

Verwendung von Kapillarsuspensionen zur Prozessierung von Lithium-Ionen Batterieelektroden

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Boris Bitsch
aus Heppenheim (Bergstraße)

Referent: Prof. Dr. Norbert Willenbacher
Korreferent: Prof. Dr. Wilhelm Schabel
Tag der mündlichen Prüfung: 13.01.2017



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –
Nicht kommerziell – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz
(CC BY-NC-ND 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2012 bis April 2016 am Lehrstuhl für Angewandte Mechanik (AME) am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt.

Zunächst einmal möchte ich meinem Doktorvater und Erstgutachter Prof. Dr. Norbert Willenbacher einen ganz besonderen Dank aussprechen. Der am Lehrstuhl vorgelebte Ethos, der ambitionierte Ziele mit großer wissenschaftlicher Freiheit und kreativen, innovativen Ideen verbindet, trug maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Auch empfand ich das mir gegenüber stets signalisierte Zutrauen in die eigene Kompetenz als überaus ermutigend.

Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr. Wilhelm Schabel für die Übernahme des Zweitreferats danken.

Für finanzielle und ideologische Förderung darf ich sowohl der Heinrich-Böll-Stiftung, wie auch der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg meinen Dank aussprechen.

Für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit sei den Kolleg/Innen vom MEET Batterieforschungszentrum in Münster, im besonderen Frau Dr. Melanie Schröder, Herrn Dr. Tobias Galasch, Herrn Markus Börne und Herrn Stephan Lippert gedankt. Die fruchtbare Kooperation erfolgte im Rahmen des Helmholtz-Energie-Allianz Programms.

Des Weiteren möchte ich für die effiziente und erfolgreiche Kooperation folgenden Herrschaften herzlich danken: Dr. Björn Braunschweig, Dr. Marcel Schmitt, Dr. Matthias Loeble, Steffen Schmelzle, Michael Baunach und Andreas Flegler.

Auch der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Werner Bauer sei ein herzlicher Dank. Der intensive Austausch half mir insbesondere zu Beginn meiner wissenschaftlichen Tätigkeit.

Weiterer Dank gilt den Kollegen des Competence-E Projekts am KIT. Die fachlichen Diskussionen waren stets sehr interessant und hilfreich. Darüber hinaus wird diesem Forschungscluster für die Bereitstellung von Materialien gedankt.

Am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) gilt allen Mitarbeiter/Innen in Verwaltung und Technik, die durch ihre große Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, ein herzlicher Dank. Ein spezielles Dankeschön möchte ich Herrn Dr. Bernhard Hochstein und Herrn Feinwerkmechanikermeister Karsten Sasso für die Unterstützung bei diversen Konstruktionen aussprechen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei allen Studierenden, mit denen ich im Rahmen meiner Zeit am MVM zusammenarbeiten durfte. Mir hat die Zusammenarbeit stets große Freude bereitet. Vielen Dank an Nora Reichelt, Marco Branghofer, Sabine Schneider, Christian Dallmann, Michaela Frister, Oliver Süß, Fabian Opitz, Hazal Ağca, Paula Serpa und Torsten Schick.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen der AME, insbesondere meinen Bürokolleg/Innen, aussprechen für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die große Hilfsbereitschaft und auch die vielen schönen Momente außerhalb der Dienstzeit.

In ganz besonderem Maße bedanken möchte ich mich bei meiner Familie, die mich während meiner Studien- und Promotionszeit stets vorbehaltlos unterstützt hat und mich auf meinem Lebensweg stets fördernd und fordernd begleitet hat.

Enfin, je voudrais également remercier mon cœur Marie pour son support, sa patience et sa compréhension qui m'ont beaucoup aidés.

Kurzfassung

Während der Pariser Weltklimakonferenz im Jahre 2015 wurden erstmals von sämtlichen Mitgliedsstaaten der internationalen Staatengemeinschaft verbindliche Ziele zur Reduktion klimaschädlicher Treibhausgase anerkannt. Um den menschengemachten Klimawandel eindämmen zu können, der das Ökosystem des gesamten Planeten Erde ernsthaft gefährdet, soll die mittlere Erdwärmung auf höchstens 2°C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter begrenzt werden. Nun sind die Nationalstaaten aufgefordert Pläne zu erarbeiten, um eine wirksame Reduktion der CO₂-Emissionen aus fossilen Quellen umzusetzen. Die Bundesrepublik Deutschland hat hierzu die sog. *Energiewende* eingeleitet, in deren Rahmen der CO₂-Ausstoß bis zum Jahre 2050 um mindestens 80% gegenüber dem Jahre 1990 gesenkt werden soll.

Zur Erreichung dieses Ziels wird zum einen der Anteil erneuerbarer Energie am Strommix deutlich gesteigert, und zum anderen ist der schrittweise Umstieg auf elektrische Antriebssysteme im Bereich der Automobilität geplant. Lithium-Ionen Batterien wird bei beiden Transformationen eine wichtige Rolle zugeschrieben. Vornehmlich in der Elektromobilität und als Speichertechnologie zur Zwischenspeicherung elektrischen Stroms aus fluktuierenden, regenerativen Energiequellen könnte die Lithium-Ionen Batterie zukünftig der Speichertyp der Wahl sein. Insbesondere die hohen Rohstoff- und Herstellungskosten stellen allerdings nach wie vor ein großes Hemmnis für den flächendeckenden Einsatz der Lithium-Ionen Technologie dar. Aus diesem Grund rückt neben der Entwicklung verbesserter, günstiger Aktivmaterialien verstärkt auch die Optimierung der Prozessschritte zur Herstellung der verschiedenen Zellkomponenten in den Fokus der angewandten Forschung.

Ein zentraler Prozessschritt bei der Elektrodenherstellung für Lithium-Ionen Batterien ist die Dispergierung des Aktivmaterialpulvers und weiterer Additive in einem Lösemittel. Der auf diese Weise hergestellte Slurry wird im nächsten Schritt auf eine metallische Ableiterfolie beschichtet und im Anschluss getrocknet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Slurrykonzept basierend auf wässrigen Kapillarsuspensionen entwickelt. Die Eigenschaften von auf diesem innovativen Weg hergestellten Elektrodenschichten wurden systematisch untersucht, wobei folgende Themenfelder im Zentrum der wissenschaftlichen Ausarbeitung standen:

-
- Verständnis des Desagglomerationsmechanismus bei der Dispergierung von Elektrodenslurries
 - Gezielte Einstellbarkeit der Fließeigenschaften mittels des Kapillarsuspensionskonzepts zur Minimierung der Randbereiche von Elektrodenschichten.
 - Entwicklung eines neuartigen Konzepts zum zielgerichteten Einsatz von Bindemitteln, das sog. „Punktverklebungskonzept“.
 - Modifizierung der Mikrostruktur von Elektroden zur Verbesserung der Lithium-Ionen Diffusion.

Während der Dispergierung von Elektrodenslurries wird neben der homogenen Verteilung der einzelnen Komponenten eine Desagglomeration von Partikelaggregaten, die im Größenbereich der Nassfilmdicke liegen, erzielt. Obwohl der Misch- und Dispergierprozess in der Literatur ausführlich diskutiert wird, wurde der während der Dispergierung ablaufende Desagglomerationsmechanismus bisher nicht eingehend untersucht. Mit Hilfe experimenteller Untersuchungen und theoretischer Überlegungen konnte gezeigt werden, dass die auftretende Desagglomeration auf das Wirken von durch die Strömung induzierter Schubspannungen im Nassmischprozess zurückzuführen ist. Der Desagglomerationsvorgang lässt sich mit Hilfe des Ansatzes von *Rumpf* und *Raasch* beschreiben. Die wirkenden Schubspannungen sind direkt proportional zur durch das Mischaggregat erzeugten mittleren Scherrate und zur Viskosität der Suspension. Dieses Verständnis kann dazu beitragen neuartige Prozessführungen oder Mischaggregate zu entwickeln mit deren Hilfe eine effizientere Desagglomeration oder eine homogenere Verteilung des nanoskaligen Leitfähigkeitsadditivs erreicht werden kann.

Das Kapillarsuspensionskonzept wurde schließlich genutzt, um Elektrodenslurries mit völlig neuartigen Eigenschaften zu erzeugen. Hierzu wurde zunächst die Wechselwirkung zwischen polymeren Additiven und Zweitflüssigkeiten, die Kapillarsuspensionen typischerweise in kleinen Mengen zugegeben werden, systematisch untersucht. Im Anschluss konnte durch die geeignete Kombination von Verdickungsmittel und Zweitphase die Slurryviskosität im Bereich niedriger Scherraten um über eine Dekade gesteigert werden. Im für den Beschichtungsschritt relevanten Scherratenbereich wurde dagegen nur eine minimale Erhöhung in der Viskosität des Kapillarsuspensionsslurries im Vergleich zu herkömmlichen wässrigen Slurries erreicht. Die resultierende Fließfunktion, die ein hohes Maß an Strukturviskosität im niedrigen Scherratenbereich mit einer schwach ausgeprägten Scherverdünnung im hohen Scherratenbereich kombiniert, ist optimal an den Beschichtungsschritt angepasst. Der neuartige Slurry lässt sich ähn-

lich gut Pumpen und Beschichten wie vergleichbare, herkömmliche Slurries, zeichnet sich jedoch aufgrund der hohen Viskosität bei geringer Beanspruchung durch eine deutlich gesteigerte Konturtreue aus. Mittels Raket- und Schlitzgussbeschichtern konnte der Randbereich, der vornehmlich durch ein seitliches Verlaufen des Slurries entsteht, beim Einsatz von Kapillarsuspensions slurries um bis zu 80% reduziert werden. Auch die Ausbildung von Randüberhöhungen konnte durch den Einsatz des neuartigen Pastenkonzepts erfolgreich unterdrückt werden.

Die mechanischen Eigenschaften spielen bei Elektrodenschichten für Lithium-Ionen Batterien eine zentrale Rolle. Die Funktionalität der Zelle hängt hierbei vor allem von der Adhäsion der Kompositschicht zur Ableiterfolie ab. Diese Haftwirkung wird durch den Einsatz elektrisch nicht-leitfähiger polymerer Bindemittel erreicht. Eine Minimierung des Bindemittelanteils würde zum einen zu gesteigerten Aktivmaterialanteilen führen, des Weiteren könnte eine Reduktion des Anteils elektrisch inerte Binderpolymere die Schichtleitfähigkeit signifikant verbessern. Anhand eines Modellsystems wurde das Kapillarsuspensionskonzept genutzt, um Bindemittel direkt an die Partikel-Partikel-Kontaktpunkte zu bringen. Hierdurch wird ein sehr effizienter Bindemittelleinsatz erreicht. Dieses sog. Punktverklebungskonzept könnte für viele Anwendungen von Interesse sein, bei denen ein überaus effizienter Bindemittelleinsatz erzielt werden soll.

Die Mikrostruktur, das heißt die Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs, sowie die Schichtporosität und -porengrößenverteilung, beeinflussen in erheblichem Maße die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften von getrockneten Elektroden. In der Literatur wird dieser Zusammenhang ausführlich diskutiert. Auch werden in der Literatur einige Verfahren diskutiert, mit deren Hilfe getrockneten Elektroden 3D-Mikrostrukturen aufgeprägt werden können. Auf diese Weise werden die Diffusionseigenschaften der Schicht erheblich verbessert. Aufgrund des hohen Aufwands erscheinen diese Verfahren jedoch aus wirtschaftlicher Sicht für die Massenfertigung wenig attraktiv. Durch den Einsatz von Kapillarsuspensions slurries kann die Mikrostruktur von Schichten mit vernachlässigbarem Aufwand gezielt eingestellt werden. So wurden im Rahmen eines Prototypenprojekts doppelagige Schichten mit Hilfe eines zweilagigen Schlitzgießers prozessiert, die sich durch eine gestufte Porosität auszeichnen. Die obere Schicht, die auf einem Kapillarsuspensionsslurry basierte dient als hochporöser Bereich, der eine geringe Diffusionslimitierung garantiert. Die untere Schicht, die mittels eines herkömmlichen Slurries hergestellt wurde, ist deutlich kompakter und ermöglicht eine gute elektrische Kontaktierung der Schicht an der Ableiterfolie.

In elektrochemischen Halbzellentests wurde die Überlegenheit derartig prozessierter doppel-
lagiger Schichten im Vergleich zu herkömmlichen Schichten nachgewiesen. Insbesondere für
Dickschichtelektroden, bei denen die Diffusionslimitierung eine große Rolle spielt, sollte dieses
neuartige Fertigungskonzept von großem Interesse sein.

Abstract

For the first time in history during the World Climate Conference 2015 in Paris all members of the United Nations agreed on mandatory targets to reduce carbondioxide emmissions. Climate change is a global issue threatening the ecosystem of planet earth with crucial consequences for biodiversity and our civilization. Therefore, global warming is supposed to be limited to 2°C in comparison to the pre-industrial decade. As a consequence the members of the United Nations are forced to develop plans for reduction of CO₂-emmissions on a national level. Germany, for instance, launched the so-called *Energiewende* which guides the step-wise transformation towards an 80% reduction of CO₂-emmissions in 2050 compared to the year 1990.

The strategy of the Federal Republic of Germany to accomplish these targets combines a drastic increase in renewable sources for electric power as well as a transformation in the automotive sector towards electric vehicles. In both cases Li-ion batteries might play a major role. Promising application fields for Li-ion batteries are the storage of electric power from fluctuating, renewabel sources like wind mills or solar panels as well as the power supply in electric vehicles. To date, however, high raw material costs and the complex fabrication of the different cell components hinder the widespread use of Li-ion battery as technology for power storage or automotive applications. For these reasons the scientific and industrial battery community has a growing interest in investigating the fabrication steps for components of Li-ion cells.

Regarding the electrode fabrication one crucial process step is the dispersion of active material powder and several additives in a solvent. The resulting slurry is coated in the subsequent step onto an electrode foil. In the scope of this work a novel slurry concept for Li-ion electrodes based on so-called capillary suspensions was developed. A systematic scientific analysis regarding the properties of dried electrodes based on this innovative slurry concept was carried out. In this work we focused on the following characteristics:

-
- The desagglomeration mechanism during electrode slurry dispersion.
 - Targeted modification of slurry flow properties using capillary suspensions to minimize edge effects.
 - Development of the so-called point welding concept enabling a more efficient binder utilization.
 - Targeted modification of electrode microstructure to improve Li-ion diffusion kinetics.

While dispersing solid powders homogeneously, agglomerates in the size of the wet film thickness need to be milled. Although, the dispersion and mixing step is thoroughly discussed in literature, the occurring desagglomeration process has not been investigated yet. Applying experimental and theoretical approaches it was proven that desagglomeration in dispersion processes is related to shear stress induced by the flow while mixing. Furthermore, the shear stress is directly proportional to the shear rate induced by the flow and the viscosity of the suspension as described in the model of *Rumpf* and *Raasch*.

The capillary suspension concept was used to develop innovative slurries with unique properties. By addition of a small amount of a secondary fluid, immiscible with the bulk fluid, a particle network is created. Due to the interfacial tension between bulk and secondary phase liquid bridges between solid particles are formed. The interaction between polymeric additives and secondary fluids was investigated in detail. Furthermore, innovative slurries based on capillary suspensions combining high viscosity values at low shear rates and relatively low viscosity values at high shear rates were processed. Such slurries lead to beneficial coating properties which is discussed at length.

Using capillary suspensions a novel binder concept was developed. In many applications an efficient binder use is desired. Since the secondary fluid in capillary suspensions is generally located directly in the necks between particles an innovative binder use becomes accessible. The developed point welding method is based on the use of binder polymers as secondary fluid in order to achieve higher binder efficacy and was applied to a graphitic model system.

The electrode microstructure has a major impact on the electrical and electrochemical properties of Li-ion batteries. With the help of the capillary suspension concept electrodes with tailor-made microstructures were fabricated. In literature models for electrodes with improved kinetic properties are discussed at length. Using a slot die coater double layer electrodes were fabricated combining a highly porous top layer based on a capillary suspension slurry and a compact bottom layer based on a comparable conventional slurry. Improved electrochemical behavior was found which can be attributed to the optimized microstructure.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Funktionsweise und Prozessierung von Lithium-Ionen-Batterieelektroden: Stand der Technik.....	3
1.2. Motivation und Zielsetzung der Arbeit.....	11
2. Theoretische Grundlagen	12
2.1. Partikel-Wechselwirkungskräfte und Stabilität von Suspensionen.....	12
2.1.1. Partikel-Partikel-Wechselwirkungen	12
2.1.2. Partikelzerkleinerung und Kräfte auf Partikel in strömenden Medien.....	15
2.1.3. Partikel-Additiv Wechselwirkungen / Adsorption von Polymeren	18
2.2. Ternäre flüssig-flüssig-fest Systeme	20
2.2.1. Kapillarsuspensionen	22
2.2.2. Benetzung und Umnetzung durch Flüssigkeiten	23
2.3. Suspensionsformulierungen für wasserbasierte Lithium-Ionen Batterieelektroden...24	
2.4. Schichtdicke und Morphologie von Kompositelektroden-schichten	27
3. Materialien und experimentelle Methoden	30
3.1. Verwendete Materialien	30
3.1.1. Partikuläre Hauptphase / Aktivmaterialien.....	30
3.1.2. Flüssige Hauptphase	31
3.1.3. Additive	32
3.1.4. Zweitphasen	33
3.1.5. Slurryrezepturen	33
3.2. Elektrodenprozessierung	34
3.2.1. Slurryherstellung	34
3.2.2. Beschichten und Trocknen.....	36
3.2.3. Kalandrierung und Zellbau	37
3.3. Analysemethoden	39
3.3.1. Grenzflächen- und Benetzungseigenschaften	39
3.3.2. Rheologische Charakterisierungen	42
3.3.3. 2D-Lasertriangulation zur Untersuchung des Beschichtungsverhaltens	45
3.3.4. Strukturanalyse: Schichtmorphologie und Schichtporosität	47
3.3.5. Schichtleitfähigkeitsuntersuchung	48
3.3.6. Haftungstests.....	49
3.3.7. Elektrochemische Elektrodencharakterisierung.....	51

4. Ergebnisse und Diskussion	53
4.1. Rheologische Charakterisierung wässriger Anodenschlurries	53
4.2. Desagglomeration partikulärer Strukturen im Dissolver-Mischschritt.....	56
4.3. Formulierung wässriger Graphit-Kapillarsuspensionen	62
4.3.1. Adsorptionsverhalten polymerer Additive und Wechselwirkung mit Zweitflüssigkeiten variierter Polarität	62
4.3.1.1. Grenzflächen und Benetzungseigenschaften	63
4.3.1.2. Strukturbildung und rheologische Eigenschaften unterschiedlicher Additiv – Zweitphasen Kombinationen	65
4.3.1.3. Verdrängung adsorbierter Polymere durch Zweitflüssigkeiten	70
4.3.2. Auswahlkriterien für Zweitphasen und polymere Additive in Kapillarsuspensionen.....	72
4.4. Rheologische Charakterisierung von wässrigen Kapillarsuspensionen	74
4.5. Untersuchung der Beschichtungsqualität an Nassfilmen.....	78
4.5.1. Kantenkonturuntersuchungen an gerakelten Filmen	79
4.5.2. Empirische Korrelation von rheologischen Daten mit der Kantenschärfe von Nassfilmen.....	81
4.5.3. Kantenkontur und Randüberhöhung bei Schlitzguss-Nassfilmen	82
4.5.4. Verhalten von Kapillarsuspensionen bei Einsatz der Siebdrucktechnik zur Herstellung von ebener Schichten	84
4.6. Trocknungsverhalten von wässrigen Kapillarsuspensionen	86
4.7. Strukturuntersuchungen an getrockneten Anodenschichten	87
4.7.1. Beeinflussung der Schichtporosität	88
4.7.2. Verteilung des Leitrußes und Beeinflussung der Schichtleitfähigkeit	90
4.8. Adhäsionsverhalten von getrockneten Anodenschichten	94
4.8.1. Das Punktverklebungskonzept.....	96
4.9. Elektrochemische Untersuchungen	97
4.10. Prototypenprojekt zur Herstellung von doppellagigen Dickschichtelektroden.....	101
5. Zusammenfassung und Ausblick	112
6. Symbolverzeichnis	117
7. Quellenverzeichnis	122
8. Anhang	137
8.1. Erläuterungen zu AME-Laborschlitzgießer	137
8.2. Ergänzende rheologische Untersuchungen	138
8.3. Ergänzende Summenfrequenz-Spektroskopie Messungen.....	141
8.4. <i>MATLAB</i> Programmierung	142
8.4.1. Auswertung von Nassfilmkanten detektiert mittels 2D-Lasertriangulation.....	142
8.4.2. Auswertung von Haftkraftmessungen ermittelt im 90°-Schältest	147
9. Akademischer Lebenslauf	151

1. Einleitung

Der 12. Dezember 2015 könnte als ein historisches Datum in die Geschichte eingehen. An diesem Tag endete in Paris die 21. UN-Klimakonferenz, bei der sich erstmals sämtliche Mitglieder der internationalen Staatengemeinschaft auf ein verbindliches Abkommen zum Schutz des Weltklimas einigten. In Folge des menschengemachten Klimawandels, der vor allem auf die energetische Nutzung fossiler Brennstoffe und damit einhergehende CO₂-Emissionen zurückzuführen ist, steigt die globale Durchschnittstemperatur kontinuierlich an. Zur Eindämmung dieser Entwicklung, die dramatische Folgen für die Menschheit und die Artenvielfalt des Planeten haben wird, wurde in Paris beschlossen den Anstieg der mittleren, globalen Temperatur auf höchstens 2°C vor dem industriellen Zeitalter zu begrenzen. Darüber hinaus wurde das deutlich ehrgeizigere Ziel der Begrenzung des Temperaturanstiegs auf 1,5°C ausgegeben.¹ Um diese Ziele zu erreichen sind nun sämtliche Staaten aufgefordert Lösungen zur Reduzierung der nationalen CO₂-Emissionen zu erarbeiten. Die Bundesrepublik Deutschland hat sich im Rahmen der sog. *Energiewende*, womit eine Transformation der Energiewirtschaft zur Nutzung erneuerbarer Energie beschrieben wird, das ambitionierte Ziel gesetzt bis zum Jahre 2050 die Emission von Treibhausgasen um mindestens 80% gegenüber dem Jahre 1990 zu senken.² In der Folge soll der Anteil erneuerbarer Energiequellen, wie Wind- und Sonnenenergie, am Strommix weiter stark zunehmen. Windkraft und Photovoltaik hängen allerdings primär von der lokalen Wetterlage ab und fluktuieren daher tages- und jahreszeitlich sehr stark. Aus diesem Grund haben erneuerbare Energien große Nachteile hinsichtlich einer zuverlässigen, kontinuierlichen Energieversorgung.³ Zur Stabilisierung des Stromnetzes und zum Ausgleich von Fluktuationen in der Energieproduktion sind daher große Kapazitäten zur Zwischenspeicherung elektrischer Energie zu schaffen, wofür sich unter anderem elektrochemische Speichersysteme gut eignen. Eine weitere Strategie zur Reduzierung der CO₂-Emissionen ist der flächendeckende Umstieg auf elektrisch betriebene Fahrzeuge, die mit Strom aus erneuerbaren Quellen versorgt werden. Insbesondere im Bereich des Individualverkehrs werden zur Stärkung der Elektromobilität Batteriesysteme mit hoher Speicherkapazität benötigt. Bereits heute stellen Lithium-Ionen Batterien im Bereich mobiler, elektronischer Geräte, aber auch im Bereich von Hybridautos und vollelektrischen Fahrzeugen die Speichertechnologie der Wahl. Die eingesetzten Batteriesysteme weisen einerseits eine hohe spezifische (volumetrische bzw. gravimetrische) Energiedichte und andererseits eine hohe spezifische Leistung auf. Die spezifische Energie korreliert bei vollelektrischen Automobilen daher direkt mit der Reichweite pro Ladevorgang. Während des Beschleunigens bzw. Abbremsens wird in Hybrid- oder Elektrofahrzeugen zudem eine große Energiemenge in kurzer Zeit der Batterie entnommen bzw. zugeführt, weswegen eine hohe spezifische Leistungsfähigkeit von Vorteil ist. Wie in Abbildung 1 veranschaulicht, sind Lithium-Ionen Batterien alternativen, kommerziell

erhältlichen elektrochemischen Energiespeichersystemen hinsichtlich der spezifischen Energie und der spezifischen Leistung deutlich überlegen.⁴

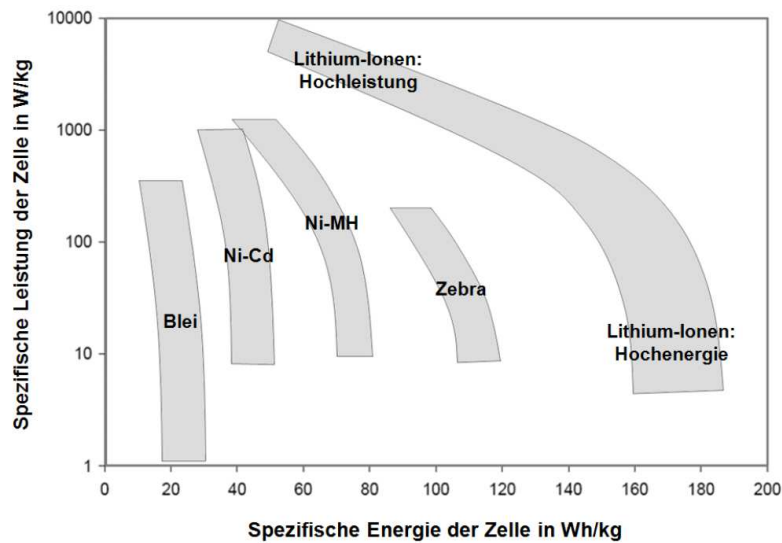


Abbildung 1: Vergleich verschiedener elektrochemischer Speichersysteme hinsichtlich spezifischer Leistung und spezifischer Energie.⁴

Nach wie vor besteht bei Lithium-Ionen Batterien allerdings erhebliches Optimierungspotenzial: So stellen sowohl der hohe Preis der Ausgangsmaterialien als auch das aufwendige Fertigungsverfahren einen enormen Kostenfaktor dar, weswegen neben der Entwicklung neuer, günstiger Aktivmaterialien auch die Optimierung der Herstellungsverfahren zur Kostensenkung beitragen sollte. Das große wissenschaftliche Interesse an der Lithium-Ionen Technologie beweist der drastische Anstieg an wissenschaftlichen Publikationen in den letzten 20 Jahren, der in Abbildung 2a gezeigt ist. Die ökonomische Bedeutung der Elektromobilität kommt in Abbildung 2b durch den deutlichen Anstieg der weltweiten Zulassungszahlen von Elektroautos zum Ausdruck.

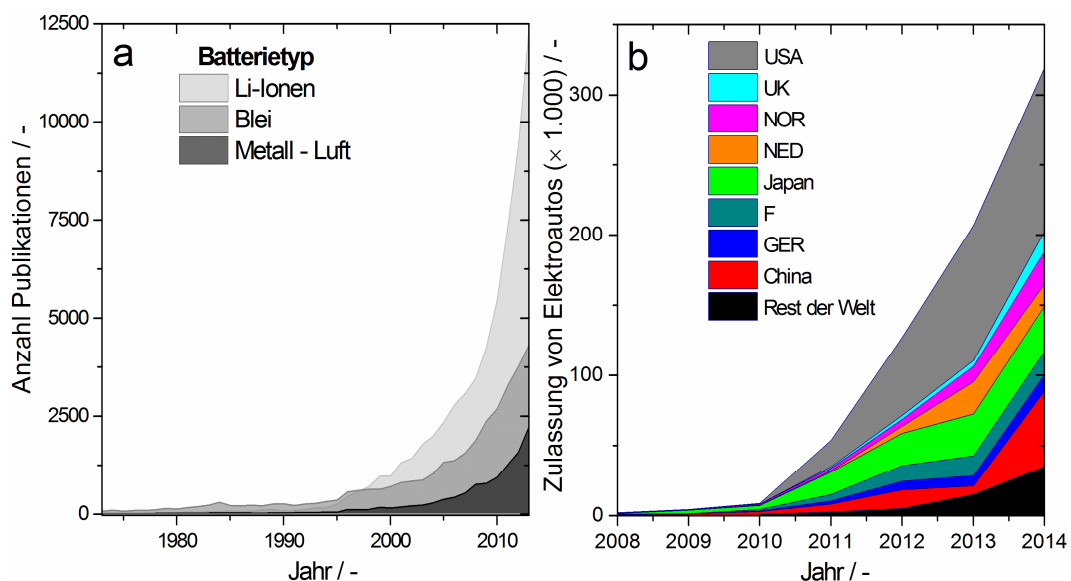


Abbildung 2: (a) Histogramm der Anzahl an Publikationen bzgl. verschiedener Batterietypen (Quelle: Scopus), (b) Histogramm zur jährlichen Zulassung von Elektrofahrzeugen in verschiedenen Ländern.⁵

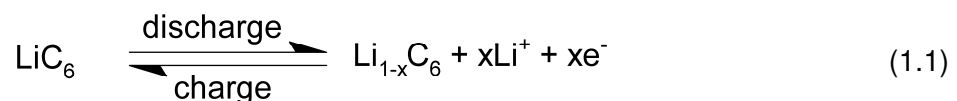
1.1 Funktionsweise und Prozessierung von Lithium-Ionen-Batterieelektroden: Stand der Technik

Zunächst soll die Funktionsweise von Lithium-Ionen Zellen und die Prozessführung bei der Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen Zellen erläutert werden, bevor die Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit vorgestellt werden.

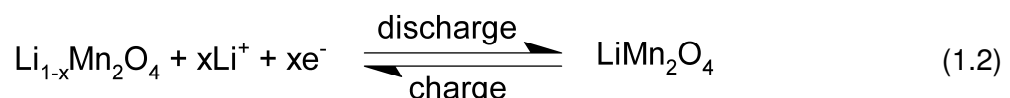
1. Funktionsprinzip von Lithium-Ionen Zellen

Lithium-Ionen Zellen zählen zu den sekundären galvanischen Zellen, die reversibel elektrische Energie in chemische Energie umwandeln und speichern und diese wieder als elektrische Energie abgeben können. Aufgrund einer Coulomb-Effizienz von fast 100% arbeiten Lithium-Ionen Akkus nahezu verlustfrei und sind daher vielen alternativen Energiespeichern, wie beispielsweise Druckluft- oder Pumpspeicherkraftwerken, hinsichtlich des Wirkungsgrads überlegen. In sekundären galvanischen Zellen laufen reversible Redox-Reaktionen ab, die im Gegensatz zu primären Zellen ein direktes Wiederaufladen der Zelle durch Umkehrung der Stromrichtung ermöglichen. In Lithium-Ionen Zellen fungieren zwei Elektroden als Wirtsstruktur, in die Lithium-Ionen (Li^+) bei der Zellreaktion aus- und eingelagert werden. Diese Ein- und Auslagerungsreaktion wird als (De-) Interkalation bezeichnet. Die reversible Energiespeicherung in diesen Zellen beruht auf einer Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode bei Einlagerung von Lithium (Li) Ionen in die Gitterstruktur des jeweiligen Aktivmaterials.⁶

Während des Entladevorgangs wird die Anode oxidiert, wobei die zuvor in der Gitterstruktur des Anodenmaterials gespeicherten Lithium-Ionen unter Abgabe je eines Elektrons ausgelagert werden. Anschließend diffundieren diese Ionen zur Kathode und interkalieren dort wiederum in die dortige Aktivmaterialstruktur. Die Kathode wird in diesem Fall reduziert. Bei Verwendung von Graphit als Anoden-Aktivmaterial läuft im Entladefall folgende Oxidationsreaktion ab:



Die simultan zur Anodenreaktion ablaufende Kathodenreaktion ist beispielhaft für das Übergangsmetalloxid Lithium-Magnesiumoxid in Gleichung 1.2 gezeigt:



Beide Elektroden, Graphit-Anode und Übergangsmetalloxid-Kathode, bestehen aus porösen Schichten mit Schichtdicken von $d_{\text{Schicht}} \approx 50\text{-}100\mu\text{m}$, die aus $1\text{-}10\mu\text{m}$ großen Partikeln zusammengesetzt sind. Organische Lösungsmittel, in denen Li-Ionen löslich sind, dienen als Elektrolyt, und ermöglichen die Diffusion der Lithium-Ionen zwischen den beiden Elektroden. Der

Elektrolyt sollte stabil sein gegen hohe Zellspannungen von bis zu $U_{\text{Zelle}} = 5 \text{ V}$, weshalb üblicherweise keine wasserbasierten Elektrolyte zum Einsatz kommen. Stattdessen werden häufig Mischungen verschiedener Esterverbindungen (z.B.: Ethylencarbonat) mit ausreichender Polarität und Fließfähigkeit als Lösemittel eingesetzt, in denen Lithium-Salze zur Gewährleistung hoher Ionenleitfähigkeit gelöst werden⁷. Durch Wahl geeigneter Elektrolytmischungen lässt sich der Lithiumverlust als Folge unerwünschter Nebenreaktionen minimieren.⁷⁻⁹ Auf Nebenreaktionen, speziell hinsichtlich der „*Solid Electrolyte Interphase*“ (SEI)-Bildung wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels eingegangen. Um direkte Kontaktierung beider Elektroden und daraus folgende interne Kurzschlüsse zu vermeiden, muss zusätzlich eine isolierende Membran, die sog. Separatormembran, zwischen beiden Elektroden positioniert werden. Neben der elektrischen Trennung der Elektroden muss die Separatormembran eine Durchlässigkeit für Li-Ionen gewährleisten.

Die während des Entladens ablaufenden Vorgänge sind schematisch in Abbildung 3 gezeigt und lassen sich wie folgt zusammenfassen:^{10,11}

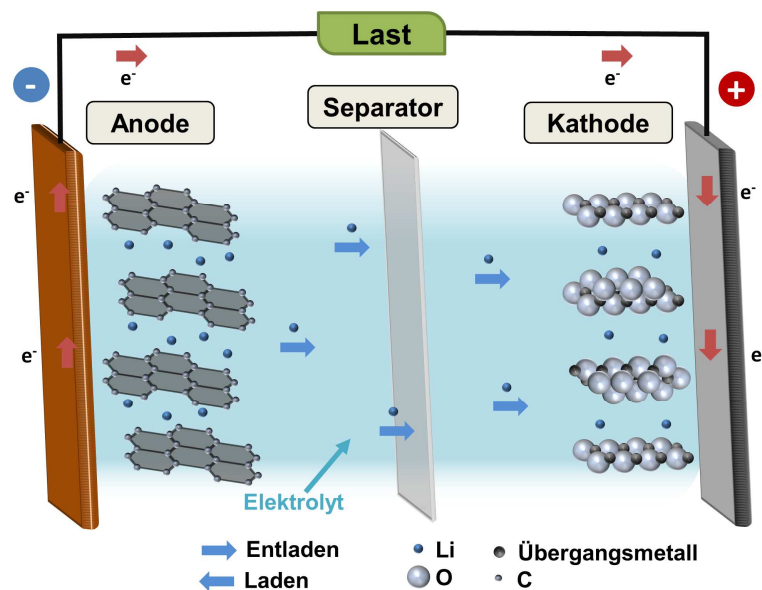


Abbildung 3: Schematische Zeichnung des Aufbaus einer Lithium-Ionen Zelle und der während der Entladereaktion ablaufenden Transportphänomene.

1. In den Graphit eingelagertes Lithium wird an der Graphit-Elektrolyt-Grenzfläche zu einfach positiv geladenen Lithium-Ionen oxidiert. Eine Solvathülle aus Elektrolytmolekülen und Gegenanionen formt sich um das Kation.
2. Die freigewordenen Elektronen wandern durch die elektrisch leitfähige, poröse Anodenstruktur zur metallischen Ableiterfolie am Grund der Elektrodenstruktur.
3. In paralleler Weise diffundieren zum einen die Li-Kationen durch den Elektrolyten und durch die Separatormembran zur Kathodenseite; zum anderen fließen Elektronen über

einen externen Stromleiter zur Kathode, wodurch ein elektrischer Verbraucher angetrieben werden kann.

4. An der Elektrolyt-Kathoden-Grenzfläche wird die Solvathülle der Li-Kationen abgestreift und die Li-Kationen werden in die Aktivmaterialstruktur eingelagert. In Folge des Elektronenflusses zur Kathode findet eine Reduktion der Übergangsmetallionen statt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird für die in der Literatur teilweise missverständlich verwendeten Begriffe Lithium-Ionen Zelle und Batterie folgende Definition verwendet: Als Zellen werden einfache galvanische Elemente bestehend aus Anode, Kathode, Separator, Elektrolyt und Zellgehäuse bezeichnet. Als Batterie wird dagegen die serielle oder parallele Zusammenschaltung mehrerer Zellen angesehen.¹² Als Halbzellen werden nach gebräuchlicher Definition Elektroden bezeichnet, die in eine reaktive Ionenlösung, Elektrolyt genannt, getaucht sind. Durch Kombination zweier Halbzellen erhält man ein galvanisches Element bzw. eine Vollzelle. In dieser Arbeit werden abweichend von der allgemeinen, aber in Übereinstimmung mit der für Li-Ionen Zellen üblichen Nomenklatur, folgende Bezeichnungen verwendet: Als Halbzellentests werden Elektrodentests in galvanischen Elementen gegen elementare Lithium-Elektroden bezeichnet. Als Vollzellen werden dagegen Zellen bestehend aus zwei Interkalationsmaterial-Elektroden bezeichnet.

II. Anforderungen an Li-Ionen Elektroden und Auswahlkriterien für Aktivmaterialien

Aus den während der Redox-Reaktion ablaufenden Vorgängen lassen sich folgende Anforderungen hinsichtlich der Elektrodeneigenschaften formulieren:^{13,14}

- Hohe volumetrische Lithium Speicherkapazität in der Gitterstruktur des Aktivmaterials.
- Geringe Volumenänderungen beim Ein- und Auslagern der Li-Ionen.
- Hohes elektrochemisches Potential zwischen Anoden- und Kathodenmaterial.
- Hohe elektrische Leitfähigkeit und geringe Ionendifusionslimitierung.
- Hohe Raten- und Zyklenstabilität, sowie hohe Stabilität gegenüber Nebenreaktionen.
- Schließlich sollte das Aktivmaterial preiswert und ausreichend verfügbar sein.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, spielt zunächst die Auswahl geeigneter Anoden- und Kathoden-Aktivmaterialien eine wichtige Rolle. Darüber hinaus sind jedoch auch elektrochemisch inaktive Elemente von zentraler Bedeutung für die Elektroden, worauf im Folgenden kurz eingegangen werden soll:¹⁵

- Leitfähige Metallfolien, sog. Ableiterfolien, dienen als Stromsammler und verbinden die Aktivmaterialschichten mit dem externen Stromleiter. In der Regel wird anodenseitig Kupferfolie und kathodenseitig Aluminiumfolie verwendet.
- Mit Hilfe von partikulären Leitfähigkeitsadditiven wird die elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenschicht erhöht. Üblicherweise werden mittels nanoskaliger Rußpartikel oder sog. *Carbon Nanotubes* elektrische Leitpfade in der Kompositelektrode erzeugt.
- Polymere Additive werden den Elektrodenschichten zugegeben, um einerseits die mechanische Stabilität des Films und die Haftung der Elektrodenschicht an der Stromsammlerfolie zu gewährleisten. Da die Elektrodenschichten in industriellen Produktionsprozessen zumeist als Suspensionen, auch Slurries genannt, auf die jeweilige Ableiterfolie beschichtet werden, dienen diese Polymere andererseits auch zum Einstellen der Suspensionsviskosität.

Die verwendeten Aktivmaterialien, Additive und die gewählten Parameter der Elektrodenschicht bestimmen maßgeblich die Eigenschaften der Li-Ionen Zelle. In Forschung und Produktion üblicherweise eingesetzte Materialien werden in Kapitel 2.3 vorgestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Bestandteile werden Li-Ionen Elektroden auch als Kompositschichten bezeichnet. Im folgenden Abschnitt soll kurz auf kritische Auswahlparameter hinsichtlich der Zusammensetzung und Zielparameter für Elektroden eingegangen werden:

Entscheidende Parameter bei der Energiespeicherung sind die gespeicherte Energie, sowie die von der Zelle abgegebene Leistung. Die elektrische Leistung (in Watt) ist als Energie pro Zeit (Joule pro Sekunde) definiert und kann daher als Maß für die Kinetik der Zelle angesehen werden. Hohe Leistungen sind beispielsweise nötig für elektrisch betriebene Automobile, aber auch für Starterbatterien in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor. Die elektrische Leistung wird maßgeblich von der Geschwindigkeit der De-/Interkalation der Lithium-Ionen beeinflusst. Die Interkalationsgeschwindigkeit hängt weiter von der Gitterstruktur des Aktivmaterials ab. Die Gitterstrukturen lassen sich hinsichtlich der Freiheitsgrade der Ionendiffusion unterscheiden. So gibt es Materialien, die Diffusion in einer Raumrichtung (1D), in zwei bzw. drei Richtungen (2D bzw. 3D) zulassen. Durch erhöhte Diffusionsfreiheitsgrade lässt sich die Diffusionsgeschwindigkeit steigern.

Die in elektrochemischen Speichern gebundene Energiemenge $E_{\text{elektr.}}$ (in Wattstunden) ist direkt proportional zur Zellspannung U_{Zelle} (in Volt) und zur Menge der im Aktivmaterial der Zelle gespeicherten Ionen bzw. Elektronen $Q_{\text{Elektrode}}$ (in Coulomb bzw. Amperestunden):

$$E_{\text{elektr.}} = U_{\text{Zelle}} \times I \times t = U_{\text{Zelle}} \times Q_{\text{Elektrode}} \quad (1.2)$$

Die in der Zelle erreichte Zellspannung wird durch die eingesetzten Aktivmaterialien festgelegt. In Abbildung 4 ist das Elektrodenpotential unterschiedlicher Aktivmaterialien gegen reines Li-

thium-Metall gezeigt. Die erreichbare Zellspannung ergibt sich aus der Differenz des Elektrodenpotentials der für Anode und Kathode verwendeten Aktivmaterialien, weswegen Kathodenmaterialien im optimalen Fall ein möglichst hohes und Anodenmaterialien ein möglichst niedriges Potential gegen Lithium besitzen sollten. So liegt beispielsweise die Zellspannung U_{Zelle} für die in Abbildung 4 markierte Graphit (Anode) – LiCoO_2 (Kathode) Zelle bei $U_{\text{Zelle}} \approx 3,6 \text{ V}$. Die volumetrische bzw. gravimetrische Kapazität $C_{\text{Aktivmaterial}}$ eines ausgewählten Elektrodenmaterials wird durch die Anzahl an Li-Ioneninterkalationsplätzen in der Gitterstruktur des Materials festgelegt und ist auf das Volumen bzw. das Gewicht des Aktivmaterials normiert. Diese Normierung auf das Volumen oder das Gewicht ist entscheidend, um unterschiedliche Materialien vergleichen zu können. Darüber hinaus gilt es für viele Anwendungen möglichst hohe volumetrische und gravimetrische Energien zu erreichen.

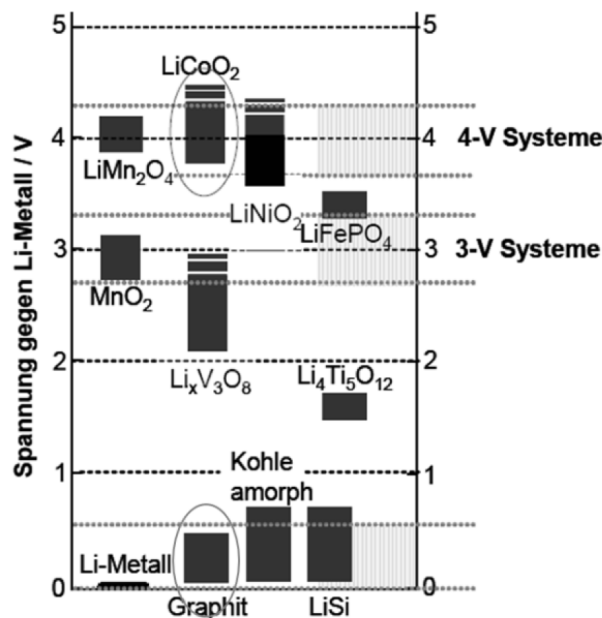


Abbildung 4: Elektrodenpotential unterschiedlicher Materialien gegen reines Lithium-Metall. In der Praxis werden in Anoden solche Aktivmaterialien mit Spannungen kleiner 2 V und in Kathoden solche Materialien mit Spannungen größer 2 V (gegen reines Lithium) eingesetzt.⁴

Bei der Auswahl optimaler Anoden- und Kathodenmaterialpaare für die jeweilige Anwendung spielen neben der spezifischen Leistung und der spezifischen Energie der Materialien die Zyklenstabilität, die Sicherheit bei hohen Ladezellspannungen und hohen Temperaturen, sowie die Stabilität gegenüber unerwünschten Nebenreaktionen eine entscheidende Rolle. Auch kommen anoden- und kathodenseitig häufig Materialkombinationen, sog. *Blends*, aus unterschiedlichen Aktivmaterialien zum Einsatz. Darüber hinaus werden die Eigenschaften der Elektroden durch die gewählte Schichtdicke, die Schichtporosität, sowie die Aktivmaterialpartikelgröße und Additivanteile beeinflusst. Durch geschickte Wahl der Parameter in Bezug auf diese Einflussgrößen lassen sich Elektroden für Hochleistungs- oder Hochenergieanwendungen optimieren.⁴

III. Zellüberspannungen und „Solid Electrolyte Interphase“ (SEI)

Wie zuvor beschrieben ist durch die Wahl einer Anoden- und Kathoden-Aktivmaterialkombination die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode festgelegt. Weitere Faktoren wie das Stabilitätsfenster des Elektrolyten, die elektrochemische Stabilität der Trägerfolien, etc. haben ebenfalls Einfluss auf die finale obere und untere Spannungsgrenze, zwischen denen die Zelle reversibel elektrochemisch zyklisiert werden kann. Diese Spannungsgrenzen bestimmen schließlich das elektrochemische Betriebsfenster der Zelle und den Ladezustand (engl. *State of Charge*, Abkürzung: SOC). Dabei wird die untere Spannungsgrenze einem SOC = 0%, die obere einem SOC = 100% gleichgesetzt. Die Lade-/Entlade-Spannungskurve zwischen beiden Potentialen ist charakteristisch für die verwendete Materialkombination. Die Nenn- bzw. Sollspannung einer Zelle bezieht sich – je nach Definition des Herstellers – auf eine mittlere Spannung zwischen beiden Grenzen, die einem SOC von 50% oder 60% entspricht. Wird das elektrochemische Betriebsfenster verlassen oder sind die verwendeten Materialien schlecht aufeinander bzw. auf die Verwendung abgestimmt, können Überspannungen (die in direkter Folge eine Erhöhung des Zellinnenwiderstands bewirken) in Folge von kinetisch limitierten Transportmechanismen bei den ablaufenden Lade- und Entladevorgängen auftreten. Während der Lade- und Entladevorgänge in der Lithium-Ionen Zelle werden zum einen Li-Ionen aus der Aktivmaterialstruktur ausgelagert und wandern umgeben von einer Solvathülle von einer Elektrode zur anderen. Zum anderen fließen Elektronen parallel über den äußeren Stromkreis. Hierbei laufen verschiedene Transportvorgänge in der Zelle ab, die kinetisch unterschiedlich stark limitiert sind und im Folgenden kurz erläutert werden sollen.¹⁶

- Beim Übergang der Li-Ionen aus dem Elektrolyt in die Aktivmaterialmatrix kann es zu einer Ionenanreicherung im Elektrolyten kommen, wenn der Ionentransport innerhalb der porösen Wirtsstruktur stark limitierend wirkt. Als Folge tritt *Lithium-Plating* auf der Oberfläche einzelner oder mehrerer Partikel und/oder Nebenreaktionen von metallischem Lithium mit Elektrolyt auf. Als *Lithium-Plating* wird nicht interkaliertes, auf der Partikeloberfläche des Elektrodenaktivmaterials abgeschiedenes Lithium bezeichnet.
- Es kann aber auch die Diffusion der Li-Ionen durch die poröse Elektrodenstruktur oder den Separator limitierend wirken. In diesem Fall kommt es ebenfalls zu einer Verarmung von Li-Ionen an der Aktivmaterialoberfläche, z.B. indem durch *Li-Plating* Poren der Separatormembran oder des Aktivmaterials verschlossen werden. Dies kann insbesondere bei sehr hohen Elektrodenschichtdicken den dominierenden Limitierungsmechanismus darstellen.¹⁷
- Schließlich kann die Elektronenleitung in Folge schlechter elektrischer Schichtleitfähigkeit innerhalb der Elektroden oder unzureichender Kontaktierung zwischen Elektrodenschicht und Stromsammelnerfolie die Geschwindigkeit der Redox-Reaktion begrenzen.

Diese, die Transportprozesse der Redox-Reaktion limitierenden Mechanismen, führen schließlich zu Überspannungen in der Zelle. Als Folge werden erhöhte Zellinnenwiderstände erreicht, die schließlich in unterschiedlichen Lade- und Entladespannungen für denselben SOC resultieren. Diese Spannungs-Hysterese ist ein direktes Maß für die energetische Ineffizienz der Zellreaktion.^{12,16,18} Im Folgenden soll kurz auf die bereits erwähnte Nebenreaktion zwischen Elektrolyt und Lithium an der Anodengrenzfläche eingegangen werden. Aufgrund der hohen chemischen Reaktivität von elementarem Lithium sind Elektrolytmischungen normalerweise bei sehr niedrigen oder sehr hohen Zellspannungen nicht stabil gegenüber Nebenreaktionen an der Elektrodengrenzfläche. Bei diesen Nebenreaktionen reagiert einerseits Lithium gemeinsam mit Bestandteilen des Elektrolyten ab, weswegen eine weitgehende Unterdrückung dieser Reaktionen wünschenswert ist. Andererseits führen diese Reaktionen besonders an der Oberfläche der Anode zu einer Passivierung der Elektrodenoberfläche. Hohe spezifische Aktivmaterialoberflächen sind prinzipiell wünschenswert, da hierdurch eine gute Lithiumdiffusion in die Aktivmaterial-Gitterstruktur erreicht wird. Auf Seiten der Anode führen hohe spezifische Aktivmaterialoberflächen allerdings auch zu verstärkter SEI-Bildung und in der Folge zu hohem Lithiumverbrauch. Als Folge davon versucht man einerseits durch stabile Lösungsmittel die unkontrollierte Zersetzung und SEI-Bildung zu verhindern. Andererseits soll diese Nebenreaktion durch gezielte Zugabe von SEI-Additiven zum Elektrolyt aber auch kontrolliert ablaufen. Eine „gesteuerte“ SEI-Bildung führt zu einer gleichmäßig ausgebildeten SEI-Schicht mit definierten Eigenschaften zum Schutz der Anode. Diese Schicht verhindert weiteres Abreagieren von Lithium, ungewünschte Interkalation von Elektrolytkomponenten in die Anode und beugt somit schnellem Altern der Zelle vor. Die SEI-Bildung findet vornehmlich während des ersten Zyklus bei der sogenannten Formierung statt. In der Literatur wird dieses Phänomen ausführlich beschrieben.^{19,20}

IV. Prozessschema zur Elektrodenfertigung

Im folgenden Abschnitt soll die Elektrodenprozessierung basierend auf lösemittelhaltigen, sowie auf wässrigen Slurries vorgestellt werden. Für diese Arbeit spielt die Elektrodenprozessierung eine zentrale Rolle, da das neu entwickelte Slurrykonzept im Zusammenspiel mit der im Folgenden vorgestellten Prozesskette erprobt und evaluiert wurde. Üblicherweise werden bei der Fertigung von Elektroden für Lithium-Ionen Batterien, wie in Abbildung 5 schematisch gezeigt, zunächst die Aktivmaterialpartikel zusammen mit einem Lösemittel und Additiven zu einem homogenen Slurry verarbeitet. Hierbei können die Zugabereihenfolge, sowie die Art und Einstellungsparameter des Mischgeräts großen Einfluss auf die Verteilung der Komponenten, die Desagglomeration aggregierter Feststoffe und das Fließverhalten der prozessierten Suspension haben.^{21–24} In Kapitel 4.2 wird der Einfluss der Zugabereihenfolge und der Mischein-

stellungen bei Verwendung eines Labor-DissolVERRÜHRERS auf die Desagglomeration von Rußaggregaten im Detail beleuchtet. Des Weiteren wird in industriellen Fertigungsprozessen häufig eine Trockenmischung des Aktivmaterials mit einzelnen oder sämtlichen Additiven der Slurryprozessierung vorgeschaltet. Auf diese Weise wird versucht eine verbesserte Aktivmaterial-Additiv-Verteilung zu erreichen.^{23,25,26} Dieser zusätzliche Prozessschritt wurde für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht beleuchtet.

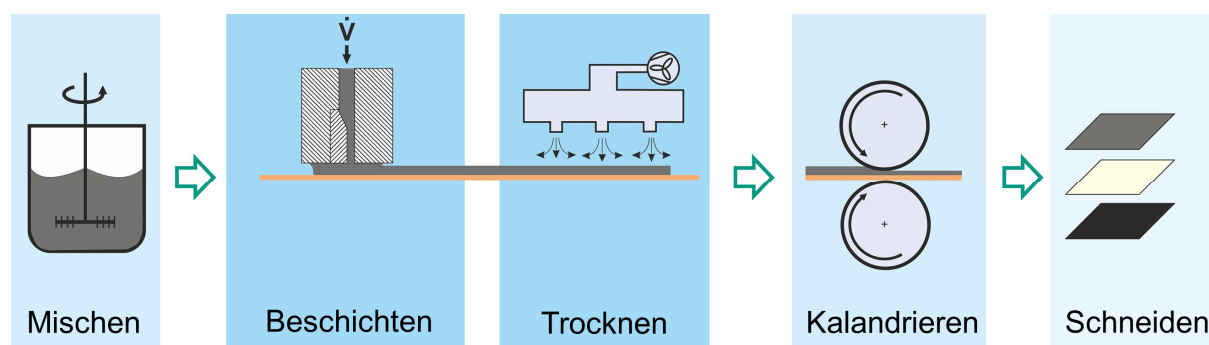


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Prozesskette zur Fertigung von Li-Ionen Batterieelektroden.^{27,28}

Im Anschluss an das Dispergieren der Feststoffkomponenten im Lösemittel wird der Slurry auf eine metallische Trägerfolie beschichtet. Hierbei kommt in industriellen Prozessen zumeist das Schlitzgussverfahren zum Einsatz.^{27,29,30} Im Labormaßstab wird häufig auch das Rakel- oder Siebdruckverfahren verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Einfluss des Slurry-Fließverhaltens auf das Beschichtungsergebnis im Schlitzguss-, Siebdruck- und Rakelverfahren untersucht. Im Anschluss an den Beschichtungsschritt werden die Schichten getrocknet. Die Trocknungsbedingungen können großen Einfluss auf die Binderverteilung und folglich auch auf die Haftungseigenschaften der Elektrodenschicht haben.³¹ Insbesondere unerwünschte Bindermigration während des Trocknungsschritts kann erhebliche negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften von Elektroden haben.^{32,33} Im nächsten Schritt wird die Porosität der trockenen Elektrode durch Kalandrierung reduziert. Hierdurch wird zum einen die volumetrische Energiedichte erhöht; zum anderen kann die elektrische Schichtleitfähigkeit und die Haftfähigkeit der Elektrode verbessert werden.^{31,34} Im abschließenden Prozessschritt werden schließlich einzelne Elektroden herausgestanzt und zusammen mit einer Gegenelektrode und einem Separator zur Zelle verbaut, die anschließend mit einer mit Lithium-Ionen angereicherten Elektrolytflüssigkeit befüllt wird.

