaktion „überfahren“ werden und es ist nur ein verschmolzener Peak zu sehen. Für gleiche Reaktionen bei gleichen Bedingungen ist die Peaklage und Peakform über mehrere Zyklen theoretisch identisch. Eine Veränderung von Peaklage oder -form der gleichen Elektrode bei gleichen Bedingungen über mehrere Zyklen lässt darauf schließen, dass eine andere Reaktion abläuft. Sinkt lediglich die Peakhöhe über mehrere Zyklen bei gleicher Scan-Rate, findet die Reaktion in einem geringeren Umfang statt [26]. Für elektrochemische Speicher ist dies ein Anhaltspunkt für Fading, sprich dem Kapazitätsverlust über die Zyklenzahl. So kann trotz des anderen Fokus der Cyclovoltammetrie als Nebenprodukt der Auswertung auch auf die Kapazität und deren Verhalten rückgeschlossen werden.

3. Entwicklung neuartiges Zelldesign

Neuartige Batteriesysteme basieren im ersten Schritt auf der Identifikation geeigneter Materialien, die im gewünschten Spannungsbereich eine reversible Reaktion ermöglichen und somit als Energiespeicher fungieren können. Doch ebenso wichtig ist die Betrachtung des Zelldesigns. Um von einem geeigneten Material zu einer funktionierenden Batterie zu kommen, die das Potential des Materials ausschöpft, sind mehrere Schritte erforderlich. So gilt, dass auch die besten Materialien bei schlechter Verarbeitung nur eine geringe Kapazität erzielen können. Allgemein umfasst die Entwicklung einer Batteriezelle zwei Hauptschritte: Elektrodenentwicklung und Zelldesign. Die Elektrodenentwicklung beinhaltet die Identifikation geeigneter Aktivmaterialien sowie notwendiger Additive mit entsprechender Zusammensetzung. Die Entwicklung des Zelldesigns, worauf der Fokus dieses Kapitels liegt, gliedert sich in folgende vier Hauptaspekte:

- I. Herstellung einer homogenen Elektrodenmasse der identifizierten Materialien durch Mischvorgänge.
- II. Weiterverarbeitung der Elektrodenmasse zur planaren Elektrode.
- III. Kontaktierung der Elektrode zum Stromkollektor.
- IV. Assemblierung der Elektroden zu einer Gesamtzelle.

Neben der reinen Materialeignung ist auch deren Verarbeitung entscheidend für die Funktionalität einer Zelle. Sämtliche genannten Entwicklungsschritte (I.-IV.) beeinflussen maßgeblich die Qualität der Zelle in Form der nutzbaren Kapazität bei unterschiedlichen C-Raten. Jeder Prozessschritt verfolgt eine andere Zielsetzung. Beim Mischprozess steht im Vordergrund, eine homogene Elektrodenmasse zu erhalten und somit eine gleichmäßige Verteilung der Elektrodenbestandteile zu erzielen. Dies führt im Idealfall zu einer auf mikroskopischer Ebene gleichbleibenden Elektrodenqualität. Liegt beispielsweise das Bindemittel lokal geballt vor, ist dort ein elektrochemisch inaktiver Bereich und die Wirkung des Bindemittels für die gesamte Elektrodenstabilität kann nicht entfaltet werden. Ist andererseits eine Agglomeration von Aktivmaterial vorhanden, besteht dort zwar die Möglichkeit der elektrochemischen Reaktion, jedoch fehlt die elektronische Anbindung,

um das Wegleiten der Elektronen und damit einen geschlossenen Stromkreis sicherzustellen. Folglich hat die durch das Mischen erreichte Homogenität einen großen Einfluss auf die erzielbare Kapazität.

Weiter beeinflusst die Homogenität der Elektrode, die durch die Weiterverarbeitung vom Elektrodenpulver zur Elektrode erzielt wird, die Kapazität. Ist die Elektrodenschicht beispielsweise wellig oder keilförmig, liegen lokal unterschiedliche Schichtdicken sowie Materialmengen vor und es kann zu unterschiedlichen Widerständen und Kontaktierungen mit der Gegenelektrode kommen. Außerdem resultieren aus Inhomogenitäten der Elektroden unterschiedliche mechanische Eigenschaften für verschiedene Elektrodenlagen. Dies ist bei der Weiterverarbeitung zu Zellstapeln oder Batteriesystemen kritisch. Liegt beispielsweise wie bei dem Dual-Ionen-System eine parallele Verschaltung der Elektrodenlagen zu einem Zellstapel vor, führen Unterschiede in den Elektroden zu differierenden Strombelastungen. Dies begünstigt das lokale Auftreten von Nebenreaktionen wie beispielsweise Elektrolyse im wässrigen Elektrolytsystem. Damit einher geht eine weitere Vergrößerung der Ungleichheiten zwischen den Zellschichten. Als Folge sinkt die nutzbare Kapazität und nimmt zyklisch weiter ab.

Zusätzlich steht beim Elektrodenherstellungsprozess die Elektrodenstabilität im Vordergrund. Hohe Stabilität beeinflusst die Kontaktwiderstände innerhalb der Elektrodenmasse positiv und somit auch die Kapazität. Ist die Stabilität hingegen gering, kann es zu Materialablösungen im Betrieb oder sogar schon vorab kommen. Dies reduziert wiederum die aktive Masse und somit die Kapazität. Schlimmstenfalls übertritt loses Material den Separator und sorgt für interne Kurzschlüsse. Die Elektrodenstabilität steht oft im Wechselspiel mit der möglichen Benetzbarkeit der Elektrode mit Elektrolyt. Ist die Elektrodenmasse sehr kompakt, liegt eine geringe Porosität vor. Dies führt zu schlechter Elektrolytaufnahme durch die Elektrode. Steht das Aktivmaterial nicht mit Elektrolyt in Kontakt, kann kein Ionenaustausch und somit auch keine Reaktion stattfinden. In Folge sinkt die nutzbare Kapazität der Elektrode. Auch für den Fall, dass durch den Elektrodenherstellungsprozess eine stabile Elektrode mit ausreichender Benetzbarkeit und guter elektrischer Anbindung innerhalb der Elektrodenmasse hergestellt wird, ist zusätzlich eine gute Anbindung an den Stromkollektor erforderlich. Das kann einerseits durch den Zellaufbau oder andererseits durch den Elektrodenherstellungsprozess direkt beeinflusst werden. Liegt keine Anbindung zum Stromkollektor vor, können keine Elektronen zum Aktivmaterial hin oder vom Material weggeleitet werden. Folglich ist keine Reaktion möglich, da der Stromkreis nicht geschlossen ist.

Weiterhin bestimmt die Elektrodenherstellung auch die Dicke der Elektrodenschicht. Dicke Elektroden weisen längere Diffusions- und Leitungswege auf und benötigen daher längere Reaktionszeiten, um die gleiche Kapazität zu erzielen. Die Art der Elektrodenherstellung hat außerdem Auswirkung auf Folgeschritte, wie beispielsweise die Batterieassemblierung. So bestimmt die Herstellung zum Beispiel die Größe der Elektrode und somit die geometrische Anordnung im Zellsystem. Kommt es dort zu Verschiebungen der

Elektrodenlagen von Anode und Kathode zueinander, können inaktive Bereiche entstehen, da die jeweilige Gegenelektrode zu weit entfernt ist. Zudem führen Verschiebungen zu einer inhomogenen Kraftverteilung, wenn wie beim Dual-Ionen-Speicher ein externer Anpressdruck appliziert wird. Dies wiederum führt zu lokalen Unterschieden im Widerstand und somit in Folge zu einer reduzierten Kapazität. Somit beeinflusst jeder Prozessschritt auf seine Weise die Zellqualität immens. Ein zusammenfassender Überblick der Kernkriterien je Entwicklungsschritt und dem jeweiligen Einfluss auf die Kapazität ist in Tabelle 3.1 zu finden. Die genannten Entwicklungsschritte können auf unterschiedlichste Weise technisch umgesetzt werden. So kann die Mischung beispielsweise nass oder trocken erfolgen. Die Elektrode über Press- oder Beschichtungsverfahren hergestellt werden und die Assemblierung über Stapeln oder Wickeln erfolgen. Die Schritte können zunächst unabhängig voneinander bewertet sowie optimiert werden, doch beeinflussen sich diese, wie dargestellt, gegenseitig stark.

Im folgenden Kapitel wird zuerst das vorhandene Zelldesign der Dual-Ionen-Batterie sowie die vier zugehörigen Hauptprozesse, sofern bekannt, als Stand der Technik vorgestellt. Basierend auf den identifizierten Herausforderungen und Mängeln des bestehenden Designs werden neue Designvorschläge entwickelt und vorgestellt. Dies umfasst zunächst die oben beschriebenen vier Hauptschritte separat. Für jeden Prozessschritt werden verschiedene Varianten untersucht und anhand der oben vorgestellten Kriterien bewertet. Die jeweils beste Option wird zusätzlich hinsichtlich Skalierbarkeit untersucht. Die gewonnen Erkenntnisse führen zu einem neu entwickelten Zelldesign, welches abschließend mit dem bestehenden Design verglichen wird. Als Hauptkriterium wird die erzielbare Kapazität bei unterschiedlichen C-Raten herangezogen. Zusätzlich werden die reine Elektrodenstabilität und Produktionskapazität sowie Wirtschaftlichkeit der Designs verglichen. Final ergibt sich daraus eine Empfehlung des zu verwendenden Zelldesigns mit dazugehörigen Prozessen sowie Parametern im Dual-Ionen-System. Das Vorgehen ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Überblick Prozessschritte und Einfluss auf Kapazität.

Prozessschritt	Evaluationskriterium	Einfluss auf Kapazität	Beeinflussung weiterer Kriterien
Mischen	Homogenität	Gleichförmiges Verhalten der Elektroden; ermöglicht Komponentenfunktionalität; lokale Anbindung von Aktivmaterial in der Elektrodenmasse; → Leitfähigkeit → erzielbare Kapazität	Elektrodenstabilität
Elektrodenherstellung	Stabilität	Schlechte Stabilität → Materialablösung → inaktive Masse → weniger Kapazität	Benetzbarkeit Abmaße Assemblierung
Elektrodenherstellung	Benetzbarkeit	Schlechte Benetzbarkeit → kein Ionenaustausch → keine Kapazität	
Elektrodenherstellung	Kontaktierung zum Stromkollektor	Lokale Anbindung von Aktivmaterial zum Stromkollektor zur Schließung des Stromkreises	Geometrische Anordnung Stabilität
Elektrodenherstellung	Abmaße	Länge Diffusions- und Leitungswege → Ratenfestigkeit	Geometrische Anordnung
Assemblierung	Geometrische Anordnung	Verschiebung der Lagen → inaktive Bereiche → weniger Kapazität	

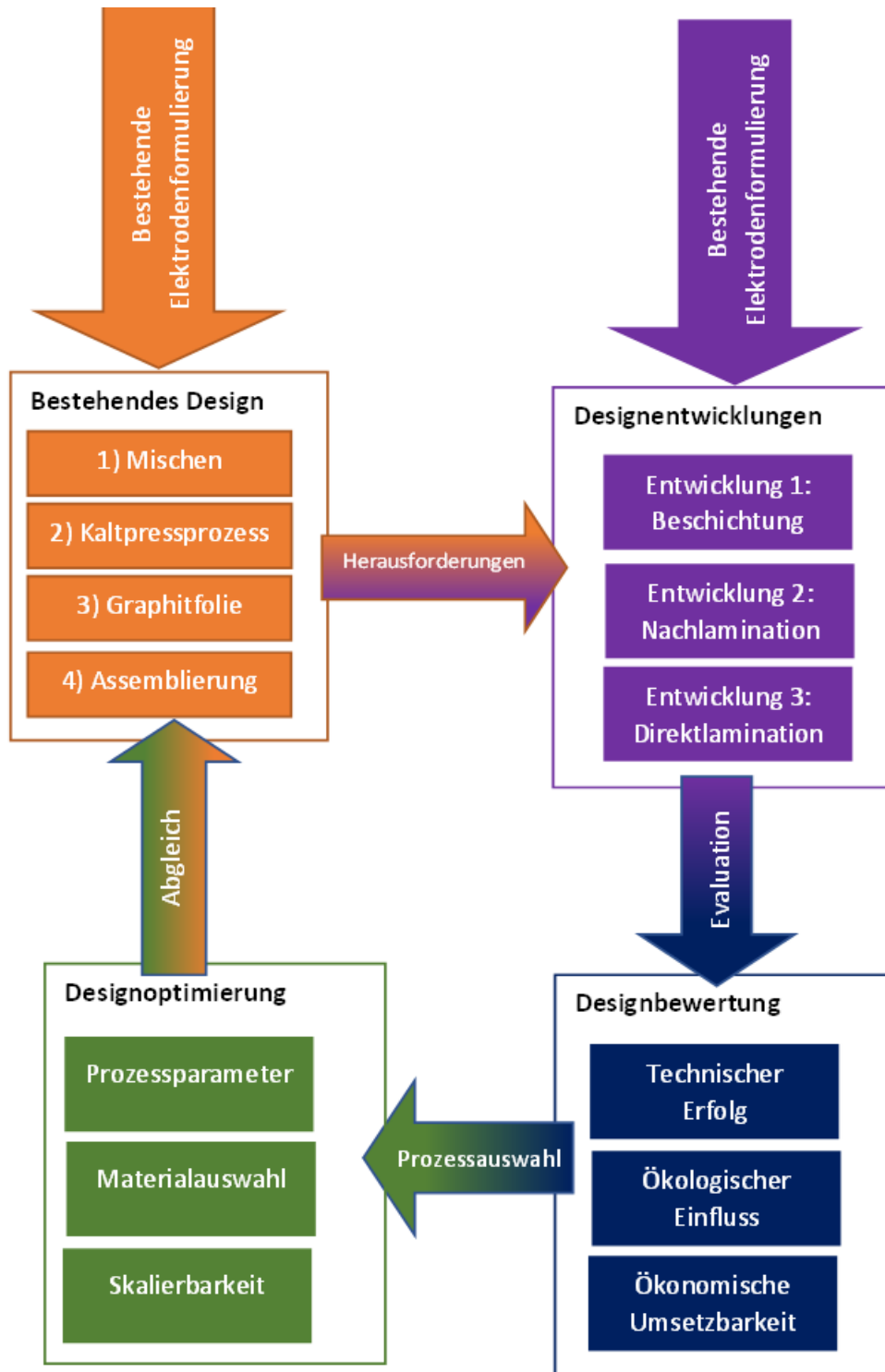


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Entwicklung des Elektroden-Designs.

3.1. Bestehendes Dual-Ionen-Zelldesign

Der Stand der Technik wird basierend auf der vorhandenen Elektrodenentwicklung anhand der vier Hauptpunkte hin zu einem Zelldesign im Folgenden dargelegt.

Den Ausgangspunkt bildet die Elektrodenformulierung. Die Dual-Ionen-Batterie-

Tabelle 3.2: Elektrodenkomposition gemäß Gewichtsanteilen (vgl. [1]).

Komponente	Gewichtsanteil in Anode / %	Gewichtsanteil in Kathode / %
Natriumtitanphosphat	70	0
Lithiummanganoxid	0	80
Acetylenruß	7	2
Graphit	3	10
Polytetrafluorethylen	5	8
Aktivkohle	15	0

Elektroden bestehen, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, aus den in Tabelle 3.2 zusammengefassten Materialien mit der gegebenen Zusammensetzung. Diese liegt dem bestehenden Zelldesign zugrunde und wurde speziell für dieses entwickelt. Die Zusammensetzung wird gemäß der beschriebenen Prozessschritte I.-IV. von den Rohmaterialien zur fertigen Zelle verarbeitet. Diese Abfolge stellt aus Sicht der Hersteller derzeit die beste Option dar, um einen funktionalen Dual-Ionen-Speicher herzustellen. Dennoch ergeben sich aus dem Stand der Technik verschiedenste Herausforderungen, die nach der Beschreibung des Zelldesigns dargelegt werden. Abschließend wird in Anlehnung an das bestehende Design ein Laborprozess entwickelt, um im kleinen Maßstab Elektroden für Versuchszwecke herzustellen. Diese dienen als Referenzzustand für die in Kapitel 3.2 beschriebenen Entwicklungen eines neuartigen Zelldesigns.

3.1.1. Status Quo: Mischvorgang

Der Mischvorgang stellt den ersten Schritt von reinen Elektrodenmaterialien hin zu einer fertigen Elektrode dar. Hier wird zunächst eine Elektrodenmasse erzeugt, wobei das Ziel der homogenen Verteilung verfolgt wird. Eine homogene Elektrodenmischung führt zu einem gleichförmigen Verhalten der späteren Elektrode bei entsprechender Weiterverarbeitung und stellt somit den wichtigen ersten Schritt dar. Zum Stand der Technik des Mischprozesses für die Dual-Ionen-Batterie liegen dem Autor dieser Arbeit keine Informationen wie beispielsweise Mischaggregat, Mischdauer, Energieeintrag oder mögliche Mischadditive vor. Es ist jedoch bekannt, dass das Endprodukt der Mischung sowohl bei Anoden als auch Kathoden eine trockene, granulatformige Masse ist. Nichtsdestotrotz ist im weiteren Verlauf eine vollständige Eigenentwicklung des Mischvorgangs erforderlich.

3.1.2. Status Quo: Elektrodenherstellung

Die Weiterverarbeitung der trockenen Elektrodenmasse hin zu einer planaren Elektrode erfolgt nach bisherigem Stand der Technik mittels eines Kaltpressprozesses. Dafür wird das entsprechende Elektrodenpulver in eine definierte Form der Maße 63 mal 63 mm abgewogen und mit einer Kraft von 40 metrischen Tonnen zu einem trockenen Elektrodenpressling verpresst. Daraus resultiert eine Anodenelektrode mit einem Gewicht von 10,3 g und einer Dicke von 2,0 mm. Die Kathodenelektrode weist eine Masse von 14,8 g

sowie eine Dicke von 1,8 mm auf. Eine exemplarische Anode ist in Abbildung 3.2 zu finden. Dort ist bereits am Tropfen zu erkennen, dass eine Benetzbarkeit mit Elektrolyt, als wichtiges Kriterium für die Bewertung der Elektrode, gegeben ist.



Abbildung 3.2: Exemplarische Anode nach Stand der Technik. Der Elektrolyttropfen zeigt gute Benetzungseigenschaften der Elektrode.

3.1.3. Entwicklung Elektrodenherstellung im Labormaßstab in Anlehnung an Status Quo

Basierend auf dem Status Quo der Elektrodenherstellung gilt es, ein Verfahren zu entwickeln, um im kleinen Maßstab Elektroden für Versuchszwecke herzustellen. Diese dienen als Vergleichspunkt für die später entwickelten neuartigen Elektrodendesigns der Dual-Ionen-Batterie. Im Rahmen dieser Arbeit kommt eine hydropneumatische Presse der Firma Mäder Typ HP 10000 HV 5/50, ausgestattet mit einer Kraftmessdose, zum Einsatz. Mit dieser werden alle untersuchten Elektrodenpresslinge in einem Kaltpressverfahren prozessiert. Als Pressform dient eine runde Hülse mit einem Innendurchmesser von 26 mm. Daraus resultierende Elektroden weisen demnach auch eine runde Form sowie einen Durchmesser von 26 mm auf. Für den bestehenden Fertigungspressprozess ergibt sich eine Kraft von ca. $9,9 \text{ kN/cm}^2$. Umgerechnet auf die Elektrodengeometrie im Labormaßstab ergibt sich damit eine einzustellende Kraft von etwa 52,5 kN. Das passende Elektrodengewicht wird durch separates Abwiegen und Einfüllen in die Pressform erzielt. Anteilig der Fläche ergibt sich für Anoden ein Gewicht von 1,38 g sowie für Kathoden von 1,98 g.

Die daraus resultierenden Elektrodenpresslinge weisen die jeweilige geforderte Elektrodendicke von 1,8 mm (Kathode) respektive 2,0 mm (Anode) auf. Auch die Stabilität ist vergleichbar zu Fertigungspresslingen. Somit wird die Entwicklung der kleinformatigen Elektroden für Untersuchungszwecke als erfolgreich angesehen und weitere Untersuchungselektroden in Form von Presslingen auf dem in Abbildung 3.3 dargestellten Weg hergestellt.

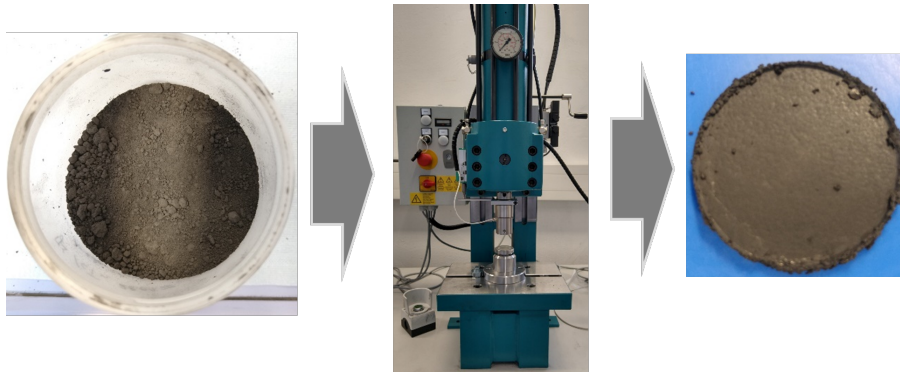


Abbildung 3.3: Darstellung des Pressprozesses im Labormaßstab. Von links nach rechts: Elektrodennischung aus 2-TM, eingesetzte Presse und Pressform, fertiger Elektrodenpressling.

3.1.4. Status Quo: Kontaktierung zum Stromkollektor

Die planaren Elektroden müssen für eine Funktionalität der Zelle mit dem Stromkollektor kontaktiert werden, um einen geschlossenen Stromkreis zu erhalten. Nach aktuellem Stand der Technik wird eine Edelstahlfolie mit 50 μm Dicke vom Typ 1.4301 als Stromkollektor verwendet. Zusätzlich kommt eine Graphitfolie mit einer Dicke von 200 μm zum Einsatz. Diese wird zwischen Stromkollektor und Aktivmasse platziert. Die jeweilige Elektrode wird abschließend auf der Graphitfolie platziert. Um eine bessere Kontaktierung zu gewährleisten ist im Anschluss in Schritt IV., der Assemblierung zur Gesamtzelle, ein dauerhafter, externer Anpressdruck erforderlich (200 kg pro Zellstapel bzw. ca. 14 N/cm^2).

3.1.5. Status Quo: Assemblierung zur Gesamtzelle

Für die Assemblierung der Gesamtzelle wird nach aktuellem Stand ein Stapelprozess eingesetzt. Dafür wird zunächst der Stromkollektor in einem Kunststoffgehäuse platziert und eine Graphitfolie daraufgelegt. Diese haben jeweils Abmaße von 126 mal 126 mm. Auf diese Lage werden vier Anodenelektroden der Maße 63 mal 63 mm platziert, sodass die Stromkollektorgrundfläche ausgefüllt wird. Getrennt von einem Separator folgt die Kathodenlage. Es werden auf dem Separator vier Kathodenpresslinge der Maße 63 mal 63 mm platziert. Darauf kommt zunächst die Graphitfolie und anschließend der Stromkollektor, erneut mit den Maßen 126 mal 126 mm. Folgend wird eine weitere Graphitfolie ergänzt und es werden erneut vier Kathoden platziert. Nachfolgend wird ein Separator darauf gestapelt und eine zweiseitige Anodenlage mit insgesamt acht Presslingen platziert. Dies wird so lange wiederholt, bis der finale Zellstapel entstanden ist. Dieser umfasst elf doppelseitige Kathodenlagen sowie zehn doppelseitige Anodenlagen und zwei einseitige Anodenlagen für den Beginn sowie das Ende des Stapels. Der finale Zellstapel wird über Gewindestangen mit einer Kraft von 5 metrischen Tonnen für eine bessere Kontaktierung der Elektroden mit dem Stromkollektor beaufschlagt, bis die erforderlichen 14 N/cm^2 erreicht sind.

Die beschriebenen Schritte stellen den bisherigen Stand der Technik dar, um aus den

identifizierten Elektrodenmaterialien das finale Zelldesign für die Dual-Ionen-Batterie zu erstellen.

3.1.6. Herausforderungen des bestehenden Zelldesigns

Die bisherigen Schritte zum bestehenden Zelldesign zeichnen sich durch Einfachheit und einen geringen Energieeinsatz aus. Dem gegenüber stehen jedoch einige Herausforderungen und Nachteile.

So weisen die Elektroden beispielsweise eine geringe Stabilität auf. Die mangelnde Elektrodenstabilität zeigt sich durch leichtes Brechverhalten bei einfachsten Berührungen oder Bewegungen. Eine solche Instabilität beeinflusst die Kontaktwiderstände innerhalb der Elektrodenmasse negativ und somit auch die Kapazität. Zusätzlich kann es zu Materialablösungen im finalen Design kommen. Das reduziert die zur Verfügung stehende aktive Masse und somit die Kapazität. Schlimmstenfalls übertritt loses Material den Separator und sorgt für interne Kurzschlüsse und führt als Endresultat zu einem Ausfall der Batterie. Entgegen einer hohen Elektrodenstabilität ist eine hohe Benetzbarkeit der Elektroden mit Elektrolyt gegeben (siehe Abbildung 3.2) und somit die allgemeine Funktionalität über den Ionenaustausch gewährleistet.

Die Elektrodenstabilität beeinflusst zusätzlich die möglichen Elektrodenmaße. Bei größeren Elektroden wirkt sich die Instabilität stärker aus und es kommt noch schneller zu Elektrodenbruch. Durch die damit einhergehende Limitierung der Elektrodengröße im Kaltpressprozess ergibt sich die erforderliche Assemblierung mit vier Presslingen pro einseitiger Elektrode. Die Platzierung von vielen einzelnen, instabilen Presslingen ist beim Aufbau des Zellstapels fehleranfällig. So kann es leicht zu Verschiebungen der Elektrodenlagen kommen und dadurch können inaktive Bereiche durch die fehlende Gegenelektrode entstehen. Dies reduziert einerseits die Kapazität und führt andererseits zu unterschiedlichen Widerständen und Kapazitäten der einzelnen Lagen sowie Zellstapel. Folglich sinkt die Qualität des gesamten Batteriesystems, bestehend aus mehreren Zellstapeln.

Beim bestehenden Design führen Verschiebungen der Lagen zusätzlich dazu, dass die externe Anpresskraft ungleichmäßig auf verschiedene Elektrodenbereiche drückt. Dadurch entstehen lokal variierende Widerstände und insbesondere die Kontaktierung zum Stromkollektor über die Graphitfolie wird eingeschränkt. Folglich sinkt die nutzbare Kapazität. Allgemein stellt die Kontaktierung der Elektrode mit dem Stromkollektor über lose Platzierung und Zusammenpressen eine fehleranfällige Variante mit hohen Übergangswiderständen dar. So zeigt sich bei einem Wegfall der Anpresskraft in dem gegebenen Design ein kompletter Ausfall des Zellstapels. Die erzielbare Kapazität nähert sich null an.

Neben den designtechnischen Herausforderungen ergeben sich auch aus den Einzelprozessen Nachteile. So ist der Kaltpressprozess unflexibel und ermöglicht durch den Einsatz von Pressformen keine einfachen Anpassungen und Variationen der Elektrodenmaße. Zudem stellt der Pressprozess einen vergleichweisen langsamen Vorgang dar, wodurch die Stückzahl limitiert wird. Exemplarische Beispiele der vorgestellten Herausforderungen sind in den folgenden Abbildungen 3.4 (a)-(d) dargestellt.

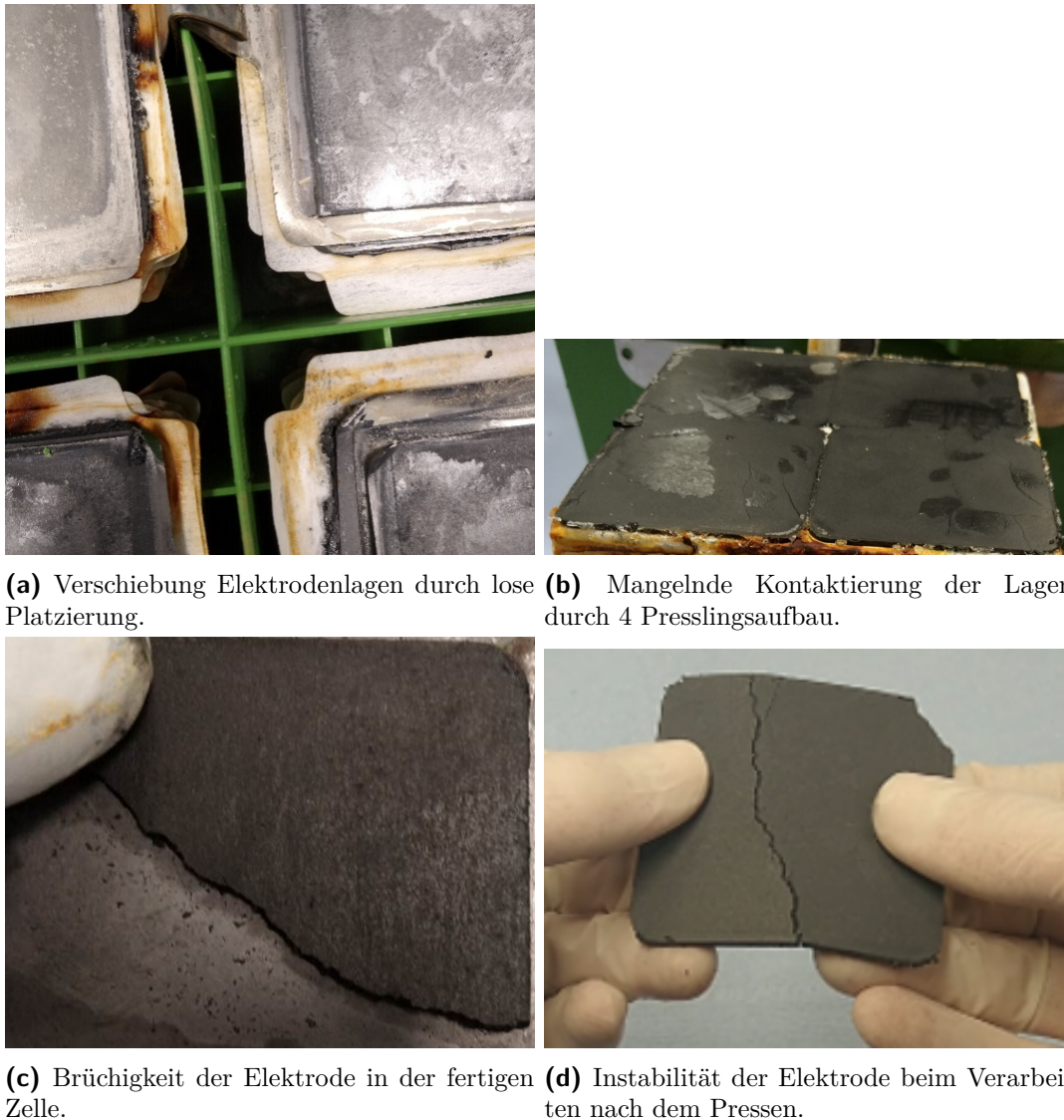


Abbildung 3.4: Herausforderungen im Status Quo: Verschiebung Elektrodenlagen, mangelnde Kontaktierung, Brüchigkeit der Elektrode und Instabilität nach Pressprozess.

Als eine Hauptherausforderung wird zusammenfassend die Elektrodenstabilität identifiziert, da diese viele weitere negative Aspekte mit sich zieht und so insgesamt die Qualität der Batterie reduziert. Die mechanische Instabilität der Presslinge deutet auf eine unzureichende Aktivierung des Bindemittels hin, da es die Hauptaufgabe des Binders ist, die Stabilität herzustellen. Um seine Funktion zu entfalten, ist es erforderlich, eine faserige Struktur auszubilden, die vergleichbar zu einem Spinnennetz die verschiedenen Elektrodenkomponenten verbindet. Die faserige Struktur wird auch als Fibrillenbildung bezeichnet. Auch bei genauerer Untersuchung mittels REM sind keine Anzeichen von solchen Binderfibrillen, die die Komponenten verbinden, zu sehen (siehe Abbildung 3.5). Dies bestätigt die aufgestellte Vermutung der mangelnden Binderaktivierung und führt zu der reduzierten Elektrodenstabilität mit den begleitenden Folgen wie beispielsweise für die Kapazität.

Die zweite Hauptherausforderung stellt die Kontaktierung der Elektrodenmasse zum

Stromkollektor dar. Insbesondere die fehleranfällige Platzierung und damit inhomogene Krafteinwirkung beeinflusst die Kapazität massiv. Die Fehleranfälligkeit sowie der Kontaktwiderstand ließe sich durch eine Kontaktierung der Elektrode mit dem Stromkollektor durch Erzeugung eines direkten Verbundes reduzieren. Dies würde auch die Assemblierung vereinfachen.

Diese Herausforderungen beschreiben den aktuellen Stand der Technik und bilden die Grundlage zur Entwicklung eines neuartigen Dual-Ionen-Zelldesigns.

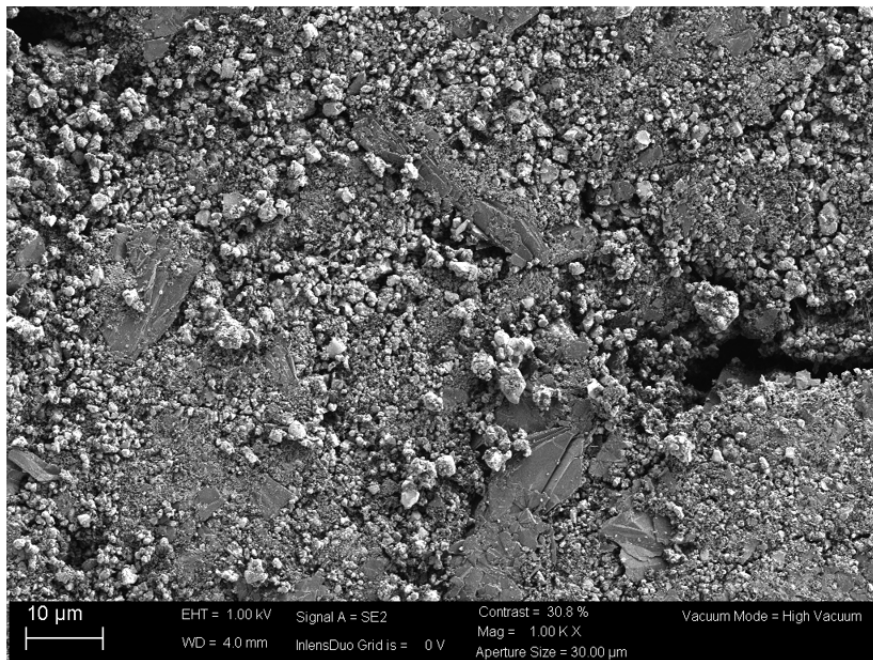


Abbildung 3.5: REM-Aufnahme eines exemplarischen Kathodenpresslings ohne Anzeichen für Binderfibrillation.

3.2. Entwicklung neuartiges Dual-Ionen-Zelldesign

Aus vorangegangenen Erkenntnissen des Status-Quo-Designs werden, mit der Zielstellung den Herausforderungen entgegenzuwirken, verschiedene Zelldesignideen entwickelt. Im Vordergrund stehen bei den neuen Designs die Hauptherausforderungen der Elektrodenstabilität sowie der Kontaktierung mit dem Stromkollektor. Die ausgearbeiteten Ideen zielen darauf ab, diese beiden Punkte durch einen Prozessschritt zu adressieren, indem ein stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund erzeugt wird. Dafür wird vorrangig eine Verbesserung der Binderaktivierung durch eine Temperaturerhöhung während der Elektrodenherstellung untersucht. In Summe soll ein Zelldesign entwickelt werden, das mit dem bestehenden Materialgerüst eine Batterie mit mehr nutzbarer Kapazität im bisher bestehenden Moduldesign ermöglicht. Zunächst werden dafür die Entwicklungen hinsichtlich Homogenität, Stabilität und Benetzbarkeit als indirekte Größen für die zu erwartende Kapazität herangezogen. Für das daraus resultierende beste Design erfolgt ein Abgleich mit dem Stand der Technik hinsichtlich tatsächlicher Kapazität. Als Nebenkriterien werden für die einzelnen Prozessschritte die Aspekte Skalierbarkeit, ökonomische

Umsetzbarkeit sowie ökologische Vertretbarkeit herangezogen. Zusätzliche Aspekte stellen beispielsweise Prozesskomplexität und -aufwand dar.

Im Folgenden wird zunächst auf ein Zelldesign aus lösemittelbasierter Prozessierung eingegangen. Anschließend werden zwei verschiedene trockene Verarbeitungen hin zu einem neuen Zelldesign vorgestellt. Bei den jeweiligen Varianten wird auf die einzelnen Prozessschritte (I.-IV.) Mischen, Elektrodenherstellung, Kontaktierung zum Stromkollektor sowie Assemblierung eingegangen. Final erfolgt eine Empfehlung für das beste, neuartige Zelldesign. Für die Untersuchungen kommen die in Tabelle 3.3 dargestellten Materialien zum Einsatz.

Tabelle 3.3: Eingesetzte Materialien für die Entwicklung neuartiger Zelldesigns

Typ	Elektrode	Name	Lieferant
LMO	Kathode	SM2	GelonLIB
NaTiPO-C	Anode	Auftragssynthese gemäß [1]	
Aktivkohle	Anode	PAK C-880SR	CarboTech
Acetylenruß	Anode und Kathode	Super C45	Imerys
Graphit	Anode und Kathode	KS6	Imerys
Polytetrafluorethylen	Anode	Algoflon L203	Solvay
Polytetrafluorethylen	Kathode	Dyneon TF 2021Z	3M

3.2.1. Zelldesign 1: Nasse Prozessierung mittels Beschichtungsprozess

Die erste Entwicklungsidee zur Verbesserung der Elektrodenstabilität sowie des Elektroden-Stromkollektor-Übergangs ist ein lösemittelbasierter Beschichtungsprozess. Dieser ist in der Industrie bekannt und hat sich in der Lithium-Ionen-Technologie bereits bewährt. Kern dieser Auftragstechnik ist die Zugabe eines Hilfslösemittels bei der Mischung. Die daraus entstehende flüssige bis zähflüssige Elektrodenpaste wird auf den Stromkollektor über ein Auftragswerk aufgetragen. Beim Trocknen wird das beigemengte Lösemittel wieder verdampft und das Bindemittel über die Temperatureinwirkung aktiviert. Daraus entsteht in der Lithium-Ionen-Technologie ein sehr stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund mit hoher Elektrodenstabilität.

3.2.1.1. Entwicklung Mischvorgang für Beschichtungsprozess

Für die Übertragung des Prozesses aus der Lithium-Ionen-Technologie auf die Dual-Ionen-Batterie im Labormaßstab steht zunächst der Mischprozess im Vordergrund. Als Hauptkriterium für den Mischprozess wird die homogene Verteilung der Elektrodenbestandteile angesehen. Das verwendete Bindemittel Polytetrafluorethylen ist bekannt dafür, eine schlechte Löslichkeit in diversen gängigen Lösemitteln aufzuweisen. Diese ist

jedoch essenziell zur Erzielung einer homogenen Elektrodenmasse für den Beschichtungsprozess. Aus diesem Grund wird für die Designentwicklung 1 das Bindemittel durch Polyvinylidenfluorid (PVDF Solef 5130, Solvay) substituiert. Dies kommt bei Elektroden aus der Lithium-Ionen-Technologie häufig zum Einsatz, insbesondere auf Seiten der Kathode. Es zeigt gute Adhäsionseigenschaften zu verschiedensten Metalloberflächen sowie gute Kohäsionswirkung in Batterieelektroden. Als Lösemittel wird meist N-2-Methylpyrrolidon (NMP) verwendet. So auch im Rahmen dieses Prozesses, wobei konkret NMP Overlack 99,5 % von Carl Roth zum Einsatz kommt.

Zunächst wird das Bindemittel mit dem Lösemittel zu einer Binderlösung verarbeitet. Dafür wird unter Rühren mittels Magnetrührer (C-MAG HS7, IKA) das Bindemittel in das vorgelegte NMP zudosiert. Das Gemisch wird auf 110 °C erhitzt und für 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die abgekühlte Lösung stellt die fertige Binderlösung dar. Im zweiten Schritt wird die Elektrodenpaste hergestellt. Dies erfolgt für kleinere Testzwecke in einem Planetenzentrifugalmischer (Thinky Mixer ARE-250, Thinky). Zunächst wird die fertige Binderlösung in den Mischbehälter des Planetenzentrifugalmischers überführt und die weiteren Elektrodenbestandteile nach aufsteigender Partikelgröße hinzugemengt und dispergiert. Für jede Zugabe werden die Bestandteile für 3 Minuten bei 2000 U/min vermischt. Daraus entsteht eine optisch homogene, agglomeratfreie Elektrodenpaste, die vor Start des Beschichtungsvorgangs entgast wird, um eine bläschenfreie, homogene Beschichtung zu gewährleisten. Durch die optische Homogenität wird der Mischvorgang als erfolgreich angesehen und die Elektrodenmasse kann für die weiteren Verarbeitungsschritte verwendet werden.

3.2.1.2. Entwicklung Elektrodenherstellung durch Beschichtungsprozess

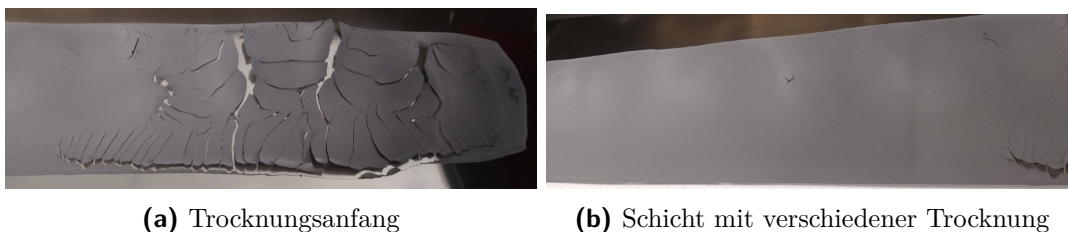
Die Elektrodenmasse wird zu einer planaren Elektrode weiterverarbeitet. Im Vordergrund stehen hier verschiedene Bewertungskriterien. Dazu zählen die Planarität der Elektroden-schicht, die Stabilität sowie die Benetzbarkeit. Zusätzlich wird durch das gleichzeitige Erzeugen eines Elektroden-Stromkollektorverbunds das Kriterium der Kontaktierung zum Stromkollektor hinzugezogen.

Die in Kapitel 3.2.1.1 hergestellte Elektrodenpaste wird auf den verwendeten Edelstahlstromkollektor vom Typ 1.4301 (Dicke 50 µm, MK Metallfolien) beschichtet. Der Stromkollektor wird dafür in eine Beschichtungsanlage (Table Coater TC 10, KMS Technology Center, siehe Abbildung 3.6) eingespannt. Mit Hilfe eines Messergießers wird die Elektrodenmasse definiert auf die Folie aufgebracht. Durch Mikrometerschrauben wird der gewünschte Beschichtungsspalt eingestellt. Dieser legt die Nassbeschichtungsdicke fest. Zur Vergleichbarkeit mit dem Referenzprozess und den daraus resultierenden Dickschichtelektroden (1,8 bis 2 mm), wird der Spalt auf 2,5 mm fixiert. Das beim Mischvorgang eingebrachte Lösemittel wird im weiteren Verlauf verdampft. Dafür wird der Stromkollektor mit Nassbeschichtung über eine Trockenstrecke von 2,40 m geleitet. Die Temperatureinstellungen der vier 60 cm langen Heizelemente beträgt 120, 130, 140 sowie 150 °C. Zur Absaugung des Lösemittels wird Luft mit Raumtemperatur hinzugeleitet.



Abbildung 3.6: Verwendete Beschichtungsanlage für die Durchführung des Beschichtungsprozesses.

Nach Verdampfen des Lösemittels ist ein stellenweise stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund entstanden. Jedoch zeigt sich, dass sich trotz des großen Nassspalts lediglich eine Trockenschichtdicke von maximal $750\ \mu\text{m}$ einstellt. Damit ist die Schicht deutlich dünner als beim Status Quo. Zudem traten schon bei der Beschichtung dieser Schichtdicke erhebliche Herausforderungen auf. Die Trocknung einer solchen Schichtdicke führt zu einem teilweisen Aufplatzen der oberen Elektrodenschicht (siehe Abbildung 3.7). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Oberfläche der Schicht schneller trocknet als die Unterseite und somit eine feste Schicht darstellt. Ist unterhalb der Oberfläche jedoch noch Lösemittel vorhanden und wird verdampft, muss dieses aus der Elektrodenmasse nach oben entweichen. Somit kommt es zu einem Aufbrechen der Elektrodenoberfläche. Auch der Versuch, dem durch Anpassung der Trocknungsparameter für einen schonenderen Trocknungsvorgang entgegenzuwirken, führte nicht zum Erfolg. Eine Erhöhung der Schichtdicke in den Bereich des Referenzsystems ist mit dem vorhandenen Equipment unrealistisch. An den Stellen, an denen kein Aufplatzen zu beobachten ist, ist jedoch eine stabile Elektrode entstanden, die gut am Stromkollektor haftet.



(a) Trocknungsanfang

(b) Schicht mit verschiedener Trocknung

Abbildung 3.7: Aufplatzen der Elektrodenschicht während der Trocknung beim Beschichtungsprozess.

Dennoch erfüllt das Herstellungsverfahren die Hauptkriterien nicht. Zwar ist eine direkte Kontaktierung mit dem Stromkollektor stellenweise gegeben und auch die Benetzbarkeit der Elektrode mit Elektrolyt ist vorhanden, jedoch liegt keine Planarität und keine gleichmäßige Stabilität vor. Zusätzlich kann die Elektrode nicht in der erforderlichen Schichtdicke des Referenzsystems hergestellt werden. Aus diesem Grund wird der

Schritt der Assemblierung für das Zelldesign basierend auf dem Beschichtungsprozess nicht untersucht.

3.2.1.3. Bewertung

Der untersuchte Beschichtungsprozess eignet sich in dieser Form nicht für die Herstellung vergleichbarer Dickschichtelektroden mit hoher Flächenbeladung nach den vorgestellten Bewertungskriterien. Die Einführung eines Lösemittels stellt zusätzlich einen Mehraufwand dar, wobei insbesondere das Trocknen als energieintensiv anzusehen ist. Ferner mindert das zurückgreifen auf NMP den ökologischen Vorteil der Dual-Ionen-Batterie. Des Weiteren stellen sowohl der Misch- als auch der Beschichtungsprozess eine Steigerung der Prozesskomplexität dar. Somit ist der Beschichtungsprozess weder aus technischer Elektrodensicht noch aus Prozess- und ökonomischer Sicht als Weg hin zu einem neuartigen Zelldesign zu empfehlen. Aus diesen Gründen wird das Design im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht und weitere Ansätze zur Erzielung der gewünschten Elektrodendicke nicht verfolgt.

3.2.2. Zelldesign 2+3 Trockene Verarbeitung: Entwicklung Mischvorgang

Bei der Entwicklung eines Mischvorgangs für die trockene Verarbeitung steht eine homogene Verteilung der Komponenten aus Tabelle 3.3 in einer Elektrodenmasse im Vordergrund. Im Rahmen dieser Arbeit werden vier verschiedene Mischvarianten entwickelt und untersucht. Diese werden im Folgenden vorgestellt. Zunächst handelt es sich um eine Einschritttrockenmischung, bei der alle Elektrodenbestandteile gleichzeitig vermengt werden. Anschließend wird eine Zweisritttrockenmischung untersucht, bei der das Bindemittel separat der Mischung zugefügt wird. Danach wird die Entwicklung einer Trockengranulation durch Vorfibrillation des Bindemittels vorgestellt. Als vierte Option wird die Möglichkeit der Feuchtgranulation untersucht, bei der ein geringer Wasseranteil hinzugegeben wird. Im Hinblick auf Homogenität der Mischung sowie Prozessaufwand wird der beste Mischvorgang identifiziert und hinsichtlich Skalierbarkeit untersucht.

Für die Entwicklungen kommt als Mischaggregat ein Intensivmischer der Firma Eirich vom Typ EL1 zum Einsatz. Der Füllgrad des Mixers sollte sich zwischen 30 bis 70 % bewegen, um eine gute Mischwirkung zu erzielen. Daraus ergeben sich die in Tabelle 3.4 dargestellten Mengen für die jeweilige Elektrode.

3.2.2.1. Einschritttrockenmischung

Zunächst wird die Idee einer Trockenmischung in einem Schritt verfolgt, um möglichst einfach und unaufwendig eine homogene Elektrodenmischung zu erhalten. Dies ist für den Aspekt Skalierbarkeit und Überführung in einen Produktionsprozess von entscheidender Bedeutung. Bei der Einschritttrockenmischung (1-TM) werden alle Komponenten der Anode respektive Kathode zu Beginn in den Mischer gegeben und der Mischvorgang

Tabelle 3.4: Materialmengen für die eingesetzten Mischversuche

Typ	Elektrode	Masse in g
LMO	Kathode	320
NaTiPO-C	Anode	140
Aktivkohle	Anode	30
Acetylenruß	Anode	14
Acetylenruß	Kathode	8
Graphit	Anode	6
Graphit	Kathode	40
Polytetrafluorethylen	Anode	10
Polytetrafluorethylen	Kathode	32

gestartet. Der Mischer befindet sich in 0° Neigung und im Gleichstrommodus. Dies bedeutet, dass sowohl das Wirbelwerkzeug im Mischer als auch der Mischbehälter sich in die gleiche Richtung drehen. Als Wirbelwerkzeug kommt der Stiftwirbler zum Einsatz. Nach einer stufenweisen Erhöhung der Wirblergeschwindigkeit, um ein anfängliches starkes stauben zu minimieren, erfolgt der Hauptmischschritt. Dieser umfasst eine Geschwindigkeit von 15 m/s und wird für 4 Minuten durchgeführt. Der gemessene Energieeintrag beträgt 20,13 Ws/g.

Die daraus resultierende Mischung wird optisch hinsichtlich Homogenität untersucht. Es ist auffällig, dass weißliche Rückstände in der sonst schwarzen Pulvermischung hervorscheinen. Dies lässt auf eine nicht ausreichende Durchmischung insbesondere im Hinblick auf das weiße Bindemittel schließen. Auch bei weiterer Mischung für 10 Minuten bei gleicher Drehzahl bleiben die weißen Rückstände bestehen. Wird die Mischung kürzer durchgeführt, so sind die weißen Rückstände ebenfalls zu beobachten. Eine homogene Verteilung und anschließende Reagglomeration des Binders durch den Energieeintrag kann somit ausgeschlossen werden. Somit ist keine homogene Verteilung der Elektrodenbestandteile durch die 1-TM möglich. Für eine genauere Analyse wird eine Probe der Mischung zusätzlich mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) betrachtet (vgl. Abbildung 3.8). Zum Einsatz kommt dafür ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (Merlin Compact, Zeiss).

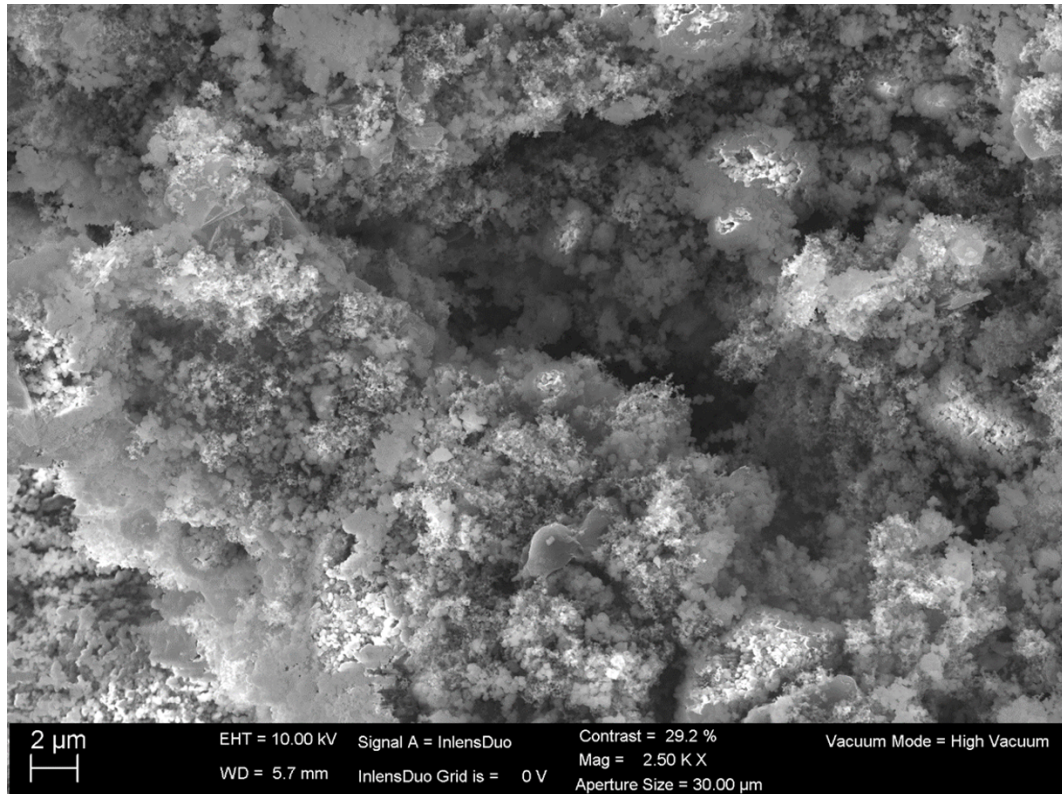


Abbildung 3.8: REM-Aufnahme der 1-TM Mischung exemplarisch für die Kathode.

Das Bild zeigt vermehrt Rußagglomerate, die sich oberflächlich verteilen. Ein ausreichender Rußaufschluss ist nicht gegeben. Dies lässt darauf schließen, dass der anfangs inhomogen verteilte Ruß mit seiner großen Oberfläche (BET ca. $45 \text{ m}^2/\text{g}$) an dem Bindemittel haftet, sobald dieser beginnt zu fibrillieren. Fibrillieren ist hier mit der Aktivierung des Bindemittels gleichzusetzen und beschreibt den Vorgang der Ausbildung von langen Fasern aus den Binderpartikeln. Dadurch kann es während des Vorgangs zu einer größeren Ansammlung an Rußagglomeraten kommen. Zusätzlich kann sich der Binder nicht vollständig entfalten, sodass diese Partikel als weißliche Rückstände weiterhin zu sehen sind. Somit führt die Einschritttrockenmischung zu einer inhomogenen Elektrodenmasse, was zu Nachteilen in einer späteren Elektrode führt. Zudem sorgt eine mangelnde Binderentfaltung zu einer reduzierten beziehungsweise nicht ausreichenden Elektrodenstabilität, was sich sowohl negativ auf die Weiterverarbeitung als auch auf die Funktionalität der Elektrode auswirkt. Würde die Mischung dennoch zu einer Zelle weiterverarbeitet werden, führen sowohl die inhomogene Verteilung der Elektrodenbestandteile als auch die reduzierte Elektrodenstabilität zu erheblichen Einbußen in der Kapazität.

Aus diesem Grund wird die Idee der Einschritttrockenmischung im Rahmen dieser Arbeit trotz der Vorteile hinsichtlich Einfachheit nicht weiterverfolgt.

3.2.2.2. Zweischritttrockenmischung

Basierend auf den Erkenntnissen aus der 1-TM wird die Zweischritttrockenmischung (2-TM) entwickelt. Die jeweiligen Elektrodenbestandteile werden mit Ausnahme des Bindemittels in einem ersten Schritt miteinander vermischt. Anschließend wird in einem zwei-

ten Schritt das Bindemittel hinzugeben. Dadurch soll eine homogene Partikeldurchmischung erreicht werden, bevor das Bindemittel zu fibrillieren beginnt, und somit die Ansammlung von Rußagglomeraten vermeiden und einen ausreichenden Rußaufschluss gewährleisten. Zudem soll der Energieeintrag erhöht werden, um eine schnellere und bessere Binderaktivierung zu erzielen.

Die grundsätzlichen Mischeinstellungen bleiben wie bei 1-TM: 0° Neigung, Gleichstrom, Stiftwirbler sowie stufenweises Anfahren. Der erste Mischschritt der Komponenten Ruß, Graphit, Aktivmaterial sowie Aktivkohle auf Anodenseite umfasst eine Umlaufgeschwindigkeit von 16 m/s für 6 Minuten. Nach anschließender Zugabe vom PTFE und leichter Anfahrrampe beträgt beim zweiten Mischschritt die Dauer 8 Minuten bei ebenfalls 16 m/s. Der gemessene Energieeintrag für beide Mischschritte beläuft sich auf 57,15 Ws/g.

Bei optischer Kontrolle der Mischung führt das Mischverfahren zu einer homogenen Masse. Es sind keine weißlichen Rückstände in der Mischung zu beobachten. Auch eine detailliertere Analyse der Probe mittels REM zeigt keine Auffälligkeiten hinsichtlich Rußagglomeraten (siehe Abbildung 3.9). Es wurde eine homogene Elektrodenmischung erzielt.