1.2 Motivation und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Das zentrale Ziel der hier vorliegenden Dissertation ist die gezielte Einstellung optimierter Verarbeitungs- und Produkteigenschaften für wässrige Elektroden slurries zur Fabrikation von Anodenschichten in Lithium-Ionen Batterien.

Hierzu werden zunächst die Haupteinflussgrößen auf die Fließeigenschaften von herkömmlichen wässrigen Anodenslurries analysiert, beruhend auf Rezepturen nach aktuellem Stand der Technik. Im Anschluss wird der Einfluss rheologischer Größen auf die Desagglomeration partikulärer Strukturen beim Dispergieren der Slurries untersucht. Ein zentraler Schritt der hier vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von maßgeschneiderten Kapillarsuspensionsformulierungen zur Herstellung von graphitbasierten Anodenschichten. Hierbei wird ein Schwerpunkt auf die Wechselwirkung zwischen der für Kapillarsuspensionen essentiellen Zweitflüssigkeit und polymeren Additiven gelegt. Polymere Additive werden in unterschiedlichsten Prozessen und Produkten eingesetzt und haben daher eine große, praktische Relevanz für Formulierungen weit über das Thema Elektrodenfertigung hinaus.

Im anschließenden Teil werden die Eigenschaften der neuentwickelten Anodenslurries basierend auf Kapillarsuspensionen entlang der gesamten Prozesskette mit den Eigenschaften herkömmlicher wässriger Elektroden slurries verglichen. So werden zunächst die Fließeigenschaften der Slurries untersucht. Im nächsten Schritt wird der Einfluss rheologischer Größen auf das Beschichtungsverhalten am Beispiel der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektroden slurries betrachtet. Durch systematische Variation der Rezeptur- und Prozessparameter wird anschließend herausgearbeitet, wie die Mikrostruktur, insbesondere die Schichtporosität und Porengrößenverteilung, sowie die Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs, in Elektrodenfilmen beeinflusst werden kann. Schließlich werden auch die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der hier untersuchten Anodenschichten analysiert. Hierzu kommen Tests zur Untersuchung der Haftfähigkeit, sowie unterschiedliche elektrochemische Tests zum Einsatz.

Im letzten Schritt werden die aus systematischen Parameterstudien gewonnenen Erkenntnisse genutzt, um in einem Prototypenprojekt optimierte, doppelagige Elektroden für die Anwendung in stationären Speichern zu fertigen. Hierzu sollen mit Hilfe eines möglichst einfachen Fertigungsverfahrens Elektroden mit gestufter Porosität hergestellt werden. Unter Zuhilfenahme elektrochemischer Tests wird schließlich geprüft, in wie weit die eingestellte Mikrostruktur die Leistungsfähigkeit der Elektroden in Batteriezellen beeinflusst.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Partikel-Wechselwirkungskräfte und Stabilität von Suspensionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl gewöhnliche Suspensionen, als auch sog. Kapillarsuspensionen untersucht. Zunächst sollen im folgenden Abschnitt ubiquitäre Wechselwirkungen zwischen Partikeln in Suspensionen vorgestellt werden, in Kapitel 2.2 werden schließlich das Konzept und die Besonderheiten von Kapillarsuspensionen im Detail erläutert.

Suspensionen zählen ebenso wie Emulsionen zu den dispersen Mehrphasensystemen. Als Dispersionen werden Mischungen von mindestens zwei unlöslichen Phasen bezeichnet. In diesen Systemen liegt die disperse Phase stets fein verteilt in der umgebenden kontinuierlichen Phase vor. In technischen Anwendungen oder auch in der Natur lassen sich mannigfaltige Formen von Dispersionen finden, wobei die disperse, sowie die kontinuierliche Phase sämtliche Aggregatzustände (fest – flüssig – gasförmig) einnehmen können.³⁵ Dispersionen sind unter thermodynamischen Gesichtspunkten in der Regel nicht stabil, weswegen ohne Stabilisierung der Dispersion eine Entmischung von Haupt- und disperser Phase auftritt.³⁶ Im Fall von Emulsionen liegen sowohl die disperse, wie die kontinuierliche Phase als ineinander unlösliche Flüssigkeiten vor. In Suspensionen sind dagegen Feststoffpartikel in einer flüssigen Hauptphase fein verteilt. Die Charakteristika von Dispersionen werden maßgeblich durch die Eigenschaften der dispersen Phase bestimmt. Im Falle von Suspensionen sind dies beispielsweise der Feststoffvolumenanteil, die mittlere Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelform, sowie die Oberflächenrauheit der Partikel.³⁷ Der Feststoffanteil ϕ_{solid} in Suspensionen ist folgendermaßen definiert:

$$\phi_{\text{solid}} = \frac{V_{\text{solid}}}{V_{\text{liquid}} + V_{\text{solid}}} . \quad (2.1)$$

V_{solid} bezeichnet hierbei das Feststoffvolumen und V_{liquid} das von der flüssigen Hauptphase eingenommene Volumen. Werden sog. Kapillarsuspensionen betrachtet, die zwei nichtmischbare Flüssigkeiten enthalten, so steht V_{liquid} für das addierte Volumen aus Haupt- und Zweitphase. Liegt die mittlere Partikelgröße der festen Phase zwischen 1nm und 10 μm , kann die Suspension auch als kolloidales System bezeichnet werden.³⁸

2.1.1 Partikel-Partikel-Wechselwirkungen

In kolloiden Systemen wirkt auf einzelne Partikel neben der Brown'schen Molekularbewegung die Gravitationskraft. Die Gravitationskraft hängt von der Partikelgröße x_P in der dritten Potenz ab und ist proportional zur Dichtedifferenz zwischen fester und flüssiger Phase.

$$F_G = \frac{\pi}{6} (\rho_{\text{solid}} - \rho_{\text{liquid}}) g (x_P)^3 \quad (2.2)$$

Wirken starke Gravitationskräfte in einer Suspension aufgrund großer oder aggregierter Partikel oder aufgrund eines großen Dichteunterschied zwischen fester und flüssiger Phase, so tritt innerhalb kurzer Zeit Entmischung als Folge von Sedimentation auf.

Neben äußeren Kräften, die auf die kolloidalen Partikel wirken, wechselwirken die Partikel auch miteinander, wobei folgende Wechselwirkungsarten auftreten können:

- Van-der-Waals Wechselwirkung
- Elektrostatische Wechselwirkung
- Sterische Wechselwirkung
- Formschlüssige Verbindung
- Kapillarkräfte

Die allgegenwärtige van-der-Waals Wechselwirkung zwischen Partikeln beruht auf permanenten oder temporär induzierten Dipolen, die in Anziehungskräften zwischen benachbarten Partikeln resultieren. Für zwei Kugeln mit unterschiedlichen Durchmessern x_1 bzw. x_2 , die in sehr kleinem Abstand r zueinander positioniert sind ($r \ll x_1$ bzw. x_2) berechnet sich die wirkende van-der-Waals-Kraft F_{vdW} wie folgt.³⁹

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{12} \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

A_H bezeichnet in diesem Fall die von der Feststoffart abhängige Hamaker-Konstante. Die van-der-Waals Kraft ist proportional zum Partikelabstand im Quadrat, weswegen diese Kraft nur bei kleinen Partikeldistanzen eine signifikante Rolle spielt.

Elektrostatische Wechselwirkungen in Suspensionen beruhen auf unterschiedlicher elektrischer Ladung von Partikeln und können zu anziehenden oder abstoßenden interpartikulären Kräften führen. Der Einfluss elektrostatischer Kräfte hängt zudem stark von der elektrischen Leitfähigkeit des Lösemittels und der Partikel ab. Sobald bei leitfähigen Partikeln ein Kontakt auftritt gleichen sich die Ladungen aus, weswegen elektrostatische Wechselwirkungen vornehmlich bei schlecht leitenden Partikelsystemen eine große Rolle spielen. Formschlüssige Partikelverbindung kann vor allem bei Partikeln mit hohen Aspektverhältnissen oder mit rauen Partikeloberflächen eine große Rolle spielen. Hierbei stören sich die Partikel gegenseitig bei der freien Bewegung im Lösemittel der Suspension. Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme lassen sich elektrostatische Wechselwirkungen (Einsatz elektrisch leitfähiger Graphitpartikel) und formschlüssige Verbindung zwischen Partikeln (Verwendung sphärischer bzw. nicht zum Formschluss neigender Graphitpartikel) ausschließen. Darüber hinaus können sterische Wechselwirkungen zwischen den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Partikeln zunächst ausgeschlossen werden, da die Partikeloberflächen nicht modifiziert wurden.

Durch den Einsatz von polymeren Additiven, die auf den Partikeloberflächen adsorbieren, kann es dennoch zu sterischer Stabilisierung der Partikel in der Suspension kommen, was detailliert in Abschnitt 2.1.3 erläutert wird.

Bei der Formulierung von Kapillarsuspensionen wird zu gewöhnlichen Suspensionen eine kleine Menge einer zusätzlichen zweiten Flüssigkeit gegeben. Diese Zweitflüssigkeit ist nicht mischbar mit der Hauptflüssigkeit und reichert sich aufgrund von Kapillarkräften in den Partikelzwischenräumen an. Eine detailliertere Beschreibung des Kapillarsuspensionskonzepts und des Einflusses der Benetzungseigenschaften wird in Kapitel 2.2 gegeben. Sind zwei gleich große, ideal-sphärische Partikel mit Durchmesser x_P über eine Flüssigkeitsbrücke miteinander verbunden, so lässt sich die Kapillarkraft F_{Kap} folgendermaßen beschreiben.^{40,41}

$$F_{Kap} = f(V_{sek}^*, r^*) \frac{1}{2} x_P \Gamma_{12} \cos\theta_{12}. \quad (2.4)$$

Die Kapillarkraft ist somit direkt proportional zum Partikeldurchmesser x_P und zur Grenzflächenspannung zwischen Haupt- und Zweitflüssigkeit Γ_{12} . Des Weiteren hängt die Kapillarkraft vom Dreiphasenbenetzungswinkel der beiden flüssigen Phasen auf der Feststoffoberfläche θ_{12} ab. Schließlich gibt es einen funktionellen Zusammenhang $f(V_{sek}^*, r^*)$ zwischen der Kapillarkraft und dem Volumen der Zweitflüssigkeit in der Kapillarbrücke V_{sek}^* , sowie dem normierten Partikelabstand $r^* = \frac{2r}{x_P}$. Unter der Annahme, dass die Partikel sich berühren und das Zweitflüssigkeitsvolumen in der Kapillarbrücke deutlich kleiner als der Partikeldurchmesser ist, vereinfacht sich Gleichung 2.4 folgendermaßen.^{41,42}

$$F_{Kap} = \pi \Gamma_{12} x_P \cos\theta_{12} \quad (2.5)$$

Der zur Berechnung der Kapillarkraft benötigte Dreiphasenkontaktwinkel θ_{12} kann entweder mittels der Methode des sitzenden Tropfens („*pendant drop*“ Methode) direkt am ternären System bestimmt werden (siehe: Kapitel 3.3.1) oder durch die erweiterte Young-Dupré-Gleichung berechnet werden.^{43,44}

$$\theta_{12} = \arccos \left(\frac{\Gamma_{2a} \cos\theta_{2a} - \Gamma_{1a} \cos\theta_{1a}}{\Gamma_{12}} \right). \quad (2.6)$$

Bei der erweiterten Young-Dupré-Gleichung wird zur Berechnung von θ_{12} die Oberflächenspannung der Hauptphase Γ_{1a} und der Zweitphase Γ_{2a} , die Kontaktwinkel der Hauptphase θ_{1a} und der Zweitphase θ_{2a} auf der Feststoffoberfläche an Umgebungsluft, sowie die Grenzflächenspannung zwischen beiden Flüssigkeiten Γ_{12} herangezogen. In Abbildung 6 sind schematisch sämtliche in diesem Kapitel eingeführten Wechselwirkungen und Kräfte, sowie die resultierenden Kraftvektoren auf Partikel gezeigt. Betrachtet man den Einfluss der Partikelgröße auf die hier betrachteten Kräfte, so ist festzustellen, dass sowohl die van-der-Waals Kraft, wie die Kapillarkraft proportional mit der Partikelgröße zunehmen.

Die Gravitationskraft steigt jedoch mit der Partikelgröße in der dritten Potenz. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Gravitationskraft bei Verwendung sehr großer Partikel gegenüber anderen Kräften dominiert und es tritt bei entsprechenden Dichteunterschieden zwischen Feststoff und Flüssigkeit Phasenseparation durch Sedimentation auf. Werden Spuren einer zweiten Flüssigkeiten zu einer Suspension mit mikrometergroßen oder nanoskaligen Partikeln gegeben, so dominiert dagegen die Kapillarkraft, die in der Regel ein bis zwei Dekaden größer als die van-der-Waals Kraft ist.⁴⁵ Wird allerdings keine Zweitflüssigkeit beigemischt, so sind die van-der-Waals Kräfte für Partikel dieser Größe bestimmend. Diese Überlegungen werden jedoch darüber hinaus noch von weiteren Faktoren, wie beispielsweise der Dichte oder Hamaker-Konstante beeinflusst und gelten zudem nur, wenn elektrostatische Kräfte, Formschluss und weitere Einflussfaktoren zu vernachlässigen sind.

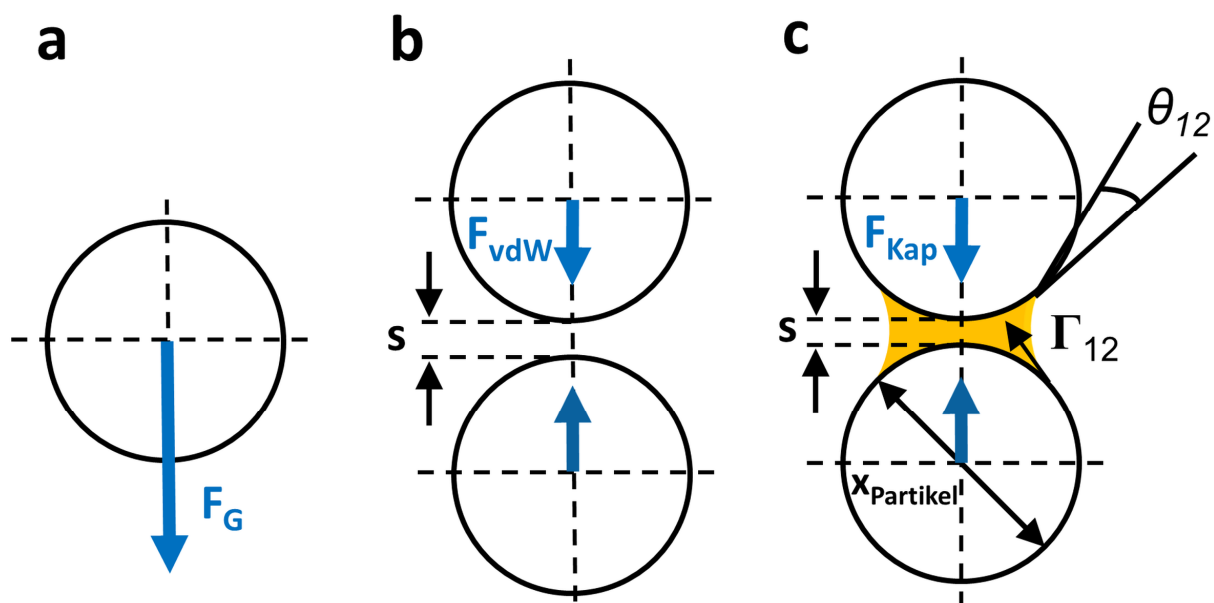


Abbildung 6: Auf Partikel in Suspensionen wirkende Kräfte (Richtungsvektoren der Kräfte dargestellt als blaue Pfeile): (a) Gravitationskraft, (b) Zweikugelmodell zur Veranschaulichung der van-der-Waals-Kraft zwischen zwei Partikeln. (c) Schematische Darstellung der Kapillarkraft zwischen zwei Partikeln nach Zugabe einer zweiten unlöslichen Flüssigkeit, die zwischen den Partikeln platziert ist (Zweitflüssigkeit in gelb).

2.1.2 Partikelzerkleinerung und Kräfte auf Partikel in strömenden Medien

Die Zerkleinerung von Einzelpartikeln und Agglomeraten stellt eine der Grundoperationen der mechanischen Verfahrenstechnik dar und erste empirische Erfahrungen sind in etwa so alt wie die Menschheit selbst. So wurden bereits in der Steinzeit Hülsenfrüchte mit primitiven Mörsern gemahlen; im Altertum verwendete man mit Muskelkraft betriebene Mahlsteine, welche Jahrhunderte später schließlich mit Wind- oder Wasserkraft angetrieben wurden.⁴⁶ Mit Hilfe von Zerkleinerungsapparaten lassen sich die Produkteigenschaften hinsichtlich mittlerer, maximaler Partikelgrößen oder der gesamten Partikelgrößenverteilung einstellen. Rumpf führte in den 50er bzw. 60er Jahren des letzten Jahrhunderts eine Systematik für die bei der Zerkleinerung wirkenden Partikelbeanspruchungen ein.^{46,47} Demnach lassen sich die Mechanismen bei der

Partikel- oder Agglomeratzerkleinerung in Bezug auf die wirkenden Beanspruchungsmechanismen klassifizieren. Wie in Abbildung 7 gezeigt, können grundsätzlich vier Beanspruchungsarten unterschieden werden. Zerkleinerung kann in Folge von Druck- und Schubbeanspruchung erfolgen, welche an mindestens zwei Kontaktstellen auf das Partikel oder Agglomerat wirkt (siehe: Abbildung 7a). Diese Kontaktstellen können Rühr-, Misch- und Zerkleinerungswerkzeuge oder andere Partikel bilden. Trifft das Partikel oder Agglomerat dagegen mit hoher Geschwindigkeit auf ein Werkzeug, die Wandung oder ein anderes Partikel und zerbricht, so spricht man von Zerkleinerung in Folge von Prallbeanspruchung (siehe: Abbildung 7b). Auch als Folge von Beanspruchungen durch das umgebende, strömende Medium kann Partikelzerkleinerung erfolgen, wie in Abbildung 7c für eine Scherströmung schematisch gezeigt. Diese Beanspruchungsart ist jedoch im Vergleich zu Druck-, Schub oder Prallbeanspruchung relativ schwach und genügt häufig nur zum Auflösen lockerer Strukturen, wie Agglomeraten.⁴⁶ Schließlich kann noch die Zufuhr nicht-mechanischer Energie Spannungen in den Partikeln auslösen, die zu einer Zerkleinerung führen (siehe: Abbildung 7d). Hierbei sind thermische, elektrische und chemische Energie zu nennen.

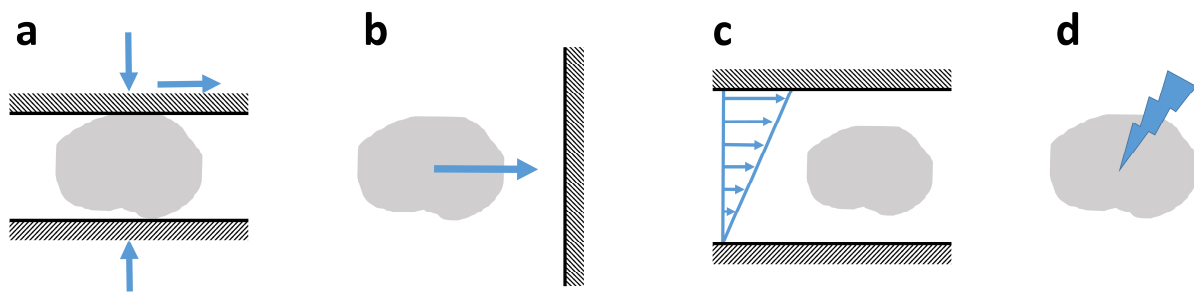


Abbildung 7: Schematisch Darstellung der Zerkleinerungsmechanismen von Partikeln nach Rumpf^{39,46}: (a) Zerkleinerung in Folge von Druck-Schubbeanspruchung, (b) Prallbeanspruchung, (c) Beanspruchungen durch das umgebende Medium, (d) Beanspruchung durch nicht-mechanische Energiezufuhr.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zerkleinerungsprozesse an Feststoffagglomeraten während der Nassprozessierung von Elektrodenlurries betrachtet. Hierzu kam als Dispergiereinheit eine rotierende Dissolverscheibe zum Einsatz. Die verwendeten Feststoffe liegen oftmals bereits in Pulverform agglomeriert vor und große Agglomerate im getrockneten Elektrodenfilm stellen ein Ausschusskriterium hinsichtlich der Schichtqualität dar. Aus diesem Grund ist eine Zerkleinerung der Agglomerate auf Größenordnungen von höchstens wenigen Mikrometer nötig. Um bewerten zu können welcher Zerkleinerungsmechanismus während der Slurrydispergierung auftritt, werden die wirkenden Kräfte auf Partikel in Strömungen betrachtet. Auf diese Weise wird eine Einschätzung der Wechselwirkungsarten von Agglomeraten mit anderen Partikeln, dem Rührwerkzeug, der Wandung und dem Lösemittel möglich. Zerkleinerung in Folge von Druck- oder Schubbeanspruchung an zwei Agglomeratkontaktstellen, sowie Zerkleinerung

nung durch nicht-mechanische Energiezufuhr können ausgeschlossen. In der Folge soll abgeschätzt werden, ob Zerkleinerung in Folge von Prallbeanspruchung oder Agglomerataufbruch durch Wechselwirkungen mit der Strömung dominieren:

In einem Lösemittel suspendierte Partikel besitzen bei Strömung der Suspension eine Relativgeschwindigkeit zur Strömungsgeschwindigkeit und Richtung des Lösemittels. Diese Relativgeschwindigkeit entspricht der Anströmgeschwindigkeit der umgebenden Hauptflüssigkeit in Richtung des Partikels. Aus der Relativgeschwindigkeit resultiert eine Widerstandskraft F_w am umströmten Partikel.^{39,48} Neben der Widerstandskraft in Folge von Anströmung können Feldkräfte, wie beispielsweise die Gravitationskraft und Druckkräfte auf die Partikel wirken. Mit Hilfe der allgemein gültigen Navier-Stokes-Gleichungen und geeigneter Annahmen lassen sich Feststoff-Fluid-Wechselwirkungen in strömenden Medien analysieren. In der Regel werden Flüssigkeiten in diesem Fall als inkompressibel angenommen. Die Strömungseigenschaften lassen sich mit Hilfe der Reynolds-Zahl Re charakterisieren. Die Reynolds-Zahl gibt als dimensionslose Kennzahl das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften in einer Strömung an. Wie zuvor erwähnt, wurde die hier betrachtete Strömung durch eine rotierende Dissolver-scheibe erzeugt. Aus diesem Grund wird die sog. Rührer-Reynolds-Zahl $Re_{Rührer}$ verwendet, die wie folgt definiert ist:

$$Re_{Rührer} = \frac{n_R d_R^2 \rho_{liquid}}{\eta_{liquid}} \quad (2.7)$$

Hierbei fließt die Rührerdrehzahl n_R , der Durchmesser des Rührerwerkzeugs d_R , sowie die Dichte ρ_{liquid} und die Viskosität η_{liquid} des Lösungsmittels ein. Für kleine Reynolds-Zahlen ($Re < 1$) liegt eine laminare, für sehr große Reynolds-Zahlen ($Re \geq 10.000$) eine turbulente Strömung vor. Turbulenz lässt sich am einfachsten durch das Auftreten von örtlich und zeitlich nicht-konstanten Verwirbelungen charakterisieren. Bei mittleren Reynolds-Zahlen existiert ein Übergangsbereich zwischen laminarem und turbulentem Verhalten. Eine weitere wichtige dimensionslose Kennzahl zur Charakterisierung partikelbeladener Strömungen ist die Stokes-Zahl, mit deren Hilfe die Massenträgheit eines Partikels im Vergleich zu den durch die Strömung erzeugten Kräften auf das Partikel beschrieben wird. Die Stokes-Zahl ist folgendermaßen definiert:

$$St = \frac{x_P^2 \rho_P \pi n_R}{18 \eta_{liquid}} \quad (2.8)$$

Es haben neben den bereits eingeführten Größen der Partikeldurchmesser x_P , sowie die Dichte der Partikel ρ_P Einfluss auf die Stokes-Zahl. Für sehr niedrige Stokes-Zahlen ($St \ll 1$) spielt die Massenträgheit der Partikel eine vernachlässigbare Rolle. Das heißt die Partikel folgen den Stromlinien des umgebenden Mediums. Für mittlere bis große Stokes-Zahlen jedoch können die Partikel den Stromlinien insbesondere bei abrupten Änderungen der Strömungs-

richtung nicht mehr folgen. Dieser Argumentation folgend kann festgehalten werden, dass bei sehr kleinen Stokes-Zahlen Zerkleinerung in Folge von Prall ausgeschlossen werden kann, da die Partikel den Stromlinien folgen und somit dem Rührwerkzeug, der Wandung und sich gegenseitig ausweichen.

Im Folgenden soll etwas detaillierter auf den Fall der Partikel- oder Agglomeratzerkleinerung in Scherströmungen eingegangen werden. Umströmt eine laminare, inkompressible Scherströmung mit hoher Viskosität ein Feststoffpartikel, so rotiert das Partikel und in der Folge werden Schubspannungen induziert. *Raasch* leitete für diesen Fall aus den Navier-Stokes Gleichungen die auftretenden Schubspannungen für ideale zylinder- und kugelförmige Partikel her.⁴⁹ In Abbildung 8 ist ein sphärisches Partikel mit Durchmesser x_P gezeigt, das von einer idealen Scherströmung (Geschwindigkeitsvektoren in blau) in x-Richtung umströmt wird. Das Partikel rotiert in der Folge mit der Rotationsgeschwindigkeit w_P , wobei an der Partikeloberfläche das eingezeichnete Schubspannungsfeld (violette Linien) wirkt.⁵⁰ Die Wandschubspannung τ_w bezeichnet die maximal auftretende Spannung in Folge der Umströmung und ergibt sich für ideal sphärische Partikel zu:

$$\tau_w = 2,5 \eta_{liquid} \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

Die Wandschubspannung τ_w ist somit direkt proportional zur Viskosität der flüssigen Hauptphase, sowie zur Scherrate der Strömung.

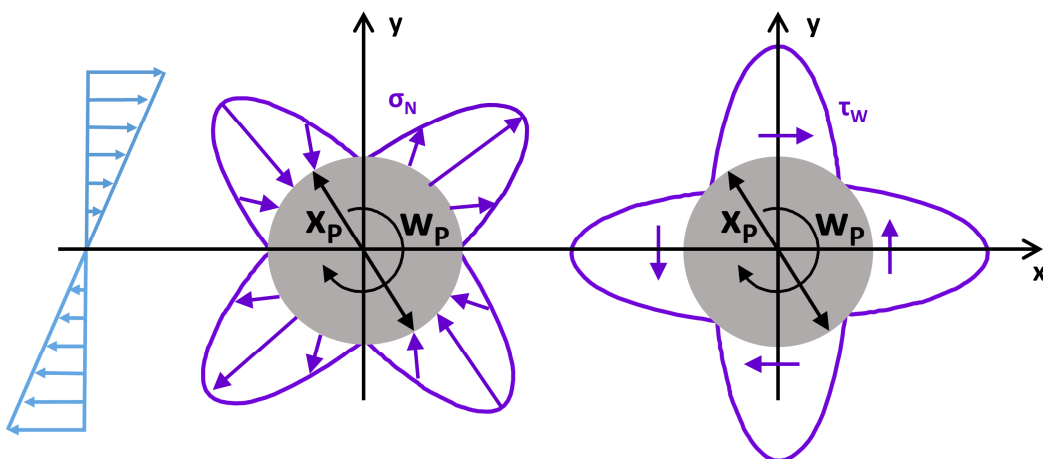


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines rotierenden sphärischen Partikels in einer Scherströmung und wirkende Normalspannungen (σ_N) und Schubspannungen (τ_w) auf der Partikeloberfläche, nach *Raasch*.⁴⁹

2.1.3 Partikel-Additiv Wechselwirkungen / Adsorption von Polymeren

Adsorption an Feststoffgrenzflächen spielt in den unterschiedlichsten Stoffsystemen und Prozessen eine wichtige Rolle. Ein klassisches Gebiet der physikalischen Chemie ist die Adsorp-

tion von Gasen an Feststoffen, welche für diese Arbeit allerdings keine Rolle spielt. Hier werden ausschließlich fest-flüssig-Systeme betrachtet, die beispielsweise gelöste Polymere als Rheologie-Additive enthalten. In der Flüssigkeit gelöste Polymere sind in der Lage mit Feststoffoberflächen wechselzuwirken und sich an der Feststoffgrenzfläche zur flüssigen Phase anzureichern. Das Adsorptionsgleichgewicht wird maßgeblich von der Polymer-Lösemittel bzw. der Polymer-Feststoff Affinität beeinflusst. Starke Adsorption tritt daher einerseits auf, wenn große positive Anziehungskräfte zwischen Polymersegmenten und der Oberfläche wirken. Andererseits wird Adsorption begünstigt, wenn die Lösemittelgüte nicht hoch ist, da sich die Polymere und die Lösemittelmolekülen stark abstoßen. In diesem Fall ist in der Regel die Polymerlöslichkeit im Lösemittel niedrig. Folgende Einflussgrößen spielen hinsichtlich der Lösemittelgüte und der Feststoffaffinität von Polymeren eine bedeutende Rolle.³⁶

- Der Aufbau der Polymere, insbesondere hydrophile und hydrophobe Gruppen
- Hydrophobizität bzw. Hydrophilität der Feststoffoberfläche
- Ladungszustand der Feststoffoberfläche
- Polarität des Lösemittels

Aus thermodynamischer Sicht verlieren die Polymere durch die Anlagerung an der Partikeloberfläche an Entropie durch eingeschränkte Freiheitsgrade hinsichtlich der Ketten-Konformation. Dieser Verlust muss energetisch durch frei werdende Oberflächenenergie, auch Adsorptionsenergie genannt, als Folge der Polymeradsorption ausgeglichen werden. Polymere besitzen häufig unterschiedlich hydrophile Bereiche insbesondere, wenn sie als Blockcopolymere aufgebaut sind. In der Regel adsorbieren daher nur Teile der Polymerkette an der Feststoffoberfläche und das Polymer bildet im adsorbierten Zustand sog. Schleppen (*trains*), Schlaufen (*loops*) und Endgruppen (*tails*), was in Abbildung 9 schematisch gezeigt ist.⁵¹

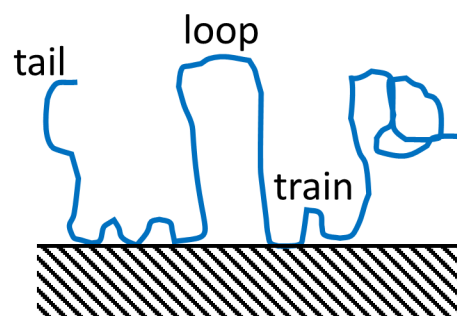


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer adsorbierten Polymerkette auf einer Partikeloberfläche.⁵¹

Die Desorption von adsorbierten Polymeren an Partikeloberflächen ist kinetisch sehr stark gehemmt, da sämtliche adsorbierten Polymerbereiche nahezu gleichzeitig desorbieren müssten, um ein Lösen des Polymers von der Oberfläche zu ermöglichen. Aus diesem Grund kann ein Desorbieren der Polymere häufig nur durch Änderung der Polymerlöslichkeit oder durch Zugabe eines besser adsorbierenden Stoffes erreicht werden. Die Polymerlöslichkeit lässt sich

beispielsweise durch Temperatur- oder pH-Wert Änderung oder durch die Zugabe von Ionen verändern.⁵² Durch Zugabe eines zweiten Stoffes, der eine sehr hohe Affinität zur Feststoffoberfläche hat, entsteht ein neues Adsorptionsgleichgewicht. Werden besser adsorbierende Moleküle zugegeben, so sind diese in der Lage die adsorbierten Polymere von der Feststoffoberfläche zu verdrängen. In der Literatur wird dieses Phänomen häufig hinsichtlich zweier unterschiedlicher, konkurrierender Polymerarten beschrieben.^{53–55}

2.2 Ternäre flüssig-flüssig-fest Systeme

Im Rahmen dieser Arbeit werden ternäre Stoffsysteme bestehend aus zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten und Feststoffpartikeln eingesetzt. Die Nichtmischbarkeit der beiden flüssigen Phasen ist hierbei eine Grundvoraussetzung für die Mischungsstabilität. Solche Mischungen können unterschiedliche Morphologien, das heißt verschiedene Feststoff- und Flüssigkeitsverteilungen, aufweisen. Dies lässt sich auf die physikalischen Eigenschaften der drei beteiligten Stoffe zurückführen. Die folgenden drei physikalischen Phänomene haben maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Dreiphasensystems:

- Der Kapillareffekt, der in einer Minimierung der flüssig-flüssig-Grenzfläche resultiert.
- Die Benetzungseigenschaften der beiden flüssigen Phasen auf der Feststoffoberfläche, bzw. der Dreiphasenbenetzungswinkel im ternären System.
- Die Viskosität des Systems.

Folgende Einflussparameter bestimmen die Eigenschaften der ternären Mischung: die Volumenanteile der drei Phasen, sowie die mittlere Größe, spezifische Oberfläche und Hydrophobizität der Feststoffpartikel. *Velankar* beschreibt die möglichen Zustände und Morphologien ternärer flüssig-flüssig-Feststoffsysteme mit Hilfe eines ternären Prismadiagramms (siehe: Abbildung 10).⁵⁶ Mit Hilfe der Achsen der Dreiecks-Grundfläche werden die Anteile an Fluid A, Fluid B und des Feststoffs (particle) im ternären System veranschaulicht. Auf der vertikalen Achse des Prismas ist die Benetzbarkeit des Feststoffs durch die beiden Fluide abgebildet. Wie in Abbildung 10 ersichtlich, lassen sich mannigfaltige Formen und Morphologien von Dreiphasensystemen erzeugen mit unterschiedlichsten Eigenschaften. Betrachtet man den Fall, dass die Partikeloberflächen von Fluid B besser, jedoch nicht vollständig benetzt werden, so vereinfacht sich das Prisma zu dem in Abbildung 11 gezeigten Dreiecksdiagramm. Vernachlässigt man weitere Einflussfaktoren, indem man den Feststoffanteil als Konstante annimmt und nur die beiden Flüssigphasenanteile variabel lässt, so bewegt man sich entlang der eingezeichneten roten Linie in Abbildung 11. Der Feststoffanteil liegt in diesem Beispiel bei $\phi_{\text{solid}} \approx 25 \text{ vol\%}$, was von großer technischer Relevanz ist, da Mischungen mit Feststoffanteilen $> 50 \text{ vol\%}$ häufig sehr inhomogen und instabil sind. Gibt man zu einer solchen Suspension mit Fluid A als einzigem Lösemittel eine kleine Menge ($\phi_{\text{sek}} = 0,3 - 5 \text{ vol\%}$) der die

Partikel besser benetzenden Flüssigkeit B, so bildet sich eine Kapillarsuspension im sog. *Pendular State*.⁴²

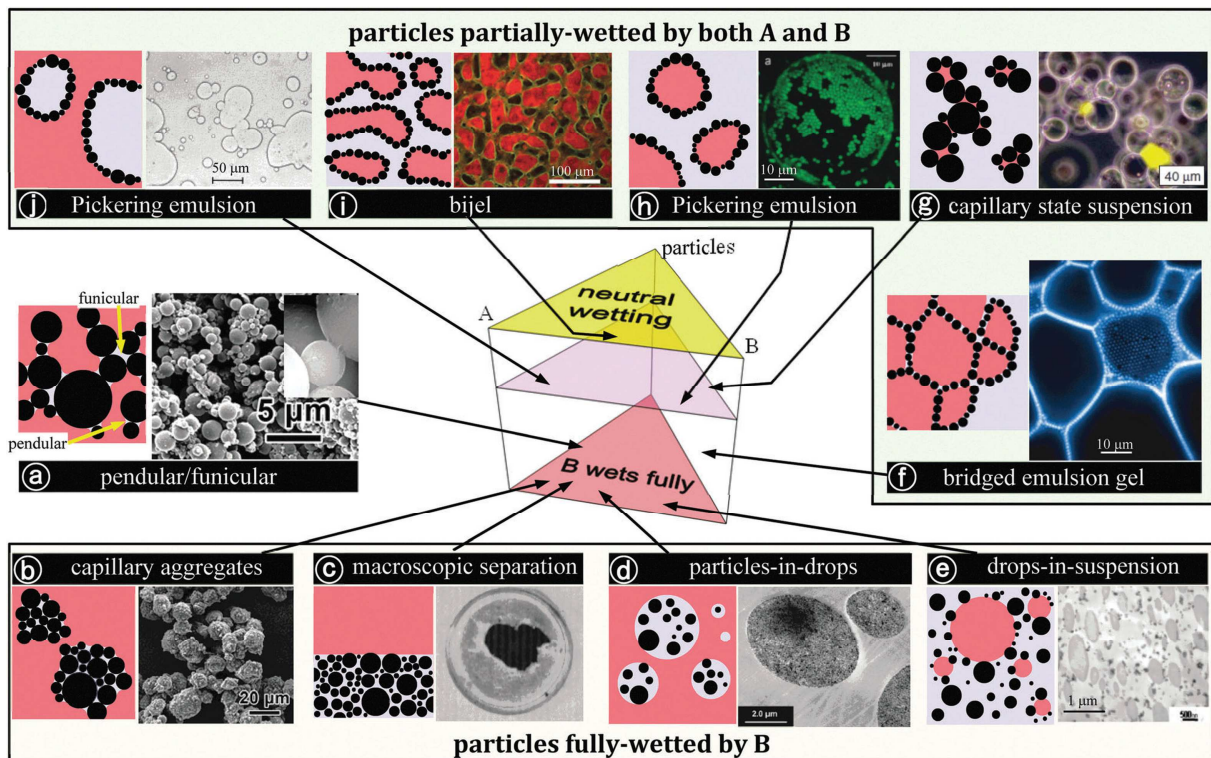


Abbildung 10: Prismatisches Diagramm zur Darstellung unterschiedlicher Morphologien von ternären flüssig-flüssig-Feststoff Systemen.⁵⁶

Wird die Zweitflüssigkeitsmenge gesteigert, so tritt Umbenetzungsagglomeration auf („funicular State“), wobei große, kugelförmige Agglomerate aufgrund der Übersättigung der Kapillarbrücken gebildet werden.^{57,58} Bei weiterer Erhöhung der Zweitphasenmenge tritt zunächst eine Phasenumkehrung auf, die zur Entstehung sog. Pickering-Emulsionen führt. In diesem Fall sind Tropfen der flüssigen Phase mit dem geringeren Volumenanteil umgeben von der dominierenden flüssigen Phase. Die Partikel ordnen sich an der flüssig-flüssig-Grenzfläche an. Bei weiterer Steigerung der Menge an Flüssigkeit B bildet sich eine Kapillarsuspension im sog. *Capillary State*. Die erstmals von *Koos* und *Willenbacher* beschriebenen, sogenannten Kapillarsuspensionen können entweder im *Pendular* oder *Capillary State* vorliegen.⁴² Die Eigenschaften dieser ternären Stoffklasse werden im nachfolgenden Kapitel 2.2.1 ausführlich beschrieben.

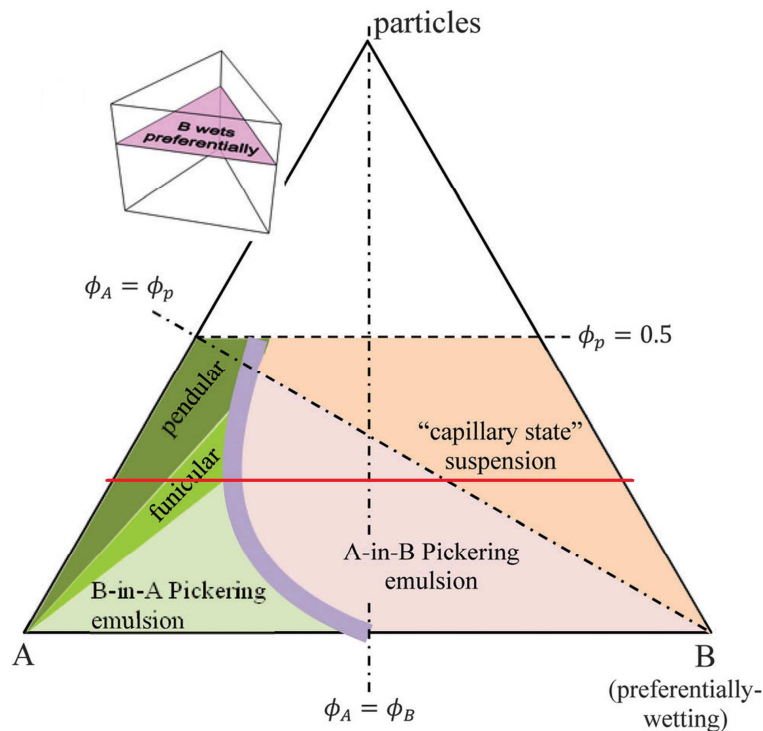


Abbildung 11: Dreiecks-Zustandsdiagramm für einen festgelegten Benetzungszustand (Flüssigkeiten A und B benetzen die Partikeloberflächen teilweise). Entlang der eingezeichneten roten Linie bewegt man sich, falls die Feststoffkonzentration festgelegt ist und ausschließlich die Anteile der beiden flüssigen Phasen A und B variabel sind. Der eingezeichnete violette Streifen repräsentiert den Bereich der Phasenumwandlung, wobei sich die Hauptphase der Suspension von A nach B bzw. umgekehrt ändert.⁵⁶

2.2.1 Kapillarsuspensionen

Wie zuvor bereits erwähnt, werden ternäre Systeme bestehend aus Hauptflüssigkeit, Feststoffpartikeln und einer kleinen Menge (zwischen 0,3 vol% und 5 vol%) einer mit der Hauptphase nichtmischbaren Zweitflüssigkeit als Kapillarsuspensionen bezeichnet. Der Zweitphasenanteil ϕ_{sek} in Kapillarsuspensionen ist als Anteil des Zweitphasenvolumens V_{sek} am Gesamtvolumen V_{ges} der Suspension definiert:

$$\phi_{\text{sek}} = \frac{V_{\text{sek}}}{V_{\text{ges}}} \quad (2.10)$$

Der Nomenklatur von *Koos* und *Willenbacher* folgend befinden sich Kapillarsuspensionen im *Pendular State*, wenn die Zweitflüssigkeit die Partikeloberflächen besser benetzt als die Hauptphase. Entsprechend tritt der *Capillary State* auf, wenn die Zweitflüssigkeit die Partikel schlechter benetzt.^{42,59} Im *Pendular State* sind einzelne Partikel durch kapillare Flüssigkeitsbrücken verbunden, wohingegen im *Capillary State* Zweitphasentropfen von Partikelclustern umgeben sind. In Abbildung 12 sind Konfokalmikroskopaufnahmen von Siliziumdioxid-Partikelbasierten Kapillarsuspensionen im *Pendular State* (Abbildung 12a, $\theta_{12} = 61^\circ$) und im *Capillary State* (Abbildung 12b, $\theta_{12} = 94^\circ$) gezeigt.⁶⁰ Aufgrund der Nichtmischbarkeit von Haupt- und

Zweitphase bestimmt die Kapillarkraft die Eigenschaften des ternären Systems. Die Zweitflüssigkeit ordnet sich während der Zugabe in den Zwickeln zwischen den Partikeln an und minimiert auf diese Weise die Grenzfläche zur Hauptphase. Schließlich bildet sich ein die Probe durchziehendes Netzwerk aus über Flüssigkeitsbrücken verbundenen Feststoffpartikeln. In Abhängigkeit vom Zustand, in dem sich die Kapillarsuspension befindet, können die Partikel unterschiedliche Konfigurationen einnehmen, wie in Abbildung 12 anschaulich gezeigt.^{60,61} Unabhängig vom *Capillary* oder *Pendular State* geht mit der Netzwerkbildung auf makroskopischer Ebene eine drastische Änderung der Fließeigenschaften einher.

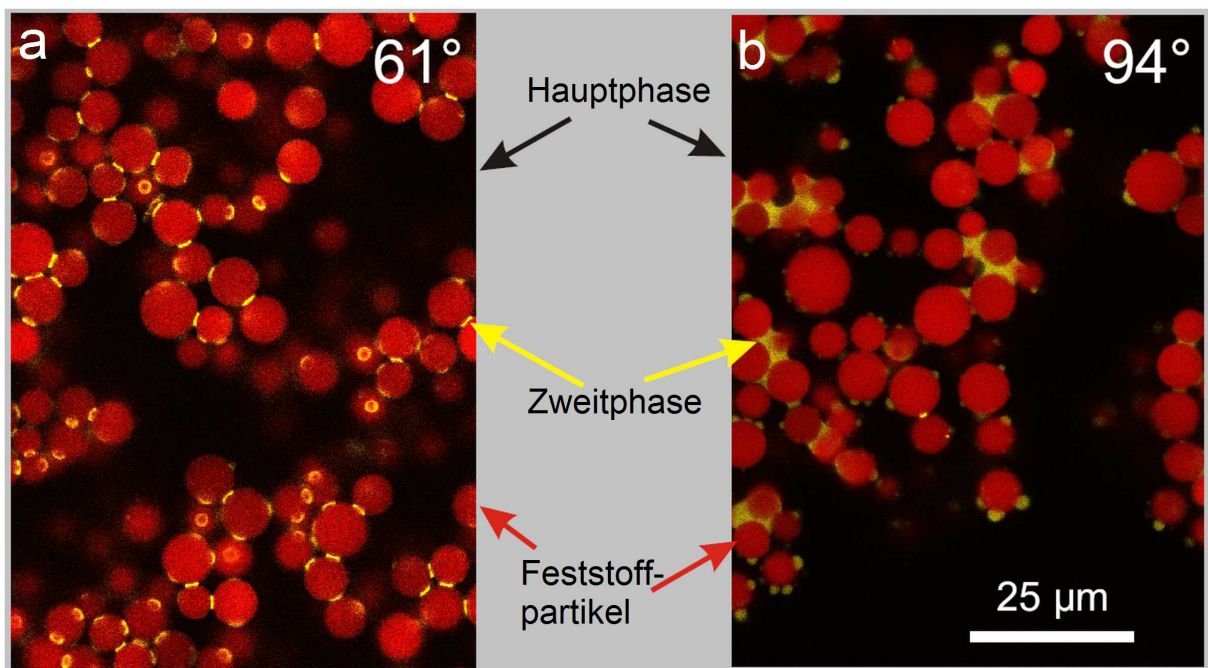


Abbildung 12: Konfokalmikroskop-Aufnahmen von Modell-Kapillarsuspensionen. In Rot sind eingefärbte, sphärische Glaspartikel gezeigt; die eingefärbte Zweitflüssigkeit erscheint gelb und die Hauptphase erscheint farblos. Die Benetzungswinkel θ_{12} der Zweitphase im ternären System liegen bei (a) 61° und (b) 94° .⁶⁰

Kapillarsuspensionen zeichnen sich im Vergleich zu den entsprechenden regulären Suspensionen durch eine stark erhöhte Viskosität im Bereich kleiner Scherraten bzw. einer gesteigerten Fließgrenze aus.⁴² Die Ausbildung eines Partikelnetzwerks durch Kapillarkräfte führt zu stark gelartigen Fließeigenschaften, die sich insbesondere mittels schwingungsrheologischer Messmethoden zeigen lassen (siehe: Kapitel 3.3.2). Im Umkehrschluss lassen sich Kriterien hinsichtlich der Fließgrenze oder der Viskosität im niedrigen Scherratenbereich definieren, an Hand derer die erfolgreiche Ausbildung des kapillaren Partikelnetzwerks überprüft werden kann.

2.2.2 Benetzung und Umnetzung

Wie bereits zuvor erläutert, spielt das Benetzungsverhalten der flüssigen Phasen in Kapillarsuspensionsformulierungen eine große Rolle. Zur Bewertung des Benetzungsverhaltens

wird in der Regel der Dreiphasenkontaktwinkel θ_{12} für einen Tropfen der Zweitflüssigkeit auf dem Feststoff, während dieser von Hauptphase umgeben ist, herangezogen. Nimmt θ_{12} Werte kleiner 90° an, so benetzt die Zweitphase besser und das System befindet sich im *Pendular State*. Für $\theta_{12} > 90^\circ$ ist das ternäre System entsprechend im *Capillary State*. Eine Grundvoraussetzung für die Bildung von Kapillarsuspensionen ist die zumindest teilweise Benetzung des Feststoffes durch die Zweitphase, da andernfalls die Hauptphase aus energetischen Gründen nicht von der Partikeloberfläche verdrängt werden kann. Ohne die dauerhafte Verdrängung der Hauptflüssigkeit von der Partikeloberfläche können keine Zweitphasenbrücken zwischen den Partikeln gebildet werden und es kommt zur Phasentrennung. In der Literatur wird der Vorgang des Umnetzens sowohl für ternäre Systeme aus Partikeln, Flüssig- und Gasphase, wie auch für die hier betrachteten flüssig-flüssig-Feststoff Systeme beschrieben.^{36,62} Schwuger verwendet den Begriff der *spontanen Spreitung*, welcher die vollständige Verdrängung der ersten flüssigen Phase durch die zweite Flüssigkeit beschreibt. In diesem Fall hat die erste Phase nach dem spontan ablaufenden Prozess keinerlei Kontakt zur Feststoffoberfläche mehr. Damit dieser Fall eintritt, muss die Benetzungsspannungsdifferenz $\Delta\Gamma_{12}$, auch Umnetzspannung genannt, größer als die Grenzflächenspannung zwischen beiden Flüssigkeiten sein:⁶²

$$\Delta\Gamma_{12} = (\Gamma_{2a} \cos \theta_{2a} - \Gamma_{1a} \cos \theta_{1a}) > \Gamma_{12} \quad (2.11)$$

Ausgehend von dieser Überlegung lässt sich nun folgende Fallunterscheidung anstellen: Gilt $\Delta\Gamma_{12} > \Gamma_{12}$, so tritt spontane Spreitung auf und die erste Phase wird von der zweiten Phase komplett von der Partikeloberfläche verdrängt. In diesem Fall wird keine stabile Kapillarsuspension gebildet. Wenn jedoch $\Gamma_{12} > \Delta\Gamma_{12} > 0$ erfüllt ist, so benetzt die zweite Flüssigkeit, in Abhängigkeit vom Dreiphasenkontaktwinkel θ_{12} , teilweise die Partikeloberfläche, was die Bildung kapillarer Flüssigkeitsbrücken möglich macht. In den hier betrachteten wässrigen Kapillarsuspensionssystemen mit Graphitpartikeln als fester Phase tritt letzter Fall auf, da die Zweitflüssigkeit die Partikeloberfläche nicht vollständig benetzt und sich ein Dreiphasenwinkel von etwa 82° für Octanol auf Graphit in einer wässrigen CMC-Lösung einstellt (siehe: Kapitel 4.3).

2.3 Suspensionsformulierungen für wasserbasierte Lithium-Ionen Batterieelektroden

Zur Herstellung von Elektroden für Li-Ionen Batterien werden wie in Kapitel 1.1 erläutert Suspensionen prozessiert, die neben den Aktivmaterialien ein Lösemittel, sowie sämtliche Additive enthalten. Im Folgenden werden für die Elektrodenfertigung typische und häufig eingesetzte Materialien kurz vorgestellt, wobei im Rahmen dieser Arbeit der Schwerpunkt auf wässrigen, graphitbasierten Formulierungen für Anoden liegt.

Kathodenaktivmaterialien: Kathodenseitig werden zumeist Lithiumübergangsmetalloxide als Aktivmaterial eingesetzt. Bei der Auswahl spielen neben der Potentialdifferenz gegen elementares Lithium vor allem die Gitterstruktur, die thermische und chemische Stabilität, sowie der Preis und die Verfügbarkeit eine große Rolle. Typische Kathodenmaterialien zeichnen sich durch eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit aus. Hinsichtlich der Gitterstruktur können olivine (1D), Schicht- (2D) und Spinell-Strukturen (3D) unterschieden werden.^{63–65} Als technisch bedeutendstes olivines Kathodenmaterial ist an dieser Stelle LiFePO_4 zu nennen, womit sich allerdings nur relativ niedrige Zellspannungen und daher auch niedrige spezifische Kapazitäten erreichen lassen. Darüber hinaus ist die Ionenleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit des Materials gering. Aufgrund guter Zyklenstabilität und niedriger Kosten ist es dennoch ein häufig eingesetztes Kathodenmaterial.⁶⁶ Um höhere spezifische Kapazitäten zu erreichen werden kathodenseitig häufig Aktivmaterialien mit Schichtstrukturen (2D) eingesetzt. Um den verschiedenen Anforderungen gerecht zu werden, werden sehr oft Blends unterschiedlicher Oxide verwendet. Hierbei ist NMC sicherlich die bedeutendste Materialmischung, bei der die Vorteile unterschiedlicher Schichtstruktur-Materialien kombiniert werden: LiCoO_2 zeichnet sich durch sehr hohe spezifische Kapazitäten aus, LiNiO_2 ermöglicht sehr schnelles Entladen und LiMnO_2 kombiniert hohe Zyklenfestigkeit und Materialstabilität mit niedrigen Kosten.^{64,67,68} Für elektrochemische Vollzellentests an selbst gefertigten Anodenschichten kamen im Rahmen dieser Arbeit kommerziell erhältliche NMC-basierte Gegenelektroden mit folgender chemischer Zusammensetzung zum Einsatz: $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}$.

Anodenaktivmaterialien: Aufseiten der negativen Elektrode erfüllt elementares Lithium-Metall sämtliche Anforderungen an Anodenmaterialien. Lithium besitzt ein extrem niedriges Elektrodenpotential, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und hat den großen Vorteil, dass keine zusätzliche Wirtsstruktur zum Einlagern nötig ist. Dennoch hat Lithium einige gravierende Nachteile, die es als Anodenmaterial für Sekundärzellen unattraktiv machen. Zum einen ist hier die hohe chemische Reaktivität zu nennen, die zu permanenten Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten und konstantem Lithium-Verbrauch führen würde.⁶⁹ Des Weiteren kommt es bei Verwendung von elementaren Lithium-Elektroden bei Wiederabscheidung infolge des Ladevorgangs zur Bildung von Dendriten, die als Kristallnadeln auf der Elektrodenschicht abgeschieden werden und bei fortwährendem Laden durch die Poren des Separators wachsen und interne Kurzschlüsse verursachen können. Trotz dieser gravierenden Nachteile werden zur grundlegenden Charakterisierung von Elektrodenmaterialien (sowohl für Anoden-, wie für Kathodenmaterialien) elektrochemische Untersuchungen in sog. Halbzellentests mit elementaren Lithium-Gegenelektroden durchgeführt. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Charakterisierung selbst gefertigter Anoden Halbzellentests gegen Lithium durchgeführt. Als Anodenmaterialien für Vollzellentests werden dagegen Wirtstrukturmaterialien, die eine Interkalation von Li-Ionen ermöglichen, eingesetzt. Hierbei sind kohlenstoffbasierte Stoffe oder ganz aktuell

LiTiO₄, die meist verwendeten Anodenmaterialien. Für kommerzielle Produkte kommen häufig natürliche oder synthetische Graphite zum Einsatz. Pro C₆-Ring kann Graphit ein Lithium Atom interkalieren, wodurch eine theoretische spezifische Kapazität von 372 mAh/g erreicht wird.^{70,71} Während der Interkalationsreaktion erhöht sich das Volumen des Graphitaktivmaterials um etwa 10%.⁷² Um höhere spezifische Kapazitäten zu erreichen, geht der Trend in Forschung und Fertigung hin zu Silizium-Graphit-Anodenblends. Silizium kann deutlich mehr Lithium Atome in die Gitterstruktur interkalieren und besitzt daher eine deutlich höhere spezifische Kapazität. Dies führt allerdings zu extrem großen Volumenausdehnungen (bis zu 300%) und sehr hohen Spannungen im Material, weswegen in der Regel Mischungen aus Silizium und Graphit zum Einsatz kommen.^{73,74}

Leitfähigkeitsadditive: Zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden werden den Schichten pulverförmige Leitfähigkeitsadditive zugegeben. Hierbei kommen häufig synthetische, nanoskalige Rußpartikel (*Carbon Black*) zum Einsatz, die allerdings im Pulver als Mikrometer- oder millimetergroße Aggregate vorliegen und während der Slurryprozessierung aufgeschlossen werden müssen.^{26,75,76} Der Mechanismus des Aufschlusses solcher Rußstrukturen und Möglichkeiten zur Optimierung des Slurrymischprozesses werden in Kapitel 4.2 detailliert erläutert.

Des Weiteren können sog. *Carbon Nanotubes* eingesetzt werden, die durch ein extrem hohes Aspektverhältnis Aktivmaterialpartikel über relativ große Distanzen elektrisch miteinander verbinden.⁷⁷ Auf der Kathodenseite kommen als Leitfähigkeitsadditiv zudem häufig Mikrometergroße Graphitpartikel zum Einsatz.

Bindemittel und Rheologie-Additive: Polymere Bindemittel werden dem Slurry zur Gewährleistung einer ausreichenden mechanischen Stabilität der trockenen Kompositschicht beige-mischt. Hierbei sind einerseits die Kohäsion innerhalb der Elektrodenschicht, sowie andererseits die Adhäsion der Schicht zur Ableiterfolie sicherzustellen. So sind durch das Bindemittel beispielsweise die Volumenänderungen bei der Li-Interkalation auszugleichen; des Weiteren müssen thermische Ausdehnungen durch den Binder kompensiert werden. Schließlich sollte das Bindemittel chemisch nicht mit dem Elektrolyten interagieren und hohe Zellspannungen aushalten. Da neben der Gewährleistung der mechanischen Schichtstabilität auch die Fließeigenschaften und Prozessierbarkeit der Slurries eingestellt werden müssen, kommen häufig sog. Bindemittelsysteme, die sich aus mehreren Polymertypen zusammensetzen, zum Einsatz. Vor wenigen Jahren noch war die Verwendung von Polyvinylidenfluorid (PVDF) als alleiniges Bindemittel üblich. PVDF löst sich im häufig in Kombination eingesetzten organischen Lösemittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Aufgrund des relativ hohen Preises für PVDF, vor allem aber wegen der Toxizität und Explosionsgefährlichkeit des Lösungsmittels NMP wird der Einsatz alternativer Lösemittel-Binder-Systeme angestrebt.^{78,79}

Wasserbasierte Slurries sind diesbezüglich aus ökologischen und ökonomischen Gründen das System der Wahl. Bei den eingesetzten Bindemitteln lassen sich wasserlösliche Polymere von in Dispersionen stabilisierten Makromolekülen unterscheiden. Als typische wasserlösliche Polymere sind an dieser Stelle Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC bzw. CMC), Polyacrylsäure (PAA), Polyethylenglykol (PEG) und Polyvinylalkohol (PVA) zu nennen.^{80–83} Styrol-Butadien-Kautschuk (engl: *styrene-butadiene-rubber*, SBR) oder auch PVDF-Polymere können in wässrigen Formulierungen als Dispersionsbindemittel eingesetzt werden.^{84,85} In diesem Fall werden die nanoskaligen Polymerpartikel durch oberflächenaktive Additive in der wässrigen Phase stabilisiert. Wie bereits erwähnt kommen in wässrigen Elektrodenslurries zumeist Bindemittelsysteme aus zwei unterschiedlichen Polymerarten zum Einsatz. Durch diese Polymerkomposite lassen sich die Vorteile der Bindemittel kombinieren. Bei dem am häufigsten eingesetzten System handelt es sich um CMC-SBR-Mischungen, welches auch im Rahmen dieser Arbeit als Bindersystem zum Einsatz kam.^{73,80,86} Durch Variation von CMC-Menge und CMC-Eigenschaften, wie Molekulargewicht und Substitutionsgrad lassen sich die Viskosität und somit die Verarbeitungseigenschaften der Suspension einstellen.⁸⁷ Dies wird für die hier untersuchten Systeme detailliert in Kapitel 4.1 beschrieben. Des Weiteren tendieren CMC-Polymere dazu sich in wässrigen Suspensionen an den Oberflächen von Graphitpartikeln anzulagern (siehe: Kapitel 4.3.1).^{87–89} Carboxymethylcellulose ist ein relativ sprödes Material, was in der Literatur durch Zugversuche an Vollmaterialproben dokumentiert ist.⁹⁰ Nichtsdestotrotz konnte auch gezeigt werden, dass CMC überraschend gut die Funktionsfähigkeit von siliziumbasierten Anoden gewährleistet, was vermutlich durch sich selbst reparierende CMC-Partikel-Wasserstoffbrücken erklärt werden kann.⁹¹ Gemeinsam mit dem relativ elastischen SBR-Kautschuk kann eine ausreichende Adhäsion und Kohäsion der Elektroden erreicht werden. Zur Charakterisierung der Binderwirksamkeit wurden im Rahmen dieser Arbeit Abziehtests zur Bestimmung der Haftung der Elektrodenschicht an der Ableiterfolie durchgeführt (siehe: Kapitel 3.3.6 und Kapitel 4.8). Aktuell lassen sich in der Forschung zwei Trends zur Optimierung der Bindemittel für Li-Ionen Elektroden ausmachen: Einerseits ist man bestrebt elektrisch leitfähige Polymere mit guter Haftfähigkeit zu entwickeln, um die Schichtleitfähigkeit zu verbessern.⁸⁰ Andererseits ist das Ziel das bewährte Polyelektrolyt Natrium-CMC durch Lithium-CMC zu ersetzen, um auf diese direkte Weise Li-Ionen in die Elektrodenschichten einzubringen und so die Li-Ionenleitfähigkeit zu steigern.⁹²

2.4 Schichtdicke und Morphologie von Kompositelektrodenschichten

Die eingestellte Schichtdicke und Schichtporosität haben neben den verwendeten Aktivmaterialien und Additiven maßgeblichen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften von

Elektroden. Zur Beschreibung der Diffusionsgeschwindigkeit von Ionen in porösen Elektroden kommen die klassischen Gesetze der Stoffübertragung, wie die *Fick'schen* Gesetze zur Anwendung. Diesem Ansatz folgend hängt die Diffusionskonstante unter anderem von der Porengröße und der Tortuosität ab.^{93,94} Durch Verbesserung der Ionendiffusion lassen sich hohe Lade- und Entladeraten erreichen, die beispielsweise für Hochleistungsanwendungen eine wichtige Zelleigenschaft sind. Hierfür eignen sich sehr dünne Elektrodenschichten mit hoher Porosität optimal (Schichtdicke ca. 30µm), da auf diese Weise eine niedrige Diffusionslimitierung erreicht wird.⁴ Andererseits ist die Gesamtkapazität derart dünner Schichten stark limitiert. Für Hochenergieanwendungen werden daher deutlich dickere Elektroden niedrigerer Porosität verwendet (Schichtdicke zwischen 50µm und 200µm, je nach Spezifikation), die zwar mit langsameren Raten geladen und entladen werden können, sich aber durch eine gesteigerte Energiedichte auszeichnen.⁴ Durch sog. Kalandrierung lässt sich die Schichtporosität nachträglich gezielt einstellen. Vor dem Kalandrieren liegt die Porosität der Elektroden in Abhängigkeit von der eingesetzten Rezeptur und den verwendeten Partikeln bei Werten um 50%. Im Kalender verpressen zwei gegenläufig rotierende Walzen die Schichten, wobei Linienlasten von bis zu 2.000 N mm⁻¹ wirken.²⁸ In Folge der Schichtdickenreduzierung lassen sich bessere mechanische Eigenschaften, insbesondere eine bessere Haftung, erreichen.^{28,33} Des Weiteren lässt sich die volumetrische Energiedichte steigern und die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. Neben diesen positiven Effekten in Folge der Porositätserniedrigung verschlechtert sich jedoch auch die Ionendiffusion innerhalb der Schicht. Mit Hilfe elektrochemischer Halbzellen- oder Vollzellentests lässt sich ein Optimum für die Elektrodenporosität bestimmen.^{31,95} Dieses Optimum hängt zum einen von den eingesetzten Materialien und zum anderen von der gewählten Schichtdicke ab. Bei sehr dünnen Beschichtungen spielt die Diffusionslimitierung innerhalb der Elektrode eine vernachlässigbare Rolle, weswegen die Schichten stärker kalandriert werden können. Bei höheren Schichtdicken spielt die Li-Ionen-Diffusionslimitierung in Abhängigkeit vom Ladezustand der Zelle und der Temperatur eine nicht vernachlässigbare Rolle und kann sogar den am stärksten limitierenden Transportmechanismus stellen.¹⁷ Eine Möglichkeit zur Optimierung der Elektrodenstrukturen hinsichtlich der Diffusionslimitierung stellen sog. gestufte Elektroden dar. Solche hybriden Strukturen zeichnen sich durch einen Porositätsgradienten über die Schichthöhe aus, wobei die Strukturen nahe der Stromsammelrfolie dichter gepackt sind im Vergleich zur an den Separator grenzenden Seite. Mit Hilfe von Simulationen der limitierenden Transportvorgänge während der Zellreaktion konnten solche hybriden Schichten als optimierte Elektrodenstruktur insbesondere für Hochenergie-Elektroden gefunden werden.⁹⁶

In Bezug auf die Verteilung der einzelnen Feststoffmaterialien innerhalb der Kompositelektrode wird eine möglichst homogene Verteilung sämtlicher Stoffe in der trockenen Schicht angestrebt. Um eine optimale elektrische Kontaktierung zu erreichen, sollten die zugegebenen

Leitfähigkeitsadditive möglichst sämtliche Aktivmaterialpartikel untereinander verbinden und daher an den Kontaktstellen zwischen dem Aktivmaterial sitzen.^{26,76} Des Weiteren haben die Bindemittelpolymere die Aufgabe die Partikel untereinander und die Schicht mit der Ableiterfolie zu verbinden. Daher sollten die Polymere optimaler Weise an den Kontaktstellen zwischen den Partikeln und an der Grenzfläche der untersten Partikel zur Metallfolie positioniert sein.

3. Materialien und experimentelle Methoden

3.1 Verwendete Materialien

In diesem Kapitel sollen zunächst die eingesetzten Materialien und die zugehörigen physikalischen Eigenschaften, sowie die verwendeten Rezepturen vorgestellt werden. Im anschließenden Kapitel werden die eingesetzten Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung der hergestellten Slurries und Schichten beschrieben. In Bezug auf die verwendeten Materialien soll zunächst auf die verwendeten Aktivmaterialien eingegangen werden, bevor die wässrige Hauptphase, die eingesetzten Additive und schließlich die verschiedenen Zweitflüssigkeiten vorgestellt werden. Sämtliche nicht-verdampfenden Materialien werden in den Suspensionsrezepturen als Feststoffe bezeichnet. Abweichend hiervon werden jedoch zur Beschreibung der Slurryeigenschaften, wie in fluid-mechanischen Betrachtungen üblich, die wasserlöslichen Polymere in den Slurries der flüssigen Hauptphase zugerechnet. Bei Betrachtung der Slurries sind sämtliche Mengenangaben in Volumenanteilen ausgezeichnet, wohingegen für die trockenen Elektroden die Mengen, wie aus elektrochemischer Sicht üblich, in Masseanteilen angegeben sind.

3.1.1 Partikuläre Hauptphase / Aktivmaterialien

Als Anodenaktivmaterial und damit partikuläre Hauptphase der Suspensionen kamen kommerziell erhältliche Graphitpartikel zum Einsatz. Die für die Mehrzahl der Versuche eingesetzte partikuläre Phase ist ein von *China Steel Chemical Corporation* (Kaohsiung, Taiwan) bezogenes Graphitpulver mit der Produktbezeichnung *SMGPA*. Es zeichnet sich durch nahezu ideal-sphärische Partikel aus (siehe Abbildung 13b). Der mittlere, volumenbezogenen Partikeldurchmesser liegt bei $7,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Laut der Partikeldichteverteilung in Abbildung 13c handelt es sich um ein nahezu ideal-monomodal verteiltes Pulver (bestimmt durch Fraunhofer-Beugung, *Helos H0309*, *Sympatec*, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland). Dieser synthetisch hergestellte Graphit besitzt laut Hersteller eine Dichte von $\rho = 2,21 \text{ g/cm}^3$ und eine spezifische Oberfläche von $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Darüber hinaus wurde der von *Imerys Graphite & Carbon* (Bironico, Schweiz) bezogene synthetische Graphit mit dem Produktnamen *SLP30* verwendet. Die Partikel dieses Graphits sind plättchenförmig und besitzen laut Hersteller einen mittleren, volumenbezogenen Durchmesser von $15,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 13a). Die Partikelgrößenverteilung kann ebenfalls als monomodal bezeichnet werden, ist jedoch deutlich breiter im Vergleich zu den sphärischen Graphitpartikeln (siehe Abbildung 13c). Laut Hersteller liegt die Materialdichte des *SLP30* bei $\rho = 2,27 \text{ g/cm}^3$ und die spezifische Oberfläche besitzt einen Wert von $8 \text{ m}^2/\text{g}$.

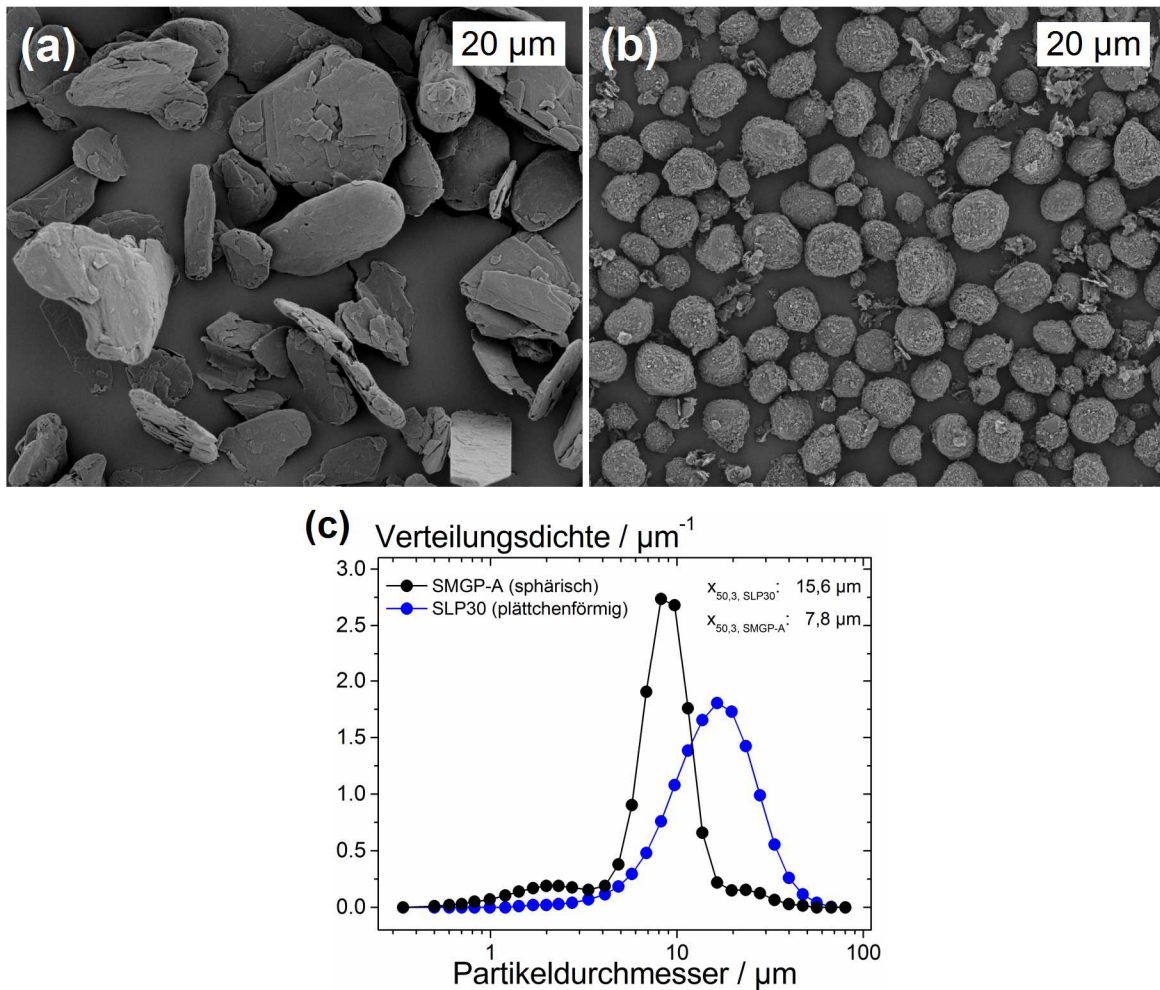


Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen bei 1.000-facher Vergrößerung (a) des plättchenförmigen Graphits SLP30, (b) des sphärischen Graphits SMGPA, (c) sowie die zugehörigen volumenbezogenen Partikelgrößenverteilungen.

3.1.2 Flüssige Hauptphase

Als Hauptphase kamen für die überwiegende Zahl der Versuche wässrige Verdickerlösungen zum Einsatz. Die einzelnen wasserlöslichen Verdickungsmittel und zugehörigen Eigenschaften werden detailliert im nachfolgenden Kapitel 3.1.3 vorgestellt. Die Verdicker wurden der wässrigen Hauptphase zugegeben, um eine Grundviskosität einzustellen, die die Herstellung sedimentationsstabiler Suspensionen erlaubt. Als Folge der Variation der Verdickerart und Verdickermenge wurden unterschiedliche Hauptphasenviskositäten erreicht. In der Mehrzahl der Versuche wurde als Verdickungsmittel Natrium-Carboxymethylcellulose verwendet. Neben wässrigen Polymerlösungen kam für Grundlagenversuche Glycerin als Hauptphase zum Einsatz. Das kommerziell erhältliche Glycerin (*Carl Roth GmbH & Co. KG*, Karlsruhe, Deutschland) zeichnet sich durch ein Newtonisches Fließverhalten aus und besitzt eine Dichte von $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$ und eine Viskosität von $\eta = 1,4 \text{ Pa s}$ bei 20°C .

3.1.3 Additive

Das Fließverhalten der wässrigen Hauptphase der Slurries wurde mit Hilfe von Verdickungsmitteln eingestellt. Hierbei kamen unterschiedliche, kommerziell erhältliche Polymere zum Einsatz, deren Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Sämtliche Rheologie-Additive sind wasserlöslich und in Pulverform erhältlich.

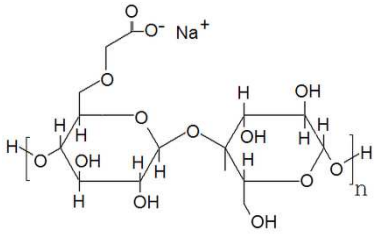
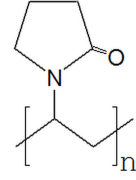
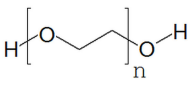
Produktbezeichnung Eigenschaften	<i>CMC Daicel 2200</i>	<i>Walocel CRT 2000 PA</i>	<i>PVP K90</i>	<i>PEO 1.000.000</i>
Polymertyp	Natrium-Carboxymethylcellulose		Polyvinylpyrrolidon	Polyethylenoxid
Strukturformel				
Hersteller bzw. Lieferant	<i>Daicel Fine Chemicals Ltd., Osaka, Japan</i>	<i>Dow Wolff Cellulosics GmbH, Bomlitz, Deutschland</i>	<i>Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland</i>	<i>Sigma-Aldrich Chemie GmbH, München, Deutschland</i>
Substitutionsgrad D_s / -	> 0,8	~ 0,89	–	–
Molekulargewicht M_w / kg mol ⁻¹	1.450	–	360	1.000
Dichte ρ (20°C) / g cm ⁻³	1,6	1,6	1,2	1,1

Tabelle 1: Übersicht charakteristischer Stoffdaten der eingesetzten wasserlöslichen, polymeren Verdickungsmittel.

Um den Einfluss der CMC-Molmasse auf das Fließverhalten von CMC-Verdickerlösungen zu zeigen, kamen zudem drei kommerziell erhältliche Cellulosederivate des Lieferanten *Sigma-Aldrich Chemie GmbH* (München, Deutschland) zum Einsatz. Die Molmassen dieser CMC-Typen lagen bei $M_w = 90 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w = 250 \text{ kg mol}^{-1}$ bzw. $M_w = 700 \text{ kg mol}^{-1}$ bei Substitutionsgraden zwischen $D_s = 0,7$ und $D_s = 0,9$.

Neben diesen Verdickungsmitteln wurde den Slurries in der Mehrzahl der Versuche eine wässrige SBR-Dispersion als Bindemittel beigemischt. Die verwendete milchig-weiße Dispersion (*TRD2001* von *JSR Micro*, Sunnyvale, USA) enthält laut Hersteller zwischen 100 nm und 200 nm große Polymerpartikel, die mit Hilfe von Tensiden in der wässrigen Phase stabilisiert sind. Gravimetrische Untersuchungen ergaben, dass die verwendete Dispersion einen Anteil

von 48 Masse% Polymere enthält. Die Polymere besitzen eine mittlere Dichte von $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$.

Darüber hinaus wurden den wässrigen Slurries stets kleine Mengen eines synthetisch hergestellten Rußes zur Steigerung der elektrischen Schichtleitfähigkeit beigemischt. Hierfür wurde das Produkt *C-Nergy™ Super C65* der Firma *Imerys Graphite & Carbon* (Bironico, Schweiz) verwendet. Dieses pulverförmige Additiv zeichnet sich durch eine geringe Schüttdichte, eine hohe spezifische Oberfläche von $A_{\text{spez}} = 62 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Materialdichte von $\rho = 1.8 \text{ g/m}^3$ (20°C) aus. Die typische Partikelgröße dieses nanoskaligen Additivs beträgt zwischen 30 nm und 50 nm, allerdings enthält bereits das Rußpulver mikrometer- oder sogar millimetergroße Agglomerate.⁷⁵

3.1.4 Zweitphasen

Als Zweitphase für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kapillarsuspensionen wurden unterschiedliche organische Lösemittel verwendet. In Tabelle 2 sind die Eigenschaften sämtlicher eingesetzter Zweitflüssigkeiten aufgelistet, wobei für die überwiegende Zahl der Versuch Octanol als zweite Phase zum Einsatz kam. Sämtliche Zweitflüssigkeiten wurden von den Lieferanten *Carl Roth* bzw. *Merck Millipore Corporation* (Darmstadt, Deutschland) bezogen.

Zweitflüssigkeit \ Eigenschaft	Octanol	Octansäure	Heptansäure	n-Heptan	Dodecan	Toluol
Dichte ρ ^{97,98} / g cm^{-3}	0,827	0,91	0,922	0,684	0,757	0,867
Löslichkeit in Wasser ⁹⁹⁻¹⁰³ / g l^{-1}	0,3	0,4	2,916	0,005	0,000	0,555
Dipolmoment ^{104,105} / $\times 10^{-30} \text{ C m}$	5,7	5,0	5,2	0	0	1,2
Reinheit / -	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%

Tabelle 2: Übersicht charakteristischer Stoffdaten der eingesetzten organischen Zweitflüssigkeiten. Die angegebenen Werte bezüglich der Dichte und Löslichkeit in Wasser gelten für $T = 20^\circ\text{C}$.

3.1.5 Slurryrezepturen

Die eingesetzten Slurryrezepturen zeichnen sich aufgrund der vielen verschiedenen Komponenten durch eine hohe Komplexität aus. Wie zuvor beschrieben werden sämtliche nicht-verdampfbaren Komponenten als Feststoffe angesehen, wodurch sich der Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} im Slurry aus der Summe der Volumenanteile von Graphit, Ruß, SBR-Polymer und CMC ergibt. Der Wasseranteil in der SBR-Dispersion wird dagegen der flüssigen Phase zugeschrieben. Folglich ergibt sich das Volumen der flüssigen Phase aus dem Volumen des destillierten Wassers in der Hauptphase, sowie dem Volumen der Zweitphase.

Anteil Komponente	Feststoffverhältnis ϕ / vol%	Feststoffverhältnis \tilde{x} / Masse%	Volumenanteile ϕ_i für Slurry mit $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol%	Masseanteile \tilde{x}_i für Slurry mit $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol%
Aktivmaterial Graphit (<i>SMGPA</i>)	91,9	94,3	18,38	32,98
Ruß (<i>Super C65</i>)	2,4	2,0	0,48	0,70
SBR (<i>TRD2001</i> , nur Polymer)	2,3	1,2	0,47	0,42
CMC (<i>Daicel</i>)	3,4	2,5	0,67	0,88
Hauptphase H ₂ O	–	–	80,0	65,02

Tabelle 3: Zusammenfassung der Feststoffanteile getrockneter Schichten (in vol% und Masse%), sowie der Volumen- und Masseanteile von Slurries bei Einsatz der standardmäßig verwendeten Rezeptur.

Die Verhältnisse der einzelnen Feststoffe zueinander wurden stets konstant gehalten, wohingegen der Gesamtfeststoffanteil in der Suspension einen variablen Parameter darstellt. Dies ist sinnvoll, da auf diese Weise getrocknete Schichten, die auf Slurries mit unterschiedlichem Gesamtfeststoffanteil beruhen, eine identische Zusammensetzung aufweisen. Für ausgewählte Versuche wurde der Rußanteil auf Kosten des Aktivmaterialanteils variiert. In Tabelle 3 sind die Feststoffverhältnisse in Massen- (\tilde{x}) und Volumenanteilen (ϕ), sowie beispielhaft die Zusammensetzung eines typischen Slurries mit einem Gesamtfeststoffgehalt von $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol% dargestellt.

3.2. Elektrodenprozessierung

Ausgehend von den verwendeten Feststoffen, die bis auf die wässrige SBR-Dispersion sämtlich in Pulverform vorliegen, wurden wässrige Elektrodenslurries hergestellt. Die hierfür gewählte Prozessführung wird in diesem Kapitel ausführlich vorgestellt. Diese Prozesskette definiert das standardmäßige Vorgehen bei der Slurryherstellung.

3.2.1 Slurryherstellung

Für die Standard-Prozedur wird zunächst eine wässrige CMC-Lösung (3 Masse% CMC) hergestellt. Für die Standard-Anodenrezepturen wurde hierfür die Cellulose der Firma *Daicel* verwendet. Zum vollständigen Lösen der CMC wird diese schrittweise destilliertem Wasser zugegeben, wobei das Gemisch mit Hilfe eines Propellerrührers ($d_{\text{Propeller}} = 55$ mm) bei 1.000 U min^{-1} gerührt wird. Nach einer Rührzeit von etwa 2,5 Stunden ist die Lösung klar, was als Hinweis für das vollständige Lösen des CMC-Pulvers gewertet wird. Die nachfolgenden Schritte zur Slurryprozessierung sind schematisch in Abbildung 14a gezeigt: Zunächst wird die CMC-Lösung mit Hilfe eines Dissolvrührers ($d_{\text{Dissolver}} = 55$ mm) bei 1.200 U min^{-1} mit der gesamten Rußmenge vermischt. Diese Suspension wird ca. 10 Minuten weiter gerührt, um eine

ausreichende Homogenisierung zu erzielen. Im Anschluss wird die komplette Graphitmenge zugegeben und das Graphitpulver für 10 Minuten bei 1.200 U min^{-1} mit Hilfe des Dissolverrührers dispergiert. Sämtliche Feststoffe, inkl. der CMC, liegen zu diesem Zeitpunkt überdosiert in der Suspension vor. Um die finale Feststoffkonzentration im Slurry zu erreichen werden nun schrittweise kleine Mengen an destilliertem Wasser zugegeben, wobei zwischen den Zugabezeitpunkten die Mischung jeweils für 10 Minuten bei 1.200 U min^{-1} mittels des Dissolverrührers homogenisiert wird. Die Feststoffkonzentration über der Mischzeit während der einzelnen Verdünnungsschritte ist exemplarisch für einen Slurry mit 20 vol% finaler Feststoffkonzentration in Abbildung 14b gezeigt. Die Vorteile dieses Vorgehens hinsichtlich der Zugabereihenfolge werden detailliert in Kapitel 4.2 diskutiert.

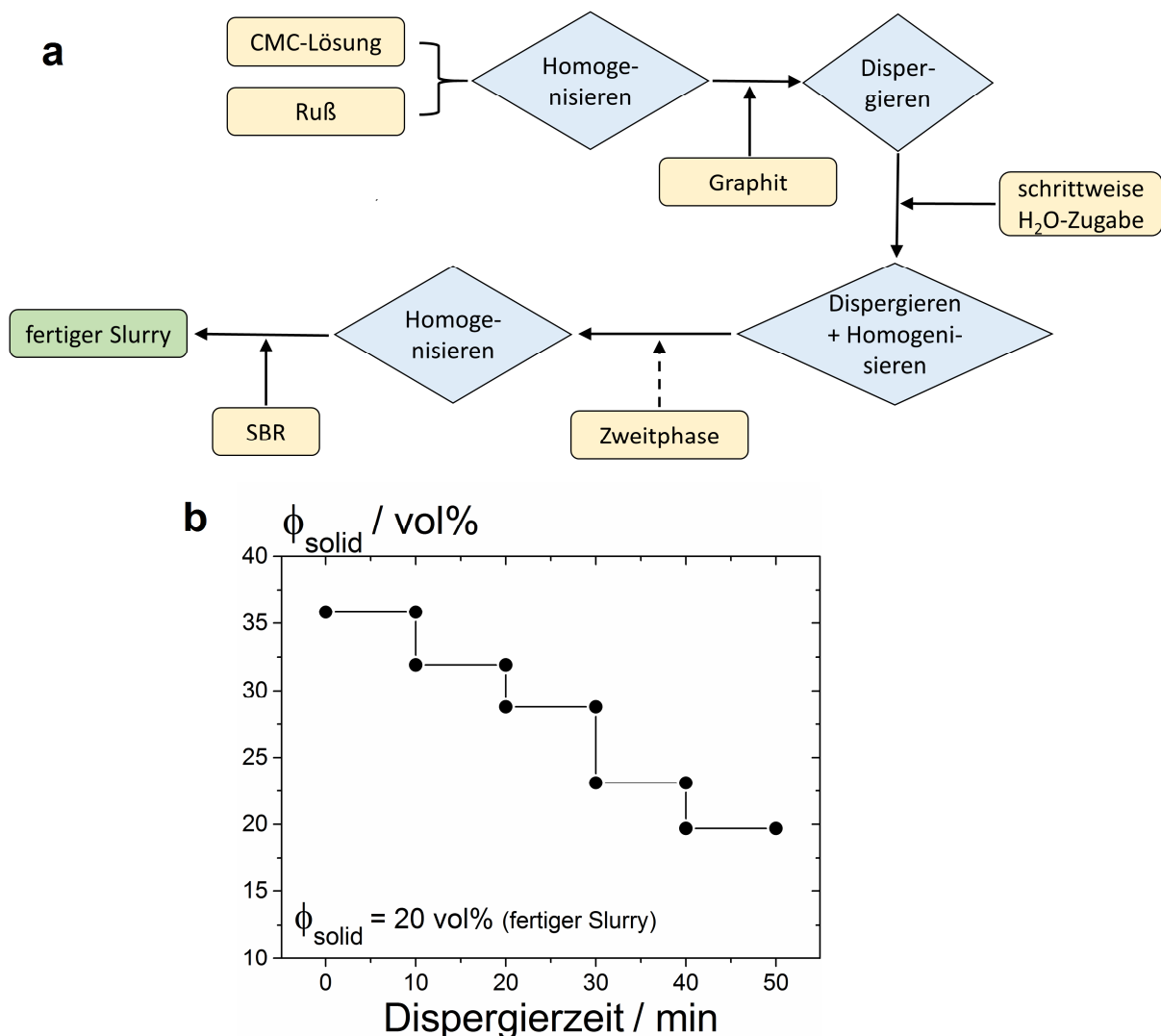


Abbildung 14: (a) Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Herstellung von Elektroden slurries mit bzw. ohne Zweitphasenzugabe. (b) Feststoffkonzentration als Funktion der Dispergierzeit während der Dispergierung der Feststoffkomponenten in Folge schrittweiser Zugabe von destilliertem Wasser.

Im anschließenden Schritt wird der Suspension die gewünschte Art und Menge der Zweitphase zugegeben, um eine Kapillarsuspension zu erzeugen. Während der Zweitflüssigkeitszugabe wird für fünf Minuten mit Hilfe einer Dissolverscheibe bei unterschiedlichen Umdrehungszahlen zwischen 800 U min^{-1} und 8.000 U min^{-1} gerührt. Der Einfluss der Umdrehungszahl nach Zweitphasenzugabe auf die Struktur getrockneter Schichten wird in Kapitel 4.7 diskutiert. Im letzten Schritt wird der Kapillarsuspension bzw. der Suspension ohne Zweitphase das Bindemittel Styrol-Butadien-Kautschuk als wässrige Dispersion zugegeben. Zur gleichmäßigen Verteilung des SBR-Binders kommt für die Suspension ohne Zweitflüssigkeit ein Dissolverrührer bei 800 U min^{-1} (Mischzeit: 5 Minuten) zum Einsatz. Im Falle der Kapillarsuspension wird zur Erhaltung des ausgebildeten Kapillarnetzwerks dagegen beim Einmischen der SBR-Dispersion eine Kugelmühle verwendet.¹⁰⁶ Die Einsatzzeit der Kugelmühle beträgt stets 10 Minuten bei 48 U min^{-1} . Die Mahlkörperkugeln besitzen einen Durchmesser von 40 mm.

3.2.2 Beschichten und Trocknen

Mit Hilfe einer Vakuumentgasung wurde während des Rührens eingeschlagene Luft aus den fertiggemischten Slurries zunächst entfernt da im Slurry enthaltene Luftbläschen zu Fehlstellen im Elektrodenfilm führen. Im Anschluss wurden die Slurries durch Einsatz unterschiedlicher Beschichtungstechniken auf eine $10 \mu\text{m}$ starke Kupferfolie (von *Itochu Corporation*, Tokio, Japan) beschichtet. Alternativ wurden zum Zweck der Schichtleitfähigkeitsbestimmung Nassfilme auf 4 mm starke Glasplatten beschichtet. Als Standard-Beschichtungstechnik wurde ein Rakelbeschichter mit einstellbarer Spaltweite und einer Beschichtungsbreite von 60 mm verwendet. Bei der Rakelbeschichtung ist zu beachten, dass die tatsächlich erreichte Nassfilmdicke um etwa 40% niedriger liegt als die gewählte Rakelaperturweite. Dies hängt mit der Ausbildung eines Meniskus an der Abschlusskante des Rakelbeschichters zusammen.¹⁰⁷ Neben der Rakeltechnik wurden für ausgewählte Beschichtungsversuche Schlitzgießer im Technikumsmaßstab eingesetzt. So wurde zum einen eine Laborbeschichtungsanlage in der Arbeitsgruppe von Prof. Wilhelm Schabel (*Thin Film Technology* (TFT), Institut für Thermische Verfahrenstechnik (TVT), Geb. 717, Campus Nord, KIT) verwendet. Zum anderen wurde ein Laborschlitzgießer konstruiert, in Betrieb genommen und für ergänzende Versuche eingesetzt. Der Aufbau dieses AME-Laborschlitzgießers, sowie technische Angaben hierzu sind in Kapitel 8.1 im Anhang zusammengefasst. Eine schematische Querschnittszeichnung einer Schlitzgussdüse, wie sie in beiden Beschichtungsapparaten Verwendung findet, ist in Abbildung 15 gezeigt. Die Beschichtungsbreite der im Rahmen der hier gezeigten Versuche verwendeten Schlitzdüse liegt bei 60 mm; für ausgewählte Untersuchungen kam auch eine Düse mit einer Beschichtungsbreite von 12 mm zum Einsatz. Die beiden Lippen der Schlitzdüse besitzen eine Stärke von $b_1 = b_2 = 500 \mu\text{m}$. Schließlich wurde auch die Spaltweite des Beschichtungsspalt der Düse auf $s_{\text{Spalt}} = 500 \mu\text{m}$ festgelegt.

Der Düsenabstand zum darunter bewegten Substrat lag bei $H_{\text{Düse}} = 180 \mu\text{m}$. Durch geeignete Einstellung des Volumenstroms ($\dot{V} = 0,173 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) und der Substratgeschwindigkeit ($u = 0,085 \text{ m s}^{-1}$) konnten auf diese Weise Elektrodenfilme mit einer Nassfilmdicke von $H_{\text{Nassfilm}} = 170 \mu\text{m}$ hergestellt werden. Im Anschluss an die Beschichtungsversuche wurden die hergestellten Nassfilme bei $T = 60^\circ\text{C}$ getrocknet. Hierbei kam ein Labortrockenschrank zum Einsatz. Darüber hinaus wurde für einige ausgewählte Versuche die Trocknung von Nassfilmen unter einem Düsenfeld untersucht (siehe: Kapitel 4.6).

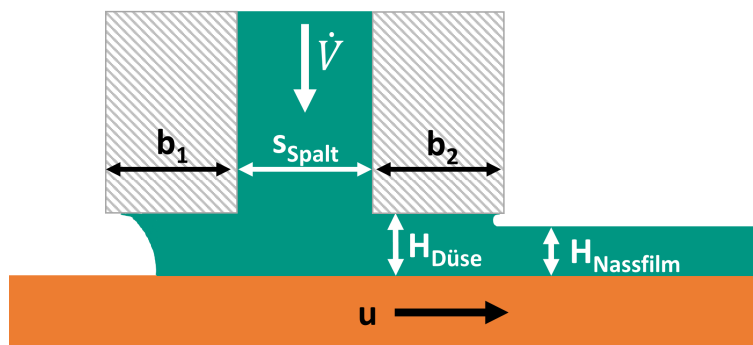


Abbildung 15: Zweidimensionale, schematische Querschnittszeichnung der eingesetzten Schlitzdüse.

3.2.3 Kalandrierung und Zellbau

Die trockenen Elektrodenschichten können mittels eines Kalandrierschrittes nachbehandelt werden. Als Folge des Verpressens der Schicht durch zwei gegenläufig rotierende Walzen wird die Schichtporosität verringert und darüber hinaus die Haftfähigkeit des Films eingestellt. Vor allem für Elektroden, die in Vollzellentests gegen kommerziell erhältliche Kathodenschichten getestet werden (siehe: Kapitel 3.3.7), ist eine Kalandrierung unerlässlich, um vergleichbare Porositäten in beiden Elektroden zu erreichen. Darüber hinaus ist eine hohe Schichthaftfähigkeit in Vollzellentests vorteilhaft, da hohe Lade- und Entladeraten erreicht werden. Hierzu kam ein Laborkalender der Gruppe Werkstoffprozesstechnik des Instituts für Angewandte Materialien (IAM-WPT, Geb. 575, Campus Nord, KIT) mit einer Walzenbreite von 200 mm und einem Walzendurchmesser von 267 mm (MX1009010, Saueressig GmbH & Co. KG, Vreden, Deutschland) zum Einsatz. Bei diesem Kalender lässt sich der Spalt zwischen den rotierenden Walzen in Abhängigkeit vom eingestellten Walzendruck einstellen. Spaltweite und Kalenderdruck wurden so gewählt, dass sich eine Schichtporosität nach Kalandrierung von etwa 35-40% einstellt, was der Porosität des kommerziellen Kathodenmaterials entspricht.

In Vollzellen mit einer Gegenelektrode aus Übergangsmetalloxiden, nehmen die vorliegenden Graphitschichten *per definitionem* die Rolle der Anode ein. Kalandrierte NMC-Kathoden eines kommerziellen Herstellers (NMC 1-1-1; ein lithiiertes Oxid, das zu gleichen Teilen Nickel, Mangan und Cobalt enthält: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) wurden als Gegenelektroden gewählt.

Als Vollzellenformat wurde das am im Folgenden detailliert erläuterte Pouchzellen-Format gewählt (siehe: Abbildung 16b).⁴ Zur Assemblierung in einer Vollzelle wurden Anoden in der Größe von 54 mm × 54 mm aus den hergestellten Kompositschichten ausgestanzt. Das Fähnchen an der Oberseite der Elektrode dient hierbei zur elektrischen Kontaktierung der späteren Zelle durch einen Ableiter aus vernickeltem Kupfer, der mittels Ultraschallschweißen mit der Elektrode verbunden wird. In großen Pouchzellen, dient dieser Ableiter außerdem zur Abführung von Wärme. Entsprechende Kathoden mit etwas kleinerem Format (50x50mm) wurden ausgestanzt und analog zu den Anoden mit entsprechenden Ableitern aus Aluminium versehen.

Die Kathoden besitzen ein kleineres Format, um Lithium-*Plating* an den Rändern der Elektroden zu verhindern, da dort die Stromdichte größer ist als in der Mitte der Elektroden.^{108–110} Die elektrochemische Kapazität der Anoden wurde um etwa 15% höher dimensioniert, um Lithium-*Plating* vorzubeugen und zyklischer Alterung entgegenzuwirken (siehe Kapitel 2.3 und 3.3.7). Unter Berücksichtigung der theoretischen Kapazität von Graphit (373 mAh g^{-1}) wurde die Schichtdicke bzw. das Flächengewicht der Anoden an die Flächenkapazität der eingesetzten Kathoden angepasst. Durch geeignete Wahl der Schichtdicke wurde bei den hier verwendeten Rezepturen das Flächengewicht auf ca. 7 mg cm^{-2} und die theoretische Flächenkapazität auf ca. 21 Ah m^{-2} eingestellt.

Um Restfeuchte aus den porösen Schichten zu entfernen wurden die Elektrodenschichten zunächst über Nacht bei 130°C und 800 mbar (bis 06/2015) bzw. 200 mbar (ab 06/2015) in einem Trockenofen im Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wurden die Pouchzellen in einem Trockenraum mit Taupunkt $T < -70^\circ\text{C}$ assembliert.

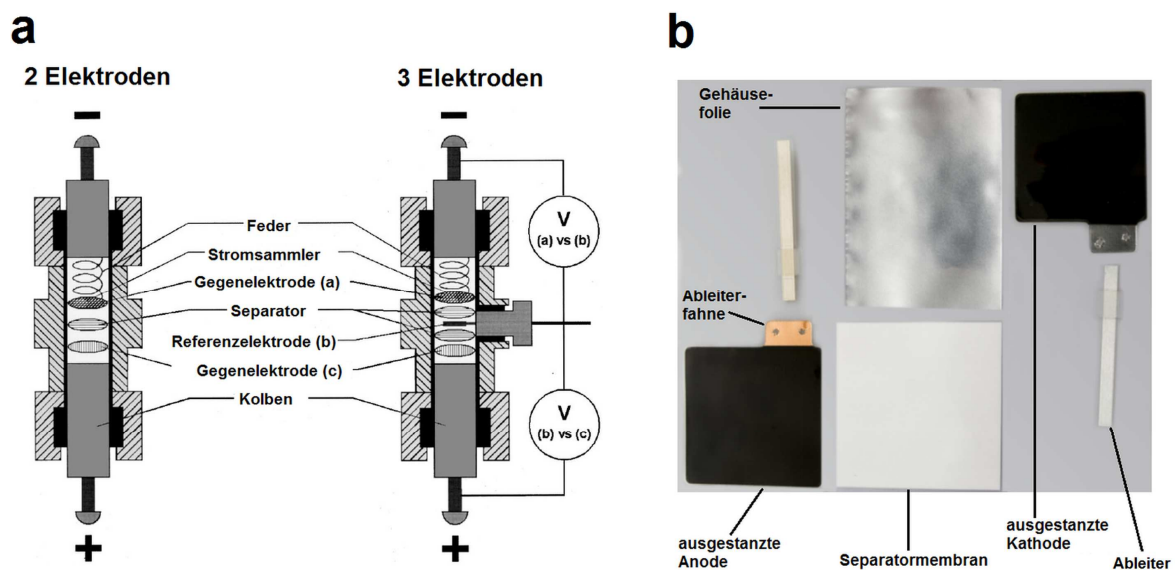


Abbildung 16: (a) Schemazeichnung von für Halbzellentests eingesetzte *Swagelok*-Zellen mit 2- bzw. 3-Elektrodenanordnung.¹¹¹ (b) Komponenten, die für den Zusammenbau von Pouchzellen nötig sind.

Als Separator wurde eine kommerziell erhältliche, 30µm starke, keramisch beschichtete Membran (*Separion, Litarion GmbH, Kamenz, Deutschland*) verwendet. Vor der finalen Versiegelung wurden die Zellen unter Vakuum mit etwa 900µL Elektrolyt befüllt. Als Elektrolyt wurde die kommerziell erhältliche Lösung LP30 (*BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland*) verwendet.

Für Halbzellentests in sog. *Swagelok*-Zellen wurden kreisrunde Elektroden mit Durchmesser $d_{\text{Elektrode}} = 11$ mm ausgestanzt. Diese Elektroden wurden zusammen mit Gegenelektroden aus Lithiumfolie (Durchmesser 12 mm, Dicke: 0,75 mm, von *VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland*) und einer polymeren Separatormembran (Dicke 200 µm, von *Whatman, Maidstone, USA*) in einer *Swagelok*-Zelle verbaut. Vor Verschluss der Zellen wurde ebenfalls der Elektrolyt LP30 zugegeben. Des Weiteren wurden ausgewählte Proben in sog. 3-Elektrodenzellen der *EL-Cell GmbH* (Hamburg, Deutschland) verbaut. Hierbei kamen die gleichen Komponenten wie beim *Swagelok*-Zellbau zum Einsatz. In Abbildung 16a sind der Aufbau einer 2- bzw. 3-Elektroden *Swagelok*-Zelle für Halbzellentests schematisch gezeigt. Bei der 3-Elektroden Anordnung lassen sich mit Hilfe einer dritten punktförmigen Elektrode zusätzliche Informationen über das elektrochemische Verhalten der gegen reines Lithium getesteten Elektroden gewinnen. In Abbildung 16b sind die für Vollzellen im Pouchformat benötigten Komponenten gezeigt: die beiden Elektroden (inkl. Ableiterfahne), die Separatormembran, die beiden metallischen Ableiterstücke, sowie die beschichtete Gehäusefolie.

3.3. Analysemethoden

3.3.1 Grenzflächen- und Benetzungseigenschaften

Die Grenzflächeneigenschaften und das Benetzungsverhalten der Fluide und des Feststoffs in Kapillarsuspensionen haben großen Einfluss auf die Eigenschaften von Kapillarsuspensionen. So ist die Kapillarkraft direkt proportional zur Grenzflächenspannung zwischen den Flüssigphasen. Der Dreiphasenkontaktwinkel gibt an, ob sich Kapillarsuspensionen im *Pendular State* oder *Capillary State* befinden.

I. Grenzflächenspannung Γ_{12}

Zur Bestimmung von Grenzflächenspannungen zwischen zwei Flüssigkeiten bzw. zwischen einer flüssigen Phase und Luft kam die sog. *Pendant Drop*-Methode zum Einsatz.¹¹² Hierbei hängt ein Tropfen der zu untersuchenden Zweitflüssigkeit an einer Kanüle. Der Tropfen ist umgeben von der flüssigen Hauptphase bzw. Luft. Nun bildet sich als Folge der angreifenden Schwerkraft und der Grenzflächenspannung zwischen beiden Fluiden eine charakteristische Tropfenkontur aus. Der Young-Laplace-Gleichung folgend herrscht innerhalb des Tropfens ein

erhöhter Druck $\Delta p_{\text{Young-Laplace}}$, der von der Grenzflächenspannung zwischen beiden Fluiden Γ_{12} und den Krümmungsradien R_1 und R_2 der Tropfenoberfläche abhängt:

$$\Delta p_{\text{Young-Laplace}} = \Gamma_{12} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.1)$$

Das verwendete Auswertungsprogramm *Drop Shape Analysis* der Firma *KRÜSS GmbH* (Hamburg, Germany) korrigiert die Längung des Tropfens in vertikaler Richtung aufgrund der Gravitationskraft, so dass aus der Tropfenkontur die wirkende Grenzflächenspannung errechnet werden kann. In Abbildung 17a ist schematisch der Aufbau zur *Pendant Drop* Messung gezeigt. Mit Hilfe einer hochauflösenden CCD-Kamera (*AVT Stingray F-033B* (656 × 492 Pixel) von *Allied Vision Technology*, Exton, USA) wird die Tropfenkontur des hängenden Tropfens aufgezeichnet.

II. Dreiphasenkontaktwinkel θ_{12}

Zur Bestimmung des Dreiphasenkontaktwinkels θ_{12} kam die *Sessile Drop* Methode zum Einsatz. Hierzu wurde eine nahezu unporöse Graphitplatte (Porosität < 10%) mit polierter Oberfläche von *Graphite Cova GmbH* (Röthenbach, Deutschland) verwendet. Diese Graphitplatte wird in einem Glasgefäß versenkt, das mit der entsprechenden Hauptflüssigkeit gefüllt ist. Anschließend wird mit Hilfe einer Kanüle ein Tropfen der Zweitflüssigkeit direkt auf der Feststoffoberfläche platziert. Mittels der CCD-Kamera (*AVT Stingray F-033B*) wird die Tropfenkontur aufgezeichnet und unter zu Hilfenahme des Programms *Drop Shape Analysis* lässt sich der Dreiphasenkontaktwinkel errechnen. In Abbildung 17b ist schematisch der Messaufbau zur Dreiphasenkontaktwinkel-Messung gezeigt.

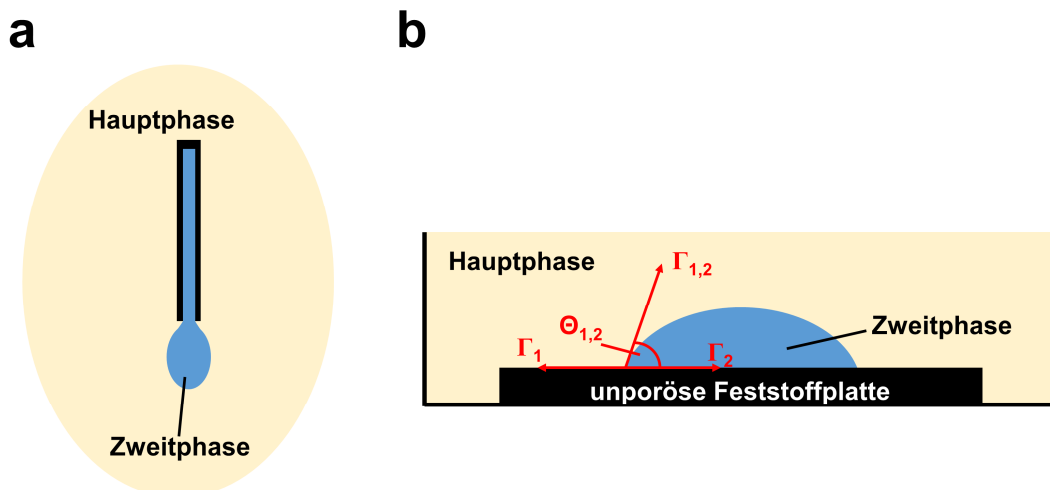


Abbildung 17: Schemazeichnungen der Analysemethoden zur (a) Bestimmung der Grenzflächenspannung $\Gamma_{1,2}$ mittels der *Pendant Drop* Methode und (b) des Dreiphasenkontaktwinkels θ_{12} mittels der *Sessile Drop* Methode.

III. Summenfrequenz-Spektroskopie (SFS)

Um die Wechselwirkung zwischen Partikeln und polymeren Additiven, insbesondere hinsichtlich Adsorption und Desorption von Polymeren auf Oberflächen zu untersuchen, wurde die sog. Summenfrequenz-Spektroskopie (SFS) Methode eingesetzt. Diese grenzflächensensitive Methode eignet sich ausgesprochen gut, um Adsorptions- und Desorptionsprozesse zu untersuchen.^{113–116} Bei der SFS-Methode wird elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz ω auf eine Probe gerichtet. Diese Strahlung induziert in der Folge Dipole in den Atomen der bestrahlten Probe. Die angeregten Atome wirken in der Folge wie harmonische Oszillatoren, weswegen es zu einer Frequenzverdopplung, bzw. der Erzeugung der zweiten Harmonischen kommt.¹¹⁷ Entsprechend besitzt die aus der Probe austretende Strahlung die doppelte Frequenz (2ω) der eingestrahlten elektromagnetischen Wellen. Häufig werden gepulste Laser zur Erzeugung der Anregungsstrahlung verwendet. Die Frequenzverdopplung ist jedoch grenzflächensensitiv, was bedeutet, dass ausschließlich die Frequenzverdopplung durch anisotrope, d.h. in diesem Fall an der Grenzfläche ausgerichtete Moleküle, nachweisbar ist. Bei ungerichteten Moleküle, wie beispielsweise gelösten Polymeren in einer Flüssigkeit löschen sich die Beiträge der zweiten Harmonischen gegenseitig aus.¹¹⁴ Um detaillierte Aussagen über die Art der Moleküle an Feststoffgrenzflächen treffen zu können und somit das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Polymeren beobachten zu können wird Strahlung aus dem infraroten (IR) Spektralbereich eingesetzt. Im IR-Bereich lassen sich Schwingungsenergien aus dem sog. *Fingerprint-Bereich* anregen, wodurch Rückschlüsse auf den Aufbau der Moleküle an der Grenzfläche möglich werden.¹¹³ Da IR-Strahlung mit schwacher Intensität nur schwer detektierbar ist, kommt die experimentell aufwendige Summenfrequenz-Spektroskopie zum Einsatz. Hierbei werden Laserstrahlen aus dem infraroten Spektralbereich mit sichtbaren Strahlen überlagert. In der Folge wird die IR-Strahlung in den visuell sichtbaren (VIS) Spektralbereich konvertiert und lässt sich mit Hilfe eines Photomultipliers nachweisen. In Abbildung 18 ist schematisch das Messprinzip der SFS-Methode gezeigt.