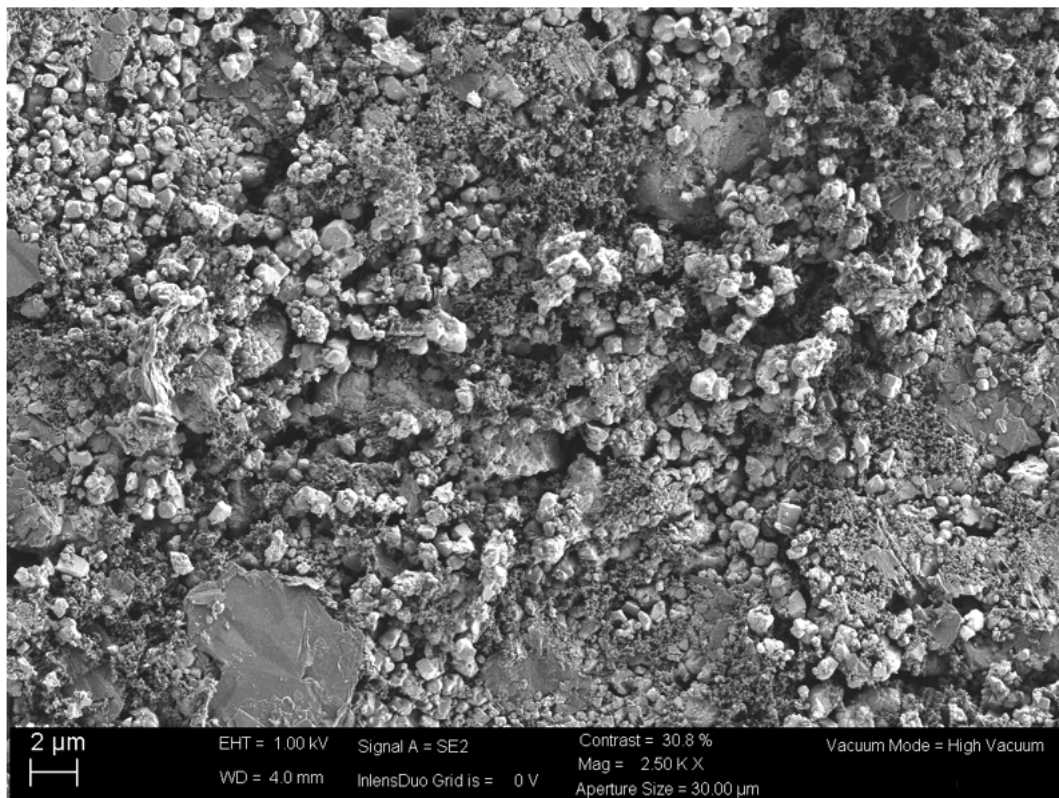


Abbildung 3.9: REM-Aufnahme der 2-TM Mischung exemplarisch für die Kathode.

Dieses Ergebnis bestätigt die aufgestellte Vermutung, dass eine separate Zugabe des Bindemittels die Ansammlung von Rußagglomeraten reduziert. Die so hergestellte homogene Elektrodenmasse ermöglicht die Weiterverarbeitung zu einer Zelle mit gleichmäßigen Eigenschaften und somit einer guten Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Kapazi-

tät. Durch die weiterhin rein trockene Verarbeitung und lediglich zwei Mischschritte ist der Prozess immer noch als simpel zu bewerten. Somit kommt 2-TM für weitere Untersuchungen in Betracht.

3.2.2.3. Trockengranulation

Als weitere alternative Mischoption zur nicht erfolgreichen 1-TM wird eine Trockengranulation entwickelt. Die Idee ist, das Bindemittel zunächst separat zu mischen und bereits zu fibrillieren, bevor es zu den anderen Komponenten hinzugegeben wird. Auch dadurch soll es zu einer Vermeidung der Rußagglomerate kommen und zu einer noch besseren Aktivierung des Bindemittels als bei der 2-TM.

Hierzu wird in einem ersten Schritt PTFE für 8 Minuten bei 16 m/s vermischt. Sonstige Parameter bleiben identisch zu 1-TM und 2-TM. Im Anschluss wird das Bindemittel aus dem Mischbehälter entfernt und die sonstigen Komponenten in den Mischbehälter gegeben. Im Weiteren wird genauso verfahren wie bei der Zweischritttrockenmischung, mit der Ausnahme, dass statt des normalen Bindemittels das vorfibrillierte hinzugegeben wird.

Bei der resultierenden Mischung sind optisch keinerlei Unterschiede zu 2-TM zu erkennen. Somit ist auch über diesen entwickelten Mischvorgang eine homogene Verteilung der Elektrodenbestandteile in der Masse erzielt worden. Nichtsdestotrotz wird der Mischprozess aufgrund des deutlich erhöhten Prozessaufwands durch einen dritten Mischschritt und dem erforderlichen Entfernen des Bindemittels im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

3.2.2.4. Feuchtgranulation

Als vierte Mischprozedur wird eine Feuchtgranulation untersucht. Im Fokus steht hierbei neben der Herstellung einer homogenen Elektrodenmasse auch eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit in folgenden Prozessschritten hin zum finalen Zelldesign. Die Idee dahinter ist, die Eigenschaften der Elektrodenmischung beim Pressen zu ändern. Das Pressen verspricht durch die vorhandene Feuchte eine bessere Fließeigenschaft, ähnlich dem Verhalten von trockenem Sand verglichen mit feuchtem Sand.

Zunächst erfolgt eine Mischung der trockenen Elektrodenbestandteile gemäß der Zweischritttrockenmischung. Anschließend wird Wasser in den Mischbehälter gegeben und die Elektrodenmischung unter Rühren hinzudosiert. Im Rahmen dieser Arbeit werden Wasseranteile von 5 bis 30 Gewichtsprozent der Elektrodenmasse in 5 m-% Schritten untersucht. Im Folgenden wird speziell auf den Versuch mit 20 m-% Wassergehalt eingegangen, da dieser zur stabilsten Mischung führte. Bei diesem Wassergehalt kommt es zu einer stabilen Bildung von Granulatkügelchen mit Größen von ca. 1 mm. Höhere Feuchteanteile führen zu einer zähen Masse, wohingegen ein geringerer Gehalt kein Granulat, sondern lediglich feuchtes Pulver bildet.

Durch den entwickelten Prozess wird eine optisch homogene Elektrodenmasse erzielt. Aus dieser Sicht ist somit eine Eignung des Feuchtgranulationsprozesses gegeben. Zudem wirkt sich die eingetragene Feuchte positiv auf den bestehenden Kaltpressprozess aus. So

wird einerseits die Staubbildung je nach Feuchtegehalt reduziert oder sogar vermieden. Andererseits wird ein stabileres Verhalten der Elektrodenpresslinge verglichen mit der rein trockenen Verarbeitung erzielt. Das Verfahren zeichnet sich auch durch einen reduzierten Ausschuss nach dem Pressvorgang durch Brechen der Presslinge aus. Hingegen wirkt sich die Feuchte negativ auf die weitere Verwendung des Presslings aus. Nachteilig ist hierbei, dass sich das Elektrodenmaterial bei Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyten ablöst und der Pressling erweicht. Dies ist bei der rein trockenen Verarbeitung nicht zu beobachten, da davon auszugehen ist, dass die Funktionalität des hydrophoben Bindemittels durch den Wassereintrag bei der Verarbeitung herabgesetzt wird. Insbesondere die Ausbildung der Fibrillen durch den Pressprozess ist hiervon betroffen und läuft nur eingeschränkt ab. Das PTFE kann seine Rolle als Bindemittel nicht ausreichend erfüllen.

Somit eignet sich die Feuchtgranulation bei Betrachtung der gesamten Schritte nicht als Mischvorgang für ein neuartiges Zelldesign. Ein Auseinanderfallen der Aktivmasse bei Kontakt mit Elektrolyt schränkt die Kapazität der Zelle erheblich ein und führt im schlimmsten Fall zum Totalausfall. Dazu kommt ein deutlich erhöhter Prozessaufwand. Daher wird die Idee der Feuchtgranulation im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

3.2.2.5. Empfehlung entwickelter Mischvorgang für neuartiges Elektrodendesign

Die vier entwickelten Mischvorgänge wurden hinsichtlich Homogenität der Verteilung der Elektrodenbestandteile als Hauptkriterium evaluiert. Zusätzliche Kriterien sind der Prozessaufwand sowie die mechanische Stabilität des Elektrodenpresslings und die Stabilität im Elektrolyten. Zusammenfassend ist ein Überblick der vorgestellten Mischprozesse sowie deren qualitative, technische Bewertung hinsichtlich der beschriebenen Kriterien in Tabelle 3.5 zu finden.

Aus der Tabelle 3.5 geht hervor, dass die Zweischrtritttrockenmischung den besten Mischvorgang für ein neuartiges Elektrodendesign darstellt. Mittels dieses Prozesses wird das Hauptkriterium der homogenen Verteilung erfüllt. Zudem lässt sich die hergestellte Masse zu mechanisch stabilen Presslingen weiterverarbeiten, die auch im Elektrolyten stabil bleiben. Diese Kriterien werden auch von der Trockengranulation erfüllt, jedoch ist dort der Prozessaufwand höher. Bei der Einschrtritttrockenmischung wird keine homogene Verteilung der Elektroden erzielt und bei der Feuchtgranulation ist die Stabilität der Elektroden im Elektrolyten nicht gegeben, weswegen diese nicht in die nähere Auswahl kommen. Somit werden alle weiteren Elektrodenmischungen im Rahmen dieser Forschungsarbeit mit dem Zweischrtritttrockenmischprozess hergestellt. Dieser wird zudem hinsichtlich Skalierbarkeit untersucht.

3.2.2.6. Skalierbarkeit Zweischrtritttrockenmischung

Der Mischvorgang wird auf die mögliche Skalierbarkeit vom Labormaßstab in einen Produktionsmaßstab untersucht, um die Eignung als Produktionsprozess bewerten zu können. Hauptaugenmerk gilt der homogenen Verteilung der Elektrodenbestandteile. Zu-

Tabelle 3.5: Überblick der untersuchten Mischprozesse mit qualitativer Bewertung. ++ = sehr gut; + = gut; 0 = nicht bewertet; – = schlecht, -- = sehr schlecht.

Variante	Homogenität	Prozess-aufwand	Mechanische Stabilität	Stabilität im Elektrolyten
Einschritttrocken-M	–	++	–	0
Zweischritttrocken-M	+	+	+	+
Trockengranulation	+	–	+	+
Feuchtgranulation	+	--	++	--

nächst liegt der Fokus auf der Übertragung vom Labormaßstab in einen Technikumsmaßstab, sprich von einem 1 L Mischer auf einen 10 L Mischer. Anschließend erfolgt die Skalierung auf einen 150 L Produktionsmischer. Erst wird die Skalierung anhand einer Übertragung der Umlaufgeschwindigkeit untersucht. Als zweites folgt die Übertragung anhand des Parameters Energieeintrag. Abschließend folgt eine Bewertung der Skalierbarkeit.

In einem ersten Schritt erfolgt eine Überführung vom 1 Liter Labormischer auf den 10 Liter Technikumsmischer der Firma Eirich (Typ EL10). Es wird zunächst die Übertragung von Mischgeschwindigkeiten und Mischdauern der Labormischung auf den Technikumsmaßstab untersucht. Somit ergibt sich das identische Vorgehen wie bei der vorher beschriebenen Zweischritttrockenmischung mit 10-facher Materialmenge (vergleiche Werte Tabelle 3.4 multipliziert mit 10).

Die daraus resultierende Pulvermischung weist andere Eigenschaften auf als die Labormischung. Das Pulver ist deutlich feiner sowie staubiger und weist einen tieferen Schwarzton auf (siehe Abbildung 3.10). Dies lässt darauf schließen, dass das Bindemittel nicht so gut aktiviert wurde wie im kleineren Maßstab und zusätzlich der Ruß als schwärzeste Komponente eine andere Verteilung aufweist. Die homogene Verteilung der Elektrodenbestandteile ist nicht gegeben und somit wird der Prozess als nicht skalierbar angesehen anhand der Umlaufgeschwindigkeit. Bei Betrachtung des Energieeintrags stellt sich heraus, dass die Übertragung der Geschwindigkeiten lediglich zu einem Eintrag in die Elektrodenmasse von 28,14 Ws/g statt der 57,15 Ws/g im Labormaßstab führte. Dies ist ein Indiz für eine eingeschränkte Binderaktivierung und somit eine reduzierte Homogenität, vergleichbar zur Einschritttrockenmischung. Als Folge sind die Elektrodenpresslinge, die aus dieser Mischung entstehen, instabiler und brüchiger. Somit ist der Prozess in dieser Form nicht skalierbar, da sich die technischen Eigenschaften nachteilig verändern.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wird ein zweiter Skalierungsversuch gestartet, bei dem die Übertragung des Energieeintrags vom Labormaßstab in den Technikumsmaßstab im Vordergrund steht. Dafür werden die Wirblergeschwindigkeiten angepasst. Um auf den Energieeintrag von 57,15 Ws/g zu kommen, ergibt sich für den ersten Hauptmischschritt eine Geschwindigkeit von 25 m/s sowie für den zweiten Hauptmischschritt von 22 m/s bei jeweils gleicher Mischdauer.

Die daraus resultierende Elektrodenmischung ist der Labormischung optisch sehr ähnlich (siehe Abbildung 3.10) und auch die Stabilität der Elektrodenpresslinge ist vergleichbar. Eine homogene Verteilung der Komponenten wurde auch im größeren Mischer erzielt.

Somit ist der Prozess in dieser Form skalierbar und die technischen Eigenschaften der Elektrode werden nicht nachteilig beeinflusst.

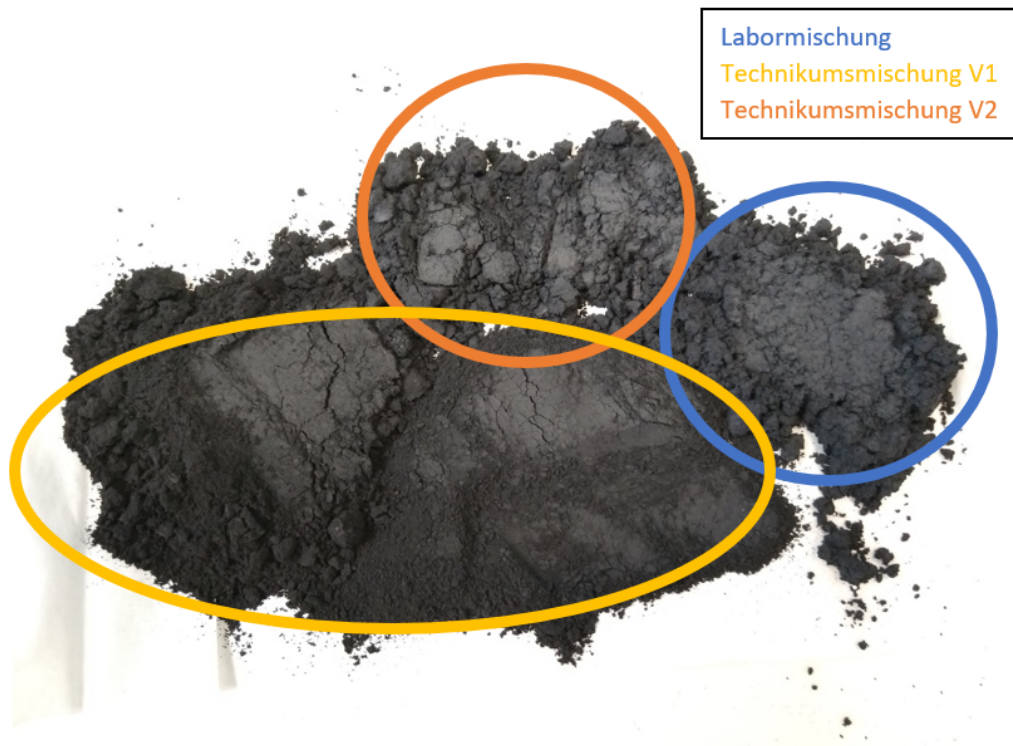


Abbildung 3.10: Vergleich der Pulvermischungen bei Skalierungsversuch im Technikumsmaßstab am Beispiel der Kathode. Blau = Standardlabormischung, gelb = erster Skalierungsversuch mit Übertragung der Wirblergeschwindigkeiten sowie orange = zweiter Skalierungsversuch mit Übertragung des Energieeintrags.

In einem dritten Schritt wird die Übertragbarkeit vom Technikumsmischer auf einen Produktionsmischer, der 150 L umfasst (Eirich Typ R09W), untersucht. Für die Übertragung wird die 150-fache Menge der in Tabelle 3.4 dargestellten Werte verwendet. Aufgrund der vorherigen Erfahrungen wird hier direkt die Wirblergeschwindigkeit so eingestellt, dass der Energieeintrag von 57,15 Ws/g eingehalten wird. Ansonsten ist das Vorgehen wie bei der Zweischritttrockenmischung.

Der Produktionsmischer verfügt über eine separate Steuerung, mit der die Wirblergeschwindigkeit in Form von Umdrehungszahlen statt der Umfangsgeschwindigkeit eingestellt wird. Um den gewünschten Energieeintrag zu erzielen, ergeben sich Werte von 1500 U/min für den ersten Mischschritt des Aktivmaterials sowie der Leitadditive sowie 1100 U/min für den zweiten Schritt nach Zugabe des Bindemittels. Die resultierende Mischung zeigt keinerlei Auffälligkeiten hinsichtlich Farbe, Konsistenz oder Presslingstabilität. Die technischen Eigenschaften der Elektrode sind unverändert und zeigen insbesondere eine homogene Verteilung der Komponenten. Somit wird die Übertragung als erfolgreich angesehen und der Prozess als skalierbar eingestuft. Damit ist eine Überführung des entwickelten Laborprozesses in einen Fertigungsmaßstab gut darstellbar.

3.2.3. Zelldesign 2 Trockene Verarbeitung: Nachlamination ohne Haftvermittler

Der entwickelte Zweischritttrockenmischprozess bildet die Ausgangslage für die Weiterverarbeitung der Elektrodenmasse hin zu einer planaren Elektrode. Beim Nachlaminationsprozess steht im Vordergrund, die Elektrodenstabilität zu erhöhen, in dem ein Elektroden-Stromkollektorverbund erzeugt wird. Dies soll zusätzlich die Kontaktierung mit dem Stromkollektor verbessern. Die Kriterien dienen als indirekte Bewertungsgrößen für die erzielbare Kapazität.

Als Ausgangsbasis werden die bestehenden Elektrodenpresslinge aus dem Status Quo eingesetzt. Diese werden zunächst gemäß des in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Prozesses zu einem Elektrodenpressling verarbeitet. Durch einen anschließenden Prozess soll das Bindemittel der Elektrode unter Einfluss von Druck und Temperatur erneut aktiviert werden und somit einen direkten Kontakt zum Stromkollektor herstellen. Für die Nachlamination kommt ein Rollenlaminator (BLE 282 D, Arcotronics) zum Einsatz. Damit ist die Einstellung eines kontinuierlichen Heißpressprozesses möglich. Für die Temperatureinbringung liegt eine Heizstrecke von 60 cm vor und die Kraftaufbringung erfolgt mittels zweier Walzen, bei denen Druck und Spaltmaß einstellbar sind.

In einem ersten Versuch wird ein Elektrodenpressling auf den Stromkollektor gelegt und bei den Maschineneinstellungen 150 °C sowie 240 N/cm bei einem Spalt gemäß der jeweiligen Elektrodendicke prozessiert. Daraus resultiert jedoch keinerlei Verbindung zwischen Elektrode und Stromkollektor, weder bei der Anode noch bei der Kathode. Auch nach der Prozessierung stellen die Elektrode und der Stromkollektor zwei separate Komponenten dar. Die Nachlamination ist in dieser Form kein erfolgreicher Prozess, da weder die Elektrodenstabilität erhöht noch ein Elektroden-Stromkollektorverbund erzeugt wurde.

Um einen Elektroden-Stromkollektorverbund zu erzeugen und darüber die Elektrodenstabilität zu erhöhen und in Folge die Kapazität des Materials mehr ausnutzen zu können, ist eine Kontaktierungsschicht als Bindeglied zwischen Stromkollektor und Elektrode erforderlich. Aus diesem Grund wird ein Haftvermittler entwickelt und im folgenden Kapitel 3.2.4 beschrieben. Anschließend erfolgt eine erneute Evaluation des Nachlaminationsprozesses als Elektrodenherstellungsverfahren für ein neuartiges Elektrodendesign.

3.2.4. Entwicklung Haftvermittler

Der Haftvermittler als Bindeglied zwischen Elektrode und Stromkollektor soll in einem vorgelagerten Prozess aufgetragen werden. Dafür muss es sich um eine klebefähige oder thermoplastische Schicht handeln, die eine Kontaktierung der Elektrode ermöglicht und gleichzeitig eine hohe Leitfähigkeit aufweist, um keine Isolierung hervorzurufen. Als Hauptkriterien werden die Erzeugung einer homogenen Haftvermittlerschicht sowie die Eignung als Bindeglied zur Elektrode im nachgelagerten Nachlaminationsprozess betrachtet. Im besten Fall verbessert sich durch die direkte Kontaktierung mit Hilfe der Haftvermittlerschicht der Kontaktwiderstand verglichen mit dem bisherigen Stapelprozess.

Nebenkriterien sind ökonomische sowie ökologische Gesichtspunkte. Der Haftvermittler, bestehend aus einem Bindemittel sowie einem Leitadditiv, wird als dünne Schicht ($< 10 \mu\text{m}$) auf den Stromkollektor aufgetragen. Da die vorherigen Erkenntnisse technisch gegen einen direkten trockenen Auftrag des Haftvermittlers sprechen, wird auf einen lösemittelbasierten Prozess zurückgegriffen.

Als Leitadditiv wird für die Entwicklung Acetylenruß (Super P, Imerys) eingesetzt. Allgemein zeichnet sich Ruß durch eine große Oberfläche bei sehr guter elektrischer Leitfähigkeit aus, was gute Voraussetzungen für den Einsatz in einem Haftvermittler sind. Bei der Auswahl des Bindemittels werden verschiedene Varianten untersucht. Erstens, PTFE, da es auch in der Elektrode vorkommt und somit die beste Konnektivität zwischen Elektrode und Haftvermittler erwartet wird. Zweitens, PVDF, da es schon bei den vorherigen Beschichtungsversuchen (siehe Kapitel 3.2.1) seine grundsätzliche Eignung zur Prozessierbarkeit und Haftung am Stromkollektor gezeigt hat. Drittens, Acrylat, da es als Pulver wasserlöslich ist, jedoch nach dem Aushärten auch im wässrigen Elektrolytssystem beständig sein soll. Für die drei Varianten werden jeweils verschiedene Anmischungen, Feststoffgehalte sowie Bindergehalte untersucht. Die jeweils besten Varianten der drei Haftvermittlertypen werden im Folgenden vorgestellt. Abschließend folgt die Untersuchung der Skalierbarkeit der technisch erfolgreichen Haftvermittlervarianten sowie eine Empfehlung für die weitere Nutzung des Haftvermittlers.

3.2.4.1. Entwicklung Haftvermittler auf Basis von PTFE

Beim PTFE werden zwei verschiedene Optionen untersucht. Zum einen kommt ein Produktmuster von 3M zum Einsatz, welches in Tetrahydrofuran (THF 99,5 %, Carl Roth) als Lösemittel gegeben wird. Zum anderen ein Produktmuster von Daikin in Form einer wässrigen PTFE-Dispersion. Beide lassen sich am besten mit einem Hochleistungsdisolver (Dispermat CV3 Plus, VMA Getzmann) verarbeiten. Der Gesamtfeststoffgehalt der Mischung liegt bei 5 Gewichtsprozent bei einem Binderanteil von jeweils 30 Gewichtsprozent. Der Mischbehälter mit einem Fassungsvermögen von 0,5 L wird während des Mischvorgangs mittels Leitungswasserfluss durch das doppelwandige Gefäß gekühlt. Als Mischaggregat kommt eine Dissolverschleibe mit 40 mm Durchmesser zum Einsatz.

Bei der Option mit Tetrahydrofuran wird dieses Lösemittel vorgegeben und zunächst das Bindemittel unter Mischen zudosiert. Nach 15 Minuten Dispergierzeit bei 4000 U/min zeigen sich keine Rückstände mehr und der Ruß wird zudosiert. Nochmaliges Mischen für 15 Minuten bei 5750 U/min folgt. Bei Verwendung der wässrigen Dispersion wird diese vorgegeben und Ruß direkt eindispersiert. Dies geschieht für 15 Minuten bei reduzierter Mischgeschwindigkeit von 1250 U/min, da die Mischung bei höheren Drehzahlen zu schäumen beginnt.

Die resultierenden optisch homogenen Massen werden im Anschluss ähnlich dem zuvor vorgestellten Beschichtungsprozess weiterverarbeitet. Die in der Beschichtungsanlage eingespannte Stromkollektorfolie soll mittels Messerrakel mit den Pasten beschichtet werden. Jedoch zeigt sich schon beim Einfüllen der Pasten in den Gießkasten eine Separation

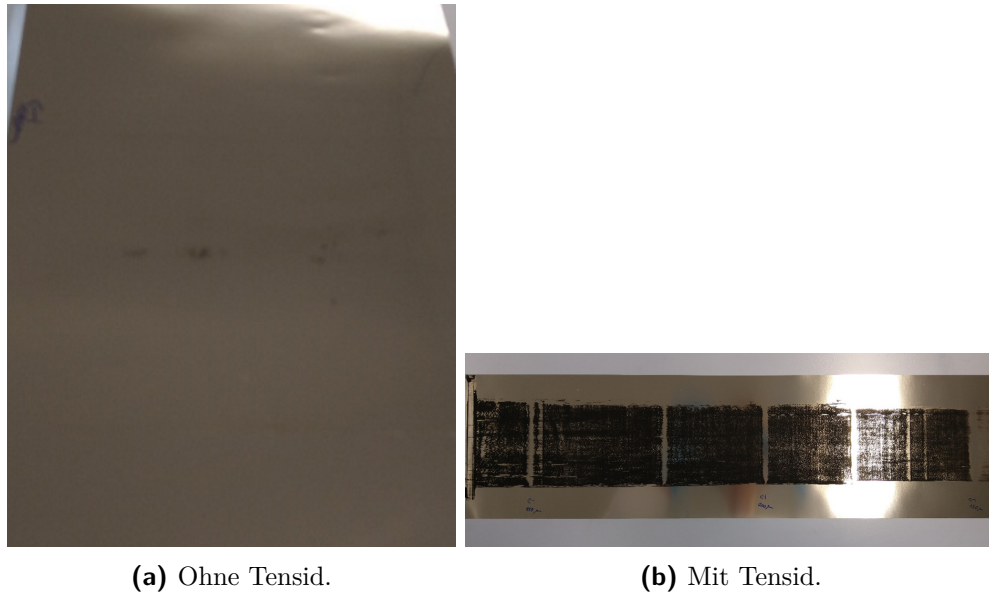


Abbildung 3.11: Haftvermittlerbeschichtung auf Basis wässriger PTFE-Dispersion.

und die Ausbildung zweier Phasen. In Folge ist eine Beschichtung nicht möglich (siehe Abbildung 3.11a). Die Zugabe eines Tensids (FC AD 4233, 3M) führt bei beiden Mischungen zu einer Verbesserung, jedoch auch nicht zum gewünschten Ergebnis (siehe Abbildung 3.11b). Es zeigt sich in allen Fällen keine homogene Schicht und die bestehenden Haftvermittlerbestandteile lassen sich sehr einfach mechanisch entfernen. Im Hinblick auf die Hauptkriterien der technischen Eignung in Form von Homogenität und Funktionalität als Bindeglied führt die Verwendung von PTFE hier nicht zum Erfolg. Daher werden die Varianten auf Basis von PTFE im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

3.2.4.2. Entwicklung Haftvermittler auf Basis von PVDF

Beim Haftvermittler auf PVDF-Basis erfolgt das Anmischen ebenfalls mit einem Dissolvent. Das Lösemittel NMP wird vorgegeben und zunächst der Binder zugemischt. Der Gesamtfeststoffgehalt beträgt 5 Gewichtsprozent bei einem Binderanteil von 25 Gewichtsprozent. Die Mischzeiten betragen jeweils 15 Minuten bei Geschwindigkeiten von 4000 U/min beim Bindemittel sowie 5750 U/min beim Ruß. Die daraus resultierende homogene Masse wird erneut über ein Messerrakel mit einem Nassschichtspalt von 50 μm auf die Stromkollektorfolie aufgetragen. Hier kommt es im Gegensatz zu den PTFE-Varianten zu einer stabilen, homogenen Schicht (siehe Abbildung 3.12). Die Schichtdicke beträgt ca. 5 μm und ist mechanisch stabil. Die grundsätzliche technische Eignung ist gegeben und die Entwicklung wird als erfolgreich betrachtet. Somit kommt der Einsatz des Haftvermittlers auf PVDF-Basis für die weiteren Untersuchungen in Frage.

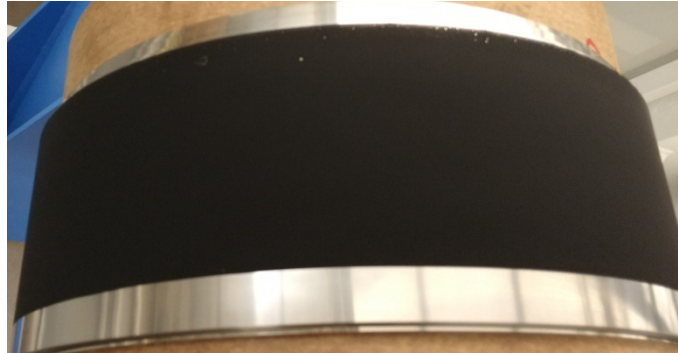


Abbildung 3.12: Haftvermittlerbeschichtung auf PVDF-Basis.

3.2.4.3. Entwicklung Haftvermittler auf Basis von Acrylat

Zusätzlich wird ein Haftvermittler auf Basis von Acrylat (Reinacrylpulver 111, Gerstaecker) untersucht. Dort fungiert Wasser als Lösemittel, was entscheidende Vorteile hinsichtlich Arbeitsschutz, Umweltverträglichkeit sowie energiesparenderen Trocknungsbedingungen mit sich bringt. Die Mischung erfolgt analog zum Prozess mit PVDF. Lediglich der Binderanteil wird auf 30 Gewichtsprozent erhöht. Auch hier resultiert die Mischung in einer homogenen Haftvermittlerschicht, vergleichbar zu Abbildung 3.12. Die grundsätzliche technische Eignung ist gegeben und die Entwicklung wird als erfolgreich betrachtet. Somit eignet sich auch der entwickelte Haftvermittler auf Basis von Acrylat aus technischer Sicht für weitere Untersuchungen.

3.2.4.4. Skalierung der entwickelten Haftvermittler und des Auftragsprozesses

Die Hochskalierung des Mischprozesses für die Haftvermittlerherstellung wird für beide Varianten an einem Dissolver des Typs Dispermat CN 100 der Firma VMA Getzmann an einem 100 L Mischer untersucht. Zum Einsatz kommt hier eine Dissolverscheibe mit einem Durchmesser von 200 mm. Die Drehzahlen werden auf 1500 U/min für das Bindemittel sowie 1850 U/min für Ruß angepasst. Die Mischzeit bleibt bei jeweils 15 Minuten. Die resultierende Paste zeigt vergleichbare Eigenschaften wie die Labormischung, weswegen der Mischprozess als skalierbar angesehen wird.

Die Hochskalierung des Beschichtungsprozesses erfolgt an einer Sonderanfertigung der Firma KMS Technology. Sie weist eine Trocknungsstrecke von 2 mal 8 Metern auf. Es liegen zwei Messerrakel-Einsätze vor, sodass beide Seiten der Stromkollektorfolie bei einem Durchlauf beschichtet werden können. Bei einem Nassspalt von 50 μm stellt sich auch hier eine homogene, stabile Haftvermittlerschicht ein. Getrocknet beträgt die Schichtdicke wie im Labormaßstab ca. 5 μm . Die Beschichtung konnte mit bis zu 4,5 m/min erfolgen, was die maximale Anlagengeschwindigkeit darstellte. Aufgrund der vergleichbaren Eigenschaften zwischen Groß- und Labormaßstab wird auch der Beschichtungsprozess als erfolgreich skalierbar angesehen.

3.2.4.5. Bewertung Haftvermittler

Es ist eine stabile Haftvermittlerschicht im Labor- sowie Produktionsmaßstab sowohl mittels Acrylat- als auch PVDF-Bindemittel darstellbar. Eine Übersicht der untersuchten Haftvermittlervarianten sowie deren Evaluation ist in Tabelle 3.6 zu finden. Allgemein zeigt sich die grundsätzliche technische Eignung der Haftvermittler auf PVDF- sowie Acrylatbasis, da dort eine stabile und homogene Haftvermittlerschicht erzeugt werden kann. Aus ökonomischen und ökologischen Aspekten überwiegen die Vorteile des Acrylats aufgrund der Verwendung von Wasser als Lösemittel, fluorfreier Prozessierung, niedrigeren Trocknungsparametern, geringeren Sicherheitsanforderungen sowie kostengünstigeren Rohstoffpreisen. Nichtsdestotrotz muss für eine finale Auswahl die Funktionalität des Haftvermittlers als Bindeglied zwischen Stromkollektor und Elektrode gegeben sein. Dies wird im folgenden Kapitel 3.2.5 anhand der Nachlamination untersucht. Die Ergebnisse sind bereits in Tabelle 3.6 zu finden.

Tabelle 3.6: Überblick der entwickelten Haftvermittlervarianten mit qualitativer Bewertung. ++ = sehr gut; + = gut; 0 = nicht bewertet; – = schlecht, -- = sehr schlecht.

Variante	Stabilität Haftvermittler	Ökonomische Aspekte	Ökologische Aspekte	Eignung für Elektroden
PTFE-Pulver	--	–	--	0
PTFE- Dispersion	--	–	–	0
PVDF+NMP	++	+	–	++
Acrylat+Wasser	++	++	++	++

3.2.5. Zelldesign 3 Trockene Verarbeitung: Nachlamination mit Haftvermittler

Nach erfolgreicher Entwicklung einer Haftvermittlerschicht als mögliches Bindeglied zwischen Elektrode und Stromkollektor wird der Prozess der Nachlamination erneut evaluiert. Für die Nachlamination gelten die gleichen Hauptbewertungskriterien wie zuvor: Erhöhung der Elektrodenstabilität, indem ein Elektroden-Stromkollektorverbund erzeugt wird.

Es wird genauso vorgegangen wie bei dem ersten Versuch der Nachlamination ohne Haftvermittler. Auf den Stromkollektor mit jeweiliger Haftvermittlerbeschichtung wird ein Anoden- respektive Kathodenpressling platziert. Dieser Komponentenstapel wird in den Rollenlaminator gegeben. Die Einstellungen sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Laminatoreinstellungen für die Nachlamination mit Haftvermittler auf PVDF- sowie Acrylatbasis.

Komponente	Kraft in N/cm	Geschwindigkeit in mm/s	Spalt in mm	Temperatur in °C
Anode	250	21	1,5	150
Kathode	250	21	1,2	150

Daraus resultiert für beide Elektroden sowie mit beiden Haftvermittlervarianten jeweils ein stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund. Dies wird mittels der beschriebenen Haftungsmessungen überprüft (siehe Kapitel 2.5.2). Der Gravitationstest, sowohl 90° als auch 180°, werden von allen Varianten bestanden, wohingegen der Glasstabtest jeweils zu einem Adhäsionsbruch führt. Dadurch ist das Wickeln der Elektroden nicht möglich. Dennoch zeigt sich eine erfolgreiche Umsetzung des neuen Zelldesigns, bei dem ein Elektroden-Stromkollektorverbund mit gesteigerter Stabilität vorliegt. Dies wirkt sich wie eingangs beschrieben positiv auf die erzielbare Kapazität aus. Zudem lassen sich die Elektroden für den Assemblierprozess durch den direkten Verbund mit dem Stromkollektor besser stapeln und verarbeiten als über den reinen Pressprozess.

Bei Einstellungen des Laminators mit niedrigerer Temperatur oder Kraft kommt es zu keinem stabilen Verbund. Insbesondere bei Temperaturen kleiner 100 °C kommt es durchgängig zu einem Adhäsionsbruch beim 90°-Gravitationstest. Somit wird der Temperatur bei der Bindemittelaktivierung eine große Rolle zugeschrieben. Eine exemplarische Rasterelektronenaufnahme einer Kathode aus erfolgreicher Nachlamination ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Dort sind im Gegensatz zum reinen Elektrodenpressling (vgl. Abbildung 3.5) leichte Binderfibrillen zu erkennen. Dies erklärt die verbesserte Haftung und damit einhergehend die bessere Elektrodenstabilität. Als Folge ist eine höhere Ausnutzung der Kapazität zu erwarten.

Gibt man den erzeugten Verbund anschließend in den wässrigen Elektrolyten, so bleibt die grundsätzliche Haftfähigkeit der Elektrode auf dem Stromkollektor über den Untersuchungszeitraum von 12 Monaten bestehen. Befürchtete Auflösungserscheinungen auf Seiten des theoretisch wasserlöslichen Acrylats traten nicht auf. Durch den Einfluss der Temperatur sowohl während des Beschichtens als auch während des Laminierens kommt es zu einer Nachvernetzung des Acrylats, wodurch die Löslichkeit in Wasser reduziert wird.

Durch die grundsätzliche technische Eignung beider Haftvermittlervarianten kann hier die Entscheidung auf Grundlage weiterer Gesichtspunkten getroffen werden. Durch den Einsatz von Wasser als Lösemittel sowie der Fluorfreiheit von Acrylat bietet diese Variante ökologische Vorteile im Vergleich zum fluorhaltigen PVDF sowie dem organischen Lösemittel NMP. Daraus ergeben sich zudem verminderte Anforderungen an Arbeitssicherheitsvorgaben. Weiterhin ist die Prozessierung bei deutlich geringeren Trocknungstemperaturen (durchschnittlich 70 °C zu 140 °C) erfolgreich möglich, wodurch die Energieintensivität des Beschichtungsprozesses reduziert wird. Somit liegen bei der Verwendung von Acrylat neben ökologischen auch ökonomische Vorteile vor, wodurch Acrylat

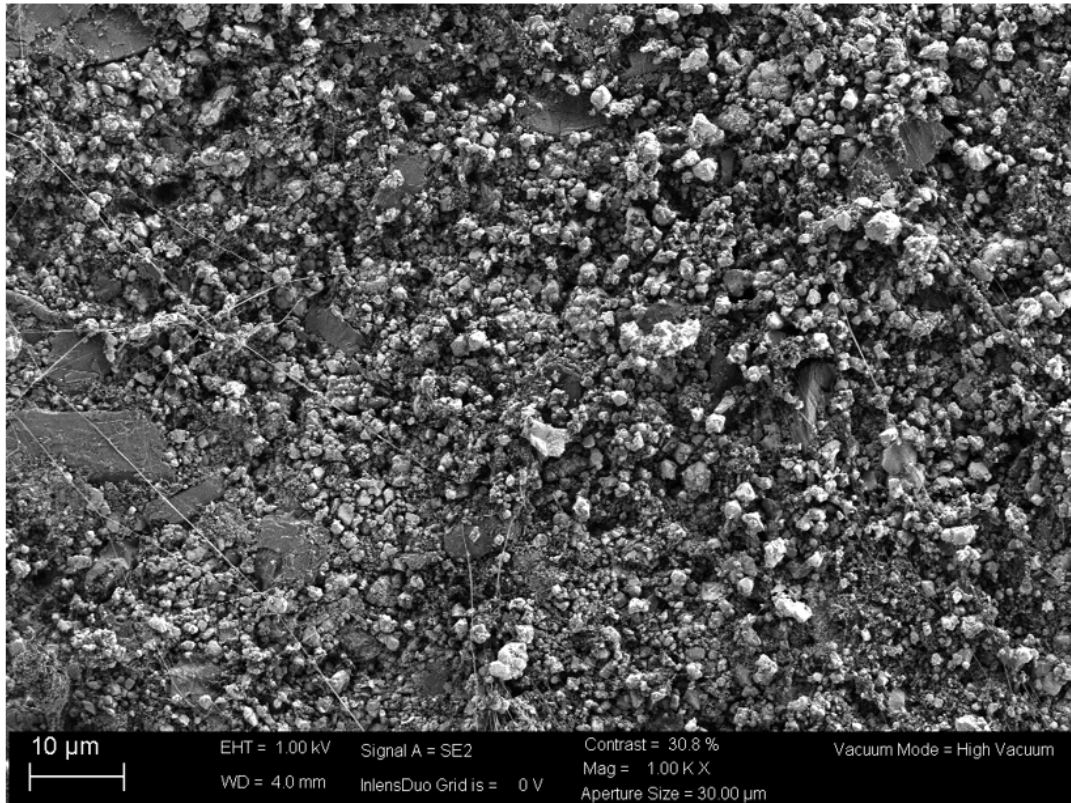


Abbildung 3.13: REM-Aufnahme einer exemplarischen Kathodenelektrode aus Nachlamination mit Anzeichen für Binderfibrillation.

als bevorzugte Variante für die Haftvermittlerherstellung ausgewählt wird.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Erhöhung der Elektrodenstabilität und das Erzeugen eines Elektroden-Stromkollektorverbunds mit dem entwickelten Nachlaminationsprozess sowohl für Anoden als auch für Kathoden erfolgreich möglich ist. Den entscheidenden Einfluss hat die Temperatur, da ein reines Pressen vom Elektrodenpressling auf den mit Haftvermittler beschichteten Stromkollektor zu keinerlei anhaltender Kontaktierung führt. Prozessüberlegung 3 stellt somit eine neue Möglichkeit zur Elektrodenherstellung für den Dual-Ionen-Speicher dar und wird für weitere Untersuchungen in Betracht gezogen. Die neuartige Entwicklung ermöglicht ein neues Zelldesign für den Dual-Ionen-Speicher und lässt eine Steigerung der nutzbaren Kapazität erwarten. Der erfolgreiche Prozessablauf ist beispielhaft in Abbildung 3.14 dargestellt.

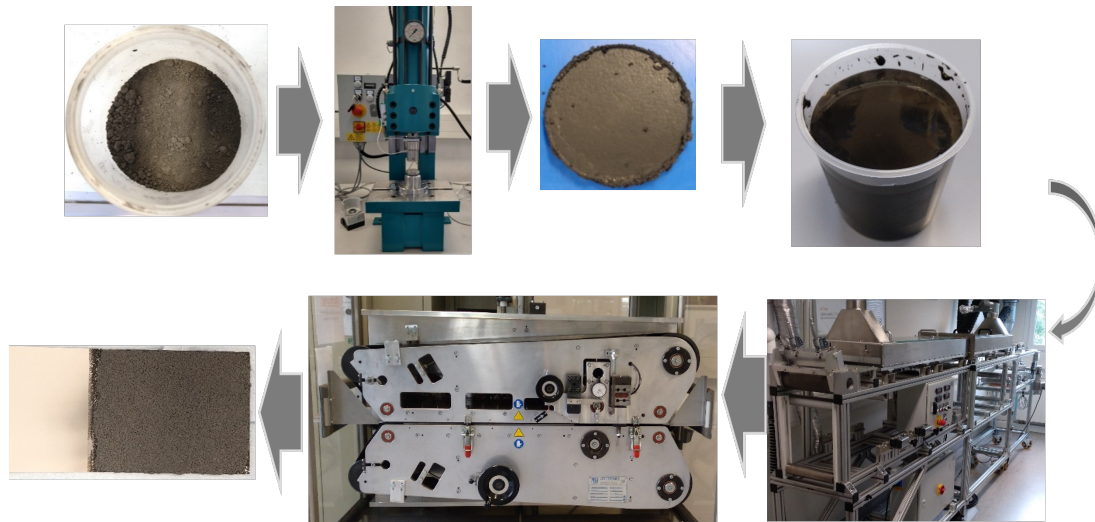


Abbildung 3.14: Prozessablauf der erfolgreichen Nachlamination. Entlang der Pfeilrichtung: trockenes Elektrodenpulver, Pressprozess, fertiger Elektrodenpressling, fertige Haftvermittlerpaste, Beschichtungsprozess, Nachlaminationsprozess, stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund als fertige Elektrode.

3.2.6. Zelldesign 4 Trockene Verarbeitung: Direktlamination

Stellt der Prozess der Nachlamination noch einen zusätzlichen Prozessablauf dar, so steht bei der Direktlamination der Ersatz des Pressprozesses im Vordergrund. Die Idee ist es, das trockene Elektrodenpulver direkt unter Einfluss von Temperatur und Kraft, sprich Lamination, auf den Stromkollektor aufzubringen und so einen stabilen Elektroden-Stromkollektorverbund in einem Prozess zu erzeugen. Die Überlegung basiert auf der Annahme, dass eine direkte Aktivierung des Bindemittels während des Laminationsvorgangs zu einer besseren Binderfibrillation und damit einhergehend besserer Elektrodenstabilität führt als bei einer geteilten Binderaktivierung, wie im Nachlaminationsprozess. Im Letzteren erfolgt im ersten Schritt eine Binderaktivierung über den Pressprozess und anschließend eine erneute Aktivierung der Binderketten durch die Lamination. Erfolgt eine einzige Binderfibrillation zur gleichzeitigen Bildung der Elektrodenkohäsionskräfte und der Adhäsionskräfte zum Stromkollektor in einem Prozess, verbessert sich theoretisch die Aufteilung der Bindemittelfunktionen. Dies sollte zu einer verbesserten Elektrodenstabilität führen, welche sich wiederum positiv auf die Kapazität auswirkt. Als Hauptkriterien werden wie bei der Nachlamination die Elektrodenstabilität sowie die Erzeugung eines Elektroden-Stromkollektorverbunds angesehen.

3.2.6.1. Durchführung

Wie bei der Nachlamination wird auch hier ein Rollenlaminator (BLE 282 D, Arcotronics) zur Untersuchung der grundsätzlichen Funktionalität der Direktlamination eingesetzt. Zunächst wird die jeweilige Elektrodenmischung gemäß dem bestehenden Prozess abgewogen und auf ein zugeschnittenes Stück Stromkollektor (Maße 63 x 63 mm) dosiert. Diese Kombination wird anschließend durch den Laminator gefahren. Die gewählten Ein-

stellungen sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

Tabelle 3.8: Laminatoreinstellungen für Erstuntersuchungen der Direktlamination mit Haftvermittler auf PVDF- sowie Acrylatbasis.

Komponente	Kraft in N/cm	Geschwindigkeit in mm/s	Spalt in mm	Temperatur in °C
Anode	300	21	1,0	150
Kathode	300	21	0,8	150

Vergleichbar zur Nachlamination ist auch hier kein stabiler Verbund entstanden. Die Komponenten Elektrodenpulver sowie Stromkollektor liegen als zwei separate Schichten ohne merkliche Kontaktierung vor. Jedoch zeigt sich beim Elektrodenpulver schon eine deutliche Veränderung. Das vorher feine, staubige Pulver hat sich durch die Lamination bereits zu einer einheitlichen Elektrodenschicht verdichtet, lediglich die Kontaktierung zum Stromkollektor fehlt.

Analog zum Nachlaminationsprozess entsteht die Idee des Einsatzes eines Haftvermittlers als Verbindungsschicht zwischen Stromkollektor und Elektrode. Die Entwicklung der Haftvermittlervarianten ist in Kapitel 3.2.4 nachzulesen. Auch für die Durchführung der Direktlamination kommen die beiden Haftvermittlervarianten auf PVDF- respektive Acrylatbasis in Betracht und beide Optionen werden untersucht.

Der oben beschriebene Prozess der Direktlamination wird wiederholt, mit dem Unterschied, dass ein Stromkollektor mit Haftvermittlerbeschichtung zum Einsatz kommt. Die Laminatoreinstellungen sind erneut Tabelle 3.8 zu entnehmen.

3.2.6.2. Ergebnisse

Durch den Einsatz des Haftvermittlers, unabhängig von der Binderbasis, ist die Herstellung eines stabilen Elektroden-Stromkollektorverbunds möglich. Das gilt sowohl für Anoden als auch für Kathoden. Die Stabilität wird mittels Gravitations- sowie Glasstabtest qualitativ bewertet. Alle Varianten bestehen den Gravitationstest sowohl bei 90° als auch bei 180°. Zusätzlich ist bei den untersuchten Varianten bis zu einem gewissen Grad auch das Biegen um einen Glasstab möglich. Wird der Biegeradius zu klein zeigen sich jedoch leichtes Aufbrechen der Elektrode sowie leichtes Abplatzen vom Stromkollektor (siehe Abbildung 3.15). Sowohl Kohäsions- als auch Adhäsionskräfte sind für die Belastung bei der hohen Elektrodendicke nicht ausreichend. Dennoch zeigt sich eine deutlich stabilere Elektrode als beim Pressprozess, Beschichtungsprozess oder Nachlaminationsprozess. Dies lässt gemäß der anfänglichen Hypothese auf eine bessere Binderfibrillation schließen. Eine Untersuchung mittels REM unterstreicht diese Vermutung (siehe Abbildung 3.16).

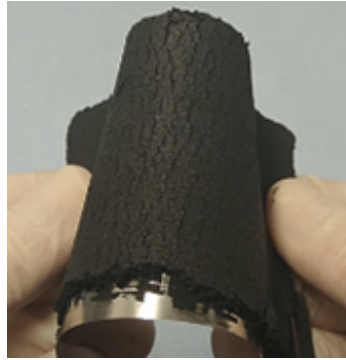


Abbildung 3.15: Biegsame Elektrode aus Direktlaminationsprozess.

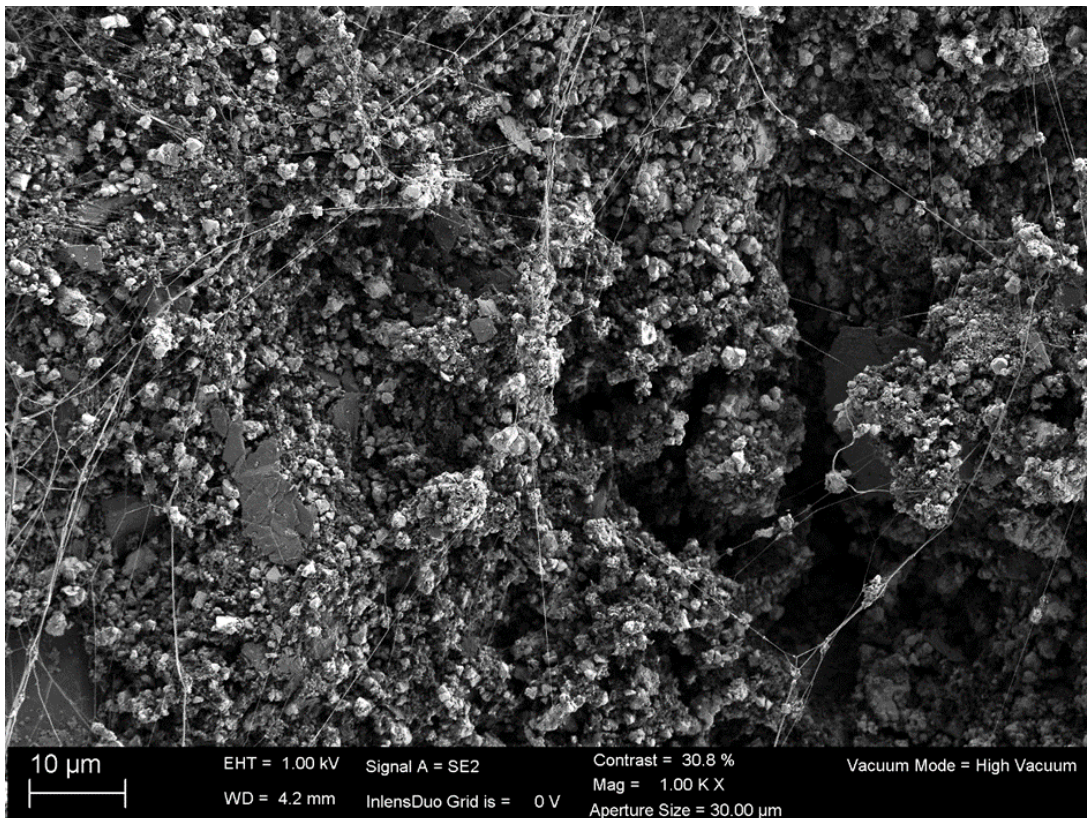


Abbildung 3.16: REM-Aufnahme einer exemplarischen Kathodenelektrode aus Direktlaminationsprozess mit Anzeichen für Binderfibrillation.

Über die gesamte Elektrodenfläche sind nun feine Bindemittelfibrillen verteilt, die die einzelnen Elektrodenbestandteile untereinander verbinden. Die Fibrillenbildung ist stärker ausgeprägt als beim Pressprozess (Abbildung 3.5) sowie Nachlaminationsprozess (Abbildung 3.13) und erklärt die verbesserte Elektrodenstabilität.

3.2.6.3. Bewertung

Da auch hier beide Varianten des Haftvermittlers technisch funktionieren, gilt die bevorzugte Haftvermittlerformulierung analog zur Nachlaminations auf Acrylatbasis.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Erhöhung der Elektrodenstabilität

und das Erzeugen eines Elektroden-Stromkollektorverbunds mit dem entwickelten Direktlaminationsprozess sowohl für Anoden als auch für Kathoden erfolgreich möglich ist. Den entscheidenden Einfluss hat die Temperatur, da ein reines Pressen vom Elektrodenpulver auf den mit Haftvermittler beschichteten Stromkollektor zu keinerlei anhaltender Kontaktierung führt. Prozessüberlegung 4 stellt somit eine neue Möglichkeit zur Elektrodenherstellung für die Dual-Ionen-Batterie dar und wird für weitere Untersuchungen in Betracht gezogen. Der erfolgreiche Prozessablauf ist beispielhaft in Abbildung 3.17 dargestellt. Das entwickelte, neuartige Zelldesign über Direktlamination ermöglicht es, die zwei Hauptherausforderungen des bestehenden Status Quo – mechanische Stabilität sowie Kontaktierung zum Stromkollektor – in einem Prozessschritt zu verbessern.

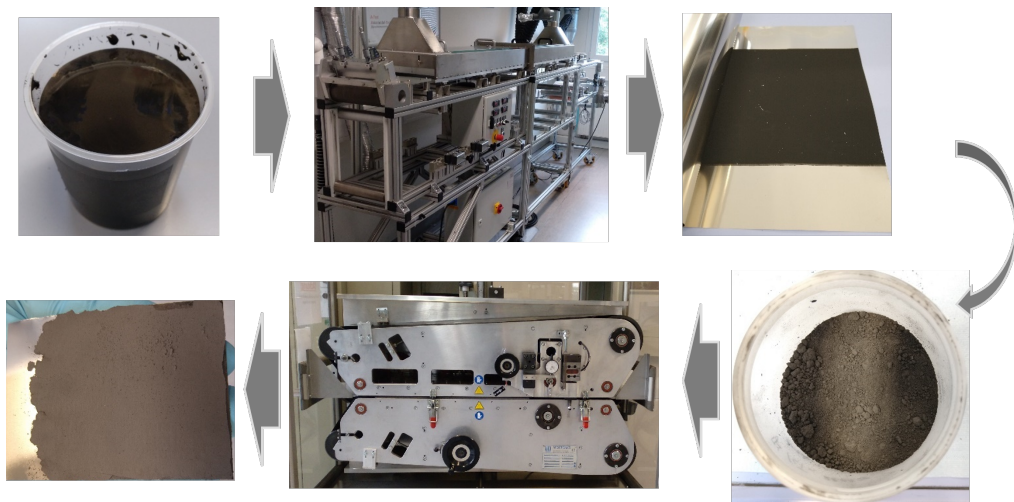


Abbildung 3.17: Prozessablauf der erfolgreichen Direktlamination. Entlang der Pfeilrichtung: fertige Haftvermittlerpaste, Beschichtungsprozess, Stromkollektor mit Haftvermittlerbeschichtung, trockenes Elektrodenpulver, Direktlaminationsprozess, stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund als fertige Elektrode.

3.2.7. Prozessauswahl Elektrodenherstellung für neuartiges Zelldesign

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Prozesse zur Elektrodenherstellung als Alternative zum bestehenden Kaltpressprozess entwickelt, beschrieben, durchgeführt und bewertet. Der Beschichtungsprozess führte trotz unterschiedlicher Varianten nicht zu einer erfolgreichen Elektrodenherstellung. Da zusätzlich weitere prozesstechnische Nachteile, wie Aufwand, Energiebedarf und ökologischer Einfluss, auftreten, wird die Prozessvariante verworfen und nicht weiter untersucht. Der Fokus der Entwicklungen liegt auf der Herstellung eines direkten Elektroden-Stromkollektorverbundes mit gleichzeitiger Erhöhung der Elektrodenstabilität. Diese technische Anforderung wird sowohl durch den Nachlaminations- als auch den Direktlaminationsprozess mit Haftvermittlereinsatz erfüllt. Durch Erfüllung der Hauptanforderung stehen somit nun andere Aspekte, wie Prozesskomplexität und ökologische Beeinflussung für die weitere Auswahl im Vordergrund.

Für den Nachlaminationsprozess ergeben sich drei Hauptprozesse, für die jeweils zusätzliche Begleitprozesse erforderlich sind. Die Hauptprozesse sind Elektrodenpressen, Haftvermittlerbeschichtung und Lamination. Da die Elektrodenpresslinge weiterhin die Ausgangsbasis bilden, werden einige nachteilige Eigenschaften auch auf den Nachlaminationsprozess übertragen. Dazu zählen unter anderem die Limitierungen hinsichtlich Elektrodengröße sowie Prozessflexibilität und -stabilität. Zudem wird die Prozesszeit des langsamen Pressvorgangs zusätzlich erhöht.

Für die Direktlamination ergeben sich wiederum zwei Hauptprozesse mit jeweils zugehörigen Begleitprozessen. Die Hauptprozesse sind Haftvermittlerbeschichtung und Elektrodenlamination. Verglichen mit der Nachlamination stellt die Direktlamination den einfacheren Prozess mit weniger erforderlichen Anlagen dar. Daraus folgen reduzierte ökonomische sowie ökologische Einflüsse. Zudem werden durch den Wegfall des Pressprozesses einige Limitationen nicht mit auf den neu entwickelten Prozess übertragen. Neben den prozesstechnischen, ökologischen und ökonomischen Vorteilen der Direktlamination gegenüber der Nachlamination zeigen sich auch noch technische Verbesserungen aus Elektrodensicht. Der Direktlaminationsprozess führt zu einer vermehrten Bindemittelaktivierung mit einhergehender verbesserter Elektrodenstabilität sowie Stabilität des Elektroden-Stromkollektorverbunds. Zudem kann die Prozesszeit durch den kontinuierlichen Vorgang reduziert werden.

Zusammenfassend ist ein Überblick der entwickelten Produktionsprozesse sowie deren qualitative, technische Bewertung in Tabelle 3.9 zu finden. Die Direktlamination stellt die beste Variante dar, da durch sie ein stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund erzeugt wird, der zugleich die Flexibilität erhöht sowie die Prozesszeit verringert. Daher werden alle weiteren Elektroden in dieser Forschungsarbeit mit dem Direktlaminationsprozess hergestellt. Eine Verbesserung der Kapazitätsausnutzung ist zu erwarten.

Tabelle 3.9: Überblick der entwickelten Produktionsprozesse mit qualitativer Bewertung. ++ = sehr gut; + = gut; - = schlecht, -- = sehr schlecht.

Variante	Prozessaufwand	Elektrodenstabilität	Stromkollektorverbund	Prozesszeit	Ökologische Aspekte
Beschichten	-	--	-	++	--
Nachlamination	--	+	+	-	-
Direktlamination	+	++	++	++	+

3.3. Prozessoptimierung Direktlamination

Nachdem die grundsätzliche Funktionalität der Direktlamination dargelegt und der Prozess im Hinblick auf die untersuchten Kriterien als am besten identifiziert wurde, wird dieser nun genauer beleuchtet. Die anfänglichen Parameter sowie Materialauswahl werden, mit dem Hauptkriterium der mechanischen Stabilität, systematisch untersucht. Anschließend wird die Skalierbarkeit überprüft. Ziel dieser Untersuchungen ist es, einen

verbesserten Direktlaminationsprozess zu entwickeln, der dem etablierten Pressprozess anschließend gegenübergestellt werden kann. Hieraus resultiert eine Empfehlung für das weitere Vorgehen in dieser Arbeit aber auch für die Fertigung des Dual-Ionen-Speichers.

Zunächst werden die Prozessparameter genauer beleuchtet und eine finale Empfehlung der geeignetsten Parameter für die höchste Elektrodenstabilität gegeben. Anschließend liegt der Fokus auf der Materialauswahl für Kathoden sowie Anoden, ebenfalls im Hinblick auf die mechanische Elektrodenstabilität und zusätzlich die Benetzbarkeit mit Elektrolyt. Auch hier wird eine Empfehlung für die einzusetzenden Materialien ausgesprochen. Abschließend wird die Skalierbarkeit der Direktlamination im Hinblick auf Elektrodenstabilität und Erzeugung des Elektroden-Stromkollektorverbunds analysiert.

3.3.1. Prozessoptimierung über Prozessparameter

Im Rahmen der Steigerung der Elektrodenstabilität aus dem Direktlaminationsprozess werden verschiedene Laminationsparameter systematisch untersucht. Als zu optimierende Parameter über die Prozesseinstellungen wird die Elektrodenstabilität betrachtet. Dies ermöglicht eine schnelle, qualitative Aussage über die Funktionalität der jeweiligen Prozessparameter. Die Stabilität wird mittels Gravitations- sowie Glasstabtest überprüft.

Grundsätzlich sind beim Laminator der Druck und die Temperatur die Haupteinstellgrößen. Ziel der Untersuchung ist es, vordergründig die Elektrodenstabilität zu erhöhen. Dafür werden die Laminationskraft sowie -temperatur gezielt gesteuert, da das Bindemittel unter Einfluss von Temperatur und Druck zu fließen beginnt. Gegensätzlich zur technischen Auslegung sind aus ökonomischen Gesichtspunkten niedrigere Temperaturen sowie geringere Drücke zu bevorzugen. Zudem ist die Temperatureinstellung der energiereicheren Teil der Lamination, weswegen hier besonders auf eine Reduktion zu achten ist.

Die jeweiligen Anoden- und Kathodenmischungen werden grundsätzlich, wie im Kapitel 3.2.3 beschrieben, zum Elektroden-Stromkollektorverbund verarbeitet. Eine Übersicht über die Laminationsparameter sowie Ergebnisse der Elektrodenstabilität ist in Tabelle 3.10 zu finden. Eine geringe Stabilität wird definiert als nicht bestehen des Gravitationstests, mittlere Stabilität bei Bestehen des Gravitationstests aber nicht des Glasstabtests sowie hohe Stabilität bei Bestehen des Gravitations- und Glasstabtests.

Sowohl für Anoden als auch für Kathoden zeigt sich der dominante Einfluss der Temperatur auf die Elektrodenstabilität. Erst ab einer Temperatur von 150 °C kommt es zu stabilen Elektroden. Die Krafteinstellung spielt eine untergeordnete Rolle. Bei der Temperatur ist neben der Höhe auch die Verweilzeit der Elektrode in der Heizzone relevant. So zeigt sich beispielsweise bei 100 °C und 11 mm/s Vorschubgeschwindigkeit ebenfalls ein stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund, wohingegen bei 22 mm/s 150 °C erforderlich sind. Bei der Heizstrecke von 60 cm ergibt sich somit bei der 100 °C-Variante ein Einfluss von 90,9 °C bezogen auf die Verweilzeit, wohingegen die 150 °C-Variante 68,2 °C ergibt. Im Sinne der Prozesszeit und der reduzierten erforderlichen spezifischen Temperatur wird die 150 °C-Variante bevorzugt. Der Einfluss der Kraft zeigt sich lediglich im Rahmen der jeweils gleichen Temperatureinstellung. Beispielsweise bei der eingestellten

Tabelle 3.10: Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter zur Optimierung der Elektrodenstabilität mit qualitativer Bewertung der Anoden sowie Kathodenergebnisse. ○ = geringe Stabilität, ◐ = mittlere Stabilität, ● = hohe Stabilität

Kraft in N/cm	Temperatur in °C	Anodenstabilität	Kathodenstabilität
100	22	○	○
200	22	○	○
400	22	○	○
100	50	○	○
200	50	○	○
400	50	○	○
100	100	◐	◐
200	100	◐	◐
400	100	◐	◐
100	150	●	●
200	150	●	●
400	150	●	●

Temperatur von 150 °C ist die Elektrode geringfügig stabiler bei 200 N/cm als bei 400 oder 100 N/cm. Liegt die Kraft bei 400 N/cm so weisen die Elektroden am Rand bereits leichte Verformungserscheinungen auf, wodurch die Kraft als zu hoch angesehen wird. Bei 100 N/cm ist hingegen das mechanische Entfernen der Elektrodenschicht vom Stromkollektor einfacher möglich als bei der 200 N/cm Variante. Die Kraft wird als zu niedrig angesehen.

Somit ergeben sich für die im Kapitel 3.1 aufgelisteten Materialien für Anoden und Kathoden die Laminatoreinstellungen 150 °C, 200 N/cm, 22 mm/s sowie ein Spalt von 1,0 mm respektive 0,8 mm für Anode und Kathode. Diese führen zur höchsten Elektrodenstabilität und somit auch einer erhöhten Wahrscheinlichkeit der Kapazitätssteigerung für das neuartige Zelldesign aus Direktlamination. Die Versuchsmatrix gilt es jedoch für weitere Bindemittel zu wiederholen, da sich die Fließeigenschaften abhängig von der Partikelmorphologie verändern können.

3.3.2. Prozessoptimierung über Materialauswahl

Bei der Materialauswahl im Sinne der Prozessierbarkeit wird auch die Elektrodenstabilität als Hauptkriterium angesehen. Dies führt am Ende zu einer Materialvorauswahl, die erst mittels elektrochemischer Untersuchungen der Batteriezelle (vgl. Kapitel 4) final erfolgen kann. Als Haupteinflussbestandteil auf die Elektrodenstabilität wird das Bindemittel angesehen. Da PTFE grundsätzlich hydrophobe Eigenschaften aufweist, wird zusätzlich noch die Benetzbarkeit mit Elektrolyt (kurz: Elektrolytbenetzbarkeit) als Charakterisierungsgröße hinzugezogen. Hier erfolgt eine qualitative Bewertung über einen Tropfentest. Bei diesem wird ein definierter Tropfen des wässrigen Elektrolyten auf die

Elektrode gegeben und der Kontaktwinkel sowie die Eindringdauer beobachtet und bewertet. Dies ist entscheidend, da eine mechanisch stabile Elektrode elektrochemisch inert sein kann, wenn kein Elektrolyt in die Poren eindringen kann. Zumindest bei Interkationselektroden wie bei der Dual-Ionen-Batterie ist dies der Fall. Ebenso werden diese Kriterien von der Auswahl der Leitadditive beeinflusst. Im Folgenden wird daher zunächst auf die Auswahl der Kathodenmaterialien eingegangen mit besonderem Fokus auf Bindemittel und Leitadditivmaterialien im Hinblick auf Stabilität und Benetzbarkeit. Es wird abschließend eine Empfehlung für die Materialvorauswahl gegeben, welche in elektrochemischen Vermessungen detaillierter untersucht werden sollten. Gleiches wird für die Anoden im Anschluss präsentiert.

3.3.2.1. Binder- und Leitadditivauswahl Kathode

Für Kathoden wurden die in Tabelle 3.11 dargestellten Bindemittel getestet und hinsichtlich Elektrodenstabilität sowie Elektrolytbenetzbarkeit untersucht. Die Materialauswahl erfolgte basierend auf den jeweiligen Herstellerempfehlungen. In Rücksprache der Erstergebnisse mit den Herstellern wurden weitere Proben bereitgestellt. Führten diese zu keiner weiteren Verbesserung, wird die Materialsuche bezogen auf das Bindemittel im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

Tabelle 3.11: Untersuchte Bindemittel für Kathoden.

Name	Hersteller	Partikelgröße in μm
Polymist F5A	Solvay	N.N
Dyneon TF 9207 Z	3M	4
Dyneon TF 2021 Z	3M	500
Dyneon TFM 1700	3M	25
Dyneon TFM 2001 Z	3M	N.N
Dyneon TF 1750	3M	25
Algoflon DF 130 F	Solvay	N.N
Algoflon F5S	Solvay	20
Algoflon F7	Solvay	15
Algoflon DF681F	Solvay	N.N
Algoflon L203	Solvay	5

Für diese Materialien werden die jeweiligen Formulierungen mittels des entwickelten Zweischritttrockenmischprozesses vermischt und analog den Prozessparametern im Kapitel 3.3.1 verarbeitet. Die detaillierten, qualitativen Ergebnisse hinsichtlich Elektrodenstabilität aller untersuchten Bindemittel sind in Anhang A.1, Tabelle A.1 zusammengefasst. Analog zur Bewertung der Elektrodenstabilität bei den Prozessparametern gilt: geringe Stabilität wird definiert als nicht bestehen des Gravitationstests, mittlere Stabilität bei

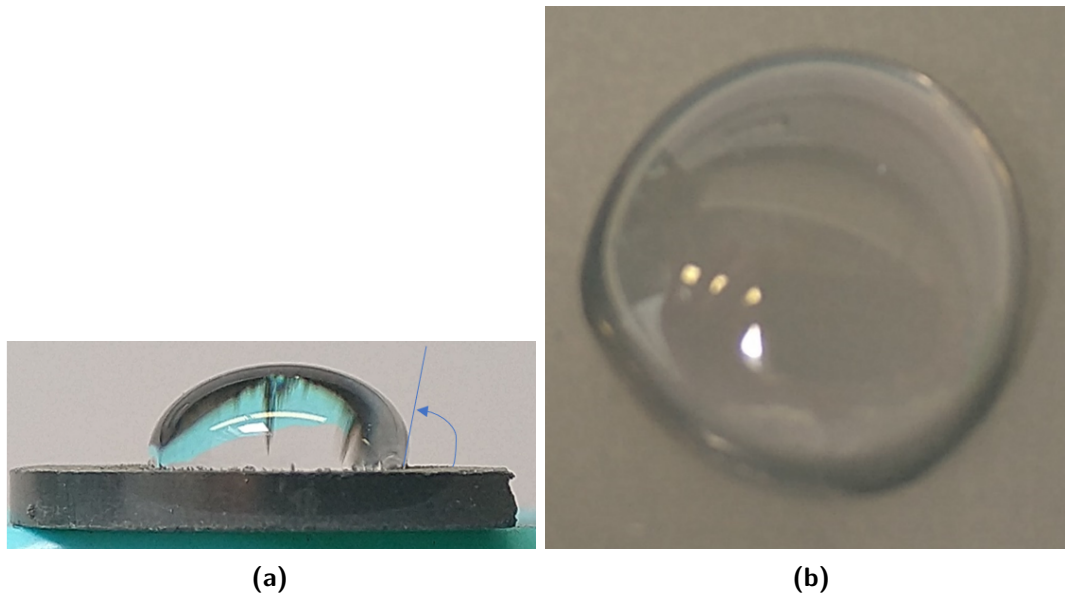


Abbildung 3.18: Beispielhafte Darstellungen eines guten, hohen Kontaktwinkels mit Elektrolyt.

Bestehen des Gravitationstests aber nicht des Glasstabtests sowie hohe Stabilität bei Bestehen des Gravitations- und Glasstabtests.

Für die untersuchten Materialien zeigt sich der dominante Einfluss der Temperatur. Hohe Stabilität wird analog zur Prozessparameterauswahl nur bei 150 °C erreicht. Es zeigt sich erneut, dass die Aktivierung des Bindemittels und der damit einhergehenden Ausbildung der Fibrillen zum Erzeugen einer stabilen Elektrode vorrangig durch die Temperatur bestimmt wird. Das deckt sich mit den Eigenschaften thermoplastischer Kunststoffe, welche bei höheren Temperaturen ein besseres Fließverhalten aufweisen. Auch für die bei dieser Temperatur untersuchten Varianten führt eine Kraft von 200 N/cm zu den stabilsten Elektroden. Allgemein zeigt sich, dass lediglich zwei Bindemittel, Algoflon L203 und Dyneon 2021 Z, eine hohe Elektrodenstabilität erzielen. Bei diesen Kraft- und Temperatureinstellungen werden im weiteren Verlauf noch drei Varianten der Firma Daikin (Polyflon PTFE F-106C, F-303 sowie D-210C) untersucht. Diese zeigten jedoch hinsichtlich Stabilität keinerlei Verbesserung und werden daher nicht weiterverfolgt.

Für eine finale Bewertung ist noch die Betrachtung der Benetzbarkeit vonnöten. Als schlechte Benetzung wird ein kleiner Kontaktwinkel sowie eine lange Eindringzeit betrachtet, als gute Benetzung ein hoher Kontaktwinkel und eine kurze Eindringdauer. Ist einer der beiden Parameter positiv, spricht entweder hoher Kontaktwinkel oder kurze Eindringzeit, wird die Benetzbarkeit als Mittel betrachtet. Ein beispielhafter guter Kontaktwinkel ist in Abbildung 3.18 zu sehen, wohingegen sich ein schlechter Kontaktwinkel dadurch auszeichnet, dass der Elektrolyttropfen direkt von der Elektrode abperlt und nicht auf ihr verweilt.

Die Übersicht der qualitativen Bewertung der untersuchten Bindemittel hinsichtlich Elektrolytbenetzbarkeit ist in Anhang A.1, Tabelle A.2 zu finden. Es zeigt sich, dass die Benetzbarkeit unabhängig von den Prozessparametern ausfällt und lediglich von den Ei-

genschaften des Bindemittels abhängt. Folglich können die Parameter verwendet werden, die zu einer stabilen Elektrode führen. Beim Bindemittel gilt: entweder dominieren die hydrophoben Eigenschaften oder nicht. Eine gute Benetzung zeigen die Bindemittel, die eine vergleichbare Partikelgröße wie das Kathodenaktivmaterial ($d_{50} = 18 \mu\text{m}$) aufweisen oder größer sind. Ist das Bindemittelpartikel kleiner, ist die Benetzung schlecht. Dies spricht dafür, dass eine feinere Verteilung des Bindemittels vorliegt und bei Ausbildung der Fibrillen ein engmaschigeres, hydrophobes Netz entsteht, welches die anderen Partikel ummantelt. Dadurch wird der wässrige Elektrolyt abgestoßen und es kommt zu keiner Benetzung. Als Folge würde eine Elektrode schlecht oder sogar gar nicht funktionieren und keine Kapazität ermöglichen.

Betrachtet man die Elektrolytbenetzbarkeit sowie die Elektrodenstabilität gemeinsam ergibt sich folgendes Bild für die Einstellungen 200 N/cm und 150 °C (Abbildung 3.19).

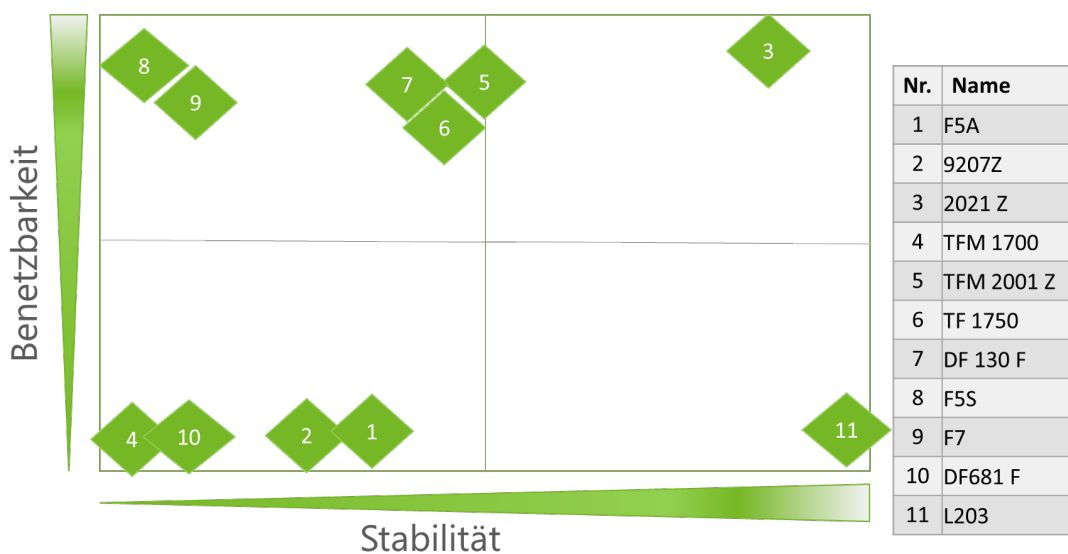


Abbildung 3.19: Kombinierte Bewertungsmatrix zur Bindemittelauswahl für Kathoden.

Es zeigt sich, dass Benetzbarkeit und Stabilität in der Regel gegenläufig sind. Bilden sich beim PTFE gute Fibrillen aus, so sorgt dies für eine hohe Elektrodenstabilität jedoch für eine schlechte Benetzung. Lediglich bei Dyneon TF 2021 Z ist unter den gegebenen Prozessbedingungen eine stabile Elektrode bei guter Benetzung mit Elektrolyt erzielt worden. Es handelt sich um das PTFE mit der höchsten Partikelgröße. Die Vermutung ist, dass diese Partikel zu Beginn der Anmischung global verteilt sind und dann über die Prozesskette hinweg lokale Vernetzungen ausbilden, die sich quer über die Schicht verteilen, anstatt die Partikel hydrophob zu ummanteln. Eine hohe Elektrodenstabilität bei gleichzeitiger Benetzung deutet auf eine gute Ausnutzung der Kapazität hin. Somit fällt die Entscheidung für die weiteren Untersuchungen auf das Kathodenbindemittel Dyneon TF 2021 Z.

Neben dem Bindemittel zeigte sich bei den Versuchen auch der Einfluss der Leitadditive auf die Elektrodenstabilität, wohingegen verschiedene Lithium-Manganoxide die Stabilität nicht merklich beeinflussten. Daher wird zur Vorauswahl der Leitadditive auch

eine Vorabvalidierung der Elektrodenstabilität durchgeführt. Dies geschieht lediglich bei 150 °C sowie 200 N/cm, um den Versuchsaufwand zu reduzieren, da dort bisher stets die höchste Elektrodenstabilität vorliegt.

Die untersuchten Leitadditive sind in Tabelle 3.12 dargestellt. Auch hier wird auf Materialien aus Herstellerempfehlungen beziehungsweise eigener Vorerfahrung zurückgegriffen. Führte der erfolgte Feedback-Loop zu keiner weiteren Verbesserungen, wird das Materialscreening in der Hinsicht nicht weiterverfolgt.

Tabelle 3.12: Untersuchte Leitadditive für Kathodenformulierungen.

Name	Hersteller	Partikelgröße in μm	BET in m^2/g
Graphit KS 6	Imerys	3,3	N.N
Graphit ABG 1010	Superior Graphite	10	30
Ruß Super P	Imerys	0,04	62
Ruß Super C45	Imerys	N.N	45,5
Ruß XPB 538	Orion	N.N	1176
Ruß Kappa 70	Orion	N.N	N.N
Ruß Kappa 100	Orion	N.N	67
Ruß VX72	Cabot	N.N	N.N
Ruß LiTXHP	Cabot	N.N	100

Insbesondere die Rußvarianten mit hoher BET-Oberfläche wurden angepriesen. Jedoch zeigte sich für BET-Oberflächen $> 62 \text{ m}^2/\text{g}$ eine gesteigerte Instabilität der Elektrode. Konnten die Varianten Super P und Super C45 noch den Gravitations- sowie Glasstabtest bestehen, war das für die anderen Typen nicht der Fall. Von diesen zeigte am ehesten Kappa 100 eine stabile Elektrode, jedoch wurde auch hier der Glasstabtest nicht bestanden. Die weiteren Typen bestanden zudem nicht den Gravitationstest. Die Vermutung liegt nahe, dass die hohe Rußoberfläche das Bindemittel okkupiert und somit die Funktionalität der mechanischen Anbindung an den Stromkollektor deutlich einschränkt. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Einschritttrockenmischung. Aus diesen Gründen führte die Rußvorauswahl zu den Typen Super C45 und Super P, bei denen die finale Entscheidung durch elektrochemische Ergebnisse gefestigt wird. Der Einfluss der getesteten Graphitvarianten auf die Elektrodenstabilität ist deutlich verringert. So führten beide Varianten zu mechanisch stabilen Elektroden. Somit wird in weiteren Versuchen im Rahmen der Rezepturentwicklung (Kapitel 4.1) die finale Graphit- sowie Rußauswahl getroffen zwischen KS6 und ABG 1010 beziehungsweise Super P und Super C45.

3.3.2.2. Binder- und Leitadditivauswahl Anode

Auf Anodenseite wird der Testaufwand in Bezug auf das Bindemittel deutlich reduziert, um damit insbesondere den Materialverbrauch des eigens synthetisierten Natriumtitanphosphats zu minimieren. Die Vorauswahl basiert erneut auf den Empfehlungen der Hersteller. Zudem werden die Erkenntnisse aus dem Kathoden-Materialscreening hinzugezogen. Final werden drei Bindemittel, je einer aus den drei zur Verfügung stehenden Partikelgrößenbereichen ($< 10 \mu\text{m}$, $10\text{-}30 \mu\text{m}$ sowie $> 200 \mu\text{m}$) untersucht und sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst.

Tabelle 3.13: Untersuchte Bindemittel für Anodenformulierungen.

Name	Hersteller	Partikelgröße in μm
Dyneon TF 2021 Z	3M	500
Dyneon TF 1750	3M	25
Algoflon L203	Solvay	5

Auch für die Anoden erfolgte die Bewertung hinsichtlich Stabilität und Benetzbarkeit nach den gleichen Untersuchungskriterien wie auf Kathodenseite. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.14 (Stabilität) und Tabelle 3.15 (Benetzbarkeit) zusammengefasst.

Tabelle 3.14: Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter für ausgewählte Bindemittel auf Anodenseite zur Optimierung der Elektrodenstabilität mit qualitativer Bewertung der Ergebnisse. \circ = geringe Stabilität, \bullet = mittlere Stabilität, \bullet = hohe Stabilität.

Kraft in N/cm	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	2021Z	TF1750	L203
100	22	\circ	\circ	\circ
200	22	\circ	\circ	\circ
400	22	\circ	\circ	\circ
100	50	\circ	\circ	\bullet
200	50	\circ	\circ	\bullet
400	50	\circ	\circ	\bullet
100	100	\bullet	\bullet	\bullet
200	100	\bullet	\bullet	\bullet
400	100	\bullet	\bullet	\bullet
100	150	\bullet	\bullet	\bullet
200	150	\bullet	\bullet	\bullet
400	150	\bullet	\bullet	\bullet

Tabelle 3.15: Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter für ausgewählte Bindemittel auf Anodenseite zur Optimierung der Elektrolytbenetzbarkeit mit qualitativer Bewertung der Ergebnisse. ○ = schlechte Benetzung, ◐ = mittlere Benetzung, ● = gute Benetzung.

Kraft in N/cm	Temperatur in °C	2021Z	TF1750	L203
100	22	●	●	◐
200	22	●	●	◐
400	22	●	●	◐
100	50	●	●	◐
200	50	●	●	◐
400	50	●	●	◐
100	100	●	●	●
200	100	●	●	●
400	100	●	●	●
100	150	●	●	●
200	150	●	●	●
400	150	●	●	●

Alle drei Bindemittel führen zu stabilen Anoden, sofern eine Mindesttemperatur von 150 °C vorliegt. Auch hier zeigt sich die Kraft von 200 N/cm als am besten geeignet. Aus Sicht der Benetzbarkeit eignen sich ebenfalls alle drei Varianten, wobei die Eigenschaften vergleichbar zur Kathode relativ prozessunabhängig sind. Lediglich bei dem Material mit vergleichbarer Partikelgröße zum Anodenaktivmaterial, dem Algoflon L203, sind höhere Temperaturen entscheidend für die Eigenschaften der Benetzung. Die Vermutung ist, dass es dort vergleichbar zur Kathode zu einer Ummantelung der Partikel kommt, wenn das Bindemittel auf kleinerer Ebene fibrilliert. Da die Fibrillation mit steigender Temperatur zunimmt, können sich hier auch bei dem kleinsten Bindemittel ausreichend große Fibrillen zur Quervernetzung statt Ummantelung ausbilden. Nichtsdestotrotz zeigt auch dieses Material bei den Prozessparametern, die zu einer stabilen Elektrode führen, ein gutes Benetzungsverhalten. Somit kommen alle untersuchten Varianten in die engere Auswahl. Es zeigt sich, wie bei der Kathode, dass das Bindemittel größere Partikel haben sollte als das Aktivmaterial, um eine stabile Elektrodenschicht mit erfolgreicher Elektrolytbenetzung zu erzielen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abbildung 3.20 zu finden.



Abbildung 3.20: Kombinierte Bewertungsmatrix zur Bindemittelauswahl für Anoden.

Wegen der Betrachtung der Stabilität als Hauptkriterium und der Benetzbarkeit als wichtigem Nebenkriterium wird für Anodenformulierungen im weiteren Verlauf der Arbeit auf Algoflon L203 zurückgegriffen.

Für Anoden wurde ebenfalls eine Betrachtung der weiteren Komponenten hinsichtlich ihrer Einflüsse auf Stabilität und Prozessierbarkeit durchgeführt. Für das Aktivmaterial zeigte sich die Notwendigkeit einer Vermahlung von $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ auf $d_{50} < 5 \mu\text{m}$, um eine Verarbeitbarkeit zu einer stabilen Elektrode zu gewährleisten. Weitere untersuchte Natriumtitanphosphatvarianten zeigten keinen Einfluss und somit erfolgt eine Auswahl im Zuge von elektrochemischen Untersuchungen im Rahmen der Elektrodenentwicklung.

Dies gilt ebenso für untersuchte Aktivkohlepulver. Auf Seiten des Graphits wurde das ABG 1010 nicht in Betracht gezogen, da das Leitadditiv eine deutlich größere Partikelgröße als das Aktivmaterial aufweisen würde. Die Sinnhaftigkeit eines solchen Leitzusatzes wurde in Frage gestellt und im Zuge der Reduktion des Materialverbrauchs verworfen. Hinsichtlich des Rußes wurden die gleichen Varianten getestet wie in Tabelle 3.12 für Kathoden dargestellt. Hier zeigten sich ebenfalls die Ruße Super C45 sowie Super P als mechanisch stabile Varianten. Somit wird auch für Anoden eine Endauswahl im Zuge der elektrochemischen Untersuchungen im Rahmen der Elektrodenentwicklung getroffen.

3.3.3. Skalierung Direktlamination

Die gesammelten Erkenntnisse und optimierten Prozessparameter sowie Materialien werden für eine Hochskalierung des Prozesses untersucht. Im Vordergrund stehen hier die mechanische Stabilität sowie die Elektrolytbenetzbarkeit. Unterschiede in diesen Eigenschaften zum Laborprozess sollen vermieden werden, lediglich die erforderliche Prozesszeit verbessert werden. Es wird zunächst die Übertragbarkeit auf ein anderes Laminatormodell vergleichbarer Größe untersucht und anschließend die Skalierung auf eine größere Anlage. Zusätzlich enthalten die Skalierungsuntersuchungen Versuche, die Elektroden-

maße von 63 mal 63 mm auf 126 mal 126 mm zu erhöhen. Ebenso ist die gleichzeitige Herstellung einer doppelseitigen großformatigen Elektrode in einem Direktlaminations-schritt Teil der Skalierung.

Zunächst wird ein Übertrag auf einen Rollenlaminator KFK-L 600, Maschinenfabrik Herbert Meyer im Technikumsmaßstab untersucht. Dort stehen auch größere Produktionsanlagen zur Verfügung, wie zum Beispiel der Rollenlaminator KFK-C 1100, Maschinenfabrik Herbert Meyer. Durch die Möglichkeit der Skalierung über verschiedene Anlagen und möglichen Geschwindigkeiten bis zu 15 m/min werden diese Varianten genauer untersucht. Jedoch erfolgt die Einstellung der Kraft über N/cm² und der Spalt ist aufgeteilt in Höhe und Niveau. Die Höhe gibt den Spalt zwischen den beiden Transportbändern an und das Niveau beschreibt den Abstand der Laminationswalzen. Wegen dieser Unterschiede werden zunächst Versuche an der kleineren Anlage gefahren, um die grundsätzliche Übertragbarkeit vor der Skalierung zu bewerten. Zudem wird hier eine Vergrößerung der Elektrodenfläche von den vorherigen Maßen 63 x 63 mm auf 126 x 126 mm untersucht, um das erforderliche Platzieren von vier Einzelelektroden mit einer größeren Elektrode substituieren zu können. Für die Evaluation erfolgt eine Untersuchungsmatrix zur Ermittlung der korrekten Kraft- und Spalteinstellungen. Die Höhe wird zunächst so gering wie möglich gewählt, ohne dass ein Verschieben der Elektrodenmasse erfolgt. Anschließend wird das Niveau eingestellt, ebenfalls mit dem Fokus darauf, dass sich die Elektrodenmasse nicht verschiebt. Als drittes wird die Kraft sukzessive erhöht, bis die gewünschte Elektrodenstabilität erreicht wird. Bei den Versuchen zeigt sich kein Unterschied der Elektroden hinsichtlich Benetzungsverhalten, weswegen der Fokus auf die Stabilität gelegt werden kann. Abschließend wird die Geschwindigkeit bis zu der Grenze erhöht, an der noch keine Beeinflussung der Stabilität zu beobachten ist. Die resultierenden besten Ergebnisse für KFK-L 600 sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Tabelle 3.16: Einstellungen für einseitige dicke Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-L 600.

	Höhe in mm	Niveau in mm	Kraft in kN/cm ²	Geschwindigkeit in m/min
Anode	1,6	0,5	40	1
Kathode	1,4	0,5	40	1

Aufgrund der kürzeren Heizstrecke von 52 cm verglichen mit 60 cm sowie dem Übertrag durch Kunststoffbänder im Vergleich zu Stahlbändern beim vorher verwendeten Laborlaminator ist die Temperatur auf 190 °C zu erhöhen, um die gleiche Elektrodenstabilität zu gewährleisten. Nichtsdestotrotz sind mit diesen Einstellungen auch die Herstellung von größeren Elektroden in vergleichbarer Stabilität umsetzbar. Im Rahmen der Prozesszeitreduktion zeigt sich, dass die hohen Geschwindigkeiten keine stabilen Elektroden erzeugen, obwohl theoretisch Geschwindigkeiten bis 9 m/min eingestellt werden können. Die Maximalgeschwindigkeit aus Elektrodensicht liegt bei 1 m/min mit der Anlage KFK-L 600, um stabile, einseitige, großformatige Elektroden herstellen zu können.

Daher erfolgt der nächste Schritt der Skalierungsstufe auf dem Rollenlaminator KFK-C 1100. Die Heizstrecke beträgt hier 155 cm. Bei gleicher Temperatureinstellung müsste die Geschwindigkeit somit mindestens verdreifacht werden können. Das grundsätzliche Vorgehen für die optimale Parametereinstellung ist wie zuvor beschrieben: 1. Höhe, 2. Niveau, 3. Kraft, 4. Geschwindigkeit. Die besten Einstellungen sind in Tabelle 3.17 zusammengefasst.

Tabelle 3.17: Einstellungen für einseitige dicke Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-C 1100.

	Höhe in mm	Niveau in mm	Kraft in kN/cm ²	Geschwindigkeit in m/min
Anode	1,7	0,4	135	3
Kathode	1,4	0,1	135	3

Mit diesen Einstellungen sind vergleichbare Elektrodeneigenschaften hinsichtlich Stabilität und Benetzung gewährleistet. Somit ist eine Skalierung des Prozesses grundsätzlich gut möglich und eine Erstellung des neuartigen Zelldesigns mit erwarteten Vorteilen hinsichtlich Kapazität auch im großen Maßstab durchführbar.

Weiterhin wird im Rahmen der Skalierung eine gleichzeitige Herstellung von doppelseitigen Elektrodenbändern erprobt. Dafür wird ein Stromkollektor mit beidseitiger Haftvermittlerbeschichtung eingesetzt. Die jeweilige Elektrodenmasse wird auf das Laminatorband dosiert und anschließend das Stromkollektorband zugeführt. Darauf wird erneut die jeweilige Elektrodenmasse platziert und das gesamte Konstrukt in den Laminator gegeben. Die Parameter werden für die Durchführung wie zuvor beschrieben gewählt. Die Geschwindigkeit wird in dem Fall halbiert, da die doppelte Elektrodenmasse erhitzt werden muss. Die besten Einstellungen sind in Tabelle 3.18 zusammengefasst. Diese führen zu einer doppelseitig stabilen Elektrode mit größeren Abmaßen in einem Produktionsschritt.

Tabelle 3.18: Einstellungen für beidseitige dicke Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-C 1100.

	Höhe in mm	Niveau in mm	Kraft in kN/cm ²	Geschwindigkeit in m/min
Anode	3,4	0,4	135	1,5
Kathode	3,0	0,2	135	1,5

Somit ermöglicht die Direktlamination auch im größeren Maßstab stabile und elektrolytaufnehmende, doppelseitige Anoden und Kathoden. Die Skalierung des Prozesses wird im Hinblick auf die Bewertungskriterien als gut durchführbar angesehen. Begleitende Prozesse werden nicht genauer untersucht. Jedoch wäre eine mögliche Idee ein Rolle-zu-Sheet-Prozess, bei dem der Stromkollektor mit Haftvermittlerbeschichtung als Rolle vorliegt, die Elektrodenmasse kontinuierlich, beidseitig auf den Stromkollektor la-

miniert wird und anschließend das Elektrodenband zu den passenden Elektrodengrößen vereinzelt wird.

3.3.4. Assemblierung zu Gesamtzelle bei neuartigem Zelldesign aus Direktlamination

Für die Assemblierung zur Gesamtzelle wird auch beim neuartigen Zelldesign auf den bestehenden Stapelprozess sowie das vorhandene Moduldesign zurückgegriffen. Die erfolgreiche Herstellung von großformatigen, beidseitigen Elektroden ermöglicht, dass 12 Anodenlagen und 11 Kathodenlagen, jeweils getrennt von einem Separator, aufeinander gestapelt werden können. Weitere Schritte sind nicht erforderlich. Somit werden Fehleranfälligkeit und Komplexität des Stapelprozesses reduziert.

3.4. Vergleich neuartiges mit bestehendem Zelldesign

Das Hauptziel des entwickelten Direktlaminationsprozesses lag darin einen Elektroden-Stromkollektorverbund mit verbesserter Elektrodenstabilität verglichen zum Pressprozess zu erzeugen. Dieses Ziel wurde erreicht und der entwickelte Prozess ist skalierbar sowie ermöglichte die direkte Herstellung doppelseitiger, vergrößerter Elektroden. Somit qualifiziert sich der entwickelte Prozess grundsätzlich als Option für die Fertigung von Elektroden für die Dual-Ionen-Batterie. Nichtsdestotrotz ist final die erzielte Kapazität der Elektroden ausschlaggebend. Die gesteigerte Elektrodenstabilität sowie die direkte Kontaktierung von Elektrode mit Stromkollektor lässt eine verbesserte Kapazität im neuartigen Zelldesign erwarten. Diese Hypothese wird nachfolgend elektrochemisch untersucht. Dafür werden sowohl Elektroden aus dem Pressprozess sowie Elektroden aus dem Direktlaminationsprozess verwendet und daraus Testzellen im Labormaßstab gebaut.

Zunächst wird auf den entwickelten Zellaufbau für elektrochemische Untersuchungen im Labormaßstab eingegangen. Anschließend werden die elektrochemischen Ergebnisse vorgestellt. Abschließend folgt die finale Empfehlung für ein Elektrodendesign der Dual-Ionen-Batterie. Der Fokus liegt auf der erzielten Kapazität. Als Nebenkriterien werden die Fehleranfälligkeit bei der Assemblierung sowie ökonomische Aspekte aus Prozesssicht hinzugezogen.

3.4.1. Entwicklung Zellaufbau im Labormaßstab

Für die Testzellen sind neben den Elektroden noch weitere Batteriekomponenten wie Elektrolyt, Separator und Stromkollektor relevant. Diese sind nicht Teil der Hauptuntersuchung der Arbeit und werden in geringem Maßstab vorab untersucht. Zudem wird der entwickelte Zellaufbau vorgestellt, um Zellen in kleinem Maßstab mit definiertem Anpressdruck vergleichbar zum Status Quo zu testen.

Im ersten Schritt werden die verwendeten zusätzlichen Materialien sowie die zugehörigen Untersuchungen beschrieben, beginnend mit dem Separator, über den Elektrolyten bis hin zum Stromkollektor. Anschließend wird der entwickelte Zellbau beschrieben, in dem die Elektroden aus dem Press- sowie Direktlaminationsprozess untersucht werden.

Beim Separator wird zunächst auf die Empfehlung vom Lieferanten Freudenberg zurückgegriffen. Es handelt sich um einen Polyolefinseparator mit der Bezeichnung FS2226 in einer Dicke von 180 μm . Dieser wird als Standardseparator von Fa. Freudenberg für Primärzellen mit wässrigem Elektrolyten empfohlen. Nach der Zellassemblierung und vor Elektrolytzugabe zeigten die Widerstandsmessungen an den Zellen Overload an. Somit findet durch den Separator kein Kurzschluss statt. Auch nach Elektrolytzugabe zeigen sich die Zellen als funktional, weswegen der Separator als geeignet angesehen wird und im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommt.

Der bestehende Elektrolyt ist eine Lösung aus 25 Gewichtsprozent verschiedener Salze sowie 75 Gewichtsprozent destilliertes Wasser. Der Salzgehalt teilt sich zu gleichen Massenanteilen auf Natrium- (Reinheit $\geq 99,9\%$, CALC, Brenntag) und Lithiumsulfat (Reinheit $\geq 99,0\%$, Anhydrous Technical, Interchim) auf. Bei der hohen Konzentration liegt der Gehalt nahe der Löslichkeitsgrenze. Bei einem Abfall der Temperatur auf 19 $^{\circ}\text{C}$ ist bereits ein Ausfallen des Salzes zu beobachten. Aus diesem Grund wird die Gesamtsalzkonzentration auf 20 % reduziert. Bei sonst gleichen Bedingungen verringert sich damit die Ausfalltemperatur auf 8 $^{\circ}\text{C}$. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit als ausreichend angesehen und nicht weiter optimiert. Auch die verringerte Ionenanzahl stellt kein Problem dar, da trotzdem noch Elektrolyt im Überschuss vorliegt. So betragen die Stoffmengen im Elektrolyten in der Batterietestzelle bei der Rezeptur immer noch 0,704 mol Natrium- sowie 0,909 mol Lithium-Ionen. Bei der übertragenen Ladung im Rahmen der elektrochemischen Untersuchungen ergibt sich nach Faraday jedoch nur ein „Verbrauch“ von 0,075 mol bei vollständiger Ladung. Dieser deutliche Überschuss wird als ausreichend angesehen und somit für alle Testzellen auf den Elektrolyten mit 20 Gewichtsprozent Salzgehalt zurückgegriffen. Die Anmischung erfolgt mittels Magnetrührer. Die Salze werden in das vorgelegte Wasser unter Rühren hinzugegeben und für 15 Minuten vermischt, bis sie aufgelöst sind.

Als Stromkollektoren kommen die aus der Lithium-Ionen-Technologie bekannten Materialien Kupfer und Aluminium für die Dual-Ionen-Batterie trotz Vorteilen in Leitfähigkeit und Prozessierbarkeit nicht in Frage. Im wässrigen Milieu können leichte Verunreinigungen mit Chlorid sowie die Möglichkeit von lokalen pH-Wert-Verschiebungen durch ungewollte Wasserelektrolyse die Stabilität von Aluminium und Kupfer erheblich beeinträchtigen. Eigene Versuche zeigten Auflösungserscheinungen bei den eingesetzten Materialien. Im Vergleich dazu zeigen die bestehenden Stromkollektoren auf Edelstahlbasis Typ 1.4301 sowie 1.4404 sowohl in alkalischen als auch in sauren Lösungen eine hinreichende Stabilität. Auch im Potentialbereich der Elektrode zeigen sich für beide Varianten kaum charakteristische Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklungen bei zyklometrischen Untersuchungen. Empfehlungen von Edstahllieferanten zur Erhöhung des Nickel- sowie Chromgehalts werden ebenfalls hinsichtlich Stabilität im sauren und

alkalischen Milieu sowie der Gasentwicklung in CV-Untersuchungen analysiert. Die empfohlenen Typen 1.4539, 1.4845 sowie 1.4541 zeigten keinerlei Verbesserung gegenüber 1.4301 im untersuchten System. Aus Kostengründen sowie der besseren Umweltbilanz durch reduzierten Legierungsgehalt wird daher im Zuge dieser Arbeit beim Stromkollektor stets auf Edelstahl des Typs 1.4301 zurückgegriffen.

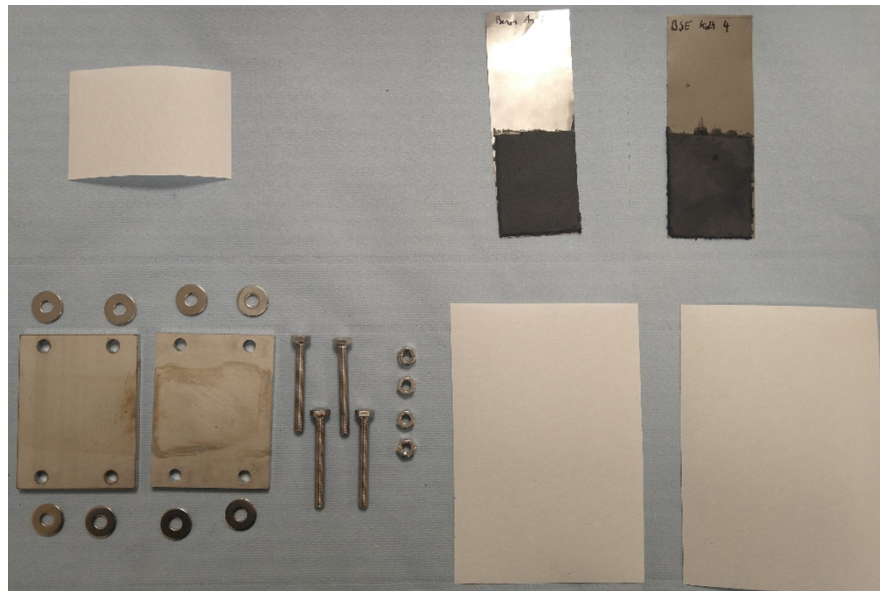


Abbildung 3.21: Ausgangsmaterialien für den Zellbau im Labormaßstab mit Elektroden aus Direktlamination. Von links nach rechts und von oben nach unten: Separator, Anode, Kathode, Metallplatten mit Schrauben, Unterlegscheiben und Muttern für Anpressdruck, zwei Separatoren zur Isolierung der Elektroden gegen die Metallplatten.

Die definierten Materialien werden in einlagigen Testzellen untersucht. Dabei handelt es sich auch um Zellstapel gemäß dem bestehenden Aufbau. Die externe Kraft wird mittels zweier 0,5 cm dicken Edelstahlplatten gewährleistet, die wiederum über vier Schrauben fixiert werden. Eine elektrische Isolierung zur Elektrode wird mittels zwei Separatorlagen gewährleistet. Im Fall der Direktlamination wird auf diesen eine einseitige Anode platziert gefolgt von einem Separator und der einseitigen Kathode. Die laminierten Elektroden für Laborzellen weisen eine Fläche von 4,5 x 5,5 cm auf. Um die gleiche Kraft wie im bestehenden Aufbau zu applizieren, ist eine Kraft von 340 N erforderlich. Diese wird mittels einer Werkstattpresse appliziert und via Drucksensor kontrolliert. Die Schrauben werden unter dem Druck handfest angeschraubt, um die Anpresskraft auch im Betrieb zu gewährleisten. Für die Nachbildung des Pressprozesses wird auf die zwei Separatorlagen zunächst der Stromkollektor, dann eine Graphitfolie gefolgt vom Anodenpressling platziert. Anschließend folgt der Separator, der Kathodenpressling, eine Graphitfolie sowie der Stromkollektor. Bei einem Durchmesser der Elektroden von 2,6 cm ergibt sich eine erforderliche Krafteinstellung von ca. 75 N für den Anpressdruck. Dieser wird nach dem gleichen Prinzip wie bei den laminierten Elektroden eingestellt. Anschließend wird die fixierte Testzelle in ein Elektrolytreservoir gegeben und unter Vakuum von -0,98 bar gegenüber Atmosphärendruck in einer Vakuumkammer mit Elektrolyt getränkt. Abschließend wird die vollgesogene Zelle in das finale Gehäuse platziert, welches bereits mit Elektro-

lyten befüllt ist. Die Ausgangsmaterialien für den Zellbau für laminierte Elektroden sind in Abbildung 3.21, detaillierte Bilder zum prinzipiellen Ablauf des Zellbaus in Anhang A.1, Abbildung A.1 zu finden.

3.4.2. Elektrochemische Ergebnisse

Der entwickelte Testzellaufbau wird für die Charakterisierung der Status-Quo-Presslingszellen sowie der neu entwickelten Direktlaminationselektroden verwendet. Als Hauptkriterien werden die erzielte Kapazität bei C/10 sowie C/6 herangezogen. Das Kathoden- zu Anodenverhältnis liegt bei 1,4:1,0 bezogen auf die Masse beziehungsweise 1,2:1,0 bezogen auf die spezifischen Kapazitäten. Die Vollzelltests werden mit einem Batterietester (BCS 815, Biologic) in einem Spannungsbereich von 1,10 bis 1,81 V durchgeführt. Die Testprozedur erfolgt bei Ladung sowie Entladung mit konstantem Strom und besteht aus 2 Formierungszyklen bei C/18 gefolgt von einer Zyklisierung bei C/10. Abschließend durchlaufen die Zellen noch 5 Zyklen bei C/6. Der Vergleich der beiden Prozesse bezogen auf die erzielbare Kapazität ist in Abbildung 3.22 zusammengefasst.

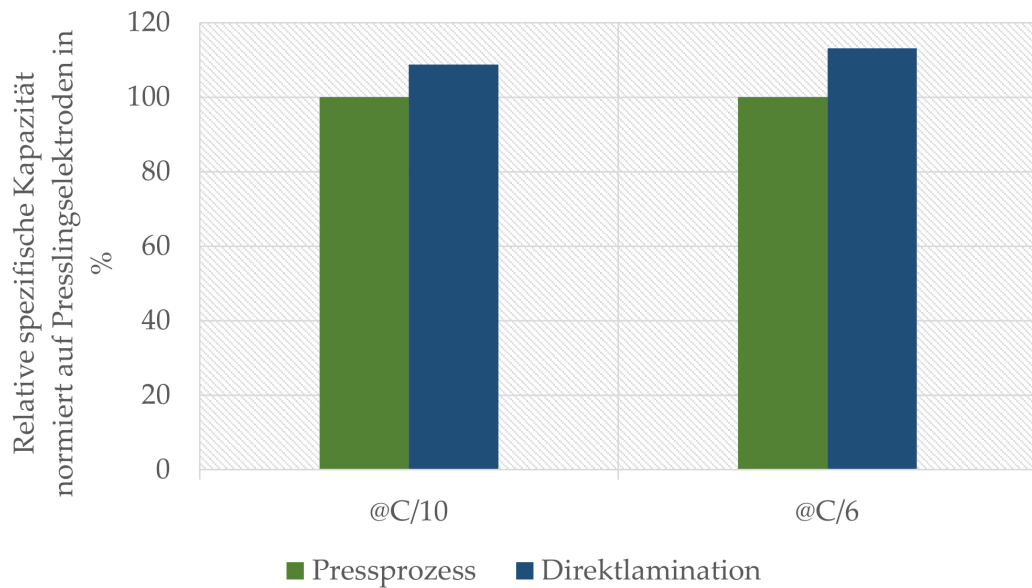


Abbildung 3.22: Vergleich der spezifischen Kapazität von Elektroden aus Pressprozess und Direktlaminationsprozess bei C/10 und C/6.

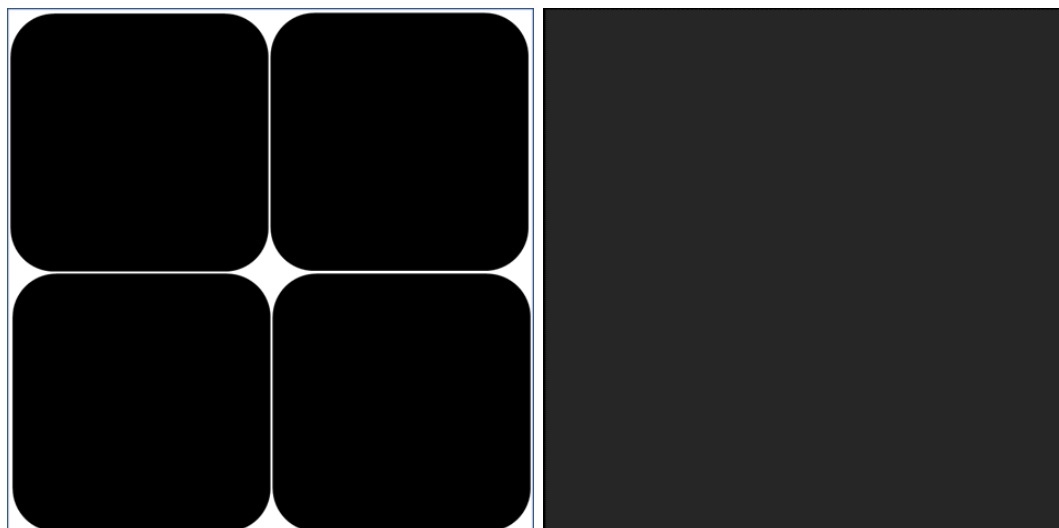
Die Ergebnisse zeigen den erwarteten positiven Effekt der Direktlamination und der damit einhergehenden höheren Elektrodenstabilität sowie dem direkten Elektroden-Stromkollektorverbund. Durch die einhergehende bessere Anbindung sinkt der Zellwiderstand um den Faktor 10, was sich positiv auf die erzielbare Kapazität der Zelle auswirkt. Der Einfluss ist bei höheren C-Raten dominanter, weswegen sich dort der Vorteil noch stärker zeigt. In Folge steigt die nutzbare Kapazität sowie die Materialausnutzung durch das neuartige Zelldesign.

3.4.3. Zusammenfassende Designempfehlung

Nachdem das bisherige Kapitel unterschiedlichste Untersuchungen zum Status-Quo-Zelldesign sowie neu entwickelten Zelldesign aus Direktlamination enthält, kann nun eine finale Designempfehlung ausgesprochen werden. Zunächst werden die technischen Unterschiede als Hauptkriterium vorgestellt. Im Anschluss erfolgt eine kurze Betrachtung der ökonomischen Auswirkungen. Danach werden weitere Designoptionen kurz vorgestellt, die sich durch das neuartige Zelldesign ergeben. Abschließend wird die Designempfehlung mit dazugehörigen Einzelprozessschritten zusammengefasst.

Aus technischer Sicht lässt sich final festhalten, dass das Direktlaminationsdesign gegenüber dem Status Quo viele Vorteile aufweist. Im Hinblick auf das betrachtete Hauptkriterium der erzielbaren Kapazität ist eine Steigerung durch das neuartige Design bei C/10 von ca. 9 % sowie C/6 von ca. 13 % möglich. Allein diese deutliche Verbesserung führt zu einer klaren Empfehlung für das neuartige Zelldesign. Hinzu kommt die gleichzeitige Steigerung der Elektrodenstabilität und die Erzeugung eines Elektroden-Stromkollektorverbunds mit reduziertem Zellwiderstand durch einen Prozessschritt. Somit werden die Hauptherausforderungen des Status Quo durch das entwickelte Design gemeistert. Zudem kann durch den Verzicht auf Pressformen das Design deutlich flexibler gehalten und verschiedene Zellformate mit der gleichen Anlage gefahren werden. Ein weiterer großer Vorteil ergibt sich für die Assemblierung der Zellen. Durch einen Prozessschritt lassen sich bei der Direktlamination größere und doppelseitige Elektroden herstellen, wofür vorher 8 Presslinge benötigt worden wären. Dies ist schematisch für eine einseitige Elektrode in Abbildung 3.23 dargestellt. Dadurch reduziert sich der Aufwand und die Komplexität der Weiterverarbeitung erheblich. Zudem ist die Assemblierung durch die gesteigerte Stabilität weniger anfällig für Elektrodenbruch.

Aus ökonomischer Sicht ergibt sich ein großer Vorteil durch die kontinuierliche Herstellung des Elektrodenbandes in Bezug auf Stückzahl und Skalierbarkeit. Bereits bei einer Geschwindigkeit von 1,5 m/min für doppelseitige Elektroden ergibt sich eine Prozesszeit von 0,08 Minuten/Elektrode. Dem gegenüber stehen 8 Presslinge, die alternativ für eine doppelseitige Elektrode eingesetzt werden müssten. Bei einer angefragten speziell für diesen Zweck gefertigten Presse der Firma Dorst ergibt sich somit eine Prozesszeit von 2 Minuten/Elektrode. Neben der deutlich kürzeren Prozesszeit sind auch die Anlagenkosten reduziert. Beliefen sich die Kosten der Presse im Jahr 2021 auf ca. 500.000 €, so lagen die Kosten des Laminators KFK-C 1100 bei ca. 250.000 €. Neben den reduzierten Anlagenkosten ergeben sich durch den Laminationsprozess auch Vorteile hinsichtlich der Materialkosten. So beträgt die Einsparung durch den Einsatz des Haftvermittlers gegenüber den vorherigen Graphitfolien ca. 30 €/Stack des Dual-Ionen-Speichers. Die dafür erforderliche Beschichtungsanlage hat im Jahr 2021, um der Laminatorgeschwindigkeit von 1,5 m/min gerecht zu werden, ca. 550.000 € gekostet. Somit ist der Anlageninvest durch die Einsparung der Materialkosten bereits nach etwa 19.000 Stacks rentabel. Daher bietet der neu entwickelte Prozess Vorteile hinsichtlich ökonomischer Gesichtspunkte, Skalierbarkeit, Prozessaspekten und vor allem der Qualität des Produkts.



(a) Assemblierung mit Status Quo Zelldesign (b) Assemblierung zu einer einlagigen Elektrode mit 4 Presslingen. Lediglich 1 Elektrode aus Direktlamination erforderlich.

Abbildung 3.23: Vergleich der Assemblierung nach Status Quo (a) bzw. mit neuartigem Zelldesign (b).