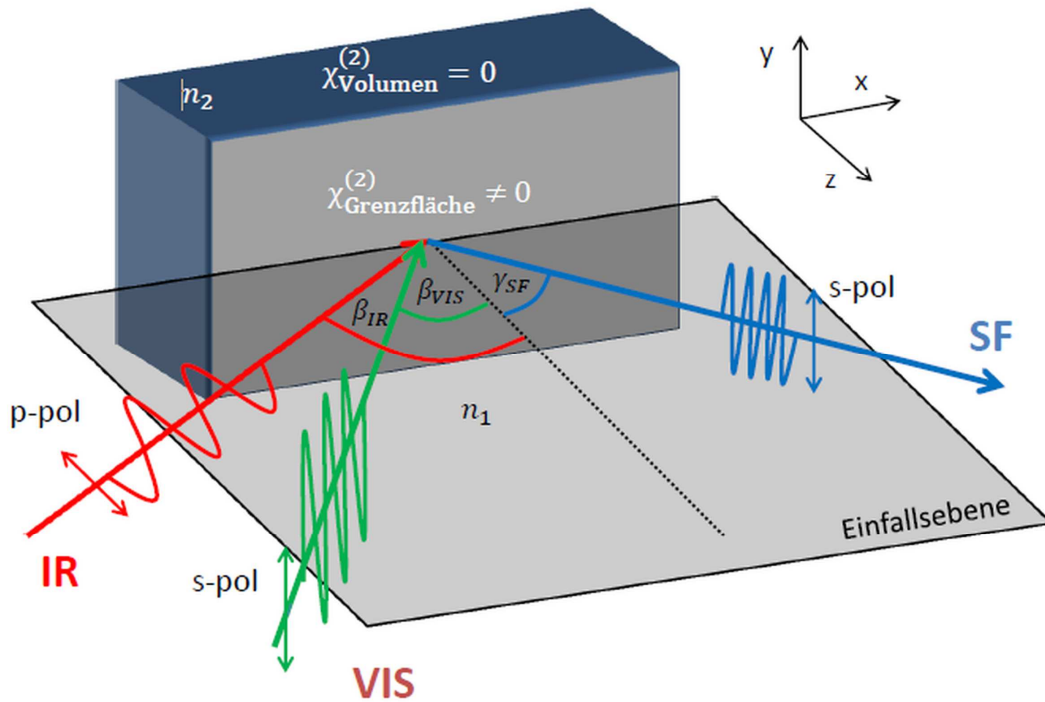


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Strahlengangs für die Summenfrequenzerzeugung an der Grenzfläche zweier inversionssymmetrischer Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 . Das Laborkoordinatensystem ist so definiert, dass die z-Achse senkrecht auf der Probenoberfläche (xy-Ebene) steht. Der einfallenden IR-Strahl ist in diesem Beispiel parallel (p), der VIS- und SF-Strahl senkrecht (s) zur Einfallsebene polarisiert (ssp).¹¹⁶

3.3.2 Rheologische Charakterisierungen

Als Rheologie wird die Wissenschaft der Deformation und des Fließens von Stoffen bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden rheometrische Messmethoden eingesetzt, um einerseits das Fließverhalten und somit die Verarbeitungseigenschaften von Slurries zu bewerten. Andererseits lassen sich mit Hilfe rheologischer Messungen Rückschlüsse auf die Mikrostruktur der Suspensionen gewinnen. Anhand einer einfachen Scherströmung, wie in Abbildung 19 gezeigt, lassen sich anschaulich die wichtigsten scherrheologischen Größen einführen. Zwischen zwei parallel ausgerichteten Platten mit der Fläche A , die sich im Abstand s_{spalt} zueinander befinden, wird das zu scherende Fluid gegeben. An der oberen Platte liegt die in x-Richtung wirkende Kraft F_{Platte} an; in der Folge bewegt sich diese in x-Richtung mit der konstanten Geschwindigkeit u_{Platte} relativ zur unteren Platte. Unter der Annahme von Wandhaftung und Newtonischem Fließverhalten stellt sich das eingezeichnete, lineare Strömungsprofil $u(y)$ ein. Des Weiteren wird das Fluid in Folge der angreifenden Kraft F_{Platte} mit der Schubspannung τ beaufschlagt, wie aus Gleichung 3.2 hervorgeht:

$$\tau = F_{\text{Platte}} / A \quad (3.2)$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ ergibt sich aus der Plattengeschwindigkeit u_{Platte} und dem Plattenabstand s_{spalt} .

$$\dot{\gamma} = \frac{u_{\text{Platte}}}{s_{\text{Spalt}}} \quad (3.3)$$

Die scherratenabhängige scheinbare Viskosität η lässt sich schließlich aus der Schubspannung τ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ errechnen:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.4)$$

Technisch realisiert wird die im Zweiplattenmodell gezeigte rheometrische Strömung beispielsweise in Rotationsrheometern. Hierbei können unterschiedliche Geometrien zum Einsatz kommen.

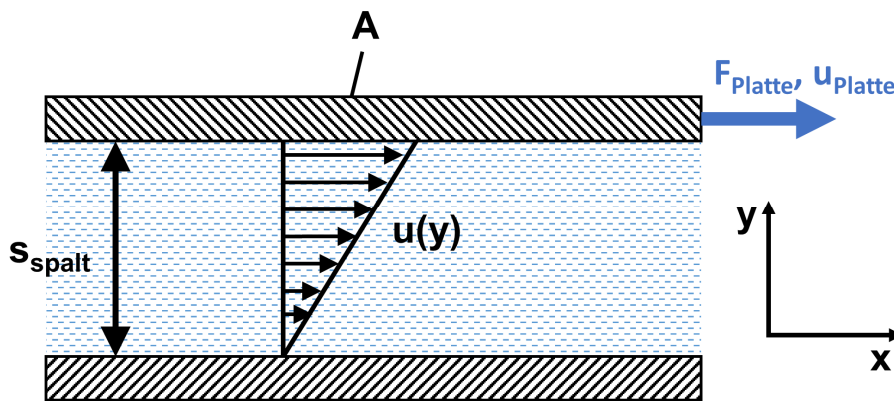


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer rheometrischen Strömung im Zweiplattenmodell.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde standardmäßig das sog. Kegel-Platte-Rheometer mit einem Kegeldurchmesser von $d_{\text{Kegel}} = 60\text{mm}$ und einem Kegelwinkel von $\Theta_{\text{Kegel}} = 1^\circ$ für die rheologische Charakterisierung von Verdickerlösungen oder reinen Flüssigkeiten eingesetzt. Eine Schemazeichnung eines Kegel-Platte Rheometers ist in Abbildung 20a gezeigt. Zur Untersuchung von Suspensionen wurde dagegen eine Platte-Platte-Geometrie mit einem Plattendurchmesser von $d_{\text{Platte}} = 35\text{mm}$ eingesetzt. Schematisch ist dieses Messsystem in Abbildung 20b dargestellt. Für beide Messsysteme ergibt sich die Schubspannung τ und die Scherrate $\dot{\gamma}$ aus dem anliegenden Drehmoment M , der Umdrehungszahl Ω und den Abmessungen der verwendeten Messgeometrie (Durchmesser d , bzw. Plattenfläche A , Kegelwinkel Θ_{Kegel} und Plattenabstand s_{Spalt}).^{118,119} Als Rheometer kam ein schubspannungsgesteuertes Rotationsrheometer (*RheoStress 1*, Thermo Scientific, Karlsruhe, Deutschland) zum Einsatz. Es wurden rheologische Messungen mit konstanter Scherung und oszillierender Scherung durchgeführt. Die Proben temperatur während sämtlicher Messungen wurde auf $T = 20^\circ\text{C}$ eingestellt. Zur Bestimmung der scheinbaren Fließfunktion wurde eine konstante Scherung der Proben mittels einer exponentiell ansteigenden Schubspannungsrampe erzielt (Startschubspannung: 0,5 Pa bis 2,0 Pa, Endschubspannung: 500 Pa bis 2.000 Pa, Messzeit: 300 s, 100 Messpunkte).

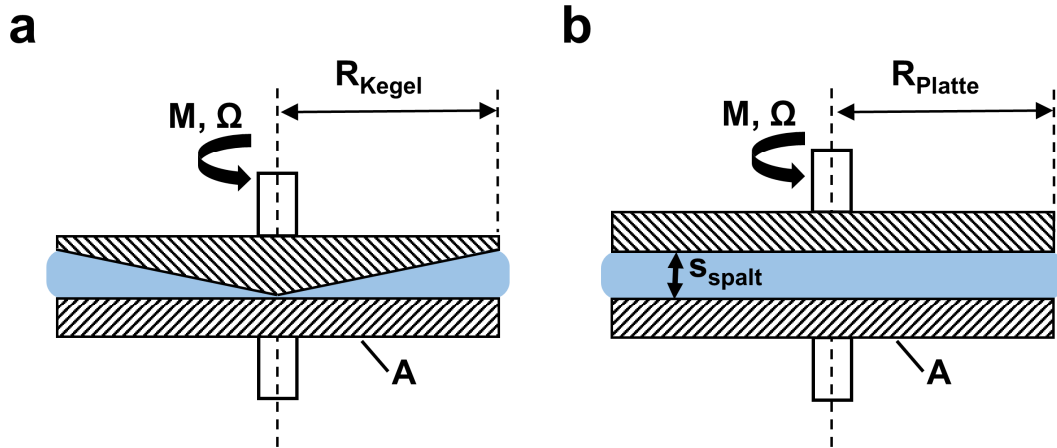


Abbildung 20: Schemazeichnung der verwendeten Rheometergeometrien für Rotations- und Oszillationsversuche: (a) Kegel-Platte Geometrie, (b) Platte-Platte Geometrie.

In Abbildung 21 ist exemplarisch eine solche Schubspannungsvorgabe (Startschubspannung 1 Pa, Endschubspannung: 1.000 Pa) als Funktion der Messzeit gezeigt, wobei in Abständen von 3 Sekunden ein Messwert aufgezeichnet wurde. In Vorversuchen wurde zudem gezeigt, dass für die hier untersuchten Suspensionen die Relaxationszeit vernachlässigbar klein ist und daher Schubspannungsrampen als Messvorgabe unkritisch sind (siehe: Abbildung 8.3 in Kapitel 8.2 im Anhang).

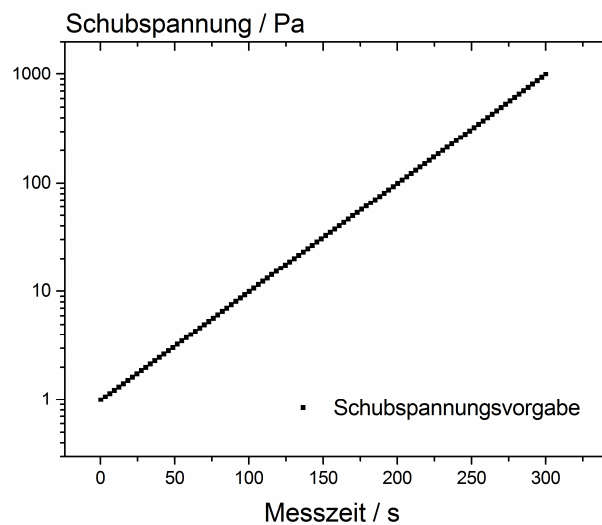


Abbildung 21: Beispielhafte Darstellung der rampenförmigen Schubspannungsvorgabe in Abhängigkeit von der Messzeit bei rotationsrheometrischen Messungen:

Des Weiteren wurden mit den gleichen Messgeometrien schwingungsrheologische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurde zunächst ein sog. *Amplitudensweep* bei zwei unterschiedlichen Frequenzen ($\omega = 1 \text{ rad/s}$ bzw. $\omega = 10 \text{ rad/s}$) gemessen, um die kritische Schubspannung zu bestimmen, bei der der linear-viskoelastische Bereich endet.

Anschließend wurden bei Schubspannungen von 10% unterhalb der kleinsten kritischen Schubspannung sog. *Frequenzsweeps* durchgeführt, bei denen die Frequenz zwischen

$\omega = 100 \text{ rad/s}$ und $\omega = 0,1 \text{ rad/s}$ variiert wurde. In der Folge erhält man den elastischen bzw. viskosen Modul G' (Speichermodul) bzw. G'' (Verlustmodul) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω . Für tiefere Erläuterungen zur Theorie und zum Vorgehen bei schwingungsrheologischen Messungen sei auf weiterführende Literatur verwiesen.^{118–120}

3.3.3 2D-Lasertriangulation zur Untersuchung des Beschichtungsverhaltens

Zur Analyse der Beschichtungsqualität gerakelter und schlitzgegossener Nassfilmschichten wurde ein 2D-Lasertriangulationssystem der Firma *Keyence Corporation* (Osaka, Japan) verwendet. Es kamen die beiden Laserköpfe *LJ-G015* und *LJ-V7060* zum Einsatz. In Abbildung 22 ist schematisch das Prozessschema und Messprinzip der Lasertriangulation gezeigt. Wie in Abbildung 22a zu erkennen ist, wurden die Nassfilme mit Hilfe eines Rakelbeschichters prozessiert. Direkt hinter dem Rakelwerkzeug ist im Arbeitsabstand von 15mm (in z-Richtung) der 2D-Laserscanner (*LJ-G015*) montiert. Der Laserkopf verfügt über 800 Messpunkte, die über die gesamte Messbreite von 7mm in gleichen Abständen angebracht sind und den Abstand zum Substrat triangulatorisch bestimmen. Die Messgenauigkeit in z-Richtung liegt bei ca. $\pm 2\mu\text{m}$ und die Wiederholgenauigkeit in z-Richtung bei $\pm 0,2\mu\text{m}$. In horizontaler Richtung (x-Richtung) liegt die Wiederholgenauigkeit bei $\pm 2,5\mu\text{m}$. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Lasertriangulation einerseits seitliche Beschichtungskanten der Nassfilme untersucht (Mittelung über mindestens zehn Einzelmessungen), wie in Abbildung 22b schematisch gezeigt ist. Andererseits wurde an sehr schmalen Beschichtungen die komplette Beschichtungsbreite mittels Triangulation vermessen.

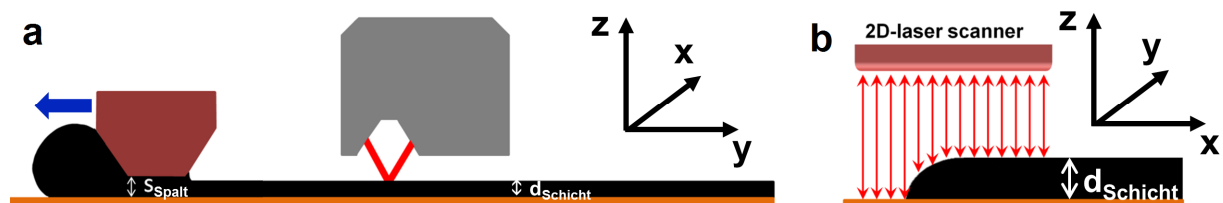


Abbildung 22: (a) Zweidimensionale Querschnittszeichnung des eingesetzten Rakelbeschichters und 2D-Triangulationslasers zur Bestimmung der Kantenkontur gerakelter Nassfilme. (b) Schemazeichnung zur Veranschaulichung der Kantenkonturmessung des verwendeten 2D-Triangulationslasers.

Nassfilm-Randkonturen zweier gerakelter Proben, die sich deutlich hinsichtlich der Kantschärfe unterscheiden, sind exemplarisch in Abbildung 23a gezeigt. An die Datenpunkte solcher Beschichtungskanten wurde in der Folge eine Sigmoid-Anpassungsfunktion (siehe: Gleichung 3.5) angepasst, die gute Übereinstimmung mit dem Höhenprofil der Schicht zeigt.

$$y(x) = a e^{-e^{-b(x-c)}} \quad (3.5)$$

Mit Hilfe eines selbstentwickelten *MATLAB*-Programms (MathWorks, Natick, USA) wurden im Anschluss die Sigmoid-Anpassungsfunktionen hinsichtlich der Kantenkontur ausgewertet (Programmcode siehe: Kapitel 8.4.1 im Anhang).

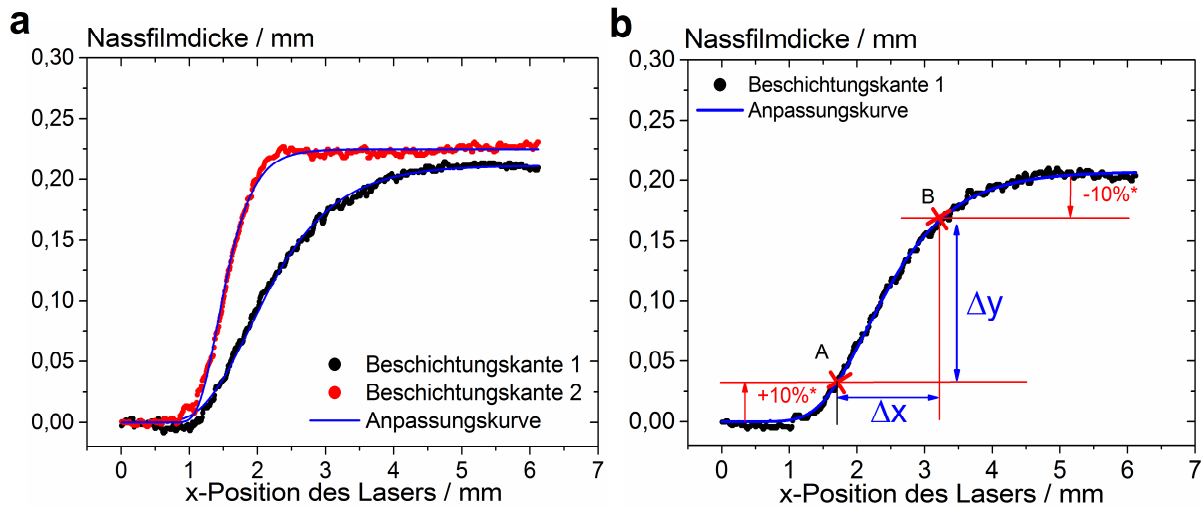


Abbildung 23: (a) Beispielhafte seitliche Kantenkonturen zweier gerakelter Nassfilme bestimmt durch 2D-Lasertriangulation und jeweils angepasste Sigmoid-Funktion. (b) Illustration der Auswertung von seitlichen Nassfilmkanten hinsichtlich der Kantenschärfe: Δx repräsentiert die sog. Kantenweite; der mittlere Kantensteigungswinkel θ_{Kante} lässt sich aus den eingezeichneten Längen Δx und Δy berechnen.

Wie in Abbildung 23b exemplarisch gezeigt, wird vom Plateauwert der ausgebildeten Schicht ein Mittelwert errechnet. Anschließend wird der Punkt der Anpassungskurve berechnet, dessen Höhenwert 10% unterhalb des Plateauwerts liegt (Punkt B). Genauso wird der Punkt der Anpassungskurve bestimmt, der im gleichen Abstand (10% vom Plateauwert) oberhalb der Nulllage liegt (Punkt A). Die mittlere Steigung m lässt sich nach Gleichung 3.6 aus der Position der Punkte A und B berechnen.

$$m_{Kante} = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (3.6)$$

Aus der mittleren Steigung m lässt sich mittels trigonometrischer Umformung der mittlere Steigungswinkel der Nassfilmkante θ_{Kante} bestimmen:

$$\theta_{Kante} = \arctan\left(\frac{\Delta y}{\Delta x}\right) \frac{180^\circ}{\pi} \quad (3.7)$$

Ein weiterer Parameter, der zur Charakterisierung der Kantenschärfe herangezogen wurde ist die sog. Kantenweite Δx , welche als Abstand zwischen Punkt A und Punkt B in x-Richtung festgelegt ist. Generell zeichnen sich Nassfilme mit hoher Kantenschärfe durch hohe mittlere Kantensteigungswinkel θ_{Kante} und niedrige Kantenweiten Δx aus.

3.3.4 Strukturanalyse: Schichtmorphologie und Schichtporosität

Die Morphologie und Porosität von Komposit-Anodenschichten wurde analysiert, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zwischen Slurry- und Schichteigenschaften aufzustellen. Als bildgebendes Analyseverfahren wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Hierbei wurden zum einen Bruchkanten und Aufsichten trockener Schichten und zum anderen in Harz eingebettete Proben analysiert. Beim Einbettvorgang werden Anodenstücke in einer Matrix aus Epoxidharz fixiert, um ein Herausbrechen von Partikeln während des Schleif- und Polierschrittes zu verhindern. Diese Art der Präparation ermöglicht es vollkommen plane Oberflächen von Schnitten durch die Schicht zu erhalten. Elektrodenstücke wurden mit flüssigem Epoxidharz unter Vakuum infiltriert und bei 70°C für 20h im Trockenschrank gelagert, wobei das Harz aushärtet. Im nächsten Schritt wurden die Oberflächen zurecht geschnittener Stücke in einem dreistufigen Schleif- und dreistufigen Polierprozess präpariert (Si-C Schleifpapiere *P320, P600, P1200*; Polier-Diamantsuspensionen: *MetaDi 9 µm, 3 µm, 0,25 µm* von der Firma *Buehler*, Lake Bluff, USA). Den Bruchkanten, wie auch den eingebetteten und polierten Proben wurden vor der REM-Untersuchung eine Platinschicht aufgesputtert. Als Rasterelektronenmikroskop kam das Gerät *LEO 1530 Gemini* der Firma *Carl Zeiss AG* (Oberkochen, Deutschland) mit Sekundärelektronen- und Rückstreudetektor zum Einsatz. Die Ordnungszahl der abgerasterten Atome auf der Probenoberfläche beeinflusst maßgeblich die Stärke des Antwortsignals und somit indirekt die Helligkeit des Bildpunktes. Ein hoher Bildkontrast kann daher erreicht werden, wenn die gerasterten Materialien aus unterschiedlichen Elementen mit stark variierender Ordnungszahl bestehen. Aufgrund des hohen Anteils von Kohlenstoffatomen in Graphit, Ruß, den Bindemitteln und dem polymeren Einbettmittel sind die Kontraste insbesondere der eingebetteten Proben sehr gering. So ist eine Unterscheidung zwischen Rußpartikeln und Einbettmittel in der Regel nicht möglich.

Die Porosität von Elektrodenschichten ist ein wichtiger Parameter, der u.a. großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit und Ionenleitfähigkeit hat. Die charakteristische Schichtmorphologie bildet sich während der Trocknung und Verfestigung der Schicht aus. In Abbildung 24 sind schematisch die Vorgänge bei der Schichtbildung zu Beginn (t_0), während ($t > t_0$) und am Ende der Trocknung (t_{final}) gezeigt. Während der Verfestigung bildet sich ein offenporiges Haufwerk, das sich typischerweise durch Porositäten um ca. 50% auszeichnet.³¹

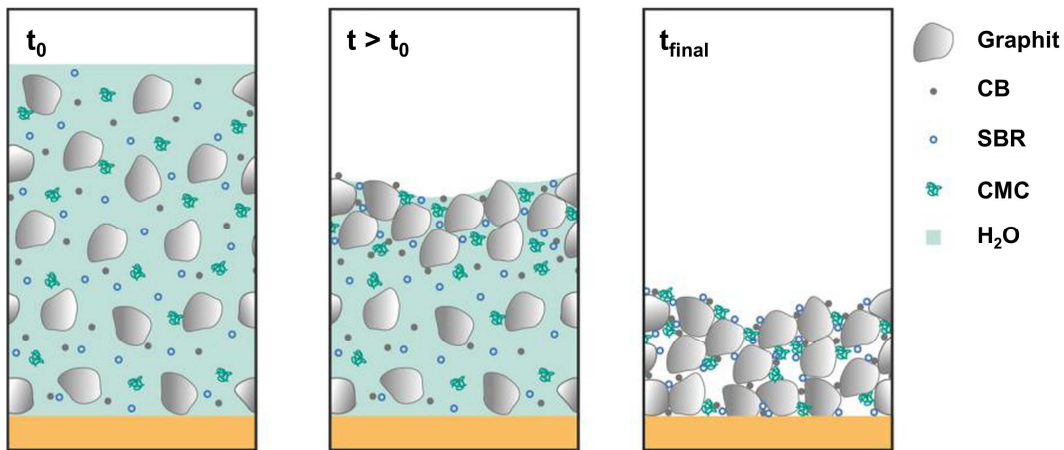


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Schicht- und Strukturbildung während des Trocknens von wässrigen Anodenfilmen nach der Beschichtung.³³ Es sind drei Zeitschritte dargestellt: Der Nassfilm direkt nach der Beschichtung (t_0), inmitten ($t > t_0$) und nach Abschluss des Trocknungsvorgangs (t_{final})

Die Porosität von Schichten $\epsilon_{\text{Schicht}}$ lässt sich aus der Dichte der trockenen Schicht inklusive Poren ρ_{Schicht} und der mittleren Materialdichte der Feststoffe ρ_{solid} errechnen:

$$\epsilon_{\text{Schicht}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Schicht}}}{\rho_{\text{solid}}} \quad (3.8)$$

Die Schichtporosität trockener Elektroden wurde standardmäßig gravimetrisch bestimmt. Hierzu wurden etwa 40 mm × 20 mm große Elektrodenstücke mit einem Skalpell zugeschnitten. Die genauen Abmaße wurden mittels eines Messschiebers (Genauigkeit: ± 0,1 mm) ermittelt. Zur Bestimmung der Schichtdicke d_{Schicht} kam eine digitale Messuhr (ID-H 543 von Mitutoyo, Kawasaki, Japan; Genauigkeit: ± 1,5 μm) zum Einsatz. Schließlich wurde mit Hilfe einer Feinwaage das Gewicht der Proben gemessen (Genauigkeit ± 0,001 g). Aus dem Probenvolumen und –gewicht lässt sich die Schüttdichte der Schicht ρ_{Schicht} berechnen. Die mittlere Materialdichte der trockenen Schicht ρ_{solid} ergibt sich aus den Feststoffanteilen in der eingesetzten Rezeptur. Vergleichende Messungen wurden zudem an ausgewählten Proben mittels Quecksilberporosimetrie (*PASCAL 140/440 Series, Thermo Scientific*) durch Kollegen der Forschungsgruppe *MEET (Münster Electrochemical Energy Technology, Münster, Deutschland)* durchgeführt. Schließlich wurden von einigen Schichten REM-Bilder von eingebetteten Proben aufgenommen und hinsichtlich der Partikelausrichtung ausgewertet.

3.3.5 Schichtleitfähigkeitsuntersuchung

Die Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrodenschichten erfolgte mit Hilfe der Vierpunktmethode. Hierzu wurden auf Glasplatten (250 mm × 100 mm × 4 mm) beschichtete und getrocknete Anodenbeschichtungen (Beschichtungslänge: ca. 180 mm, Beschichtungsbreite: 60 mm) eingesetzt. Bei der Vierpunktmessung werden vier elektrische Messspitzen in gleichen Abständen mittig auf der zu vermessenden Schicht positioniert. Zwischen den ä-

Bei den Spitzen wird eine konstante Stromstärke I angelegt und zwischen den mittleren Spitzen wird die resultierende Spannung U gemessen. In Abbildung 25 sind die Messspitzen des verwendeten Messaufbaus gezeigt (Abstand zweier Spitzen: jeweils 30 mm).

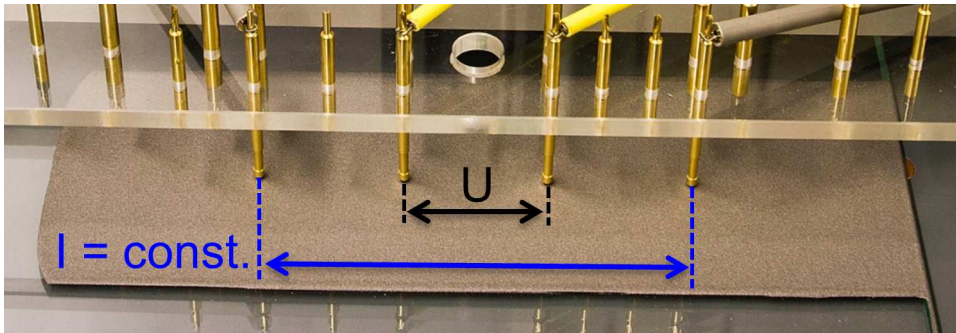


Abbildung 25: Darstellung der Vierpunktmethode zur Bestimmung der Schichtleitfähigkeit von auf Glasplatten beschichteten Anodenschichten. An den äußeren beiden, vergoldeten Messspitzen wird eine konstante Stromstärke angelegt und die Spannung zwischen den inneren beiden Federkontakten gemessen.

Für eine unendlich ausgedehnte Schicht (bezüglich Länge und Breite) lässt sich der Schichtwiderstand Z_{Schicht} bei Einsatz der Vierpunktmethode unter Zuhilfenahme der vorgegebenen Stromstärke I und der gemessenen Spannung U nach Gleichung 3.9 berechnen.¹²¹

$$Z_{\text{Schicht}} = \frac{U}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \quad (3.9)$$

Da reale Probenstücke nicht unendlich ausgedehnt sind, kommt es jedoch zu Störungen des Potentialfeldes. Mit Hilfe von Korrekturfaktoren werden diese Störungen korrigiert. Die Verwendung von Korrekturfaktoren bei der Vierpunktmethode ist in der Literatur ausführlich erläutert.¹²² Als Konstantstromquelle wurde ein Labornetzteil (*Voltcraft VLP-1303 PRO, Conrad Electronic SE, Hirschau, Deutschland*) verwendet. Die als Messspitzen dienenden, vergoldeten Federkontaktstifte (*S4D5G, uwe electronic GmbH, Unterhaching, Deutschland*) sind in passgenaue Bohrungen einer Plexiglasplatte eingefasst, die an einem höhenverstellbaren Stativ befestigt ist. Als Spannungsmessgerät dient ein Multimeter (*MM9, Benning GmbH & Co KG, Bocholt, Deutschland*). Vor Beginn jeder Messung wurde die Platte mittig zu den Messspitzen ausgerichtet und das Stativ heruntergelassen bis alle Messspitzen Kontakt zur Schicht hatten. Anschließend wurden jeweils fünf verschiedene, konstante Stromstärken zwischen den äußeren Kontakten vorgegeben ($I = 5 \text{ mA}$; $I = 10 \text{ mA}$; $I = 20 \text{ mA}$; $I = 50 \text{ mA}$; $I = 100 \text{ mA}$) und die anliegende Spannung U zwischen den beiden inneren Messspitzen aufgezeichnet.

3.3.6 Haftungstests

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von getrockneten, graphitbasierten Elektroden-schichten kam ein 90°-Schältest zum Einsatz. Diese Testmethode ist angelehnt an ein genormtes Verfahren zur Prüfung der Haftfähigkeit von (Haft-)Klebstoffen.¹²³

Die Schältests wurden mit Hilfe des Universal-Messgeräts *TA.XT plus* der Firma *Stable Micro Systems Ltd.* (Godalming, Großbritannien) realisiert. Wie in Abbildung 26 schematisch gezeigt, ist hierzu ein in x-Richtung verschiebbarer Schlitten auf einer Grundplatte montiert. Auf diesen Schlitten (Länge: 260 mm, Breite: 59 mm) wird ein handelsübliches doppelseitiges Klebeband (Klebestreifenbreite: 25 mm) von *tesa SE* (Norderstedt, Deutschland) aufgeklebt. Auf dieses doppelseitige Klebeband wird anschließend die zu prüfende, trockene Elektrodenschicht (Breite des Elektrodenstreifens: 25 mm) mit der Beschichtungsseite nach unten aufgeklebt. Folglich befindet sich die Kupferfolie obenauf. Schließlich wird der Überstand der Kupferfolie in x-Richtung mit Hilfe eines Klebebands der Firma *3M* (St. Paul, USA) mit der Zugklammer und der Kraftmesszelle (max. Kraft: 50 N) des *TA.XT plus*-Geräts verbunden. Während des Haftungstests bewegt sich der Messarm in z-Richtung nach oben und zieht die Kupferfolie im 90°-Winkel von der Beschichtung ab. Als Abzugsgeschwindigkeit wurde $u_1 = 5 \text{ mm/s}$ gewählt und die benötigte Kraft während des Abziehens gemessen. Durch die kongruente Bewegung des Schlittens in x-Richtung ($u_2 = 5 \text{ mm/s}$) wird der 90°-Winkel während der Messung beibehalten.

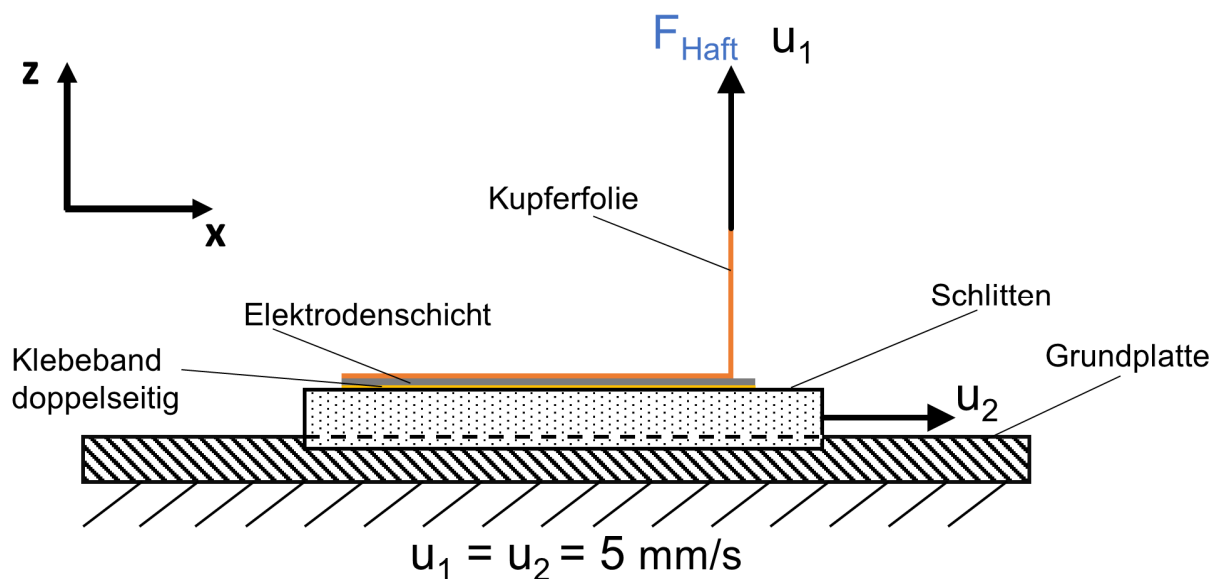


Abbildung 26: Schematische Darstellung des 90°-Schältests zur Bestimmung der Haftfähigkeit getrockneter Anodenschichten.¹⁰⁶

Die Haftkraft wird während einer Messung als Funktion des Wegs aufgezeichnet, wie in Abbildung 27a beispielhaft gezeigt ist. Zu Beginn der Messung wird in der Regel ein hoher Ausschlag detektiert, wenn die Schicht an einer Stelle aufgebrochen wird und sich von der Metallfolie zu lösen beginnt. Im Anschluss wird ein im Mittel gleichbleibendes Kraftsignal mit kleinen, sinusförmigen Ausschlägen detektiert. Ist die komplette Beschichtung gegen Ende einer Messung abgezogen, so wird die Haftung von Metallfolie am doppelseitigen Klebeband detektiert, weswegen das Kraftsignal schließlich extrem ansteigt.

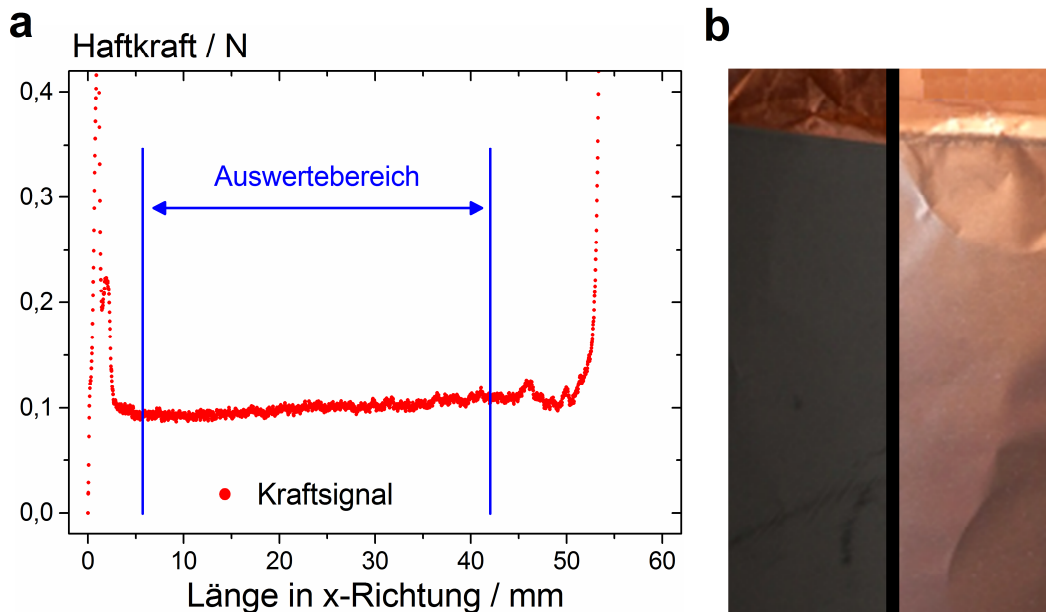


Abbildung 27: (a) Typischer Verlauf der Haftkraft in Abhängigkeit von der Abzugslänge beim 90°-Schältest. (b) Anodenstück vor (links) und nach (rechts) der 90°-Schältestmessung.¹⁰⁶

Mit Hilfe eines selbstentwickelten *MATLAB*-Programms wurde der mittlere Bereich mit konstanten Kraftwerten ausgewählt, wie beispielhaft in Abbildung 27a veranschaulicht ist. Über den eingezeichneten Auswertebereich wird die Haftkraft gemittelt und die mittlere Abweichung berechnet. Anschließend lässt sich die sog. Linienlast berechnen, indem die mittlere Haftkraft durch die Breite der Beschichtung geteilt wird (Programmcode siehe: Kapitel 8.4.2 im Anhang). In Abbildung 27b ist links eine typische Anodenschicht vor und rechts die Kupferfolie nach Durchführung des 90°-Schältests gezeigt. Es lässt sich leicht erkennen, dass die Anodenschicht nahezu vollständig von der Kupferfolie abgezogen wurde.

3.3.7 Elektrochemische Elektrodencharakterisierung

Die elektrochemische Formierung und Zyklisierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Pouchzellen erfolgte an einem BT 2000 Batterietester (*Arbin Instruments*, College Station, USA) des Forschungsverbundes *Competence-E* (Geb. 276, Campus Nord, KIT). Die Temperatur während der Messungen betrug stets 20°C. Zur Formierung wurden die Zellen zunächst mit einer niedrigen Laderate von 0,1 C, in den Zyklen zwei bis sechs mit 0,5 C zwischen den Spannungsgrenzen 3,0 V - 4,2 V geladen bzw. entladen. Im 7. Entladezyklus wurde die Zelle auf die Nennspannung von 3,7 V entladen. Der Ladevorgang erfolgte jeweils im *constant-current-constant-voltage*-Modus (CCCV): In diesem Modus wird die Zelle zunächst mit konstantem Strom auf die obere Abschaltspannung geladen. In der darauffolgenden Nachladephase erfolgt die Ladung bei einer konstanten Spannung von 4,2 V und geringeren variablen Strömen. Die sog. C-Rate ist als Quotient aus Stromstärke beim Laden bzw. Entladen und Gesamtkapazität der Zelle definiert und besitzt die Einheit C oder 1/h, wie in Gleichung 3.10 gezeigt.^{4,63}

$$C\text{-Rate} = \frac{I_{(\text{Ent-})\text{Ladung}}}{C_{\text{Zelle}}} \quad [C \text{ bzw. } \frac{1}{h}] \quad (3.10)$$

Folglich spiegeln hohe C-Raten einen schnellen Lade- bzw. Entladevorgang bei hohen Stromstärken und niedrige C-Raten einen langsamen Lade- bzw. Entladevorgang bei niedrigen Stromstärken wider. Pouchzellen wurden bei Lade- und Entladeraten von 1 C für 100 Zyklen getestet

Für Halbzellentests gegen Lithium wurden Anodenschichten zusammen mit Lithium als Gegenelektrode in *Swagelok*- bzw. *EL*-Zellen verbaut, Elektrolyt zugegeben und an einen 100-Kanal-Tester (*Series 4000*, *Maccor Inc.*, Tulsa, USA) des Instituts für Nanotechnologie (INT, Geb. 640, Campus Nord, KIT) angeschlossen. Ähnlich wie die Vollzellen wurden Halbzellentests im *constant-current-constant-voltage*-Modus in einem Spannungsbereich zwischen 0,02 V und 1,5 V durchgeführt. Nach der Formierung bei 0.1 C wurden Tests bei unterschiedlichen C-Raten durchgeführt. In *Swagelok*-Zellen treten hohe Lithium-Verluste durch permanente SEI-Neubildung bei der Zyklisierung gegen elementares Lithium auf. Des Weiteren ist die Ionendiffusion aufgrund des Einsatzes relativ dicker Separatorschichten stark gehemmt. In der Folge sind in Halbzellentests im Allgemeinen starke, scheinbare Kapazitätseinbrüche bei der Steigerung der C-Rate auf 1C oder höher zu beobachten. Halbzellentests eignen sich daher nur eingeschränkt, um Elektroden hinsichtlich hoher Lade-/Entladeraten und langen Lebensdauern zu charakterisieren. Vollzellentests sind dagegen für solche Charakterisierungen die Methode der Wahl. Allerdings eignen sich Vollzellentests nur bedingt, um das elektrochemische Verhalten einer Anode im Detail zu bestimmen, da in Vollzellentests die Leistungsfähigkeit einer Elektrode stets durch das Verhalten der Gegenelektrode beeinflusst wird.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Rheologische Charakterisierung wässriger Anodenslurries

Bevor das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte neuartige Slurrykonzept basierend auf Kapillarsuspensionen erläutert wird, sollen zunächst die Fließeigenschaften herkömmlicher wässriger Elektrodenslurries und deren Haupteinflussfaktoren vorgestellt werden. Die Fließeigenschaften von Elektrodenslurries stehen im Fokus dieser Arbeit, da sie großen Einfluss auf die Prozess- und Produkteigenschaften haben, was im weiteren Verlauf detailliert herausgearbeitet wird. Durch Zugabe von polymeren Rheologie-Additiven wird in herkömmlichen Slurry-Formulierungen eine ausreichende Viskosität eingestellt, um Sedimentation von Feststoffpartikeln zu unterdrücken. Darüber hinaus haben die rheologischen Eigenschaften großen Einfluss auf die Desagglomeration aggregierter Partikelstrukturen (siehe: Kapitel 4.2).

Die Fließeigenschaften von komplexen Mehrkomponenten-Suspensionen hängen generell von der Menge und Art aller zugegebenen Materialien ab. Allerdings beeinflussen die verschiedenen Komponenten die Slurryrheologie unterschiedlich stark. Mit Hilfe eines Rotationsrheometers wurde die Viskosität η als Funktion der Scherrate $\dot{\gamma}$ für Slurries mit variiertem Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} , sowie für die zugehörigen wässrigen CMC-Lösungen bestimmt. Darüber hinaus wurde der Anteil einzelner Komponenten, wie Ruß und SBR-Binder, bei konstantem ϕ_{solid} variiert.

Bei Variation des Anteils der wässrigen SBR-Dispersion und des Rußes konnte kein nennenswerter Einfluss dieser Komponenten auf das Slurry-Fließverhalten festgestellt werden (siehe: Kapitel 8.2 im Anhang). Die rheologischen Eigenschaften der Slurries werden dagegen deutlich von der Art und Menge des Verdickungsmittels, sowie vom Aktivmaterial- bzw. Gesamtfeststoffanteil bestimmt. Die eingesetzte Verdickerlösung (z.B.: CMC Daicel in H₂O) ist als Hauptphase bzw. Matrixflüssigkeit der Suspension anzusehen. In dieser flüssigen Phase liegen die übrigen Feststoffkomponenten dispergiert vor. Bei Variation des Gesamtfeststoffgehalts wurde jeweils stets das Verhältnis der einzelnen Feststoffe untereinander konstant gehalten, um getrocknete Schichten mit gleicher Zusammensetzung zu erhalten (siehe: Kapitel 3.1.5). Dies hat zur Folge, dass Slurries mit höherer Gesamtfeststoffkonzentration auch einen höheren CMC-Anteil aufweisen. In Abbildung 28 sind die Fließkurven von Slurries mit 15, 20 und 25 vol% (geschlossene Symbole) zusammen mit den Fließkurven der entsprechenden CMC-basierten Hauptphase (offene Symbole) gezeigt. Selbst kleine Mengen des verwendeten Cellulosederivats führen in wässriger Lösung zu einer drastischen Viskositätssteigerung um mehrere Dekaden (siehe: Abbildung 29a). Bei Steigerung des CMC-Anteils in der Hauptphase erhöht sich das Viskositätsniveau der Lösung. Darüber hinaus zeigen CMC-Wasser-Mischungen deutlich scherverdünnendes Fließverhalten und ein ausgeprägtes Viskositätspla-

teau im Bereich kleiner Scherraten. Dieses Plateau wird im Folgenden als Nullviskosität bezeichnet. Die Zugabe der übrigen Feststoffkomponenten resultiert in einer Erhöhung der Viskosität über den gesamten Scherratenbereich.

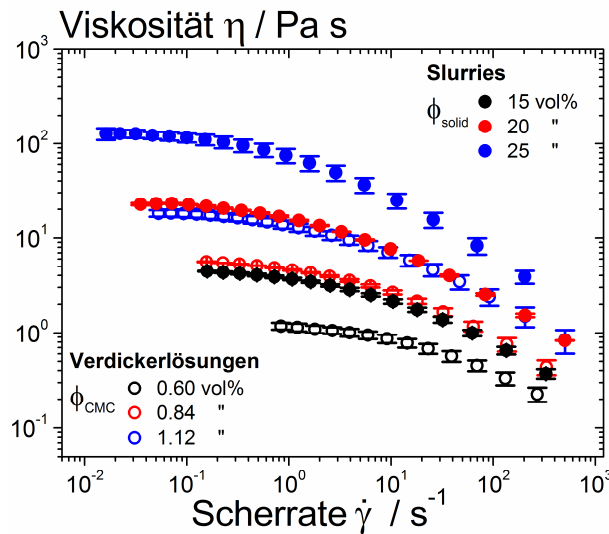


Abbildung 28: Viskosität von Anodenslurries bei variiertem Gesamtfeststoffgehalt ϕ_{solid} (geschlossene Symbole) und von den zugehörigen wässrigen CMC-Verdickerlösungen (offene Symbole) als Funktion der Scherrate.

Carboxymethylcellulose-Moleküle besitzen hydrophobe und hydrophile Bereiche entlang der Polymerkette, was hauptsächlich vom Substitutionsgrad D_S der eingesetzten Cellulosemoleküle abhängt. Gelöst in Wasser wechselwirken die Kettensegmente über Wasserstoffbrücken miteinander und bilden Verschlaufungen. In der Folge wird bereits bei kleinen CMC-Mengen ein Polymernetzwerk gebildet, das in einer starken Erhöhung der Hauptphasenviskosität resultiert. Dieses Netzwerk bestimmt maßgeblich die Fließeigenschaften der Slurries, wie aus Abbildung 29 ersichtlich wird. In Abbildung 29a sind die Nullviskositätswerte für CMC-Verdickerlösungen und die korrespondierenden Slurries als Funktion des CMC-Anteils in der Verdickerlösung ϕ_{CMC} gezeigt. Darüber hinaus sind die Gesamtfeststoffanteile ϕ_{solid} der Suspensionen angegeben. An Hand der Änderung der Nullviskosität mit dem CMC-Anteil lassen sich die Bereiche verdünnte, halbverdünnte und konzentrierte CMC-Lösung unterscheiden. Im halbverdünnten Bereich liegt die Steigung der Nullviskosität über dem Verdickeranteil bei $m \approx 3,7$, was in guter Übereinstimmung mit idealen Polymerlösungen im halbverdünnten, verschlauften Bereich ist.¹²⁴ In verdünnter Konzentration ist die Abhängigkeit linear, im konzentrierten Bereich stärker. Darüber hinaus wurde durch den Vergleich der Slurry-Nullviskosität mit der Nullviskosität der CMC-Lösung eine relative Viskosität η_{rel} errechnet. η_{rel} ist in Abbildung 29b in Abhängigkeit von ϕ_{CMC} gezeigt. Es fällt auf, dass bei relativ kleinen CMC- bzw. Gesamtfeststoffanteilen die relative Viskosität konstant bei niedrigen Werten ($\eta_{rel} \approx 2$) liegt. Ab einer Volumenkonzentration $\phi_{solid} > 10$ vol% steigt die relative Viskosität schließlich deutlich an.

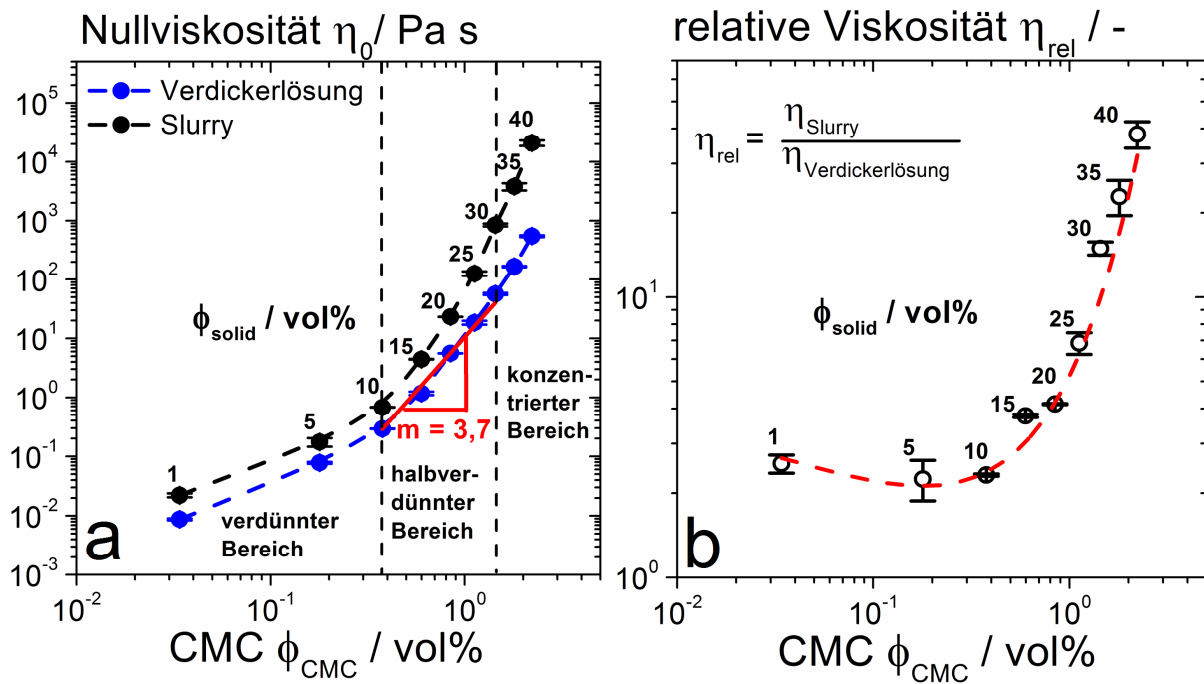


Abbildung 29: (a) Nullviskositätswerte (bestimmt aus dem Plateaubereich der Fließkurven) von Slurries (schwarz) und CMC-Verdickerlösungen (blau) in Abhängigkeit vom CMC-Anteil. (b) Viskositätssteigerung η_{rel} in Folge der Zugabe von Feststoffpartikeln zu reinen CMC-Verdickerlösungen bei der Elektrodenprozessierung. Der Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} der Slurries ist ebenfalls angegeben.

Eine Anpassung der Fließeigenschaften von herkömmlichen wässrigen Elektroden slurries lässt sich somit durch Variation des Gesamtfeststoffanteils ϕ_{solid} und des CMC-Anteils in der Verdickerlösung ϕ_{CMC} erzielen. Als weitere Stellschrauben zur Viskositätseinstellung sind die Eigenschaften des Cellulosederivats, insbesondere die mittlere Molmasse M_w und der Substitutionsgrad D_s zu nennen. In Abbildung 30 sind die Fließkurven von drei wässrigen CMC-Lösungen mit gleichem Verdickervolumenanteil und unterschiedlichen mittleren Molmassen gezeigt. Die für diese Proben verwendete Cellulose wurde von *Sigma-Aldrich* bezogen (siehe: Kapitel 3.1.3). Wie erwartet nehmen mit steigender mittlerer Molmasse M_w die Nullviskosität, sowie der Grad der Scherverdünnung drastisch zu. Der Anstieg der Nullviskosität ist deutlich stärker ausgeprägt als bei linearen, flexiblen Polymerketten zu erwarten ist. Dies kann auf Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden. Der Einfluss des Substitutionsgrads D_s wurde im Rahmen dieser Untersuchungen nicht im Detail analysiert, wird jedoch in der Literatur ausführlich beschrieben.^{87,125} Es sei darauf hingewiesen, dass die CMC mit der größten mittleren Molmasse einen leicht höheren Substitutionsgrad im Vergleich zu den beiden anderen Cellulosederivaten aufweist. Darüber hinaus geht in Kapitel 4.3.1.2 der Einfluss unterschiedlicher wasserlöslicher Verdickungsmittel auf die Fließeigenschaften von wässrigen Graphitsuspensionen diskutiert.

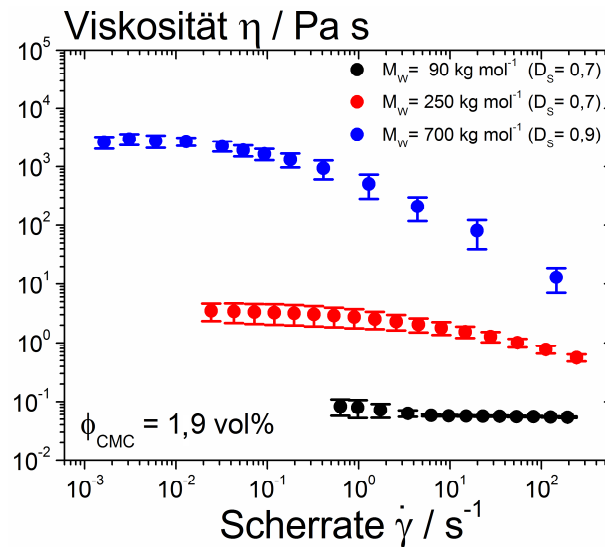


Abbildung 30: Einfluss der Molmasse des Verdickungsmittels Carboxymethylcellulose auf die Fließkurven von wässrigen CMC-Verdickerlösungen bei konstantem CMC-Anteil ($\phi_{\text{CMC}} = 1,9 \text{ vol\%}$)

4.2 Desagglomeration partikulärer Strukturen im Dissolver-Mischschritt

Anhand von CMC-basierten Anodenslurries wird nun die Wechselwirkung zwischen den Fließigenschaften, der Slurryzusammensetzung und der Prozessführung detaillierter betrachtet. Durch eine effiziente Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs zur optimierten elektrischen Kontaktierung der Aktivmaterialpartikel können die Eigenschaften von Elektroden verbessert und die Menge des Rußes reduziert werden.^{26,76} Während des Dispergierens gilt es das pulverförmige Leitfähigkeitsadditiv homogen im Lösungsmittel zu verteilen und vorhandene Agglomerate mindestens auf Größenordnungen der Aktivmaterialpartikel (ca. 5-20 μm) zu zerkleinern. Agglomerate, die in der Größenordnung des Nassfilms (ca. 150-300 μm) liegen oder größer sind, stellen ein Ausschusskriterium dar, da diese eine flächige, gleichmäßige Kalandrierung der Schicht verhindern und zu Beschädigungen am Kalander führen können. Zusätzlich verursachen Agglomerate lokale Spannungsspitzen während elektrochemischer Zelltests von Elektroden, was sich negativ auf die Zyklenfestigkeit der Zelle auswirkt. In der industriellen Zellproduktion werden Agglomerate mittels eines Nassfilters vor dem Eintritt in den Beschichtungsapparat aufwendig abgetrennt.¹²⁶ In Abbildung 31a und Abbildung 31b sind REM-Aufnahmen (300- bzw. 1.500-fache Vergrößerung) eines über 500 μm großen Agglomerats gezeigt, das nach unzureichender Slurryaufbereitung aus der Suspension durch Filtration abgetrennt wurde. Die Detailaufnahme in Abbildung 31b zeigt, dass solche Agglomeratstrukturen aus nanoskaligen Rußpartikeln aufgebaut sind.⁷⁵ Der verwendete Ruß liegt offensichtlich bereits in Pulverform agglomeriert vor. Diese Agglomerate des Leitfähigkeitsadditivs sind während der Dispergierung aufzubrechen und so zu stabilisieren, dass eine Reagglomeration verhindert wird.

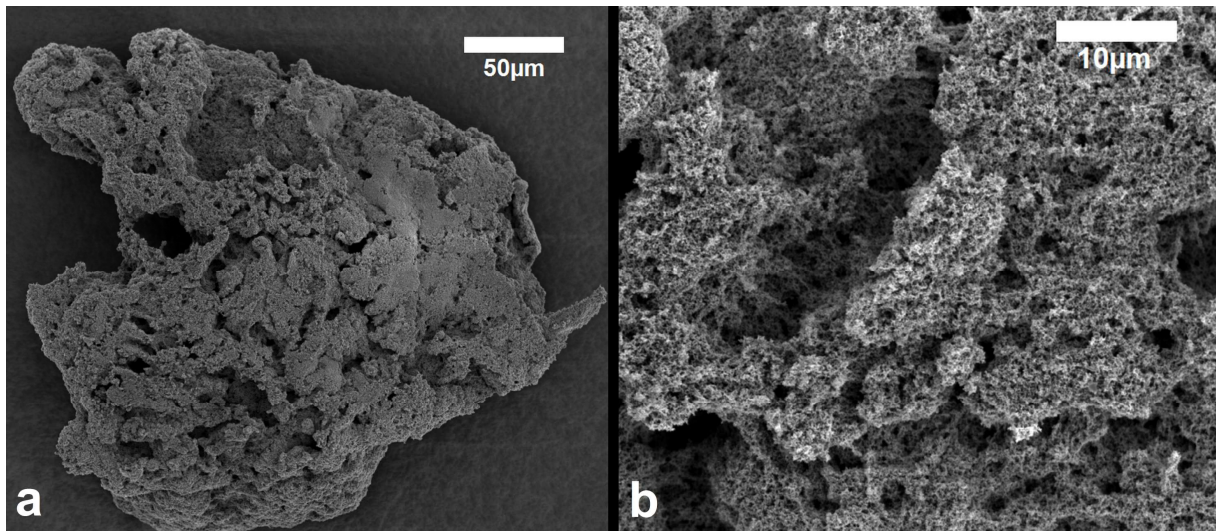


Abbildung 31: REM-Aufnahmen bei (a) 300-facher und (b) 1.500-facher Vergrößerung von einem abfiltrierten (Siebmaschenweite: 250 µm) und getrockneten Agglomerat. Solche Agglomerate sind typischerweise aus nanoskaligen Rußpartikeln aufgebaut.

Die Fließeigenschaften der Slurries spielen hinsichtlich der Desagglomeration eine zentrale Rolle, wie im Folgenden anhand ausgewählter Untersuchungen gezeigt wird. In Kapitel 2.1.2 wurden die verschiedenen Mechanismen der Einzelpartikelzerkleinerung eingeführt. Im Rahmen dieser Arbeit kam ein Dissolvermischer zum Einsatz, der eine von Scherkräften dominierte Strömung erzeugt.¹²⁷ Um bewerten zu können, welche Zerkleinerungsmechanismen für diese Art der Dispergierung relevant sind, werden die dimensionslosen Kennzahlen zur Beschreibung der Strömung im Mischgerät (Reynolds-Zahl), sowie der Partikelträgheit in der Strömung (Stokes-Zahl) herangezogen. In Tabelle 4 sind für die vorliegende Dispergierung typische Materialwerte und Dispergierparameter angegeben.

$x_{\text{Partikel}} (x_P)$	2 - 15 µm	ρ_{liquid}	≈ 1,1 g/cm ³
$n_{\text{Rührer}} (n_r)$	400 - 5000 min ⁻¹	$\rho_{\text{Partikel}} (\rho_P)$	≈ 1,8 g/cm ³
$d_{\text{Rührer}} (d_R)$	57 mm	η_{liquid}	≈ 10 - 100 Pa s

Tabelle 4: Dispergierparameter und Materialwerte während der Slurryprozessierung im Dissolvermischer.

Setzt man diese Werte nun in die Gleichungen 2.7 bzw. 2.8 ein, so ergibt sich die Rührer-Reynoldszahl zu $Re_{\text{Rührer}} = 0,2 - 40$ bzw. die Stokes-Zahl zu $St = 1 \times 10^{-10} - 6 \times 10^{-7}$. Aufgrund der relativ kleinen Reynoldszahl kann bei dem hier untersuchten Mischprozess von einer laminaren Strömung ausgegangen werden. Auch können aufgrund der extrem kleinen Stokes-Zahl die Partikel der Strömung folgen, weshalb sämtliche Zerkleinerungsmechanismen, die auf Prallbeanspruchungen beruhen, ausgeschlossen werden können. Darüber hinaus ist der Eintrag nicht-mechanischer Energie als Desagglomerationsursache auszuschließen, da sich

die Proben beim Rühren nicht um mehr als 30°C erhitzen. Diese Überlegungen erlauben den Schluss, dass für den Agglomerataufbruch die von der Strömung auf Agglomerate übertragene Schubspannungen verantwortlich sind. Wie in Kapitel 2.1.2 erläutert, ist die auf Partikel übertragene Schubspannung τ proportional zum Produkt der Viskosität des umgebenden Fluids η_{liquid} und der von der Strömung erzeugten Scherrate $\dot{\gamma}$.

Im Folgenden wird qualitativ die Anwendbarkeit des Modells von *Rumpf* und *Raasch* zur Beschreibung des Desagglomerationsmechanismus bei der vorliegenden Slurry-Herstellung gezeigt. So wird einerseits die Hauptphasenviskosität η_{liquid} bzw. die Slurryviskosität η_{Slurry} und andererseits die effektive Scherrate $\dot{\gamma}$ im Dissolver während der Dispergierung variiert. Hierzu werden u.a. zwei unterschiedliche Dispergierverfahren verglichen. Bei Dispergierverfahren A wird eine hohe Lösemittelviskosität zu Beginn der Mischaufgabe realisiert, indem zunächst auf eine Teilmenge des zuzugebenden destillierten Wassers verzichtet wird. Das fehlende Lösemittel wird erst im weiteren Verlauf schrittweise zu dosiert. Mit dem reduzierten Wasseranteil in den ersten Zeitschritten der Dispergierung geht neben einer höheren Cellulosekonzentration auch eine Erhöhung der Gesamtfeststoffkonzentration (Graphit, Ruß und CMC) einher. Alternativ werden bei Dispergierverfahren B sämtliche Komponenten bereits zu Beginn in der finalen Konzentration vorgelegt. Die finale Slurryzusammensetzung, die Mischbedingungen (Umdrehungszahl = 1500 U min⁻¹) und die Dispergierzeit wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit für beide Dispergierverfahren gleich gehalten. In Abbildung 32 werden die Unterschiede beider Verfahren hinsichtlich der Prozessführung und der Slurryfließigenschaften für eine finale Gesamtfeststoffkonzentration von $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol% deutlich: Bei Dispergierverfahren A wird zunächst eine hochkonzentrierte Suspension vorgelegt, die schrittweise verdünnt wird. ϕ_{solid} und ϕ_{CMC} (offene Symbole) fallen schrittweise, was jeweils in einem Absinken der Nullviskosität η_0 von Slurry und Hauptphase resultiert (geschlossene Symbole). Bei Dispergierverfahren B wird dagegen die finale Slurryzusammensetzung direkt vorgelegt (gestrichelte rote Linie). Folglich wird hinsichtlich der Viskositäten direkt zu Beginn der Dispergierung der Endzustand von Verfahren A erreicht. Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass sich die Prozessführung hinsichtlich der erreichten Viskositätsniveaus bei beiden Dispergierverfahren unterscheidet. Während bei Verfahren A sehr hohe Viskositätswerte durchlaufen werden, ist dies bei Verfahren B nicht der Fall.

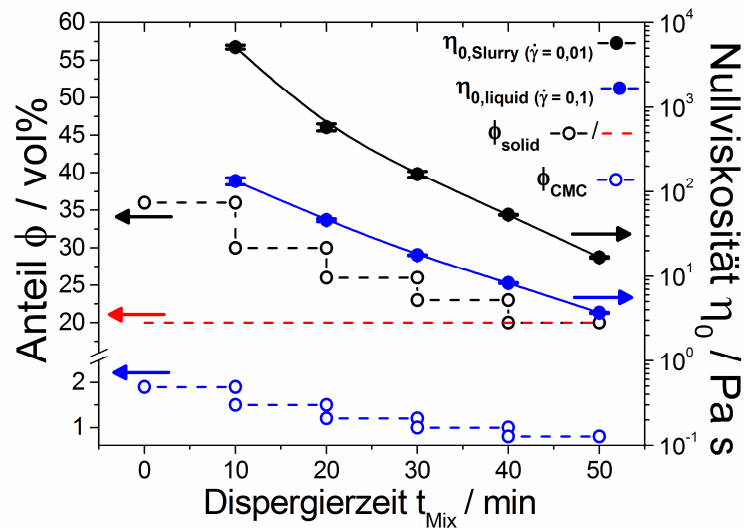


Abbildung 32: Gesamtfeststoffanteil (schwarze offene Punkte und rote gestrichelte Linie), CMC-Anteil (blaue offene Punkte), sowie Nullviskositätswerte (schwarze und blaue geschlossene Punkte, bestimmt aus dem Plateaubereich der Fließkurven) für Slurries und entsprechende CMC-Verdickerlösungen in Abhängigkeit von der Dispergierzeit t_{Mix} für die Dispergierverfahren A und B.

Des Weiteren wurde für beide Verfahren ϕ_{solid} und bei Verfahren B die Dissolverdrehzahl variiert. Zur qualitativen Bewertung der Desagglomeration des Rußes während der verschiedenen Dispergierstrategien wurden mit Hilfe eines Rundloch-Siebs (Maschenweite: 250 μm) Agglomerate aus den Slurries herausgefiltert. Die abgetrennten und getrockneten Agglomerate wurden auf einer Aluminiumschale (Durchmesser: 75 mm) gesammelt und ab fotografiert. Die entstandenen Bilder wurden anschließend mittels Bildauswertung hinsichtlich der von Agglomeraten eingenommenen Fläche auf der Schale untersucht und verglichen. In Abbildung 33a ist die Flächenbelegung für die beiden Dispergierverfahren in Abhängigkeit von der finalen Feststoffkonzentration ϕ_{solid} gezeigt. Es zeigt sich, dass wenn Stufen hoher Slurryviskosität während der Dispergierung durchlaufen werden (Verfahren A), dann sind unabhängig von ϕ_{solid} praktisch keine großen Agglomerate in den Slurries vorhanden. Demgegenüber gelingt eine nahezu vollständige Desagglomeration bei Dispergierverfahren B nur, wenn der Feststoffgehalt im Slurry am höchsten bzw. der Lösemittelanteil am niedrigsten ist. Bei Verfahren B wird für den mittleren Feststoffanteil die größte Flächenbelegung mit Agglomeraten gefunden und für den niedrigsten Feststoffgehalt wird aufgrund der geringeren Feststoffmenge eine etwas niedrigere Flächenbelegung nachgewiesen. Diese Beobachtungen lassen sich damit erklären, dass bei Dispergierverfahren A aufgrund des schrittweisen Verdünnens die Viskosität und dadurch die übertragbaren Schubspannungen zunächst sehr hoch sind. So werden während der ersten Verdünnungsstufen hohe Schubspannungen auf die Agglomerate übertragen, wodurch eine vollständige Desagglomeration erreicht wird.

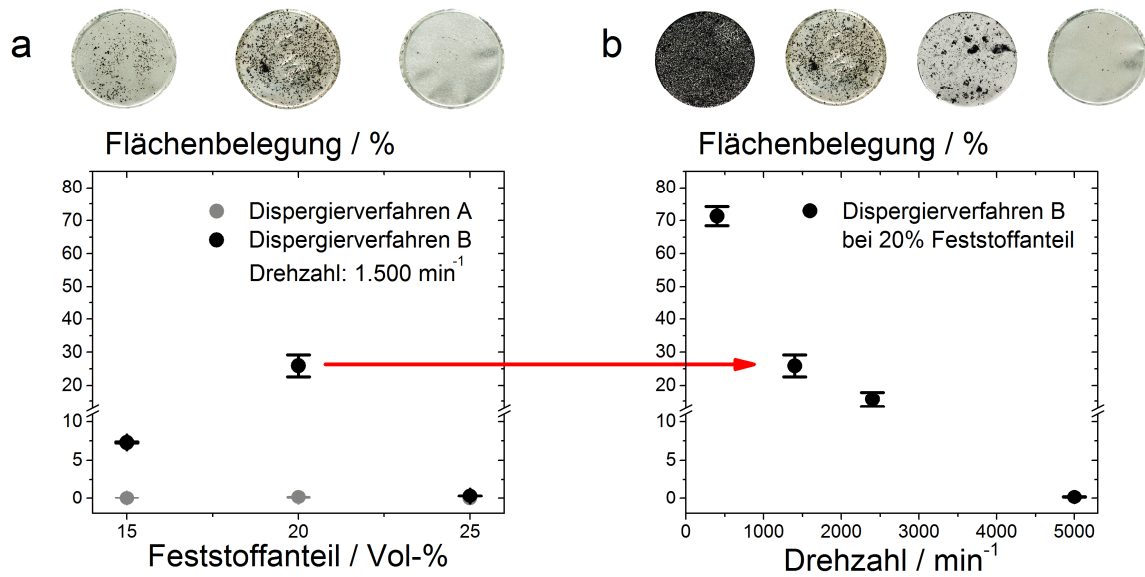


Abbildung 33: Flächenbelegung ausgesiebter und getrockneter Agglomerate auf den verwendeten Aluschalen (Durchmesser: 75 mm) für (a) Slurries der beiden Dispergiervfahren bei variiertem Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} und (b) für Dispergiervfahren B bei $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol% bei variierten Dissolverdrehzahlen.

Bei Dispergiervfahren B genügen die übertragenen Spannungen nur für die Probe mit dem höchsten Gesamtfeststoffanteil (25 vol%), um vorhandene Agglomerate vollständig zu dispergieren. In Abbildung 33b ist die Flächenbelegung von Agglomeraten für Slurries mit $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol%, die nach Verfahren B hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Dissolverdrehzahl gezeigt. Die Scherratenverteilung im Dissolvermischer ist zwar schwierig zu quantifizieren, doch ist die Annahme gerechtfertigt, dass mit erhöhter Drehzahl auch die mittlere Scherrate steigt. Es zeigt sich, dass mit steigender Drehzahl bei sonst gleichen Prozessbedingungen die Anzahl an Agglomeraten deutlich sinkt. Bei der höchsten Drehzahl von 5.000 min⁻¹ ist die Desagglomeration nahezu vollständig. Als Folge einer gesteigerten Drehzahl erhöht sich die Scherrate während der Dispergierung und somit auch die auf die Agglomerate übertragene Schubspannung. In Abbildung 34 werden die Unterschiede beider Dispergiervfahren hinsichtlich der Produktqualität eindrucksvoll deutlich. Abbildung 34a und Abbildung 34d zeigen Makroskopaufnahmen von unterschiedlich prozessierten Schichten basierenden auf Slurries mit $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol%. Getrocknete Schichten aus gut desagglomerierten Slurries nach Dispergiervfahren A zeichnen sich durch eine glatte homogene Schichtoberfläche aus. Nach Verfahren B aufbereitete Slurries dagegen führen zu inhomogenen, rauen Schichten aufgrund vieler, mit bloßem Auge erkennbarer Agglomerate. In Abbildung 34b und Abbildung 34c sind REM-Aufnahmen mit 50-facher bzw. 1.500-facher Auflösung einer gut desagglomerierten Schicht gezeigt. Die Aktivmaterialpartikel sind gleichmäßig verteilt. Das nanoskalige Leitfähigkeitsadditiv wurde während der Dispergierung auf wenige Mikrometer große Strukturen zer-

kleinert und liegt homogen in der Schicht verteilt vor. REM-Aufnahmen mit identischen Vergrößerungen der Schichten basierend auf Dispergiervfahren B zeigen ein typisches, knapp 1 mm großes Agglomerat, das eine massive Störung in der Schichthomogenität darstellt (Abbildung 34e). Mit Hilfe der Detailansicht (Abbildung 34f) lässt sich erkennen, dass das Gerüst solcher Agglomerate aus nanoskaligen Einzelpartikeln aufgebaut ist. Beim Vergleich der Viskositätsfunktionen fällt auf, dass unabhängig vom Dispergiervfahren und somit unabhängig vom Desagglomerationsgrad identische Fließkurven erhalten werden (siehe: Abbildung 8.3 in Kapitel 8.2 im Anhang). Offensichtlich sind die massenbezogenen Agglomeratanteile derart klein, dass diese das Fließverhalten praktisch nicht beeinflussen.

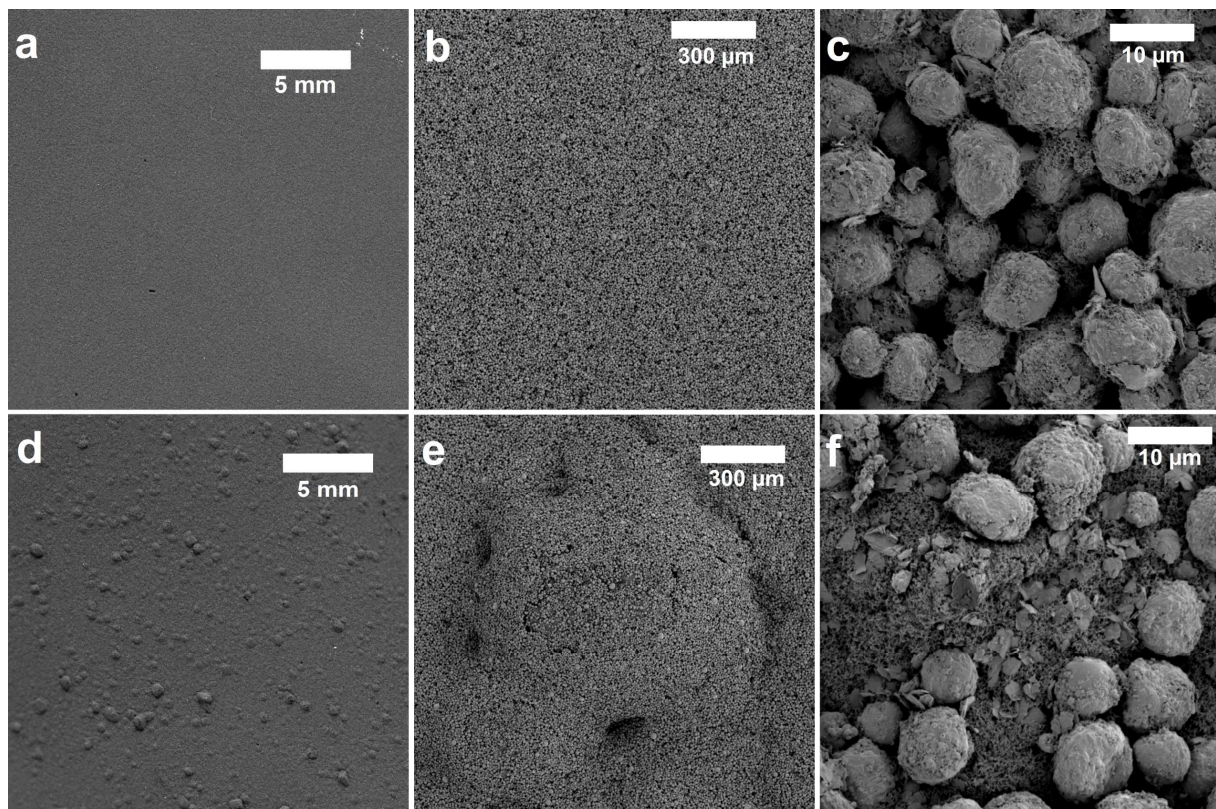


Abbildung 34: Makroskopische Aufnahmen von getrockneten Anodenschichten mit $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ prozessiert mit einer Dissolver-Umdrehungszahl von 1.500 U min^{-1} (a) nach Verfahren A bzw. (d) Verfahren B. REM-Aufnahmen bei (b) 50-facher bzw. (c) 1.500-facher Vergrößerung eines Films hergestellt nach Verfahren A. REM-Aufnahmen bei (e) 50-facher bzw. (f) 1.500-facher Vergrößerung eines typischen Agglomerats einer nach Verfahren B prozessierten Schicht. Makroskop- und REM-Aufnahmen von Schichten, die nach Dispergiervfahren B und bei gesteigerter Drehzahl (5.000 U min^{-1}) hergestellt wurden, zeigten eine qualitativ ähnlich homogene Verteilung wie Schichten, die nach Verfahren A prozessiert wurden (Abbildungen 34a-c).

4.3 Formulierung wässriger Graphit-Kapillarsuspensionen

Kapillarsuspensionen zählen zu der Klasse ternärer flüssig-flüssig-fest Stoffsysteme und stellen aus Formulierungssicht eine interessante neue Materialklasse dar, die die gezielte Einstellung neuartiger Produkteigenschaften bzw. optimierter Prozessführung ermöglicht. Aufgrund variabler Wahlmöglichkeiten hinsichtlich der eingesetzten Materialien sind Kapillarsuspensionen zudem als innovative Formulierungsplattform aufzufassen, die maßgeschneiderte Fließ- und Produkteigenschaften für unterschiedlichste Stoffsysteme und Produkte liefern kann. So werden in der Literatur innovative Formulierungen zur Herstellung kalorienreduzierter Schokoladencreme,^{128,129} innovativer Schäume basierend auf keramischen bzw. polymeren Kapillarsuspensionen,^{130,131} sowie Rezepturen für hochfeste und hochporöse Keramiken und Gläser beschrieben.^{57,132,133} Darüber hinaus bieten Kapillarsuspensionen auch bei der Herstellung von Kompositmaterialien innovative Applikationsmöglichkeiten.¹³⁴ In diesem Kapitel wird die systematische Entwicklung wässriger, graphitbasierter Kapillarsuspensionsformulierungen erläutert. Hierzu wurde zunächst ein Modellsystem untersucht, bei dem als einzige partikuläre Phase Graphitpartikel (*SMGPA*) eingesetzt wurden. Anschließend flossen die gewonnenen Erkenntnisse in die Entwicklung innovativer Elektrodenformulierungen auf Basis von Kapillarsuspensionen ein.

4.3.1 Adsorptionsverhalten polymerer Additive und Wechselwirkung mit Zweitflüssigkeiten variiertes Polarität

In einem ersten Schritt zur Implementierung des Kapillarsuspensionskonzepts in Elektrodenpasten wurde die Beeinflussung durch sog. Rheologie-Additive untersucht. In der Literatur sind bisher ausschließlich die Effekte grenzflächenaktiver Zusatzstoffe auf Kapillarsuspensionsformulierungen beschrieben.⁴⁴ Wie in Kapitel 4.2 erläutert, spielen bei der Herstellung von Elektrodenpasten die rheologischen Eigenschaften im Dispergierschritt eine zentrale Rolle. Aus diesem Grund werden den wässrigen Formulierungen stets Verdickungsmittel zugegeben. Polymere Additive können auf Partikeloberflächen in Suspensionen adsorbieren, was wie in Kapitel 2.1.3 erläutert vor allem vom Aufbau der Polymere, der Hydrophobizität und Ladezustand der Feststoffoberfläche, sowie der Lösemittelgüte abhängt. Durch die Adsorption von Polymeren auf dispergierten Feststoffpartikeln können Suspensionen stabilisiert werden, da Partikelaggregation aufgrund sterischer Abstoßung verhindert wird. Des Weiteren können durch in der Hauptflüssigkeit gelöste polymere Additive die Grenzflächen- und Benetzungseigenschaften des ternären Systems beeinflusst werden. Partikel-Partikel Wechselwirkungen, wie auch Grenzflächen- und Benetzungseigenschaften haben direkten Einfluss auf die Ausbildung des mittels Flüssigkeitsbrücken aufgebauten Partikelnetzwerks in Kapillarsuspensionen. Im Folgenden wurde anhand des wässrigen, graphitbasierten Modellsystems (*SMGPA*, $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$) der Einfluss von polymeren Verdickungsmitteln und wasserunlöslichen Zweitflüssigkeiten mit variiertes Polarität auf Kapillarsuspensionen untersucht. Hierbei ist das Ziel

Wechselwirkungsmechanismen zwischen polymeren Verdickungsmitteln und Zweitphasen herauszuarbeiten, die die Ausbildung von Kapillarbrücken in komplexen Systemen bestimmen, wie schematisch in Abbildung 35 gezeigt.

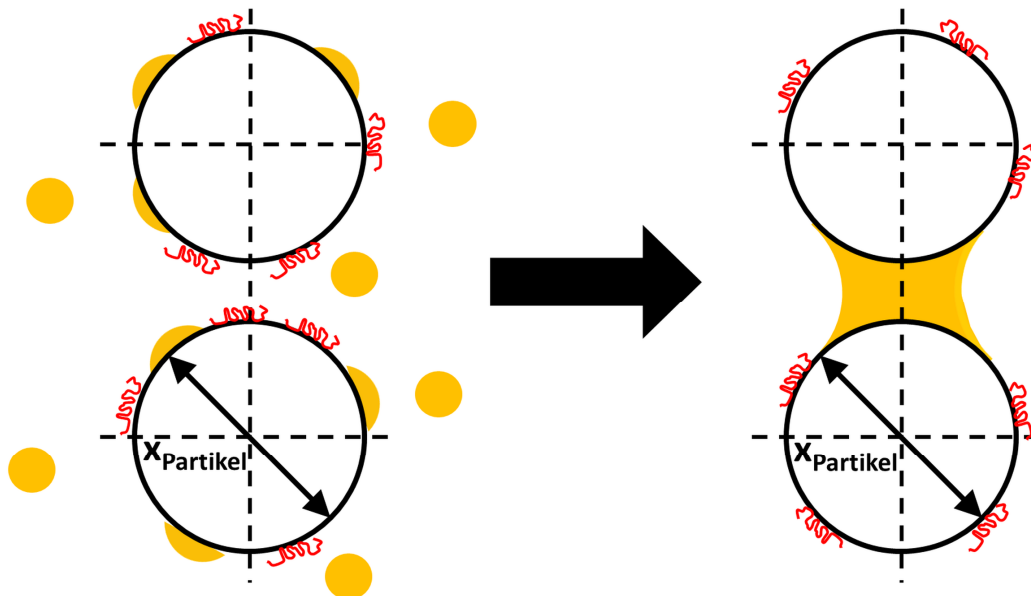


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Kapillarbrückenbildung durch die Zweitflüssigkeit (gelb) in ternären Stoffsystemen mit adsorbierten polymeren Additiven (rot).

4.3.1.1 Grenzflächen und Benetzungseigenschaften

Durch Einsatz der Methode des hängenden Tropfens wurde die Grenzflächenspannung zwischen unterschiedlichen Hauptflüssigkeiten und Zweitphasen verschiedener Polarität bestimmt. Als Hauptphasen wurden neben wässrigen Lösungen der Polymere CMC (*Daicel*), PVP und PEO zu Vergleichszwecken reines Wasser und reines Glycerin verwendet. Die Konzentration der Polymere wurde jeweils entsprechend angepasst, so dass sämtliche Verdickerlösungen eine Nullviskosität von $\eta_0 \approx 1,4 \text{ Pa s}$ aufweisen, was dem Wert für Glycerin entspricht. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass beispielsweise der Tropfenaufbruch der Zweitphase nicht durch unterschiedliche Hauptphasenviskositäten beeinflusst wird. In Tabelle 5 sind die Volumenanteile der einzelnen Verdickungsmittel in wässriger Lösung, sowie die Grenzflächenspannung der Verdickerlösungen gegen verschiedene Zweitflüssigkeiten mit variiertem Dipolmoment gezeigt. Organische Fluide mit Dipolmomenten $> 5 \times 10^{-30} \text{ C m}$ werden in der Folge als polare und Fluide mit Dipolmomenten $< 5 \times 10^{-30} \text{ C m}$ als unpolare Zweitflüssigkeiten bezeichnet.

Haupt- phase Zweit- Flüssigkeit	H ₂ O pur	CMC-Lösung 0,7 vol% (Daicel)	PVP-Lösung 13,6 vol%	PEO-Lösung 2,7 vol%	Glycerin pur	Dipolmo- ment ^{104,105}
	mN m ⁻¹	mN m ⁻¹	mN m ⁻¹	mN m ⁻¹	mN m ⁻¹	×10 ⁻³⁰ C m
Octanol	8,0	7,8	5,9	6,8	4,4	5,7
Octansäure	7,8	6,8	1,6	3,9	3,7	5,2
Heptan- säure	6,4	5,6	1,9	3,1	2,3	5,0
Dodecan	50,4	43,5	28,7	29,1	28,3	0,0
Heptan	49,6	45,1	28,3	28,3	27,3	0,0
Toluol	36,0	33,8	17,3	17,1	19,3	1,2

Tabelle 5: Grenzflächenspannung von destilliertem Wasser, Glycerin und unterschiedlicher wässriger Verdickerlösungen gegen diverse organische Zweitflüssigkeiten bestimmt durch die *Pendant Drop* Methode bei 20°C. Darüber hinaus sind Literaturwerte der Zweitphasen-Dipolmomente angegeben.

Im Vergleich zu reinem H₂O wird durch den Zusatz von CMC als Verdickungsmittel die Grenzflächenspannung gegen die verschiedenen Zweitflüssigkeiten nur unwesentlich verändert. Insgesamt liegen die Werte der CMC-Lösung leicht unterhalb derer für reines H₂O. Bei Betrachtung der Grenzflächenspannungen von PEO- und PVP-Lösungen gegen die verschiedenen Zweitflüssigkeiten fällt zunächst auf, dass im Vergleich zu destilliertem Wasser deutlich kleinere Grenzflächenspannungswerte gemessen werden. Offensichtlich führt die Zugabe dieser beiden Verdickungsmittel zu einer Herabsenkung der Grenzflächenspannung. Aufgrund der hohen mittleren Molmassen ist eine Grenzflächenaktivität von PVP und PEO jedoch nicht zu erwarten. Die beobachtete Absenkung der Grenzflächenspannung lässt sich vermutlich auf die Polydispersität von PEO und PVP zurückführen. Da im Vergleich zu CMC bei Einsatz von PEO und insbesondere von PVP deutlich größere Mengen eingesetzt wurden, könnten Spuren kurzkettiger, oberflächenaktiver Polymere die Herabsenkung der Grenzflächenspannung herbeiführen. Im nächsten Schritt wurde der Dreiphasenbenetzungswinkel θ_{12} der verschiedenen Zweitflüssigkeiten auf einer unporösen Graphitplatte bestimmt. Als umgebendes Medium wurden die verschiedenen Verdickerlösungen bzw. destilliertes Wasser eingesetzt. In Abbildung 36 ist θ_{12} als Funktion des Dipolmoments der organischen Zweitflüssigkeiten gezeigt. Das Dipolmoment wurde als Maß für die Polarität der Zweitphasen herangezogen. Sämtliche hier eingesetzten Zweitphasen sind jedoch unabhängig vom Dipolmoment praktisch unlöslich in destilliertem Wasser (siehe: Kapitel 3.1.4). Auffällig ist, dass Tropfen polarer Zweitphasen Benetzungswinkel von $\theta_{12} < 90^\circ$ aufweisen, wohingegen unpolare Zweitflüssigkeitstropfen in Benetzungswinkeln $\theta_{12} > 90^\circ$ resultieren. Bemerkenswert ist zudem, dass die Benetzungswinkel praktisch nicht von der Art der eingesetzten Verdickerlösung abhängen. Nachdem nun die Grenzflächen- und Benetzungseigenschaften der verwendeten Stoffsysteme analysiert wurden, sollen im folgenden Kapitel die rheologischen Eigenschaften diskutiert werden.

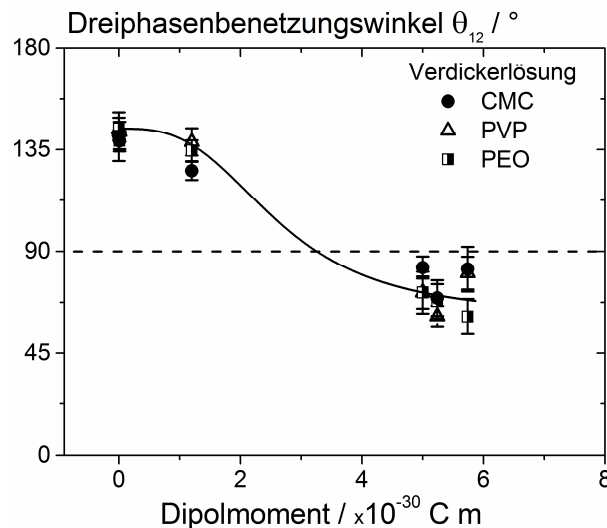


Abbildung 36: Dreiphasenkontaktwinkel θ_{12} unterschiedlicher organischer Flüssigkeiten auf einer unporösen, polierten Graphitplatte als Funktion des Dipolmoments der Zweitflüssigkeiten. Die Kontaktwinkel wurden mittels der *Sessile Drop* Methode bestimmt. Während der Messung dienten verschiedene wässrige Verdickerlösungen bzw. destilliertes Wasser als Hauptphase, die die Zweitflüssigkeitstropfen umgibt.

4.3.1.2 Strukturbildung und rheologische Eigenschaften unterschiedlicher Additiv – Zweitphasen Kombinationen

Polymere Rheologie-Additive können neben den Fließeigenschaften von Suspensionen in Folge von Adsorption auch die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beeinflussen, was im Folgenden anhand rheologischer Messungen diskutiert werden soll. In Abbildung 37a sind die Fließkurven der drei verwendeten Verdickerlösungen, sowie von Glycerin gezeigt. Wie zuvor bereits erwähnt, wurde die Nullviskosität der Polymerlösungen auf $\eta_0 \approx 1,4$ Pa s eingestellt, was der Nullviskosität von Glycerin entspricht. Während Glycerin ein ideal-Newtonisches Fließverhalten aufweist, zeigen die CMC- und PEO-Lösungen ein deutlich scherverdünnendes Fließen. Die wässrige PVP-Lösung dagegen weist ein nahezu Newtonisches Fließverhalten auf, wobei leichte Scherverdünnung bei hohen Scherraten auftritt. Im nächsten Schritt wurden die Fließkurven der Verdickerlösungen bzw. von Glycerin mit entsprechenden Modell-Suspensionen ($\phi_{\text{Graphit}} = 20$ vol%) verglichen. Hierzu wurde die, in Abbildung 37b aufgetragene, scherratenabhängige relative Viskosität $\eta_{rel} = \frac{\eta_{\text{Suspension}}}{\eta_{\text{Verdickerlösung}}}$ betrachtet. Für CMC- und PVP-Lösungen liegt die relative Viskosität unabhängig von der Scherrate konstant bei $\eta_{rel} \approx 3,5$. Dieser Wert liegt etwas höher als für sphärische Hartkugel-Dispersionen zu erwarten ist, was sich durch Abweichungen von der ideal-sphärischen Partikelform erklären lässt.

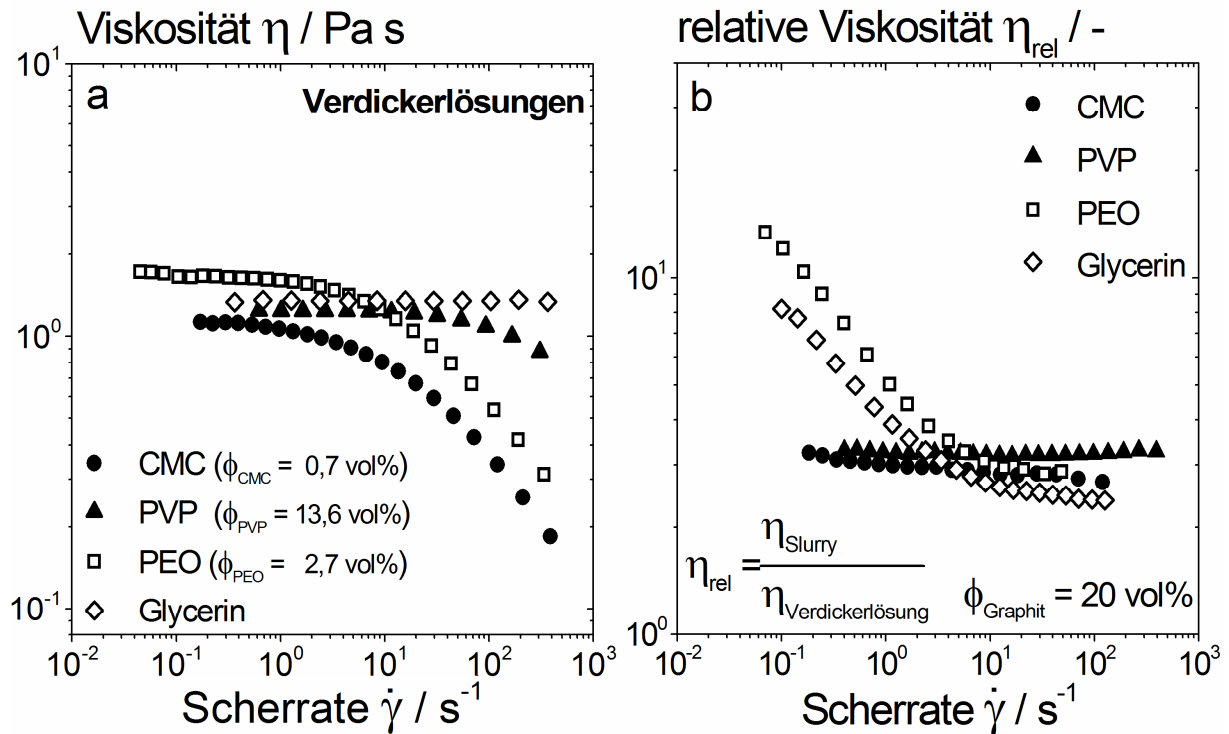


Abbildung 37: (a) Fließkurven von Glycerin und wässrigen Verdickerlösungen basierend auf CMC (Daicel, 0,7 vol%), PVP (13,6 vol%) und PEO (2,7 vol%). Der Gehalt der polymeren Verdickungsmittel wurde gewählt, so dass die Nullviskosität der Verdickerlösungen der Viskosität von Glycerin entspricht ($\eta_0 \approx 1,4 \text{ Pa s}$). (b) Relative Viskosität ($\eta_{rel} = \frac{\eta_{Suspension}}{\eta_{Verdickerlösung}}$) von Suspensionen nach Zugabe von sphärischen Graphitpartikeln (SMGPA, $\phi_{Graphit} = 20 \text{ vol\%}$) zu den Verdickerlösungen.

In diesem Fall liegen die Partikel offensichtlich fein verteilt im Lösemittel vor, was wiederum auf eine sterische Stabilisation der Suspension durch auf die Partikeloberflächen adsorbierte Polymere zurückzuführen ist.^{87,88,135} Für die verwendete PEO-Lösung bzw. reines Glycerin zeigt sich dagegen ein deutlicher Anstieg von η_{rel} mit abnehmender Scherrate. Dies ist durch das Vorliegen von Partikelaggregaten zu erklären, die sich aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen bilden. Bei niedrigen Scherraten führen diese Aggregate zu einer Viskositätssteigerung. Ein Teil der flüssigen Phase ist in den Aggregaten immobilisiert. Bei gesteigerter Scherrate werden die Aggregate schließlich aufgebrochen und die Partikel liegen fein verteilt vor. In Abbildung 38 sind schematisch die unterschiedlichen Dispergiergrade von Partikeln schematisch gezeigt. In Abbildung 38a sind Polymerketten auf den Partikeln adsorbiert und stabilisieren die Suspension, sodass keine Aggregation auftreten kann. In Abbildung 38b adsorbieren die Polymere dagegen nicht, weswegen sich Partikelaggregate aufgrund von van-der-Waals-Kräften ausbilden.

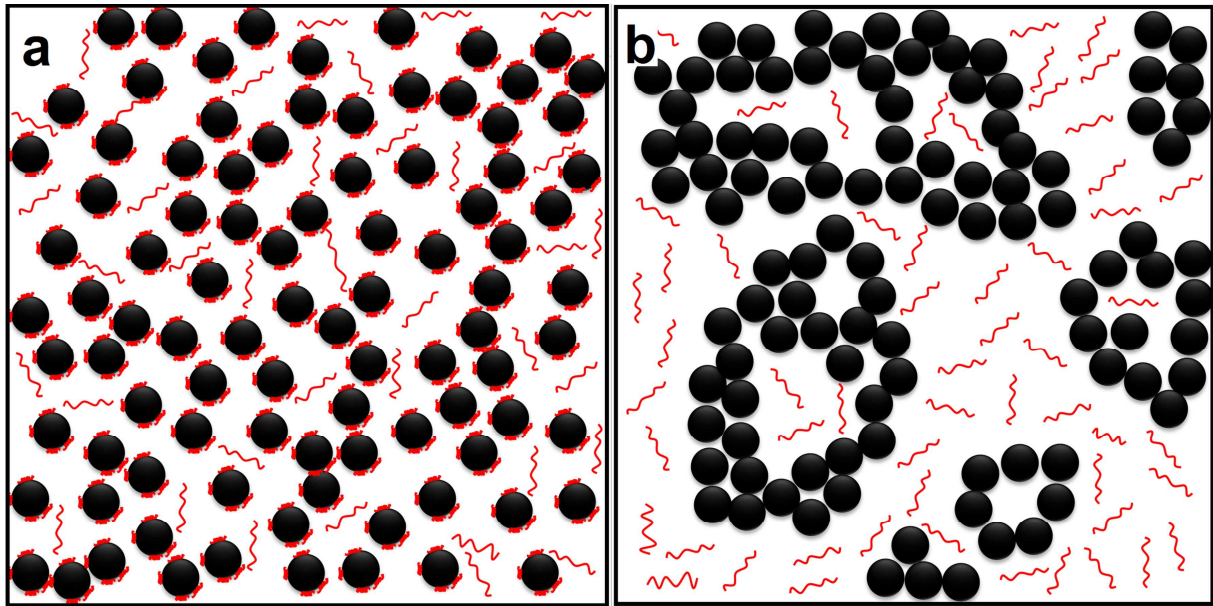


Abbildung 38: (a) Schematische Zeichnung von Partikeln (schwarz) in einer Suspension, die in Folge von Polymeradsorption (rot) sterisch stabilisiert sind und (b) einer Suspension, in der die Polymerketten nicht auf den Partikeln adsorbieren und in der Folge Partikelaggregate gebildet werden.

Gibt man nun die verschiedenen, hier untersuchten, Zweitflüssigkeiten in kleinen Mengen ($\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol}\%$) den jeweiligen Suspensionen ($\phi_{\text{Graphit}} = 20 \text{ vol}\%$) zu, so lässt sich das in Abbildung 39 gezeigte Fließverhalten beobachten. Als Referenz ist in Abbildung 39 zudem die Fließkurve der Ausgangssuspension gezeigt. In der Kombination mit CMC- und PVP-Lösungen als Hauptphase führt einzig die Zugabe von polaren Zweitphasen mit Benetzungswinkeln $\theta_{12} < 90^\circ$ zu einer drastischen Erhöhung der Viskosität im Bereich kleiner Scherraten (siehe: Abbildung 39a und 39b). Unpolare Zweitflüssigkeiten mit $\theta_{12} > 90^\circ$ führen zu keiner nennenswerten Änderung im Fließverhalten. Diese Befunde lassen den Schluss zu, dass im Fall von CMC und PVP ausschließlich polare Zweitphasen in der Lage sind erfolgreich Kapillarsuspensionen zu bilden. Wird dagegen PEO als Verdickungsmittel eingesetzt, so führt die Zugabe sämtlicher untersuchter Zweitflüssigkeiten zur Bildung von Kapillarsuspensionen, was sich in einer drastischen Viskositätssteigerung um etwa zwei Dekaden bei kleinen Scherraten ausdrückt (siehe: Abbildung 39c). Diese scherrheologischen Befunde finden sich durch schwingungsrheologische Untersuchungen bestätigt. In Abbildung 40 sind die Speichermoduli, bestimmt durch Frequenzsweeps, sämtlicher Kombinationen aus Verdickerlösungen und Zweitflüssigkeiten, sowie der Ausgangssuspension ohne Zweitphase gezeigt. In einer PEO-basierten Suspension führt die Zugabe einer jeden der hier untersuchten Zweitflüssigkeiten zu drastisch erhöhten G' -Werten und frequenzunabhängigem Verlauf. Einzig Heptan weicht etwas von diesem Verhalten ab, zeigt aber dennoch deutlich erhöhte G' -Werte im Vergleich zur Ausgangssuspension.

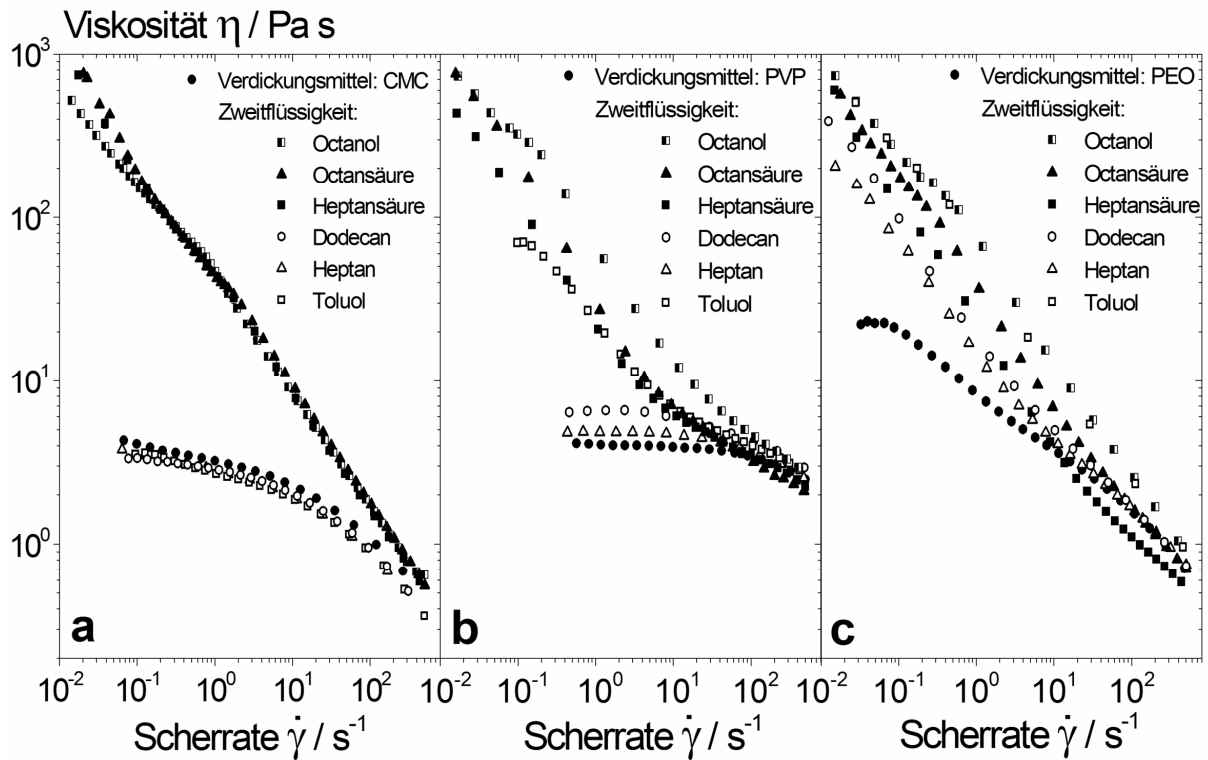


Abbildung 39: Viskositätsfunktionen als Funktion der Scherrate für wässrige Graphitsuspensionen mit $\phi_{\text{Graphit}} = 20$ vol% und (a) CMC, (b) PVP und (c) PEO als Verdickungsmittel. Verschiedene organische Lösungsmittel wurden als Zweitphase ($\phi_{\text{sek}} = 2$ vol%) beigemischt. Die Fehlerbalken dieser Messungen sind nicht größer als die Symbole.

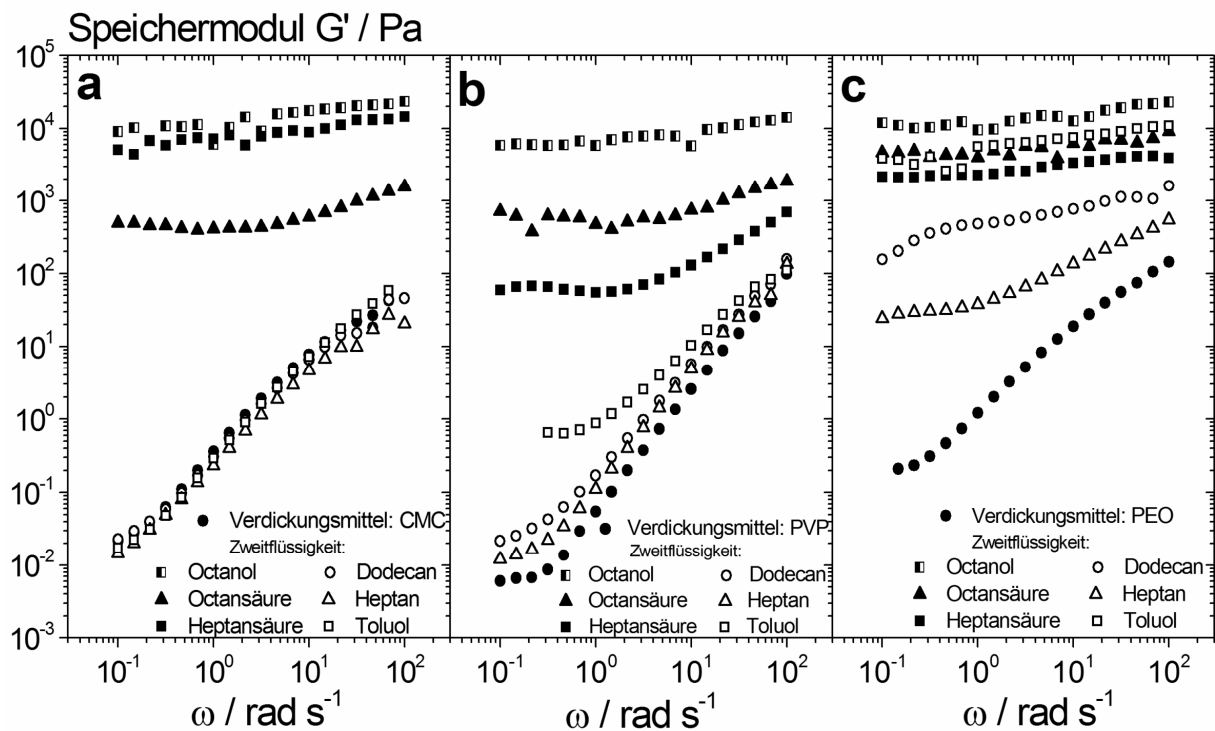


Abbildung 40: Speichermodul G' als Funktion der Kreisfrequenz ω für wässrige Graphitsuspensionen mit (a) CMC, (b) PVP und (c) PEO als Verdickungsmittel. Verschiedene organische Lösungsmittel wurden als Zweitphase ($\phi_{\text{sek}} = 2$ vol%) beigemischt. Die Fehlerbalken dieser Messungen sind nicht größer als die Symbole.

Wird CMC bzw. PVP als polymeres Additiv eingesetzt, so führt die Zugabe polarer Zweitflüssigkeiten ebenfalls zu hohen, frequenzunabhängigen, Speichermoduln. Werden jedoch Zweitflüssigkeiten mit Benetzungswinkeln $\theta_{12} > 90^\circ$ zugegeben, so ändert sich die G' -Kurve der Ausgangssuspension praktisch nicht. Nun lassen sich die Nullviskositätswerte aus den Scherversuchen (aufgrund der Scherverdünnung wurden die Nullviskositätswerte bei $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ abgelesen) aus Abbildung 39 als Funktion des Dipolmoments auftragen. Dies ist in Abbildung 41a gezeigt. Des Weiteren wurden Potenzfunktionen nach Gleichung 4.1 an die G' -Kurven aus Abbildung 40 angepasst und der Exponent α bestimmt.

$$G'(\omega) = b \omega^\alpha + c \quad (4.1)$$

Analog zur Nullviskosität wurde auch in diesem Fall der Exponent α in Abhängigkeit vom Dipolmoment der Zweitflüssigkeit aufgetragen, was in Abbildung 41b dargestellt ist.

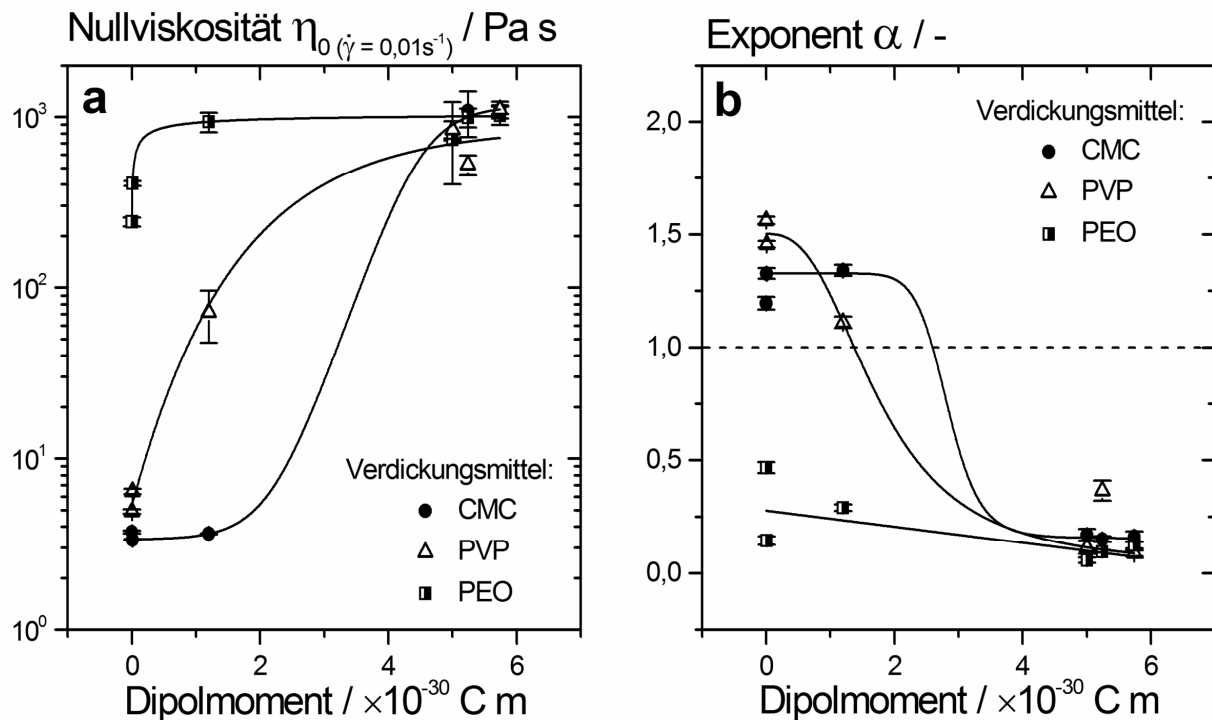


Abbildung 41: (a) Nullviskosität η_0 für $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ und (b) Exponent α als Funktion des Dipolmoments der eingesetzten organischen Zweitflüssigkeiten ($\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$) bei Einsatz verschiedener polymerer Verdickungsmittel. Der Exponent α wurde durch Anpassung einer Potenzfunktion nach Gleichung 4.1 an die $G'(\omega)$ -Kurven aus Abbildung 40.

Die Zugabe kleiner Mengen an Zweitflüssigkeiten mit hohen Dipolmomenten (ca. $5 \times 10^{-30} \text{ C m}$) führt unabhängig vom eingesetzten Polymer stets zu Nullviskositäten, die um über zwei Dekaden gesteigert sind gegenüber der Ausgangssuspension. Auch der Exponent α liegt bei polaren Zweitphasen durchweg bei niedrigen Werten ($0,0 < \alpha < 0,5$), was als Beleg für die erfolgreiche Ausbildung des kapillaren Netzwerks in der Suspension zu werten ist. Bei Einsatz unpolarer Zweitflüssigkeiten dagegen lassen sich Kapillarsuspensionen nur bei Verwendung von PEO als Verdickungsmittel herstellen. Wird dagegen PVP bzw. CMC mit unpolaren Zweitphasen kombiniert, so tritt keine Netzwerkbildung auf, weswegen η_0 nicht gesteigert ist und die

Auswertung der Schwingungsmessungen $\alpha \geq 1,0$ zeigt. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Bildung von Kapillarsuspensionen bei Verwendung unpolarer Zweitphasen sehr stark von der Art eingesetzter Verdickungsmittel abhängt. Allerdings führt die Verwendung von polaren Zweitflüssigkeiten stets zu stabilen Kapillarsuspensionen, unabhängig vom eingesetzten polymeren Additiv und unabhängig davon ob die Polymere auf den Feststoffpartikeln adsorbieren oder nicht. Im folgenden Kapitel soll ein Mechanismus für die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Polymeren und Zweitflüssigkeit diskutiert werden, der die gemessenen Befunde erklärt.