Den technischen und ökonomischen Vorteilen des neuen Designs stehen nur wenige Nachteile gegenüber. Die Prozesskomplexität steigt durch den Einsatz eines Haftvermittlers sowie der Anlagenaufwand. Ebenso ist der entwickelte Prozess durch das Hinzuziehen von temperierten Prozessschritten energieintensiver als der bestehende Pressprozess. Nichtsdestotrotz überwiegen sowohl im Rahmen dieser Arbeit als auch für mögliche Zellfertigungen die Vorteile des entwickelten Direktlaminationsprozesses insbesondere hinsichtlich der Hauptkriterien: erzielbare Kapazität und Prozessstabilität. Eine Zusammenfassung des Abgleichs ist in Tabelle 3.19 zu finden.

Tabelle 3.19: Zusammenfassung Vergleich Direktlamination und Kaltpressprozess mit qualitativer Bewertung. ++ = sehr gut; + = gut; - = schlecht, -- = sehr schlecht.

Variante	Prozessaufwand	Elektrodenstabilität	Stromkollektorverbund	Prozesszeit	Ökologische Aspekte	Elektrochemie
Kaltpressprozess	++	-	-	-	++	-
Direktlamination	+	++	++	++	+	+

Neben den Vorteilen des entwickelten Designs in Anlehnung an den Status Quo ermöglicht die Direktlamination noch weitere Designuntersuchungen, die weitere Verbesserungen der Batterie hinsichtlich Kapazität erwarten lassen. Dies wird durch die verbesserte Elektrodenstabilität und den erzeugten Elektroden-Stromkollektorverbund möglich. Es ergeben sich durch den entwickelten Prozess beispielsweise vielfältigere Optionen im Bereich der Elektrodenformulierungen. So kann unter anderem eine Reduktion des Bindemittelanteils durch die gesteigerte Stabilität angestrebt werden. Auf die Variation der

Elektrodenzusammensetzung wird in den folgenden Kapiteln 4.1 und 4.2 genauer eingegangen. Zusätzlich kann durch die Direktlamination der Einfluss der Elektrodendicke auf die erzielbare Kapazität bei verschiedenen C-Raten bewertet werden. War bislang die Elektrodendicke durch den Pressprozess limitiert und bereits hinsichtlich Elektrodenstabilität an einem Minimum, ermöglicht nun der entwickelte Prozess stabil dünnere Elektroden herzustellen. Die Idee hinter einer Dickenreduktion besteht in einer Reduktion des Zellwiderstands und einer besseren Ionenanbindung, da die erforderliche Eindringtiefe reduziert wird. Dies sollte sich insbesondere bei höheren C-Raten bemerkbar machen.

Um die Hypothese zu bestätigen, wird eine maximale Dickenreduktion mit dem entwickelten experimentellen Prozessablauf angestrebt. Die Anodendicke ließ sich von 2 mm auf maximal 1,35 mm verringern sowie die Kathodendicke von 1,8 auf maximal 1,2 mm. Als limitierender Faktor stellte sich hierbei nicht der Laminationsprozess heraus, sondern das vorhandene Equipment zur homogenen Dosierung der trockenen Elektrodenmasse. Weitere dünnere Schichten führten zu inhomogenen Elektrodenoberflächen. Die weitere Verbesserung des Dosierprozesses ist nicht Teil dieser Arbeit. Somit ist eine detaillierte Dickenstudie mit Fokus auf einer Optimierungsanalyse hinsichtlich erzielbarer Kapazität nicht möglich. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen an den bereits erwähnten Dünnschichtelektroden (1,35 bzw. 1,2 mm Dicke) durchgeführt und im Folgenden vorgestellt.

Die einzustellenden Parameter für die Lamination sind in den folgenden Tabellen 3.20 - 3.22 zusammengefasst. Ansonsten ist das grundsätzliche Vorgehen wie vorher bei der Direktlamination beschrieben. Es lassen sich sowohl im Labormaßstab einseitig als auch im Fertigungsmaßstab doppelseitig stabile Elektroden herstellen.

Tabelle 3.20: Einstellungen für einseitige dünne Anoden und Kathoden für den Rollens laminator KFK-L 600.

	Höhe in mm	Niveau in mm	Kraft in kN/cm ²	Geschwindigkeit in m/min
Anode	1,0	0,5	40	1
Kathode	0,8	0,5	40	1

Tabelle 3.21: Einstellungen für einseitige dünne Anoden und Kathoden für den Rollens laminator KFK-C 1100.

	Höhe in mm	Niveau in mm	Kraft in kN/cm ²	Geschwindigkeit in m/min
Anode	1,2	0,4	135	3
Kathode	1,1	0,1	135	3

Tabelle 3.22: Einstellungen für beidseitige dünne Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-C 1100.

	Höhe in mm	Niveau in mm	Kraft in kN/cm ²	Geschwindigkeit in m/min
Anode	2,3	0,4	135	1,5
Kathode	2,3	0,1	135	1,5

Das Benetzungsverhalten der Elektroden bleibt trotz der veränderten Schichtdicke unverändert. Bei den getroffenen Einstellungen steigt sogar die Elektrodenstabilität verglichen mit den Dickschichtelektroden. Insbesondere beim Glasstabtest macht sich das in Form eines kleineren möglichen Biegeradius bei stabiler Elektrode bemerkbar. Dies steht im Gegensatz zur Elektrodenstabilität durch den Pressprozess, bei dem gilt: je dünner, desto instabiler. Es zeigt sich der Einfluss der Temperatur auf das Bindemittel und die Erzeugung eines direkten Elektroden-Stromkollektorverbunds. Auch bei beschichteten Elektroden aus der Lithium-Ionen-Technologie lassen sich dünnere Elektroden tendenziell besser biegen und sind stabiler als dickere Elektroden. Aus prozesstechnischer Sicht ist eine Reduktion der Dicke folglich durchführbar und sogar wünschenswert. Ein positiver Einfluss auf die Kapazität ist zu erwarten.

Jedoch führt eine Verringerung der Schichtdicke zu einer erforderlichen Erhöhung der Elektrodenlagen, um die gleiche Menge Elektrodenmaterial in einer Batterie zu verbauen und um eine Anpassung des bestehenden Gehäusedesigns zu vermeiden. Dadurch erhöht sich der Einsatz von Separatoren sowie Stromkollektoren und Haftvermittler. Dies führt zu einer Kostenerhöhung der Batterie um ca. 7,6 % basierend auf den Materialkosten von 2022. Dem gegenüber steht die verbesserte Elektrodenstabilität und die Hypothese des reduzierten Zellwiderstands durch die verringerte Schichtdicke. Dies wird elektrochemisch überprüft, wobei das grundsätzliche Vorgehen der Vollzelltests wie vorab beschrieben abläuft.

Die Ergebnisse, zusammengefasst in Abbildung 3.24, zeigen den erwarteten positiven Effekt der Dünnschichtelektroden. Die Dickenreduktion von ca. 33 % führte zu einem um 40 % verringerten Zellwiderstand. Der Widerstand wird hier aus dem Spannungsabfall beim Übergang vom Ladevorgang zur Pause innerhalb einer Sekunde berechnet. Dieser reduzierte Widerstand ist erneut bei höheren C-Raten stärker ausgeprägt als bei kleineren. Nichtsdestotrotz zeigt sich bei beiden untersuchten C-Raten ein deutlich positiver Effekt, was die vorab aufgestellte Hypothese bestätigt. Die elektrochemische Verbesserung übersteigt den Kostennachteil, insbesondere bei höheren C-Raten. Aber auch bei kleineren wird der Kostennachteil bezogen auf die Kapazität der Batterie zu einem Kostenvorteil. Durch die weiter gesteigerte Kapazität mit Dünnschichtelektroden kristallisiert sich ein zusätzlicher Vorteil des Direktlaminationsprozesses gegenüber dem Pressprozess für ein finales Zelldesign heraus. Somit fällt die finale Entscheidung für weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit auf das Design mit Dünnschichtelektroden aus dem Direktlaminationsprozess.

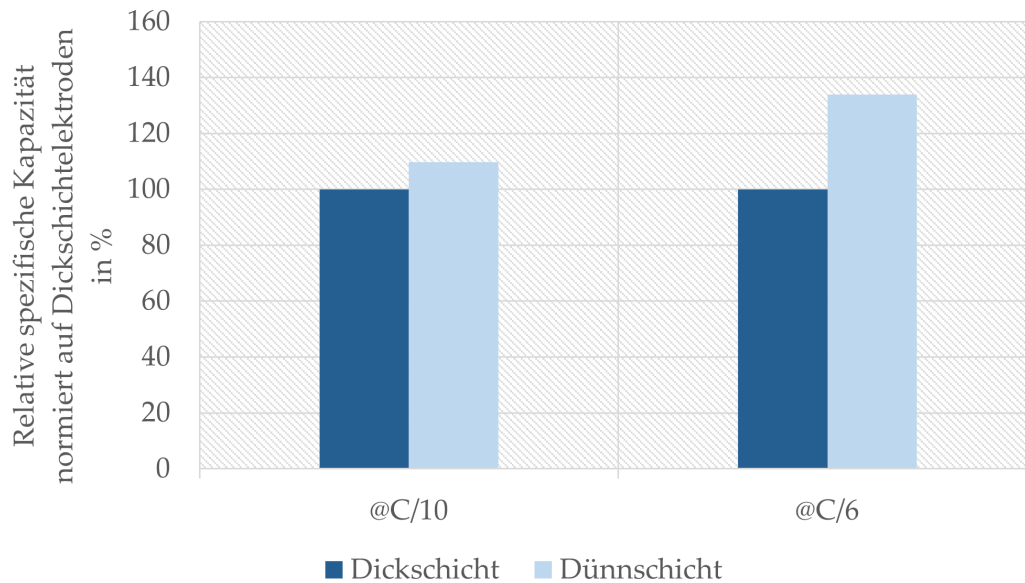


Abbildung 3.24: Vergleich der spezifischen Kapazität von Standard-Dickschichtelektroden und Dünnschichtelektroden bei C/10 und C/6.

Folgende Auflistung fasst die wesentlichen Ergebnisse sowie Empfehlungen der Designstudie zusammen und gibt einen Überblick über die weitere Verwendung der Prozessschritte im Rahmen der Forschungsarbeit.

1. Aus Sicht der Materialauswahl für die Elektrodenformulierung der Anode gelten folgende Empfehlungen: Als Bindemittel sollte PTFE Algoflon L203 eingesetzt und beim Graphit auf KS 6 zurückgegriffen werden, um die größte Elektrodenstabilität bei gleichzeitiger Elektrolytbenetzbarkeit zu erhalten. Die Auswahl des Aktivmaterials, Aktivkohlepulvers sowie Rußes erfolgt im Rahmen der Variation der Elektrodenzusammensetzung basierend auf elektrochemischen Erkenntnissen, da der Einfluss auf die Größen Stabilität und Benetzbarkeit gering ist.
2. Aus Sicht der Materialauswahl für die Elektrodenformulierung der Kathode gelten folgende Empfehlungen: Als Bindemittel sollte PTFE Dyneon 2021 Z eingesetzt werden, um die größtmögliche Elektrodenstabilität bei gleichzeitiger Benetzbarkeit zu erhalten. Auch hier erfolgt die Auswahl des Aktivmaterials, des Leitrußes sowie des Graphits auf Basis der elektrochemischen Erkenntnisse im folgenden Kapitel 4, da der Einfluss dieser Materialien auf die betrachteten Kriterien vernachlässigbar ist.
3. Diese Elektrodenmaterialien sollten mittels Zweischritttrockenmischung zu Elektrodenmassen verarbeitet werden, um die größtmögliche Homogenität der Verteilung der Komponenten bei geringstem Prozessaufwand zu erhalten.
4. Die Weiterverarbeitung der Elektrodenmasse zu einer planaren Elektrode sollte mittels Direktlamination erfolgen, da hier die höchste Elektrodenstabilität sowie größte Kapazität der Zelle erzielt werden kann, bei vergleichsweise geringem Prozessaufwand.

5. Gleichzeitig ermöglicht die Direktlamination eine direkte Kontaktierung zum Stromkollektor und erzeugt einen stabilen Verbund, was sich positiv auf die Assemblierung sowie die Kapazität auswirkt. Zudem weist die Direktlamination ökonomische Vorteile auf.
6. Der für die Kontaktierung erforderliche Haftvermittler sollte aus ökonomischer sowie ökologischer Sicht auf Basis von Acrylat und Wasser hergestellt werden. Die technische Eignung ist gegeben. Entgegen der klaren Empfehlung wird im Rahmen dieser Arbeit aus Gründen der Materialverfügbarkeit auf PVDF/NMP zurückgegriffen.
7. Als Peripheriekomponenten werden der Separator FS 2226, der Edelstahlstromkollektor Typ 1.4301 sowie der 20-prozentige Elektrolyt eingesetzt. Dies ist eine Empfehlung basierend auf einem sehr geringen Versuchsumfang und beinhaltet keine Optimierung, jedoch die Gewissheit der gegebenen Funktionalität für die Dual-Ionen-Batterie.
8. Die Assemblierung der Elektroden zu einer Gesamtzelle sollte über Stapelung von großformatigen, doppelseitigen Elektroden aus dem Direktlaminationsprozess erfolgen, um die geringste Fehleranfälligkeit sowie kürzeste Prozesszeit zu erhalten.
9. Das finale Elektrodendesign sollte Dünnschichtelektroden aus dem Direktlaminationsprozess enthalten, um die größtmögliche Kapazität, insbesondere bei C/6 zu erhalten. Dafür kommen im Rahmen dieser Arbeit Dünnschichtelektroden gemäß den Laminatoreinstellungen des Laborlaminators KFK-L 600 zum Einsatz.
10. Das neuartige Zelldesign bietet vielfältige Verbesserungen im Vergleich zum Status Quo und bildet daher eine neue Ausgangsbasis für weitere Anpassungen der Elektrodenformulierung zur weiteren Steigerung der Kapazitätsausnutzung.

4. Entwicklung neuartiger Elektrodenformulierungen

Die Ausgangsbasis eines Batteriesystems bildet die Auswahl und Identifikation geeigneter Speichermaterialien. Für die Dual-Ionen-Batterie handelt es sich um Natriumtitanphosphat bei der Anode sowie Lithiummanganoxid für die Kathode. Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, stellt das Aktivmaterial über die Reaktion Kapazität zur Verfügung. Um die theoretisch mögliche Kapazität ausnutzen zu können, bedarf es für Batteriespeicher wie der Dual-Ionen-Batterie zusätzliche Materialien wie Leitadditive und Bindemittel. Erst das Zusammenspiel aller Komponenten führt zu einer hohen Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Kapazität. Neben der Art der Materialien ist für die Kapazität auch deren Beschaffenheit sowie der Anteil an der Elektrodenformulierung von entscheidender Bedeutung. Steht die Entwicklung einer neuartigen Batterie noch am Anfang, liegt der Fokus auf der Identifikation des Aktivmaterials und der Nachweis der grundsätzlichen Funktionalität als aktive Spezies. Die weiteren Komponenten werden in der Regel nicht intensiver betrachtet und meist auf eine Formulierung zurückgegriffen, die funktioniert, ohne optimiert worden zu sein. Diese Ausgangsformulierungen enthalten in der Regel viel Leitadditive sowie Bindemittel, um den Fokus auf die Funktionalität des Aktivmaterials legen zu können. Dies scheint auch bei der bestehenden Elektrodenformulierung der Dual-Ionen-Batterie der Fall zu sein, da keine dedizierten Studien zur Optimierung der Elektrodenformulierung hinsichtlich nutzbarer Kapazität, auch nicht in Literaturrecherchen, identifiziert werden konnten (Stand 12.05.2021). Die Optimierung wurde im Rahmen dieser Forschungsarbeit begonnen.

Im vorangegangenen Kapitel 3 wurde zudem der große Einfluss des Zelldesigns auf die Ausnutzung der Kapazität dargelegt. Zelldesign und Elektrodenformulierung beeinflussen jeweils für sich die Hauptcharakterisierungsgröße einer Batterie, die nutzbare Kapazität. Doch nicht nur die einzelnen Punkte für sich beeinflussen die Qualität der Dual-Ionen-Batterie, auch das Zusammenspiel ist von entscheidender Bedeutung. So beeinflusst beispielsweise die ausgewählte Materialart die Prozessschritte hin zu einem Zelldesign. Umgekehrt ermöglicht wiederum eine Anpassung des Zelldesigns Veränderungen der Materialart sowie insbesondere der prozentualen Zusammensetzung der Elektrodenformulierungen.

Hierbei werden die in Kapitel 3 beschriebenen Erkenntnisse umgesetzt. Das neuartige, verbesserte Zelldesign, das zum einen die nutzbare Kapazität und zum anderen die Elektrodenstabilität erhöht, bildet ein neues Grundgerüst für die Anpassungen der Elektrodenformulierung. Diese neue Ausgangsbasis sowie der bisherige Mangel an Optimierung der Elektrodenzusammensetzung hinsichtlich nutzbarer Kapazität soll im Rahmen dieses Kapitels 4 dazu genutzt werden, verbesserte Elektrodenformulierungen zu analysieren. Die Entwicklung einer neuartigen Elektrodenformulierung, basierend auf der bestehenden Materialart, umfasst wie die Entwicklung eines Zelldesigns mehrere essenzielle Schritte, die im Folgenden kurz skizziert werden:

- a) Beschaffenheit des Aktivmaterials.
- b) Beschaffenheit der Leitadditive.
- c) Prozentualer Anteil Aktivmaterial.
- d) Prozentualer Anteil Bindermaterial.
- e) Prozentualer Anteil Leitadditive.
- f) Aufteilung der Anteile verschiedener Leitadditive.

Die Beschaffenheit des Bindermaterials wurde bereits im vorherigen Kapitel 3 im Rahmen der Zelldesignentwicklung detailliert untersucht, weswegen eine Betrachtung im Zuge der Elektrodenformulierung nicht erfolgt. Für die Untersuchungen kommen PTFE Algoflon L203 von Solvay für Anoden sowie PTFE Dyneon 2021 Z von 3M für Kathoden zum Einsatz. Die Materialien werden durch makroskopische Größen wie die spezifische Oberfläche (BET) und die Partikelgröße beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit umfasst die Untersuchung der prozentualen Zusammensetzung der Elektrodenformulierung einen großen Bereich, um einen Anhaltspunkt für Folgearbeiten zur weiteren Optimierung identifizieren zu können. Ziel der Entwicklung einer neuartigen Elektrodenformulierung ist eine Maximierung der nutzbaren Kapazität zu erreichen, wobei im Rahmen dieser Arbeit die Kapazität bei C/10 sowie C/6 im Vordergrund steht.

Die Durchführung der Entwicklungsschritte a)-f) erfolgt in einem ersten Schritt für Kathoden und Anoden separat. Nichtsdestotrotz ist final die nutzbare Kapazität der Gesamtbatterie bei korrekter Balancierung das entscheidende Kriterium. Das Zusammenspiel von Anode und Kathode ist im endgültigen Design relevant und wird daher im Anschluss an die Einzelentwicklung überprüft und diskutiert.

Ausgangsbasis für die Entwicklung der Elektrodenformulierung bildet das neuartige Zelldesign aus Direktlamination. Daher werden alle Elektroden im Rahmen dieses Kapitels 4 wie folgt hergestellt:

1. Zweischritttrockenmischung der jeweiligen Elektrodenbestandteile.
2. Haftvermittlermischung basierend auf PVDF und NMP.
3. Beschichtung des Edelstahlstromkollektors mit Haftvermittler.
4. Direktlamination der Elektrodenmasse auf den Stromkollektor gemäß den Laminationseinstellungen für Dünnschichtelektroden (vgl. Kapitel 3.4.3).

5. Zellaufbau gemäß Kapitel 3.4.1.
6. Testprotokoll gemäß Kapitel 3.4.2.

Der Entwicklungsfokus liegt zunächst auf der Entwicklung einer neuartigen, verbesserten Kathodenformulierung. Zuerst wird die Untersuchung der Materialbeschaffenheit dargestellt (Entwicklungsschritte a)+b)). Die daraus identifizierten Materialien, die die höchste Kapazität ermöglichen, werden dafür genutzt, die prozentuale Zusammensetzung der Kathode systematisch zu variieren (Entwicklungsschritte c)-f)). Gleiches wird anschließend für die Entwicklung einer neuartigen, verbesserten Anodenformulierung dargestellt.

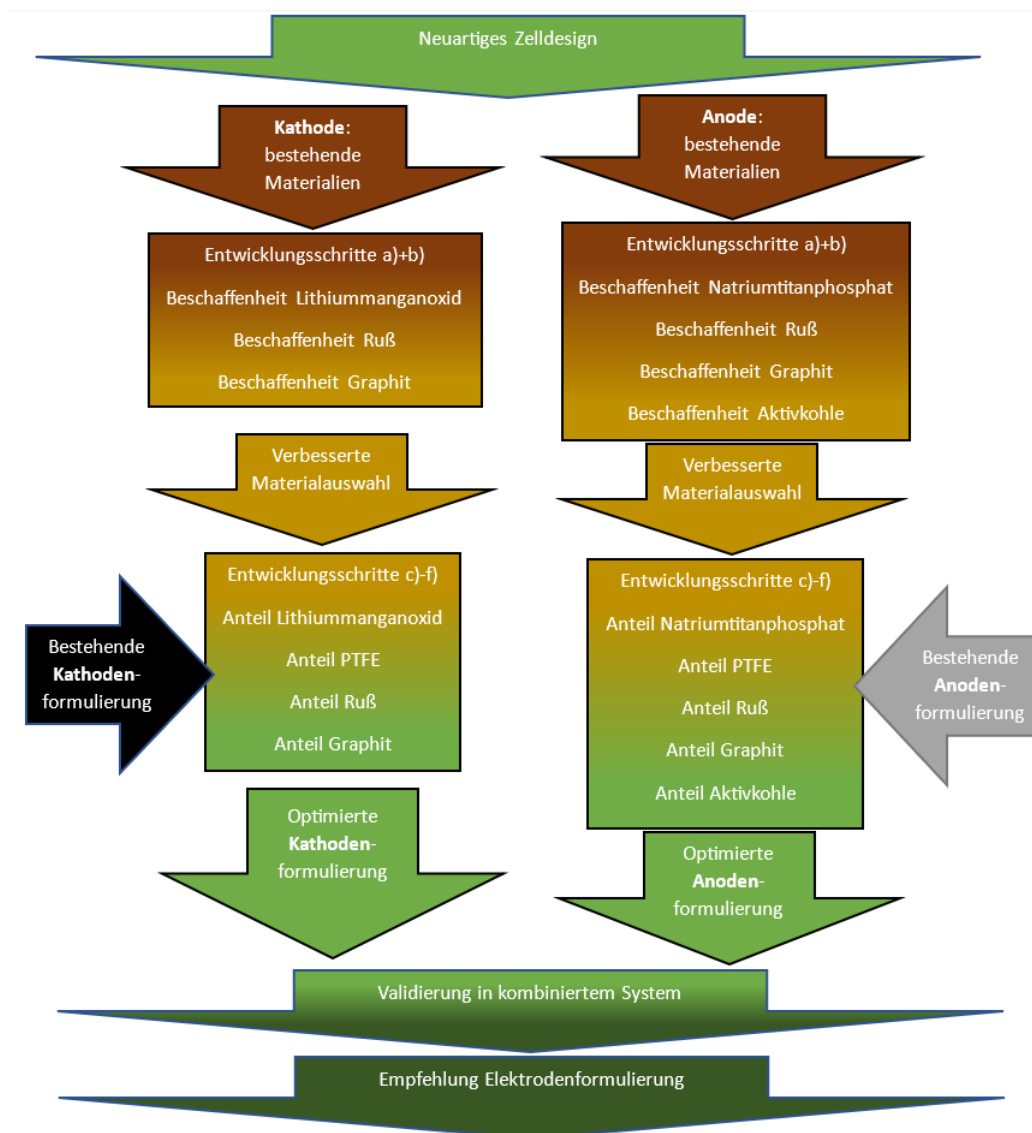


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Entwicklung der Elektrodenformulierung

Die daraus resultierenden Kathoden- sowie Anodenformulierungen, die die höchste Kapazität bei C/10 sowie C/6 ermöglichen, werden final in einer kombinierten Batterie getestet. Abschließend erfolgt eine Empfehlung, welche entwickelten Elektrodenformulie-

rungen im neuartigen Zelldesign eingesetzt werden sollten, um nach jetzigem Stand die größtmögliche Kapazität in der Dual-Ionen-Batterie ausnutzen zu können. Das Vorgehen ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt.

4.1. Entwicklung neuartiger Kathodenformulierungen

Bei der Anpassung der Kathodenformulierung steht eine Steigerung der nutzbaren Kapazität bei $C/10$ sowie $C/6$ aus der Kathode im Vordergrund. Um den Einzeleinfluss der Kathodenzusammensetzung sowie Materialbeschaffenheit zu identifizieren, wird die Kathode stets mit einer gleichprozessierten Anode bestehend aus den gleichen Materialchargen zu einer Vollzelle verbaut. Zusätzlich wird die Anode als Gegenelektrode deutlich überdimensioniert, um einen Einfluss auf die Gesamtkapazität der Zelle zu minimieren. Bezogen auf die spezifische Kapazität der Materialien liegt das Verhältnis aus Anode zu Kathode bei $1,45 : 1,0$. Dadurch ist sichergestellt, dass die Kathode die limitierende Elektrode darstellt. Die Kapazität der Gesamtzelle wird somit von den Eigenschaften der Kathodenformulierung dominiert. Die Einzeleinflüsse der durchgeführten Variationen hinsichtlich der Entwicklungsschritte a)-f) können daher deutlich identifiziert werden.

Zunächst werden die Entwicklungsschritte a)+b) beschrieben. Verschiedene Lithiummanganoxide, Graphite sowie Acetylenruße, die sich in Partikelgröße sowie BET-Oberfläche unterscheiden, werden hinsichtlich ihres Einflusses auf die erzielbare Kapazität untersucht. Die Zusammensetzung entspricht dem Status Quo (vergleiche Kapitel 2.1). Die Materialien, die die meiste Kapazität erbringen, fließen anschließend in die Entwicklungsschritte c)-f) ein. Diese inkludieren eine systematische Variation der Anteile der verschiedenen Elektrodenkomponenten mittels statistischer Versuchsplanung. Hauptziel ist es, die Formulierungen zu identifizieren, die die höchste Kapazität bei $C/10$ sowie $C/6$ erbringen. Zusätzlich dient die Variation der Anteile in großen prozentualen Bereichen dazu, die Einflüsse der einzelnen Elektrodenbestandteile auf die Ausnutzung der Kapazität herauszustellen.

4.1.1. Identifikation Materialauswahl für Kathoden

Die Kathode der Dual-Ionen-Batterie besteht aus Lithiummanganoxid, Ruß, Graphit und PTFE. Die Erstausswahl der einzelnen Materialien beruht auf eigenen Vorerfahrungen sowie iterative Herstellerempfehlungen für trockene Verarbeitungsschritte, Verwendung im wässrigen Elektrolyten sowie Verfügbarkeit und Kosten. Diese Erstausswahl wurde bereits im vorangegangenen Kapitel 3 hinsichtlich Eignung für das neuartige Zelldesign in Form von erzielbarer Elektrodenstabilität sowie Elektrolytbenetzbarkeit untersucht. Die Materialien, die vergleichbare Stabilitäts- sowie Benetzungseigenschaften aufwiesen, bilden die Materialvorauswahl für die elektrochemische Charakterisierung hinsichtlich erzielbarer Kapazität bei $C/10$ sowie $C/6$ in diesem Kapitel. Beim Bindemittel erfolgte bereits durch die Vorauswahl die deutliche Identifikation von PTFE Dyneon 2021 Z von

3M als beste Option für die Kathode. Die Materialvorauswahl der weiteren Komponenten ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Übersicht prozesstechnisch stabiler Materialien auf Kathodenseite.

Name	Hersteller	Typ	Partikelgröße in μm	BET in m^2/g
HLM-Y01	EACHEM	LMO	17,35	0,69
SM2	GelonLIB	LMO	18,74	0,45
TL110	Shanshan	LMO	19,0	0,41
Super P	Imerys	Ruß	0,04	62
Super C 45	Imerys	Ruß	45,5	N.N
KS6	Imerys	Graphit	3,3	N.N
ABG 1010	Superior Graphite	Graphit	10	30

Diese Komponenten werden beginnend mit LMO im beschriebenen Vollzellsetup für Kathodenuntersuchungen charakterisiert. Anschließend folgt die Ergebnisdarstellung für die Untersuchung der Leitadditive Ruß und Graphit. Final werden die Materialien benannt, die die größte Kapazität im Dual-Ionen-Speicher auf Kathodenseite ermöglichen.

4.1.1.1. Untersuchung verschiedener Lithiummanganoxide

Das Aktivmaterial Lithiummanganoxid bildet die Hauptkomponente der Kathodenformulierung und ermöglicht grundsätzlich die elektrochemische Reaktion und somit die Kapazität der Zelle. Dafür sind zusätzlich die Leitadditive und Bindemittel wichtig. Um den Einzeleinfluss des verwendeten Lithiummanganoxids auf die Kapazität herauszustellen, werden die weiteren Elektrodenbestandteile im Rahmen dieser Untersuchungsreihe gleich gelassen. Als Acetylenruß kommt Super C 45 (Imerys) sowie als Leitgraphit KS6 (Imerys) zum Einsatz.

Die Ergebnisse der Zellcharakterisierung hinsichtlich erzielter Kapazität bei C/10 sowie C/6 für die untersuchten LMO-Materialien sind in Abbildung 4.2 zusammengefasst.

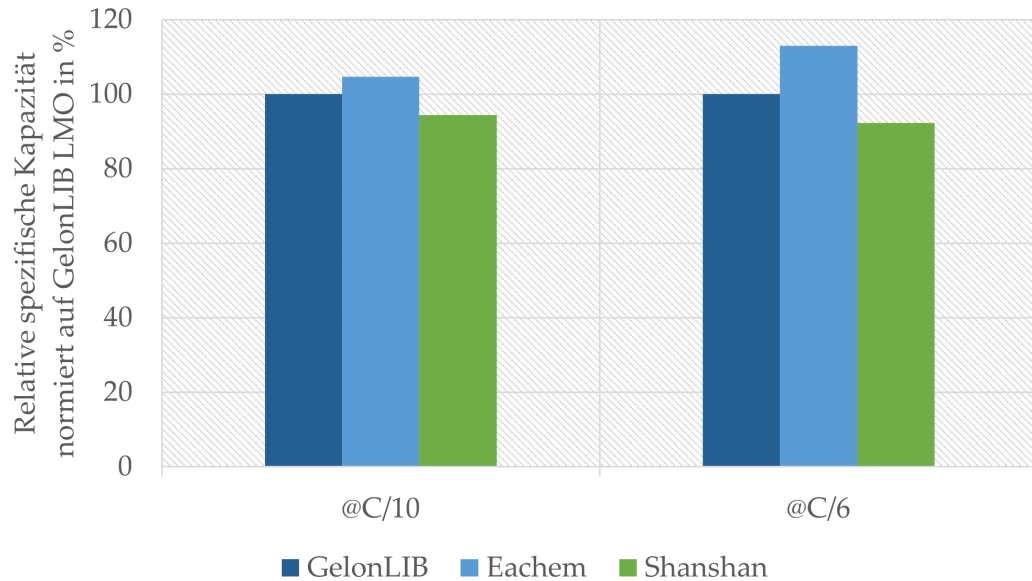


Abbildung 4.2: Vergleich untersuchter LMO-Varianten als Kathodenaktivmaterial im Dual-Ionen-Speicher.

Die Ergebnisse zeigen, dass das LMO mit der kleinsten Partikelgröße (siehe Tabelle 4.1) die größte spezifische Kapazität liefert. Dies ist insbesondere bei höheren C-Raten der Fall. So übersteigt die Kapazität des Eachem Materials die des GelonLIB Referenzmaterials um ca. 5 % @C/10 sowie etwa 13 % @C/6. Die kleinere Partikelgröße sowie größere Oberfläche erhöht zum einen die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials und zum anderen bieten sich mehr Anlaufstellen für die Lithium-Ionen-Interkalation. Diese Eigenschaften beeinflussen die nutzbare Kapazität bei höheren C-Raten stärker als bei niedrigen, was auch durch den Vergleich der C-Raten-Ergebnisse gestützt wird. Aufgrund der eindeutigen Ergebnisse wird im Rahmen dieser Arbeit auf LMO HLM-Y01 von Eachem als Kathodenaktivmaterial zurückgegriffen.

4.1.1.2. Untersuchung verschiedener Leitadditive

Das LMO-Material, welches die höchste Kapazität erbrachte, bildet den Ausgangspunkt für die Untersuchung der Leitadditive Ruß und Graphit. Die Leitadditive sorgen für eine elektrische Anbindung des Aktivmaterials und beeinflussen somit die Ausnutzung der vorhandenen Kapazität.

Zunächst erfolgt die Untersuchung des Rußeinflusses auf die Kapazität. Für diese Untersuchung wird das gleiche Graphitmaterial (KS6, Imerys) verwendet. Der Ruß, der die höhere Kapazität bei C/10 sowie C/6 ermöglichte, wird im Anschluss mit einem zweiten Graphit (ABG 1010, Superior Graphite) kombiniert und so der Graphit identifiziert, der die höhere Kapazitätsausnutzung ermöglicht.

Die Ergebnisse der Zellcharakterisierungen hinsichtlich erzielter Kapazität bei C/10 sowie C/6 für die untersuchten Leitadditivmaterialien sind in Abbildung 4.3 zusammengefasst.



Abbildung 4.3: Vergleich untersuchter Leitmaterialien als Kathodenadditive in Dual-Ionen-Batterien

Auch bei den Leitadditiven zeigt sich ein positiver Einfluss der kleineren Partikelgröße beziehungsweise einer größeren Oberfläche. So führt die Verwendung des Rußes mit größerer Oberfläche (Super P) zu einer 11 % höheren Kapazität bei C/10. Der Einfluss ist bei höheren C-Raten erneut stärker ausgeprägt. Die Auswertung zeigt eine Verbesserung der Kapazität von ca. 22 % bei C/6.

Die Verwendung von größeren Graphitpartikeln in Kombination mit Ruß mit größerer Oberfläche zeigt eine Verschlechterung gegenüber dem kleineren Graphit. Hier fällt die Kapazität um 6 % bzw. 14 % geringer aus bei C/10 respektive C/6. Da diese Kombination dennoch höhere Kapazitäten erzielt als das kleinere Graphit mit dem Ruß mit kleinerer Oberfläche, deutet dies auf einen dominierenden Einfluss des Rußleitadditivs hin. Dies lässt sich durch die Art der Leitungsbrücke erklären: Die kleineren Rußpartikel beeinflussen die Leitfähigkeit auf kürzeren Verbindungswegen an kleinflächigeren Partikelkontakten als die größeren Graphite. Diese kleinflächigen Leitungsbrücken beeinflussen die nutzbare Kapazität des Dual-Ionen-Speichers stärker und führen folglich zu einer besseren elektrischen Anbindung des LMO-Materials als Graphit. Basierend auf den Ergebnissen wird für weitere Untersuchungen die Leitadditivkombination Ruß Super P sowie Graphit KS6 von Imerys eingesetzt.

4.1.1.3. Zusammenfassende Materialempfehlungen

Für die bestehende Standardkathodenformulierung im neuartigen Zelldesign zeigt die Verwendung von Materialien der gleichen Art, jedoch mit anderer Beschaffenheit einen großen Einfluss auf die nutzbare Kapazität. Neben Unterschieden in der Kapazität von ca. 20 % bei C/6 sowie 10 % bei C/10 durch die Verwendung eines anderen Lithiummanganoxids führte auch die Variation der Leitadditive zu Änderungen von 11 % bei C/10 sowie 22 % bei C/6. Die großen Einflüsse lassen sich vor allem durch Unterschie-

de in Partikelgröße sowie BET-Oberfläche erklären. Ruß zeigt neben LMO den größten Einfluss auf die Kapazität.

Die zusammenfassende Materialempfehlung für Kathodenformulierungen im Dual-Ionen-Speicher im entwickelten Zelldesign basierend auf Direktlamination ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Finale Materialauswahl für Kathodenformulierungen für weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit.

Typ	Name	Lieferant
LMO	HLM-Y01	EACHEM
Acetylenruß	Super P	Imerys
Graphit	KS6	Imerys
Polytetrafluorethylen	Dyneon TF 2021Z	3M

4.1.2. Identifikation Kathodenzusammensetzung

Die Ausgangsbasis für die Kathodenformulierungen bilden die in Tabelle 4.2 dargestellten Materialien sowie die Zusammensetzung nach aktuellem Stand der Technik (vergleiche Kapitel 2.1). Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Versuchsmatrix mit Hilfe statistischer Versuchsplanung aufgestellt, in der die prozentualen Anteile der Elektrodenkomponenten variiert werden. Im Fokus der Entwicklung steht eine Steigerung der nutzbaren Kapazität, sowohl bei C/10 als auch bei C/6. Zusätzlich wird als Nebenkriterium der Kapazitätsverlust über die Zyklenzahl (kurz: Fading) betrachtet. Die Kapazität bei C/10 ist die Ausgangsbasis und bildet den Nennstrom der Dual-Ionen-Batterie ab. Die Kapazität bei C/6 stellt ein realistischeres Szenario eines möglichen Lade-/Entladevorgangs für Heimspeicher innerhalb von 6 Stunden dar. Das Fading ermöglicht Rückschlüsse auf die Langlebigkeit hinsichtlich Zyklenlebensdauer des Speichers. Weiterhin sollen die Ergebnisse hinsichtlich der drei Kriterien (Kapazität @C/10, @C/6 sowie Fading) Aufschluss darüber geben, welcher Elektrodenbestandteil in welcher Form die Kapazität beeinflusst. Dafür werden zum Teil auch Komponenten aus der Formulierung bei einigen Untersuchungspunkten entfernt, wie zum Beispiel Ruß oder Graphit. Insgesamt erfolgt die Variation der Anteile in einem weiten Bereich in größeren Prozentschritten, um einen optimalen Bereich zu identifizieren, in dem feinere Abstimmungen möglich werden. Letzteres ist nicht Teil der Untersuchungen dieser Arbeit.

Zunächst wird die Vorgehensweise bei der Erstellung der Versuchsmatrix erläutert sowie die finale Matrix dargelegt. Die Ergebnisse der daraus abgeleiteten Vollzelluntersuchungen werden im Anschluss anhand der Kriterien erzielte Kapazität bei C/10 sowie C/6 und Fading vorgestellt. Die Ergebnisbeschreibung erfolgt zunächst separat für die Formulierungen mit gleichem LMO-Anteil. Anschließend wird eine Gesamtbetrachtung über die vollständige Versuchsmatrix dargelegt. Darauf aufbauend folgt die Diskussion der Ergebnisse, die auch die Herausarbeitung der Einflüsse der Einzelkomponenten auf das Zellverhalten beinhaltet. Abschließend erfolgt die Identifikation des optimalen

Aktivmaterialbereichs für Kathoden in der Dual-Ionen-Batterie sowie die Nennung der Formulierungen, die die höchste Kapazität bei C/10 sowie C/6 ermöglichen.

4.1.2.1. Vorgehensweise und Versuchsmatrix

Als Grundlage der Erstellung der Versuchsmatrix dient die Annahme, dass die Kathodenformulierung nach Stand der Technik bislang dazu diente, die grundsätzliche Funktionalität zu beweisen. Eine Optimierung der Zusammensetzung hinsichtlich nutzbarer Kapazität liegt aus Sicht des Autors nicht vor und ist nicht bekannt. Solche ursprünglichen Formulierungen zeichnen sich in der Regel durch einen geringen Anteil an Aktivmaterial sowie hohe Leitadditiv- und Binderanteile aus. Grundsätzlich wird im Rahmen einer Optimierung der Zusammensetzung eine Erhöhung des Anteils der aktiven Masse angestrebt. Nur diese durchläuft die Reaktion und stellt somit die Kapazität einer Batterie bereit. Bei den elektrochemisch inaktiven Materialien – Ruß, Graphit und Binder – wird hingegen eine Minimierung der Anteile angestrebt, da diese nicht aktiv die Reaktion durchlaufen. Dennoch bedarf es eines Minimums an Bindermaterial, um die Stabilität der Elektrode sowie deren Anbindung an den Stromkollektor zu gewährleisten. Dies wirkt sich positiv auf den Innenwiderstand aus und somit auf die Kapazität. Zusätzlich beeinflusst die Elektrodenstabilität die Langzeitstabilität eines Batteriespeichers. Bei den Leitadditiven ist auch eine minimale Menge erforderlich, um die elektrische Anbindung des Aktivmaterials zu gewährleisten und somit den Stromkreis zu schließen. Erst dadurch wird das Zustandekommen der Reaktion in einem nutzbaren Zeitrahmen gewährleistet. Das notwendige Minimum der Leitadditivmaterialien Ruß und Graphit kann unterschiedlich ausfallen.

Aus diesen Gründen bildet die bestehende Formulierung für das Aktivmaterial die untere Grenze des Anteils. Als obere Grenze dient als Vorbild eine Kathodenformulierung aus der Lithium-Ionen-Technologie, da eine Maximierung der Aktivmasse angestrebt wird. Beim Bindemittel verhält es sich umgekehrt. Dort bildet der Anteil nach Stand der Technik die obere Untersuchungsgrenze, wohingegen der Anteil gemäß Formulierung aus der Lithium-Ionen-Technologie die untere Grenze darstellt, da hier eine Minimierung angestrebt wird. Für das Graphit verhält es sich ähnlich, jedoch bildet hier die untere Grenze 0 %, um den Einfluss von Graphit im Vergleich zu Ruß auf die Kapazität zu identifizieren. Aus gleichem Grund bildet 0 % die untere Grenze bei der Variation des Rußgehalts. Als obere Grenze wird 5 % gewählt. Dies entspricht einer Erhöhung sowohl im Vergleich zur bestehenden Formulierung als auch im Vergleich zur Lithium-Ionen-Technologie, obwohl auch hier grundsätzlich eine Minimierung angestrebt wird. Nichtsdestotrotz wird hier eine Erhöhung untersucht, basierend auf der Überlegung, dass bei deutlicher Reduktion des Graphitgehalts dennoch eine Reduzierung des Gesamtkohlenstoffgehalts in der Formulierung möglich ist. Zudem zeigte sich bei der Materialauswahl im Zuge der Entwicklungsschritte a)+b) bereits ein positiver Einfluss auf die nutzbare Kapazität von Ruß verglichen mit Graphit. Die prozentuale Variation zwischen den festgelegten Grenzen wird individuell auf Basis von Erfahrungswerten festgelegt.

Aus dieser Vorgehensweise sind folgende Ansätze für die Entwicklung einer neuartigen Kathodenformulierung mit gesteigerter Kapazitätsausnutzung bei C/10 sowie C/6

entstanden:

1. Maximierung der zur Verfügung stehenden Kapazität durch Erhöhung des Aktivmaterialanteils von 80 Massenprozent (m-%) auf 95 m-% in 3 %-Schritten.
2. Minimierung des Bindergehalts sofern ausreichende Elektrodenstabilität gegeben ist von 8 m-% über 5 m-% zu 3 m-%.
3. Minimierung des Graphitanteils, sofern elektrische Anbindung des Aktivmaterials ausreichend gegeben ist von 10 m-% zu 0 m-% in 2 %-Schritten.
4. Verifikation des bei der Materialauswahl nachgewiesenen positiven Einflusses des Rußanteils durch Variation von 0 m-% zu 5 m-% in 1 %-Schritten.

Aus dieser Vorgehensweise resultiert ein Versuchsplan mit vier variablen Faktoren: Aktivmaterialanteil, Ruß-, Graphit- und Binderanteil. Für die vier Faktoren ergeben sich gemäß der prozentualen Veränderungen je sechs mögliche Stufen für Aktivmaterial, Ruß und Graphit sowie drei Stufen für den Binder. Für die Versuchsplanung wird ein vollfaktorieller Ansatz gewählt. Die Erstellung erfolgt mit der Software Minitab (Version 2021). Dort wird die Abfolge der Versuche randomisiert, um den Einfluss von Störgrößen zu reduzieren beziehungsweise um möglichst alle Störgrößen, die in den Versuchen vorkommen, verteilt abzubilden und die Wahrscheinlichkeit von falschen Rückschlüssen zu reduzieren. Aus dem gleichen Grund werden drei Replikationen in Form von drei Testzellen durchgeführt. Grundsätzlich dient eine Replikation dazu, die Reproduzierbarkeit zu überprüfen und eine höhere statistische Relevanz der Messungen zu erhalten. Der daraus resultierende Versuchsplan wird anschließend reduziert auf die Versuche, die in Summe einen Massenprozentanteil von 100 ergeben. Andere Varianten würden eine andere Variationsstufe als vorgesehen bedeuten. Final entsteht für die Untersuchung der Kathodenzusammensetzung eine Versuchsmatrix mit 35 Einzelexperimenten beziehungsweise Kathodenformulierungen. Die detaillierte Versuchsmatrix ist in Anhang A.2, Tabelle A.3 zu finden. Gemäß diesem Plan werden jeweils die Kathoden im Zweischritttrockenmischprozess gemischt und anschließend über die Direktlamination zu Elektroden verarbeitet.

4.1.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgende experimentelle Untersuchungen beinhalten wie in Kapitel 3 zunächst Voruntersuchungen hinsichtlich Elektrodenstabilität und Elektrolytbenetzbarkeit. Werden diese für gut befunden, folgen elektrochemische Untersuchungen in Form des Vollzelltests mit Anodenüberschuss.

Aus den 35 verschiedenen Zusammensetzungen konnten 34 zu mechanisch stabilen und elektrolytaufnehmenden Elektroden verarbeitet werden. Lediglich die Formulierung mit dem höchsten LMO-Gehalt, dem geringsten Binderanteil sowie ohne Ruß (LMO: 95 m-%, PTFE: 3 m-%, Graphit 2 m-%, Ruß: 0 m-%) bestand den Gravitationstest nicht und wurde daher als nicht mechanisch stabil deklariert. Aufgrund des geringen Binderanteils und des bereits vorher identifizierten Einflusses von Ruß auf die Stabilität wurde die Wahrscheinlichkeit, eine stabile Elektrode zu erhalten, bereits im Vorfeld als gering eingestuft.

Alle weiteren Formulierungen konnten zu stabilen Elektroden weiterverarbeitet und folglich in den elektrochemischen Vollzelluntersuchungen charakterisiert werden. Die Ergebnisse hinsichtlich C/10 sind in Abbildung 4.4 zusammengefasst. Die Grafik stellt alle untersuchten Kathodenzusammensetzungen in Bezug auf die bestehende Ausgangsformulierung in Form einer relativen Differenzkapazität in % dar. Dadurch ergibt sich eine Referenzlinie als Nulllinie, welche die Ausgangsformulierung darstellt. Sämtliche Punkte, welche über der Referenzlinie liegen sind Elektrodenzusammensetzungen, die eine höhere Kapazität als die bestehende Zusammensetzung @C/10 erzielen. Alle Punkte, die unterhalb der Linie liegen, weisen demzufolge niedrigere Kapazitäten auf.

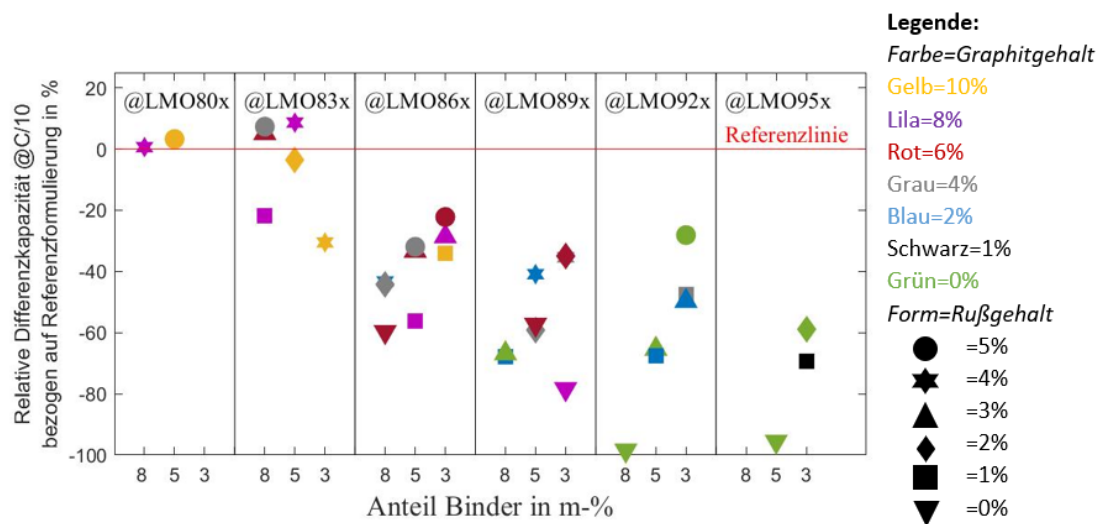


Abbildung 4.4: Ergebnisse der Variation der Kathodenzusammensetzung bei C/10 als relative Differenzkapazität bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Binderanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem LMO-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt sowie Form = Rußgehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung.

Die detaillierte Zusammensetzung kann folgendermaßen der Grafik entnommen werden:

1. Der LMO-Gehalt ergibt sich aus dem Segment, in dem sich der Punkt befindet. Die Unterteilung in Segmente erfolgt durch die senkrechten Linien. Der jeweilige zugehörige LMO-Gehalt befindet sich als Beschriftung im oberen Teil der Grafik.
2. Der Bindergehalt zeigt sich durch die Platzierung auf der X-Achse und liegt bei 8, 5 oder 3 m-%.
3. Der Graphitgehalt wird über die verschiedenen Farben gemäß der Legende dargestellt.
4. Der Rußgehalt ergibt sich aus der Form gemäß der Legende.

Zur Veranschaulichung werden zwei Beispiele aufgeführt. Der gelbe Punkt im linken Teil der Grafik zeigt folgende Elektrodenzusammensetzung an: 80 m-% LMO, 5 m-% Binder, 10 m-% Graphit und 5 m-% Ruß. Er zeigt eine leicht höhere Kapazität (+3 %) @C/10 als die Ausgangsformulierung. Der blaue Stern in der Mitte der Grafik hingegen

zeigt folgende Zusammensetzung: 89 m-% LMO, 5 m-% Binder, 2 m-% Graphit sowie 4 m-% Ruß. Diese Formulierung führt zu einer deutlich geringeren Kapazität (-41 %) @C/10 als die bestehende.

Analog dazu ist Abbildung 4.5 aufgebaut, in der die relative Differenzkapazität @C/6 aufgeführt ist. Auch hier gilt, alle Punkte, die eine höhere Kapazität @C/6 erzielen als die Ausgangsformulierung liegen oberhalb der Referenzlinie, wohingegen Punkte unterhalb der Linie eine geringere Kapazität anzeigen.

Gleichermaßen ist die Ergebnisdarstellung des Fadings aufgebaut (siehe Abbildung 4.6). Auch hier gilt: liegt ein Punkt oberhalb der Referenzlinie ist dies positiv im Vergleich zur Ausgangsformulierung, wohingegen unterhalb der Linie gleichbedeutend ist mit negativ. Um diese Vereinheitlichung der Grafikbetrachtung zu erzielen, wurden für das Fading die Vorzeichen getauscht. So ist eigentlich höheres Fading schlechter. Jedoch würden bei Betrachtung der reinen Differenz diese schlechteren Punkte oberhalb der Referenzlinie liegen. Aus dem Grund wurden die Differenzwerte mit -1 multipliziert, sodass einheitlich in dieser Arbeit gilt: positiver Einfluss gleichbedeutend mit positiven Werten und somit liegen Zusammensetzungen, die Verbesserungen mit sich bringen, oberhalb der Referenzlinie.

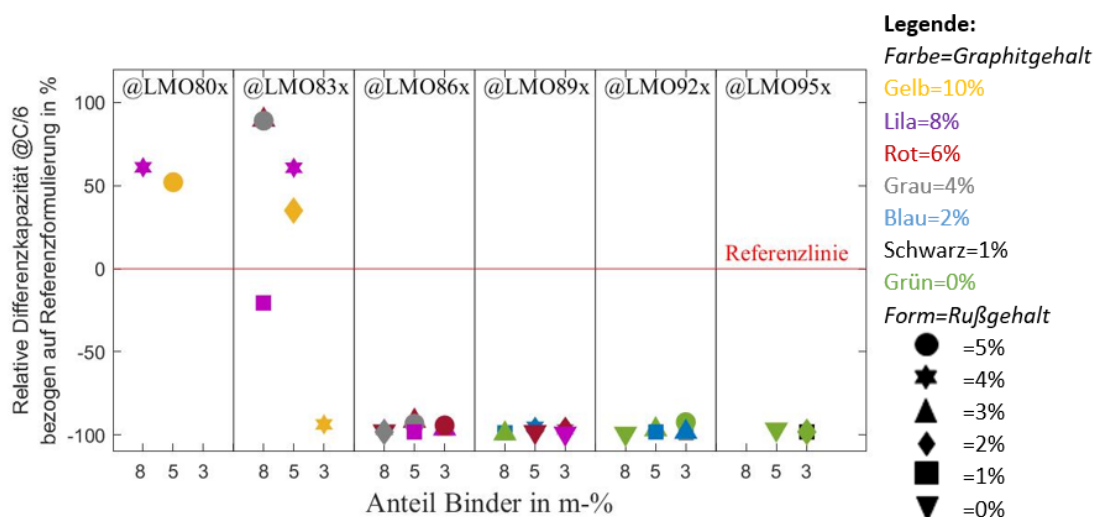


Abbildung 4.5: Ergebnisse der Variation der Kathodenzusammensetzung bei C/6 als relative Differenzkapazität bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Binderanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem LMO-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt sowie Form = Rußgehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung.

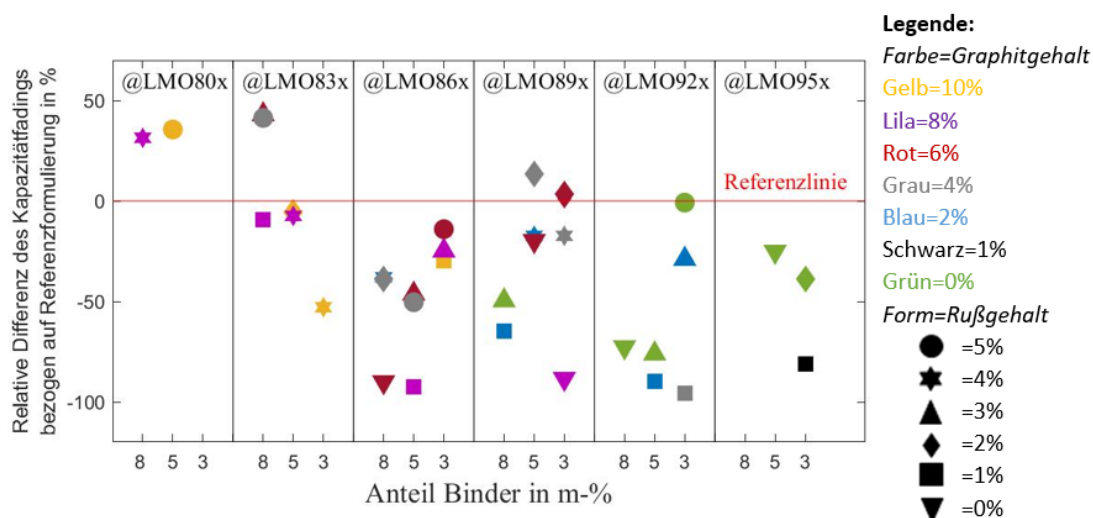


Abbildung 4.6: Ergebnisse der Variation der Kathodenzusammensetzung als relative Differenz des Kapazitätsfadings mit getauschtem Vorzeichen bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Binderanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem LMO-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt sowie Form = Rußgehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung.

Im Folgenden werden die in den Abbildungen 4.4-4.6 dargestellten Ergebnisse der unterschiedlichen Zusammensetzungen im Vergleich zum Referenzsystem hinsichtlich der Evaluationskriterien Kapazität bei C/10 sowie C/6 und Fading beschrieben und diskutiert. Anfangs erfolgt die Betrachtung der einzelnen Segmente mit gleichem LMO-Gehalt, gefolgt von der Gesamtbetrachtung. Dies führt zu der Herausstellung der Einflüsse der Einzelkomponenten auf die Kapazität sowie der Deutung der Ergebnisse.

Bei **80 m-% LMO-Gehalt** zeigt sich, dass eine Anpassung des Ruß:Graphitverhältnisses zugunsten von mehr Ruß die Kapazität und das Fading positiv beeinflusst. Insbesondere bei C/6 kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Kapazität um 61 % verglichen mit der bestehenden Zusammensetzung. Eine Erhöhung des Rußanteils bei gleichzeitiger Reduzierung des Binderanteils zeigt ebenfalls positive Einflüsse bei Kapazität und Fading. Auch hier ist besonders die Kapazität bei C/6 mit einer Kapazitätssteigerung von +52 % hervorzuheben. In beiden Fällen zeigt sich ein positiver Einfluss durch die Erhöhung des Rußanteils bei C/6 auf die Kapazität sowie das Fading. Geschieht dies bei Reduzierung des Binders, fällt die Verbesserung bezogen auf C/6 nicht ganz so hoch aus, dafür erhöht sich die Verbesserung bei C/10 und in Bezug auf das Fadingverhalten.

Eine allgemeine Erhöhung des **LMO-Anteils auf 83 m-%** bezogen auf den Ausgangszustand zeigt für 3 von 6 Zusammensetzungen eine gesteigerte Kapazität bei C/10. Bei C/6 sind es sogar 4 von 6 Zusammensetzungen. Analog zum 80 m-% LMO-Gehalt zeigt sich auch hier ein deutlich positiver Einfluss durch die Erhöhung des Rußanteils bei gleichzeitiger Graphitreduktion. Dies führt zu einer Verbesserung des Fadings von > 40 % sowie Vergrößerungen der erzielten Kapazitäten um mehr als 5 % bei C/10 sowie ca. 90 % bei C/6. Eine gleichzeitige Verringerung von Graphit- und Rußgehalt verschlechtert hingegen die charakteristischen Werte. Erfolgt die Erhöhung des LMO-Gehalts im

Einklang mit einer Binderreduktion, so wirkt sich dies negativ auf das Fading sowie die Kapazität bei C/10 aus, jedoch positiv auf die Kapazität bei C/6. Fällt der Binderanteil auf 3 m-% ab, so zeigt sich ein deutlicher Einbruch bei allen charakteristischen Größen, trotz des vorher als positiv identifizierten größeren Anteils an Ruß. Ist der Bindergehalt bei 5 m-% und erfolgt hier eine Erhöhung des Rußanteils bei gleichzeitiger Reduktion des Graphitgehalts, wirkt sich dies positiv auf die Kapazität bei beiden C-Raten aus. Auch hier zeigt sich ein entscheidender Einfluss des Rußes. Eine Erhöhung des Anteils wirkt sich in der Regel positiv auf alle Untersuchungsgrößen aus, wohingegen eine Reduktion sich negativ auswirkt. Wird der Bindergehalt zu stark reduziert, kann zwar noch eine mechanisch stabile Elektrode erzeugt werden, jedoch wirkt sich dies negativ auf das elektrochemische Verhalten aus. Eine Reduktion des Bindergehalts auf 5 m-% wirkt sich positiv aus.

Wird der **LMO-Anteil auf 86 m-%** erhöht führen alle untersuchten Zusammensetzungen zu schlechteren Eigenschaften. Das Fading ist ausnahmslos erhöht (mind. 14 %) und die Kapazität ausnahmslos verringert (mind. -22 % bei C/10). Besonders stark ist der Einbruch bei C/6. Dort erreicht die beste Zusammensetzung mit 86 m-% LMO-Anteil eine um 92 % geringere Kapazität als die Ausgangsformulierung. Lässt man dies außer Acht und vergleicht nur die unterschiedlichen Zusammensetzungen untereinander, so ergibt sich folgendes Fazit: die höchste Kapazität bei C/6 und C/10 wird bei einer Erhöhung des Rußanteils sowie einer Verringerung des Bindergehalts erzielt. Die geringsten Kapazitäten sowie das schlechteste Fadingverhalten zeigen die Formulierungen ohne Ruß beziehungsweise mit reduziertem Rußanteil. Auch wenn hier der Einfluss des erhöhten LMO-Anteils überwiegt, decken sich diese Beobachtungen mit denen bei geringerem LMO-Gehalt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Rußanteil neben dem LMO den größten Einfluss auf die Batterieeigenschaften hat, wobei sich eine Erhöhung positiv und eine Verringerung negativ auswirkt.

Das Fazit verstärkt sich bei Analyse der Ergebnisse für eine weiterer Erhöhung des **LMO-Anteils auf 89 m-%**. Die Kapazität bei C/10 fällt mindestens 35 % kleiner aus, wohingegen bei C/6 mindestens 95 % weniger Kapazität erreicht wird. Vergleicht man die Zusammensetzungen untereinander, zeigt sich auch hier der positive Einfluss von einem erhöhten Rußanteil und ein negativer Einfluss bei einer Verringerung des Rußgehalts.

Die Erhöhung des **LMO-Anteils auf 92 m-%** verstetigt die Analysetrends. Die geringsten Kapazitäten werden bei den Formulierungen ohne Leitadditivzusatz erzielt. Sind bei C/6 aufgrund der übergeordneten geringen Kapazitätsausnutzung kaum Unterschiede auszumachen, so zeigen sich bei C/10 die Unterschiede deutlicher. Hier bricht die Kapazität ohne Leitadditive erheblich ein. Ein positiver Trend ergibt sich mit steigendem Leitadditivgehalt, wobei auch hier mehr Ruß vorteilhaft ist. Die beste Zusammensetzung besteht hier aus 5 m-% Ruß und verzichtet auf Graphit.

Nahezu identisch sind die Ergebnisse bei Formulierungen mit **95 m-% LMO-Anteil**. Liegt kein Kohlenstoff, also weder Ruß noch Graphit, in der Formulierung vor, reduziert das die Kapazität bei C/10 erheblich. Die höchste Kapazität wird mit dem höchsten Rußanteil erzielt bei Vergleich der Formulierungen untereinander. Beim Vergleich mit

der bestehenden Zusammensetzung schneiden alle Varianten erheblich schlechter ab.

Zusammenfassend lassen sich über **alle untersuchten Formulierungen** folgende Punkte festhalten:

1. Bei gleichem Gesamtkohlenstoffanteil sowie Binder- und LMO-Gehalt wirkt sich eine Erhöhung des Rußanteils bei Verringerung des Graphitgehalts positiv auf die Kapazität bei allen C-Raten aus.
2. Ab 86 m-% LMO-Gehalt fallen ausnahmslos alle Kapazitätswerte schlechter aus als bei der Ausgangsformulierung.
3. Die mit Abstand geringste Kapazität bei C/10 wird von Zusammensetzungen ohne Kohlenstoffadditive erzielt.
4. Das schlechteste Fadingverhalten zeigt sich in der Regel bei Zusammensetzungen mit dem geringsten Binderanteil, meistens kombiniert mit einer Verringerung des Rußgehalts.
5. Die geringste Kapazität bei C/6 wird von Zusammensetzungen mit dem geringsten Rußgehalt erzielt.
6. Mit zunehmendem LMO-Gehalt sinkt die durchschnittliche Kapazität bei C/10 und das Fading erhöht sich. Bei C/6 ist die Kapazität ab 86 m-% LMO-Gehalt vergleichbar gering.
7. Die höchsten Kapazitäten bei C/6 sowie C/10 und das beste Fading wird bei Zusammensetzungen mit 83 m-% LMO-Gehalt erzielt.
8. Durch die Ergebnisauswertung wird ein optimaler LMO-Gehalt zwischen 80 und < 86 m-% identifiziert.

Die Auswertung zeigt deutlich, dass eine Veränderung des Kapazitätsverhaltens durch sich gegenseitig beeinflussenden Komponentenanteilen hervorgerufen wird. Die Abgrenzung der **Einflüsse der Einzelbestandteile** (1) Lithiummanganoxid, (2) Binder, (3) Ruß und (4) Graphit von sich gegenseitig beeinflussenden Komponentenanteile erhöht das Gesamtverständnis der Elektrodenfunktionalität und ist zielführend für die Gesamtbewertung der Formulierung.

Das Lithiummanganoxid (1) wirkt sich zum Teil erheblich auf die nutzbare Kapazität aus. Ab 86 m-% verringert sich die nutzbare Kapazität über alle C-Raten. Bei einem geringeren Anteil ist die elektrische Anbindung hingegen ausreichend, um seiner Funktion als aktiver Spezies als Wirtsstruktur zur Interkalation nachzukommen.

Das Bindemittel (2) wirkt sich hauptsächlich auf das Fading aus. Es ist ein Mindestanteil erforderlich, um eine ausreichende innere Stabilität der Elektrode zu gewährleisten, auch wenn mechanisch stabile Elektroden hergestellt werden können. Ein zu geringer Binderanteil wirkt sich negativ aufs Fading aus, was auf eine Zerstörung der Struktur während des Zellbetriebs rückschließen lässt, sofern nicht ausreichend Bindemittel die Komponenten zusammenhält.

Der Rußanteil (3) beeinflusst hauptsächlich die Kapazität. Insbesondere bei höheren C-Raten wirkt sich Ruß positiv aus und eine Erhöhung des Rußanteils an der Gesamtformulierung zeigt sich vorteilhaft.

Graphit (4) wirkt sich ebenfalls auf die Kapazität aus. Hier zeigt sich jedoch ein gegenteiliges Bild. Bei gleichbleibendem Gesamtkohlenstoffgehalt wirkt sich eine Verringerung des Graphitgehalts in der Regel positiv auf die erzielten Kapazitäten aus. Auch ein Wegfall von Graphit wäre denkbar.

Die Ergebnisse und Einflüsse der Einzelkomponenten lassen sich folgendermaßen erklären: Lithiummanganoxid sorgt in seiner Funktion als Aktivmaterial für das Zustandekommen der elektrochemischen Reaktion durch Fungieren als Wirtsgitter für Lithium-Ionen. Dafür ist eine elektrische Anbindung der LMO-Partikel an den Stromkollektor erforderlich, über welchen Elektronen ankommen beziehungsweise weggeleitet werden. Ist dies nicht möglich, kann auch keine Reaktion stattfinden. Insbesondere bei dicken Elektrodenschichten (> 1 mm) muss daher entweder das Aktivmaterial selbst eine gute Leitfähigkeit aufweisen oder durch Leitadditive gut angebunden werden. Dies ist besonders kritisch bei der äußeren Schicht, die am weitesten vom Stromkollektor entfernt ist, sich jedoch am nächsten zum Elektrolytreservoir befindet. Dieser Einfluss macht sich verstärkt bemerkbar bei höheren Strömen, da dort die Reaktion und somit auch Elektronenleitung schneller erfolgen muss. Demzufolge bricht die erzielte Kapazität bei C/6 stärker ein als bei C/10.

Da LMO selbst ein schlechter Leiter ist, kommt hier viel auf die eingesetzten Leitadditive an. Dies zeigt sich auch durch den großen Einfluss von Ruß auf die Kapazität. Bei eigener Messung ergab sich ein Widerstand des eingesetzten LMO-Materials von 1000 Ohm. Für die Messung wurde eine definierte Menge LMO in eine runde Form mit einem Durchmesser von 2,6 cm gegeben. Dies wurde zwischen zwei Aluminiumbleche mit einer Dicke von 100 μm gegeben und mit 2000 N verpresst. Der Widerstand zwischen den beiden Aluminiumfolien, welche über das LMO miteinander verbunden sind, werden mit einem hochauflösenden Widerstandsmessgerät (BA6010, BK Precision) gemessen. Der Widerstand der reinen Aluminiumfolien ist mit einer Größe von 0,004 Ohm für die Messung vernachlässigbar. Nach dem gleichen Messprinzip wird auch der Widerstand des Graphits, des Rußes sowie des PTFEs ermittelt. Graphit zeigt einen Widerstand von 0,8 Ohm und Ruß von 0,03 Ohm. Beim PTFE liegt der Widerstand außerhalb des Messbereichs und damit oberhalb von 3500 Ohm.

Kombiniert in einer Elektrodenmischung ergibt sich für das Zusammenspiel der Komponenten ein Gesamtwiderstand. Dieser wird aus dem Spannungsabfall beim Übergang zwischen Ladevorgang in eine kurze Pause vor Beginn des Entladevorgangs über das Ohmsche Gesetz ermittelt. Für die untersuchten Kathodenzusammensetzungen lassen sich drei Widerstandsbereiche identifizieren: Widerstände < 4 Ohm zeigen vergleichbare bis bessere Ergebnisse als die Ausgangsformulierung, welche einen Widerstand von 1,15 Ohm hat. Widerstände > 11 Ohm resultieren in praktisch inerten Zellen, die auch bei der C-Rate von C/10 um 96 % schlechter abschneiden als die Referenz. Solch hohe Widerstände treten bei Formulierungen ohne Leitadditivanteile auf. Der dritte Bereich umfasst die Zellen zwischen 4 und 11 Ohm, welcher die Formulierungen mit einem LMO-Anteil von ≥ 86 m-% und dem Zusatz von Leitadditiven umfasst. Diese Materialkombinationen entsprechen den Varianten die bei C/6 eingebrochen, bei C/10 aber noch

funktional, wenn auch schlechter als die Referenz sind. Der messtechnisch nachgewiesene, erhöhte Widerstand begründet demnach die geringeren erzielten Kapazitäten bei erhöhtem LMO-Gehalt.

Gleichzeitig zeigt auch die Messung der Widerstände der Einzelkomponenten eine Erklärung für den dominierenden positiven Einfluss von Ruß als Leitadditiv. Dessen Widerstand ist um den Faktor 26 kleiner als der von Graphit, gleichbedeutend mit einer 26-fach besseren Leitfähigkeit. Neben der reinen Leitfähigkeit ist jedoch auch die Art der Anbindung und somit die Form der Leitungsbrücke relevant. Dies ist beispielhaft in der folgenden Abbildung 4.7 durch makroskopische Darstellung der Materialkombination sichtbar.

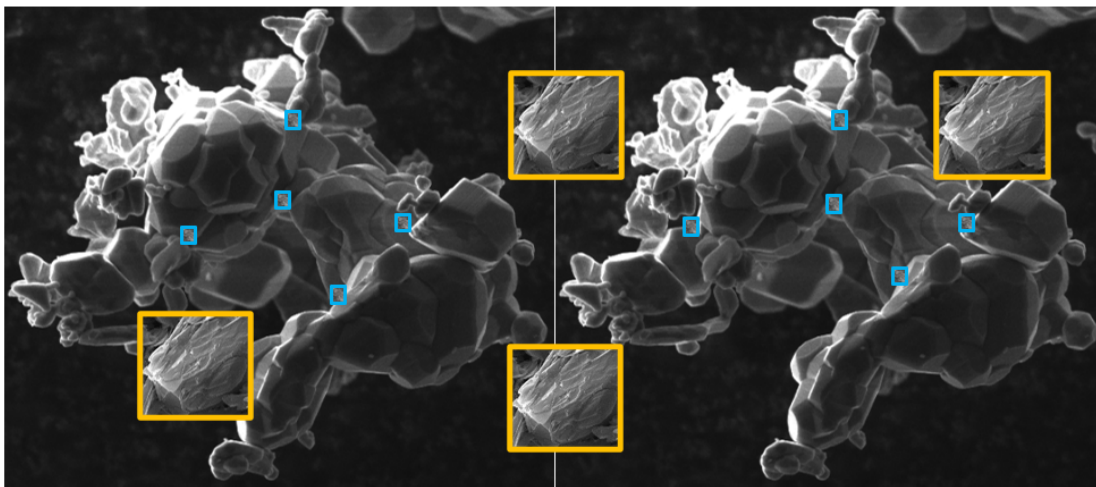


Abbildung 4.7: Beispielhafte Darstellung der Leitungsbrücken durch verschiedene Leitadditive bei LMO anhand von REM-Aufnahmen. LMO = Hauptpartikel. Gelb = Graphit. Blau = Ruß. Maßstab LMO und Graphit: Partikelgröße d_{50} in μm durch zwei = Betrag des Werts in cm. Maßstab für Ruß: gleiches Vorgehen, zusätzlich um Faktor 10 vergrößert. Bildskalierung 85 %.

Es zeigt sich, dass Graphit (gelb umrandet) aufgrund seiner Größe eher Verbindungen zwischen verschiedenen LMO-Partikeln (nicht umrahmte Hauptbilder) herstellt, wohingegen Ruß (blau umrandet) eine Leitfähigkeit auf den Partikeln selbst herstellt. Somit wirkt sich Ruß vermehrt auf die kurzen Verbindungswege aus und verbessert die Leitfähigkeit des LMO-Partikels an sich, wohingegen Graphit hauptsächlich die Leitfähigkeit zwischen den LMO-Partikeln bei entsprechender Kontaktierung mit Graphit begünstigt. Andererseits kann das Graphit auch als Blockade auftreten, welche den nahen Kontakt zwischen den LMO-Partikeln mit gut besetzter Rußoberfläche verhindern kann.

Betrachtet man eine reale Elektrode zeigt sich ein vergleichbares Bild. In Abbildung 4.8 ist die Elektrode in 2500-facher Vergrößerung dargestellt. Dort zeigen sich die Graphitpartikel als große Querverbindungen zwischen den LMO-Partikeln, erzeugen gleichzeitig aber auch einen Abstand. Ruß ist hingegen fein verteilt auf der Partikeloberfläche.

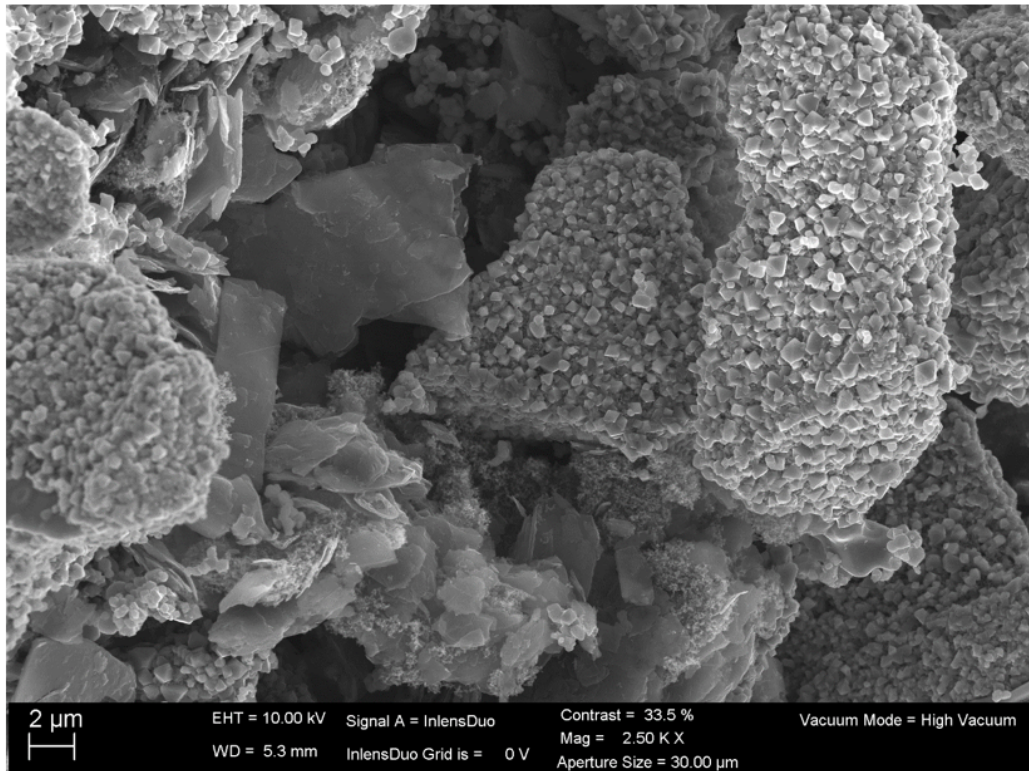


Abbildung 4.8: REM-Aufnahme der Referenzkathode in 2.500-facher Vergrößerung zur Darstellung der Leitungsbrücken

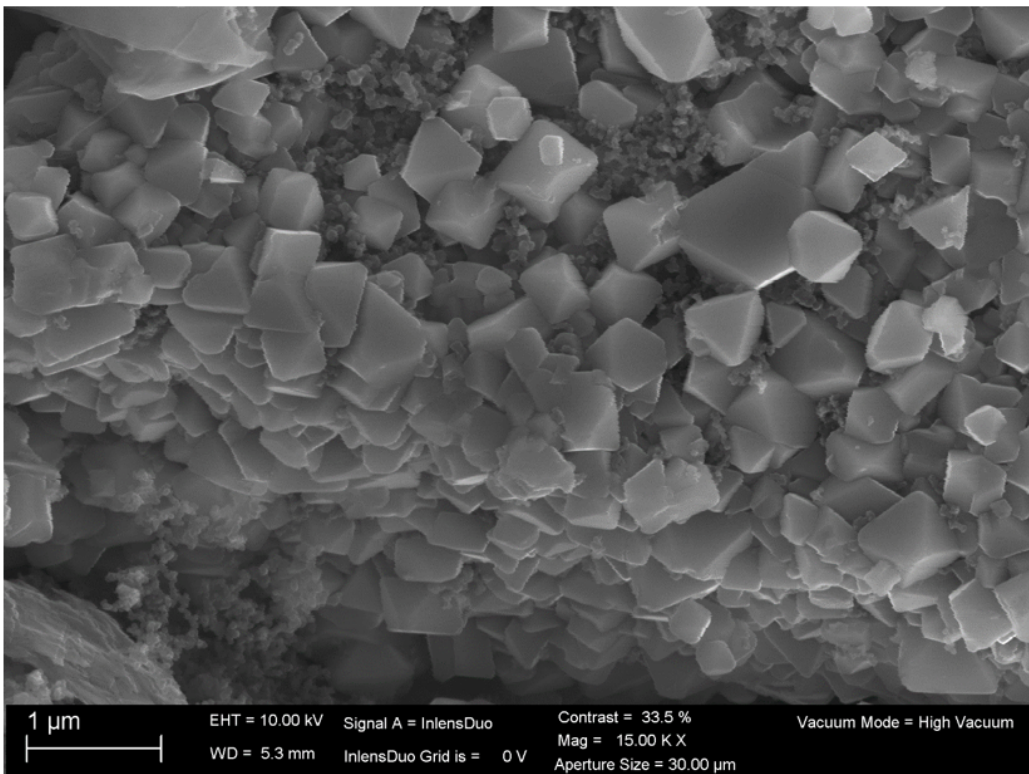


Abbildung 4.9: REM-Aufnahme der Referenzkathode in 15.000-facher Vergrößerung zur Darstellung der Leitungsbrücken

Auf Abbildung 4.9 ist die Oberfläche weiter vergrößert und es zeigt sich die Feinverteilung des Rußes auf den LMO-Partikeln deutlich. Die entstehenden Leitungsbrücken auf kleinster Ebene von einzelnen LMO-Partikelbestandteilen untereinander sind klar zu erkennen. Aufgrund des hohen Widerstands des LMO sind die kleinflächigen Verbindungen deutlich positiver als die langen Leitungsbrücken basierend auf Graphit. Neben der insgesamt höheren Leitfähigkeit des Rußes führt dessen erhöhter Anteil in der Elektrode zu einer deutlich größeren Ausnutzung der Kapazität. Insbesondere bei höheren C-Raten wirkt sich dieser Effekt positiv aus.

Für das Bindemittel spielt die Leitfähigkeit eine untergeordnete Rolle. Das Bindemittel mit seiner Funktion als Adhäsionsbildner zum Stromkollektor sowie Kohäsionsbildner zwischen den Partikeln beeinflusst die Kapazität über die C-Raten nur untergeordnet. Vielmehr steht im Vordergrund eine mechanisch stabile Elektrode sowie einen stabilen Elektroden-Stromkollektorverbund zu erzeugen. Um dies zu erreichen, müssen genügend viele und gute Binderfibrillen ausgebildet sein. Ist dies ausreichend, um eine stabile Elektrode herzustellen, wirkt sich das Bindemittel vermindert auf die Kapazität aus. Dadurch erklärt sich der reduzierte Einfluss auf die allgemeine Kapazität, jedoch auch der große Einfluss auf den Kapazitätserhalt. So kommt es bei Ein- und Auslagerungsvorgängen in die Wirtsstruktur zu einer Veränderung des Gitters beziehungsweise der LMO-Struktur. Diese Veränderungen treten bei jedem Zyklus auf. Dieses „Atmen“ des Materials beeinflusst die Elektrodenstabilität nachträglich während des Betriebs. Ist zu wenig Bindemittel ausreichend fibrilliert, kann dies zu einer Schädigung der Elektrode während der Zyklen kommen. In der Folge sinkt die nutzbare Kapazität und der Kapazitätsverlust über die Zyklen erhöht sich. Somit liegt ein schlechteres Fadingverhalten vor.

4.1.2.3. Empfehlung für neuartige Kathodenformulierung

Die gesammelten Ergebnisse werden im Folgenden mit den anfänglichen Erwartungen hinsichtlich möglicher Reduktionen des Binder- sowie Graphitgehalts, Anpassung des Rußanteils und Erhöhung des Aktivmaterialanteils abgeglichen. Anschließend wird der identifizierte optimale Bereich der Anteile der Einzelbestandteile vorgestellt und die Formulierungen werden offengelegt, die die höchste Kapazität bei C/10 sowie C/6 erzielten.

Die anfänglichen Erwartungen an eine mögliche Binderreduktion in der Elektrodenzusammensetzung durch den neu entwickelten Elektrodenfertigungsprozess und den damit einhergehenden stabileren Elektroden wurden erfüllt. Eine Verringerung auf 5 m-% zeigt sich als vorteilhaft bei C/10, wohingegen bei C/6 die Datenlage auf 8 m-% als Optimum hindeutet. Vernachlässigt man den überlagernden Einfluss des LMO-Gehalts ab 86 m-%, zeigt sich ein positiver Einfluss bei einer Reduktion des Binderanteils auf 3 m-% für beide C-Raten. Ist hingegen zu viel Kohlenstoff vorhanden (14 m-%) sind 3 m-% Binderanteil nicht ausreichend. Dennoch ist abhängig von den anderen Komponenten eine Reduktion des Binderanteils in der Kathodenformulierung möglich und sinnvoll.

Ebenso wurde die anfängliche Erwartung an eine mögliche Reduktion des Graphitanteils erfüllt. Eine Notwendigkeit von vielen langen Leitungsbrücken ist nicht gegeben und wirkt sich zum Teil negativ aus. Vernachlässigt man den dominierenden Einfluss

des steigenden LMO-Gehalts wirkt sich ein Wegfall von Graphit aus der Formulierung laut Datenlage positiv aus. Unabhängig davon ist eine Reduktion von 10 auf 4 m-% vorteilhaft.

Beim Ruß wurden ebenfalls die anfänglichen Erwartungen erfüllt, dass sich eine Erhöhung des Anteils kleiner Leitungsbrücken im Verhältnis zu langen Leitungsbrücken positiv auswirkt. Jedoch überraschte, dass selbst bei geringen Strömen eine weitere Erhöhung des Rußanteils erhebliche Verbesserungen mit sich bringt, insbesondere bei C/6. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die schlechte Leitfähigkeit des LMO und die Dicke der Elektrodenschicht (1,2 mm). Demzufolge konnte die Vermutung der möglichen Erhöhung des LMO-Anteils zwar grundsätzlich bestätigt werden, jedoch fällt das Ausmaß der Erhöhung kleiner aus als erwartet. Grund hierfür ist ein gegenüber der Erwartungshaltung dominanterer Leitfähigkeitseinfluss. Nichtsdestotrotz ist eine Erhöhung des Aktivmaterialanteils auf 83 % möglich und förderlich. Ab 86 % dominierten im Rahmen der untersuchten Zusammensetzungen die negativen Einflüsse.

Daraus ergeben sich folgende Schlussfolgerungen.

1. Der optimale LMO-Gehalt liegt zwischen 80 und 86 m-%.
2. Eine Reduktion des Bindergehalts auf 5 m-% ist ohne Funktionseinschränkung möglich.
3. Eine Erhöhung des Rußanteils sollte angestrebt werden.
4. Der Graphitanteil kann dagegen erheblich reduziert oder sogar die Komponente aus der Formulierung entfernt werden.

Die gesammelten Erkenntnisse hinsichtlich der Einflüsse der Einzelkomponenten sollen dazu genutzt werden, eine Handlungsempfehlung für in Nachfolgearbeiten durchzuführende Variation der Kathodenzusammensetzung auszusprechen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein Ansatz, der eine weitere Steigerung der nutzbaren Kapazität erwarten lässt, beispielsweise eine Zusammensetzung mit 83 m-% LMO Gehalt, 5 m-% Binder, 10 m-% Ruß sowie 2 m-% Graphit enthält. Allgemein ist für nachgelagerte Untersuchungen folgendes Vorgehen zu empfehlen: 1.) Variation des LMO-Gehalts zwischen 80 und 85 m-% in 1 % Schritten. 2.) Variation des Binderanteils zwischen 4, 5 und 6 m-%. 3.) Anpassung des Rußanteils zwischen 4 und 10 m-% in 2 % Schritten. 4.) Variation des Graphitanteils zwischen 0 und 2 m-% in 1 % Schritten. Je nach Ergebnissen mit deutlich erhöhtem Rußgehalt könnte anschließend erneut eine Erhöhung des Aktivmaterialanteils mit hohem Rußanteil angestrebt werden.

Bei den bereits im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kathodenformulierungen stellen die in Tabelle 4.3 dargestellten Zusammensetzungen die Varianten mit höchster erzielter Kapazität bei C/10 beziehungsweise C/6 dar. Die beste Formulierung mit höchster Kapazität bei C/10 zeigte eine Vergrößerung der nutzbaren Kapazität verglichen mit der Ausgangsformulierung um 9 % bei C/10 sowie 61 % bei C/6. Die Formulierung mit höchster Kapazität bei C/6 zeigte 90 % höhere Werte @C/6 sowie 5 % mehr Kapazität @C/10 als die Referenz. Beide Formulierungen zeichnen sich durch einen erhöhten LMO-

sowie Rußanteil und einer Reduktion des Graphitgehalts aus. Dies steht im Einklang mit den vorausgegangenen Vermutungen und den allgemeinen Erkenntnissen dieser Arbeit. Beide Varianten werden im weiteren Verlauf (siehe Kapitel 4.3) als Vollzellen mit angepasstem Zellbalancing sowie mit verbesserter Anodenformulierung verbaut und getestet. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit als vorläufig beste Formulierungen identifiziert und bezeichnet. Die finale Auswahl und somit Empfehlung hinsichtlich der Gesamtzusammensetzung erfolgt im Anschluss an die Vollzelluntersuchung mit verbesserter Anode.

Tabelle 4.3: Prozentuale Zusammensetzung der besten Kathodenformulierungen bei C/10 sowie C/6. Werte in Klammern = prozentuale Veränderung der Gewichtsanteile im Vergleich zur bestehenden Formulierung.

Typ	Name	Hersteller	Gewichtsanteil in Best of @C/10 in %	Gewichtsanteil in Best of @C/6 in %
LMO	HLM-Y01	Eachem	83 (+3)	83 (+3)
Graphit	KS 6	Imerys	8 (-2)	6 (-4)
Ruß	Super P	Imerys	4 (+2)	3 (+1)
PTFE	Dyneon TF 2021Z	3M	5 (-3)	8 (+0)

4.2. Entwicklung neuartiger Anodenformulierungen

Bei der Anpassung der Anodenformulierung steht analog zur Kathodenformulierung eine Steigerung der nutzbaren Kapazität bei C/10 sowie C/6 aus der Anode im Vordergrund. Um den Einzeleinfluss der Beschaffenheit der Anodenmaterialien sowie deren Zusammensetzung zu identifizieren, wird die variierende Anode stets mit einer gleichprozessierten Kathode bestehend aus den gleichen Materialchargen zu einer Vollzelle verbaut. Zusätzlich wird die jeweilige Kathode kapazitätstechnisch deutlich überdimensioniert, um deren Einfluss auf die Gesamtkapazität der Zelle zu minimieren. Bezogen auf die jeweilige spezifische Kapazität liegt das Verhältnis von Kathode zu Anode bei 2,5:1,0. Durch die Überbalancierung wird sichergestellt, dass die Anode die limitierende Elektrode darstellt. Die Kapazität der Gesamtzelle hängt somit vorrangig von den Eigenschaften der Anode ab. Die Einzeleinflüsse der durchgeführten Formulierungsentwicklung im Rahmen der Entwicklungsschritte a)-f) können dadurch deutlich herausgearbeitet werden.

Analog zur Kathodenentwicklung werden die Entwicklungsschritte a)+b) beschrieben, in denen die Variation der Beschaffenheit der Anodenmaterialien und deren Einfluss auf die Kapazität untersucht wird. Verschiedene Natriumtitanphosphate, Aktivkohlepulver sowie Acetylenruße, die sich in Partikelgröße sowie BET-Oberfläche unterscheiden, werden hinsichtlich Einflusses auf die erzielbare Kapazität untersucht. Zudem inkludiert die Untersuchung des Natriumtitanphosphats unterschiedliche Kohlenstoffummantelungen. Die Zusammensetzung der Materialien für die Anodenuntersuchungen entspricht dem aktuellen Status Quo (vergleiche Kapitel 2.1). Die Materialien, mit denen die höchste Kapazität erzielt wird, fließen anschließend in die Entwicklungsschritte c)-f) ein. Diese

umfassen eine systematische Variation der Anteile der verschiedenen Anodenkomponenten mittels statistischer Versuchsplanung. Im Vordergrund steht die Identifikation der Formulierungen, die die höchste Kapazität bei C/10 sowie C/6 erbringen. Zusätzlich dient die erstellte Versuchsmatrix in großen prozentualen Anteilsbereichen dazu, die Einflüsse der einzelnen Anodenkomponenten auf die Ausnutzung der Kapazität herauszustellen.

4.2.1. Identifikation Materialauswahl für Anoden

Die Anode der Dual-Ionen-Batterie besteht aus Natriumtitanphosphat (NaTP), Aktivkohle, Ruß, Graphit sowie PTFE. Die Auswahl der einzelnen Materialien, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, beruht auf eigenen Vorerfahrungen sowie iterativen Herstellerempfehlungen für trockene Verarbeitungsschritte, Verwendung im wässrigen Elektrolyten sowie Verfügbarkeit und Kosten. Zusätzlich beruhen die extra synthetisierten Natriumtitanphosphatvarianten auf Diskussionsrunden mit verschiedenen Feinchemikalienerstellern basierend auf den jeweiligen Vorerfahrungen bei der Synthese vergleichbarer Materialien sowie dem vorhandenen Syntheseequipment in Anlehnung an die Syntheseroute von Whitacre et al. [1]. Der Austausch von Erfahrungen und der erzielten Ergebnisse führt zu einer gemeinsamen Entwicklung des Anodenaktivmaterials.

Die daraus resultierende Erstausswahl der jeweiligen Anodenmaterialien wurde bereits im vorangegangenen Kapitel 3 hinsichtlich erzielbarer Elektrodenstabilität sowie Elektrolytbenetzbarkeit untersucht, um die grundsätzliche Eignung für das neuartige Zelldesign zu belegen. Die Materialien, die aus diesen Vortests vergleichbare Stabilitäts- sowie Benetzungseigenschaften erbrachten, bilden die Materialauswahl, welche in diesem Kapitel elektrochemisch hinsichtlich erzielbarer Kapazität bei C/10 sowie C/6 charakterisiert werden. Die Voruntersuchungen ergaben bereits die deutliche Identifikation von PTFE Algoflon L203 von Solvay als bestes Anodenbindemittel. Ebenso führten die Voruntersuchungen zur Festlegung von Graphit KS6 (Imerys) als Anodenleitgraphit.

Die Materialvorauswahl der Komponenten NaTP, Aktivkohle sowie Ruß, welche im Folgenden in Vollzellen untersucht werden, sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Hersteller des Natriumtitanphosphats sowie die Produktmuster werden anonymisiert dargestellt. Beim Hersteller J geben die im Namen gelisteten Prozentzahlen jeweils den Massenanteil an Kohlenstoffummantelung des Natriumtitanphosphats an. Bei J0% liegt demzufolge keine Ummantelung vor. Die Bezeichnung I1M und I1U bezeichnet das identische Synthesematerial, einmal gemahlen (Index M) sowie ungemahlen (Index U). Zudem unterschieden sich die einzelnen Produktmuster bei gleichem Hersteller hinsichtlich der Syntheseparameter Temperatur, Durchsatz und Verweilzeit.

Tabelle 4.4: Übersicht prozesstechnisch stabiler Materialien auf Anodenseite.

Name	Hersteller	Typ	Rütteldichte in kg/m ³	BET in m ² /g
J0%	J	NaTP	N.N	N.N
J2%	J	NaTP-C	N.N	N.N
J4%	J	NaTP-C	N.N	N.N
B1	B	NaTP-C	N.N	N.N
B4	B	NaTP-C	N.N	N.N
I1M	I	NaTP-C	N.N	N.N
I1U	I	NaTP-C	N.N	N.N
I2	I	NaTP-C	N.N	N.N
I4	I	NaTP-C	N.N	N.N
I5	I	NaTP-C	N.N	N.N
I6	I	NaTP-C	N.N	N.N
I7	I	NaTP-C	N.N	N.N
Ref	S	NaTP-C	N.N	N.N
Super P	Imerys	Ruß	N.N	62
Super C45	Imerys	Ruß	N.N	45,5
PAK A 1420 H	CarboTech	Aktivkohle	350	Iodzahl >1000 mg/g
PAK C 880 SR	CarboTech	Aktivkohle	450	Iodzahl >900 mg/g
PAK C 1000 C	CarboTech	Aktivkohle	470	Iodzahl >1000 mg/g

Die gelisteten Materialien werden im Vollzellsetup für Anodenuntersuchungen im Folgenden charakterisiert, beginnend mit der Bewertung der Natriumtitanphosphatvarianten. Anschließend werden die Einflüsse der unterschiedlichen Aktivkohlepulver auf die Kapazität dargelegt, gefolgt von der Ergebnisbeschreibung der Acetylenruße Super P und Super C45. Abschließend werden die Materialien zusammengefasst, mit denen die größte Anodenkapazität in der Dual-Ionen-Batterie erzielt wurden.

4.2.1.1. Untersuchung verschiedener Natriumtitanphosphate

Natriumtitanphosphat ist der Hauptbestandteil in der Anodenformulierung und durchläuft die elektrochemische Reaktion. Es ist somit verantwortlich für die Kapazität der Zelle. Zusätzlich sind die Leitadditive und Bindemittel für die Nutzung der Kapazität wichtig. Um den Einzeleinfluss der verschiedenen Natriumtitanphosphatvarianten auf die Kapazität herauszustellen, werden die weiteren Anodenkomponenten im Rahmen dieser Untersuchungsreihe gleich gelassen. Neben den bereits definierten Materialien Binder und Graphit kommt auf Basis der Erfahrungen auf Kathodenseite Super P (Imerys) als Acetylenruß sowie Aktivkohle PAK C 1000C (CarboTech) zum Einsatz.

Die Ergebnisse der Vollzellcharakterisierung hinsichtlich erzielter Kapazität bei C/10

sowie C/6 für die untersuchten NaTP-Varianten sind in Abbildung 4.10 zusammengefasst.

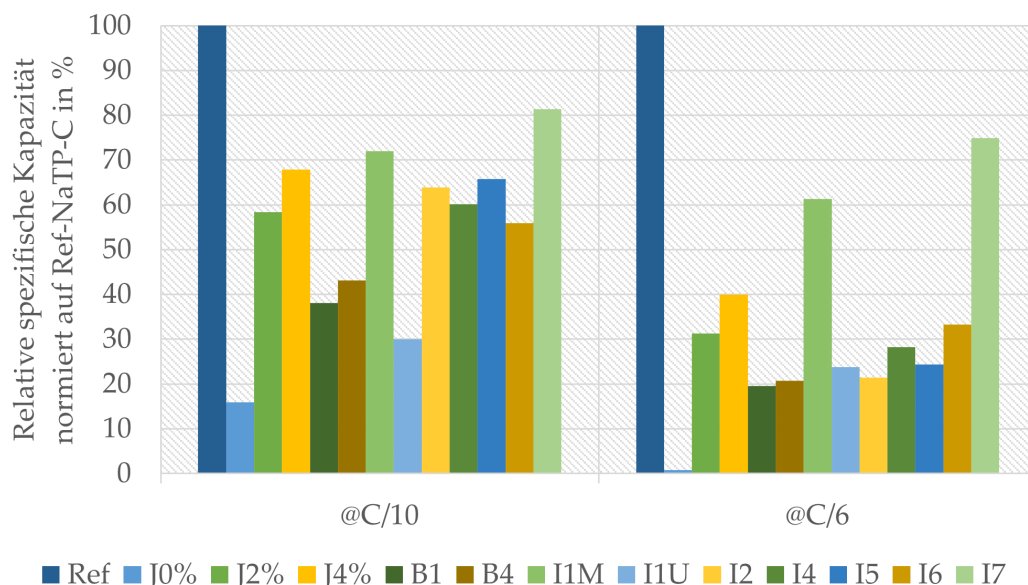


Abbildung 4.10: Vergleich untersuchter NaTP als Anodenaktivmaterial in Dual-Ionen-Batterien.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Material Ref bei beiden C-Raten am besten abschneidet. Jedoch steht dieses im Rahmen der Arbeit nicht im erforderlichen Umfang für die Variation der Elektrodenformulierung zur Verfügung. Daher ist eine weitergehende Analyse der anderen Natriumtitanphosphate erforderlich.

Bei den Produktmustern des Herstellers J zeigt sich der in der Literatur [13–17] beschriebene positive Einfluss der Kohlenstoffummantelung. Liegt keine Ummantelung vor (Material J0%), so zeigt das reine NaTP die geringste Kapazität aller untersuchten Materialien. Insbesondere bei höheren Strömen ist das Natriumtitanphosphat ohne Kohlenstoffhülle nahezu inert. Mit steigendem Kohlenstoffanteil erhöht sich die Kapazitätsausnutzung. Dies lässt sich über die Reduktion des Materialwiderstands erklären. Analog zur Widerstandsmessung der Kathodenkomponenten (siehe Kapitel 4.1.2.2) erfolgt auch hier eine Charakterisierung ausgewählter Materialien. Das Material ohne Kohlenstoffummantelung weist einen Widerstand von > 3500 Ohm auf, wohingegen bereits ein Kohlenstoffanteil von 4 m-% den Widerstand auf 0,93 Ohm reduziert. Beim Kohlenstoffanteil von 2 m-% beträgt der Widerstand noch 2,2 Ohm. Durch die unterschiedlichen Widerstände ergibt sich die verschieden ausgeprägte Kapazitätsausnutzung, insbesondere bei C/6.

Die Materialien von B schneiden sowohl verglichen mit den Materialien von J mit Kohlenstoffummantelung als auch den vermahlenden Produktmustern von I schlechter ab. Von den beiden von B zur Verfügung gestellten Varianten, stellt B4 noch diejenige dar, die die höhere Kapazität erbringt. Eine Ursachenanalyse kann in Ermangelung an Informationen über die genaue Herstellung nicht erfolgen.

Einige der Produktmuster von I schneiden besser ab als die von J sowie B. Die höchste Kapazität wird vom Typ I7 erzielt. Bei den unterschiedlichen Varianten von I handelt

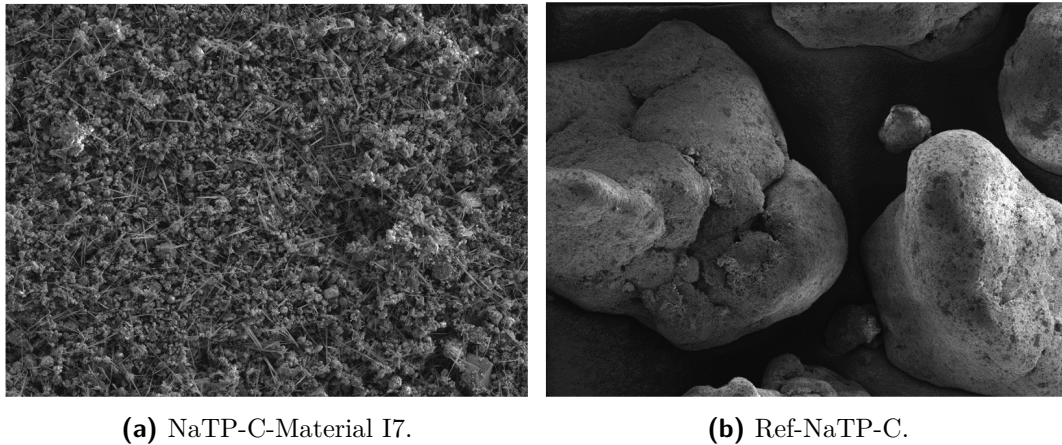


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen mit Vergrößerung 1.000 von Natriumtitanphosphat mit Kohlenstoffummantelung.

es sich um verschiedene Syntheseparameter hinsichtlich Durchsatz, Verweilzeit und Prozesstemperatur. Bei I1 gibt es zudem noch die Unterscheidung von gemahlenem (I1M) und unvermahlenem Material (I1U). Der Unterschied liegt folglich in der Partikelgröße. Bei I1M liegt der d_{50} Wert bei $1,8 \mu\text{m}$ während der nicht gemahlene Ausgangszustand $4,7 \mu\text{m}$ umfasst. Bei Vergleich der beiden identischen Synthesematerialien, bei denen lediglich der zusätzliche Mahlschritt eine Unterscheidung darstellt, zeigt sich deutlich der positive Einfluss einer Vermahlung und damit einhergehend der geringeren Partikelgröße des Materials. Eine Reduktion der Partikelgröße erhöht zum einen die Leitfähigkeit des Materials und zum anderen bietet die daraus resultierende größere Oberfläche mehr Zugangsmöglichkeiten für die Ionen während des Interkalationsvorgangs. Folglich steigt die nutzbare Kapazität. Basierend auf dieser Erkenntnis werden alle weiteren Produktmuster (I2-I7) ausschließlich im vermahlene Zustand charakterisiert. Insgesamt erzielt das Material I7, welches mit der höchsten Synthesetemperatur hergestellt wurde, die höchste nutzbare Kapazität. Mit diesem wird über 80 % der Kapazität des Ref-Materials bei C/10 sowie ca. 75 % bei C/6 erreicht.

Für die Analyse der geringeren Kapazitätsausnutzung im Vergleich zum Ref-Material werden die beiden Natriumtitanphosphate mittels REM untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Als Hauptunterschied fällt die Art der Kohlenstoffummantelung auf. Beim Material Ref (Abbildung 4.11b) ist ein gleichmäßiger Überzug der Partikel zu beobachten, wohingegen das Material I7 (Abbildung 4.11a) statt einer Ummantelung verteilte Ruß- und Graphitpartikel aufweist. Zudem zeigt sich, dass das Ref-NaTP eine größere Partikelgröße aufweist als I7.

Betrachtet man den Materialwiderstand, zeigt sich ein geringerer Widerstand für I7 ($0,045 \text{ Ohm}$ zu $0,37 \text{ Ohm}$). Im Gegensatz zum Vergleich der Produktmuster von J ist demzufolge die bei der Synthese eingebrachte Menge an Kohlenstoff ausreichend hoch. Trotz des geringeren Widerstands, der ausreichenden Menge an Kohlenstoff sowie der kleineren Partikelgröße erreicht das Produktmuster I7 eine geringere Kapazität als das Ref-NaTP-C. Das deutet darauf hin, dass die Art der Kohlenstoffummantelung einen

größeren Einfluss hat als die Partikelgröße des NaTP-Materials sowie die Kohlenstoffmenge. Zudem lässt sich der geringere Widerstand darüber erklären, dass die eingebrachten Ruß- sowie Graphitpartikel oberflächlich verteilt vorliegen und somit eine gute elektrische Leitfähigkeit herstellen. Eine genaue Aussage über die elektrische Kontaktierung der Aktivmaterialpartikel kann anhand dieses Falls jedoch nicht getroffen werden. Bei der homogenen Ummantelung wie beim Ref-NaTP bildet die Widerstandsmessung hingegen die Leitfähigkeit und damit elektrische Anbindung der NaTP-Partikel ab. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss der homogenen Ummantelung auch den Einfluss der kleinen Partikelgröße übersteigt. Somit ist das Ref-NaTP besser in einer Gesamtelektrode angebunden und ermöglicht eine höhere Ausnutzung der Kapazität.

Im Hinblick auf die erzielbare Kapazität wird das Material Ref-NaTP empfohlen und müsste demnach für die Materialuntersuchungen der anderen Anodenbestandteile sowie der Variation der Zusammensetzung eingesetzt werden. Nichtsdestotrotz kann im Rahmen dieser Arbeit nicht in ausreichenden Mengen auf dieses Natriumtitanphosphat zurückgegriffen werden. Aus diesem Grund wird für die im weiteren Verlauf vorgestellten Untersuchungen auf das Material I7 zurückgegriffen. Aus Sicht des Autors sind die mit I7 erzielten Kapazitäten im Rahmen der Forschungsarbeit ausreichend hoch. Zudem ist zu erwarten, dass die in den folgenden Experimenten gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich Materialbeschaffenheit der weiteren Anodenkomponenten sowie Einflüsse der Variation der Zusammensetzung grundsätzlich für die beiden Natriumtitanphosphatvarianten gleichbleibt, sofern stets das gleiche Natriumtitanphosphatmaterial verwendet wird. Lediglich ein konstanter Offset hinsichtlich erzielbarer Kapazität im Vergleich zum Ref-NaTP ist zu erwarten, ohne den allgemeinen Erkenntnisgewinn zu schmälern. Daher wird aus Gründen der Ressourcenverfügbarkeit keine weitere Anpassung der Synthese zum Angleich der Eigenschaften von I7 sowie Ref-NaTP im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, auch wenn es erstrebenswert wäre.

4.2.1.2. Untersuchung verschiedener Additivmaterialien

Das NaTP-C I7 als verfügbares Material mit höchster erzielter Kapazität bildet den Ausgangspunkt für die Auswahl der weiteren Anodenkomponenten Aktivkohle und Ruß.

Zunächst erfolgt die Variation des Aktivkohlepulvers bei gleichem Ruß (Super C45). Die Aktivkohle, die die meiste Kapazität bei C/10 sowie C/6 erbringt, wird anschließend zusammen mit dem Ruß Super P zu einer Elektrode verarbeitet, um auch dort das Material mit größter Kapazitätsausnutzung zu identifizieren. Die Ergebnisse dieser Zellcharakterisierungen hinsichtlich Kapazität bei C/10 sowie C/6 für die untersuchten Aktivkohlen sowie Ruße sind in Abbildung 4.12 zusammengefasst.

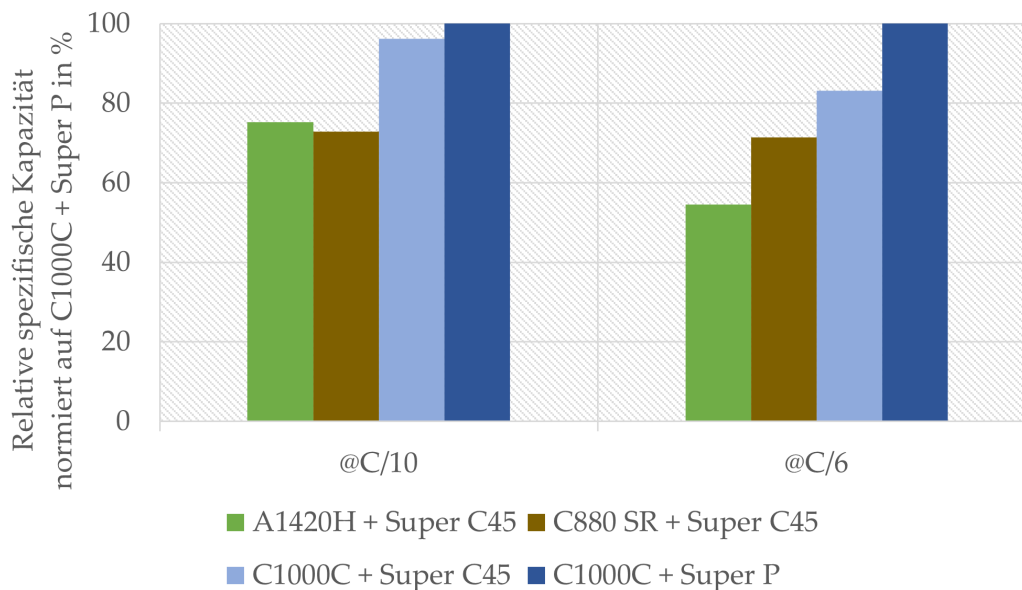


Abbildung 4.12: Vergleich untersuchter Aktivkohlen und Ruße als Anodenadditive in Dual-Ionen-Batterien.

Analog zu den Kathodenergebnissen zeigt sich ein positiver Einfluss einer kleineren Partikelgröße beziehungsweise größeren Oberfläche der Additivmaterialien auf die Ausnutzung der Kapazität. So zeigt beispielsweise die Aktivkohle mit höchster Rütteldichte, welche auf die kleinste Partikelgröße rückschließen lässt, sowie höchste Iodzahl, gleichbedeutend mit größter Oberfläche, die höchste Kapazität bei C/10 sowie C/6. Bei C/6 ist der positive Einfluss auf die Kapazität noch stärker ausgeprägt. Demzufolge wird PAK C1000C als Aktivkohle für die Rußvariation eingesetzt.

Die Ergebnisse der Rußvariation bestätigen die bisherigen Erkenntnisse aus der Kathodenmaterialauswahl sowie der Aktivkohleausswahl. Es zeigt sich wie zuvor der positive Einfluss der höheren Oberfläche des Rußes Super P verglichen mit Super C45 auf die Nutzung der Kapazität. Analog zu den vorherigen Ergebnissen kommt der Effekt bei C/6 deutlicher zum Tragen, da sich die Reduktion des Widerstands durch die größere Oberfläche als positiver bei höheren Strömen erweist.

4.2.1.3. Zusammenfassende Materialempfehlungen

Für die Anodenformulierung nach Stand der Technik verbaut im neuartigen Zelldesign zeigt sich wie bei den Kathoden ein großer Einfluss der Materialbeschaffenheit auf die erzielbare Kapazität. Neben dem dominierenden Einfluss des Aktivmaterials mit Unterschieden in der Kapazität von bis zu 85 % bei C/10 sowie nahezu 100 % bei C/6, führt auch eine Veränderung der Beschaffenheit von Aktivkohle und Ruß zu einer differentiellen Ausnutzung der Kapazität. Bei C/10 ist die nutzbare Kapazität hauptsächlich vom eingesetzten Aktivkohlepulver abhängig (Abweichungen um ca. 15 %), wohingegen bei C/6 auch das Rußmaterial einen großen Einfluss von bis zu 17 % zeigt. Der dominierende Einfluss auf die Kapazität beim Natriumtitanphosphat sind die Art und Menge der Kohlenstoffummantelung. Doch auch die Partikelgröße spielt eine Rolle, wobei sich kleinere

Partikel positiv auswirken. Letzteres in Kombination mit einer höheren Partikeloberfläche wirkt sich bei Aktivkohle und Ruß positiv auf die nutzbare Kapazität aus.

Die daraus resultierende Empfehlung für zu verwendende Anodenmaterialien in der Dual-Ionen-Batterie im entwickelten Zelldesign basierend auf Direktlamination ist in Tabelle 4.5 zusammengefasst, mit der Einschränkung, dass das eigentlich zu empfehlende Material Ref-NaTP nicht zur Verfügung steht.

Tabelle 4.5: Finale Materialauswahl für Anodenformulierungen.

Typ	Name	Lieferant
NaTP-C	I7	I
Aktivkohle	PAK C 1000C	CarboTech
Acetylenruß	Super P	Imerys
Graphit	KS6	Imerys
Polytetrafluorethylen	Algoflon L203	Solvay

4.2.2. Identifikation Anodenzusammensetzung

Die Ausgangsbasis für die Untersuchung der Anodenformulierungen bilden die in Tabelle 4.5 dargestellten Materialien sowie die aktuelle Status-Quo-Zusammensetzung (vergleiche Kapitel 2.1). Analog zur Kathode wird im Rahmen dieser Forschung eine Versuchsmatrix zur Variation der prozentualen Komponentenanteile in der Anodenformulierung mit Hilfe statistischer Versuchsplanung erstellt. Hauptziel der Entwicklung ist die Steigerung der nutzbaren Anodenkapazität, sowohl bei C/10 als auch bei C/6. Als Nebenziel wird ein geringer Kapazitätsverlust über die Zyklenzahl (Fading) angestrebt. Zudem soll die Auswertung der elektrochemischen Vollzellergebnisse Rückschlüsse auf den Einfluss der Einzelelektrodenbestandteile auf die Kapazität erlauben. Um dies zu ermöglichen, werden für einige Untersuchungspunkte Aktivkohle, Ruß oder Graphit als Bestandteil entfernt. Vergleichbar zur Kathode wird die Variation der Anteile in einem großen Prozentspektrum durchgeführt, um einen optimalen Zusammensetzungsbereich zu identifizieren, in dem feingliedrigere Versuchsmatrizen möglich werden. Für die kleinteiligere Versuchsmatrix wird eine Empfehlung basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit ausgesprochen. Die Durchführung ist jedoch nicht mehr Teil dieser Forschung. Als Endresultat steht die in diesem Rahmen identifizierte Anodenformulierung mit höchster erzielter Kapazität bei C/10 sowie C/6.

Im weiteren Verlauf wird zuerst die Vorgehensweise bei der Erstellung der Anodenversuchsmatrix dargelegt und die daraus resultierende Matrix vorgestellt. Die Ergebnisse der Vollzelluntersuchungen, die sich aus der Abhandlung der Versuchsmatrix ergeben, werden im Anschluss im Hinblick der erzielten Kapazität bei C/10 sowie C/6 und des Fadings beschrieben. Dies erfolgt in einem ersten Schritt separat für die Zusammensetzungen mit gleichem NaTP-Gehalt. Im zweiten Schritt wird eine Gesamtbetrachtung der vollständigen Versuchsmatrix durchgeführt. Aufbauend auf den Ergebnissen erfolgt die

Diskussion mit Herausarbeitung der Einflüsse der Einzelkomponenten auf das Zellverhalten. Final erfolgt die Nennung des optimalen Bereichs des Natriumtitanphosphatanteils für die Dual-Ionen-Batterie sowie die Identifikation der Anodenformulierungen, die die höchste Kapazität bei C/10 respektive C/6 ermöglichen.