4.3.1.3 Verdrängung adsorbierter Polymere durch Zweitflüssigkeiten

Anhand der zuvor diskutierten rheologischen Ergebnisse wurde folgende Hypothese entwickelt: Nicht-adsorbierende Polymere, wie beispielsweise PEO, erlauben stets die Ausbildung von Kapillarsuspensionen, weswegen sich derartige Suspensionen sowohl im Capillary State, wie im Pendular State bilden. Polymere, wie CMC und PVP dagegen adsorbieren auf den Feststoffoberflächen und verhindern in Folge sterischer Stabilisierung der Partikel die Bildung von Partikelclustern, die die Zweitflüssigkeit einschließen und als Bausteine für ein perkolierendes Netzwerk dienen können. Um dennoch eine Kapillarsuspension bilden zu können, muss die Zweitphase die Feststoffpartikel besser benetzen und die adsorbierten Polymerketten verdrängen. Zur Überprüfung dieser Hypothese kam die oberflächensensitive Summenfrequenz-Spektroskopie zum Einsatz, mit deren Hilfe Ad- und Desorptionsprozesse qualitativ nachgewiesen werden können (siehe: Kapitel 3.3.1). So wurden wässrige Graphitsuspensionen, die CMC bzw. PVP als Verdickungsmittel enthalten, auf ein Glassubstrat aufgeträufelt und getrocknet. Anschließend wurden SFS-Spektren dieser Partikelproben aufgenommen, um die auf den Oberflächen lokalisierten Moleküle zu detektieren. Im Anschluss wurden die Partikelproben mit einer der verschiedenen Zweitphasen überschichtet. Schließlich wurde die Zweitflüssigkeit mittels eines Stickstoffstroms komplett von der Substratoberfläche verdrängt und wiederum ein SFS-Spektrum aufgenommen. In Abbildung 42 sind die Ergebnisse der SFS-Messungen für CMC-basierte Suspensionen im Frequenzbereich zwischen 1.300 cm^{-1} und 1.600 cm^{-1} gezeigt. Die schwarzen Kurven zeigen die Spektren für Graphitpartikel vor Überschichtung mit Zweitflüssigkeit. Sämtliche dieser Spektren weisen zwei Maxima und ein lokales Minimum bei einer Wellenzahl von ca. 1.480 cm^{-1} auf. Das erste Maximum bei 1.450 cm^{-1} dient als Nachweis für CMC-Moleküle an der Partikeloberfläche, da die Bande auf symmetrische Streckschwingungen von Carboxylgruppen zurückzuführen ist. Das zweite Maximum bei 1.490 cm^{-1} lässt sich dagegen mit CH_2 -Deformationsschwingungen erklären. Die hier gezeigten Spektren stimmen gut mit Literaturwerten überein.^{136,137} Es treten durchaus Abweichungen zwischen einzelnen Spektren un behandelter Proben auf.

Diese Abweichungen lassen sich durch Unterschiede in der Oberflächenmorphologie erklären, die in unterschiedlichen Konformationen der Adsorptionsschichten resultieren und die Messgenauigkeit dieser Methode widerspiegeln. Nach Überschichten der Partikel und anschließendem Verdrängen der Zweitflüssigkeit wurden die Proben wiederum spektroskopisch analysiert. Die roten Kurven in Abbildung 42 zeigen das SFS-Signal im Anschluss an die Behandlung mit den verschiedenen Zweitphasen. Der Kontakt mit polaren organischen Fluiden führt zu einem vollständigen Verschwinden der CMC-typischen Signale, was sich durch eine Verdrängung der adsorbierten Polymere von den Partikeloberflächen erklären lässt. Einzig bei Heptansäure ist das CMC-Signal noch zu detektieren, allerdings deutlich abgeschwächt. In diesem Fall ist die Verdrängung der Polymere von den Oberflächen offensichtlich nicht vollständig gelungen. Vergleicht man nun die SFS-Spektren vor und nach Behandlung mit unpolaren Zweitflüssigkeiten (siehe: Abbildung 42d-f), so sind für Heptan und Dodecan praktisch keine Veränderungen im Spektrum zu erkennen. Toluol dagegen führt sogar zu leicht erhöhten Signalstärken in Bezug auf die adsorbierten CMC-Polymere. Durch den Einsatz von unpolaren Zweitphasen ändert sich folglich die Oberflächenbelegung mit CMC-Ketten nicht und ein Verdrängen adsorbierter Komponenten findet nicht statt.

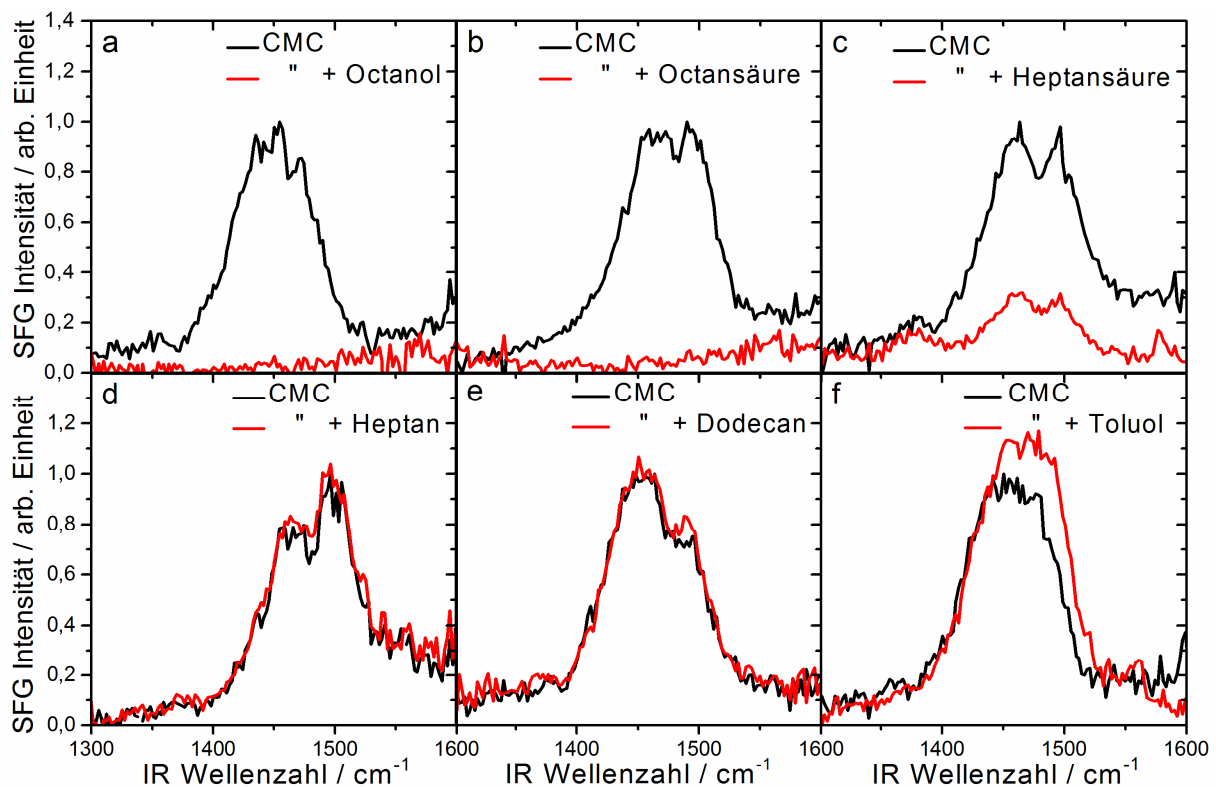


Abbildung 42: SFS-Spektren an Grenzflächen von Graphitpartikeln (*SMGPA*) suspendiert in wässriger CMC-Lösung (*Daicel*) vor (schwarze Kurve) und nach (rote Kurve) Überschichten mit folgenden organischen Zweitflüssigkeiten: (a) Octanol, (b) Octansäure, (c) Heptansäure, (d) Heptan, (e) Dodecan und (f) Toluol. Vor Aufnahme der SFS-Spektren wurde die Zweitphase mit Hilfe eines Stickstoffstrahls komplett verdrängt.

Die angestiegenen SFS-Intensitäten bei Einsatz von Toluol lassen sich durch Umgruppierungen der adsorbierten Polymere erklären. Qualitativ gleiche Ergebnisse in Bezug auf die Wirkung unterschiedlicher Zweitphasen auf adsorbierte Polymere wurden ebenso bei Verwendung von PVP als Verdickungsmittel gefunden und sind in Abbildung 8.6 in Kapitel 8.3 im Anhang gezeigt.

Des Weiteren wurden Lichtmikroskopaufnahmen im kombinierten Transmissions-Reflektionsmodus von den partikelbeladenen Glaträgern vor und nach Behandlung mit Zweitflüssigkeiten gemacht (siehe: Abbildung 43). In Abbildung 43a ist die Mikroskopaufnahme eines typischen partikelbeladenen Glaträgers vor der Behandlung gezeigt. Nach Überschichten mit polaren Zweitflüssigkeiten ist trotz sorgfältigen Verdrängens der organischen Phase mittels eines Stickstoffstrahl ein die Partikel umschließender Flüssigkeitsfilm deutlich erkennbar (siehe: Abbildungen 43b-d). Vermutlich verhindern Kapillarkräfte zwischen den Partikeln das komplette Verdrängen der gut benetzenden Zweitflüssigkeiten. Bei Verwendung von unpolaren Zweitphasen dagegen sind solche benetzenden Flüssigkeitsfilme nicht erkennbar, was auf ein vollständiges Verflüchtigen der organischen Phase schließen lässt (siehe: Abbildungen 43 e-g).

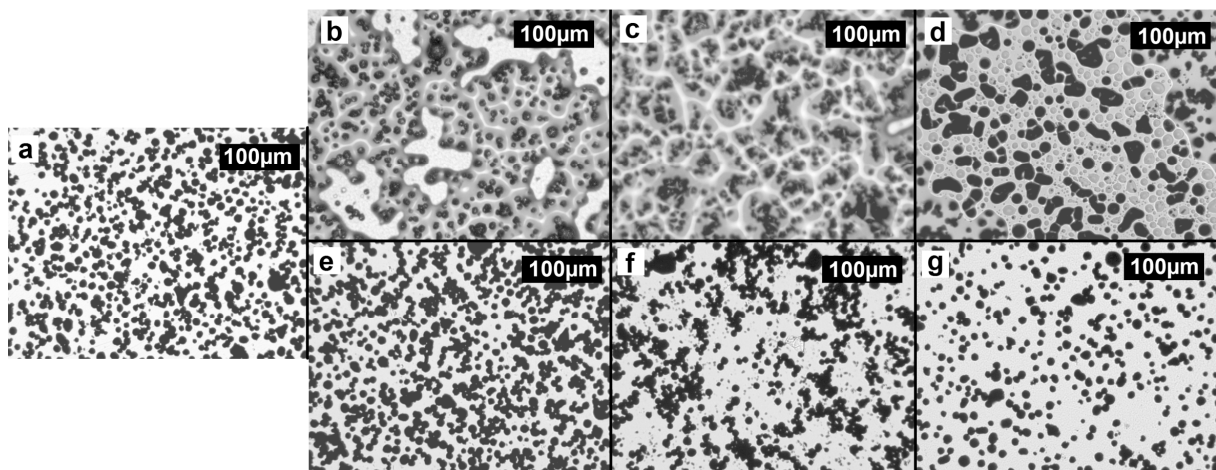


Abbildung 43: Lichtmikroskopaufnahmen von Graphitpartikeln (SMGPA) aus CMC-basierten Suspensionen (a) vor und (b) nach Überschichten mit Octanol, (c) Octansäure, (d) Heptansäure, (e) Dodecan, (f) Heptan und (g) Toluol. Vor Aufnahme der Mikroskop Bilder wurde die Zweitphase mit Hilfe eines Stickstoffstrahls komplett verdrängt.

4.3.2 Auswahlkriterien für Zweitphasen und polymere Additive in Kapillarsuspensionen

Aus den in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Ergebnissen lässt sich folgender Wechselwirkungsmechanismus zwischen polymeren Additiven und Zweitflüssigkeiten in Kapillarsuspensionen ableiten: Bei Einsatz nicht-adsorbierender Polymere liegen die Feststoffpartikel sterisch unstabiliert vor und wechselwirken über van-der-Waals Kräfte miteinander. Unabhängig davon, ob die im Anschluss in Spuren zugesetzte Zweitflüssigkeit die Feststoffpartikel nun gut ($\theta_{12} < 90^\circ$) oder schlecht ($\theta_{12} > 90^\circ$) benetzt bildet sich stets eine Kapillarsuspension.

In Abhängigkeit vom Benetzungsfall befindet sich diese schließlich im *Pendular* oder *Capillary State*. Adsorbieren die verwendeten polymeren Additive auf den Feststoffoberflächen, so tritt sterische Stabilisierung der Partikel auf. Die hier eingesetzten Polymere weisen relativ große Gyrationradien auf, weswegen die Reichweite der sterischen Abstoßung im Bereich von 50 - 100 nm liegt.^{138,139} Ob die Bildung kapillarer Flüssigkeitsbrücken bei Anwesenheit adsorbierter Polymere auf den Partikeln gelingt, hängt direkt vom Benetzungsverhalten der Zweitflüssigkeit ab. Gut benetzende Zweitphasen sind in der Lage die adsorbierten Moleküle von der Oberfläche zu verdrängen und eine Kapillarsuspension im *Pendular State* zu bilden. Schlecht benetzende organische Fluide dagegen sind nicht in der Lage die Polymere zu verdrängen. Folglich können diese sterisch stabilisierten Partikel keine Cluster bilden, die die Zweitflüssigkeit einschließen und als Grundbausteine für Kapillarsuspensionen im *Capillary State* dienen können. Es bildet sich schließlich keine stabile Kapillarsuspension aus und stattdessen wird Phasentrennung zwischen Haupt- und Zweitphase beobachtet. Mit Hilfe des hier vorgestellten Mechanismus zur Wechselwirkung zwischen polymeren Additiven und Zweitflüssigkeiten wird die gezielte Herstellung oder Verhinderung von Kapillarsuspensionen möglich. In Abbildung 44 sind die zuvor erläuterten Einflussparameter und Schlussfolgerungen als Baumdiagramm zusammengefasst.

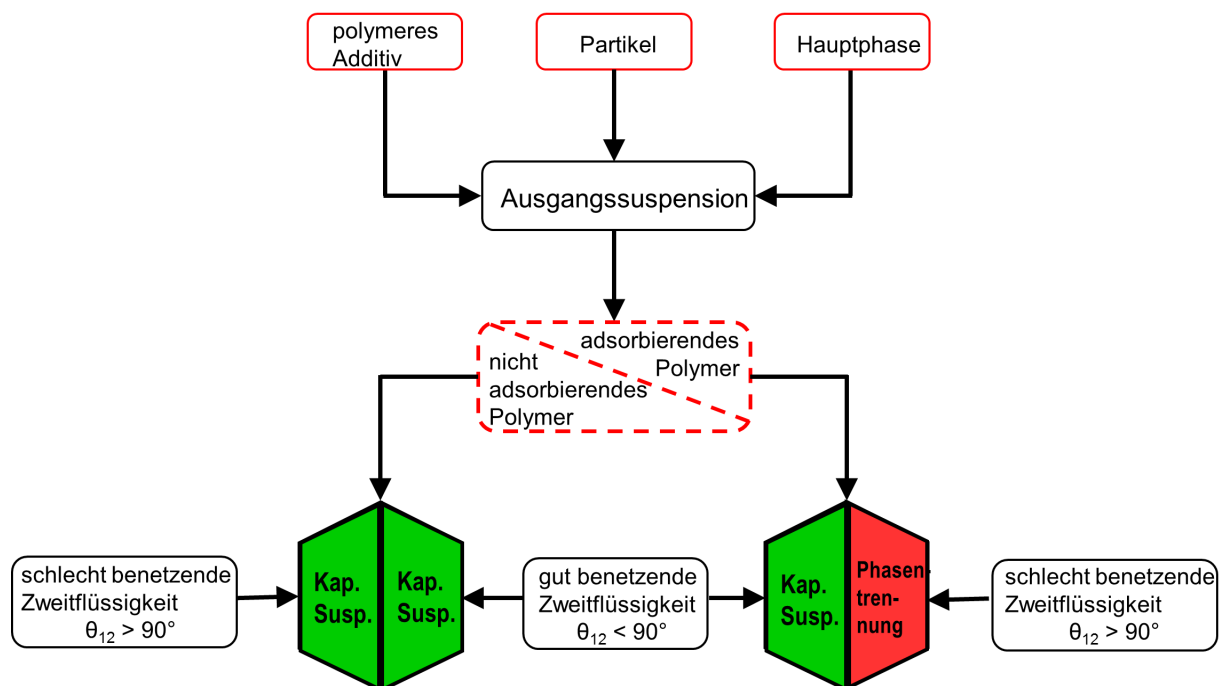


Abbildung 44: Auswahlkriterien und wesentliche Einflussfaktoren auf die Ausbildung von Kapillarsuspensionen in komplexen Suspensionsformulierungen, die polymere Additive enthalten.

4.4 Rheologische Charakterisierung von wässrigen Kapillarsuspensionen

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Elektrodenslurries wurde Carboxymethylcellulose als Verdickungs- und Bindemittel eingesetzt (siehe: Kapitel 3.1.5). Den Erkenntnissen aus dem vorangegangenen Kapitel folgend kam Octanol als gut benetzende Zweitflüssigkeit bei Herstellung von Kapillarsuspensionsslurries zum Einsatz. Im Folgenden wird ausführlich das Fließverhalten solcher Elektrodenslurries betrachtet. Der Dreiphasenbenetzungswinkel von Octanol auf einer makroskopischen Graphitplatte liegt bei $\theta_{12} = 82^\circ \pm 9^\circ$, wenn die organische Zweitphase von CMC-Lösung als Hauptflüssigkeit umgeben ist (siehe: Kapitel 4.3.1.1). Dementsprechend werden Kapillarsuspensionen im *Pendular State* erzeugt. Die Untersuchung des Fließverhaltens von Elektrodenslurries hat große praktische Relevanz für den Elektrodenfertigungsprozess, da die rheologischen Eigenschaften großen Einfluss auf das Beschichtungsverhalten haben. Dies wird im anschließenden Kapitel 4.5 vorgestellt. In Abbildung 45a sind die Fließkurven von Elektrodenslurries ohne Zweitphase (geschlossene Symbole) und mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ Octanol (offene Symbole) gezeigt. Scharparameter dieses Diagramms ist der Gesamtfeststoffgehalt ϕ_{solid} . Herkömmliche Elektrodenslurries zeichnen sich durch ein ausgeprägtes Nullviskositätsplateau und scherdünnendes Fließen aus. Mit steigendem Feststoffgehalt sind die Fließkurven zu höheren Viskositätswerten verschoben. In Folge der Zugabe einer kleinen Menge an Octanol steigt die Viskosität bei geringen Scherraten unabhängig von ϕ_{solid} drastisch an. Ein ausgeprägtes Nullviskositätsplateau ist allerdings nicht erkennbar und die Kapillarsuspensionsslurries zeichnen sich im gesamten Scherratenbereich durch stark scherverdünnendes Fließen aus. Schließlich liegt die Viskosität der Kapillarsuspensionen bei großen Scherraten ($\dot{\gamma} \geq 10 \text{ s}^{-1}$) nur geringfügig höher als die der herkömmlichen Slurries. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das hier vorgestellte neuartige Slurrykonzept zu stark gestiegenen Viskositäten bei kleinen Scherraten führt und gleichzeitig nahezu unveränderte Fließeigenschaften bei starker Scherung, z.B. beim Pumpen oder Beschichten, erreicht werden. In Abbildung 45b sind die sog. Nullviskositätswerte bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ als Funktion des Zweitphasenanteils ϕ_{sek} gezeigt. Als Scharparameter in diesem Diagramm fungiert wiederum ϕ_{solid} . Es ist auffällig, dass bei Zugabe sehr kleiner Mengen an Zweitphase ($\phi_{\text{sek}} \geq 0,5 \text{ vol\%}$) die Nullviskosität um mehr als eine Dekade ansteigt. Bei weiterer Zugabe von Zweitphase nimmt die Nullviskosität nur noch in geringem Maße zu und erreicht schließlich ein Maximum, bevor die Viskosität mit steigendem Zweitflüssigkeitsanteil wieder merklich abfällt.

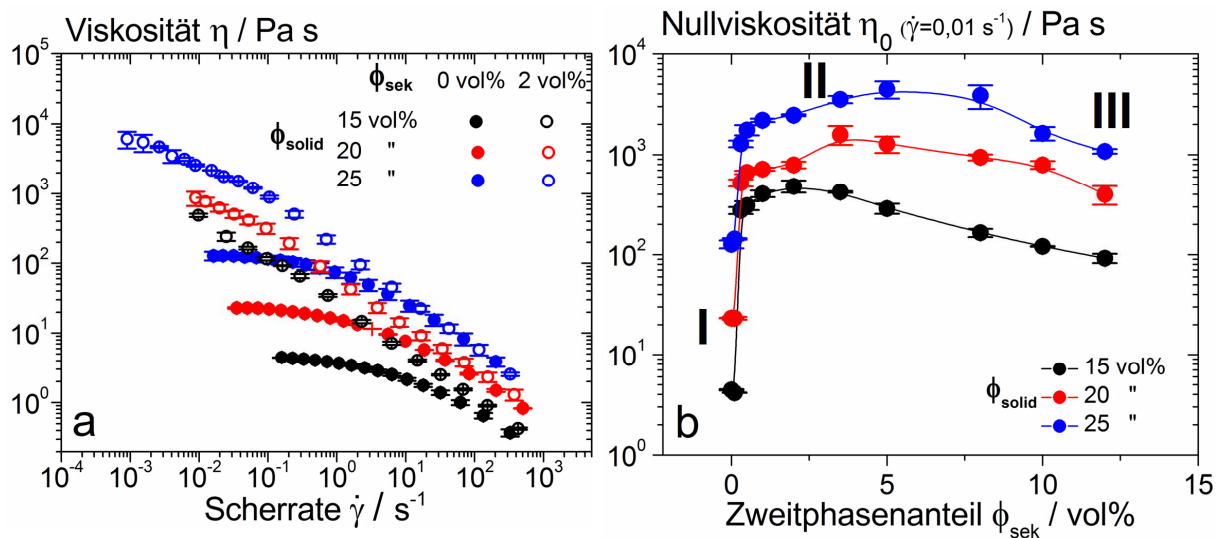


Abbildung 45: (a) Viskositätsfunktion in Abhängigkeit von der Scherrate für herkömmliche Slurries ohne Zweitphasenzugabe und Kapillarsuspensionsslurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$. (b) Nullviskositätswerte für $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ als Funktion von ϕ_{sek} . Als Scharparameter in beiden Diagrammen wurde der Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} gewählt und zwischen $\phi_{\text{solid}} = 15 \text{ vol\%}$ und $\phi_{\text{solid}} = 25 \text{ vol\%}$ variiert.

Diese für Kapillarsuspensionen typische Abhängigkeit des Fließverhaltens vom Zweitphasenanteil wurde bereits für Aluminiumoxidpartikel in organischer Hauptphase beobachtet und ein empirisches Dreizonenmodell zur Beschreibung dieses Verhaltens entwickelt.⁴⁵ Dieses Modell lässt sich in guter Übereinstimmung auf die hier untersuchten wässrigen Graphit-Kapillarsuspensionen übertragen. Beim Übergang von Bereich I zu Bereich II bildet sich das kapillare Netzwerk aus, was zu einer drastischen Änderung der Fließeigenschaften führt. Im Bereich II wird schließlich ein Maximum in der Nullviskosität erreicht. Dieses Maximum ist bei steigendem ϕ_{solid} zu höheren Zweitphasenanteilen verschoben, was sich mit einer größeren Anzahl an Partikelzwischenräumen erklären lässt und in Übereinstimmung mit dem Aluminiumoxid-Stoffsystem ist. Im Bereich III fällt die Nullviskosität schließlich deutlich ab. Dies lässt sich durch die bei hohen Zweitphasenanteilen auftretende Umbenetzungsagglomeration erklären.⁵⁸ Die Kapillarsuspension übersättigt, wenn sehr große Mengen an Zweitflüssigkeit zugemischt werden. In der Folge bilden sich große, sphärische Agglomeratstrukturen, die mit Zweitphase gesättigt sind.⁵⁷ Die sich ausbildende Mikrostruktur bleibt in getrockneten Schichten erhalten und hat großen Einfluss auf die mechanischen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften, weswegen das Verständnis der Strukturbildung essentiell für die Herstellung gezielt eingestellter Strukturen ist. Die Beeinflussung der Morphologie durch ϕ_{sek} , insbesondere hinsichtlich möglicher Umbenetzungsagglomeration, wird anhand von REM-Aufnahmen in Kapitel 4.7 ausführlich beschrieben. In Abbildung 46 sind die elastischen bzw. viskosen Moduli G' bzw. G'' aus *Frequenzsweep*-Messungen als Funktion der Kreisfrequenz ω aufgetragen. Wie bereits für das Modellsystem beschrieben (siehe: Kapitel 4.3.1.2), führt auch hier die Zugabe von Octanol als Zweitphase zu einer drastischen Erhöhung des G' -Werts.

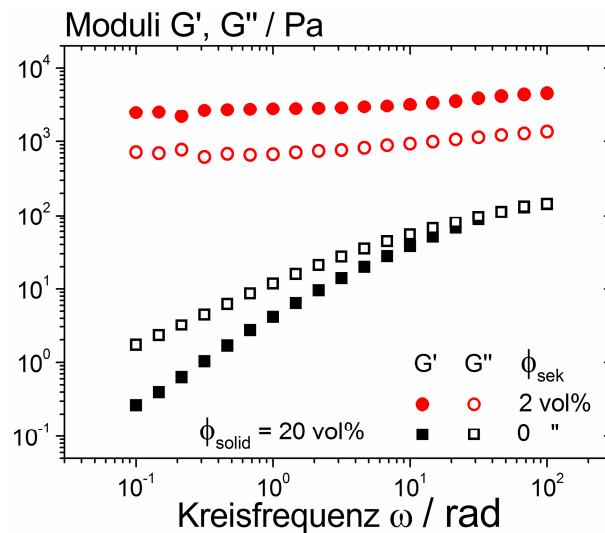


Abbildung 46: Frequenzabhängigkeit der elastischen Moduli G' (geschlossene Symbole) und der viskosen Moduli G'' (offene Symbole) für einen Slurry ohne Zweitphasenzugabe (schwarze Symbole) und einen Kapillarsuspensions-slurry mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ (rote Symbole) ($\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$).

Darüber hinaus ist auffällig, dass bei der Ausgangssuspension im gesamten Frequenzbereich $G'' \geq G'$ gilt und beide Moduli mit sinkender Frequenz abnehmen. Folglich lässt sich die Ausgangssuspension als gut-dispergierte kolloidale Suspension charakterisieren. Die Kapillarsuspension dagegen zeichnet sich durch praktisch frequenzunabhängige Moduli aus. Des Weiteren dominieren die elastischen Anteile im Vergleich zu den viskosen, was auf eine ausgeprägte Strukturbildung in der Suspension schließen lässt, die zu gelartigem Fließverhalten führt. Diese Ergebnisse decken sich mit vergleichbaren Untersuchungen an Kapillarsuspensionen basierend auf alternativen Materialsystemen.^{42,61}

Das Dispersions-Bindemittel SBR beeinflusst das Fließverhalten von herkömmlichen Elektroden-slurries praktisch nicht (siehe: Abbildung 8.4 in Kapitel 8.2 im Anhang). Werden kleine Mengen dieser wässrigen Dispersion jedoch ausgebildeten Kapillarsuspensions-slurries zugemischt (Mischaggregat: Kugelmühle), so ist ein monotones Absinken der Nullviskosität in Abhängigkeit von der Mischzeit zu beobachten. In Abbildung 47a sind die entsprechenden Fließkurven für eine Ausgangssuspension und eine Kapillarsuspension bei variiertem Knetzeit nach SBR-Zugabe gezeigt. Die Viskosität im hohen Scherratenbereich ist für sämtliche Proben dagegen nahezu unabhängig von der Zeit in der Kugelmühle. In Abbildung 47b ist schließlich die Nullviskosität (für $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$) als Funktion der Knetzeit aufgetragen. Als Scharparameter dient in diesem Diagramm ϕ_{solid} . Ein gleichförmiges, monotones Abfallen der Nullviskosität mit der Knetzeit lässt sich unabhängig von ϕ_{solid} für sämtliche Zusammensetzungen erkennen. Diese Beobachtungen lassen sich durch Spuren von grenzflächenaktiven Substanzen erklären, die zur Stabilisierung der Polymerdispersion beigemischt sind. Diese senken die Grenzflächenspannung zwischen Haupt- und Zweitphase und führen letztlich zu einer Schwächung der kapillaren Netzwerkstruktur.⁴⁴

Die Knetzeit wurde in der Folge auf 10 Minuten festgelegt, da so eine ausreichend homogene Verteilung des Bindemittels im Slurry und ein minimales Absinken der Nullviskosität erreicht wurden.

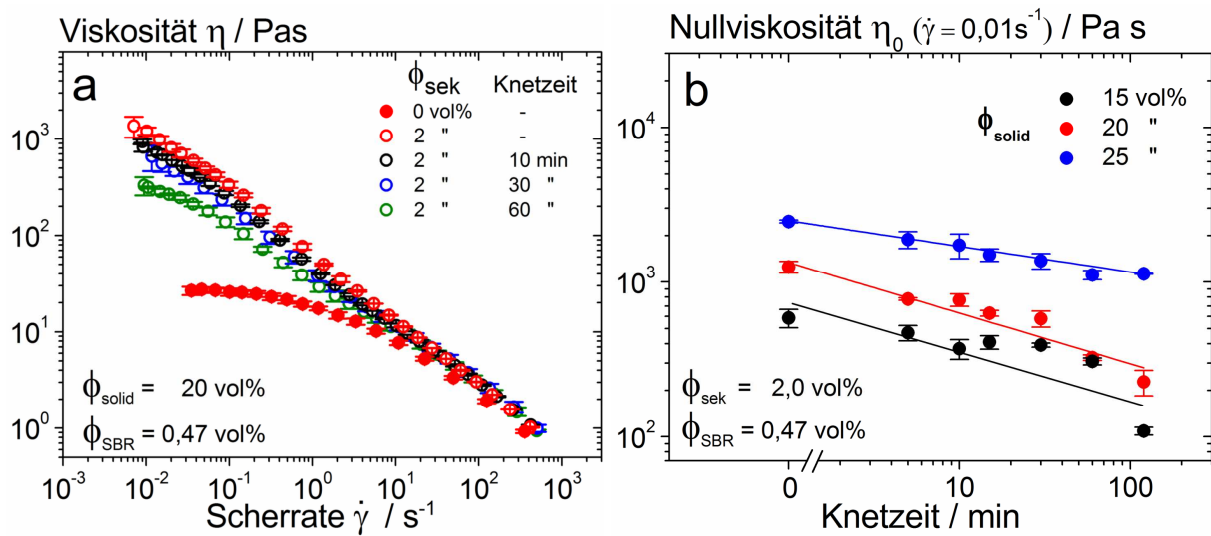


Abbildung 47: (a) Knetzeiteinfluss auf Kapillarsuspensions slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2$ vol%: Viskositätskurven als Funktion der Scherrate von Slurries mit der Knetzeit als Scharparameter ($\phi_{\text{solid}} = 20$ vol%). (b) Nullviskosität η_0 bei $\dot{\gamma} = 0,01$ s^{-1} in Abhängigkeit von der Knetzeit bei variiertem Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} .

Wie zuvor ausführlich erläutert, lässt sich mit Hilfe von Kapillarsuspensionen das Fließverhalten von Elektroden slurries insbesondere im Bereich niedriger Scherraten gezielt einstellen. Im Bereich hoher Scherraten, die für den Beschichtungsschritt von Elektroden slurries relevant sind, wird die Viskosität dagegen praktisch nicht verändert. Die Konsequenzen dieser veränderten Fließeigenschaften auf das Beschichtungsverhalten sollen im nächsten Kapitel untersucht werden. Zunächst aber gilt es zu überprüfen, ob die Fließeigenschaften von Kapillarsuspensionen reversibel sind und nicht durch große Scherkräfte, wie sie im Beschichtungsschritt auftreten, beeinflusst werden. Hierzu wurden Kapillarsuspensionen mittels starker Scherung vorbehandelt und anschließend scherrheologisch vermessen. Abbildung 48 zeigt exemplarisch die Fließkurve eines Slurries ohne Zweitphase, sowie einer Kapillarsuspension ohne Vorbehandlung und einer Kapillarsuspension, die zuvor für eine Minute bei $\tau = 500$ Pa intensiv geschert wurde. Offensichtlich hat diese Vorbehandlung, bei der Scherraten von $\dot{\gamma} \approx 1.000$ s^{-1} erreicht werden, keinen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften und damit die Stärke des kapillaren Netzwerks. Die Bestimmung der Fließkurve begann direkt im Anschluss an die intensive Vorscherung, weswegen eine sehr schnelle Erholung des Netzwerks angenommen werden kann. Über das in Abbildung 48 gezeigte Beispiel hinaus, wurde stets eine sehr schnelle Erholung des partikulären Netzwerks für eine Vielzahl an Versuchen mit verschiedenen Messzeiten und Vorbehandlungsspannungen festgestellt.

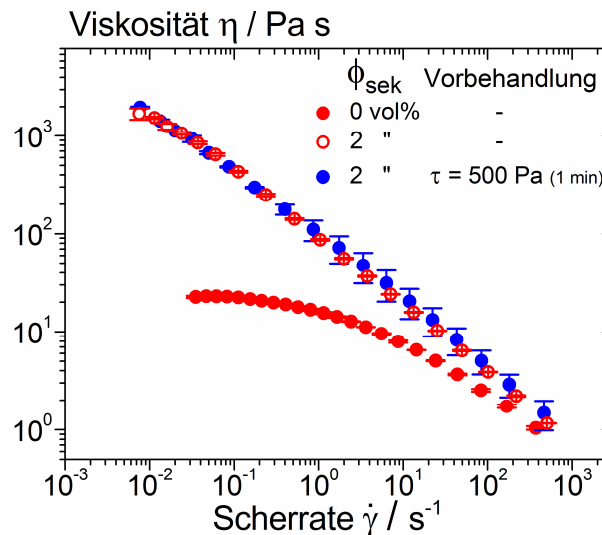


Abbildung 48: Einfluss einer Vorbehandlung durch Scherung bei $\tau = 500$ Pa für 1 Minute im Platte-Platte-Rheometer auf das Fließverhalten von Kapillarsuspensions slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2$ vol% (Slurry ohne Vorbehandlung: rote offene Symbole, Slurry mit Vorbehandlung: blaue geschlossene Symbole).

4.5 Untersuchungen zur Beschichtungsqualität von Nassfilmen

Im Fokus der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen steht der Einfluss rheologischer Eigenschaften auf das Beschichtungsergebnis bei der Elektrodenprozessierung. Hierzu wurde die Konturtreue von Nassfilmen herangezogen und wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben an gerakelten und schlitzgegossenen Nassfilmen die seitliche Kantenkontur mit Hilfe eines 2D-Triangulationslasers untersucht.

Das Einstellen eines konstanten Flächengewichts bzw. einer konstanten Flächenkapazität ist eine zentrale Herausforderung bei der Elektrodenprozessierung: Zum einen erfahren Elektroden mit inhomogener Beschichtungshöhe eine ungleichmäßige Kalandrierung, was schließlich in partiell unterschiedlicher Schichtporosität resultiert. Zum anderen variiert bei unterschiedlicher Schichthöhe auch die Flächenkapazität je nach Position auf der Elektrodenoberfläche, was zu stärkerem Lithium-Plating und in der Folge schnellerer Alterung führen kann. Aus den genannten Gründen müssen die Bereiche ungleicher Beschichtungshöhe, wie beispielsweise der Kantenbereich, abgetrennt werden. Mit Hilfe verbesserter Kantenkonturen lassen sich folglich Ausschuss reduzieren und Kosten einsparen. Eine ideale Kontur einer Nassfilmkante zeichnet sich durch einen sprunghaften Anstieg der Kante auf die eingestellte Beschichtungshöhe aus. In der Praxis neigen die seitlichen Kanten jedoch häufig zum Verlaufen und weisen daher eine wesentlich schlechtere Konturtreue auf. Dies ist hauptsächlich auf die Oberflächenspannung Γ des Slurries zurückzuführen. Darüber hinaus kann bei sehr hohen Schichtdicken auch die angreifende Gravitationskraft F_G eine Rolle spielen. Diesen beiden Kräften wirkt die Reibungskraft entgegen.

In Abbildung 49 sind schematisch die beiden konkurrierenden Haupteinflussfaktoren auf die Filmbildung gezeigt. Um einen stabilen Nassfilm zu erhalten, sollte die Oberflächenspannung Γ und die Viskosität η des Slurries innerhalb eines bestimmten Fensters liegen. Andernfalls treten die in Abbildung 49 außerhalb des Fensters der stabilen Filmbildung dargestellten Beschichtungsfehler auf.¹⁴⁰

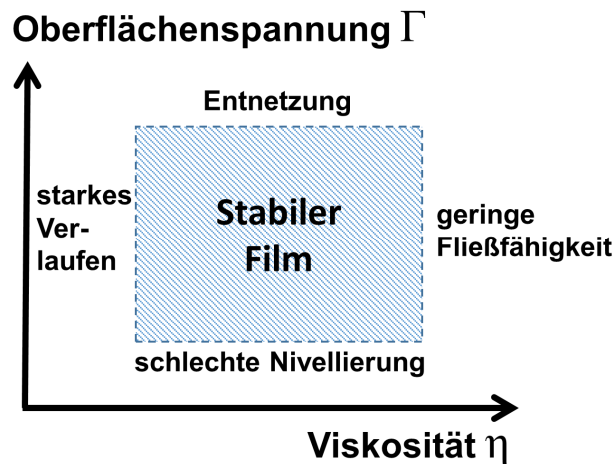


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Einflussfaktoren Oberflächenspannung Γ und Viskosität η auf die Ausbildung stabiler Nassfilme in Beschichtungsprozessen.¹⁴⁰

In Bezug auf die Viskosität η sollte jedoch angemerkt werden, dass dieser Parameter generell scherratenabhängig ist, d.h. je nach Beanspruchungsgrad stark variieren kann. Aus Sicht der Prozessierung sollte die Viskosität während des Pumpens und des Beschichtungsvorgangs möglichst niedrig sein. Beim Pumpen und Beschichten werden Scherraten zwischen 1 s^{-1} und 1.000 s^{-1} erreicht. Direkt nach dem Auftragen der Schicht ist ein Verlaufen der Kanten jedoch möglichst zu unterdrücken, weswegen die Viskosität im niedrigen Scherratenbereich sehr hoch sein sollte.

4.5.1 Kantenkonturuntersuchungen an gerakelten Filmen

Mit Hilfe des im vorhergehenden Kapitel auf Elektrodenslurries übertragenen Kapillarsuspensionskonzept lassen sich gezielt sehr hohe Nullviskositäten und ein stark scherverdünnendes Fließverhalten einstellen, weswegen das Erreichen eines verbesserten Beschichtungsverhaltens durch den Einsatz von Kapillarsuspensionen möglich sein sollte. In Abbildung 50a sind neben der idealen Kantenkontur (grüne Linie) die mit Hilfe des Triangulationslasers detektierten Schichthöhen im Bereich der seitlichen Kante für einen herkömmlichen Slurry ohne Zweitphase und einen Kapillarsuspensionsslurry gezeigt. Des Weiteren ist die in Kapitel 3.3.3 vorgestellte Sigmoid-Anpassungskurve für beide Kanten gezeigt mit deren Hilfe die mittleren Steigungswinkel θ_{Kante} berechnet wurden. Wie zu erwarten war zeigt die mit Octanol versetzte Suspension eine deutlich bessere Konturtreue.

Die sog. Kantenweite Δx , die die Breite des Kantenanstiegs in x-Richtung repräsentiert ist sehr schmal ($0,83 \pm 0,24$ mm). Die herkömmliche Elektrodensuspension dagegen zeichnet sich durch einen deutlich breiteren Kantenbereich aus ($2,06 \pm 0,27$ mm). Bei Triangulationsmessungen über die komplette Beschichtungsweite konnte zudem gezeigt werden, dass die Slurries ohne Zweitphasenzugabe zu seitlichem Verlaufen neigen und daher in insgesamt etwas breiteren Schichten resultieren. In Abbildung 50a wurde aus Gründen der Anschaulichkeit der Startpunkt beider Kanten auf den gleichen Punkt in x-Richtung positioniert.

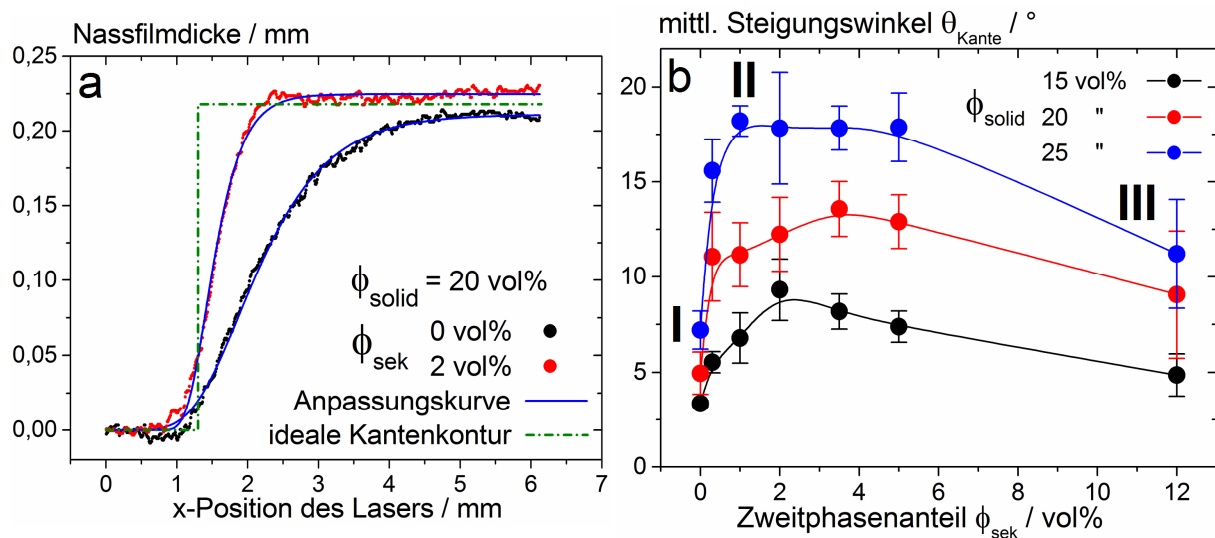


Abbildung 50: (a) Seitliche Kantenkonturen eines Slurries ohne Zweitphasenzugabe (schwarze Punkte), eines Kapillarsuspensions slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2$ vol% (rote Punkte) und der jeweiligen Sigmoid-Anpassungskurve (blaue Kurven). Die Kantenkonturen wurden mittels Lasertriangulation bestimmt. Die Startpunkte der beiden Kurven wurden der Übersichtlichkeit halber auf den gleichen Punkt in x-Richtung positioniert. Als Referenz ist eine ideale Kantenkontur als Sprungfunktion gezeigt (grüne Kurve). (b) Mittlerer Kantensteigungswinkel (bestimmt aus der angepassten Sigmoid-Funktion) von Nassfilmen basierend auf Kapillarsuspensions slurries mit veränderten Zweitphasenanteilen.

In Abbildung 50b ist der mittlere Steigungswinkel θ_{Kante} als Funktion des Zweitphasenanteils der wässrigen Kapillarsuspensions slurries gezeigt. Als Scharparameter wurde der Feststoffanteil ϕ_{solid} verwendet. In Analogie zu Abbildung 45b, das die Nullviskosität in Abhängigkeit vom Zweitphasenanteil zeigt, lassen sich auch in diesem Fall drei Bereiche unterscheiden. Herkömmliche Slurries weisen niedrige Kantenwinkel auf (Bereich I). In Folge der Zugabe kleiner Mengen an Zweitflüssigkeit steigt der Kantensteigungswinkel drastisch an, wobei ein Plateau erreicht wird (Bereich II). Bei weiterer Zugabe an Zweitphase fällt der Winkel schließlich wieder deutlich ab. In diesem Bereich III zeichnet sich die Suspension durch das Vorliegen einzelner Agglomerate mit Durchmessern von $x_{\text{Agglomerat}} > 200 \mu\text{m}$ aus, die mit bloßem Auge zu erkennen sind. Hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen Zweitphasenanteil und Strukturbildung in Kapillarsuspensionen sei auf Kapitel 4.7 verwiesen.

4.5.2 Empirische Korrelation von rheologischen Daten mit der Kantenschärfe von Nassfilmen

Die in Abbildung 50b zusammengefassten Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass sich durch gesteigerte Nullviskositäten η_0 deutlich verbesserte Kantenkonturen erzielen lassen. Als nächstes soll dieser Zusammenhang zwischen rheologischen Parametern und Beschichtungseigenschaften über die Elektrodenlurries auf Kapillarsuspensionsbasis hinausgehend anhand eines Modellsystems überprüft werden. Als Modellsystem wurden mit Partikeln versetzte Verdickerlösungen verwendet. Als Verdickungsmittel kam einerseits Carboxymethylcellulose (*Daicel*) und andererseits das kommerzielle Produkt *Sterocoll D* (*BASF SE*, Ludwigshafen, Deutschland) zum Einsatz. Durch Variation des Verdickeranteils konnte die Viskosität bei niedrigen Scherraten gezielt eingestellt werden. In Abbildung 51a sind die mittleren Kantensteigungswinkel θ_{Kante} als Funktion der Nullviskosität η_0 aufgetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist sowohl für die Elektrodenlurries, wie auch für die Modellsuspensionen ein ähnlicher empirischer Trend zu erkennen. Mit steigendem η_0 ist ein deutlicher Anstieg von θ_{Kante} zu beobachten. Auffällig ist, dass durch eine Erhöhung der Nullviskosität um mehrere Dekaden, eine Verdreifachung des Kantenwinkels erreicht wurde.

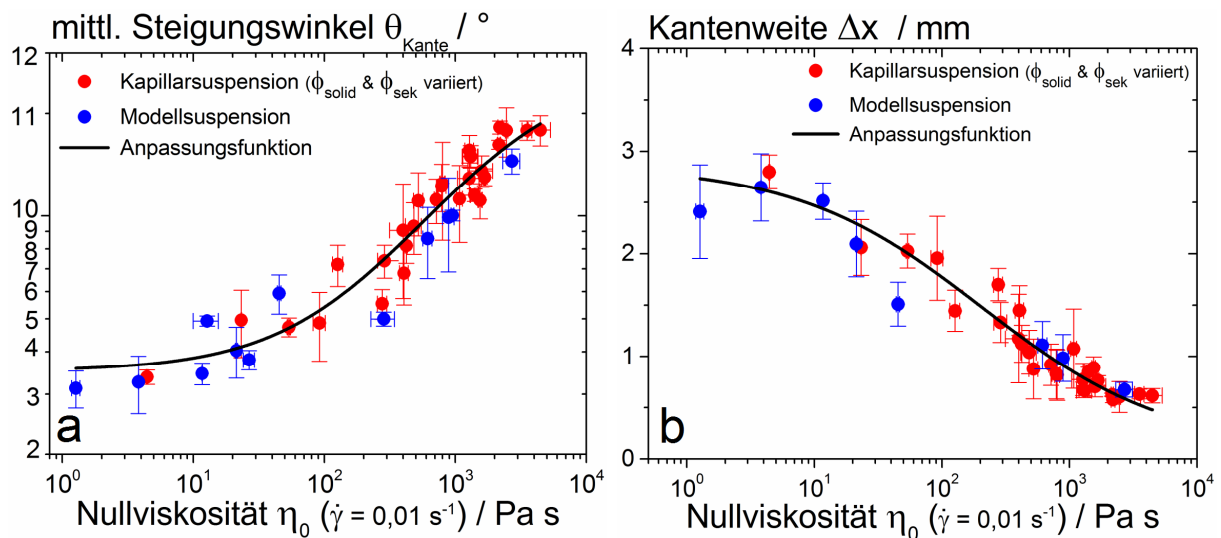


Abbildung 51: (a) Mittlerer Kantensteigungswinkel θ_{Kante} und (b) Kantenweite Δx als Funktion der Nullviskosität η_0 bei $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ für Slurries mit variiertem Zweitphasenanteil ϕ_{sek} , sowie für Modellsuspensionen auf Basis wässriger Verdickerlösungen. Als Verdickungsmittel kamen CMC (*Daicel*) und *Sterocoll D* zum Einsatz.

Betrachtet man den Einfluss von η_0 auf die Kantenweite Δx , wie in Abbildung 51b gezeigt, so ist ein analoger Trend festzustellen. Sowohl für die Modellsuspensionen, wie auch die Kapillarsuspensionen nimmt die Kantenschärfe mit steigender Nullviskosität deutlich zu. Die Kantenweite kann durch Erhöhung der Nullviskosität um bis zu 80% reduziert werden. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass durch Anpassen des Fließverhaltens das Beschichtungsverhalten der Slurries deutlich verbessert werden kann.

4.5.3 Kantenkontur und Randüberhöhung bei Schlitzguss-Nassfilmen

Neben dem bei der Rakelbeschichtung beobachteten Phänomen des Verlaufs der Nassfilmkanten an den Rändern, kann es in Abhängigkeit von der eingesetzten Beschichtungstechnik und den gewählten Beschichtungsparametern auch zu sog. Randüberhöhungen kommen. Randüberhöhungen sind ein bekanntes Phänomen, das während der Filmbildung auftreten kann und durch Randspannungen im sich bildenden Nassfilm verursacht wird.^{141,142} Randüberhöhungen bleiben auch nach der Trocknung erhalten und können große Probleme für die nachgeschalteten Prozessschritte bedeuten: So addieren sich beispielsweise beim Aufwickeln von beschichteter Metallfolie nach dem Trockner die Randüberhöhungen der einzelnen Schichten und führen zu unerwünschter Faltenbildung in der Metallfolie. Des Weiteren erfährt die trockene Schicht eine ungleichmäßige Verpressung im Kalandrierschritt. Aus den genannten Gründen sind Randüberhöhungen durch entsprechende Einstellung der Slurryfließeigenschaften oder Wahl geeigneter Beschichtungsparameter zu unterdrücken.³⁰

Die Schlitzguss-Beschichtungstechnik ist nach aktuellem Stand der Technik das Standardverfahren für die industrielle Elektrodenproduktion. In den folgenden Untersuchungen kam ein Schlitzgießer im Technikumsmaßstab zum Einsatz, mit dessen Hilfe der Slurry auf das über eine Metallwalze geführte Substrat beschichtet wurde (siehe: Abbildung 52a). Informationen zur verwendeten Düsengeometrie bzw. den Parametern des Schlitzgießers sind in Kapitel 3.2.2 gegeben. Im Anschluss an den Beschichtungsvorgang wurden die Nassfilme mittels eines 2D-Lasertriangulationssystems analysiert (siehe: Kapitel 3.3.3). In den Abbildungen 52b - 52d sind die Nassfilmkonturen von auf diese Weise beschichteten Slurries bei variiertem Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} gezeigt. Es wurde jeweils ein herkömmlicher Slurry ohne Zweitphasenzugabe mit einem Kapillarsuspensionslurry ($\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$) verglichen. Die Beschichtungsparameter wurden während sämtlicher Messungen konstant gehalten.

In Abbildung 52b sind die Nassfilmkonturen für zwei Slurries mit jeweils 15 vol% Gesamtfeststoffanteil gezeigt. Sowohl der reguläre Slurry, wie auch der mit 2 vol% Octanol versetzte Slurry zeigen eine nahezu identische Schichthöhe von ca. 165 μm in der Mitte der Schicht. Auffällig ist, dass der reguläre Slurry mit $\phi_{\text{solid}} = 15 \text{ vol\%}$ deutlich erkennbare, seitliche Randüberhöhungen aufweist. Mit einer maximalen Höhe $h_{\text{Überhöhung}} = 188 \mu\text{m}$ ist die Schicht somit im Randbereich um nahezu 15% erhöht im Vergleich zur Schichtmitte. Die Breite der beiden seitlichen Überhöhungen liegt bei $b_{\text{Überhöhung}} \approx 2 \text{ mm}$. Des Weiteren ist deutlich zu erkennen, dass die seitlichen Beschichtungskanten zur Schichtmitte hin gekrümmt sind und erniedrigte Kantenwinkel aufweisen. Von einer homogenen Beschichtung kann folglich keine Rede sein. Demgegenüber zeigt der Kapillarsuspensionslurry ein sehr gutes Beschichtungsverhalten: Randüberhöhungen werden nahezu völlig unterdrückt und die Filme weisen eine über die gesamte Beschichtungsbreite konstante Schichthöhe auf.

Ein qualitativ ähnliches Ergebnis lässt sich für die beiden Proben mit $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ feststellen (siehe: Abbildung 52c). Die Kapillarsuspension führt zu einem sehr homogenen Beschichtungsergebnis, wohingegen der herkömmliche Slurry seitliche Randüberhöhungen aufweist. Die Randüberhöhungen sind in diesem Fall weniger deutlich ausgeprägt, als für die Probe mit 15 vol% Feststoffanteil. Schließlich wurden mit Slurries mit einem weiter gesteigerten Feststoffanteil von $\phi_{\text{solid}} = 25 \text{ vol\%}$ ähnliche Untersuchungen durchgeführt. Auch in diesem Fall zeichnet sich der Nassfilm des Kapillarsuspensions slurries durch hohe Konturtreue und Homogenität in Bezug auf die Schichthöhe aus. Die Schicht der Suspension ohne Octanol weist dagegen bei gleichen Beschichtungseinstellungen große Inhomogenitäten über die gesamte Beschichtungsbreite auf.