4.2.2.1. Vorgehensweise und Anodenversuchsmatrix

Analog zur Kathode steht die Annahme des Autors, dass die Status-Quo-Anodenformulierung bislang nicht systematisch hinsichtlich Optimierung der nutzbaren Kapazität untersucht wurde. Daher bildet die Grundlage bei der Festlegung der Grenzen der Versuchsmatrix die Hypothese, dass in der Praxis sowohl zu viel Leitadditive sowie Bindemittel bei gleichzeitig zu geringem Aktivmaterialanteil zum Einsatz kommen. Daher wird im Rahmen der Versuchsmatrix eine Erhöhung des bisherigen Aktivmaterialanteils sowie eine Verringerung des Binderanteils sowie der Leitadditive Ruß und Graphit angestrebt. Des Weiteren wird eine Reduktion des Aktivkohleanteils untersucht, um dessen positiven Einfluss auf die Reaktionsbedingungen gemäß [1, 10] zu identifizieren. Bei der Erhöhung des Aktivmaterialgehalts steht eine Maximierung der zur Verfügung stehenden Kapazität im Vordergrund, wohingegen die Reduktion der weiteren Komponenten die Identifikation des minimal erforderlichen Anteils zur Ausnutzung der vorhandenen Kapazität fokussiert.

Es werden die Grenzen der Versuchsmatrix folgendermaßen festgelegt: der Status-Quo-Aktivmaterialanteil bildet die untere Grenze. Bei der oberen Grenze wird analog zur Kathode die Lithium-Ionen-Technologie als Vorbild herangezogen. Für das Bindemittel sowie den Ruß ist der Status Quo hingegen die obere Grenze. Die untere Grenze wird durch das Vorbild Lithium-Ionen-Batterie gewählt, wobei zusätzlich beim Ruß der Untersuchungspunkt 0 m-% eingeführt wird. Ein Massenanteil von 0 % ist auch die untere Grenze für die Aktivkohle sowie das Graphit. Als obere Grenze der Aktivkohle dient der Status Quo, wohingegen beim Graphit 5 m-% als obere Grenze gewählt wird, um mögliche Einflüsse durch die Veränderung des Gesamtkohlenstoffgehalts in der Formulierung zu untersuchen. Die Variation der tatsächlich untersuchten prozentualen Anteile zwischen den festgelegten Grenzen basiert auf Erfahrungswerten.

Mit dieser Vorgehensweise sind folgende Ansätze zur Erstellung der Versuchsmatrix für die Entwicklung einer optimierten Anodenformulierung mit gesteigerter Kapazitätsausnutzung bei C/10 sowie C/6 entstanden:

1. Maximierung der verfügbaren Kapazität durch Erhöhung des NaTP-C-Anteils von 70 Massenprozent (m-%) auf 90 m-% in 5 %-Schritten.
2. Verifikation des in der Literatur [1, 10] beschriebenen positiven Einfluss von Aktivkohle auf die Reaktionsbedingungen durch Variation von 15 m-% auf 0 m-% in 5 %-Schritten.
3. Minimierung des Binderanteils mit ausreichender Elektrodenstabilität von 5 m-% auf 3 m-%.
4. Variation des Graphitanteils zur ausreichenden elektrischen Anbindung des Aktivmaterials von 5 m-% zu 1 m-% in 2 %-Schritten sowie 0 m-%.

5. Minimierung des Rußanteils sofern die elektrische Anbindung des Aktivmaterials ausreichend gegeben ist von 7 m-% zu 1 m-% in 2 %-Schritten und zusätzlich 0 m-%.

Die festgelegten Grenzen und Variationsschritte resultieren in einem Versuchsplan mit fünf variablen Faktoren: NaTP-C-Gehalt, Aktivkohle-, Ruß-, Graphit- und Binderanteil. Für die fünf Faktoren ergeben sich gemäß den gewählten prozentualen Veränderungen je fünf definierte Stufen für Aktivmaterial und Ruß, vier Variationsstufen für Aktivkohle und Graphit sowie zwei Binderstufen. Für die Erstellung der Versuchsmatrix wird ein vollfaktorieller Ansatz unter zu Hilfenahme der Software Minitab (Version 2021) gewählt. Die Abfolge der Versuche wird randomisiert, um möglichst alle Störgrößen, die bei den Versuchen vorkommen können, über die Matrix hinweg verteilt abzubilden und die Wahrscheinlichkeit von falschen Rückschlüssen zu reduzieren. Gleiches Ziel verfolgen die Replikationen in Form von drei Testzellen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen und eine höhere statistische Relevanz der Messungen zu erhalten. Der generierte Versuchsplan wird anschließend auf die Versuche reduziert, die in Summe einen Massenprozentanteil von 100 ergeben. Würden andere Massenprozentanteile zugelassen ergäben sich zusätzliche Variationsstufen die nicht vorgesehen sind. Dies resultiert in einer Versuchsmatrix für die Untersuchung der optimalen Anodenformulierung mit 30 Einzelexperimenten beziehungsweise Anodenzusammensetzungen. Die finale, detaillierte Versuchsmatrix ist in Anhang A.2, Tabelle A.4 dargestellt. Dieser Plan bildet die Grundlage für die Durchführung der Experimente. Die Anoden werden gemäß der Reihenfolge im Zweischritttrockenmischprozess sowie Direktlamination zu den Untersuchungselektroden verarbeitet.

4.2.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Die nachfolgenden experimentellen Untersuchungen der Elektroden gemäß der erstellten Versuchsmatrix umfassen, wie in Kapitel 3, Voruntersuchungen hinsichtlich Elektrodenstabilität und Elektrolytbenetzbarkeit. Werden Gravitationstest, Glasstabtest sowie Tropfentest bestanden, folgen elektrochemische Charakterisierungen in Form des Vollzelltests mit Kathodenüberschuss.

Im Gegensatz zur Kathode konnten alle 30 Anodenformulierungen zu mechanisch stabilen und elektrolytaufnehmenden Elektroden verarbeitet werden. Demzufolge werden alle geplanten Formulierungen hinsichtlich nutzbarer Kapazität bei C/10, C/6 sowie Kapazitätserhalt untersucht und charakterisiert. Die nutzbaren Kapazitäten bei C/10 sind in Abbildung 4.13 in Form einer relativen Differenzkapazität bezogen auf die Status-Quo-Anodenformulierung in % dargestellt. Analog zu der Ergebnisbetrachtung der Kathode ergibt sich daraus die Anodenreferenz als Nulllinie. Demzufolge gilt: liegt ein Punkt oberhalb der Linie, erzielt die Formulierung eine höhere nutzbare Kapazität als die Referenz, wohingegen eine Position unterhalb der Linie eine geringere Kapazitätsausnutzung bedeutet.

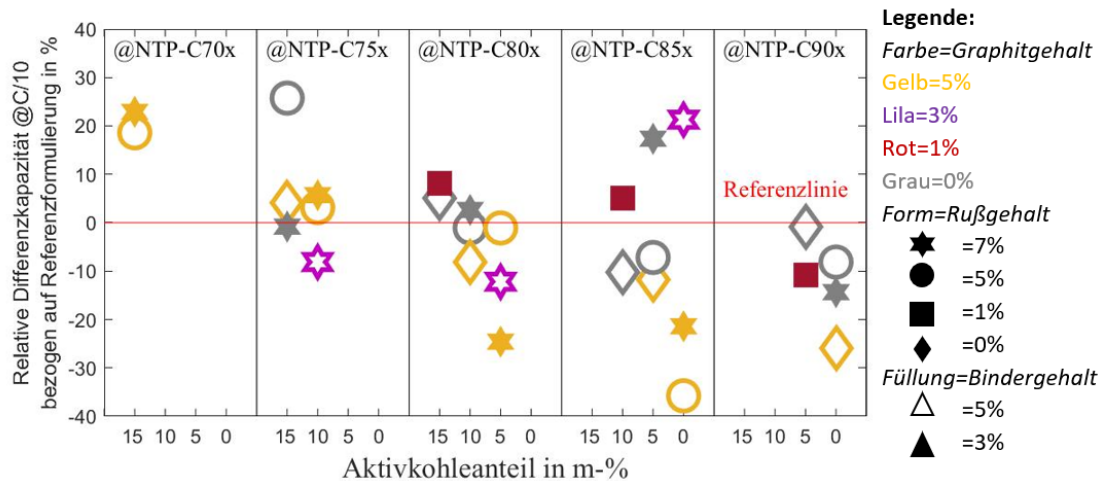


Abbildung 4.13: Ergebnisse der Variation der Anodenzusammensetzungen bei C/10 als relative Differenzkapazität bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Aktivkohleanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem NaTP-C-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt, Form = Rußgehalt, Füllung = Bindergehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung.

Der Rückschluss auf die detaillierte Zusammensetzung eines Punktes kann folgendermaßen der Grafik entnommen werden:

1. Der NaTP-C-Gehalt ergibt sich aus dem Segment, gekennzeichnet durch die senkrechten Linien, in dem sich der Punkt befindet. Der zum Segment zugehörige NaTP-C-Anteil befindet sich als Beschriftung im oberen Teil der Grafik.
2. Der Aktivkohlegehalt zeigt sich durch die Platzierung auf der X-Achse und beträgt 15, 10, 5 oder 0 m-%.
3. Der Graphitgehalt ist über die verschiedenen Farben gemäß der Legende zu identifizieren.
4. Der Rußgehalt wird durch die Form gemäß der Legende bestimmt.
5. Der Bindergehalt ergibt sich aus der Füllung gemäß der Legende.

Zur Verdeutlichung werden zwei Beispiele aufgeführt. Die Zusammensetzung der Formulierung hinter dem gelben Stern im linken Teil lautet folgendermaßen: 70 m-% NaTP-C, 15 m-% Aktivkohle, 5 m-% Graphit, 7 m-% Ruß sowie 3 m-% Binder. Die Positionierung oberhalb der Referenzlinie gibt an, dass die Formulierung eine merklich höhere Kapazität (+23 %) @C/10 aufweist als die Ausgangsformulierung. Das rote Quadrat im rechten Teil der Grafik zeigt folgende Zusammensetzung: 90 m-% NaTP-C, 5 m-% Aktivkohle, 1 m-% Graphit, 1 m-% Ruß sowie 3 m-% Binder. Die Positionierung unterhalb der Referenzlinie zeigt eine niedrigere Kapazitätsausnutzung (-11 %) bei C/10 als der Status Quo an.

Gleichermaßen ist Abbildung 4.14 aufgebaut, mit der Unterscheidung, dass hier die relative Differenzkapazität @C/6 aufgeführt ist. Somit gilt wie zuvor, alle Punkte, die eine höhere Kapazitätsausnutzung @C/6 aufweisen als die Ausgangsformulierung liegen

oberhalb der Referenzlinie, wohingegen Punkte unterhalb der Linie gleichbedeutend mit einer geringeren Kapazitätsausnutzung sind.

Analog dazu ist die Ergebnisdarstellung des Fadings aufgebaut (siehe Abbildung 4.15). Auch hier gilt: liegt ein Punkt oberhalb der Referenzlinie ist dies als positiv im Vergleich zur Ausgangsformulierung zu bewerten, wohingegen eine Platzierung unterhalb der Linie gleichbedeutend mit einem negativen Einfluss ist. Damit die Abbildungsinterpretation der Ergebnisse im Rahmen der ganzen Forschungsarbeit konsistent bleibt, wird für die Darstellung des Fadings analog zur Kathode das Vorzeichen getauscht. So ist eigentlich ein geringeres Fading positiv zu bewerten. Jedoch führt die Betrachtung der reinen Differenz zu einer Platzierung der positiven Punkte unterhalb der Referenzlinie. Daher werden die Differenzwerte mit -1 multipliziert, und es gilt einheitlich in dieser Arbeit: positiver Einfluss gleichbedeutend mit positiven Werten. Daraus resultiert, dass Zusammensetzungen die Verbesserungen mit sich bringen, oberhalb der Referenzlinie liegen.

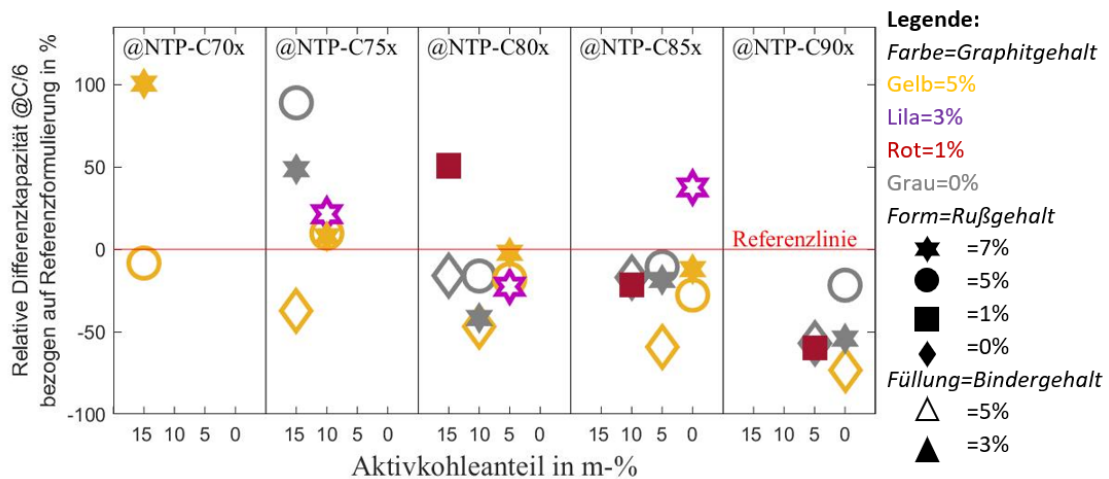


Abbildung 4.14: Ergebnisse der Variation der Anodenzusammensetzungen bei C/6 als relative Differenzkapazität bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Aktivkohleanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem NaTP-C-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt, Form = Rußgehalt, Füllung = Bindergehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung.

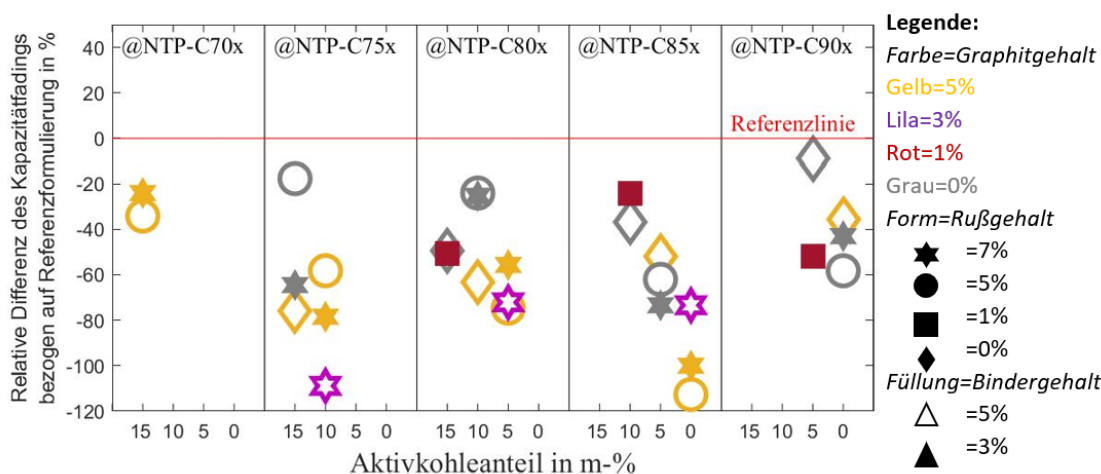


Abbildung 4.15: Ergebnisse der Variation der Anodenzusammensetzungen als relative Differenz des Kapazitätsfadings mit getauschtem Vorzeichen bezogen auf die bestehende Ausgangsformulierung als Referenz. X-Achse = Aktivkohleanteil. Senkrechte Linien = Segmente mit gleichem NaTP-C-Gehalt. Farbgebung = Graphitgehalt, Form = Rußgehalt, Füllung = Bindergehalt gemäß Legende. Referenzlinie = Nulldurchlauf = Ausgangsformulierung.

Nachfolgend werden die in den Abbildungen 4.13 bis 4.15 präsentierten Ergebnisse der verschiedenen Anodenformulierungen im Vergleich zum Status Quo hinsichtlich der Evaluationskriterien Kapazität bei C/10 sowie C/6 und Fading beschrieben und diskutiert. Zunächst wird die Betrachtung der einzelnen Segmente mit gleichem NaTP-C-Gehalt beschrieben und anschließend folgt die Gesamtbetrachtung der gesamten Versuchsmatrix. Daraus resultiert die Herausstellung der Einflüsse der Einzelkomponenten auf die Kapazität und die Deutung der gewonnenen Ergebnisse.

Bei **70 m-% NaTP-Gehalt** zeigt sich, dass eine Anpassung des Ruß:Graphitverhältnisses zugunsten von mehr Graphit die Kapazität bei C/6 verringert. Wird jedoch der Graphitgehalt bei gleichzeitiger Reduktion des Binderanteils erhöht und somit der Gesamtkohlenstoffgehalt gesteigert, wirkt sich das sehr positiv auf die Kapazität aus. So wird bei C/10 23 % mehr Kapazität reversibel gespeichert als bei der Ausgangsformulierung. Bei C/6 ist es sogar eine Steigerung von 100 %. Bei Betrachtung des Fadings im Vergleich der neuen Formulierungen untereinander zeigt sich ebenfalls ein positiver Einfluss durch Erhöhung des Graphitgehalts bei Verringerung des Binderanteils. Die Daten zeigen, dass eine Reduktion des Rußanteils die Kapazität bei C/6 negativ beeinflussen, wohingegen eine Erhöhung des Gesamtkohlenstoffanteils die Kapazitätsausnutzung bei beiden C-Raten steigert.

Eine allgemeine Erhöhung des **NaTP-Anteils auf 75 m-%** führt in vier von sechs untersuchten Formulierungen zu einer gesteigerten Kapazität bei C/10 (mind. +3 %). Bei C/6 sind es sogar fünf von sechs Zusammensetzungen, die eine höhere Kapazitätsausnutzung erzielen (mind. +8 %). Im Gegensatz zum 70 m-% NaTP-Gehalt zeichnet sich die beste Formulierung nicht über den höchsten Gesamtkohlenstoffgehalt aus, sondern über das Entfernen von Graphit als Elektrodenbestandteil. Auch der Binderanteil liegt höher als bei der Zusammensetzung mit höchster Kapazität bei 70 m-%. Die Hypothese, dass

eine Verringerung des Rußanteils die Kapazität bei C/6 negativ beeinflusst, wird hingegen durch die zusätzlichen Daten für 75 m-% bestärkt. Die einzige Verringerung (-37 %) der Kapazität bezogen auf die Ausgangsformulierung wird durch eine Zusammensetzung ohne Ruß erzielt. Zudem ist auffällig, dass bei C/6 die höchsten Kapazitätswerte erzielt werden, wenn kein Graphit in der Formulierung enthalten ist (mind. +49 %). Bei der Zusammensetzung mit den höchsten Kapazitäten im Segment 75 m-% NaTP zeigt sich auch das geringste Fading. Die Daten deuten darauf hin, dass Ruß insgesamt das wichtigere Leitadditiv darstellt, da ein Wegfall die Kapazität bei C/6 erheblich reduziert, wohingegen ein Wegfall von Graphit die Kapazitätsausnutzung positiv beeinflusst.

Auch beim **NaTP-C-Gehalt von 80 m-%** bestätigt sich die identifizierte Rolle des Rußes hinsichtlich der Kapazitätsausnutzung. Die geringste Kapazität bei C/6 wird, wie zuvor, ohne Rußanteil in der Formulierung erzielt (-47 %). Insgesamt zeigt sich bei dem Aktivmaterialanteil eine geringere Ausnutzung der Kapazität bei C/6. Fünf von sechs Zusammensetzungen führen zu einer geringeren Kapazität als der Status Quo. Lediglich die Zusammensetzung mit dem höchsten Aktivkohleanteil sowie dem Vorhandensein von Ruß und Graphit in der Formulierung führt zu einer verbesserten Kapazitätsausnutzung (+51 %). Im Gegensatz zum vorherigen Segment ist der Einsatz von Graphit vorteilhaft. Im Durchschnitt zeigt sich das Fading sowie die Kapazität bei C/10 schlechter beim geringsten Aktivkohleanteil. Dies ist vergleichbar zu den Beobachtungen beim Aktivmaterialgehalt von 75 %. Gleichermäßen zeigt sich beim Fading, dass ein Wegfall von Graphit dieses positiv beeinflusst, auch wenn sich das nicht dominierend auf die Kapazität auswirkt.

Wird der Aktivmaterialanteil weiter auf **NaTP-C 85 m-%** erhöht, bestätigt sich der Trend des Aktivkohleeinflusses aufs Fading. Die Zusammensetzungen ohne Aktivkohle zeigen das schlechteste sowie die Formulierung mit höchstem Aktivkohlegehalt das beste Fadingverhalten. Ein Wegfall von Graphit beeinflusst entgegen den vorherigen Segmenten das Fading nicht positiv. Im Hinblick auf die Kapazität @C/6 erzielt eine Formulierung eine Steigerung im Vergleich mit der Referenz. Alle weiteren sieben untersuchten Zusammensetzungen führen zu einer geringeren Kapazitätsausnutzung. Der verbesserte Zustand zeichnet sich durch den höchsten Rußgehalt sowie der geringsten Summe aus Graphit und Aktivkohle aus, sprich dem höchsten Ruß:Gesamtkohlenstoffverhältnis. Diese Formulierung erzielt auch die höchste Kapazität bei C/10. Bei den Formulierungen ohne Aktivkohleanteil werden die vorherigen Beobachtungen der anderen Segmente bestärkt: der geringste Anteil an Aktivkohle führt zu der niedrigsten Kapazität bei C/10.

Bei einem Anteil von **90 m-% NaTP-C** führen alle Zusammensetzungen zu einer Kapazitätsreduktion bei C/10 (mind. -1 %) sowie C/6 (mind. -22 %). Verglichen zur Kathodenentwicklung kommt es jedoch nicht zu einem plötzlichen massiven Einbruch der Kapazität. Dies ist eher noch bei C/6 zu beobachten, wo vier der fünf geringsten Kapazitäten aus diesem Segment stammen (mind. -54 %). Auch die geringste Kapazität bei C/6 wird bei 90 m-% Aktivmaterialanteil erzielt (-73 %). Diese Formulierung mit geringster Kapazitätsausnutzung bei C/6 der gesamten Untersuchungsreihe zeichnet sich durch eine Zusammensetzung ohne Aktivkohle und Ruß aus. Auch die Formulierung,

die bei C/10 die geringste Kapazität erzielt, enthält ebenfalls weder Aktivkohle noch Ruß. Insgesamt zeigen die Daten erneut einen positiven Einfluss auf die Kapazität, wenn Graphit aus der Zusammensetzung entfernt wird.

Zusammenfassend lassen sich über **alle untersuchten Formulierungen** folgende Punkte festhalten:

1. Die geringste Kapazität bei C/10 wird von Formulierungen ohne Aktivkohle beziehungsweise mit wenig Aktivkohleanteil erhalten.
2. Die geringste Kapazität bei C/6 werden mit Zusammensetzungen ohne Ruß erzielt.
3. Ein Wegfall von Graphit aus der Formulierung wirkt sich nach aktueller Datenlage positiv auf die Kapazitätsausnutzung aus. So zeigt sich über nahezu alle Segmente die höchsten erzielten Kapazitäten bei C/10 sowie C/6 meist mit wenig bis keinem Graphit.
4. Ruß hat einen größeren positiven Einfluss auf die nutzbare Kapazität als Graphit.
5. Die durchschnittliche Kapazität sinkt mit steigendem Aktivmaterialgehalt, wobei bei 90 m-% ausnahmslos geringere Kapazitäten erzielt werden.
6. Eine Erhöhung des Aktivmaterialanteils um 5 m-% führt zu fast ausnahmslos mehr Kapazität bei C/6.
7. Eine grundsätzliche Erhöhung des Aktivmaterialanteils auf 85 m-% ist möglich und zeigt Formulierungen, die dem Status Quo aus Sicht der Kapazität überlegen sind.
8. Entgegen der Kathodenvariation sind bei der Anode über alle Formulierungen hinweg keine eindeutigen Trends in Bezug auf Einflussgrößen auf die Kapazität zu beobachten, lediglich Tendenzen.
9. Durch eine Anpassung der Zusammensetzung lassen sich zum Teil erhebliche Steigerungen in der Kapazitätsausnutzung erzielen, insbesondere bei C/6.

Analog zur Kathode zeigt die Auswertung der Untersuchungsmatrix eine deutliche Beeinflussung des Kapazitätsverhaltens durch Variation der sich gegenseitig beeinflussenden Komponentenanteile. Die folgende Herausarbeitung der **Einflüsse der Einzelbestandteile** (1) Natriumtitanphosphat, (2) Aktivkohlepulver, (3) Binder, (4) Ruß und (5) Graphit von den sich gegenseitig beeinflussenden Komponentenanteilen erhöht das Gesamtverständnis der Anodenfunktionalität und somit die Bewertung der Formulierungsveränderung.

Das Natriumtitanphosphat (1) mit Kohlenstoffummantelung wirkt sich zum Teil erheblich auf die nutzbare Kapazität aus. Bei 90 m-% verringert sich die nutzbare Kapazität über alle C-Raten. Bei einem geringeren Anteil an der Formulierung zeigen die Daten, dass die elektrische Anbindung ausreichend ist, um seiner Funktion als Wirtsstruktur zur Interkalation nachzukommen.

Die Aktivkohle (2) wirkt sich insbesondere auf das Fading sowie die Kapazität bei C/10 aus. Es zeigt sich überwiegend ein negativer Einfluss auf diese beiden Kriterien beim geringsten Aktivkohleanteil. Somit deuten die Daten darauf hin, dass der postulierte positive Effekt auf die Reaktionsbedingungen (vgl. [1, 10]) hauptsächlich bei geringen Strömen zum Tragen kommt.

Das Bindemittel (3) zeigt keinen eindeutigen Einfluss auf die Kapazitätsausnutzung bei den untersuchten Stufen.

Der Rußanteil (4) beeinflusst hauptsächlich die Kapazität bei C/6. Hier gilt meist, dass ein hoher Rußanteil die Ausnutzung der Kapazität positiv beeinflusst.

Graphit (5) wirkt sich ebenfalls auf die Kapazitätsausnutzung aus. Hier zeigt sich jedoch ein gegenteiliges Verhalten zum Ruß. Eine Verringerung des Graphitgehalts wirkt sich in der Regel positiv auf die erzielten Kapazitäten aus. Auch ein Entfernen von Graphit als Anodenkomponente führt zum Teil zu den höchsten Kapazitäten bei gleichem Aktivmaterialgehalt.

Nachfolgend werden die Ergebnisse und Einflüsse der Einzelkomponenten auf die Kapazitätsausnutzung diskutiert.

Natriumtitanphosphat mit Kohlenstoffummantelung sorgt in seiner Funktion als Aktivmaterial für das Zustandekommen der elektrochemischen Reaktion durch Fungieren als Wirtsgitter für das aktive Ion. Wie bei der Kathode ist die elektrische Anbindung der Aktivmaterialpartikel an den Stromkollektor erforderlich. Dies kann über eine gute Eigenleitfähigkeit des Aktivmaterials oder mittels Anbindung über Leitadditive erfolgen. Im Gegensatz zum LMO der Kathode weist Natriumtitanphosphat, zumindest mit Kohlenstoffummantelung, eine sehr gute eigene Leitfähigkeit auf. Der Widerstand des Materials liegt lediglich bei 0,045 Ohm. Da die Leitadditive demzufolge keinen so dominanten Beitrag auf die Leitfähigkeit haben wie bei der Kathode, kommt es bei der Anode nicht zu einem massiven Einbruch in der Kapazität ab einem gewissen Aktivmaterialgehalt. Lediglich das eingesetzte Ruß Super P weist mit 0,031 Ohm einen noch geringeren Widerstand auf als das Aktivmaterial. Die größere Leitfähigkeit erklärt den positiven Einfluss von Ruß auf die Kapazität bei C/6. Graphit wiederum hat mit 0,8 Ohm einen wesentlich größeren Widerstand als das Aktivmaterial selbst und kann somit seiner Funktion als Leitadditiv nicht nachkommen. Durch die eingeschränkte Funktionalität des Graphits in der Anodenformulierung wirkt sich ein Entfernen der Komponente zum Teil sehr positiv auf die nutzbare Kapazität aus. Nichtsdestotrotz gibt es Anodenzusammensetzungen, in denen ein geringer Anteil von Graphit vorteilhaft für die Kapazitätsausnutzung ist. Eine Erklärung dafür ist, dass trotz der geringeren Leitfähigkeit eine andere Art von Leitungsbrücke in die Formulierung eingebracht wird, welche aufgrund der Größe schnellere und längere Verbindungsbrücken herstellen kann. Bei Betrachtung der einzelnen Anodenbestandteile mittels REM (Abbildung 4.16) wird sowohl der Vorteil, als auch der Nachteil, der sich aus der Verwendung von Graphit ergibt, verdeutlicht.

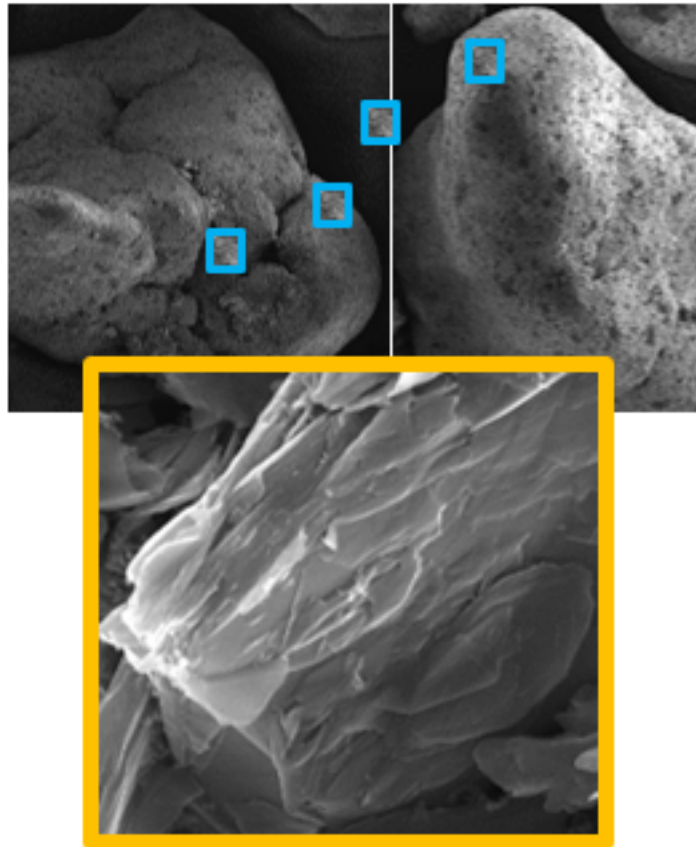


Abbildung 4.16: Beispielhafte Darstellung der Leitungsbrücken durch verschiedene Leitadditive bei NaTP-C anhand von REM-Aufnahmen. Hauptpartikel: NaTP-C. Gelb: Graphit. Blau: Ruß. Maßstab NaTP-C und Graphit: Partikelgröße d_{50} in μm = Betrag des Werts in cm. Maßstab für Ruß: gleiches Vorgehen, zusätzlich um Faktor 10 vergrößert. Bildskalierung 200 %.

Abbildung 4.16 zeigt analog zur Kathode, dass Graphit aufgrund seiner Größe eher Verbindungen zwischen den verschiedenen NaTP-C-Partikeln herstellt, wohingegen Ruß die Leitfähigkeit auf den NaTP-C-Partikeln selbst verbessert. Es geht jedoch auch hervor, dass Graphit das deutlich größte Partikel darstellt und somit auch eine gute Anbindung von Natriumtitanphosphat negativ beeinflussen kann. Neben der geringeren Leitfähigkeit verglichen mit dem Aktivmaterial resultiert daraus bei zu hohem Graphitanteil eine geringere Kapazitätsausnutzung. Betrachtet man nicht nur die Einzelbestandteile mittels REM, sondern eine vollständige Elektrode, wird die aufgestellte These des Graphiteinflusses bestärkt.

In Abbildung 4.17 ist die Elektrodenmischung in 1.000-facher Vergrößerung dargestellt. Dort zeigen sich die Graphitpartikel als größere Brocken zwischen den NaTP-C-Partikeln. Dadurch wird zum Teil ein größerer räumlicher Abstand zwischen den Aktivmaterialbestandteilen erzeugt. Ruß ist hingegen fein verteilt auf der Partikeloberfläche zu finden. Wird die Mischung zu einer Elektrode laminiert (Abbildung 4.18) zeigt sich der Graphiteinfluss noch stärker. So sind immer wieder größere Graphitfelder zu erkennen, die die Oberfläche überziehen. Aufgrund der lokalen Graphitansammlung als Störelemente und des höheren Widerstands des Graphits wirkt sich viel Graphit negativ auf die Kapa-

zitätsausnutzung aus, wohingegen eine Entfernung aus der Formulierung oftmals positiv ist. Zudem führt die kleinflächige Verbindung der Aktivmaterialpartikel mit Ruß und dessen höherer Leitfähigkeit zu einer Steigerung der nutzbaren Kapazität, insbesondere bei C/6.

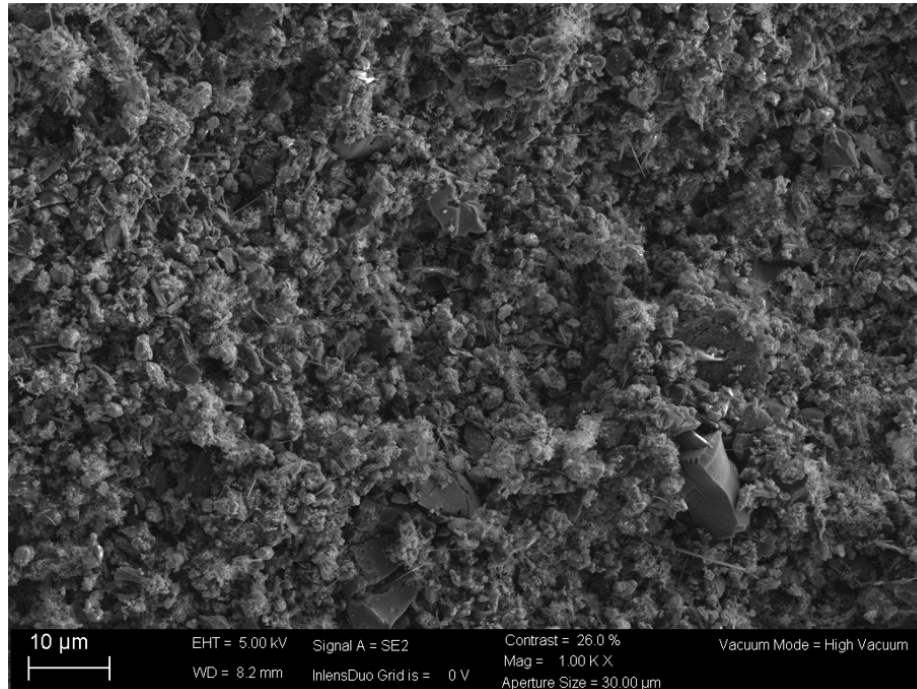


Abbildung 4.17: REM-Aufnahme der Referenzanodenmischung in 1.000-facher Vergrößerung zur Darstellung der Leitungsbrücken

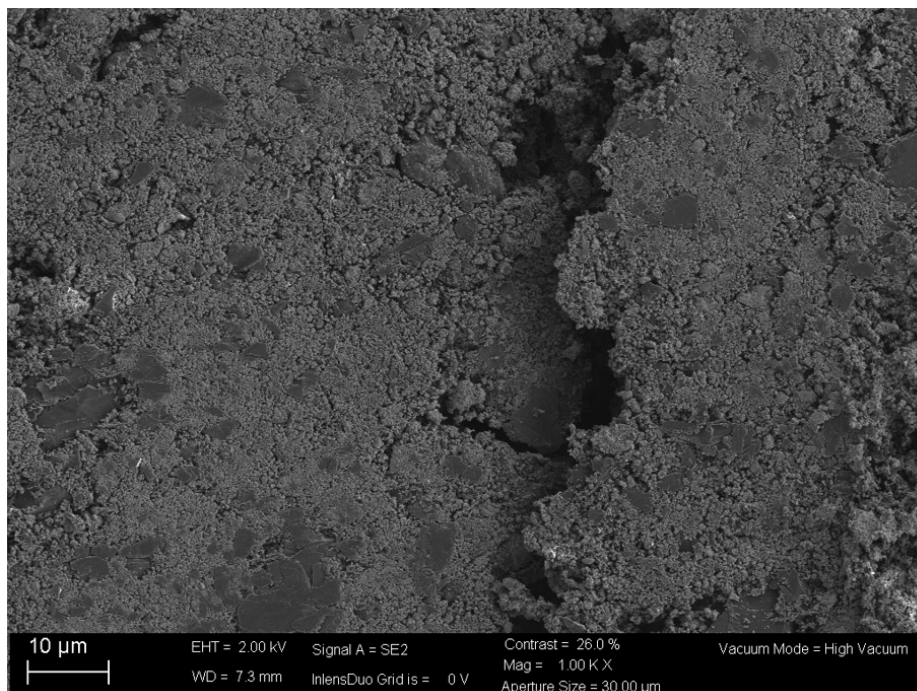


Abbildung 4.18: REM-Aufnahme des Referenzanodenlaminats in 1.000-facher Vergrößerung zur Darstellung der Leitungsbrücken

Für die Aktivkohle wird die Funktion als Verbesserung der Reaktionsbedingungen durch eine hohe spezifische Oberfläche beschrieben. Die Beimengung von Aktivkohle zur Anodenformulierung soll sich zusätzlich positiv auf die Langzeitstabilität auswirken. Sie hat primär nicht die Funktion eines Leitadditivs, weist jedoch eine deutlich bessere Leitfähigkeit auf als das Graphit und liegt in einer vergleichbaren Größenordnung zum Aktivmaterial. Der gemessene Widerstand liegt bei 0,055 Ohm verglichen mit einem Wert von 0,045 Ohm für das Aktivmaterial. Es zeigt sich bei Auswertung der Datenlage ein positiver Einfluss der Aktivkohle auf das Fading und somit eine Bestätigung der positiven Wirkung von Aktivkohle auf die Langzeitstabilität der Anode. Zudem ist die nutzbare Kapazität bei C/10 bei hohem Aktivkohlegehalt erhöht, was den positiven Einfluss von Aktivkohle auf die Reaktionsbedingungen bestätigt. Bei C/6 ist der positive Einfluss hingegen nicht zu beobachten. Durch den höheren Widerstand verglichen mit dem verwendeten Natriumtitanphosphat gleichen sich dieser negative Einfluss sowie der positive Einfluss auf die Reaktionsbedingungen aus. In Folge beeinflusst der Aktivkohleanteil die Kapazitätsausnutzung bei C/6 lediglich untergeordnet.

Das Bindemittel zeigt analog zur Kathode einen geringen Einfluss auf die nutzbare Kapazität bei den gewählten Stufen. Ebenso führen die Binderanteile von 5 m-% sowie 3 m-% zu keiner deutlich identifizierbaren Beeinflussung des Fadingverhaltens. Bei beiden Binderstufen deutet die Datenlage auf eine Herstellung von ausreichend stabilen und benutzbaren Elektroden hin, die auch bei Volumenänderung während des Betriebs durch Interkalationsvorgänge erhalten bleiben. Somit zeigt sich kein merklicher Einfluss auf die untersuchten elektrochemischen Eigenschaften durch das Bindemittel.

4.2.2.3. Empfehlung für neuartige Anodenformulierungen

Die diskutierten Ergebnisse werden im Folgenden mit den anfänglichen Erwartungen hinsichtlich möglicher Reduktion des Binder-, Graphit- sowie Rußgehalts, Anpassung des Aktivkohleanteils und Erhöhung des Aktivmaterialanteils abgeglichen. Anschließend wird der identifizierte optimale Bereich für die Anodenzusammensetzung vorgestellt. Abschließend werden die Formulierungen benannt, die im Rahmen der durchgeführten Versuchsmatrix die höchste Kapazitätsausnutzung bei C/10 sowie C/6 aufweisen.

Die anfängliche Erwartung, dass eine Reduktion des Binderanteils durch das neuartige, stabilere Elektrodendesign möglich ist, wurde erfüllt. Eine Verringerung auf 3 m-% zeigt sich bei vielen Untersuchungspunkten bei C/10 und auch C/6 als gut möglich und positiv für die Kapazitätsausnutzung. Unabhängig davon zeigt sich insgesamt ein geringer Einfluss des Bindemittels auf die Kapazität bei den untersuchten Stufen. Die Kapazität wird vielmehr durch Einflüsse anderer Elektrodenbestandteile überlagert, sodass eine Reduktion des Binderanteils in Abhängigkeit der anderen Komponenten erfolgen kann.

Die anfängliche Erwartung an eine mögliche Reduktion des Graphitanteils mit positiver Beeinflussung der nutzbaren Kapazität wird erfüllt. Eine Notwendigkeit von vielen langen Leitungsbrücken in der Anodenformulierung ist nicht gegeben und wirkt sich sogar zum Teil stark negativ auf die Kapazität aus. Es macht sich auch der höhere Widerstand verglichen mit dem Aktivmaterial bemerkbar. So ist bei C/10 die höchste Kapazität ohne

Graphit als Anodenbestandteil erzielt worden und auch bei C/6 ist die Formulierung mit der zweithöchsten Kapazität aller 30 Untersuchungspunkte ohne Graphit. Lediglich bei der Formulierung mit der höchsten Kapazitätsausnutzung bei C/6 ist eine Erhöhung des Anteils verglichen mit dem Status Quo auf 5 m-% positiv. Die Formulierung ist diejenige der Untersuchungsmatrix, die den höchsten Gesamtkohlenstoffanteil aufweist. Nichtsdestoweniger zeigt sich im Vergleich der Segmente mit gleichem NaTP-C-Anteil meist, dass die Kapazitätsausnutzung bei reduziertem Graphitanteil höher ist.

Entgegen der anfänglichen Erwartung zeigte sich, dass selbst bei den geringen Strömen und der hohen eigenen Leitfähigkeit des Aktivmaterials ein hoher Rußgehalt vorteilhaft für die Kapazität ist, insbesondere bei C/6. Eine Verringerung des Anteils auf unter 5 m-% reduziert die nutzbare Kapazität bei den meisten Untersuchungspunkten erheblich. Bei C/10 zeigt sich der Einfluss von Ruß auf die Kapazität nicht so dominant. Je nach NaTP-Anteil sind für die Kapazitätsausnutzung bei C/10 auch Reduktionen des Rußanteils auf 1 % möglich. Übergreifend betrachtet zeigt sich allerdings, dass die meisten Zusammensetzungen, die oberhalb der Referenzlinie liegen und auch die höchsten Kapazitäten erzielen, 5 oder 7 m-% Ruß enthalten. Das gilt sowohl für C/10 als auch für C/6. Der stärkere Einfluss auf die Kapazität bei C/6 ist aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Rußes plausibel, auch wenn die erwartete mögliche Reduktion des Rußgehalts ausbleibt.

Aktivkohle zeigt den postulierten positiven Einfluss auf die Reaktionsbedingungen sowie die Langzeitstabilität. Somit ist ein hoher Anteil in der Formulierung erforderlich, um eine hohe Kapazitätsausnutzung zu erzielen. Bis zu einem 80 m-% Aktivmaterialgehalt ist stets die Zusammensetzung mit höchstem Aktivkohlegehalt diejenige, die die höchste Kapazität bei C/10 sowie C/6 erzielt.

Das Aktivmaterial NaTP-C erfüllt die anfänglichen Erwartungen an eine Erhöhung des Anteils zur Kapazitätssteigerung. Lediglich bei 90 m-% übertrifft keine Formulierung die erzielte Kapazität des Status Quo. Der positive Einfluss auf die Kapazitätsausnutzung durch den erhöhten Aktivmaterialanteil zeigt sich insbesondere bei C/10. Dort wird der dritt- sowie fünftbeste Zustand von allen 30 Formulierungen bei 85 m-% Aktivmaterialgehalt erreicht. Nichtsdestotrotz erzielt eine Zusammensetzung mit 75 m-% NaTP-Anteil die höchste Kapazität bei C/10. Bei C/6 wird mit 85 m-% noch der 5. höchste Kapazitätswert erzielt. Der dritthöchste Wert wird bei 80 m-% erzielt. Die meisten Formulierungen, die positiv gegenüber der Referenz abschneiden, zeigen sich bei einem Anteil von 75 m-%. Daraus resultiert auch die höchste durchschnittlich erzielte Kapazität bei C/6. Dennoch wird die höchste Kapazitätsausnutzung mit 70 m-% Aktivmaterialanteil erzielt. So zeigt sich allgemein kein eindeutiger Trend über die Aktivmaterialanteile und nahezu in jedem Segment gibt es zum Teil erheblich höhere Kapazitätswerte verglichen mit dem Status Quo.

Aus den gesammelten Daten ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

1. Der optimale NaTP-Gehalt liegt zwischen 70 und 85 m-%, wobei dem Bereich 70 bis 75 m-% besonderes Augenmerk gilt.
2. Der Aktivkohleanteil sollte mindestens 10 m-% betragen.
3. Eine Reduktion des Binderanteils auf 3 m-% ist möglich.

4. Ein hoher Rußanteil (≥ 5 m-%) sollte angestrebt werden.
5. Der Graphitanteil kann analog zur Kathode erheblich reduziert oder sogar vollständig aus der Formulierung entfernt werden.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen ergeben sich als Handlungsempfehlung für in Nachfolgearbeiten durchzuführende Variation der Anodenformulierung folgende Ansätze: 1.) Variation des Natriumtitanphosphatgehalts zwischen 70 und 85 m-% in 3 %-Schritten. 2.) Variation des Binderanteils zwischen 1, 2 und 3 m-%. 3.) Anpassung des Rußanteils zwischen 5 und 10 m-% in 1 %-Schritten. 4.) Variation des Graphitanteils zwischen 0 und 2 m-% in 1 %-Schritten. 5.) Variation des Aktivkohlegehalts zwischen 10 und 18 m-% in 2 %-Schritten. Eine Formulierung, von der eine weitere Erhöhung der nutzbaren Kapazität erwartet wird, lautet beispielsweise folgendermaßen: 73 m-% NaTP-C-Gehalt, 16 m-% Aktivkohle, 3 m-% Binder, 8 m-% Ruß sowie 0 m-% Graphit.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Anodenformulierungen stellten die in Tabelle 4.6 dargestellten Zusammensetzungen die Anoden mit höchster erzielter Kapazität bei C/10 beziehungsweise C/6 dar. Die beste Formulierung mit höchster Kapazität bei C/10 erbrachte 26 % höhere nutzbare Kapazität bei C/10 verglichen mit dem Stand der Technik sowie 89 % bei C/6. Die Formulierung mit höchster Kapazität bei C/6 zeigte eine Erhöhung der Kapazitätsausnutzung gegenüber der Ausgangsformulierung um 100 % bei C/6 sowie 23 % bei C/10. Beide Formulierungen wurden mit dem höchsten Aktivkohlegehalt gemischt. Ansonsten liegt bei *Best of C/10* eine Erhöhung des Aktivmaterialgehalts zugunsten von Leitadditiven vor, wobei das Graphit komplett aus der Mischung entfernt wird. Dies ist aufgrund der geringen Ströme und in Anbetracht der vorherigen Erkenntnisse plausibel. Die beste Zusammensetzung bei C/6 zeichnet sich hingegen durch eine Erhöhung des Gesamtkohlenstoffanteils bei Reduktion des Bindergehalts aus. Dies ist bei den höheren Strömen und der grundsätzlich verbesserten Elektrodenstabilität plausibel, jedoch anhand der weiteren Erkenntnisse im Rahmen der Untersuchung hinsichtlich negativer Beeinflussung der Kapazität durch Graphit unerwartet. Dennoch zeigen die Daten, dass eine Erhöhung des Gesamtkohlenstoffanteils die Kapazitätsausnutzung bei C/6 positiv beeinflusst. Interessant wäre das Verhalten der Anode bei erhöhtem Gesamtkohlenstoffanteil durch eine Erhöhung des Rußanteils, welcher sich im Rahmen der bisherigen Untersuchungen als vorteilhaft für die Kapazität bei C/6 erwiesen hat. Nichtsdestotrotz werden die besten Varianten bei C/10 sowie C/6 im weiteren Verlauf dieser Arbeit (siehe Kapitel 4.3) zu Vollzellen mit angepasstem Zellbalancing sowie mit verbesserter Kathodenformulierung verbaut und getestet. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit als vorläufig beste Formulierungen identifiziert und bezeichnet. Eine finale Auswahl und somit Empfehlung hinsichtlich Anodenzusammensetzung erfolgt im Anschluss an die Vollzelluntersuchung mit verbesserter Kathode.

Tabelle 4.6: Prozentuale Zusammensetzung der besten Anodenformulierungen bei C/10 sowie C/6. Werte in Klammern = prozentuale Veränderung der Gewichtsanteile im Vergleich zur bestehenden Formulierung.

Typ	Name	Hersteller	Gewichtsanteil in Best of @C/10 in %	Gewichtsanteil in Best of @C/6 in %
NaTP-C	I7	I	75 (+5)	70 (+0)
Aktivkohle	PAK C 1000C	CarboTech	15 (+0)	15 (+0)
Graphit	KS 6	Imerys	0 (-3)	5 (+2)
Ruß	Super P	Imerys	5 (-2)	7 (+0)
PTFE	Algoflon L 203	Solvay	5 (+0)	3 (-2)

4.3. Evaluation neuartiger Elektrodenformulierungen in Gesamtbatterie

Um den Einfluss der Einzelelektroden zu identifizieren, erfolgte deren Charakterisierung in Vollzellen bei stark überdimensionierter Gegenelektrode. Für die endgültige Bewertung der Elektrodenformulierungen ist das Zusammenspiel von Anode und Kathode im finalen Zelldesign erforderlich. Dafür kommt es zu einer Anpassung des Zellbalancings gemäß des Status Quo, welches ein kapazitives Kathoden- zu Anodenverhältnis von 1,2:1,0 umfasst. Die weiteren Schritte der Elektrodenherstellung sowie des Zellbaus und der Testprozedur bleiben hingegen unverändert. In diesem Zelldesign werden Elektroden gemäß der Zusammensetzungen nach aktuellem Stand der Technik (vgl. Tabelle 3.2) als Referenzsystem charakterisiert. Zusätzlich werden die Kathodenformulierungen mit höchster Kapazitätsausnutzung bei C/10 sowie C/6 (Tabelle 4.3) mit den Anodenzusammensetzungen, die die höchste Kapazität bei C/10 sowie C/6 erzielten (vgl. Tabelle 4.6), im finalen Zelldesign verbaut und elektrochemisch vermessen. Eine Übersicht der untersuchten Vollzellkombinationen ist in Tabelle 4.7 dargestellt.

Tabelle 4.7: Untersuchungszustände im endgültigen Zelldesign zur finalen Bewertung der optimierten Elektrodenzusammensetzungen

Typ	Anode	Kathode
Referenz	Status Quo	Status Quo
(1) Best of C/10	Best of C/10	Best of C/10
(2) Best of C/6	Best of C/6	Best of C/6
(3) Kreuz A10_K6	Best of C/10	Best of C/6
(4) Kreuz A6_K10	Best of C/6	Best of C/10

Als Bewertungskriterien dienen wie zuvor die Kapazitätsausnutzungen bei C/10 sowie C/6 mit dem Ziel, die optimale Elektrodenkonfiguration im neuartigen Zelldesign

für die Dual-Ionen-Batterie zu identifizieren. Zudem wird untersucht, ob sich die Verbesserungen der Einzelelektroden bei Kombination der Formulierungsvarianten additiv verhalten, die Kapazitätserhöhung durch die Einzelelektrode erzielt wird oder ob sich die positiven Effekte der jeweiligen neuartigen Zusammensetzung gegenseitig hemmen. Abschließend erfolgt eine Empfehlung für die beste Anoden- sowie Kathodenformulierung und ein Abgleich der erfolgten Änderungen in der Zusammensetzung im Vergleich zum Status Quo mit den ursprünglichen Erwartungen an mögliche Stellhebel zur Optimierung der Kapazitätsausnutzung.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihe sind in Abbildung 4.19 zusammengefasst.

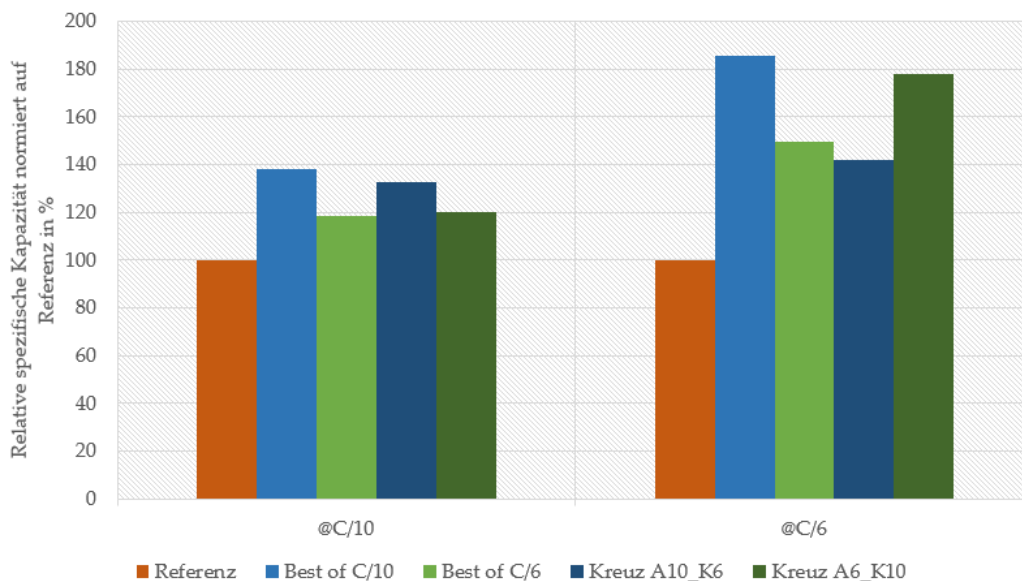


Abbildung 4.19: Ergebnisse der Vollzelluntersuchung im endgültigen Zelldesign für die finale Bewertung der Elektrodenentwicklung

Die Ergebnisse belegen, dass alle Zellen mit Elektroden der optimierten Kathodenzusammensetzungen auch im finalen Zelldesign in Kombination mit Elektroden aus den optimierten Anodenformulierungen zu einer deutlichen Steigerung der nutzbaren Kapazität verglichen mit dem Status Quo führen. Analog zu den Einzelelektrodenentwicklungen ist die Steigerung der Kapazitätsausnutzung @C/6 stärker ausgeprägt. So beträgt die Steigerung @C/10 mindestens 19 %, wohingegen @C/6 mindestens 42 % mehr Kapazität als mit den Referenzformulierungen erzielt werden kann.

Die Zellkombination (1) aus der Anodenformulierung mit höchster Kapazitätsausnutzung @C/10 sowie Kathodenformulierung mit höchster erzielter Kapazität @C/10 führt auch im finalen Design zur höchsten Kapazität @C/10. Es wird eine Kapazitätserhöhung von 38 % bezogen auf den Status Quo erzielt. Dies liegt in der Größenordnung der addierten Einflüsse der Einzelelektrodenverbesserungen (34 %), wodurch ein additiver Effekt der Verbesserung nachgewiesen wird. Gleiches gilt für die Kombination (3) Kreuz A10-K6. Dort wird eine Verbesserung von 32 % verglichen mit erwarteten 31 % bei additivem Verbesserungseffekt erzielt. Bei den Zellkombinationen basierend auf der Anodenformulierung

lierung *Best of C/6* (2) und (4) wird etwa die Einzelverbesserung der Anode erzielt mit einer Kapazitätserhöhung von 19 % respektive 20 %.

Auch @C/6 erzielt die Zellkombination der Variante (1) *Best of C/10* die höchste Kapazitätsausnutzung. Dennoch zeigt sich im Gegensatz zu @C/10 kein additiver Verbesserungseffekt. Die Variante (1) *Best of C/10* erzielt mit einer Kapazitätserhöhung von 86 % in etwa die Einzelverbesserung (89 %) der limitierenden Elektrode (Anode). Die Daten zeigen, dass bei höheren Strömen der additive Effekt der Einzelverbesserung für diese Zellkombination (1) aufgehoben wird. Bei der Kombination (3) Kreuz A10-K6 zeigt sich mit 42 % eine Verringerung gegenüber der vorher ermittelten Einzelverbesserung der Anode (89 %). Dennoch liegt eine deutliche Kapazitätssteigerung verglichen mit dem Status Quo vor. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass sich bei der Kombination dieser Formulierungen (3) die positiven Einflüsse auf die Kapazitätsausnutzung gegenseitig hemmen. Gleiches zeigt sich @C/6 für die Varianten (2) *Best of C/6* sowie (4) Kreuz A6-K10. Hier werden 78 % respektive 50 % Kapazitätssteigerung erzielt verglichen mit der gemessenen Einzelverbesserung der Anodenformulierung von 100 %. Somit zeigt sich @C/6 stets ein hemmender Effekt für Kombinationen (2), (3) und (4) mit Einsatz der *Best of Variante C/6*. Lediglich bei Einsatz beider *Best of C/10* Elektroden (1) wird die Einzelverbesserung der limitierenden Elektrode erreicht.

Bei den Formulierungen *Best of C/10* (1), (3) liegt sowohl bei der Anode als auch bei der Kathode eine Erhöhung des Aktivmaterialanteils vor. Somit ist auch eine höhere Kapazität zu erwarten, sofern der Zusatz an Aktivmaterial durch die anderen Elektrodenbestandteile ausreichend angebunden ist, um im gegebenen Zeitrahmen im endgültigen Zelldesign aktiviert zu werden. Die Daten zeigen, dass das @C/10 der Fall ist. Dadurch ist ein additiver Verbesserungseffekt der Kapazitätssteigerung zu beobachten. Bei Kombinationen mit *Best of Anode C/6* (2), (4) ist der Aktivmaterialanteil auf Anodenseite nicht erhöht, weswegen die Kapazitätserhöhung durch die limitierende Elektrode (Anode) beschränkt wird. Als Resultat wird auch bei Kombination mit optimierter Kathode lediglich die Kapazitätserhöhung der Einzelanodenoptimierung erzielt.

@C/6 zeigt sich, dass die limitierende Elektrode (Anode) einen dominanten Einfluss auf die nutzbare Kapazität hat, weswegen maximal die Einzelverbesserung der Anodenoptimierung erzielt werden kann. Dies ist der Fall, sofern die Überschusselektrode (Kathode) ausreichend aktiv ist. Schon bei der Einzeloptimierung der Kathode zeigte sich ein sehr positiver Einfluss einer Erhöhung des Rußanteils auf die nutzbare Kapazität. Im endgültigen Zelldesign erzielen die Varianten (2) und (3) die geringste Kapazitätserhöhung. In beiden kommt die Kathodenformulierung mit einer Erhöhung des Rußanteils um 1 m-% zum Einsatz. Daraus lässt sich schließen, dass im endgültigen Zelldesign die Kathodenprozesse @C/6 langsamer ablaufen, wodurch auch die Anodenreaktion gehemmt wird. In Folge wird nicht die Einzelkapazitätserhöhung erreicht. Die Varianten (1) und (4), die nahezu die Einzelverbesserung der Anode erzielen, enthalten eine Kathodenformulierung mit einem 2 m-% höheren Rußgehalt. Dies führt dazu, dass die Reaktion auf Kathodenseite ausreichend schnell abläuft und so die Einzelverbesserung der vom Design limitierenden Elektrode (Anode) erreicht werden kann. Diese Erkenntnisse lassen darauf

schließen, dass die Kathode die langsamer agierende Elektrode darstellt. Dies ist aufgrund des deutlich höheren Widerstands von LMO verglichen mit NaTP-C zu erwarten.

Folglich führt die Variante (1) *Best of C/10* im finalen Zelldesign zur größten Kapazitätsausnutzung @C/10 sowie @C/6. Im Rückblick auf die ursprünglichen Annahmen zur Anpassung der Elektrodenzusammensetzungen (vgl. Kapitel 4.1.2.1 und 4.2.2.1) zeigt sich für die in (1) zum Einsatz kommenden Formulierungen Folgendes:

1. Eine Erhöhung des Aktivmaterialanteils ist wie erwartet für beide Elektroden zur Kapazitätssteigerung förderlich.
2. Eine Verringerung des Graphitanteils ist wie postuliert für beide Elektroden ebenfalls förderlich für eine höhere Ausnutzung der Kapazität.
3. Eine Reduktion des Rußanteils ist in Anlehnung an die anfänglichen Vermutungen auf Anodenseite förderlich für die Kapazitätssteigerung, wohingegen auf Kathodenseite aufgrund der schlechten Leitfähigkeit des LMO sogar eine Erhöhung des Rußanteils die Kapazität positiv beeinflusst.
4. Die erwartete mögliche Reduktion des Binderanteils ist auf Kathodenseite möglich. Bei der Anode ist dies in der finalen Formulierung nicht zu finden, jedoch war hier im Rahmen der untersuchten Binderstufen der Einfluss durch andere Effekte überlagert und eine Verringerung des Binderanteils ist daher prinzipiell durchaus möglich.

Zusammenfassend führt die Elektrodenkombination (1) zur höchsten erzielten Kapazität @C/10 sowie @C/6. Die zugrundeliegenden, entwickelten Formulierungen sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Diese sind für die Dual-Ionen-Batterie mit dem neuartigen Zelldesign zur optimierten Kapazitätsausnutzung zu empfehlen und resultieren in einer Zelle, die im Vergleich zum Status Quo eine Kapazitätssteigerung von 38 % @C/10 sowie 86 % @C/6 erzielt.

Tabelle 4.8: Finale Empfehlung der Elektrodenzusammensetzungen in % für Anode und Kathode zum Einsatz in der Dual-Ionen-Batterie mit überlegener nutzbarer Kapazität verglichen zur bestehenden Elektrodenformulierung. Werte in Klammern = prozentuale Veränderung der Gewichtsanteile im Vergleich zur Status Quo Formulierung.

Typ	Name	Hersteller	Gewichtsanteil in Anoden- formulierung in %	Gewichtsanteil in Kathoden- formulierung in %
LMO	HLM-Y01	Eachem		83 (+3)
NaTP-C	I7	I	75 (+5)	
Aktivkohle	PAK C 1000C	CarboTech	15 (+0)	
Graphit	KS 6	Imerys	0 (-3)	8 (-2)
Ruß	Super P	Imerys	5 (-2)	4 (+2)
PTFE	Algoflon L 203	Solvay	5 (+0)	
PTFE	Dyneon TF 2021Z	3M		5 (-3)

5. Analyse der aktiven Spezies in der Dual-Ionen-Batterie

Die vorangegangenen Kapitel 3 und 4 fokussierten sich auf vielseitige Entwicklungen eines neuartigen Zelldesigns sowie verbesserten Elektrodenformulierungen, um mit gleicher Aktivmaterialart durch veränderte Verarbeitung eine Batterie zu entwerfen, die im Moduldesign nach Status Quo eine höhere Kapazitätsausnutzung erzielt. Daraus resultieren Erkenntnisse über die Einzeleinflüsse der Elektrodenbestandteile (vgl. Kapitel 4.1.2.2 und 4.2.2.2) auf die nutzbare Kapazität, wobei diese insbesondere durch die Aktivmaterialien beeinflusst wird. Daher strebt nachfolgendes Kapitel 5 an, die Interkalationsprozesse bei den zugrundeliegenden Anoden und Kathoden nach Status Quo zu untersuchen und darüber die aktive Spezies der jeweiligen Elektrode im Dual-Ionen-Speicher zu identifizieren. Das Resultat der Funktionsanalyse gibt Aufschluss darüber, ob eine Anpassung des Moduldesigns zu einer weiteren Steigerung der nutzbaren Kapazität bei C/10 sowie C/6 führt. Zudem erfolgt basierend auf den Ergebnissen eine Abschätzung, ob das Materialsystem nach Status Quo geeignet ist, um als ökologisch vorteilhaftes Einzel-Ionen-Natrium-System statt des Dual-Ionen-Systems zum Einsatz zu kommen. Wesentliche Inhalte dieses Kapitels wurden bereits in meinem Fachartikel [2] veröffentlicht.

Nach aktuellem Stand der Technik (für detaillierte Beschreibung siehe Kapitel 2.2 oder [2]) basieren sowohl Lithiummanganoxid als Aktivmaterial der Kathode als auch Natriumtitanphosphat als Aktivmaterial der Anode auf Interkalation von Alkali-Ionen. Die aktive Spezies der Kathode können Natrium- oder Lithium-Ionen sein, in Abhängigkeit der verfügbaren Ionensorte im Aktivmaterial sowie Elektrolyt. Basiert beides, Elektrolyt und Aktivmaterial, auf Natrium, sind Natrium-Ionen die aktive Ionensorte, wohingegen eine Basis von Elektrolyt und Aktivmaterial auf Lithium auch auf Lithium-Ionen als aktive Spezies zurückgreift. Für den Fall, dass beide Ionensorten im Batteriesystem vorkommen, wie bei der Dual-Ionen-Batterie, gibt es hingegen wenige Studien zur Analyse der aktiven Spezies. Whitacre et al. [1] postulieren, dass es zu einer Reaktion mit beiden Ionensorten gleichzeitig kommt. Für die Anode gibt es ebenfalls Studien, die belegen, dass eine Interkalation von Natrium- oder Lithium-Ionen vorkommt. Analog zur Kathode ist das abhängig von der zugrundeliegenden Ionensorte im Elektrolyten sowie Aktivmaterial. Zudem gibt es für Natriumtitanphosphat Forschungsarbeiten, die

zeigen, dass eine Interkalation von Lithium-Ionen in die Titanphosphatstruktur stattfindet, sofern der Elektrolyt auf Lithium-Ionen basiert. Jedoch bleibt auch für die Anode die Frage offen, welches Ion bevorzugt interkaliert, wenn beide Ionensorten (Natrium-Ionen und Lithium-Ionen) im Elektrolyten vorliegen, wie es bei der Dual-Ionen-Batterie der Fall ist.

Aus diesem Grund ist eine Analyse zur Identifikation der aktiven Spezies im Dual-Ionen-Speicher sowohl für Kathoden als auch für Anoden relevant, um oben gestellte Fragen beantworten zu können. Dafür werden Charakterisierungen der Einzelelektroden mittels Cyclovoltammetrie (CV) durchgeführt, bei denen Elektrolyt basierend auf nur einem singulären Leitsalz (Natriumsulfat oder Lithiumsulfat) zum Einsatz kommt. Zusätzlich erfolgt eine Ionenanalyse des Dual-Ionen-Elektrolyts mit einem Gemisch beider Leitsalze aus einer Vollzelle. Die Vollzelle bildet auch die Grundlage für die Analyse der Einzelelektroden mittels Röntgendiffraktion (XRD). Zudem erfolgen elektrochemische Charakterisierungen von Vollzellen hinsichtlich Kapazitätsausnutzung bei Einsatz der Einzel-Ionen-Elektrolyte basierend auf Natriumsulfat oder Lithiumsulfat im Vergleich zum Status Quo Dual-Ionen-Elektrolyt.

Nachfolgend wird zunächst die Durchführung der jeweiligen Analysen beschrieben. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden anschließend dargelegt und diskutiert. Abschließend erfolgt eine zusammenfassende Bewertung sowie die Beantwortung der Fragen, ob ein Einsatz als Einzel-Ionen-Natriumspeicher sowie eine höhere Kapazitätsausnutzung durch Anpassung des Moduldesigns möglich ist.

5.1. Experimentelle Durchführung

Zunächst werden die den Messungen zugrundeliegenden Elektrolyt- und Elektrodenvarianten sowie deren Präparation vorgestellt. Anschließend folgt die Beschreibung der durchgeführten Messungen CV, Vollzelltests, Ionenanalyse und XRD. Detaillierte Beschreibungen sind auch in [2] veröffentlicht.

5.1.1. Elektrolyt- und Elektrodenpräparation

Für die Durchführung der CV-Messungen sowie Vollzelltests ist vorab die Herstellung von folgenden drei Elektrolytvarianten erforderlich:

1. Standardelektrolyt (EStd), der sowohl Natriumsulfat (Reinheit $\geq 99,9$ %, CALC, Brenntag) als auch Lithiumsulfat (Reinheit $\geq 99,0$ %, Anhydrous Technical, Interchim) zu jeweils 10 Massenprozent (m-%) enthält.
2. Lithiumelektrolyt (ELi), der 10 m-% Lithiumsulfat enthält.
3. Natriumelektrolyt (ENa), welcher 10 m-% Natriumsulfat enthält.

Alle Varianten verwenden deionisiertes Wasser als Lösemittel und werden mittels Magnetrührer durch 15-minütiges Mischen bei Umgebungsbedingungen hergestellt, bis die Salze vollständig gelöst sind.

Die Untersuchung der aktiven Spezies mittels Cyclovoltammetrie bedarf einer anderen Elektrodengeometrie als die Elektroden der Vollzelluntersuchungen. Die Elektrodenformulierung sowie eingesetzten Materialien sind hingegen für die jeweiligen Elektroden identisch und sind Tabelle 3.2 sowie Tabelle 4.5 respektive Tabelle 4.2 zu entnehmen. Für CV-Elektroden wird die Mischung der Elektrodenbestandteile durch intensives Vermengen für 10 Minuten mittels Mörser und Pistill hergestellt, so dass eine homogene Mischung entsteht. Die so hergestellten Mischungen werden mit einer hydraulischen Werkstattpresse mit ca. 80 kN Kraft in ein Edelstahldrahtgewebe (50 μm Dicke, 1.4404, 60 x 60 Maschentyp) gepresst. Daraus hergestellte Elektroden haben eine Größe von 0,5 x 0,5 cm und wiegen etwa 25 mg. Die Elektroden zur Vollzellcharakterisierung werden gemäß des in Kapitel 3 vorgestellten entwickelten Prozessablaufs hergestellt. Dieser umfasst die Zweischritttrockenmischung sowie Direktlamination.

5.1.2. Cyclovoltammetrie

Die, wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben, hergestellten Elektroden für Cyclovoltammetrie fungieren im Test-Setup als Arbeitselektrode. Als Gegenelektrode wird ein Platinblech eingesetzt (Größe 1 x 1 cm) und als Referenz Quecksilber/Quecksilbersulfat. Letztgenannte wird mittels Haber-Luggin-Kapillare dicht an die Arbeitselektrode platziert. Die Messung erfolgt in einer Glaszelle, welche je nach Untersuchung mit ENa oder ELi gefüllt ist. Eine exemplarische Darstellung des Aufbaus ist Abbildung 5.1 zu entnehmen. Der eingesetzte Potentiostat ist VMP3 von Biologic und die Messungen erfolgen bei einer Scan-Rate von 0,1 mV/s in einem Potentialbereich von 0 bis 0,9 V gegen Hg/HgSO₄ für die Kathode sowie -0,6 bis -1,65 V für die Anode.

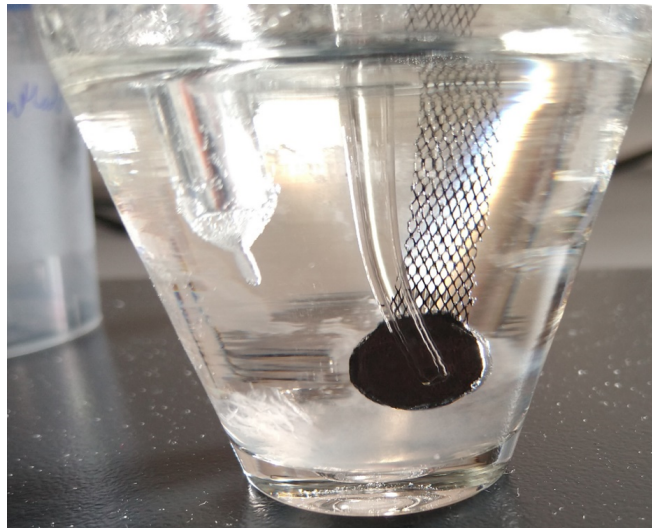


Abbildung 5.1: Exemplarische Darstellung einer CV-Messung der Kathode in der Glaszelle gegen Platin mit Hg/HgSO₄-Referenz dicht platziert mittels Haber-Luggin-Kapillare

5.1.3. Vollzellcharakterisierung

Die gemäß Kapitel 5.1.1 hergestellten Elektroden werden in Vollzellen im finalen Zellendesign (siehe Kapitel 4.3) hinsichtlich nutzbarer Kapazität bei $C/10$ sowie $C/6$ untersucht. Der zugrundeliegende detaillierte Zellbau ist wie in Kapitel 3.4.1 dargestellt. Die zu untersuchenden Vollzellen werden mit einer der drei Elektrolytvarianten ENa, ELi oder EStd befüllt und gemäß der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Testprozedur charakterisiert.

5.1.4. Ionenanalyse des Elektrolyten

Die Vollzelmessung mit Standardelektrolyt (Dual-Ionen-Elektrolyt) bildet die Grundlage für die Ionenanalyse. Bei dieser wird der Elektrolyt mittels Ionenaustauschchromatographie (Sykam S155 Ionen Chromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor) hinsichtlich Natrium-Ionen- sowie Lithium-Ionen-Gehalt untersucht. Die Messungen werden von der Firma CleanControlling (Emmingen-Liptingen, Deutschland) durchgeführt. Es werden insgesamt drei Elektrolytproben analysiert, die zu den folgenden Zeitpunkten entnommen wurden.

1. Standardelektrolyt nach Mischung, vor Befüllung.
2. Standardelektrolyt aus der Vollzelle nach Formierungszyklen bei Ladezustand (SoC) 0 %.
3. Standardelektrolyt aus der Vollzelle nach Formierungszyklus bei Ladezustand 100 %.

5.1.5. Röntgendiffraktion der Einzelelektroden

Die Vollzelmessung mit EStd dient auch als Grundlage für die Charakterisierung der Einzelelektroden mittels XRD. Die Proben für die Analyse werden nach Fertigstellen der elektrochemischen Tests aus den Vollzellen durch Zellöffnung und mechanisches Abschaben der Elektroden erhalten. Auf zusätzliches Reinigen oder Trocknen wird bewusst verzichtet, um mögliche Oberflächenstrukturen nicht zu zerstören beziehungsweise zu entfernen und potenzielle Elektrolytrückstände detektieren zu können. Insgesamt werden acht Proben mittels XRD untersucht: Kathoden sowie Anodenmaterial aus der Vollzelle nach der Formierung bei 0 % SoC und 100 % SoC sowie nach 100 Zyklen ebenfalls bei SoC 0 % und 100 %. Die Messungen sind im Rahmen einer Forschungskooperation mit der Arbeitsgruppe Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz der TU München durchgeführt worden. Die genaue Durchführung der Röntgendiffraktion ist in [2] ausführlich beschrieben.

5.2. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst erfolgt die Ergebnisdarstellung der Analyse der Funktionsweise der Einzelelektroden mittels CV, separat für Kathode und Anode im Hinblick auf die jeweilige ak-

tive Spezies. Anschließend werden die Ergebnisse der Ionenanalyse diskutiert, um weitere Rückschlüsse auf die aktive Spezies zu erhalten. Gleiches Ziel verfolgt die folgende Beschreibung der durchgeführten Röntgendiffraktionsanalyse. Abschließend werden die Vollzellergebnisse diskutiert, die neben weiteren Indizien für die aktive Spezies auch Rückschlüsse auf die Fragestellung des Einsatzes als Einzel-Ionen-Natriumsystem sowie Anpassung des Moduldesigns zulassen.

5.2.1. Cyclovoltammetrie

Ziel der CV-Messungen ist, die grundsätzliche Fähigkeit der einzelnen Elektroden zur Einlagerung von Lithium- und/oder Natrium-Ionen zu untersuchen. Die Ergebnisse der Kathodenuntersuchungen sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Für ELi sind zwei deutliche Oxidations- sowie Reduktionspeaks über die vollständige Testdauer von 10 Zyklen erkennbar. Dies deutet, wie in der Literatur [16, 22] dargestellt, auf eine reversible Zwei-Stufenreaktion hin. Im Gegensatz dazu ist bei Verwendung von ENa über 10 getestete Zyklen kein intensiver Peak, sondern lediglich ein schwacher, breiter Reduktionspeak zu beobachten. Durch den fehlenden Oxidationspeak ist die schwach ausgeprägte Reaktion als nicht reversibel einzustufen. Nach Whitacre et al. [1] sollte das Kathodenmaterial über die Zyklenzahl auch mit ENa-Elektrolyt ein deutliches sowie reversibles Reaktionsverhalten durch langsamen Austausch von Lithium-Ionen durch Natrium-Ionen in der Gitterstruktur zeigen. Dies ist nicht zu beobachten und somit ist das Kathodenmaterial Lithiummanganoxid unter den gegebenen Bedingungen mit Natriumsulfatelektrolyt elektrochemisch nahezu inaktiv. Somit deuten die Daten darauf hin, dass auch die Menge der Lithium-Ionen aus der ursprünglichen LMO-Struktur zu gering ist, um eine erkennbar reversibel ablaufende Reaktion zu ermöglichen.

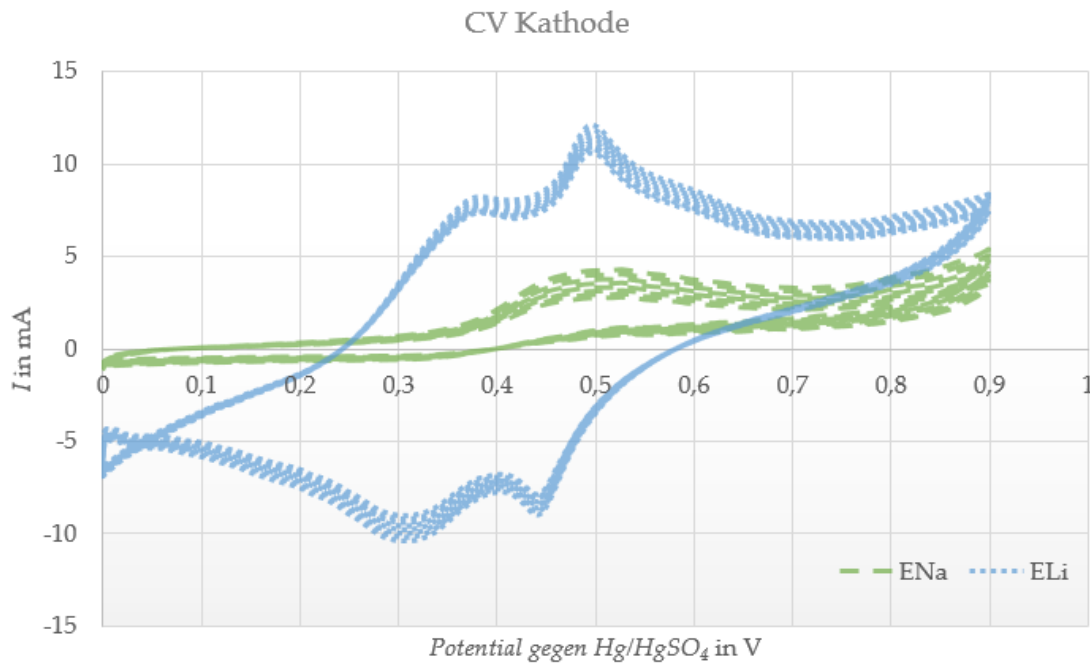


Abbildung 5.2: Exemplarisches Cyclovoltamogramm (Scan-Rate 0,1 mV/s; je 10 Zyklen) der Lithiummanganoxid-Kathode mit wässrigem Lithiumsulfatelektrolyt (ELi) und Natriumsulfatelektrolyt (ENa) vs. Platin mit Hg/HgSO₄-Referenz (vgl. [2])

Die Ergebnisse der Anodenuntersuchung sind in Abbildung 5.3 zusammengefasst. Mit ENa ist ein deutlicher Oxidations- sowie Reduktionspeak zu erkennen. Dies lässt auf eine reversible Reaktion schließen, die in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben ist (vergleiche [1, 10, 13, 15, 17]). Wird die Messung von Natriumtitanphosphat mit ELi durchgeführt, zeigt sich auch hier ein Oxidations- sowie Reduktionspeak. Im Gegensatz zu ENa sind die Peaks jedoch breiter und sowohl Peakform als auch Peaklage verändern sich über die ersten drei Zyklen. Die Form wird über die drei Zyklen schärfer und verschiebt sich in Richtung höheres Potential. Im Anschluss stabilisiert sich das System bei ca. -1,1 V und zeigt nahezu identische Kurvenverläufe für die weiteren Zyklen. Somit zeigt auch dieses System ein reversibles Reaktionsverhalten in guter Übereinstimmung mit der Literatur [16, 23]. Die Verschiebung des Verlaufs über die ersten Zyklen lässt auf eine Nebenreaktion wie beispielsweise eine Formierungsreaktion schließen, die nach drei Zyklen nahezu abgeschlossen ist. Unabhängig davon kann das eingesetzte Natriumtitanphosphat sowohl mit ENa als auch mit ELi eine reversible und stabile Reaktion eingehen. Dennoch deuten die Daten darauf hin, dass in einem Dual-Ionen-System die Lithium-Ionen-Interkalation durch dessen Peaklage und damit einhergehend niedrigeren erforderlichen Spannungsdifferenz im Gesamtsystem bevorzugt ablaufen wird.

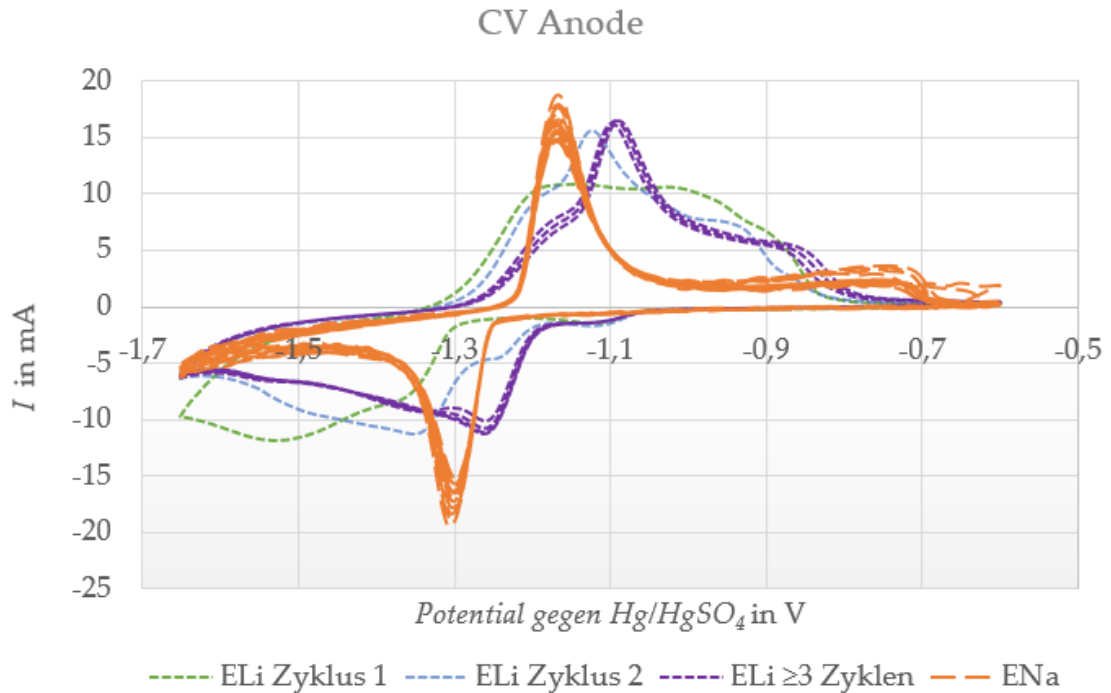


Abbildung 5.3: Exemplarisches Cyclovoltamogramm (Scan-Rate 0,1 mV/s) der Natriumtitanphosphat-Anode mit wässrigem Lithiumsulfatelektrolyt (ELi) und Natriumsulfatelektrolyt (ENa) vs. Platin mit Hg/HgSO_4 -Referenz (vgl. [2])

5.2.2. Ionenanalyse des Elektrolyten

Die Rolle der Natrium-Ionen im Dual-Ionen-Elektrolyt sowie der in der CV-Analyse angedeuteten möglichen Formierungseffekt wird mittels Ionenanalyse des Elektrolyten detaillierter untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Ionenanalyse hinsichtlich Natrium-Ionen- und Lithium-Ionen-Gehalt mittels Ionenaustauschchromatographie. Proben entnommen aus Vollzellmessungen mit Standardelektrolyt (vgl. [2])

	Frischer Elektrolyt	Probe 0 % SoC	Probe 100 % SoC
Lithium-Ionen-Gehalt in g/L	11,1	13,1	14,7
Natrium-Ionen-Gehalt in g/L	58,4	69,2	70,4

Es fällt auf, dass sowohl der Natrium- als auch der Lithium-Ionen-Gehalt im Elektrolyten zwischen frischem Elektrolyten vor der Befüllung und dem Elektrolyten nach der Formierung ansteigen. Die Anstiege beider Ionensorten belaufen sich auf jeweils ca. 18 %. Dies unterstreicht die Vermutung einer stattfindenden Formierungsreaktion, bei der sowohl Lithium-Ionen als auch Natrium-Ionen durch partielle Materialzersetzung im System angereichert werden. Betrachtet man den Formierungsverlust, sprich den irreversiblen Kapazitätsverlust der Vollzelle über die ersten zwei Aktivierungszyklen bei C/18, so zeigt sich ein Verlust von ca. 20 %. Der Wert ist vergleichbar zu dem gemessenen Ionenanstieg im Elektrolyten, was den Rückschluss erlaubt, dass die Formierungsreaktion mit

einem Anstieg des Ionengehalts im Elektrolyten bei gleichzeitiger Reduktion des Ionengehalts im Aktivmaterial einhergeht. Zudem bestärkt dies die Vermutung, dass die Anode mit Lithium-Ionen reagiert, da dort Formierungsreaktionen durch die Peakverschiebungen im CV-Verlauf über die ersten zwei Zyklen (in der Vollzelle die Aktivierungszyklen) angedeutet sind. Somit deuten sowohl die CV-Messung als auch die Ionenanalyse und die dazugehörige Vollzelmessung auf einen Formierungsprozess über zwei Zyklen hin. Dies deckt sich mit Ergebnissen anderer Gruppen. So zeigen Zhan, Shirpour [27] eine Formierungsreaktion bei der Titanphosphate als auch Titansulfate entstehen. Die beschriebene Reaktion geht mit einem Anstieg des Natrium-Ionen-Gehalts im Elektrolyten einher. Dieser Anstieg lässt auf eine Formierungsreaktion basierend auf einer partiellen Auflösung der ursprünglichen Natriumtitanphosphatphase schließen, da dies die einzige Quelle für zusätzliches Natrium sowie Titan und Phosphat darstellt. Eine solche partielle Auflösung wird auch von Sun et al. [16] sowie Wang et al. [23] beschrieben.

Unabhängig von der Formierungsreaktion zeigt sich beim Lithium-Ionen-Gehalt ein Anstieg von ca. 12 % zwischen SoC 0 % und SoC 100 %. Da im geladenen Zustand die Kathode delithiiert ist und der Elektrolyt in der Dual-Ionen-Batterie als Ionenreservoir dient und somit die frei werdenden Lithium-Ionen aufnimmt, ist mit einem Anstieg zu rechnen gewesen. Analog dazu sollte der Natrium-Ionen-Gehalt bei der Probe SoC 100 % geringer sein als bei SoC 0 %, da die Anode dort sodiiert vorliegt. Dies geht aus der Messung nicht hervor. Der Natrium-Ionen-Anteil zeigt sogar einen leichten Anstieg. Dies ist ein zusätzliches Indiz dafür, dass auf Anodenseite keine dominierende Natrium-Ionen-Interkalation stattfindet und stützt somit die Vermutung aus der CV-Messung. Außerdem vermuten Sun et al. 2016 [16] und Wang et al. [23] eine partielle Substitution der in der Struktur befindlichen Natrium-Ionen im Natriumtitanphosphat durch Lithium-Ionen. Dies könnte den leichten Anstieg des Natrium-Ionen-Gehalts erklären.

Nichtsdestotrotz zeigen sich zwei Möglichkeiten: 1) Natrium-Ionen sind kein entscheidender Teil einer Reaktion während des Batteriezyklus oder 2) Natrium-Ionen durchlaufen eine reversible Reaktion ohne die Konzentration im Elektrolyten entscheidend zu beeinflussen. Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen aus der CV-Analyse und der daraus hervorgehenden Inaktivität der Kathode im Zusammenspiel mit Natrium-Ionen ist Option 1 die wahrscheinlichere Variante. Berücksichtigt man zudem die Resultate der Anoden-CV-Analyse, liegt voraussichtlich bei beiden Elektroden ein Reaktionsmechanismus dominiert durch Lithium-Ionen-Interkalation vor. In diesem Fall sollten Lithium-Ionen beim Laden aus der Kathode ausgelagert sowie in die Anode eingelagert werden. Als Folge müsste auch die Lithium-Ionen-Konzentration im Elektrolyten zwischen den Ladezuständen nahezu konstant sein. Dies ist jedoch, wie vorab erwähnt, nicht zu beobachten. Somit lässt sich durch die Ionenanalyse weder eine Batteriereaktion basierend auf reiner Lithium-Ionen-Interkalation für beide Elektroden noch eine Reaktion dominiert von Lithium-Ionen auf Kathodenseite sowie Natrium-Ionen auf Anodenseite erklären. Nichtsdestotrotz zeigte die Ionenanalyse weitere Hinweise für eine Formierungsreaktion sowie einen eingeschränkten Natrium-Ionen-Einfluss.

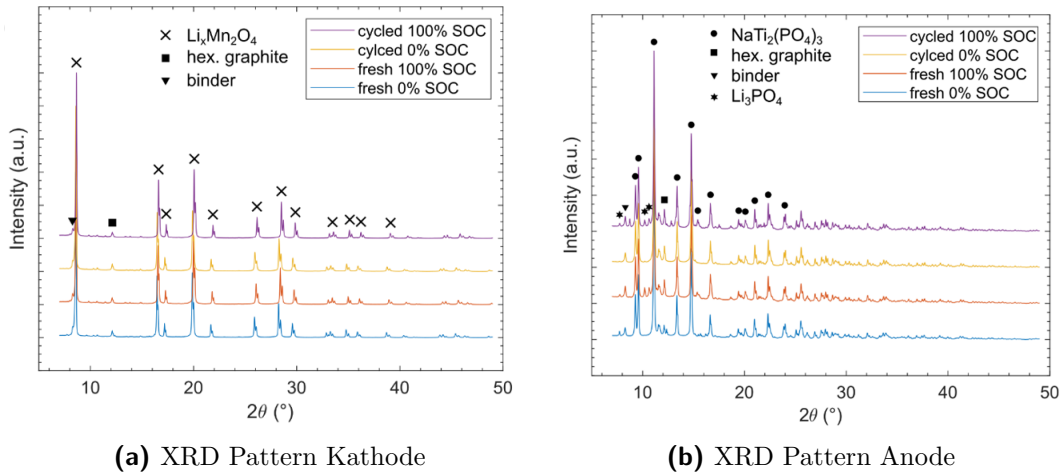


Abbildung 5.4: XRD-Pattern der acht Proben

5.2.3. Röntgendiffraktion

Die Frage nach den dominierenden Reaktionen und somit der aktiven Spezies, insbesondere auf Anodenseite wird mittels Röntgendiffraktion weiter untersucht. Die Untersuchungen sind im Rahmen einer Forschungs Kooperation mit der Arbeitsgruppe Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz der TU München erfolgt. Die Ergebnisse für die Anode sind in Abbildung 5.4b sowie in Tabelle 5.2 zusammengefasst und detailliert in [2] zu finden.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der XRD-Messung der Anode in Form der Massenanteile für die vier Proben. Die Zahlen in Klammern zeigen die $\pm 1\sigma$ Standardabweichung (vgl. [2]).

Probe	$NaTi_2(PO_4)_3$	Graphit	$Na_3Li(SO_4)_2(H_2O)_6$	Li_3PO_4	TiO_2	Na_2SO_4
Frisch SoC 0 %	0.864(2)	0.065(2)	0.044(2)	0.000	0.027(1)	0.000
Frisch SoC 100 %	0.765(3)	0.095(2)	0.000	0.110(3)	0.030(1)	0.000
Alt SoC 0 %	0.868(2)	0.097(2)	0.000	0.000	0.035(1)	0.000
Alt SoC 100 %	0.735(2)	0.092(2)	0.000	0.068(2)	0.031(1)	0.074(1)

Bei der Anodenmessung kann das NASICON-Material Natriumtitanphosphat klar detektiert werden. Überraschenderweise zeigen sich kaum Unterschiede der Phase im geladenen sowie entladenen Zustand. Eine Interkalation von Natrium-Ionen würde jedoch gemäß Literatur zu einer Ausbildung neuer Reflektionen führen, die beim Entladen wieder verschwinden [28, 29]). Dies geht aus den Messdaten nicht hervor und bestärkt die bisherigen Erkenntnisse, dass die Anodenreaktion nicht durch Natrium-Ionen-Einlagerung dominiert wird. Ist die Anodenreaktion dominiert durch Lithium-Ionen-Einlagerung, so ist trotz der geringen Ionengröße ein Auftauchen, Verschwinden oder Verschieben der Reflektionen zu erwarten. Auch dies kann durch die Messdaten nicht belegt werden. Lediglich leichte Verschiebungen der Gitterparameter a und c sind zu beobachten. Der Ursprung lässt sich aus der Messung nicht klar identifizieren, könnte jedoch auf eine Aufnahme von Lithium-Ionen ins Gitter hindeuten, da auch auf Kathodenseite lediglich

leichte Verschiebungen während der Einlagerung von Lithium-Ionen zu beobachten sind.

Allgemein zeigen verschiedene Quellen [30–32] eine hohe Sensitivität der geladenen NASICONs $A_3Ti_2(PO_4)_3$ ($A = Li/Na$) Phase gegenüber Luft respektive Sauerstoff, resultierend in einer Selbstentladereaktion. Somit könnten die Proben beim Transport und vor allem während der lang andauernden XRD-Messung unter Luftatmosphäre wieder verändert worden sein. Diese Reaktion kann die geringen Unterschiede der XRD-Reflexionen zwischen geladenem und entlademem Zustand erklären. Durch die Messung ist leider keine klare Identifikation der interkalierenden Spezies auf Anodenseite möglich. Nichtsdestotrotz sind die in Tabelle 5.2 gelisteten Komponenten zweifelsfrei zu detektieren.

Für alle Zustände zeigen sich Rückstände von Anastase aus dem Syntheseprozess vergleichbar zu [1] sowie Graphit, welches aus der Elektrodenformulierung stammt. Zusätzlich sind zum Teil Sulfate detektierbar, die aus dem Elektrolyten stammen. Als zusätzliches Molekül wird Lithiumphosphat detektiert. Dies stellt auch die einzige merkbare Änderung zwischen den Ladezuständen dar und tritt sowohl bei frischen als auch gealterten Zellen im geladenen Zustand auf. Bei SoC 0 % verschwindet diese Phase wieder und wird folglich reversibel auf- und wieder abgebaut. Die einzige Phosphatquelle im System stellt die Anode dar, weswegen diese als Ursprung für das Phosphat dient. Wang et al. [23] detektierten ebenfalls die Bildung von Lithiumphosphat basierend auf der partiellen Auflösung des Natriumtitanphosphats. Die gemessenen 11 % Massenanteil in der frischen Elektrode zeigen, dass die Bildung signifikant ist und einen entscheidenden Beitrag zur Batteriereaktion beitragen kann. Zudem ist Lithiumphosphat in Wasser löslich und zeigt bei den neutralen pH-Wert-Bedingungen im Elektrolyten eine Löslichkeit von 450 mg/L. Somit wird mit XRD nur der überschüssige Teil gemessen, der über den Sättigungspunkt hinausgeht. Diese „zusätzlichen“, aktiven Lithium-Ionen außerhalb der Einlagerungsvorgänge könnten auch eine Begründung für den Effekt darstellen, dass der Lithium-Ionen-Anteil im Elektrolyten bei SoC 0 % geringer ist als bei SoC 100 % (siehe Ionenanalyse), auch wenn beide Elektroden von Lithium-Ionen-Einlagerung dominiert sind. Die XRD-Messung unterstützt die These, dass auch die Anodenreaktion auf Lithium-Ionen-Interkalation beruht, wenngleich die Messung keine eindeutige Identifikation der aktiven Spezies ermöglicht.

Auf Kathodenseite erfolgt die Identifikation der aktiven Ionensorte mit höherer Sicherheit. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4a sowie Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der XRD-Messung der Kathode in Form der Massenanteile für die vier Proben. Die Zahlen in Klammern zeigen die $\pm 1\sigma$ Standardabweichung (vgl. [2]).

Probe	$Li_xMn_2O_4$	Graphit	$LiNaSO_4$	$Li_2SO_4(H_2O)$	$Na_3Li(SO_4)_2(H_2O)_6$
Frisch SoC 0 %	0.869(2)	0.078(2)	0.0195(9)	0.045(8)	0.029(2)
Frisch SoC 100 %	0.874(2)	0.086(2)	0.013(1)	0.027(2)	0.000
Alt SoC 0 %	0.868(2)	0.095(2)	0.032(1)	0.000	0.005(1)
Alt SoC 100 %	0.874(2)	0.084(2)	0.014(2)	0.028(2)	0.000

Es werden sowohl bei SoC 0 % als auch SoC 100 % im frischen sowie gealterten Zu-

stand die erwarteten Reflektionen der $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Phase gemessen. Leichte Verschiebungen zwischen den Ladezuständen sind zu beobachten, die durch die geringen Änderungen des Gitters, während der Ein-/Auslagerung von Lithium-Ionen hervorgerufen werden. Durch das geringe Elementgewicht sowie kleine Elektronendichte von Lithium-Ionen sind keine größeren Änderungen in Form von Peakintensität zu erwarten und beobachten. Nichtsdestotrotz sind die Daten in guter Übereinstimmung mit bisherigen Untersuchungen anderer Gruppen [33–35], welche lediglich Lithium-Ionen im Elektrolyten verwendeten. Somit zeigt sich eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass auch beim hier eingesetzten Mischelektrolyt lediglich Lithium-Ionen interkaliert werden. Zudem ist Natrium ein deutlich schwereres Element mit größerer Elektronendichte. Eine Einlagerung würde somit deutlichere Veränderungen der Reflektionslage und -intensität hervorrufen. Diese Erkenntnisse decken sich mit denen der vorangegangenen Untersuchungen und ermöglichen die klare Identifikation von Lithium-Ionen als aktive Spezies auf Kathodenseite.

5.2.4. Vollzellcharakterisierung

Im Vordergrund dieser Forschungsarbeit steht das Gesamtsystem der Dual-Ionen-Batterie und somit das Zusammenspiel von Anode und Kathode in der Vollzelle zur Erzielung der höchsten Kapazitätsausnutzung. Daher werden die mittels CV, Ionenanalyse und Röntgendiffraktion gewonnenen Erkenntnisse in der Vollzelmessung überprüft und deren Einflüsse auf das Zellverhalten evaluiert. In Abbildung 5.5 sind die Ergebnisse dieser Vollzelluntersuchungen in Form der relativen spezifischen Kapazität bezogen auf den Status Quo mit Standardelektrolyt dargestellt.

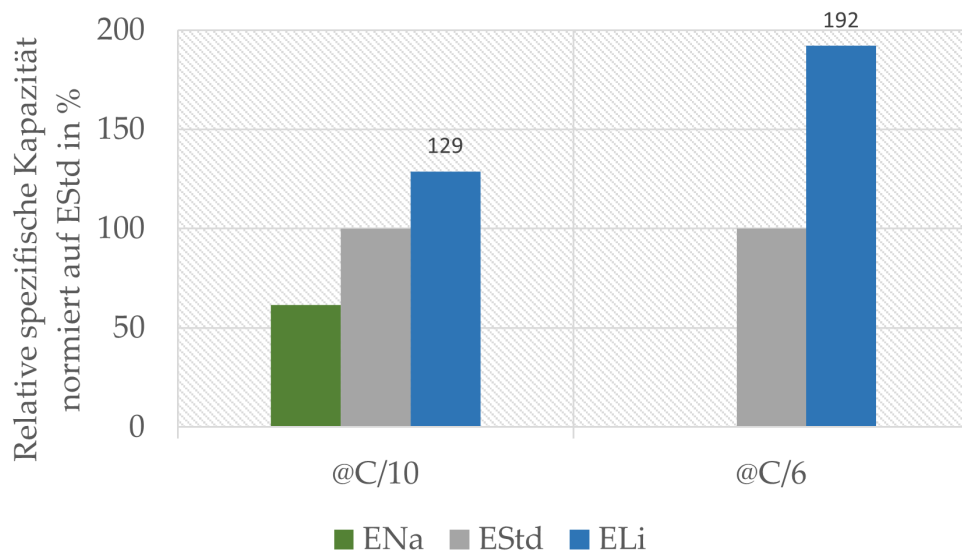


Abbildung 5.5: Erzielte Kapazität der Vollzelmessung bei C/10 (nach 5 Zyklen) sowie C/6 (Wert nach 20 Zyklen mit C/10) für Natriumelektrolyt ENa sowie Lithiumelektrolyt ELi bezogen auf die Kapazität der Standardzelle mit Lithium-Natriumelektrolyt EStd (vgl. [2]).

Es zeigt sich, dass bei C/10 das ENa-System 60 % der Kapazität des Standardsys-

tems erreicht. Bei C/6 ist die Vollzelle mit ENa hingegen nahezu inaktiv und erreicht nur 0,1 % der EStd-Vollzelle. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen aus der CV-Analyse. Da die Anode gut mit Natrium-Ionen funktioniert, liegt die Ursache des hohen Kapazitätsunterschieds auf Kathodenseite. Das Kathodenmaterial interagiert kaum mit Natrium-Ionen, weswegen keine hohe reversible Kapazität zu erwarten war. Vielmehr überrascht es, dass bei C/10 noch 60 % der Kapazität erzielt werden. Mögliche Gründe für die vergleichsweise hohe Kapazität sind auf den geringen Stromfluss bei langer Reaktionszeit @C/10 zurückzuführen. Zum einen könnte das größere Natrium-Ion (116 pm vs. 90 pm für ein Lithium-Ion [36]) in die Manganoxidstruktur interkalieren, sofern die Reaktionszeit lang genug ist, als Indiz für einen Einzel-Ionen-Natrium-Speicher. Bei einem 10-stündigen Entladevorgang ist dies nach Whitacre et al. [1] möglich. Zum anderen könnten die in der LMO-Struktur befindlichen Lithium-Ionen während des Ladevorgangs ausgelagert und bei ausreichender Reaktionszeit beim Entladen wieder eingelagert werden, auch wenn keine zusätzlichen Lithium-Ionen im Elektrolyt befindlich sind, als Indiz für einen tatsächlichen Na-Li-Dual-Ionen-Speicher. Die höhere Strombelastung während der CV-Messung (160 mA/g zu 6 mA/g) ist sowohl bei zugrunde liegen der Natrium-Ionen-Interkalation als auch der Lithium-Ionen-Re-Interkalation zu hoch, sodass mittels CV-Messung trotz der geringen Scan-Rate keine reversible Reaktion erkennbar ist. Zudem kommt für die zweite Hypothese der Lithium-Ionen-Re-Interkalation bei der CV-Messung der deutlich höhere Elektrolytüberschuss verglichen mit der Elektrodenmasse hinzu (4000 mL/g vs. 75 mL/g). Somit ist in der Vollzelle neben mehr Zeit auch eine höhere Lithium-Ionen-Konzentration im Elektrolyten durch die vorherige Deinterkalation für eine mögliche Re-Interkalation der Lithium-Ionen vorhanden. Bestätigt sich die erste Vermutung bedeutet dies, dass in 10 Stunden 60 % der ursprünglichen Lithium-Ionen-Deinterkalation durch Natrium-Ionen-Einlagerung in die LMO-Struktur ersetzt werden können. Analog gilt für die zweite Vermutung, dass in 10 Stunden 60 % der während des Ladens ausgelagerten Lithium-Ionen wieder in die Kathode interkalieren können. Berücksichtigt man die Ergebnisse der XRD-Analyse bei denen kein Hinweis auf Natrium-Ionen-Interkalation in die LMO-Struktur zu finden ist, deuten die Daten darauf hin, dass der Prozess der Lithium-Ionen-Re-Interkalation wahrscheinlicher ist. Unabhängig davon zeigt sich bei einer Reaktionszeit von 6 h (C/6), dass die bei C/10 ablaufende Reaktion für die höhere Geschwindigkeit zu langsam ist und folglich keine nennenswerte Kapazität resultiert.

Im Gegensatz dazu zeigt das System mit ELi eine deutliche höhere erzielbare Kapazität als EStd, insbesondere bei C/6. So erreicht die Zelle 129 % der Kapazität des Standardsystems bei C/10 sowie 92 % höhere Kapazität bei C/6. Das zeigt einerseits die Fähigkeit beider Elektroden Lithium-Ionen reversibel zu interkalieren und andererseits liegt die Vermutung nahe, dass Lithium-Ionen die präferierten Ionen für beide Elektroden darstellen. Das bestärkt die Erkenntnisse aus der CV-Analyse sowie XRD-Messung. Zudem begründet es auch den dominanteren Einfluss bei höheren Strömen und somit kürzeren Reaktionszeiten. Der Einsatz von Natriumsulfat verlangsamt basierend auf der Datenlage die bevorzugte Reaktion beziehungsweise schränkt diese ein. Das deutet auf

die vermutete Inaktivität der Natrium-Ionen, wie in der Ionenanalyse beschrieben, hin. Das überlegene Kapazitätsverhalten von Vollzellen mit ELi im Vergleich zu ENa sowie EStd lässt den Rückschluss zu, dass Natriumsulfat aus der Elektrolytformulierung entfernt werden sollte.

5.3. Einfluss auf die Dual-Ionen-Batterie

Nachfolgend werden die aus den Untersuchungen hervorgehenden Erkenntnisse zusammengefasst. Anschließend folgt basierend auf den Erkenntnissen eine Analyse der Einflüsse auf das entwickelte Zelldesign sowie die identifizierten optimierten Elektrodenformulierungen. Abschließend werden die Erkenntnisse dazu genutzt, die anfänglichen Fragen hinsichtlich Anpassung des Moduldesigns zur Steigerung der Kapazitätsausnutzung sowie Eignung als Einzel-Ionen-Natrium-Batterie zu beantworten.

Aus den in diesem Kapitel 5 vorgestellten Untersuchungen können folgende Erkenntnisse für die Funktion der Dual-Ionen-Batterie zusammengefasst werden:

1. Lithiummanganoxid fungiert als Wirtsstruktur für die Ein-/Auslagerung von Lithium-Ionen.
2. Eine nennenswerte Interaktion mit Natrium-Ionen findet auf Kathodenseite nicht statt.
3. Liegt nur Natriumsulfat im Elektrolyten vor, kann die Batterie bei ausreichend geringen Strömen funktionieren, jedoch schlechter als mit Status-Quo-Elektrolyt, der beide Ionensorten (Natrium- und Lithium-Ionen) enthält.
4. Natriumtitanphosphat kann sowohl für Natrium- als auch Lithium-Ionen als Wirtsstruktur fungieren.
5. Ist Lithiumsulfat im Elektrolyten vorhanden deuten die Ergebnisse auf eine bevorzugte Reaktion mit Lithium-Ionen auf Anodenseite hin.
6. Im System kommt es zu einer Formierungsreaktion über zwei Zyklen, die auf der partiellen Auflösung von Natriumtitanphosphat basiert.
7. Während des Ladevorgangs kommt es zu einer reversiblen Bildung von Lithiumphosphat bei der Anode, welches einen Beitrag zur erzielten Kapazität leistet.
8. Die Natrium-Ionen im Elektrolyten sind gemäß der Datenlage nahezu inaktiv und behindern sogar die ablaufenden Prozesse.
9. Mit Abstand die höchsten spezifischen Kapazitäten werden mit reinem wässrigen Lithiumsulfat-Elektrolyt (ELi) erzielt.
10. Die von Sun et al. [16] sowie Wang et al. [23] dargestellte Reaktionsgleichung (Gleichung (2.6)) in Kapitel 2.2) ist die dominierende Anodenreaktion.
11. Die Erkenntnisse legen nahe, dass es sich bei der Dual-Ionen-Batterie um einen wässrigen Einzel-Ionen-Lithium-Akkumulator handelt.

Im Hinblick auf das bestehende System sowie die in dieser Arbeit durchgeführten Entwicklungen hinsichtlich Zelldesignoptimierung und Elektrodenformulierung zur Kapazitätserhöhung liefern die Erkenntnisse neue Untersuchungsansätze.

Für das entwickelte Zelldesign basierend auf Direktlamination ergeben sich durch das lithiumbasierte Anodenverhalten keine Veränderungen.

Die Erkenntnisse 1. und 2. bestätigen das erwartete Verhalten des Kathodenmaterials und begründen das erwartbare Verhalten im Rahmen der Formulierungsentwicklung und der klar ausgeprägten Trends. Somit ergeben sich auch für die Kathodenseite durch die durchgeführten Untersuchungen keine direkten Einflüsse auf weitere Versuchsansätze.

Auf Anodenseite hingegen stellen die gesammelten Erkenntnisse eine gute Erklärung für das zum Teil unerwartete Verhalten bei Variation der Zusammensetzung dar. Entgegen der ursprünglichen Annahme von Natrium-Ionen-Interkalation in die Natriumtitanphosphatstruktur wird auch hier der Reaktionsmechanismus von Lithium-Ionen dominiert (4., 5., 8., 9.). Zudem durchläuft das Material eine Formierungsreaktion, die eine partielle Auflösung der Struktur mit sich bringt (6.). Des Weiteren zeigt sich auf Anodenseite eine reversible Bildung von Lithiumphosphat, die somit auch die Kapazität beeinflusst (7.).

Dies ändert die Anforderungen an die Anodenformulierung immens. Statt lediglich als Wirtsstruktur für Natrium-Ionen mit ausreichender Stabilität sowie elektrischer Anbindung zu fungieren, muss die Komposition dafür ausgelegt sein, die partielle Auflösung des Aktivmaterials positiv zu gestalten sowie Anlagerung von Lithiumphosphat zu ermöglichen. Die Adaption an die Interkalation von Lithium-Ionen ist erforderlich, was auch ein ausreichendes Entweichen von Natrium-Ionen aus der Gitterstruktur notwendig macht. Somit steigt das Anforderungsprofil der Anodenformulierung. Das Zusammenspiel der einzelnen Anodenbestandteile wird noch bedeutender und kann durch die zusätzlich gewonnenen Erkenntnisse die Kapazität zum Teil unerwartet beeinflussen. Durch die unterschiedlichen, ablaufenden Prozesse auf Anodenseite können die Komponenten nicht mehr auf eine Funktion reduziert werden und die Einflüsse der Einzelkomponenten auf die Kapazitätsausnutzung wird komplexer. So könnte beispielsweise der positive Einfluss des hohen Rußanteils, trotz guter Leitfähigkeit des Natriumtitanphosphats, auch auf Stabilitätsthemen oder auf die positive Beeinflussung der partiellen Auflösung aufgrund der kleinflächig bedeckenden Rußpartikel zurückzuführen sein. Der hohe Anteil an Aktivkohle könnte darin begründet sein, dass die offenporige Struktur und große Oberfläche, nicht nur wie von Whitacre et al. [1] und Mohamed, Whitacre [10] postuliert, eine positive Beeinflussung der Reaktionsbedingungen mit sich bringt, sondern als Anlagerungsort für die Lithiumphosphatphase dient.

Die Erkenntnisse bilden eine Erklärungsgrundlage für das teilweise unerwartete Verhalten der Anode. Konkrete Anpassungen in Bezug auf Untersuchungen weiterer Anodenformulierungen können daraus jedoch nicht abgeleitet werden. Die Erkenntnisse aus der Entwicklung der Anodenzusammensetzung gelten weiterhin und führen somit zu den gleichen optimalen Formulierungen wie in Kapitel 4.2.2.3 dargelegt. Lediglich hinsichtlich des Einsatzes anderer Aktivmaterialien auf Anodenseite, mit Fokus auf Lithium-Ionen-Interkalationsmaterialien im wässrigen Medium, ergeben sich neue Optionen. Erstversuche mit Lithiumtitanoxid (GelonLIB) erzielten jedoch kaum nutzbare Kapazität.

Unabhängig davon ergibt sich durch die durchgeführten Untersuchungen eine weitere Empfehlung für die Dual-Ionen-Batterie und den zukünftigen Einsatz im Hinblick auf das Moduldesign: Natriumsulfat sollte dem Elektrolyten nicht zugemischt werden. Dies führt zur Steigerung der Kapazitätsausnutzung, insbesondere bei C/6. Dadurch ergeben sich neue Ansätze für die Zusammensetzung des Elektrolyten hinsichtlich Salzkonzentration oder Tieftemperaturstabilität für folgende Forschungsarbeiten. Unabhängig davon führt der Verzicht auf Natriumsulfat unter anderem zu einer geringfügigen Kosteneinsparung beim Material sowie erforderlichem Produktionsequipment. Viel entscheidender jedoch ist eine deutliche Erhöhung der erzielbaren spezifischen Kapazität, insbesondere bei höheren C-Raten und somit einer weiteren erzielten Verbesserung des Dual-Ionen-Speichers mit neuartigem Zelldesign. Es wird zudem eine zusätzliche positive Beeinflussung der Kapazitätsausnutzung auch für die neuartigen Elektrodenformulierungen (vgl. Kapitel 4.3) durch die Verwendung von ELi erwartet.