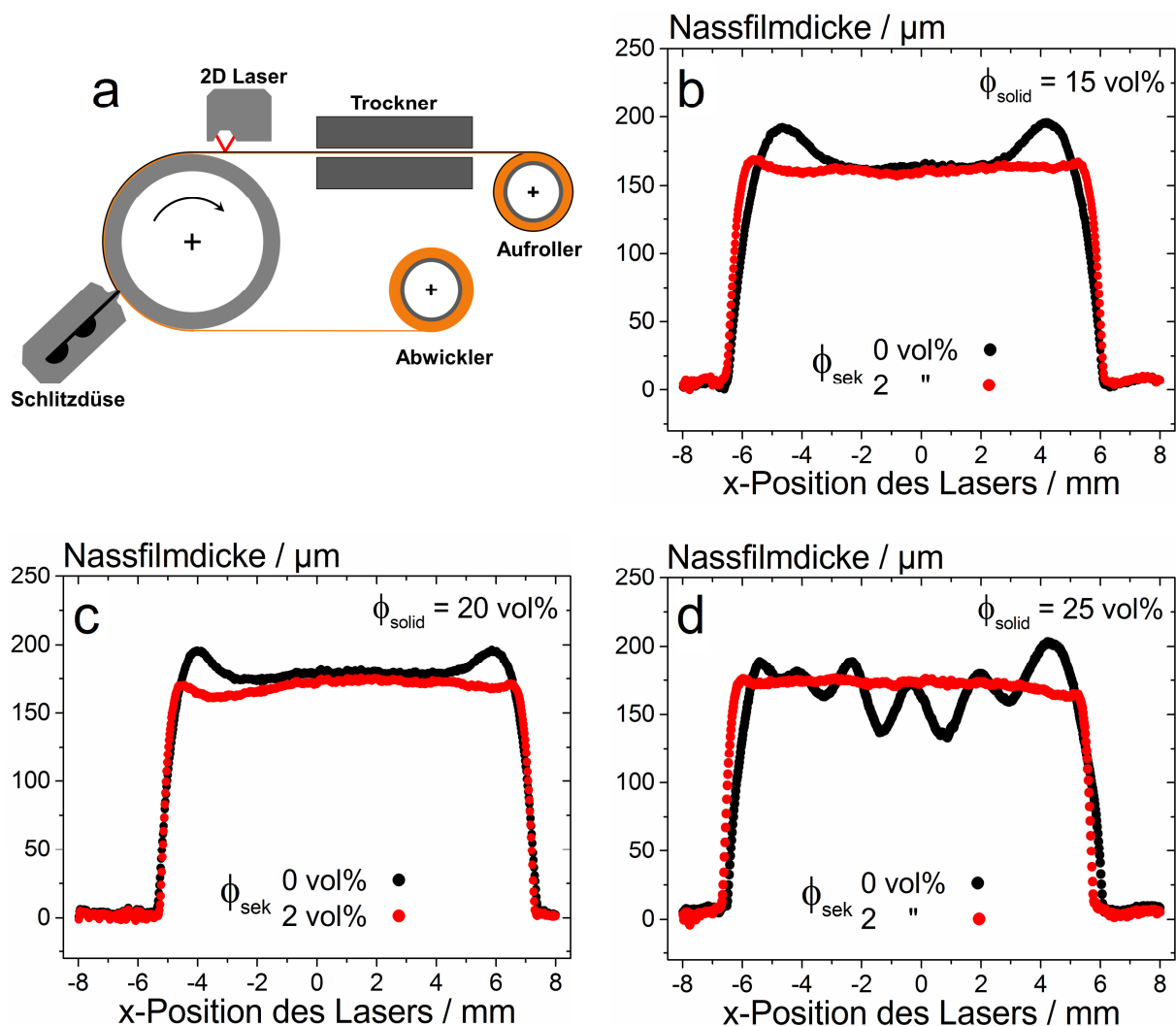


Abbildung 52: (a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Bestimmung der Beschickungskontur von schlitzzegossenen Nassfilmen mit einer Beschichtungsbreite von 12 mm. Bezüglich der Nassfilmdicke wurde in sämtlichen Versuchen 165 μm Nassfilmdicke gewählt. Nassfilmdickenkonturen über der gesamten Beschichtungsbreite bestimmt durch 2D-Lasertriangulation für Slurries mit (b) $\phi_{\text{solid}} = 15 \text{ vol\%}$, (c) $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ und (d) $\phi_{\text{solid}} = 25 \text{ vol\%}$ jeweils für einen Slurry ohne Zweitphase und einen Kapillarsuspensions slurry mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Vorteile bezüglich des Beschichtungsverhaltens von Kapillarsuspensionen gegenüber entsprechenden regulären Slurries bei Einsatz der Schlitzguss-Beschichtungstechnik in besonderem Maße hervortreten. Aufgrund extrem hoher Viskosität im Bereich kleiner Beanspruchung lässt sich durch Einsatz von Kapillarsuspensionsslurries ein nahezu optimales Beschichtungsergebnis erzielen, da der Slurry die vom Beschichtungswerkzeug aufgezwungene Schichtgeometrie beibehält, was in einer überaus hohen Konturtreue resultiert. Vergleichbare Slurries ohne Zweitphase führen dagegen aufgrund von Randüberhöhungen oder anderen Inhomogenitäten im Nassfilm zu deutlich schlechteren Beschichtungsergebnissen. Nichtsdestotrotz lassen sich mit regulären Slurries auch sehr gute Nassfilmkonturen erzeugen, allerdings müssen in diesem Fall die Beschichtungsparameter sehr sorgfältig an die Slurryfließigenschaften angepasst werden.³⁰

4.5.4 Verhalten von Kapillarsuspensionen bei Einsatz der Siebdrucktechnik zur Herstellung ebener Schichten

In diesem Kapitel soll auf die Anforderungen an Suspensionen oder andere Beschichtungsmassen in Beschichtungsprozessen eingegangen werden, wobei insbesondere die Wechselwirkung zwischen Suspensionseigenschaften und Beschichtungstechnologie beleuchtet werden soll.

Wie die Ergebnisse der empirischen Untersuchungen aus den vorangegangenen Kapiteln zeigen, lässt sich durch gezielte Einstellung des Fließverhaltens ein deutlich verbessertes Beschichtungsergebnis erzielen. In Folge drastisch erhöhter Nullviskositäten können die Konturtreue der Nassfilme im Raket- und Schlitzgussprozess deutlich gesteigert und darüber hinaus Randüberhöhungen unterdrückt werden. Diesbezüglich ist allerdings zu beachten, dass sowohl beim Raket-, wie auch beim Schlitzgussprozess die Beschichtungsmasse durch das Beschichtungswerkzeug direkt in die gewünschte, optimale Nassfilmgeometrie gebracht wird und eine nachträgliche Konturänderung, durch Verlaufen beispielsweise, nachteilig für die Qualität des Films ist. Dies ist allerdings nicht bei jeder Beschichtungstechnologie der Fall: Beim Siebdruck wird die Beschichtungsmasse mittels eines Rakelmessers durch ein Siebgewebe auf das Substrat aufgebracht.¹⁴³ Um einen Film mit gleichmäßiger Schichthöhe zu bilden, muss die Beschichtungsmasse anschließend auf dem Substrat zu einem homogenen Film verlaufen. In Abbildung 53a und Abbildung 53b sind Oberflächenprofile von getrockneten Elektroden-schichten aus dem Siebdruckprozess gezeigt. Der Fadenabstand des Siebgewebes betrug $s_{\text{Faden}} = 0,66 \text{ mm}$. Die Oberflächenprofile wurden mit Hilfe eines konfokalen 3D Laserscanning-Mikroskops (VK-X100, *Keyence Corporation*) ermittelt. Durch die unterschiedlichen Farben lässt sich das Höhenprofil der Schichten erkennen. Das in Abbildung 53a dargestellte Profil einer Trockenschicht basierend auf einem Slurries ohne Zweitflüssigkeit ($\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$) zeigt eine in Bezug auf die Schichthöhe relativ homogene Beschichtung.

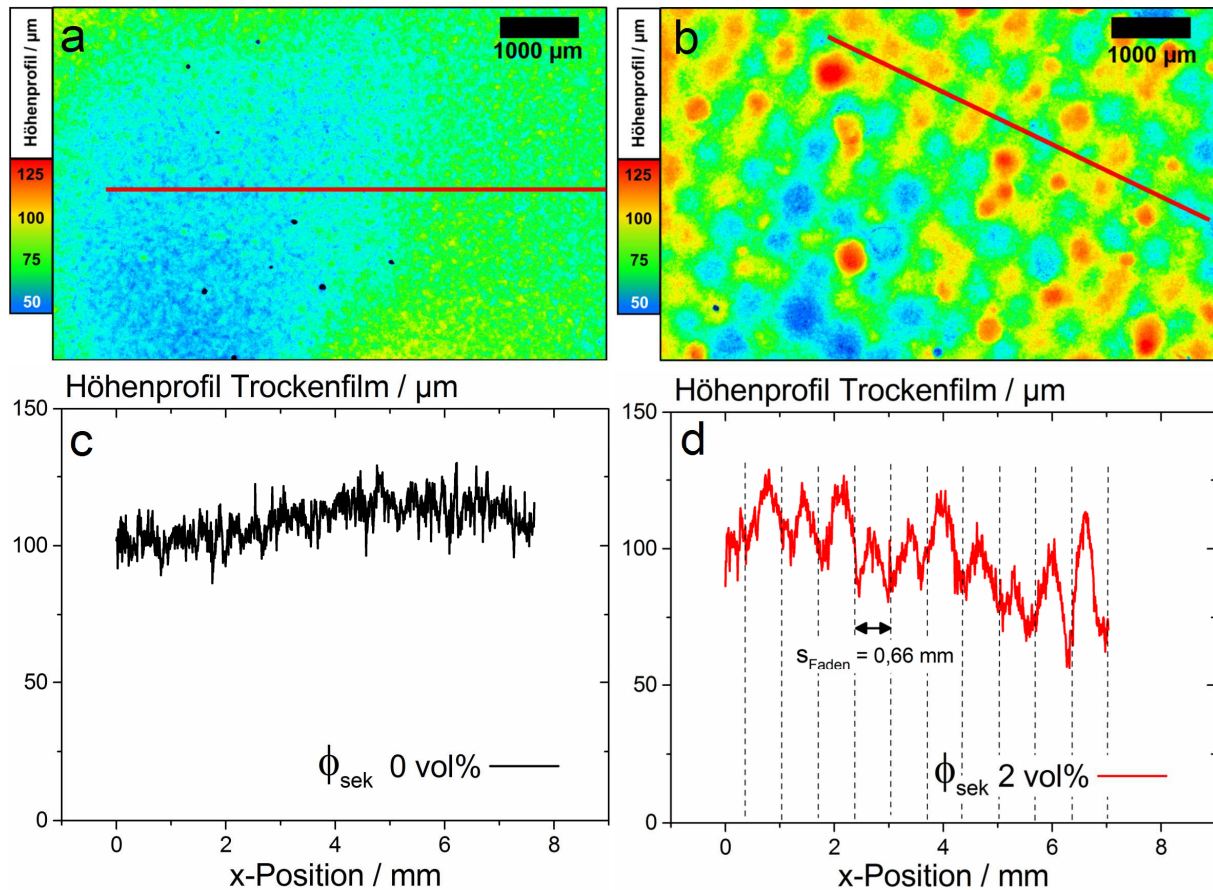


Abbildung 53: Oberflächenprofile von getrockneten, siebgedruckten Elektrodenschichten (Fadenabstand im Siebdruck: $s_{\text{Faden}} = 0,66 \text{ mm}$). (a) Schicht basierend auf herkömmlichem Slurry ohne Zweitphasenzugabe. (b) Schicht basierend auf Kapillarsuspensions-slurry mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$. Höhenprofile entlang der in (a) bzw. (b) eingezeichneten roten Linie für (c) Schichten basierend auf herkömmlichen Slurries ohne Zweitphasenzugabe und (d) Schichten basierend auf Kapillarsuspensions-slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$.

Die von links nach rechts leicht ansteigende Schichthöhe lässt sich durch die nicht ideal plane Auflage der Schicht auf dem Mikroskopobjektiv während des Scans erklären. Demgegenüber zeigt die Schicht basierend auf einem Kapillarsuspensions-slurry ($\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$, $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$) eine sehr inhomogene Trockenschicht. Das Höhenprofil besteht aus einer regelmäßigen netzartigen Anordnung von Höhen und Senken. In den Abbildungen 53c bzw. Abbildung 53d wurden die Höhenprofile aus Abbildung 53a bzw. Abbildung 53b entlang der eingezeichneten roten Linien ausgewertet. Während in Abbildung 53c starkes Messrauschen dominiert und nur ein minimaler Anstieg in x-Richtung detektiert wird, zeigt das Profil in Abbildung 53d eine regelmäßige Abfolge von Höhen und Senken. Der Abstand zweier Senken stimmt gut mit dem Fadenabstand $s_{\text{Faden}} = 0,66 \text{ mm}$ überein.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass sich Kapillarsuspensionen aufgrund der typischerweise sehr hohen Nullviskosität im Siebdruck eher nachteilig verhalten. Das bei dieser Beschichtungstechnologie nötige nivellierende Verhalten wird durch die hohe Suspensionsfähigkeit unterdrückt, weswegen keine gute Schichthomogenität erreicht wird.

4.6 Trocknungsverhalten von wässrigen Kapillarsuspensionen

Neben dem Beschichtungsverhalten, das, wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, durch den Einsatz von Kapillarsuspensionen deutlich verbessert werden kann, ist aus prozesstechnischer Sicht auch das Trocknungsverhalten ein zentraler Parameter zur Charakterisierung von Elektroden slurries. Zu untersuchen ist, in wie weit das Trocknungsverhalten durch die Zugabe von Zweitflüssigkeit beeinflusst wird. Hierzu wurden Versuche mit Hilfe eines Laborprallstrahlrockners der *TFT-Gruppe* (Geb. 717, Campus Nord, KIT) gemacht und die Trocknungsraten und Trocknungszeiten von Suspensionen mit und ohne Zweitphasenzugabe verglichen. Die gewählten Temperaturen und Luftvolumenströme, sowie die hieraus resultierenden Trocknungszeiten im Prallstahlrockner sind vergleichbar mit Trocknungsparametern in industriellen Elektrodenfertigungsprozessen.¹⁴⁴ Darüber hinaus wurde durch gravimetrische Bestimmung (Ausheizen bei 200°C) geprüft, ob trockene Proben noch Spuren des schwersiedenden Octanols enthalten. Hierzu wurden im Prallstrahlrockner getrocknete Proben mit entsprechenden Proben verglichen, die anschließend für 48 Stunden bei 97°C im Trockenschrank ausgeheizt wurden. In Abbildung 54a ist der eingesetzte Laborprallstrahlrockner schematisch gezeigt. Ein temperierter Luftstrom ($T_{\text{Luftstrom}} = 120^{\circ}\text{C}$) tritt als Prallstrahl aus dem eingesetzten hexagonalen Düsenfeld und trifft auf den darunter positionierten Probenfilm. Die hier eingesetzte Düsengeometrie und -anordnung zeichnet sich durch eine sehr homogene Verteilung der Wärmeübergangskoeffizienten im Vergleich zu runden Düsenauslässen aus.¹⁴⁵ Der Elektrodenfilm ist schwebend unterhalb des Düsenfelds positioniert und über eine seitliche Klemmung mit einer Feinwaage (Sartorius MC1 LC1200S) verbunden. Auf diese Weise kann die Massenabnahme im Film während der Trocknung ermittelt werden. Die Luft wird mittels eines Gebläses über seitliche Löcher an der Trocknerwand abgezogen. Schließlich wurde mit Hilfe von an der Schicht angebrachten Thermoelementen (Typ T) die Filmtemperatur während der Trocknung aufgezeichnet (USB-TC, *Measurement Computing Corporation*, Norton, USA). In Abbildung 54b ist die mittels Feinwaage bestimmte Lösemittelmasse, sowie die Filmtemperatur in Abhängigkeit von der Trocknungszeit gezeigt. Hinsichtlich der Trocknungsrate ist im Rahmen der Messungenauigkeit kein Unterschied zwischen Nassfilmen basierend auf Slurries mit und ohne Zugabe von 2 vol% Octanol festzustellen. Beide Kurven weisen zu Beginn der Trocknung eine Lösemittelabnahme von etwa $2,2 \text{ g min}^{-1}$ bzw. eine Trocknungsrate von etwa $1,7 \text{ g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf. Nach einer Trocknungszeit von etwa 2,5 Minuten ist keine Lösemittelabnahme mehr messbar. Die Filmtemperatur beider Proben steigt gleich zu Beginn der Trocknung auf eine Beharrungstemperatur von etwa $T = 38^{\circ}\text{C}$ und verbleibt dort zunächst. Gegen Ende der Trocknung, wenn sich die poröse Schichtstruktur ausgebildet hat und das Lösemittel nur noch in den Poren vorliegt steigt die Filmtemperatur schließlich innerhalb von etwa einer Minute auf $T \approx 110^{\circ}\text{C}$ an. Dieser Anstieg erfolgt für die Probe ohne Zweitflüssigkeit etwas

schneller. Dies kann einerseits aus Unterschieden in der Porenstruktur und der Schichtdicke resultieren.

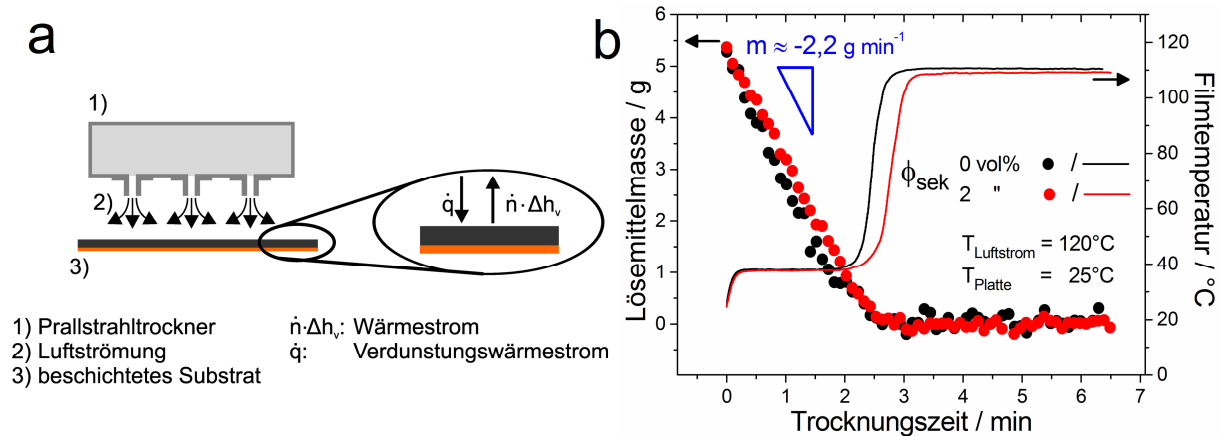


Abbildung 54: (a) Schematische Darstellung des eingesetzten Prallstrahlrockners. Der Elektrodenfilm wird unterhalb eines hexagonalen Düsenfelds in der Schwebe gehalten. Der Trockner erreicht hohe Trocknungsraten, vergleichbar mit industriellen Elektrodenfertigungsprozessen.²⁸ (b) Abnahme der Lösemittelmasse über der Trocknungszeit im Prallstrahlrockner für einen herkömmlichen Slurry ohne Zweitphase und einen Kapillarsuspensionslurry mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$.

Andererseits könnte eine spätere Verdunstung der schwersiedenden Zweiphasen den langsameren Anstieg der Schichttemperatur der Kapillarsuspensionsschicht erklären. Bei der Behältertemperatur der Schicht ($T = 35^\circ\text{C}$) liegt der Dampfdruck von Octanol bei 0,27 mbar, nimmt jedoch mit steigender Filmtemperatur um mehr als zwei Dekaden zu (für $T = 110^\circ\text{C}$).¹⁴⁶ Dementsprechend verflüchtigt sich das Octanol deutlich leichter. Nach Beendigung der Trocknung im Prallstrahlrockner wurde durch nachträgliches Ausheizen der Schichten ($T = 97^\circ\text{C}$ für 48 Stunden) nachgewiesen, dass kein Octanol mehr in der porösen Schicht nach dem Trocknungsschritt im Prallstrahlrockner vorhanden war. In Vergleichsexperimenten konnte zudem gezeigt werden, dass in Schichten, die über Nacht bei $T = 60^\circ\text{C}$ im Labortrockenschrank getrocknet wurden, ebenfalls kein Octanol mehr enthalten ist. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch die Zugabe von Octanol zu wässrigen Elektrodenlurries das Trocknungsverhalten nicht signifikant beeinflusst wird. Darüber hinaus wird Octanol bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Trocknungsbedingungen stets rückstandsfrei aus den Filmen entfernt.

4.7 Strukturuntersuchungen an getrockneten Anodenschichten

Die Morphologie und Mikrostruktur getrockneter Anodenschichten hat direkten Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeiten von Li-Ionen innerhalb der Elektroden-schicht, wodurch in der Folge die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Zelle beeinflusst wird (siehe: Kapitel 2.4). In diesem Kapitel soll die Beeinflussung der Schichtmorphologie getrockneter Filme durch Zweitphasenzugabe zu wässrigen Anodenslurries diskutiert werden.

4.7.1 Beeinflussung der Schichtporosität

In der Literatur ist der Einfluss des Zweitphasenanteils in Kapillarsuspensionen basierend auf Sintermaterialien auf die Mikrostruktur gesinterter Körper ausführlich beschrieben.^{45,57,132,133} So nimmt mit steigendem Zweitphasenanteil ϕ_{sek} die Schichtporosität $\epsilon_{\text{Schicht}}$, sowie der mittlere Porendurchmesser und die Breite der Porengrößenverteilung zu. Im Folgenden wird der Einfluss des Zweitphasenanteils ϕ_{sek} in wässrigen Anodenschlurries ($\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$) auf die Mikrostruktur von getrockneten Schichten für die beiden verwendeten Graphitarten (sphärischer Graphit: *SMGPA* und plättchenförmiger Graphit: *SLP30*) untersucht. Des Weiteren wurde die Rakelspaltweite während des Beschichtens variiert ($s_{\text{Rakel}} = 300 \mu\text{m}, 600 \mu\text{m}, 1.000 \mu\text{m}$). Zur Analyse wurden zunächst REM-Aufnahmen von der Schichtoberfläche gemacht (Aufsichten, siehe: Abbildung 55). Darüber hinaus wurde gravimetrisch die Porosität von getrockneten Anodenschichten gemessen und die Porengrößenverteilung mit Hilfe eines Quecksilberporosimeters (siehe: Kapitel 3.3.4) bestimmt. In den Abbildungen 55a-d sind Aufsichten von Elektroden-schichten bei 100-facher Vergrößerung mit sphärischem Graphit und variiertem ϕ_{sek} gezeigt. Während die Schicht basierend auf Slurries ohne Zweitphase eine sehr homogene Struktur ausweist (siehe: Abbildung 55a), ist mit steigendem Zweitphasenanteil eine deutliche Vergrößerung der Mikrostruktur zu erkennen. Die Schichtstruktur basierend auf Slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ kann noch als sehr homogen charakterisiert werden (siehe: Abbildung 55b), wohingegen die Zugabe von 5 vol% Zweitphase in Schichten mit einer deutlich ungleichmäßigeren Strukturierung und gesteigerten Porengrößen resultiert (siehe: Abbildung 55c).

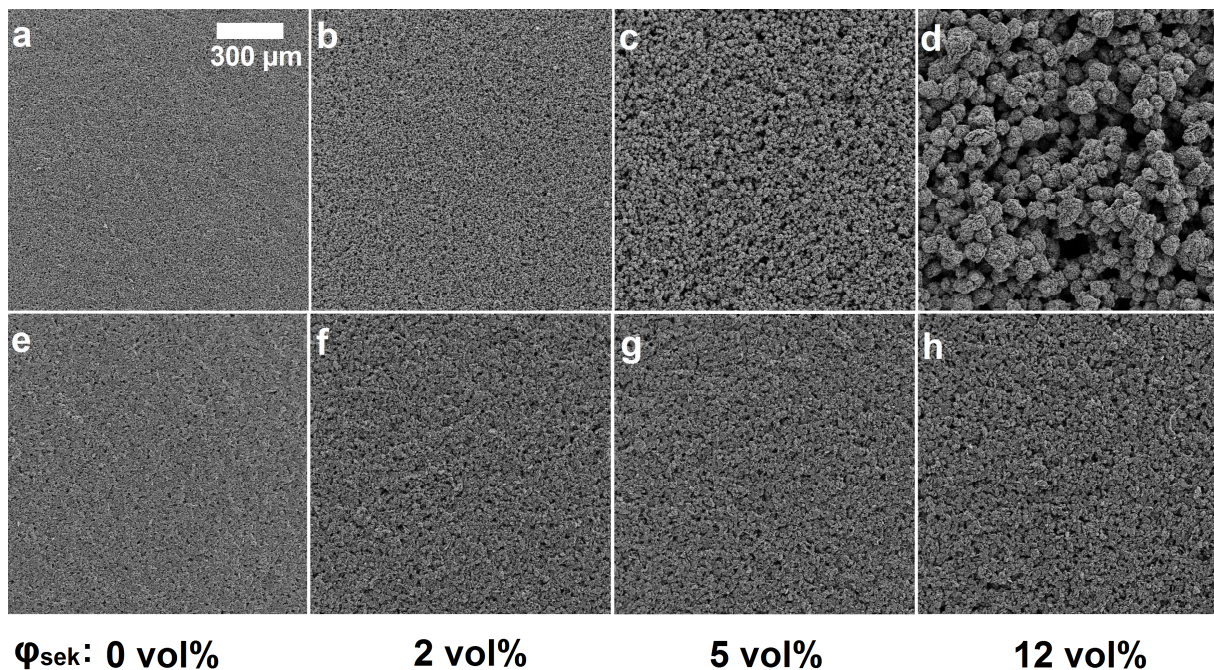


Abbildung 55: (a-d) REM-Aufnahmen (Aufsichten, 100-fache Vergrößerung) von Schichten basierend auf Slurries mit sphärischen Graphitpartikeln (*SMGPA*) bei variiertem Zweitphasenanteil zwischen $\phi_{\text{sek}} = 0 \text{ vol\%}$ und $\phi_{\text{sek}} = 12 \text{ vol\%}$. (e-h) Vergleichbare REM-Aufnahmen von Schichten basierend Slurries mit plättchenförmigen Graphitpartikeln (*SLP30*).

Bei weiterer Erhöhung von ϕ_{sek} bilden sich schließlich etwa 100 μm große sphärische Agglomerate. Aufgrund der resultierenden großen Poren und Agglomeratstrukturen lassen sich homogene Nassfilme nicht mehr reproduzierbar herstellen. Wie in den Abbildungen 55e-h zu erkennen ist, zeigt sich für plättchenförmige Graphitpartikel ein qualitativ ähnliches Verhalten, da sich auch hier mit zunehmendem Zweitphasenanteil die Mikrostruktur vergrößert. Es tritt jedoch für den höchsten hier zugegebenen Zweitphasenanteil von $\phi_{\text{sek}} = 12 \text{ vol}\%$ keine sphärische Agglomeration auf. Dieses differierende Verhalten der beiden Graphitarten bei hohen Zweitphasenanteilen lässt sich mit der Form der Partikel bzw. der Kapillarbrücken erklären:¹⁴⁷ Sphärische Partikel werden durch punktförmige Zweitphasenbrücken verbunden, die schon bei relativ geringen Zweitphasenanteilen komplett gefüllt sind (für ideal sphärische Partikel: $\frac{\phi_{\text{sek}}}{\phi_{\text{solid}}} \approx 0,1$) und bei weiterer Zweitphasenzugabe zu Übersättigung neigen. Kapillarbrücken zwischen plättchenförmigen Partikeln können dagegen bei paralleler Ausrichtung der Partikel deutlich größere Mengen an Zweitphase aufnehmen ($\frac{\phi_{\text{sek}}}{\phi_{\text{solid}}} \approx 1$) und eine Übersättigung ist erst bei sehr viel höheren Zweitphasenanteilen zu erwarten.¹⁴⁷

Die Vergrößerung der Mikrostruktur resultiert darüber hinaus in einer gesteigerten Schichtporosität $\epsilon_{\text{Schicht}}$, was anhand von Abbildung 56a zu erkennen ist, wobei die Schichtporosität getrockneter Elektroden als Funktion von ϕ_{sek} aufgetragen ist. Nur geringe Unterschiede in der Porosität wurden bei variiert Schichtdicke festgestellt, weswegen die Porosität schließlich über sämtliche Rakelspaltweiten gemittelt wurde. Die Schichten basierend auf plättchenförmigen Graphitpartikel weisen durchgehend eine höhere Porosität im Vergleich zu Schichten mit sphärischem Graphit auf. Unabhängig von der eingesetzten Partikelform steigt $\epsilon_{\text{Schicht}}$ mit zunehmendem Zweitphasenanteil zunächst deutlich an. Bei $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol}\%$ liegt die Porosität um etwa 10% höher im Vergleich zur Schicht basierend auf einem herkömmlichen Slurry. Bei weiterer Zweitphasenzugabe wird bei Verwendung plättchenförmiger Partikel keine weitere Porositätssteigerung erreicht. Bei sphärischen Partikeln steigt $\epsilon_{\text{Schicht}}$ dagegen monoton mit der Zweitphasenmenge. Für sehr hohe Zweitphasenanteile führt die extreme Strukturvergrößerung der sphärischen Partikel zu sehr inhomogenen Filmen, weswegen die Porositätsbestimmung mit großen Messfehlern behaftet ist.

In Abbildung 56b sind die Ergebnisse aus Quecksilberporosimeter-Messungen für Proben des plättchenförmigen Graphits basierend auf Slurries ohne und mit Zweitphasenzugabe ($\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol}\%$) gezeigt. In qualitativer Übereinstimmung mit Untersuchungen an Aluminiumoxid-Systemen werden in Folge der Zweitphasenzugabe zu Suspensionen ein erhöhter mittlerer Porendurchmesser und eine Verbreiterung der Porengrößenverteilung in getrockneten Proben detektiert.¹³²

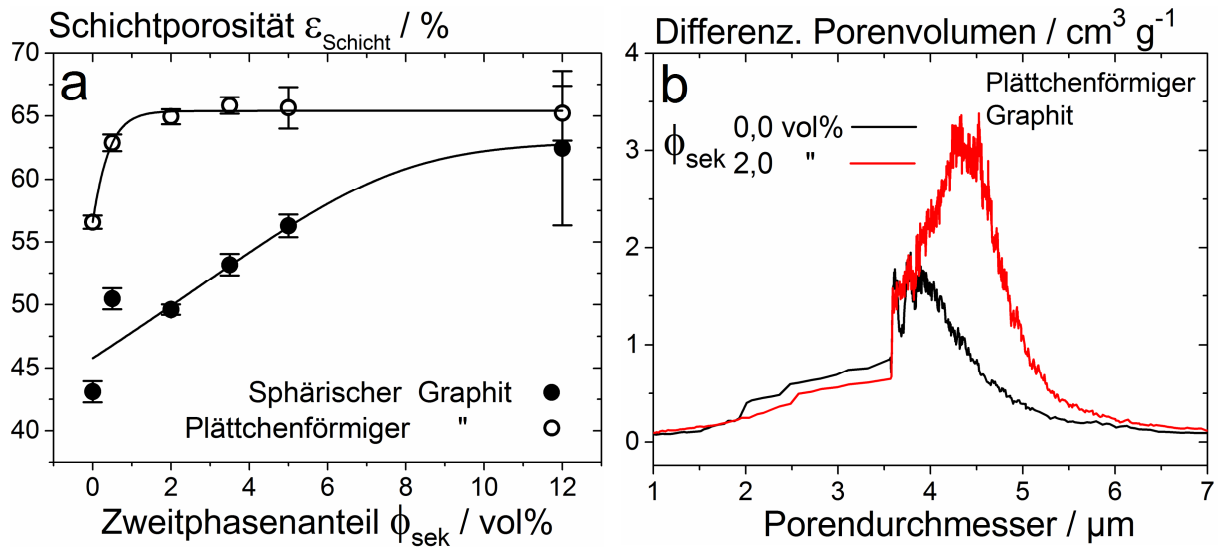


Abbildung 56: (a) Abhängigkeit der Schichtporosität $\epsilon_{\text{Schicht}}$ (gravimetrisch bestimmt) vom Zweitphasenanteil ϕ_{sek} bei Verwendung sphärischer bzw. plättchenförmiger Graphitpartikel. (b) Differenzielles Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser für Proben mit plättchenförmigem Graphit bestimmt mit Hilfe von Quecksilberporosimetrie.

4.7.2 Verteilung des Leitrußes und Beeinflussung der Schichtleitfähigkeit

Neben der Ionendiffusion beeinflusst die Mikrostruktur auch die elektrischen Eigenschaften der Elektroden. Mit Hilfe der Vierpunktmethod wurde die Leitfähigkeit von auf Glasplatten beschichteten, getrockneten Elektroden bestimmt. Ein nennenswerter Einfluss der Filmdicke auf die Schichtleitfähigkeit konnte nicht festgestellt werden. Wie in Abbildung 58a gezeigt, resultiert die Zugabe bereits kleinster Mengen an Zweitflüssigkeit in einer drastischen Zunahme des elektrischen Schichtwiderstands. Mit steigender Zweitphase nimmt die Schichtleitfähigkeit schließlich weiter monoton ab.

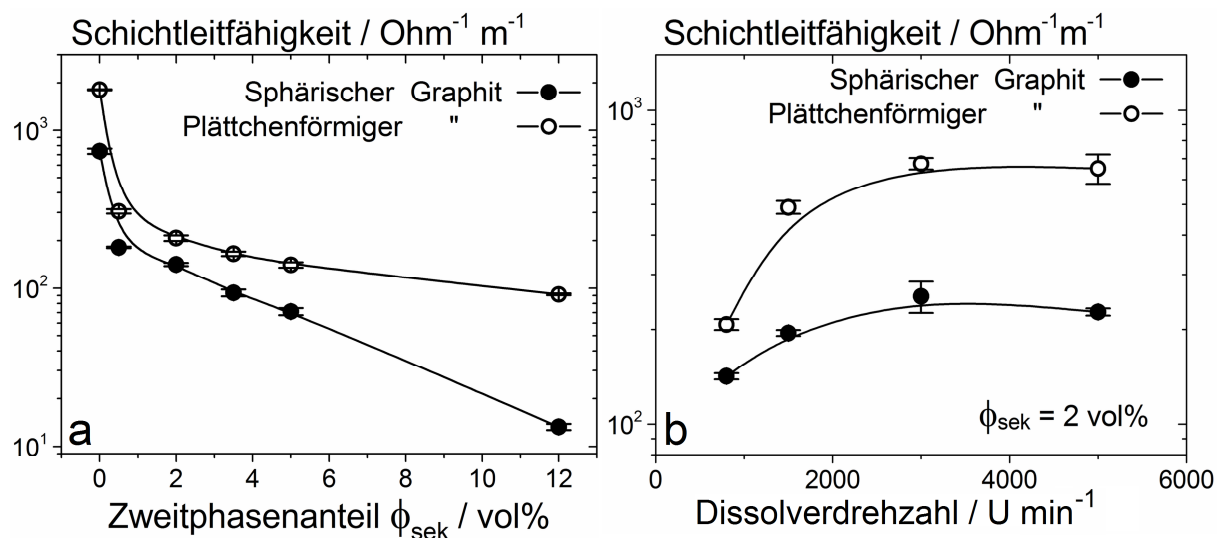


Abbildung 57: (a) Abhängigkeit der Schichtleitfähigkeit getrockneter Anodenschichten vom Zweitphasenanteil ϕ_{sek} im Slurry bei Einsatz sphärischer bzw. plättchenförmiger Partikel. (b) Einfluss der Dissolverdrehzahl nach Zweitphasenzugabe ($\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol}\%$, $d_{\text{Dissolver}} = 57 \text{ mm}$, Dispergierzeit: 240 s nach Zweitphasenzugabe).

Insgesamt liegt die Schichtleitfähigkeit von Proben basierend auf Kapillarsuspensionen mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ um ca. 80-90% niedriger als die von Schichten herkömmlicher Slurries. Des Weiteren zeigen die Elektroden des plättchenförmigen Graphits durchweg deutlich höhere Leitfähigkeitswerte im Vergleich zum sphärischen Graphit. Diese Beobachtung lässt sich auf die Form der Partikel zurückführen: Die Kontaktstellen kugelförmiger Partikel sind punktförmig, wohingegen plättchenförmige Partikel über flächige Kontaktstellen verbunden sind, was in einer besseren elektrischen Kontaktierung resultiert.

Das Abfallen der Schichtleitfähigkeit bei Zugabe von Zweitphase lässt sich zum Teil mit der gesteigerten Porosität und der Vergrößerung der Mikrostruktur erklären, in deren Folge die Kontaktstellenanzahl zwischen Aktivmaterialpartikeln abnimmt und der Schichtwiderstand ansteigt (siehe: Kapitel: 4.7.1). Bei Betrachtung von REM-Detaufnahmen fällt zudem auf, dass die zunächst homogen verteilten und gut aufgeschlossenen Leitrußpartikel in Folge der Zweitphasenzugabe große Agglomerate bilden und sehr ungleichmäßig in der Schicht verteilt sind: In den Abbildungen 58a und 58c ist die Mikrostruktur von Schichten basierend auf herkömmlichen Slurries der beiden Graphitarten gezeigt. Die Rußpartikel (blau markiert) liegen fein verteilt vor und bedecken große Bereiche der Aktivmaterialoberflächen. Werden die Slurries jedoch mit Zweitphase versetzt ($\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$), so sind die Rußpartikel sehr inhomogen in der Schicht verteilt. Bei Verwendung des sphärischen Graphits befinden sich Rußagglomerate unterschiedlicher Größe an den Aktivmaterialoberflächen und an den Kontaktstellen zwischen einzelnen Graphitpartikeln (siehe: Abbildung 58b). Eine noch deutlich inhomogenere Rußverteilung ist für den plättchenförmigen Graphit zu beobachten (siehe: Abbildung 58d). Die Rußpartikel bilden zum Teil über $10 \mu\text{m}$ große, sphärische Agglomerate.

Eine gute elektrische Kontaktierung der Aktivmaterialpartikel durch das Leitfähigkeitsadditiv ist für die auf diese Weise hergestellten Kapillarsuspensionsproben nicht mehr gewährleistet. Folglich sind die hier gezeigten Beobachtungen zunächst als Nachteil des neuartigen Formulierungskonzepts gegenüber herkömmlichen Anodenformulierungen zu werten. Die Agglomeratbildung lässt sich vermutlich als Folge der guten Benetzung der Rußoberflächen durch die Zweitphase deuten. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann die Rußagglomeration in Kapillarsuspensionsslurries bei geeigneter Prozessführung jedoch zur gezielten Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs genutzt werden. Der mechanische Energieeintrag während der Dispergierung nach Zweitphasenzugabe hat großen Einfluss auf die Größe und lokale Verteilung von Rußagglomeraten.

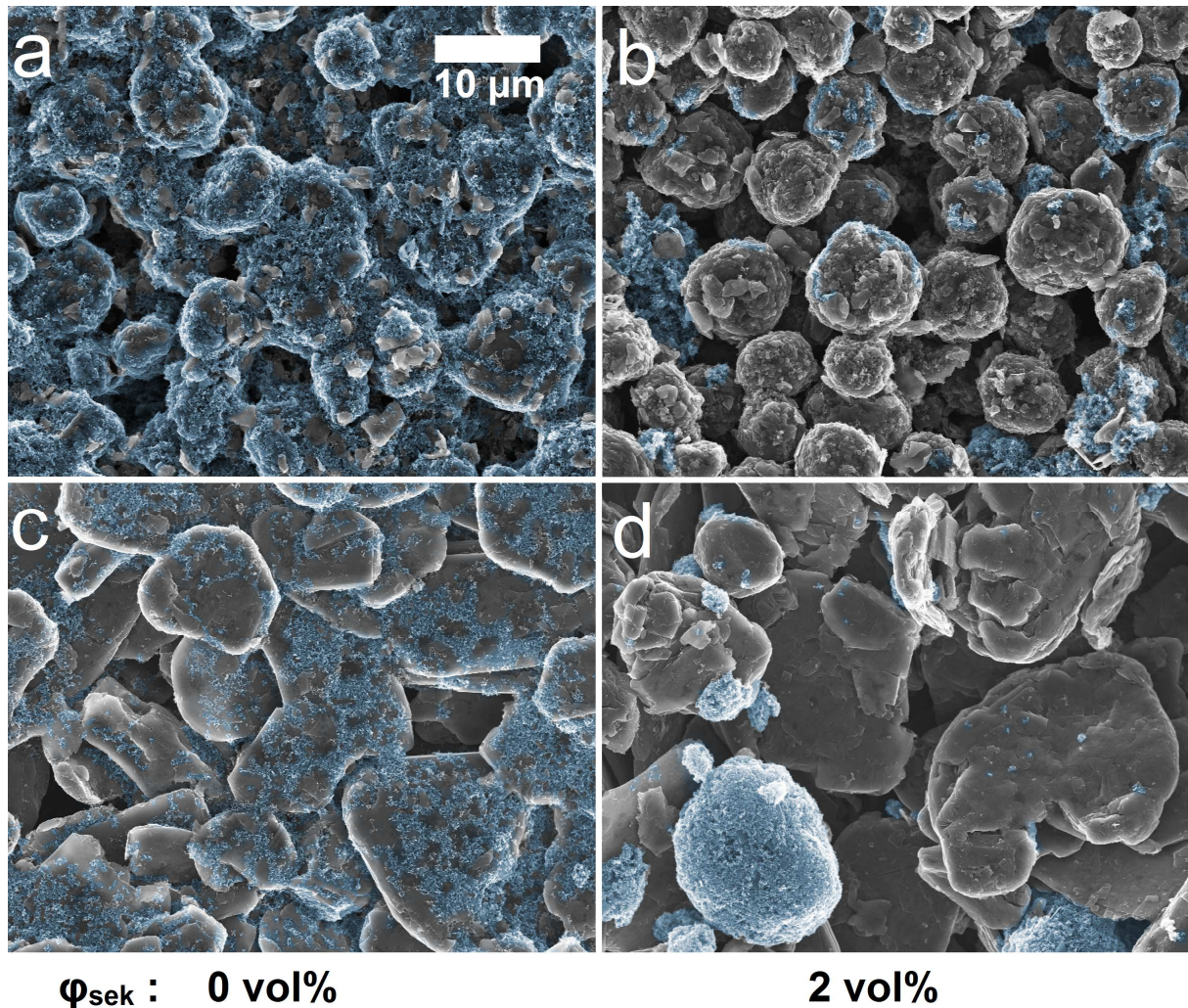


Abbildung 58: REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung der Rußverteilung (Aufsichten, 4.000-fache Vergrößerung) in getrockneten Schichten basierend auf Slurries ohne Zweitphase [(a) sphärische Partikel, (c) plättchenförmige Partikel] und auf Kapillarsuspensionsslurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ [(b) sphärische Partikel, (d) plättchenförmige Partikel]. Die Rußpartikel sind farblich hervorgehoben, was mit Hilfe eines Grafikprogramms erreicht wurde.

In Abbildung 59 a-d sind REM-Aufnahmen von auf Slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ basierenden Elektroden mit plättchenförmigen Graphitpartikeln gezeigt. Durch Steigerung der Dissolverdrehzahl $\Omega_{\text{Dissolver}}$ bei sonst gleichen Dispergierbedingungen lässt sich der Agglomerationsgrad des Leitfähigkeitsadditivs gezielt steuern. Die Schichtporosität wird dagegen durch veränderte Dispergiertgeschwindigkeiten im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beeinflusst. Liegen bei sehr geringem Energieeintrag ($\Omega_{\text{Dissolver}} = 800 \text{ U min}^{-1}$, Abbildung 59a) sphärische Rußagglomerate mit Durchmessern von teilweise weit über $10 \mu\text{m}$ (rot markiert) vor, so werden diese mit steigendem mechanischen Energieeintrag zunehmend zerkleinert und homogener in der Schicht verteilt ($\Omega_{\text{Dissolver}} = 1.500 \text{ U min}^{-1}$ bzw. 3.000 U min^{-1} : Abbildung 59b bzw. 59c). Bei $\Omega_{\text{Dissolver}} = 5.000 \text{ U min}^{-1}$ sind keine großen, sphärischen Agglomerate mehr zu erkennen und die Rußpartikelverteilung ist als deutlich homogener zu charakterisieren.

In der Folge stehen die Aktivmaterialpartikel über Leitpfade aus kleineren, flächigen Rußagglomeraten miteinander in Kontakt (siehe: Abbildung 59d). Diese verbesserte Rußverteilung aufgrund des hohen Energieeintrags beim Dispergieren resultiert darüber hinaus in einer höheren Schichtleitfähigkeit. In Abbildung 57b ist die Schichtleitfähigkeit für Elektroden basierend auf Kapillarsuspensionen mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ für beide eingesetzten Graphitarten in Abhängigkeit von $\Omega_{\text{Dissolver}}$ gezeigt.

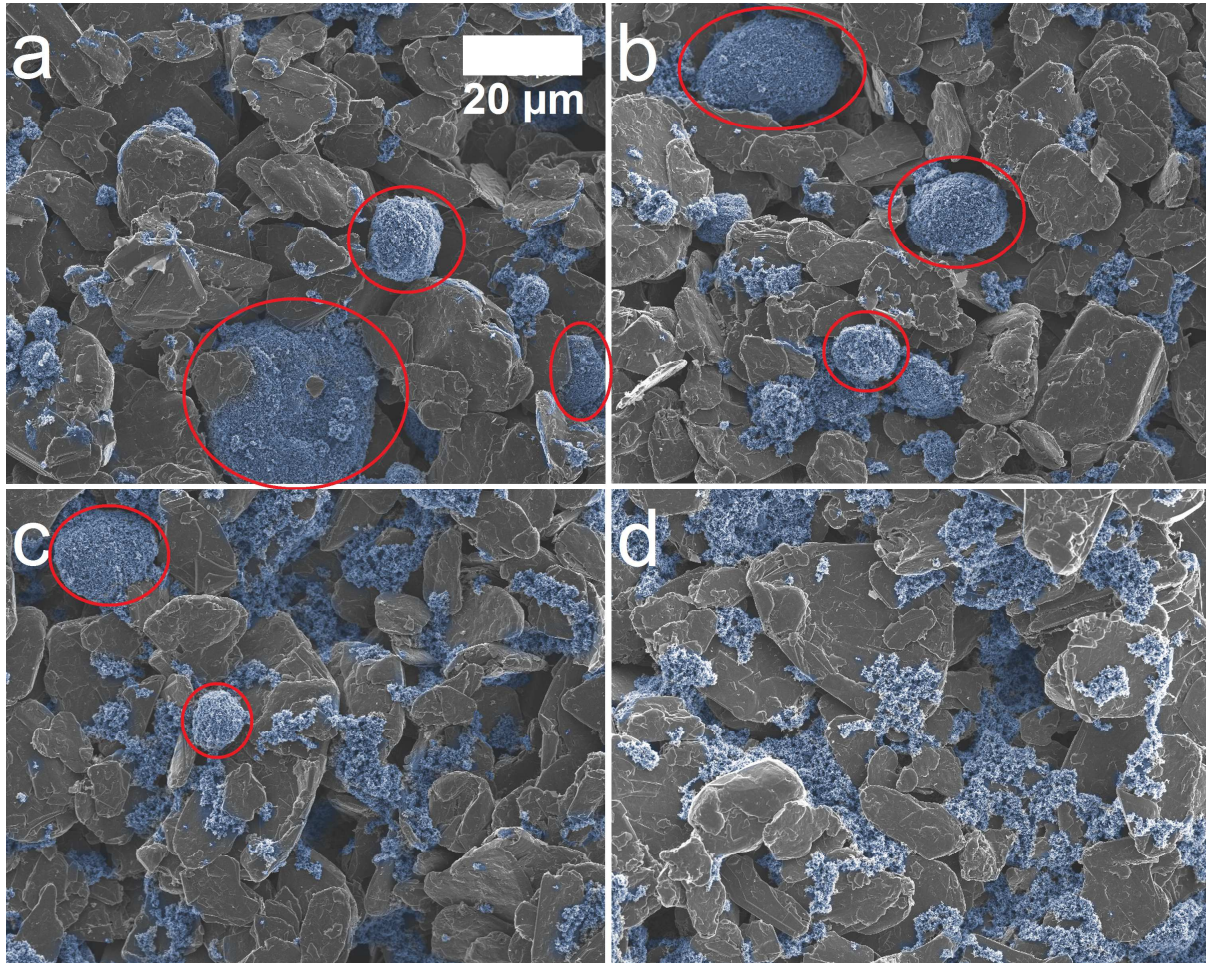


Abbildung 59: REM-Aufnahmen zur Veranschaulichung des Einflusses der Dissolverumdrehungszahl nach Zweitphasenzugabe auf die Rußverteilung (Aufsichten, 1.000-fache Vergrößerung) in getrockneten Schichten basierend auf Slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ und plättchenförmigen Partikeln. Dispergierzeit: jeweils 240 s, Umdrehungszahl: (a) 800 U min^{-1} , (b) 1.500 U min^{-1} , (c) 3.000 U min^{-1} und (d) 5.000 U min^{-1} . Die Rußpartikel sind farblich hervorgehoben, was mit Hilfe eines Grafikprogramms erreicht wurde.

Die Steigerung der Drehzahl führt zu einer Verdopplung bzw. Verdreifachung der Schichtleitfähigkeit (in Abhängigkeit von der verwendeten Graphitart). Trotz einer homogeneren Rußverteilung werden jedoch nicht annähernd die Leitfähigkeitswerte der Schichten herkömmlicher Slurries erreicht. Dieser Befund lässt sich vermutlich vor allem auf die gesteigerte Porosität der getrockneten Kapillarsuspensionsschichten zurückführen.

Hinsichtlich der Struktureigenschaften von Elektroden lässt sich somit resümieren, dass in Folge der Zweitphasenzugabe die Mikrostruktur und durch die Prozessführung die Rußverteilung gezielt gesteuert werden kann. Für die Anwendung in Li-Ionen Zellen kommen allerdings nur Schichten mit eher niedrigen Zweitphasengehalten von $\phi_{\text{sek}} \leq 5 \text{ vol\%}$ in Frage, da die Homogenität der Elektrodenschichten ein zentrales Ausschlusskriterium darstellt.

4.8 Adhäsionsverhalten von getrockneten Anodenschichten

Die mechanischen Eigenschaften von Elektrodenschichten werden zur Prüfung der Binderwirksamkeit herangezogen. So ist durch das Bindemittel die Kohäsion bzw. die Verklebung innerhalb der Kompositschicht, und die Adhäsion bzw. die Haftung der Elektrodenschicht an der Ableiterfolie zu gewährleisten. Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurde die Haftung trockener Elektrodenschichten auf der metallischen Ableiterfolie mittels eines 90°-Schältest (siehe: Kapitel 3.3.6) bestimmt. Dieser Test zur Prüfung der mechanischen Eigenschaften von Elektroden führte bei den eingesetzten Proben stets zu einem Adhäsionsversagen, was bedeutet, dass das Ablösen direkt am Übergang zwischen Metallfolie und Elektrodenschicht erfolgte. Hierbei löste sich die Elektrodenschicht während des Abziehens nahezu rückstandsfrei von der Metallfolie, wie in Abbildung 27b (in Kapitel 3.3.6) beispielhaft gezeigt ist. Ein Kohäsionsbruch wurde dagegen in keinem der durchgeführten Versuche festgestellt. Im Folgenden wird der Einfluss unterschiedlicher Rezepturen, sowie der Prozessbedingungen auf die Haftfähigkeit getrockneter Schichten diskutiert. Es wird die Linienlast als Maß für die Haftfähigkeit herangezogen, welche sich per Division der Haftkraft durch die Probenbreite berechnet. In Abbildung 60a ist die Linienlast als Funktion des Zweitphasenanteils in Elektrodenschlurries aufgetragen. Als Scharparameter wurde die Spaltweite im Rakelprozess gewählt. Es fällt auf, dass mit zunehmendem Zweitphasenanteil die Linienlast bzw. Haftfähigkeit zunächst abnimmt und bei $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ ein Minimum erreicht. Mit weiter steigendem ϕ_{sek} nimmt die Haftkraft jedoch wieder deutlich zu und übersteigt für Zweitphasenanteile von $\phi_{\text{sek}} = 5 \text{ vol\%}$ sogar den Wert für Proben basierend auf Slurries ohne Zweitphase. Diese Abhängigkeit der Haftfähigkeit vom Zweitphasenanteil lässt sich mit der Strukturbildung in Kapillarsuspensionen erklären: In Folge der Zweitphasenzugabe bildet sich zunächst ein die gesamte Probe durchziehendes Netzwerk aus, welches aus über Kapillarbrücken verbundenen Partikeln besteht. Bei Zugabe von bis zu 2 vol% Octanol sind der SBR-Binder und die Carboxymethylcellulose offensichtlich nicht in der Lage eine ähnlich gute Adhäsion wie bei Proben ohne Zweitphase zu erreichen. Dies lässt sich vermutlich durch die gute Benetzung der Zweitphase auf den Partikeloberflächen erklären, wodurch weniger Bindemittel an die Partikeloberflächen gelangt. Wird die Zweitphasenmenge weiter gesteigert, so tritt bei dem hier eingesetzten sphärischen Graphit Umbenetzungsagglomeration auf und relativ große, sphärische Agglomerate werden gebildet, wie im vorhergehenden Kapitel 4.7 ausführlich erläutert.

Diese Agglomerate weisen eine hohe Haftfähigkeit an der Metallfolie auf; die hergestellten Schichten zeichnen sich jedoch durch eine stark inhomogene Mikrostruktur aus. Des Weiteren hat die Rakelspaltweite s_{Rakel} großen Einfluss auf die Haftfähigkeit. Mit zunehmendem Rakelspalt und daher höherer Trockenschichtdicke nimmt die Haftkraft ab. Dies lässt sich dadurch erklären, dass mit steigender Nassfilmdicke die Trocknungszeit ansteigt. Folglich ist während der längeren Trocknungs- und Strukturbildungszeit eine stärker ausgeprägte Bindermigration zu erwarten, welche in einer Abreicherung des Bindemittels an der Grenzfläche zur Ableiterfolie resultiert.^{32,33}

Darüber hinaus ist in Abbildung 60b der Einfluss des Rußgehalts in trockenen Schichten auf die Haftfähigkeit gezeigt. Die Haftkraft der Schichten nimmt mit steigender Rußmenge monoton ab. Dies kann auf die Wechselwirkung zwischen den Partikeloberflächen des Rußes und dem SBR-Binder bzw. der CMC zurückgeführt werden. Beide Bindemittelarten sind in der Lage auf Kohlenstoffoberflächen zu adsorbieren.⁸⁹ Das verwendete Leitfähigkeitsadditiv besitzt eine fast 30mal größere spezifische Oberfläche als Graphitpartikel, weswegen bei steigender Rußmenge die Polymere stark mit dem Ruß wechselwirken und die Schicht insgesamt weniger effizient verkleben.⁷⁵ Des Weiteren führt in Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Beobachtungen die Zugabe von 2 vol% Octanol zu den Slurries zu durchgehend erniedrigten Linienlasten.

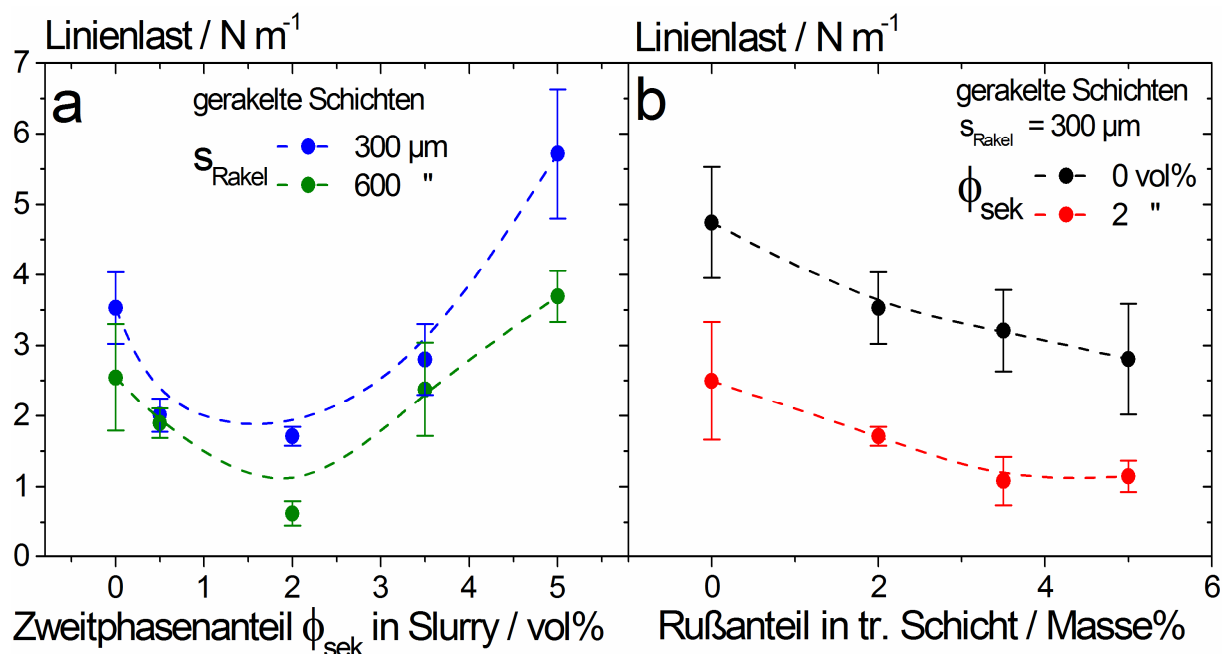


Abbildung 60: (a) Einfluss des Zweitphasenanteils in Kapillarsuspensionen auf die Linienlast getrockneter Schichten im 90°-Schältest. Als Scharparameter fungiert die Spaltweite während der Rakelbeschichtung. (b) Einfluss des Rußanteils in der trockenen Schicht auf die Linienlast von Schichten im 90°-Schältest basierend auf herkömmlichen Slurries ohne Zweitphase und Kapillarsuspensions slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol}\%$.