Die Ergebnisse der Kapazitätsausnutzung bestärken darin, dass ein Einsatz der Materialkombination nach Stand der Technik für einen Einzel-Ionen-Natriumspeicher nicht zu empfehlen ist. Zwar ist bei C/10 die grundsätzliche Funktionalität von Natriumtitanphosphat und Lithiummanganoxid mit Natriumsulfatelektrolyt gegeben, jedoch werden nur 60 % der Kapazität des Dual-Ionen-Systems erzielt. Bei C/6 ist auch die grundsätzliche Funktionalität nicht mehr gegeben. Als Ursache ist die Inaktivität des Lithiummanganoxids im Hinblick auf Natrium-Ionen-Interkalation zu nennen. Um einen Einzel-Ionen-Natriumspeicher zu erhalten, müsste folglich auf Natriummanganoxid als Kathodenaktivmaterial zurückgegriffen werden. Dies führt nach Whitacre et al. [1] jedoch einerseits zu Kostennachteilen und andererseits auch zu technologischen Nachteilen im Hinblick auf die Kapazitätsausnutzung. Da das Hauptziel der Forschungsarbeit eine Steigerung der nutzbaren Kapazität basierend auf den bestehenden Aktivmaterialien durch Anpassung des Zelldesigns, der Elektrodenformulierungen sowie des Moduldesigns ist, ist ein Einsatz als Einzel-Ionen-Natriumspeicher nicht möglich. Vielmehr zeigen sich positive Einflüsse bei Einsatz als Einzel-Ionen-Lithiumspeicher.

6. Fazit

Die zugrundeliegende Arbeit untersucht die Dual-Ionen-Batterie als alternative Technologie für stationäre Heimspeicher, welche zum Stand der Arbeit von Lithium-Ionen-Speichern dominiert werden. Das Hauptziel der Arbeit ist die Kapazitätsausnutzung der bisherigen Na-Li-Dual-Ionen-Batterie zu steigern, bei gleichzeitiger Beibehaltung der Attribute Sicherheit, Umweltfreundlichkeit sowie Ressourcenverfügbarkeit. Im Rahmen der durchgeführten Analysen, Entwicklungen und Versuchsreihen konnten vielfältige Einflussfaktoren auf den Parameter Kapazität identifiziert werden. Diese reichen vom Zelldesign über die Elektrodenformulierung bis hin zum Moduldesign und der Identifikation der aktiven Spezies. Die Erkenntnisse einzelner Einflussfaktoren werden nachfolgend zusammengefasst und auf wesentliche Aspekte nochmals detailliert eingegangen.

6.1. Einflussfaktor Zelldesign

Die Verarbeitung von Elektrodenmaterialien zur fertigen Zelle umfasst verschiedene Schritte wie Mischen, Elektrodenherstellung, Kontaktierung zum Stromkollektor sowie Assemblierung und Elektrodendimensionierung. Jeder dieser Schritte stellt einen großen Einflussfaktor auf die nutzbare Kapazität dar.

Ausgehend vom Stand der Technik zeigten sich verschiedene Herausforderungen durch das bestehende Zelldesign. So führt der Kaltpressprozess zur Herstellung von Elektroden, die hinsichtlich Stabilität sowie Flexibilität der Elektrodendimensionen nachteilig sind und einen maßgenauen Werkzeugbau erfordern. Geringe Elektrodenstabilität führt zu hohen Innenwiderständen und damit reduzierter Kapazitätsausnutzung. Zudem kann es sowohl im Zellstapel als auch bei der Einzelelektrode zu Materialablösungen kommen, welche interne Kurzschlüsse verursachen. Ebenso beeinflusst die Stabilität Folgeprozesse wie die Assemblierung. Sie erfordert hohe Präzision im Hinblick auf die Elektrodendimensionen Grundfläche und Dicke. Eine Assemblierung unter Kraft, bei der es zu Materialverschiebungen kommt, reduziert die Deckungsgleichheit zwischen Anode und Kathode und verringert somit die Kapazitätsausnutzung. Zudem war die Kontaktierung der Elektrode zum Stromkollektor im Status Quo nur über einen externen Anpressdruck gegeben. Fällt dieser weg, kommt es zu einem Totalausfall der Batterie. Über den aktuellen Mischprozess lagen keine Informationen vor.

Die vielseitigen Herausforderungen aus dem bestehenden Zelldesign und die damit verbundenen unterschiedlichen Einflussfaktoren auf die Kapazität führten zur Entwicklung eines neuartigen Zelldesigns, das auf den hier einleitend skizzierten vier Schritten Mischen, Herstellung, Kontaktierung, Assemblierung basiert.

Beim Mischprozess steht die homogene Verteilung der Elektrodenbestandteile im Vordergrund, um die Funktionalität der Komponenten in der gesamten Elektrode zu gewährleisten und so ein gleichförmiges Verhalten der Elektrode herzustellen. Dadurch wird die Kapazitätsausnutzung positiv beeinflusst. Zusätzliche Bewertungskriterien sind Prozessaufwand und erzielte Elektrodenstabilität. Es wurden vier Mischverfahren entwickelt: 1. Einschritttrockenmischung, 2. Zweischritttrockenmischung, 3. Trockengranulation sowie 4. Feuchtgranulation. Variante 1 zeigte aufgrund unzureichender Binderaktivierung sowie ungenügendem Rußaufschluss keine homogene Durchmischung. Die weiteren Varianten führten technisch zum Erfolg, wovon die Zweischritttrockenmischung die höchste Elektrodenstabilität erzielte, auch im Elektrolyten. Zudem ist der Prozessaufwand zur Zielerreichung am geringsten. Die Herstellung einer homogenen Elektrodenmasse für trockene Weiterverarbeitung zur Elektrode beruht nachfolgend auf der Zweischritttrockenmischung.

Im Rahmen der Herstellung einer planaren Elektrode wird eine Steigerung der Elektrodenstabilität sowie eine gleichzeitige Kontaktierung der Elektrode mit dem Stromkollektor angestrebt, um diese Hauptherausforderungen des Stands der Technik mit einem Prozessschritt zu verbessern. Wie vorab beschrieben, wirkt sich eine solche Verbesserung positiv auf die Kapazitätsausnutzung aus. Es werden drei Prozessvarianten untersucht: die nasse Verarbeitung in einem Beschichtungsprozess sowie die trockene Verarbeitung über Nachlamination und Direktlamination. Der Nass-Beschichtungsprozess ermöglichte nicht die ursprünglichen Schichtdicken ($> 1,8$ mm) des Status Quo herzustellen. Aufgrund von Trocknungseffekten wurden lediglich Schichtdicken von maximal $750 \mu\text{m}$ erzielt, jedoch mit geringer Homogenität sowie Stabilität der Elektroden-schicht. Zudem reduziert die erforderliche Einbringung eines Lösemittels (NMP) den positiven Umweltaspekt der Dual-Ionen-Batterie. Nichtsdestotrotz konnte grundsätzlich ein direkter Verbund zwischen Elektrode und Stromkollektor erzeugt werden.

Für die trockene Verarbeitung ist das zunächst nicht der Fall. Dort wird mittels Temperatur und Druck über einen Laminationsprozess entweder der Elektrodenpressling (Nachlamination) oder die trockene Elektrodenmasse (Direktlamination) auf den Stromkollektor gedrückt. Eine anhaltende Kontaktierung ergab sich in beiden Fällen nicht. Aus diesem Grund war die Entwicklung eines Haftvermittlers als Kontaktierungsschicht erforderlich. Es wurden verschiedene Ansätze untersucht, wovon sowohl die Verwendung vom System PVDF/NMP als auch der Einsatz vom System Acrylat/Wasser zum technischen Erfolg führte. Die Auftragung erfolgte jeweils mittels Beschichtungsprozess. Der technische Erfolg ergibt sich aus der entwickelten Herstellung einer homogenen Haftvermittlerschicht auf den Edelstahlstromkollektor, die eine Kontaktierung zur Elektrode ermöglicht. Aus ökonomischen sowie ökologischen Gesichtspunkten ist die Verwendung von

Acrylat/Wasser als Haftvermittlerbasis zu empfehlen. Mit einer Haftvermittlerkontaktierungsschicht lässt sich sowohl mittels Nachlamination als auch über Direktlamination ein stabiler Elektroden-Stromkollektorverbund erzeugen. Aus technischer Sicht überwiegen die Vorteile der Direktlamination im Vergleich zur Nachlamination. Durch die einmalige Aktivierung des Bindemittels über Temperatur und Druck zur gleichzeitigen Herstellung einer planaren Elektrode und des Elektroden-Stromkollektorverbunds bilden sich mehr Fibrillen und stärkere Quervernetzungen des Binders aus. Dies führt zu einer gesteigerten Elektrodenstabilität, die sich insbesondere bei den Biegeeigenschaften bemerkbar macht. Zusätzlich sind weniger Prozessschritte erforderlich als bei der Nachlamination. Außerdem bleiben bei der Nachlamination die Nachteile des Kaltpressprozesses bestehen, da dieser für die reine Elektrodenherstellung weiter erforderlich ist.

Die Direktlamination weist im Vergleich mit dem Status-Quo-Pressprozess und seiner losen Kontaktierung mit dem Stromkollektor vielfältige Vorteile auf. So kommt es beispielsweise durch die vermehrte Ausbildung von Bindemittelquervernetzungen zu einer deutlich erhöhten Elektrodenstabilität. Unter anderem führt diese zu einer gesteigerten Kapazitätsausnutzung von ca. 9 % @C/10 sowie ca. 13 % @C/6. Außerdem ermöglicht die gesteigerte Elektrodenstabilität Anpassungen der Elektrodendimensionen. So ist beispielsweise die direkte Herstellung von doppelseitigen Elektroden der Abmaße 126 mal 126 mm möglich, wofür im bestehenden Kaltpressprozess acht Elektrodenpresslinge benötigt werden. Dies führt zu einer deutlich verbesserten und weniger fehleranfälligen Assemblierung. Neben den Grundmaßen lassen sich durch die Direktlamination zudem dünnere Schichtdicken (ca. 1,3 mm) erzielen als im Pressprozess (ca. 2 mm). Beim Pressen sinkt die Stabilität der Elektroden mit sinkender Schichtdicke. Dadurch ergibt sich beim gegebenen Pressprozess eine minimale Elektrodendicke von 2 mm. Bei der Direktlamination führt eine Verringerung der Schichtdicke hingegen zu einer Steigerung der Stabilität. Auch dies ist auf die bessere Aktivierung des Bindemittels zurückzuführen. Durch die weiter gesteigerte Elektrodenstabilität sowie Verkürzung der Diffusionswege steigt die nutzbare Kapazität an. Verglichen mit dem Status Quo werden ca. 10 % mehr Kapazitätsausnutzung @C/10 erzielt sowie 34 % @C/6. Somit wird bereits über eine Anpassung des Zelldesigns das gesteckte Hauptziel der Kapazitätserhöhung erreicht.

Neben den technischen Vorteilen der Direktlamination ergeben sich auch ökonomische. So wird durch die kontinuierliche Herstellung der Elektroden eine deutliche Verkürzung der Prozesszeit von 2 Minuten/Elektrode auf 0,08 Minuten/Elektrode erzielt. Die Laminationseinstellungen zur Herstellung der empfohlenen doppelseitigen Dünnschichtelektroden sind Tabelle 6.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.1: Einstellungen für den empfohlenen Direktlaminationsprozess für beidseitige dünne Anoden und Kathoden für den Rollenlaminator KFK-C 1100.

	Höhe in mm	Niveau in mm	Kraft in kN/cm ²	Geschwindigkeit in m/min
Anode	2,3	0,4	135	1,5
Kathode	2,3	0,1	135	1,5

6.2. Einflussfaktor Elektrodenformulierung

Die gesteigerte Elektrodenstabilität des neuartigen Zelldesigns wirkt sich positiv auf die Möglichkeiten der Elektrodenzusammensetzung aus. So kann beispielsweise bei verbesserter Aktivierung des Bindemittels eine Reduktion des Anteils in der Formulierung angestrebt werden, ohne den Vorteil der höheren Elektrodenstabilität zu verlieren. Unabhängig davon zeigen sich auch für die Elektrodenformulierungen verschiedene Einflussfaktoren auf die Kapazitätsausnutzung, und zwar für Kathoden und Anoden. Insbesondere die Beschaffenheit der Materialien sowie die Anteile der Komponenten in der Formulierung sind hervorzuheben.

Für die Kathodenmaterialien zeigte sich Folgendes: Das Bindemittel sollte eine höhere Partikelgröße aufweisen als das Aktivmaterial. Ansonsten kommt es zu einer kleinflächigen Ausbildung von Binderfibrillen, die zwar die Herstellung einer stabilen Elektrode ermöglichen können, jedoch durch die hydrophoben Eigenschaften des PTFE keine Durchdringung der Elektrode mit wässrigem Elektrolyten zulassen. Als Resultat würde die nutzbare Kapazität deutlich sinken. Für die weiteren Materialien (Lithiummanganoxid, Ruß und Graphit) zeigt sich, dass eine geringere Partikelgröße sowie höhere BET-Oberfläche die Kapazität positiv beeinflussen. Kleinere Partikelgrößen führen zu einer besseren Materialleitfähigkeit sowie erhöhten Anbindung. In der Folge steigt die nutzbare Kapazität. Beim Ruß gibt es jedoch die Einschränkung, dass eine zu große Oberfläche viel Bindemittel absorbiert. Als Folge ist eine inhomogene Mischung zu beobachten und es können durch die eingeschränkte Binderaktivität keine stabilen Elektroden hergestellt werden. Nichtsdestotrotz zeigen sich allein durch Änderungen der Materialbeschaffenheit Kapazitätsunterschiede von bis zu 22 % @C/6.

Analog zur Kathodenseite gestalten sich die Einflüsse der Materialbeschaffenheit auch auf Anodenseite. Beim Bindemittel ist eine Partikelgröße größer der Aktivmaterialgröße zu empfehlen, um eine stabile und benetzbare Elektrode zu erhalten. Bei Ruß, Graphit sowie Aktivkohle zeigt sich ein positiver Einfluss durch eine geringere Partikelgröße. Für das Aktivmaterial Natriumtitanphosphat ist neben einer kleinen Partikelgröße insbesondere eine Kohlenstoffummantelung als Haupteinflussgröße zu nennen. Diese ist zwingend in ausreichender Menge erforderlich und auch die Art der Ummantelung beeinflusst die nutzbare Kapazität stark. Insbesondere bei C/6 zeigen sich Unterschiede von annähernd 100 % zwischen Kohlenstoffummantelungen verschiedener Güte. Dieser große Effekt ist vor allem durch den Einfluss auf deren Materialleitfähigkeit zu erklären.

Die Materialien, welche die höchste Kapazität erzielen, flossen im nächsten Schritt in die Versuchsmatrix zur Variation der Elektrodenformulierungen ein. Für die Kathodenbestandteile konnten folgende Einflüsse auf die Kapazität identifiziert werden: der Lithiummanganoxidanteil beeinflusst insbesondere die Kapazität. Ab einem Anteil von 86 m-% kommt es aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Materials zu deutlichen Kapazitätseinbußen. Eine Steigerung des Anteils um 3 m-% auf 83 m-% wirkt sich jedoch positiv auf die Kapazitätsausnutzung aus, da mehr aktive Masse in die Formulierung ein-

gebracht wird und genutzt werden kann. Das Bindemittel beeinflusst insbesondere den Kapazitätsverlust über die Zyklenzahl (kurz: Fading). Sofern ein separat für jede Formulierung identifizierter Mindestanteil vorhanden ist, um eine ausreichende innere Elektrodenstabilität zu gewährleisten, beeinflusst der Bindemittelanteil die Kapazität hingegen kaum. Der Rußanteil wirkt sich positiv auf die Kapazitätsausnutzung, insbesondere @C/6 aus. Dies ist auf die hohe Leitfähigkeit sowie die kleine Partikelgröße und somit kleinflächige, gut leitende Anbindung der schlecht leitenden LMO-Partikel zurückzuführen. Eine Erhöhung des Rußanteils beeinflusst somit die Kapazität positiv. Beim Graphit liegt wiederum eine geringere Leitfähigkeit als bei Ruß vor und die größeren Partikel sorgen für großflächigere Querverbindungen zwischen den LMO-Partikeln. Bei hohem Graphitanteil wirken sich diese Effekte negativ auf die Kapazitätsausnutzung aus. Somit ist eine Reduzierung des Graphitanteils erforderlich. Insgesamt erzielt die Kathodenformulierung (siehe Tabelle 6.2) mit höchster Kapazitätsausnutzung im finalen Zelldesign während der Einzeluntersuchung eine Steigerung der Kapazität verglichen mit dem Status Quo von 9 % @C/10 sowie 61 % @C/6. Die Formulierung enthält mehr Aktivmaterial und Ruß sowie weniger Graphit und PTFE.

Tabelle 6.2: Finale Empfehlung der Elektrodenzusammensetzungen in % für Anode und Kathode zum Einsatz in der Dual-Ionen-Batterie mit überlegener nutzbarer Kapazität verglichen mit der bestehenden Elektrodenformulierung. Werte in Klammern = prozentuale Veränderung der Gewichtsanteile im Vergleich zur Status Quo Formulierung.

Typ	Name	Hersteller	Gewichtsanteil in Anodenformulierung in %	Gewichtsanteil in Kathodenformulierung in %
LMO	HLM-Y01	Eachem		83 (+3)
NaTP-C	I7	I	75 (+5)	
Aktivkohle	PAK C 1000C	CarboTech	15 (+0)	
Graphit	KS 6	Imerys	0 (-3)	8 (-2)
Ruß	Super P	Imerys	5 (-2)	4 (+2)
PTFE	Algoflon L 203	Solvay	5 (+0)	
PTFE	Dyneon TF 2021Z	3M		5 (-3)

Für die Anodenbestandteile zeigen sich nachfolgend beschriebene Einflüsse der Komponenten. Eine Steigerung des Aktivmaterialanteils wirkt sich meist positiv auf die nutzbare Kapazität aus, da mehr aktive Masse in der Elektrode zur Verfügung steht. Erst ab einem Gewichtsanteil von 90 m-% zeigen alle Untersuchungspunkte eine geringere Kapazitätsausnutzung. Die Aktivkohle beeinflusst das Fadingverhalten sowie die nutzbare Kapazität bei C/10, wobei sich ein hoher Anteil positiv auswirkt. Dies ist auf die Beeinflussung der Reaktionsbedingungen [1, 10] zurückzuführen, vermutlich bedingt durch die guten Absorptionseigenschaften. Bei den untersuchten prozentualen Anteilen des Bindemittels zeigt sich kein nennenswerter Einfluss. Die Elektrodenstabilität ist folglich für alle Untersuchungspunkte ausreichend hoch und eine weitere Reduktion kann in Folgearbeiten evaluiert werden. Beim Ruß zeigt sich analog zur Kathode ein hoher Anteil positiv für

die Kapazitätsausnutzung, insbesondere @C/6. Das ist auf die gesteigerte Leitfähigkeit verglichen zum Aktivmaterial zurückzuführen. Graphit zeigt wiederum eine geringere Leitfähigkeit als das Natriumtitanphosphat mit Kohlenstoffummantelung. Folglich sind ein geringer Anteil sowie meist sogar ein Entfernen der Komponente aus der Formulierung förderlich für die Ausnutzung der Kapazität. Insgesamt wird mit der in Tabelle 6.2 dargestellten Anodenformulierung die höchste Kapazität im finalen Zelldesign erzielt. Im Rahmen der Einzelanodenuntersuchung führte diese Zusammensetzung im Vergleich zum Status Quo zu einer Steigerung der Kapazität von 26 % @C/10 sowie 89 % @C/6. Die Formulierung umfasst eine Erhöhung des Aktivmaterialanteils bei geringer Reduktion des Rußanteils. Zusätzlich wird Graphit aus der Formulierung entfernt. Der Aktivkohle- sowie Bindergehalt bleibt unverändert.

Werden die beste Anoden- sowie Kathodenformulierung in einer Vollzelle kombiniert, ergibt sich eine Steigerung der Kapazitätsausnutzung von 38 % @C/10 sowie 86 % @C/6. Damit werden die anfänglich gesteckten Ziele zur Kapazitätssteigerung durch Entwicklung neuartiger Elektrodenformulierungen deutlich übertroffen.

6.3. Einflussfaktor aktive Spezies

Die Aktivmaterialien Natriumtitanphosphat (Anode) und Lithiummanganoxid (Kathode) stellen den größten Einflussfaktor auf die Kapazität dar, da diese das Zustandekommen der elektrochemischen Reaktion und somit die Bereitstellung von Kapazität ermöglichen. Aus diesem Grund ist die Kenntnis des Reaktionsmechanismus sowie der aktiven Spezies im Dual-Ionen-Speicher von besonderer Bedeutung. Zur Identifikation der aktiven Ionensorte wurden unterschiedliche Charakterisierungen durchgeführt: Cyclovoltammetrie, Ionenanalyse, Röntgendiffraktion sowie Vollzellmessungen.

Die Untersuchung der Einzelelektroden mittels Cyclovoltammetrie führte unter Verwendung von wässrigen Elektrolyten, die entweder Natrium- oder Lithiumsulfat enthalten, zu nachfolgenden Erkenntnissen: Die Kathode durchläuft in Anwesenheit von Lithiumsulfat eine reversible Reaktion und zeigt somit Speicherkapazität. Liegt ausschließlich Natriumsulfat im Elektrolyten vor, kommt es hingegen zu keiner reversiblen Reaktion. Es kann folglich keine Speicherkapazität erzielt werden. Die Anode zeigt sowohl für Natriumsulfat als auch für Lithiumsulfat eine reversible Reaktion. Somit ist eine Interkalation beider Ionensorten möglich und führt zur Kapazitätserzielung. Bei Verwendung von Lithiumsulfat kommt es über die ersten zwei Zyklen zu einer Peakverschiebung, was auf eine Formierungsreaktion schließen lässt. Dieser einmalige Verlust ist bei der Elektrodenbalancierung zu berücksichtigen. Allgemein deuten die Daten darauf hin, dass die Lithium-Ionen-Interkalation die bevorzugte Reaktion darstellt.

Die durchgeführte Ionenanalyse lieferte weitere Hinweise darauf, dass zu Beginn Formierung stattfindet. Zudem deuten die Daten auf eine passive Rolle der Natrium-Ionen nach der Formierung hin. Mittels Röntgendiffraktion lassen sich auf Kathodenseite eindeutig Lithium-Ionen als aktive Spezies identifizieren. Eine Interkalation von Natrium-Ionen kann wiederum ausgeschlossen werden. Auf Anodenseite zeigt sich eine reversible

Bildung von Lithiumphosphat. Eine klare Identifikation der aktiven Spezies ist nicht möglich, jedoch weisen die Daten ebenfalls auf eine Interkalation basierend auf Lithium-Ionen hin.

Die durchgeführten Vollzelmessungen mit wässrigem Elektrolyten basierend auf Natriumsulfat (ENa), Lithiumsulfat (ELi) oder beiden Salzen (EStd) bestärken die Ergebnisse der anderen Analysen. @C/6 ist eine Funktionalität des Speichers bei Verwendung von ENa nicht gegeben. Es wird nahezu keine Speicherkapazität erzielt. Dies ist auf das Verhalten der Kathode zurückzuführen, die Natrium-Ionen nicht interkaliert. Bei Verwendung von ELi ist wiederum eine deutlich höhere Kapazitätsausnutzung zu erzielen als mit EStd. Bei C/10 übersteigt die Kapazität den Status Quo um 29 % sowie bei C/6 um 92 %. Dies bestärkt die These, dass auch auf Anodenseite (Natriumtitanphosphat) bevorzugt Lithium-Ionen als aktive Spezies zum Einsatz kommen. Folglich kann auf Basis durchgeführter Analysen auf Natriumsulfat im Elektrolyten verzichtet werden. Diese Anpassung des Moduldesigns durch Veränderung der Elektrolytrezeptur übersteigt, wie die vorherigen Entwicklungen, die zu Beginn der Forschungsarbeit gesteckten Ziele zur Kapazitätssteigerung. Die technische Unterlegenheit des reinen Natrium-Ionen-Systems, insbesondere der nahezu vollständigen Inaktivität bei C/6, führen trotz Vorteilen hinsichtlich Ressourcenverfügbarkeit der Materialien zu der Bewertung, dass die Dual-Ionen-Technologie nicht als Einzel-Ionen-Natriumspeicher eingesetzt werden kann. Vielmehr ist der Einsatz als Einzel-Ionen-Lithiumspeicher aus technischer Sicht empfehlenswert.

6.4. Gesamtevaluation

Zusammenfassend lassen sich folgende Handlungsempfehlungen für die Verwendung der Dual-Ionen-Batterie basierend auf der zugrundeliegenden Aktivmaterialkombination zur Steigerung der Kapazitätsausnutzung aussprechen.

1. Elektrodenmaterialien sollten mittels Zweischritttrockenmischprozess zu einer homogenen Masse verarbeitet werden.
2. Der Stromkollektor sollte mittels Haftvermittler auf Acrylat/Wasser-Basis beschichtet werden, um einen direkten Elektroden-Stromkollektorverbund erzeugen zu können.
3. Die Elektrodenmassen sollten mittels Direktlamination auf den haftvermittlerbeschichteten Stromkollektor als doppelseitige Ausführung in dünnerer Schicht gemäß der in Tabelle 6.1 dargestellten Parameter aufgetragen werden. Das neuartige Zell-design führt zu einer Kapazitätssteigerung von 10 % @C/10 sowie 34 % @C/6.
4. Das Anodenmaterial sollte aus der in Tabelle 6.2 dargestellten prozentualen Zusammensetzung bestehen.
5. Die Kathodenformulierung sollte wie in Tabelle 6.2 beschrieben aussehen. Die Kombination der neuartigen Anoden- sowie Kathodenformulierung in einer Vollzelle führt zu einer Kapazitätssteigerung von 38 % @C/10 sowie 86 % @C/6.

6. Das Moduldesign sollte hinsichtlich Elektrolytformulierung dahingehend angepasst werden, dass Natriumsulfat entfernt wird. Dies führt zu einer Kapazitätssteigerung von 29 % @C/10 sowie 92 % @C/6.
7. Der Einsatz als Einzel-Ionen-Natriumbatterie ist aus technischer Sicht nicht zu empfehlen.

Bei Umsetzung der Handlungsempfehlungen sollte zunächst der Fokus auf die Umstellung des Zelldesigns gelegt werden, da nur darüber eine Steigerung der Elektrodenstabilität bei gleichzeitiger Kapazitätserhöhung erzielt wird. Zudem ermöglicht das entwickelte Zelldesign erst die Anpassungen der Elektrodenformulierungen in dem erforderlichen Maße. Eine Veränderung der Elektrodenzusammensetzung kann separat und unabhängig voneinander durchgeführt werden, wobei sich das Zusammenspiel der Änderungen insbesondere bei Nennstrom C/10 als besonders vorteilhaft erweist. Die Anpassung der Elektrolytformulierung ist zudem empfehlenswert, da sie auch in einem bestehenden Produktionsprozess sehr leicht und schnell umsetzbar ist und deutliche Vorteile hinsichtlich Kapazität mit sich bringt.

Insgesamt werden bei Umsetzung der optimierten Entwicklungen, Zelldesign und Elektrodenformulierungen, eine Erhöhung der Kapazität von ca. 57 % bei C/10 sowie 133 % bei C/6 verglichen mit dem Stand der Technik erzielt. Bei Umsetzung von Zelldesignoptimierung und Elektrolytänderung sind es ca. 47 % bei C/10 sowie 139 % bei C/6. Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit den Nachteilen hinsichtlich technischer Eignung entgegengewirkt werden, ohne die Vorteile hinsichtlich Ressourcenverfügbarkeit, Umweltfreundlichkeit und Sicherheit durch die empfohlenen Änderungen negativ zu beeinflussen. Durch die deutlich gesteigerte Speicherkapazität sowie gleichzeitig erzielte, mögliche Erhöhung der Produktionskapazität stellen die Entwicklungen dieser Arbeit einen wichtigen Beitrag für die Etablierung der Dual-Ionen-Batterie als Heimspeicheralternative dar.

7. Ausblick

Die in dieser Forschungsarbeit durchgeführten Entwicklungen für ein neuartiges Zeldesign mit verbesserten Elektrodenformulierungen erhöhten die Kapazitätsausnutzung der Dual-Ionen-Batterie deutlich. Dennoch zeigt sich auch weiter großes Entwicklungspotential, um den Dual-Ionen-Speicher als Heimspeicheralternative zu etablieren. Im Zuge der durchgeführten Untersuchungen ergaben sich dafür durch die gesammelten Erkenntnisse diverse Empfehlungen für weitere Untersuchungsansätze im Rahmen von Folgearbeiten. Zudem wurde in der zugrundeliegenden Arbeit nicht jede Komponente der Batterie detailliert beleuchtet. Dies lässt ebenfalls Spielraum für weitere Forschungsansätze, um die Kapazitätsausnutzung weiter zu steigern. Davon werden im Nachfolgenden die aus Sicht des Autors empfehlenswertesten Ansätze vorgestellt und darüber Empfehlungen für zukünftige Projekte ausgesprochen.

Im Hinblick auf den Direktlaminationsprozess konnten deutliche Vorteile hinsichtlich erzielter Kapazität und somit auch Kosten pro kWh Speicherkapazität durch eine Reduktion der Schichtdicke erzielt werden. Entscheidend ist die bessere Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Speicherkapazität des Materials. Hier zeigte sich jedoch bei der Auftragung des trockenen Elektrodenpulvers eine Limitation des zur Verfügung stehenden Equipments, um noch dünnere Elektroden homogen herstellen zu können. Interessant wäre somit eine Optimierung des Auftragsprozesses, damit aus technoökonomischer Sicht die optimale Schichtdicke identifiziert und stabil produziert werden kann. Durch eine weitere Reduktion der Schichtdicke wird eine zusätzliche Erhöhung der erzielbaren Kapazität, insbesondere bei C/6, erwartet.

Für die Entwicklung der Elektrodenformulierungen erfolgte zunächst eine weitgefaste Versuchsmatrix und somit Identifikation möglicher Zusammensetzungsbereiche der Rohmaterialien, die Verbesserungen hinsichtlich Kapazitätsausnutzung mit sich bringen. Eine feinere Optimierung kann in Folgearbeiten in den identifizierten Zusammensetzungsbereichen erfolgen. Für die Kathodenformulierungen ist folgende feingliedrigere Untersuchungsmatrix zu empfehlen:

1. Variation des LMO-Gehalts zwischen 80 und 85 m-% in 1 %-Schritten.
2. Variation des Binderanteils zwischen 4, 5 und 6 m-%.
3. Anpassung des Rußanteils zwischen 4 und 10 m-% in 2 %-Schritten.
4. Variation des Graphitanteils zwischen 0 und 2 m-% in 1 %-Schritten.

Je nach Ergebnissen bei 85 m-% LMO-Gehalt sowie erhöhtem Rußanteil könnte anschließend eine weitere Erhöhung des Aktivmaterialanteils ins Auge gefasst werden. Für die Anode könnte eine feingliedrigere Untersuchungsmatrix beispielsweise folgendermaßen aussehen und sollte die Kapazität positiv beeinflussen:

1. Variation des Natriumtitanphosphatgehalts zwischen 70 und 85 m-% in 3 %-Schritten.
2. Variation des Binderanteils zwischen 1, 2 und 3 m-%.
3. Anpassung des Rußanteils zwischen 5 und 10 m-% in 1 %-Schritten.
4. Variation des Graphitanteils zwischen 0 und 2 m-% in 1 %-Schritten.
5. Variation des Aktivkohlegehalts zwischen 10 und 18 m-% in 2 %-Schritten.

Ergeben sich bei der Weiterentwicklung des Direktlaminationsprozesses noch dünnere Schichtdicken, gilt es zudem die Elektrodenformulierungen neu zu evaluieren, insbesondere mit dem Fokus auf eine Reduktion des Leitadditivanteils.

Die Analyse der Funktionsweise im Hinblick auf Identifikation der aktiven Spezies zeigte, dass zum einen Natriumsulfat aus dem Elektrolyten entfernt werden kann und zum anderen, dass auch die Natriumtitanphosphatanode voraussichtlich Lithium-Ionen interkaliert. Durch diese Erkenntnisse ergeben sich neue Ansätze hinsichtlich Elektrolytzusammensetzung sowie Aktivmaterialauswahl für weitere Arbeiten. Beim Aktivmaterial könnte der Fokus auf bekannte Lithium-Ionen-Interkalationsmaterialien wie beispielsweise Lithiumtitanoxid (LTO) gelegt werden. Erste Versuche mit dem entwickelten Produktionsprozess und der bestehenden Standardformulierung, bei denen lediglich das Aktivmaterial Natriumtitanphosphat durch LTO ersetzt wurde, führten jedoch nicht zu einer hohen Kapazitätsausbeute. Dennoch bietet sich hier großes Potential für weitere Forschungsansätze. Beim Elektrolyten eröffnen sich durch den Wegfall einer Komponente (Natriumsulfat) neue Ansätze für die Zusammensetzung hinsichtlich Salzkonzentration und Additiven zur Tieftemperaturstabilität. Auch wären Additive denkbar, die der partiellen Auflösung des Natriumtitanphosphats während der Formierung entgegenwirken könnten, ähnlich den Untersuchungen bei Lithium-Ionen-Speichern zur Ausbildung einer stabilen Solid Electrolyte Interphase (SEI). Zusätzlich könnten durch Anpassung der Elektrolytformulierung weitere Überpotentiale aufgebaut werden, die die mögliche Elektrolyse im wässrigen System über einen erweiterten Potentialbereich unterdrückt.

Sowohl Stromkollektor als auch Separator waren in dieser Arbeit nur untergeordnete Aspekte. Eine Entwicklung hinsichtlich Korrosionsstabilität, Reduktion der Schichtdicken sowie Erhöhung der Leitfähigkeit auf Seiten des Stromkollektors sind hier beispielsweise als zukünftige Forschungsansätze zu nennen. Auf Separatorseite ist ebenfalls eine Reduktion der Schichtdicke möglich sowie möglicherweise eine Anpassung erforderlich, falls die Elektrolytformulierung verändert wird. Zudem ist auch das Materialscreening für Elektrodenkomponenten stets mit aktuellen Marktentwicklungen abzugleichen, da auch die Weiterentwicklung der Hersteller neue Möglichkeiten eröffnen kann. So könnten beispielsweise auch Kohlenstoffnanoröhrchen als Leitmaterial für die Dual-Ionen-Batterie untersucht werden.

Auch wenn der Dual-Ionen-Speicher bereits heutzutage eine Alternative für den Heimspeichermarkt darstellt und mit Hilfe der zugrundeliegenden Arbeit weitreichende Steigerungen der Kapazität erzielt werden konnten, existiert für die vergleichsweise neue Speichertechnologie weiterhin ein großes Verbesserungspotential. Dies gilt sowohl aus Prozesssicht zur weiteren Optimierung des neuartigen Zelldesigns als auch aus Kapazitätssicht durch weitere Anpassung der Elektrodenzusammensetzungen. Die Forschungsfelder sind breit gesteckt und umfassen viele mögliche Themenbereiche und Ausrichtungen für zukünftige Projekte.

Literaturverzeichnis

- [1] WHITACRE, J. F. ; SHANBHAG, S. ; MOHAMED, A. ; POLONSKY, A. ; CARLISLE, K. ; GULAKOWSKI, J. ; WU, W. ; SMITH, C. ; COONEY, L. ; BLACKWOOD, D. ; DANDREA, J. C. ; TRUCHOT, C.: A Polyionic, Large-Format Energy Storage Device Using an Aqueous Electrolyte and Thick-Format Composite NaTi₂(PO₄)₃ /Activated Carbon Negative Electrodes. In: *Energy Technology* 3 (2015), Nr. 1, S. 20–31. DOI 10.1002/ente.201402127
- [2] SCHUBERT, Jonathan ; GROSSMANN, Lukas ; SEIDLMAYER, Stefan ; PETTINGER, Karl-Heinz ; GILLES, Ralph ; DANZER, Michael A.: Identifying the Active Species in Li-Na Dual-Ion Saltwater Battery Based on Spinel Lithium Manganese Oxide, Sodium Titanium Phosphate and Aqueous Electrolyte. In: *Energies* 16 (2023), Nr. 11. DOI 10.3390/en16114485.
- [3] ENKHARDT, Sandra: 500.000 Photovoltaik-Heimspeicher mittlerweile in Deutschland installiert. In: *PV-Magazine* (2022). <https://www.pv-magazine.de/2022/04/06/500-000-photovoltaik-heimspeicher-mittlerweile-in-deutschland-installiert/>. – Letzter Aufruf: 12.03.2023
- [4] ENKHARDT, Sandra: Sonnen, BYD, Senec und E3/DC dominieren weiter deutschen Markt für Photovoltaik-Heimspeicher. In: *PV Magazine* (2021). <https://www.pv-magazine.de/2021/12/02/sonnen-byd-senec-und-e3-dc-dominieren-weiter-deutschen-markt-fuer-photovoltaik-heimspeicher/>. – Letzter Aufruf: 12.03.2023
- [5] BAEHR, Cornelius ; KLINK, Hilmar ; LANG, Thorsten: Rohstoffsituation der bayerischen Wirtschaft, Studie im Auftrag der Vereinigung der bayerischen Wirtschaft e.V. (vbw). (2021), Dezember. <https://www.iwkoeln.de/studien/cornelius-baehr-hilmar-klink-thorsten-lang-rohstoffsituation-der-bayerischen-wirtschaft-2021.html>
- [6] WITSCH, Kathrin ; BLUME, Jakob ; BUSCH, Alexander ; MENZEL, Stefan: Lithium für Elektroauto-Batterien wird knapp. In: *Handelsblatt* (2022), Juni. <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/flottenmanagement/elektromobilitaet-lithium-fuer-elektroauto-batterien-wird-knapp/28444618.html>. – Letzter Aufruf: 14.03.2023

- [7] KORTHAUER, Reiner (Hrsg.): *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Vieweg Berlin, Heidelberg, 2013. – ISBN 978-3-642-30652-5
- [8] WHITACRE, J. F. ; WILEY, T. ; SHANBHAG, S. ; WENZHUO, Y. ; MOHAMED, A. ; CHUN, S. E. ; WEBER, E. ; BLACKWOOD, D. ; LYNCH-BELL, E. ; GULAKOWSKI, J. ; SMITH, C. ; HUMPHREYS, D.: An aqueous electrolyte, sodium ion functional, large format energy storage device for stationary applications. In: *Journal of Power Sources* 213 (2012), S. 255–264. DOI 10.1016/j.jpowsour.2012.04.018.
- [9] KALAPSAZOVA, Mariya ; RASHEEV, Hristo ; ZHECHEVA, Ekaterina ; TADJER, Alia ; STOYANOVA, Radostina: Insights into the Function of Electrode and Electrolyte Materials in a Hybrid Lithium–Sodium Ion Cell. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019), Mai, Nr. 18, 11508–11521. DOI 10.1021/acs.jpcc.9b01993.
- [10] MOHAMED, Alexander I. ; WHITACRE, J. F.: Capacity Fade of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ in Aqueous Electrolyte Solutions: Relating pH Increases to Long Term Stability. In: *Electrochimica Acta* 235 (2017), S. 730–739. DOI 10.1016/j.electacta.2017.03.106.
- [11] JOSSEN, Andreas ; WEYDANZ, Wolfgang: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. 1. Auflage. Neusäß : Ubooks-Verlag, 2006. – ISBN 3-939359-11-4
- [12] VIJAYARAGHAVAN, Bharath ; ELY, David ; CHIANG, Yet-Ming ; GARCÍA-GARCÍA, R ; GARCÍA, Edwin: An Analytical Method to Determine Tortuosity in Rechargeable Battery Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012), Februar, S. A548–A552. DOI 10.1149/2.jes113224.
- [13] WU, W. ; YAN, J. ; WISE, A. ; RUTT, A. ; WHITACRE, J. F.: Using Intimate Carbon to Enhance the Performance of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Anode Materials: Carbon Nanotubes vs Graphite. In: *Journal of The Electrochemical Society* (2014), Nr. 161 (4), S. 561–567. DOI 10.1149/2.059404jes.
- [14] WU, Xianyong ; CAO, Yuliang ; AI, Xinpeng ; QIAN, Jiangfeng ; YANG, Hanxi: A low-cost and environmentally benign aqueous rechargeable sodium-ion battery based on $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ – $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ intercalation chemistry. In: *Electrochemistry Communications* 31 (2013), S. 145–148. DOI 10.1016/j.elecom.2013.03.013.
- [15] HOU, Zhiguo ; LI, Xiaona ; LIANG, Jianwen ; ZHU, Youngchun ; QIAN, Yitai: An aqueous rechargeable sodium ion battery based on a NaMnO_2 – $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ hybrid system for stationary energy storage. In: *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015), Nr. 4, 1400–1404. DOI 10.1039/C4TA06018K.

- [16] SUN, Dan ; JIN, Guanhua ; TANG, Yougen ; ZHANG, Rui ; XUE, Xia ; HUANG, Xiaobing ; CHU, Hailiang ; WANG, Haiyan: NaTi₂(PO₄)₃ Nanoparticles Embedded in Carbon Matrix as Long-Lived Anode for Aqueous Lithium Ion Battery. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), Nr. 7, A1388–A1393. DOI 10.1149/2.1181607jes.
- [17] PARK, S. I. ; GOCHEVA, I. ; OKADA, S. ; YAMAKI, J.-I.: Electrochemical Properties of NaTi₂(PO₄)₃ Anode for Rechargeable Aqueous Sodium-Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* (2011), Nr. 158 (10), S. 1067–1070. DOI 10.1149/1.3611434.
- [18] WHITACRE, J.F. ; TEVAR, A. ; SHARMA, S.: Na₄Mn₉O₁₈ as a positive electrode material for an aqueous electrolyte sodium-ion energy storage device. In: *Electrochemistry Communications* 12 (2010), März, Nr. 3, 463–466. DOI 10.1016/j.elecom.2010.01.020.
- [19] WANG, Yehua ; CHEN, Long ; WANG, Yonggang ; XIA, Yongyao: Cycling Stability of Spinel LiMn₂O₄ with Different Particle Sizes in Aqueous Electrolyte. In: *Electrochimica Acta* 173 (2015), August, 178–183. DOI 10.1016/j.electacta.2015.05.051.
- [20] LI, Zheng ; YOUNG, David ; XIANG, Kai ; CARTER, W. C. ; CHIANG, Yet-Ming: Towards High Power High Energy Aqueous Sodium-Ion Batteries: The NaTi₂(PO₄)₃/Na_{0.44}MnO₂ System. In: *Advanced Energy Materials* 3 (2013), März, Nr. 3, 290–294. DOI 10.1002/aenm.201200598.
- [21] HE, Xin ; WANG, Jun ; QIU, Bao ; PAILLARD, Elie ; MA, Chuze ; CAO, Xia ; LIU, Haodong ; STAN, Marian C. ; LIU, Haidong ; GALLASH, Tobias ; MENG, Y. S. ; LI, Jie: Durable high-rate capability Na_{0.44}MnO₂ cathode material for sodium-ion batteries. In: *Nano Energy* 27 (2016), September, 602–610. DOI 10.1016/j.nanoen.2016.07.021.
- [22] LUO, J.-Y. ; XIA, Y.-Y.: Aqueous Lithium-ion Battery LiTi₂(PO₄)₃/LiMn₂O₄ with High Power and Energy Densities as well as Superior Cycling Stability. In: *Advanced Functional Materials* 17 (2007), Dezember, Nr. 18, 3877–3884. DOI 10.1002/adfm.200700638.
- [23] WANG, Huaiqing ; WANG, Renhe ; SONG, Zihan ; ZHANG, Huamin ; ZHANG, Hongzhang ; WANG, Yonggang ; LI, Xianfeng: A novel aqueous Li⁺ (or Na⁺)/Br⁻ hybrid-ion battery with super high areal capacity and energy density. In: *J. Mater. Chem. A*

- 7 (2019), Nr. 21, 13050–13059. DOI 10.1039/C9TA03212F.
- [24] MEI, Yueni ; HUANG, Yunhui ; HU, Xianluo: Nanostructured Ti-based anode materials for Na-ion batteries. In: *Journal of Materials Chemistry A* 4 (2016), Nr. 31, S. 12001–12013. DOI 10.1039/C6TA04611H.
- [25] HABERMANN, Ralf: Einfluss der Beanspruchungsmechanismen und -intensitäten auf die Produkteigenschaften beim Feststoffmischen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), Mai. DOI 10.1002/ci-te.201000154
- [26] ALLEN J. BARD, Larry R. F.: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*. 2. Auflage. New York, USA : John Wiley & Sons, 2000. – ISBN 978-0-471-04372-0
- [27] ZHAN, Xiaowen ; SHIRPOUR, Mona: Evolution of solid/aqueous interface in aqueous sodium-ion batteries. In: *Chemical Communications* 53 (2017), Nr. 1, 204–207. DOI 10.1039/C6CC08901A.
- [28] YANG, Jie ; WANG, Hua ; HU, Pengfei ; QI, Juanjuan ; GUO, Lin ; WANG, Lihua: A High-Rate and Ultralong-Life Sodium-Ion Battery Based on $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ Nanocubes with Synergistic Coating of Carbon and Rutile TiO_2 . In: *Small* 11 (2015), August, Nr. 31, 3744–3749. DOI 10.1002/sml.201500144.
- [29] KABBOUR, Houria ; COILLOT, Daniel ; COLMONT, Marie ; MASQUELIER, Christian ; MENTRÉ, Olivier: $\alpha\text{-Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M = Ti, Fe): Absolute Cationic Ordering in NASICON-Type Phases. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), August, Nr. 31, 11900–11903. DOI 10.1021/ja204321y.
- [30] JAZOULI, A E. ; NADIRI, A ; DANCE, J M. ; DELMAS, C ; FLEM, Le: Relationships Between Structure and Magnetic Properties of Titanium (III) NASICON-Type Phosphates. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 7 (1988), Nr. 49, S. 779–783. DOI 10.1016/0022-3697(88)90029-7.
- [31] LUO, Jia-Yan ; CUI, Wang-Jun ; HE, Ping ; XIA, Yong-Yao: Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. In: *Nature Chemistry* 2 (2010), September, Nr. 9, 760–765. DOI 10.1038/nchem.763.
- [32] CHEN, Long ; CAO, Longsheng ; JI, Xiao ; HOU, Singyuk ; LI, Qin ; CHEN, Ji ; YANG, Chongyin ; EIDSON, Nico ; WANG, Chunsheng: Enabling safe aqueous lithium ion

- open batteries by suppressing oxygen reduction reaction. In: *Nature Communications* 11 (2020), Mai, Nr. 1, 2638. DOI 10.1038/s41467-020-16460-w.
- [33] MARCHINI, Florencia ; RUBI, Diego ; POZO, Maria del ; WILLIAMS, Federcio J. ; CALVO, Ernesto J.: Surface Chemistry and Lithium-Ion Exchange in LiMn_2O_4 for the Electrochemical Selective Extraction of LiCl from Natural Salt Lake Brines. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), Juli, Nr. 29, 15875–15883. DOI 10.1021/acs.jpcc.5b11722.
- [34] BERG, H: Neutron diffraction study of electrochemically delithiated LiMn_2O_4 spinel. In: *Solid State Ionics* 126 (1999), November, Nr. 3-4, 227–234. DOI 10.1016/S0167-2738(99)00235-0.
- [35] LUO, Fakui ; WEI, Congcong ; ZHANG, Chi ; GAO, Hui ; NIU, Jiazheng ; MA, Wensheng ; PENG, Zhangquan ; BAI, Yanwen ; ZHANG, Zhonghua: Operando X-ray diffraction analysis of the degradation mechanisms of a spinel LiMn_2O_4 cathode in different voltage windows. In: *Journal of Energy Chemistry* 44 (2020), Mai, 138–146. DOI 10.1016/j.jechem.2019.09.011.
- [36] BINNEWIES, Michael ; FINZE, Maik ; JÄCKEL, Manfred ; SCHMIDT, Peer ; WILLNER, Helge ; RAYNER-CANHAM, Geoff: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2016. – ISBN 978-3-662-45067-3

A. Anhang

A.1. Anhang zu Kapitel 3: Entwicklung neuartiges Zelldesign

Die detaillierten, qualitativen Ergebnisse hinsichtlich Elektrodenstabilität aller untersuchten Bindemittel für Kathoden sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Eine Übersicht der qualitativen Ergebnisse aller untersuchten Kathodenbindemittel auf die Benetzbarkeit mit Elektrolyten ist in Tabelle A.2 zu finden.

Der detaillierte Ablauf des Zellbaus im Labormaßstab ist in Abbildung A.1 dargestellt.

Tabelle A.1: Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter für ausgewählte Bindemittel auf Kathodenseite zur Optimierung der Elektrodenstabilität mit qualitativer Bewertung der Ergebnisse. ○ = geringe Stabilität, ◐ = mittlere Stabilität, ● = hohe Stabilität.

Kraft in N/cm	Temp. in °C	F5A	9207Z	2021Z	TFM 1700	TFM 2001Z	TF 1750	DF 130F	F5S	F7	DF 681F	L203
100	22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
200	22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
400	22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
100	50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◐
200	50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◐
400	50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◐
100	100	○	○	◐	○	○	○	○	○	○	○	◐
200	100	○	○	◐	○	○	○	○	○	○	○	◐
400	100	○	○	◐	○	○	○	○	○	○	○	◐
100	150	◐	◐	●	○	◐	◐	◐	○	○	○	●
200	150	◐	◐	●	○	◐	◐	◐	○	○	○	●
400	150	◐	○	●	○	◐	◐	◐	○	○	○	●

Tabelle A.2: Übersicht über ausgewählte Laminationsparameter für ausgewählte Bindemittel auf Kathodenseite zur Optimierung der Elektrolytbenetzbarkeit mit qualitativer Bewertung der Ergebnisse. ○ = schlechte Benetzung, ◐ = mittlere Benetzung, ● = gute Benetzung.

Kraft in N/cm	Temp. in °C	F5A	9207Z	2021Z	TFM 1700	TFM 2001Z	TF 1750	DF 130F	F5S	F7	DF 681F	L203
100	22	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
200	22	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
400	22	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
100	50	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
200	50	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
400	50	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
100	100	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
200	100	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
400	100	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
100	150	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
200	150	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○
400	150	○	○	●	○	●	●	●	●	●	○	○

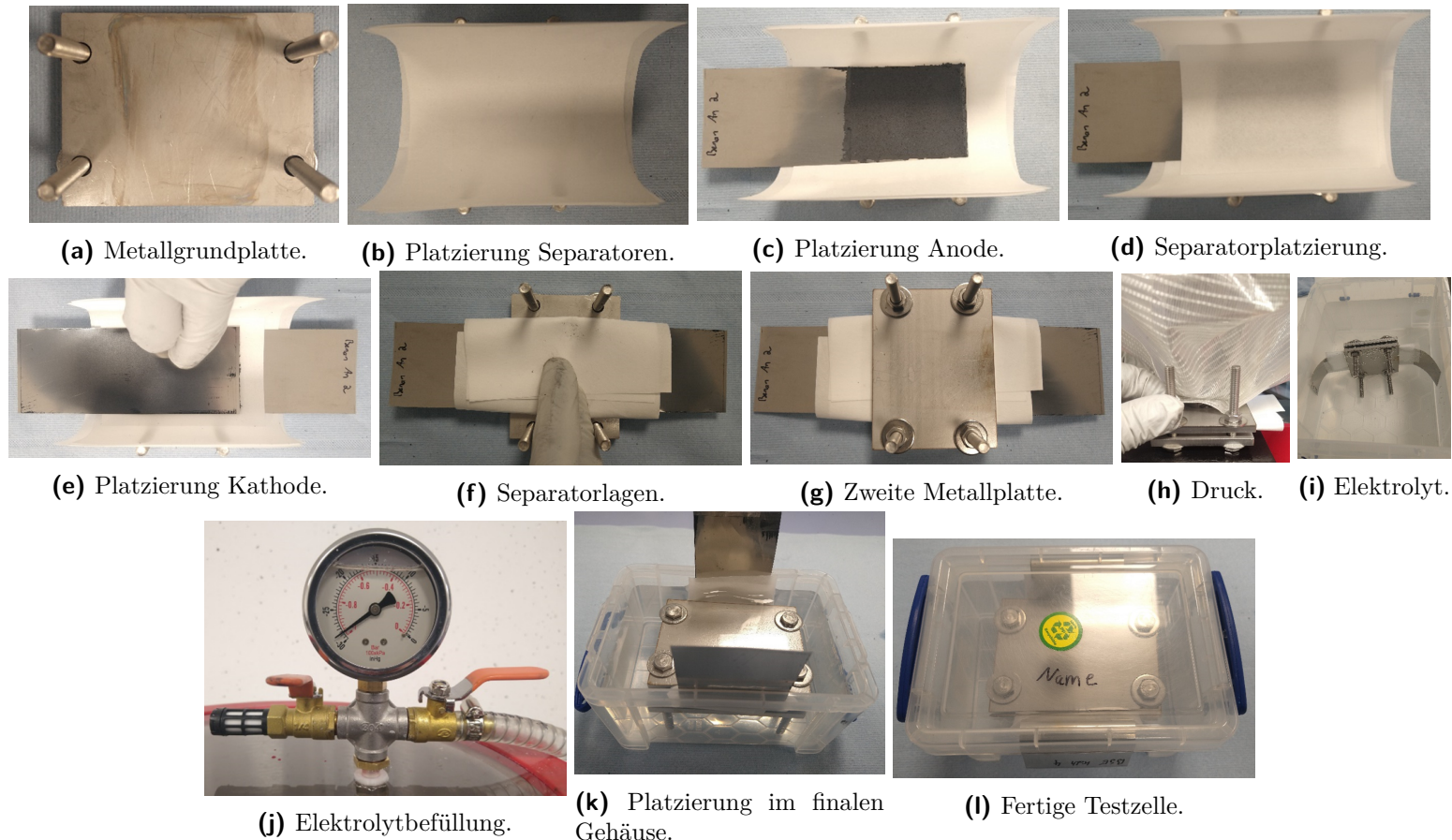


Abbildung A.1: Beispielhafte Darstellung des Zellbaus im Labormaßstab für Elektroden aus Direktlamination. Von links nach rechts und oben nach unten: Metallgrundplatte, Platzierung zweier Separatoren zur Isolierung, Platzierung Anode aus Direktlamination, Separatorplatzierung, deckungsgleiche Platzierung Kathode aus Direktlamination, Isolierung mit zwei Separatorlagen als Tasche, Platzierung der zweiten Metallplatte mit Anbringung von Muttern, Druckapplikation und handfestes Anziehen, Platzierung der Zelle im Elektrolytreservoir, Elektrolytbefüllung und -aufnahme unter Vakuum, Platzierung im finalen Gehäuse, fertige Testzelle.

A.2. Anhang zu Kapitel 4: Entwicklung neuartiger Elektrodenformulierungen

Die detaillierte Versuchsmatrix nach statistischer Versuchsplanung zur Entwicklung neuartiger Elektrodenformulierungen ist in Tabelle A.3 für die Kathode sowie Tabelle A.4 für die Anode dargestellt.

Tabelle A.3: Versuchsmatrix mit 35 Kathodenformulierungen für die Identifikation der besten Zusammensetzung der Kathode.

Nummer	DlaufRfolg	LMO	PTFE	Ruß	Graphit	Summe
1	36	89	5	2	4	100
2	48	89	3	2	6	100
3	94	83	8	3	6	100
4	114	86	5	1	8	100
5	159	83	5	2	10	100
6	172	86	8	4	2	100
7	173	80	8	2	10	100
8	176	95	3	0	2	100
9	185	83	5	4	8	100
10	192	89	8	1	2	100
11	193	95	3	2	0	100
12	240	80	8	4	8	100
13	247	86	8	2	4	100
14	263	92	3	1	4	100
15	335	89	5	4	2	100
16	352	86	5	5	4	100
17	380	92	3	5	0	100
18	381	86	3	5	6	100
19	382	86	5	3	6	100
20	387	92	8	0	0	100
21	392	80	5	5	10	100
22	404	92	5	3	0	100
23	452	89	8	3	0	100
24	455	83	3	4	10	100
25	472	92	3	3	2	100
26	481	89	5	0	6	100
27	491	92	5	1	2	100
28	537	86	3	3	8	100
29	559	83	8	5	4	100
30	597	95	5	0	0	100
31	600	86	3	1	10	100
32	601	89	3	0	8	100
33	607	86	8	0	6	100
34	610	89	3	4	4	100
35	614	83	8	1	8	100

Tabelle A.4: Versuchsmatrix mit 30 Anodenformulierungen für die Identifikation der besten Zusammensetzung der Anode.

Nummer	DlaufRfolg	NaTP-C	Aktivkohle	PTFE	Ruß	Graphit	Summe
1	11	70	15	5	5	5	100
2	57	75	10	5	5	5	100
3	91	90	0	5	0	5	100
4	94	85	10	5	0	0	100
5	101	90	5	3	1	1	100
6	128	80	5	5	5	5	100
7	133	85	10	3	1	1	100
8	140	85	0	5	5	5	100
9	158	80	10	5	5	0	100
10	168	90	0	5	5	0	100
11	178	80	5	3	7	5	100
12	190	75	15	5	0	5	100
13	243	85	5	3	7	0	100
14	273	85	5	5	5	0	100
15	300	90	5	5	0	0	100
16	313	80	15	5	0	0	100
17	356	85	0	3	7	5	100
18	376	80	15	3	1	1	100
19	440	80	10	5	0	5	100
20	491	75	15	5	5	0	100
21	554	85	0	5	7	3	100
22	583	90	0	3	7	0	100
23	605	70	15	5	7	3	100
24	653	85	5	5	0	5	100
25	662	75	10	3	7	5	100
26	755	75	15	3	7	0	100
27	766	75	10	5	7	3	100
28	776	80	10	3	7	0	100
29	788	70	15	3	7	5	100
30	789	80	5	5	7	3	100