4.8.1 Das Punktverklebungskonzept

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, führt die Zugabe von $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ zu Slurries mit vorteilhaften Fließ- und Beschichtungseigenschaften und veränderter Mikrostruktur. In Bezug auf die Haftfähigkeit sind Kapillarsuspensionsschichten mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ jedoch nachteilig, da die Binderwirksamkeit deutlich schlechter ist im Vergleich zu Proben basierend auf herkömmlichen Slurries ohne Zweitflüssigkeit. Nichtsdestotrotz bietet das Kapillarsuspensionskonzept eine neuartige, innovative Möglichkeit des Bindemittleinsatzes: Die reduzierte Bindemittelwirksamkeit der Kapillarsuspensionsschichten lässt sich mutmaßlich auf die Anlagerung der Zweiphasen an der Partikeloberfläche zurückführen. Diese Bereiche sind in der Folge für Bindemittelpolymere nicht mehr zugänglich. Dieser Überlegung folgend ist es zielführend in der Zweitflüssigkeit ein Bindemittel zu lösen bzw. ein flüssiges Bindemittel als Zweiphasen zu verwenden. Auf diese Weise wird das Polymer zielgerichtet an die Kontaktstellen der Partikel gebracht. Des Weiteren kann mit Hilfe dieses Konzepts das in der Literatur beschriebene Phänomen der Bindermigration während des Trocknungsvorgangs^{32,148} erfolgreich unterdrückt werden. Dieser innovative Bindereinsatz wurde in ersten Versuchen anhand von Glycerin-Graphit-Suspensionen mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz (*SKresin 152 K120, S u. K Hock GmbH, Regen, Deutschland*) als Zweiphasen umgesetzt. Es kam der plättchenförmige Graphit (*SLP30*) zum Einsatz. Neben dem als Zweiphasen verwendeten Epoxidharz wurde kein weiteres Bindemittel eingesetzt, weswegen der Zweiphasenanteil mit $\phi_{\text{sek}} = 12 \text{ vol\%}$ relativ hoch gewählt wurde. Nach dem Aushärten des Harzes bei Raumtemperatur (Aushärtedauer: 160 Stunden) wurde das Glycerin durch mehrfaches Waschen mit Ethanol aus den Proben herausgelöst. Die getrockneten, standfesten Quaderproben (ca. $100 \times 100 \times 50 \text{ mm}$) wiesen eine sehr hohe Porosität von 80% - 90% (bestimmt durch gravimetrische Methode) und Druckfestigkeiten zwischen 0,1 MPa und 1 MPa auf, was auf eine gute Bindemittelwirksamkeit schließen lässt.¹⁴⁹ Von Bruchkanten dieser Proben wurden REM-Aufnahmen gemacht, wie in Abbildung 61 gezeigt. In Abbildung 61a ist ein Ausschnitt der porösen Graphitstruktur erkennbar, wobei auffällig ist, dass sich ein Großteil der plättchenförmigen Partikel parallel ausgerichtet hat. Betrachtet man die Kontaktstelle zwischen mehreren Partikeln (siehe: Abbildung 61b), so ist zu erkennen, dass das Epoxidharz Brücken zwischen den Partikeln gebildet hat und diese auf effiziente Weise verbindet. In weiterführenden Untersuchungen sollte dieser Modellansatz auf Elektrodenschichten übertragen werden, wobei alternative, für Li-Ionen Elektroden gebräuchliche Bindemittel zum Einsatz kommen. Die konsequente Umsetzung dieses Ansatzes könnte zu einer Steigerung der Bindemittelwirksamkeit und in der Folge zu Elektroden mit reduzierten Bindermengen und gesteigerten Aktivmaterialanteilen führen.

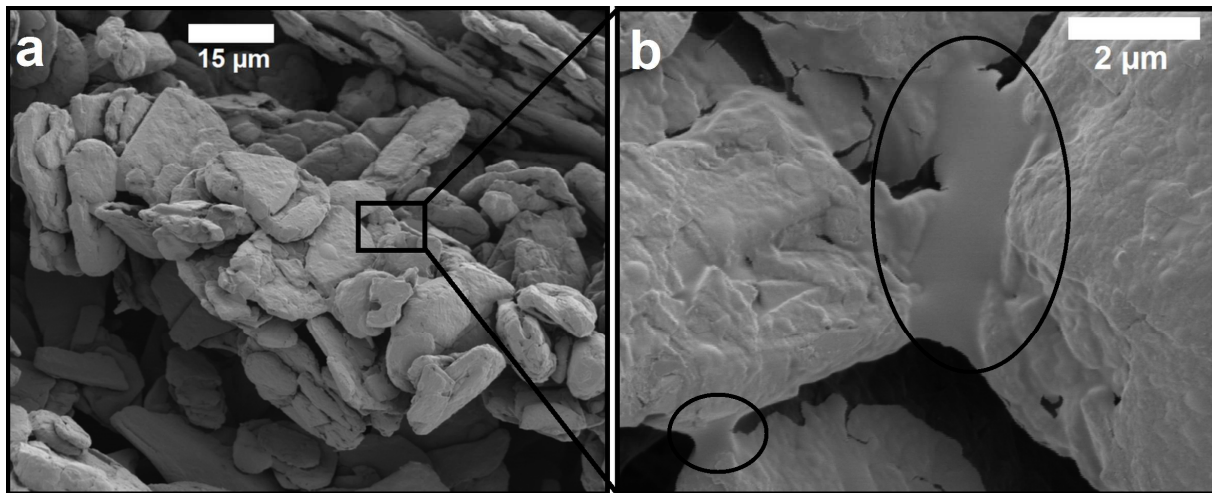


Abbildung 61: REM-Aufnahmen von Bruchkanten von auf Kapillarsuspensionen basierenden hochporösen Proben ($\phi_{\text{sek}} = 12 \text{ vol\%}$, $60\% < \epsilon_{\text{Schicht}} < 75\%$) bei (a) 1.000-facher bzw. (b) 10.000-facher Vergrößerung. Als Zweitphase wurde für diese Versuche ein Zweikomponenten-Epoxidharz verwendet, das im ausgehärteten Zustand (Aushärtedauer: 160 Stunden bei Raumtemperatur) Polymerbrücken zwischen den Graphitpartikeln ausbildet (exemplarisch markierte Stellen in Abbildung 61b).

4.9 Elektrochemische Untersuchungen

Mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungen gilt es die Frage zu klären, in wie weit das neuartige Formulierungskonzept basierend auf Kapillarsuspensionen die Leistungsfähigkeit von Anodenschichten in Zelltests beeinflusst. Die gezielte Einstellung poröser Schichten ist insbesondere für Dickschichtenelektroden eine vielversprechende Methode. Hierauf soll jedoch erst im folgenden Kapitel 4.10 eingegangen werden. Zunächst soll die Frage erörtert werden, ob die Zweitphasenzugabe während der Slurryprozessierung Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit des Aktivmaterials hat. Hierzu wurden Schichten basierend auf Slurries mit variiertem Zweitflüssigkeitsanteil ϕ_{sek} nach dem Trocknen kalandriert, so dass sämtliche Schichten im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Porositätswerte ($\epsilon_{\text{Schicht}} \approx 40\%$) aufwiesen. Es kam hierfür der sphärische Graphit zum Einsatz. In 3-Elektroden Zelltests wurden die ersten drei Zyklen bei einer Lade- und Entladerate von 0,1 C durchgeführt. In Abbildung 62 ist die Zellspannung in Abhängigkeit von der Elektrodenkapazität gezeigt. Im ersten Zyklus ist ein kleiner Unterschied zwischen beiden untersuchten Anoden im Voltbereich zwischen 0,7 V und 1,0 V zu erkennen (siehe: Abbildung 62a). Die Kapillarsuspensionsschicht zeigt während des Formationszyklus im Vergleich zur herkömmlichen Anode eine leicht erhöhte irreversible Kapazität und eine erniedrigte Coulomb-Effizienz. Diese Beobachtung könnte auf noch in der Porenstruktur präsente Spuren von Octanol zurückzuführen sein. Mutmaßlich reagieren diese Fremdstoffe während des ersten Formierungszyklus ab und führen zu erhöhten irreversiblen Kapazitäten. Allerdings konnte mit Hilfe gravimetrischer Methoden kein Octanol mehr in den Schichten nachgewiesen werden.

Eine alternative Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der Anoden im ersten Zyklus könnte mit der Rußverteilung zusammenhängen. Bei den Schichten ohne Octanolzugabe während der Prozessierung liegt das Leitfähigkeitsadditiv fein verteilt auf den Aktivmaterialoberflächen vor. Bei den Kapillarsuspensionsschichten dagegen wird aufgrund der auftretenden Rußagglomeration weniger Aktivmaterialoberfläche von Rußpartikeln belegt. In der Folge sind die Graphitpartikel besser vom Elektrolyten benetzt und es tritt mutmaßlich eine etwas großflächigere SEI-Bildung auf, welche als Erklärung für die erhöhte irreversible Kapazität im ersten Zyklus dienen könnte.

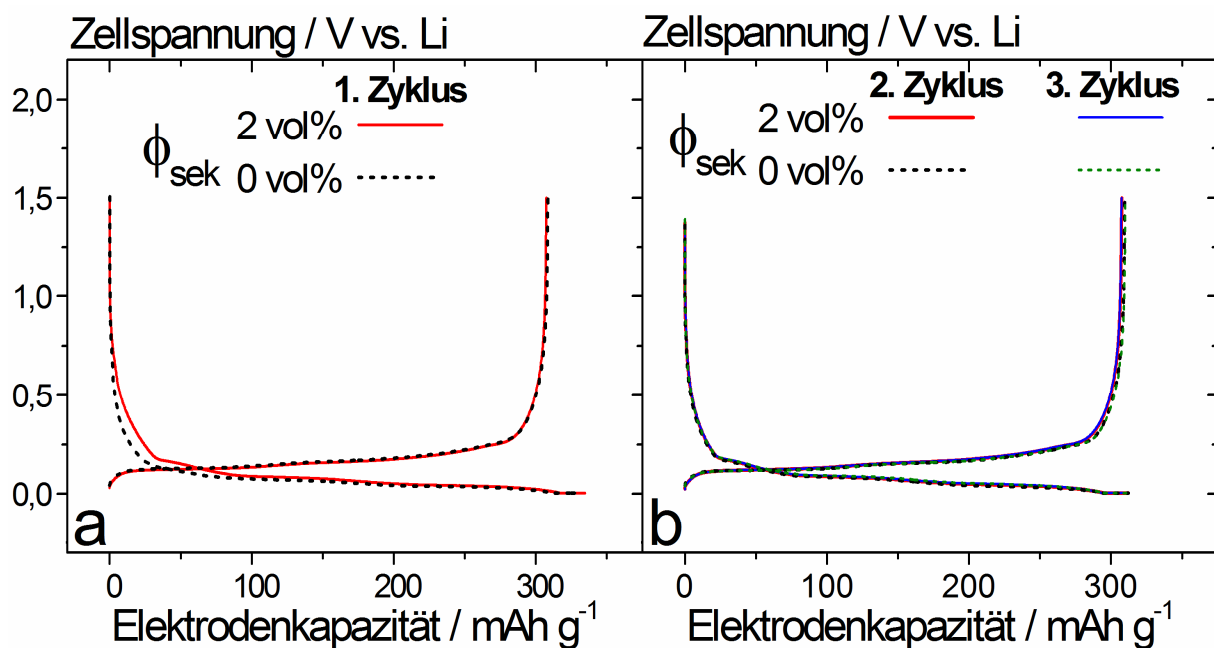


Abbildung 62: Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Elektrodenkapazität für Schichten basierend auf herkömmlichen Slurries ohne Zweitphase und Kapillarsuspensionsslurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ in Zyklierungstests (Lade- und Entladerate: $0,1 \text{ C}$) unter Verwendung von 3-Elektrodenhalbzellen mit Lithium als Gegen- und Referenzelektrode. (a) Erster Lade-/Entladezyklus, (b) zweiter und dritter Lade-/Entladezyklus.

In den folgenden Zyklen sind keine Unterschiede hinsichtlich der irreversiblen Kapazität zwischen beiden untersuchten Anodentypen zu erkennen, wie in Abbildung 62b exemplarisch für den zweiten und dritten Zyklus gezeigt ist. Offensichtlich ist das durch Nebenreaktionen bedingte unterschiedliche Verhalten auf den ersten Formierungszyklus beschränkt.

Im nächsten Schritt wurden Halbzellentests in *Swagelok*-Zellen bei variierten C-Raten durchgeführt. Nach einem Formierungsschritt bei $0,05 \text{ C}$ wurden die Daten für jeweils drei Zyklen bei unterschiedlichen Lade- und Entladeraten zwischen $0,1 \text{ C}$ und 1 C bestimmt. In Abbildung 63a ist die spezifische Entladekapazität und die Coulomb-Effizienz über der Zyklenzahl gezeigt. Insgesamt wurden keine nennenswerten Unterschiede zwischen beiden Anodentypen in Halbzellen-Zyklierungstests festgestellt. Während der Formierung liegt die Coulomb-Effizienz für beide Proben relativ niedrig, was durch die SEI-Bildung zu erklären ist.¹⁵⁰

Im Anschluss an die Formierung wurden durchweg hohe Effizienzwerte von über 99% erreicht. Die Entladekapazität fällt bei gesteigerter Entladerate deutlich ab. Dieses in Halbzellentests typische Verhalten lässt sich auf die starke Limitierung der Ionendiffusion durch die relativ dicke Separatormembran (Dicke: 200 μm) zurückführen.¹⁵¹ Wird die C-Rate anschließend wieder auf einen niedrigen Wert von 0,1 C gesenkt, so werden nach drei Zyklen wieder ähnlich hohe Kapazitäten wie zu Beginn der Zyklisierung erreicht.

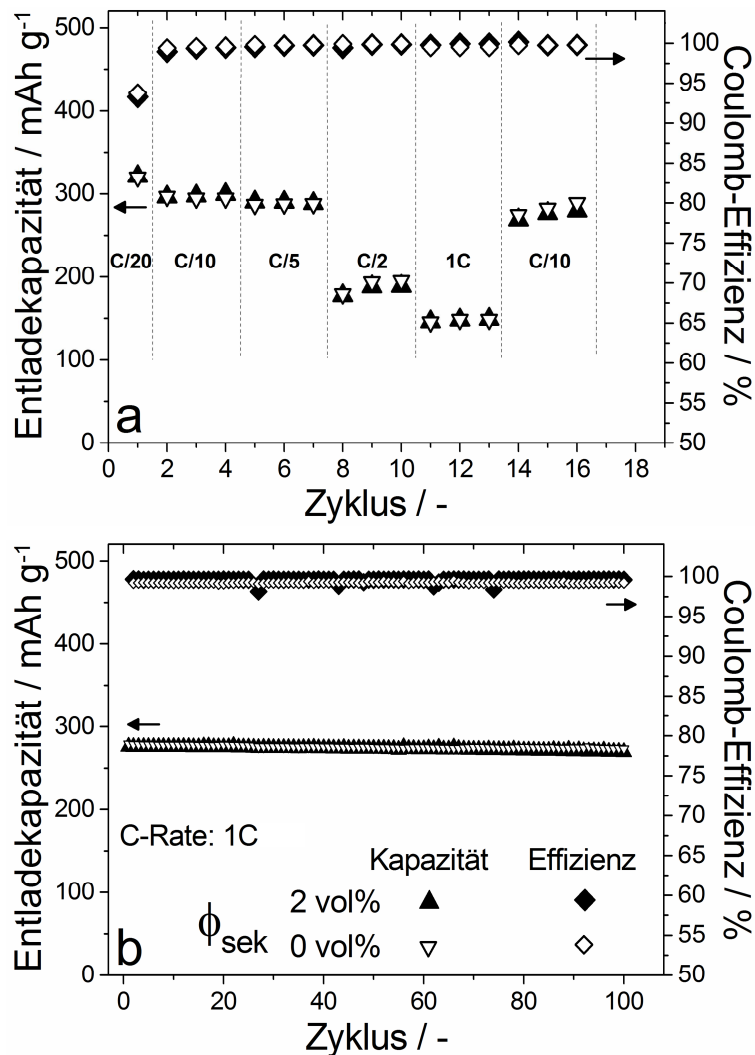


Abbildung 63: Entladekapazität und Coulomb-Effizienz für Elektroden basierend auf herkömmlichen Slurries ohne Zweitphasenzugabe und Kapillarsuspensionsslurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ in Halb- und Vollzellentests. (a) Die hier gezeigten Ergebnisse beruhen auf Halbzellentests in *Swagelok*-Zellen gegen Lithium-Elektroden bei varierten C-Raten (wie im Diagramm ausgezeichnet) und unter Einsatz einer 200 μm starken Separatormembran. (b) Vollzellentests wurden in Pouchzellen gegen kommerziell erhältliche NMC-Kathoden bei einer Lade- und Entladerate von 1C unter Einsatz einer 30 μm starken Separatormembran durchgeführt. Die Formierungszyklen dieser Zellen bei niedrigeren C-Raten sind hier nicht gezeigt.

Im Anschluss wurden die beiden Anodentypen in Pouchzellen gegen kommerzielle NMC-Kathoden verbaut, um die Zyklenfestigkeit in Vollzellentests zu untersuchen.

Hierzu wurden die Elektroden im Anschluss an die Formierungsprozedur (siehe: Kapitel 3.3.7) für insgesamt 100 Zyklen bei einer Lade- und Entladerate von 1 C beansprucht. In Abbildung 63b sind die spezifische Entladekapazität und die Coulomb-Effizienz für die gemessenen 100 Entladezyklen nach Formierung dargestellt. Zwischen beiden Anodentypen sind im Rahmen der Messgenauigkeit keinerlei Unterschiede während der Zyklisierung festzustellen. Die spezifische Entladekapazität liegt bei den Vollzellentests deutlich höher als in Halbzellentests, was auf die geringere Diffusionslimitierung in der verwendeten Separatormembran in Pouchzellen zurückzuführen ist. Um den Einfluss der Strukturvergrößerung zu untersuchen wurden Vollzellentests mit Schichten basierend auf Slurries mit variiertem Zweitphasenanteil durchgeführt.

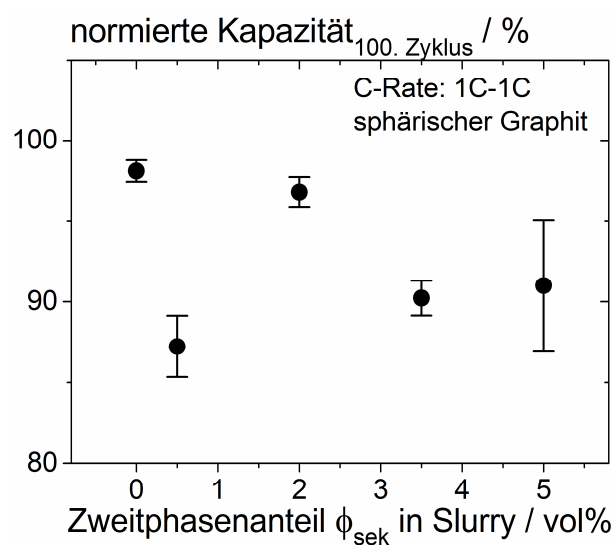


Abbildung 64: Einfluss des Zweitphasenanteils ϕ_{sek} auf die normierte Entladekapazität des 100. Zyklus (normiert auf die Kapazität des ersten Zyklus) von Anodenschichten basierend auf Kapillarsuspensions-slurries in Vollzellentests in Pouchzellen bei Lade- und Entladeraten von 1C.

In Abbildung 64 ist die normierte Kapazität des 100. Zyklus in Abhängigkeit vom Zweitphasenanteil ϕ_{sek} im Slurry gezeigt. Die normierte Kapazität wird hier als Quotient der Kapazität des betrachteten Zyklus und der Kapazität des ersten Zyklus definiert und ist somit als Maß für die Zyklenstabilität der Elektroden zu betrachten. Die Anodenschichten basierend auf herkömmlichen Slurries zeigen eine gute Zyklenstabilität, da der Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen nur bei etwa 2% liegt. Ähnlich stabil laufen auch die Kapillarsuspensionselektroden mit $\phi_{\text{sek}} = 2$ vol%. Der irreversible Verlust in der Kapazität liegt nur bei etwa 3%. Wird die Zweitphasenmenge gesteigert so tritt eine Strukturvergrößerung aufgrund von Übersättigung der Kapillarbrücken auf (siehe: Kapitel 4.7.1), was wiederum in deutlich erniedrigter Zyklenstabilität resultiert. Die normierte Kapazität des 100. Zyklus liegt für $\phi_{\text{sek}} > 2$ vol% bei Werten um 90%. Dieses Verhalten war durchaus zu erwarten.

In Folge der Zweitphasenzugabe bildet sich für geringe Zweitphasenanteile eine homogene Schichtstruktur, die das elektrochemische Verhalten nicht nennenswert beeinflusst. Die Vergrößerung der Mikrostruktur bei höheren Zweitphasenanteilen hat dagegen negative Auswirkungen auf die Zyklenfestigkeit, da zum einen die elektrische Schichtleitfähigkeit extrem niedrige Werte erreicht und folglich einzelne Bereiche der Schicht nicht mehr ausreichend mit der Stromsammelrfolie kontaktiert sind. Zum anderen weist die Porenstruktur derart große Porenradien auf, dass hierdurch kein Beitrag mehr zur Verbesserung der Ionendiffusion erwartet werden kann. Überraschenderweise zeigen auch Kapillarsuspensionsschichten mit $\phi_{\text{sek}} = 0,5 \text{ vol\%}$ mit einer Kapazitätsabnahme von etwa 13% über 100 Zyklen eine geringe Zyklenfestigkeit. Dies war nicht zu erwarten und lässt sich zunächst nicht mit Veränderungen in der Mikrostruktur erklären. Dieser Befund sollte in weiterführenden Experimenten im Detail untersucht werden.

Schließlich kann in Bezug auf die Ergebnisse in elektrochemischen Zyklisierungstests festgehalten werden, dass neuartige Kapillarsuspensionsschichten bei vergleichbarer Mikrostruktur zu keiner nennenswerten Veränderung der Leistungsfähigkeit von Anodenschichten führen.

4.10 Prototypenprojekt zur Herstellung von doppellagigen Dickschichtelektroden

Im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit dem *MEET Batterieforschungszentrum Münster* (innerhalb der Helmholtz Energie Allianz „Stationäre elektrochemische Speichersysteme und Konverter“) sollten die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Zusammenhänge genutzt werden, um Elektrodenprototypen mit verbesserten Eigenschaften für die Anwendung in stationären Energiespeichern zu entwickeln. Lithium-Ionen Batterien zur Zwischenspeicherung elektrischen Stroms aus erneuerbaren Quellen spielen insbesondere für die *Energiewende* eine zentrale Rolle. Ein Ansatz zur Senkung der Produktionskosten ist der Einsatz günstiger und beständiger Materialien, sowie eines möglichst kostengünstigen und einfachen Herstellungsverfahrens. Darüber hinaus ist zur Kostenoptimierung die Verwendung von Dickschichtelektroden interessant, die sich durch eine sehr hohe Aktivmaterialbeladung auszeichnen. In der Folge lassen sich bei gleichem Zellvolumen inaktive Komponenten, wie Ableiterfolie und Separatormembran einsparen. Als großer Nachteil dieses Ansatzes ist die limitierte Kinetik der Lithium-Ionen Diffusion zu nennen, die, insbesondere bei Kombination hoher Schichtdicken und hoher Stromdichten zu unvollständiger Ausnutzung des Aktivmaterials und erhöhter irreversibler Kapazität in Dickschichtelektroden führt.¹⁵² Die auftretende Diffusionslimitierung kann mit klassischen Diffusionsmodellen beschrieben werden und hängt direkt von der Mikrostruktur der offenporigen Elektrodenschichten ab.^{152–159}

Insbesondere bei Elektroden mit hohen Massenbelastungen stellt die Li⁺-Diffusion innerhalb der Elektrodenstruktur während der Zellreaktion den am stärksten limitierenden Transportprozess dar.^{17,92}

Zur Verbesserung dieser kinetischen Limitierung wurde durch Modellierung der Transportprozesse folgende optimierte Mikrostruktur gefunden: Nahe der Metallfolie sollten Elektroden-schichten eine kompakte Struktur mit niedriger Porosität aufweisen, um eine gute elektrische Kontaktierung und eine hohe Energiedichte zu erreichen. Nahe der Separatormembran sollte die Porosität der Schicht jedoch deutlich höher sein, um einen guten Ionentransport zu ermöglichen.^{96,160} Der jeweilige optimale Porositätswert hängt von der Massenbelastung bzw. Schichtdicke der Elektrode ab. Dieser Idee folgend sind in der Literatur unterschiedliche Verfahren beschrieben, mit deren Hilfe Elektroden-schichten 3D-Mikrostrukturen aufgebracht werden können, was zu kürzeren Transportwegen und höheren spezifischen Kapazitäten führt.¹⁶¹⁻¹⁶³ Der Fertigungsaufwand bei der Erzeugung solcher 3D-Mikrostrukturen ist allerdings extrem hoch, was zu entsprechend hohen, zusätzlichen Kosten (pro Speicherkapazität) resultiert.

Im Rahmen dieses Prototypenprojekts sollte mit Hilfe des Kapillarsuspensionskonzeptes ein Verfahren zur Fertigung von Elektroden mit gestufter Porosität entwickelt werden, das sich durch minimalen zusätzlichen Aufwand hinsichtlich der Prozessierung auszeichnet und das optimalerweise zu verbesserten elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden führt. Hierzu kam eine vereinfachte Slurryrezeptur zum Einsatz basierend auf Wasser als Lösemittel, plättchenförmigem Graphit (*SLP30*) als Aktivmaterial und CMC (*Walocel CRT 2000 PA*) als Binder-Additiv. Als Leitfähigkeitsadditiv wurde zudem nanoskaliger Ruß (*Super P Li, Imerys Graphite & Carbon*, Durchmesser der Primärpartikel: 20 nm - 40 nm) verwendet. Slurries mit einem Gesamtfeststoffanteil von $\phi_{\text{solid}} = 20 \text{ vol\%}$ und einem Gewichtsverhältnis der Feststoffe Graphit : Ruß : CMC von 91,9 : 5,1 : 3,0 wurden, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, prozessiert. In Kapitel 4.4 wurde der Einfluss der Zugabe von Zweitflüssigkeit auf die Fließeigenschaften von graphitbasierten Kapillarsuspensionen ausführlich diskutiert. Ein qualitativ ähnliches Verhalten wurde für die im Rahmen des Prototypenprojekts eingesetzten Slurries beobachtet. In Abbildung 65a sind die Fließkurven für diese Slurries bei variiertem Octanol-Menge gezeigt. Mit steigendem ϕ_{sek} nimmt die Viskosität im niedrigen Scherratenbereich um über eine Dekade zu und für $\phi_{\text{sek}} \geq 1 \text{ vol\%}$ wird ein Plateau in der Nullviskosität erreicht (siehe: Abbildung 65b). In der Folge wurden Slurries mit Zweitphasenkonzentrationen von $\phi_{\text{sek}} = 0 \text{ vol\%}$ und $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ vergleichend betrachtet. In Bezug auf den Kapillarsuspensions-slurry mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ wurde darüber hinaus der Einfluss der Dissolverdrehzahl nach Zweitphasenzugabe auf die mikrostrukturellen Elektrodeneigenschaften (Porosität und Rußverteilung) betrachtet.

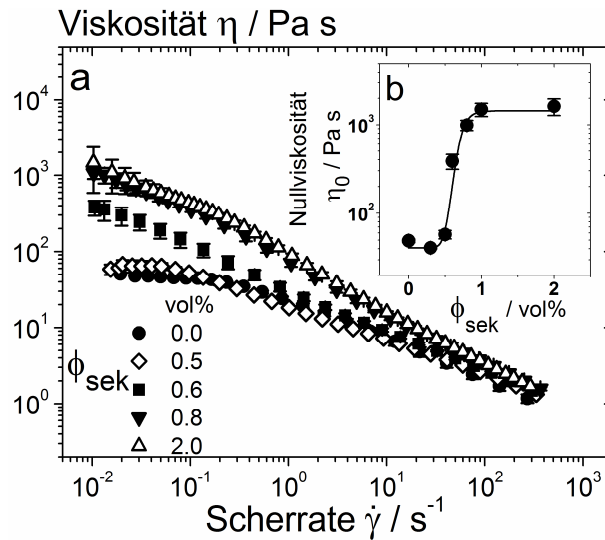


Abbildung 65: (a) Viskosität als Funktion der Scherrate für Slurries des Prototypenprojekts mit $\phi_{\text{solid}} = 20$ vol% bei variiertem Zweitphasenanteil ϕ_{sek} . (b) Nullviskositätswerte für $\dot{\gamma} = 0,01$ s^{-1} als Funktion von ϕ_{sek} .

Mit Hilfe eines Rakelbeschichters wurden zunächst einzellige Dickschichtelektroden basierend auf Slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 0$ vol% und $\phi_{\text{sek}} = 2$ vol% prozessiert. Im Anschluss wurden doppelagige Elektrodenfilme mittels eines Labor-Schlitzgießers hergestellt. Bei diesen doppelagigen Schichten wurde der Slurry ohne Zweitphase auf die Metallfolie aufgetragen und direkt nass-auf-nass mit dem Kapillarsuspensionsslurry überschichtet. In Tabelle 6 sind die Eigenschaften der getrockneten einzel- und doppelagigen Schichten zusammengefasst. Das Flächengewicht der einzelligen Schichten wurde, bezogen auf den Aktivmaterialanteil, auf Werte von etwa $16,5$ $mg\ cm^{-2}$ eingestellt. Der doppelagige Film wurde mit einem zweidüsigen Schlitzgießer hergestellt und wies ein Flächengewicht von $12,5$ $mg\ cm^{-2}$ auf. Wie bereits in Kapitel 4.7.1 ausführlich diskutiert, kann durch Zweitphasenzugabe die Schichtporosität $\epsilon_{\text{Schicht}}$ deutlich gesteigert werden. Als Konsequenz aus dem Porositätsanstieg und der auftretenden Rußagglomeration in Folge der Zweitphasenzugabe fällt die Schichtleitfähigkeit deutlich ab. Dies ist konsistent mit den in Tabelle 6 zusammengefassten Messwerten der einzelligen Schichten. Zunächst sollen die Mikrostruktur und die elektrochemischen Eigenschaften von einzelligen Schichten diskutiert werden, bevor der neuartige, doppelagige Elektrodenfilm betrachtet wird. In Abbildung 66 sind REM-Aufnahmen von einzelligen Schichten basierend auf Slurries ohne Zweitphasenzugabe, sowie Kapillarsuspensionsslurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2$ vol% gezeigt. Zudem wurde die Dissolverdrehzahl $\Omega_{\text{Dissolver}}$ bei der Herstellung der Kapillarsuspensionsslurries variiert (800 $U\ min^{-1}$ bzw. 5.000 $U\ min^{-1}$). Neben REM-Aufsichten von der Schichtoberfläche, sind REM-Aufnahmen von Anschliffen eingebetteter Schichten gezeigt.

Zweitphasenanteil ϕ_{sek}	Dissolverumdrehungszahl $\Omega_{\text{Dissolver}}$	Flächengewicht	Flächenkapazität	Schichtdicke	Schichtporosität $\epsilon_{\text{Schicht}}$	Schichtleitfähigkeit
vol%	min ⁻¹	mg cm ⁻²	Ah m ⁻²	μm	%	Ohm ⁻¹ m ⁻¹
0	800	16.5 ± 0.5	61.4 ± 1.9	195 ± 5	53 ± 2	3119 ± 37
2	800	16.7 ± 0.5	62.1 ± 1.9	250 ± 5	66 ± 2	510 ± 12
2	5000	16.5 ± 0.5	61.4 ± 1.9	240 ± 5	63 ± 2	865 ± 27
doppellagige Schicht	800 / 5000	12.5 ± 0.5	46.5 ± 1.9	170 ± 5	61 ± 2	1567 ± 90

Tabelle 6: Zusammenfassung der Eigenschaften von einzellagigen Schichten ohne Zweitphasenzugabe und mit $\phi_{\text{sek}} = 2$ vol%. Bei den Kapillarsuspensionsslurries wurde darüber hinaus die Dissolverdrehzahl nach Zweitphasenzugabe variiert (800 min⁻¹ bzw. 5.000 min⁻¹). Schließlich sind vergleichend die Eigenschaften von doppellagigen Schichten gezeigt. Die Dissolverdrehzahl bei der Prozessierung des herkömmlichen Slurries lag bei 800 min⁻¹ und die Drehzahl für den Kapillarsuspensionsslurry lag bei 5.000 min⁻¹. Die Schichtporosität wurde mit Hilfe von Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die doppellagige Schicht wurde durch nass-auf-nach Überschichten eines Nassfilms eines herkömmlichen Slurries ($\phi_{\text{sek}} = 0$ vol%) mit einem Kapillarsuspensionsslurry ($\phi_{\text{sek}} = 2$ vol%) erreicht.

Des Weiteren wurden unbehandelte Schichten mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (engl.: *focus ion beam*, FIB) präpariert, um die Rußverteilung besser sichtbar zu machen. Hierzu wurden Gallium-Ionen mittels einer Flüssigmetall-Ionen-Quelle erzeugt und auf die Probe gerichtet. Als REM-FIB Einheit kam für diese Untersuchungen ein Rasterelektronenmikroskop der Firma *Carl Zeiss AG (Auriga CrossBeam)* zum Einsatz. Die Beschleunigungsspannung zur Untersuchung eingebetteter Proben lag bei 15 kV und zur Analyse der mit dem fokussierten Ionenstrahl präparierten Querschnitte bei 3 kV. Die REM-Untersuchungen, wie auch Quecksilberporosimetrie-Messungen wurden von den Kollegen am *MEET* durchgeführt.

Anhand der Oberflächenaufnahmen (obere Reihe in Abbildung 66) lässt sich die in Kapitel 4.7.2 bereits beschriebene Rußagglomeration in Folge der Zweitphasenzugabe gut erkennen. In Proben basierend auf herkömmlichen Slurries ohne Zweitphase liegt der Ruß fein und gleichmäßig verteilt vor und bedeckt große Teile der Aktivmaterialoberfläche. Dieser gute Aufschluss des Leitfähigkeitsadditivs geht in erheblichem Maße auf die Prozessierung der Slurries über mehrere Verdünnungsschritte zurück, wie in Kapitel 4.2 ausführlich beschrieben.¹⁶⁴ In Folge der Zugabe von gut benetzender Zweitflüssigkeit bilden sich große, sphärische Agglomerate des Leitfähigkeitsadditivs aus ($\Omega_{\text{Dissolver}} = 800$ U min⁻¹). Die Gründe für diese Agglomeratbildung liegen in der guten Benetzbarkeit kohlenstoffbasierter Oberflächen durch Octanol und werden ausführlich in Kapitel 4.7.2 diskutiert. Durch gesteigerten Energieeintrag ($\Omega_{\text{Dissolver}} = 5.000$ U min⁻¹) während der Dispergierung im Anschluss an die Zweitphasenzugabe kann die Bildung sphärischer Agglomerate erfolgreich unterdrückt werden.

Insgesamt lässt sich die Rußverteilung im Anschluss als deutlich homogener charakterisieren, wobei kleinere Agglomerate die einzelnen Aktivmaterialpartikel verbinden und Leitpfade in der Schicht ausbilden.

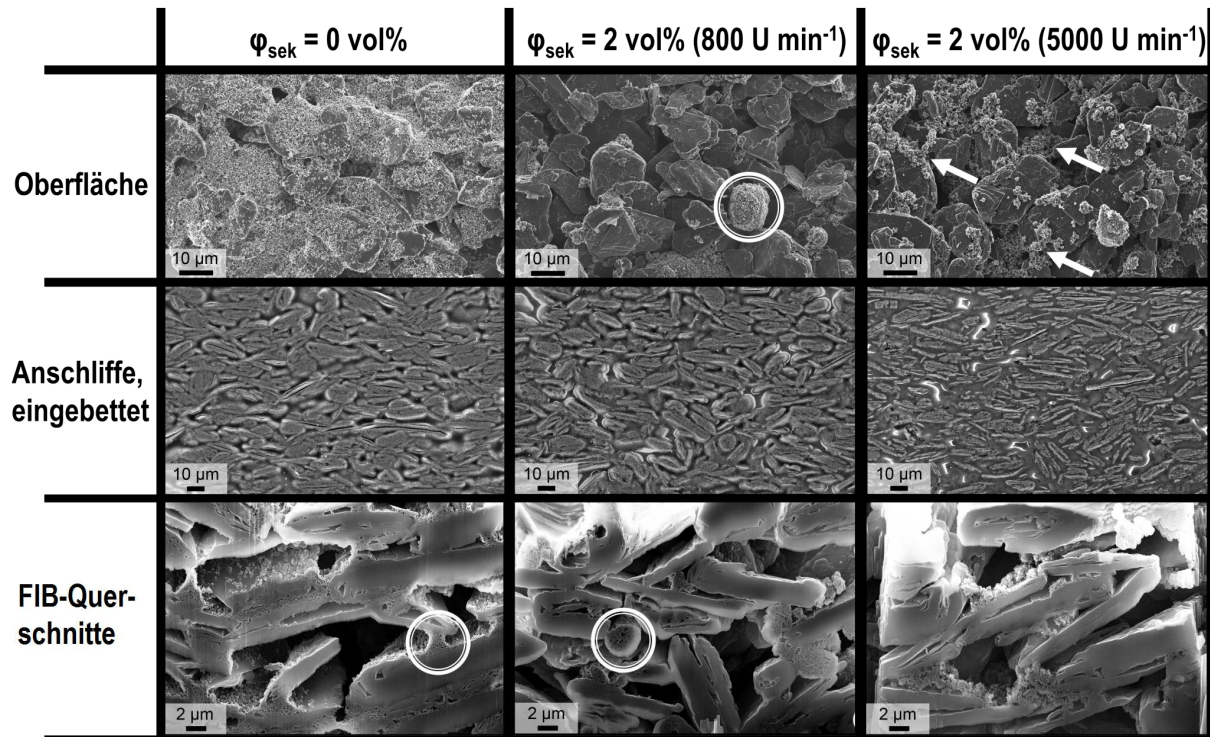


Abbildung 66: REM-Aufnahmen von einzelliger Dickschichtelektroden basierend auf Slurries mit plättchenförmigem Graphit (SLP30) bei variiertem Zweitphasenanteil ($\phi_{\text{sek}} = 0 \text{ vol\%}$, bzw. $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$). Im Falle der Slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ wurde zudem die Dissolverdrehzahl nach Zweitphasenzugabe variiert ($\Omega_{\text{Dissolver}} = 800 \text{ U min}^{-1}$, bzw. $\Omega_{\text{Dissolver}} = 5.000 \text{ U min}^{-1}$). Gezeigt sind jeweils repräsentative Stellen der Schichtoberflächen (obere Reihe), der Anschliffe von in Epoxydharz eingebetteter Proben (mittlere Reihe) und von mittels FIB präparierter Querschnitte (untere Reihe).

Anhand der REM-Aufnahmen von Anschliffen eingebetteter Proben (mittlere Reihe in Abbildung 66) und von mittels FIB präparierten Querschnitten (untere Reihe in Abbildung 66) lassen sich zudem weitere Auswirkungen auf die Mikrostruktur in Folge von Zweitphasenzugabe und angepassten Prozessbedingungen erkennen. Schichten basierend auf herkömmlichen Slurries ohne Zweitflüssigkeit weisen eine relativ kompakte Struktur auf und die plättchenförmigen Aktivmaterialpartikel sind vorzugsweise parallel zur Metallfolie ausgerichtet. Enthält die Schicht jedoch einige Mikrometer große, sphärische Rußagglomerate in Folge von Zweitphasenzugabe und moderaten Dissolverumdrehungszahlen, so wirken diese Agglomerate wie Abstandhalter, die eine gleichförmige Ausrichtung der Graphitpartikel parallel zum Substrat verhindern. In der Folge sind einzelne größere Poren zu erkennen, die für die insgesamt gesteigerte Schichtporosität verantwortlich sind (siehe: Kapitel 4.7.1). Durch gesteigerte Dissolverdrehzahl und damit erhöhten Energieeintrag im Anschluss an die Zweitphasenzugabe liegen die Rußpartikel in der Schicht homogener verteilt vor, allerdings bleibt die stark zufällige Ausrichtung der Partikel erhalten.

Im Detail wird die Partikelausrichtung im weiteren Verlauf dieses Kapitels analysiert.

Wie in Tabelle 6 gezeigt, fällt die Schichtleitfähigkeit trockener SLP30 basierter Anoden durch Zugabe von Octanol zu den Elektroden slurries drastisch ab. Dieser Befund lässt sich, wie in Kapitel 4.7 erläutert, mit der gesteigerten Schichtporosität und der Bildung großer, sphärischer Rußagglomerate erklären, da die Ausbildung eines elektronisch leitfähigen Perkolationsnetzwerkes gestört ist. Durch erhöhte Dissolverdrehzahl nach Zweitphasenzugabe lässt sich dieser Nachteil von Schichten basierend auf Kapillarsuspensionen allerdings teilweise wieder kompensieren. In Abbildung 67 sind die Schichtleitfähigkeit, bestimmt durch die Vierpunktmethode (siehe: Kapitel 3.3.5), sowie die gravimetrisch bestimmte Schichtporosität $\epsilon_{\text{Schicht}}$ in Abhängigkeit von der Dissolverdrehzahl nach Zweitflüssigkeitszugabe gezeigt. In Folge gesteigerter Dissolverdrehzahl und damit gesteigertem Energieeintrag lässt sich die Schichtleitfähigkeit nahezu verdoppeln, wobei die Schichtporosität nur minimal abnimmt. Die verbesserte Leitfähigkeit lässt sich auf eine homogenere Rußverteilung in der Kompositelektrode zurückführen.

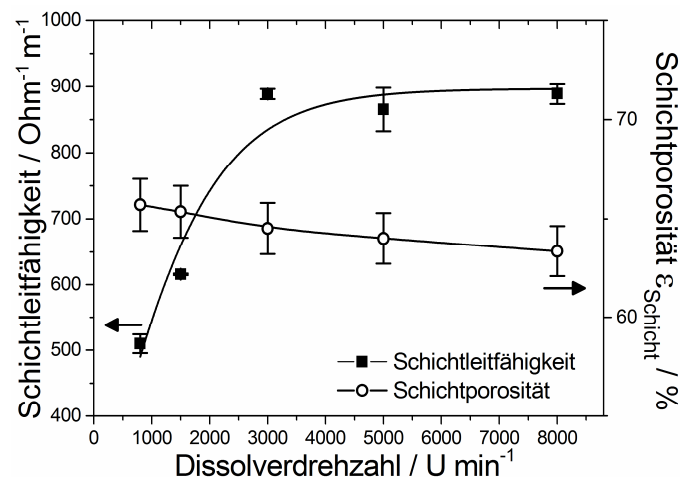


Abbildung 67: Schichtleitfähigkeit und Schichtporosität $\epsilon_{\text{Schicht}}$ als Funktion der Dissolverdrehzahl nach Octanolzugabe.

Im nächsten Schritt sollte geprüft werden, welchen Einfluss die unterschiedlich erzeugten Mikrostrukturen in Dickschichtelektroden auf die elektrochemischen Eigenschaften in Halbzellentests bei Verwendung von *Swagelok*-Zellen mit 3-Elektrodenanordnung haben. In den in Kapitel 4.9 vorgestellten elektrochemischen Untersuchungen an Elektroden basierend auf herkömmlichen Slurries und Kapillarsuspensionsslurries konnte kein Unterschied hinsichtlich der galvanostatischen Raten-*Performance* festgestellt werden. Allerdings waren die Schichten jeweils durch Kalandrierung auf vergleichbare Porositätswerte verdichtet worden und so wurde keine Beeinflussung der elektrochemischen Eigenschaften festgestellt. Im Rahmen dieses Prototypenprojekts wurden die Dickschichtelektroden nicht nachträglich kalandriert, sodass die unterschiedliche Mikrostruktur, wie in Abbildung 66 gezeigt, erhalten blieb. Da die Flächen Gewichte der einzelligigen Schichten auf Werte um $16,5 \text{ mg cm}^{-2}$ eingestellt wurden und die

Zyklisierungprozedur für alle Schichten konstant war, können Abweichungen in den elektrochemischen Daten direkt auf Unterschiede in der Mikrostruktur zurückgeführt werden.

Die elektrochemischen Halbzellentests wurden von den Kollegen am *MEET* mit Hilfe eines *Maccor* Testgeräts (100 Kanäle, *Series 4000 Battery Tester*) durchgeführt und umfassten drei Formierungszyklen bei einer C-Rate von 0,1C; gefolgt von zwölf Zyklen bei 0,2C; sowie 20 Zyklen bei 0,5C und drei abschließenden Zyklen bei der Formierungs-Stromdichte von 0,1C. Die Li-Interkalation wurde hierzu im *constant-current-constant-voltage* Modus (CCCV) ausgeführt. Es wurden, wie beispielhaft in Abbildung 68a dargestellt, Li-Ionen bei konstanter Stromstärke in die Aktivmaterialpartikel eingelagert bis die Zellspannung auf einen Wert von $U_{Zelle} = 0,02 \text{ V vs. Li/Li}^+$ abfällt (CC-Anteil). Im Anschluss wird die Interkalation bei konstantem Zellpotential $U_{Zelle} = 0,02 \text{ V}$ weitergeführt bis die Stromdichte einen Wert von 0,02C erreicht (CV-Anteil).

Die Beeinflussung der elektrochemischen Eigenschaften durch die Mikrostruktur lässt sich bei dieser Testmethode anhand des CC-Anteils und der Gesamtkapazität diskutieren. Wird bereits eine hohe Kapazität im CC-Schritt eines Ladezyklus erreicht, so besitzt die Elektrode eine vorteilhafte Mikrostruktur, da eine geringe intrinsische Diffusionslimitierung und eine gute elektrische Kontaktierung vorliegen. Wird ein hoher CC-Anteil erreicht, so kann in kurzer Zeit eine große Anzahl an Li-Ionen in der Wirtsstruktur des Aktivmaterials der Elektrode eingelagert werden. Der Verlauf der Gesamtkapazität über mehrere Lade-/ Entladezyklen ist ein weiteres wichtiges Kriterium bezüglich der Leistungsfähigkeit von Elektroden. Die Gesamtkapazität ergibt sich aus der Summe der Kapazitäten im CC- und CV-Schritt. In den Abbildungen 68b-d ist die spezifische Gesamtkapazität im Lithierungs- und Delithierungsschritt, sowie die Entladekapazität in den CC- und CV-Schritten für die unterschiedlich prozessierten Elektroden gezeigt. In Abbildung 68b sind die Ergebnisse für Elektroden basierend auf herkömmlichen Slurries ohne Zweitphasenzugabe gezeigt. Abbildung 68c bzw. Abbildung 68d zeigen die elektrochemischen Daten von Elektrodenschichten basierend auf Kapillarsuspensionsslurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ und Dissolverdrehzahlen nach Zweitphasenzugabe von $\Omega_{\text{Dissolver}} = 800 \text{ U min}^{-1}$ bzw. $\Omega_{\text{Dissolver}} = 5.000 \text{ U min}^{-1}$.

Bei Vergleich der elektrochemischen Ergebnisse der drei Elektrodentypen fällt zunächst auf, dass die Gesamtkapazität sowohl für die Lade- als auch die Entladezyklen bei kleinen C-Raten ($\leq 0,2\text{C}$) für sämtliche Elektroden Werte von etwa 372 mAh g^{-1} liefert, was der theoretischen Kapazität von *SLP30*-Graphit entspricht.⁷¹ Darüber hinaus ist auch kein Unterschied im CC-Anteil ($175 - 200 \text{ mAh g}^{-1}$ bei 0,2C) bei kleinen C-Raten zwischen herkömmlich prozessierten Elektroden und Elektroden basierend auf Kapillarsuspensionsslurries bei kleinen Dissolverdrehzahlen zu erkennen. Es ist anzunehmen, dass die bessere Ionendiffusivität aufgrund höherer Schichtporosität der auf Kapillarsuspensionen basierenden Schichten durch eine geringe elektrische Schichtleitfähigkeit kompensiert wird.

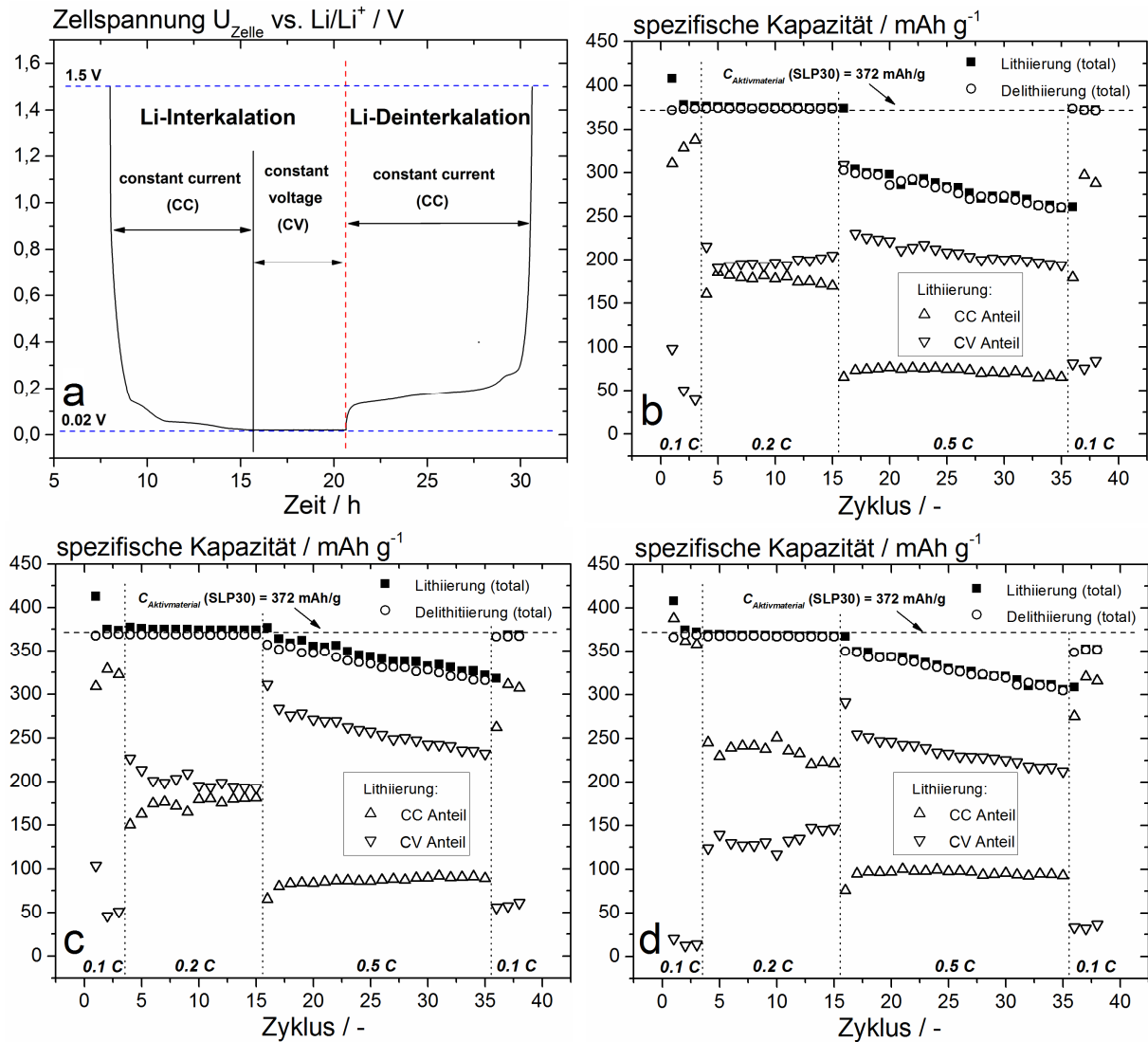


Abbildung 68: (a) Zellspannung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl während der elektrochemischen Charakterisierung im *constant-current-constant-voltage* (CCCV) Modus. Als Spannungslimit im CC-Modus wurde $U_{\text{Zelle}} = 0,02 \text{ V}$ gewählt. Halbzellen-Zyklisierungsergebnisse der Messungen im CCCV-Modus von Dickschicht-Graphitelektroden (b) basierend auf Slurries ohne Zweitphasenzugabe, (c) basierend auf Slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ und $\Omega_{\text{Dissolver}} = 800 \text{ U min}^{-1}$, (d) basierend auf Slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$ und $\Omega_{\text{Dissolver}} = 5.000 \text{ U min}^{-1}$. Mit Hilfe einer horizontalen, gestrichelten Linie ist die theoretische Kapazität des Aktivmaterials hervorgehoben. Vertikale gepunktete Linien unterteilen Zyklenbereiche bestimmt bei unterschiedlichen C-Raten bzw. Stromdichten.

Die mit hohem Energieeintrag hergestellte, auf einem Kapillarsuspensionslurry basierende Schicht, zeigt dagegen bei geringen C-Raten deutlich höhere Kapazitätswerte im CC-Schritt (230 mAh g^{-1} bei $0,2\text{C}$). Die erhöhte spezifische Entladekapazität dieses Elektrodentyps lässt auf eine reduzierte Ionendiffusionslimitierung in Folge einer gesteigerten Schichtporosität und auf eine gute elektrische Schichtleitfähigkeit in Folge optimierter Rußverteilung schließen. Bei Steigerung der C-Rate auf $0,5\text{C}$ zeigt sich einerseits ein höherer Kapazitätswert im CC-Schritt für beide auf Kapillarsuspensionen basierenden Schichten (100 mAh g^{-1}) im Vergleich zur herkömmlich prozessierten Schicht (75 mAh g^{-1}). Des Weiteren zeigen sämtliche Elektroden ähnliche Kapazitäten im CV-Schritt bei dieser C-Rate, wobei eine stetige Abnahme der Kapazität

im CV-Schritt mit zunehmender Zyklenzahl zu beobachten ist. Dieser stetige Abfall in der CV-Kapazität ist für sämtliche untersuchte Elektroden in etwa gleich und lässt sich daher auf Nebenreaktionen zurückführen. Da sich die Gesamtkapazität aus der Summe der Kapazitäten im CC- und CV-Schritt ergibt, zeigen die beiden unterschiedlich prozessierten Kapillarsuspensionsschichten höhere Gesamtkapazitäten (ca. 350 mAh g⁻¹ in den ersten fünf Zyklen bei 0,5C) im Vergleich zur herkömmlich prozessierten Elektrode (ca. 300 mAh g⁻¹ in den ersten fünf Zyklen bei 0,5C). Die Steigerung der Schichtporosität verbessert folglich offensichtlich die Ionendiffusion in den hier untersuchten Dickschichtelektroden, was zu einer homogeneren Ausnutzung des Aktivmaterials in der Elektrode führt und zu einer 17-prozentigen Steigerung der Gesamtkapazität bei der betrachteten C-Rate von 0,5C.

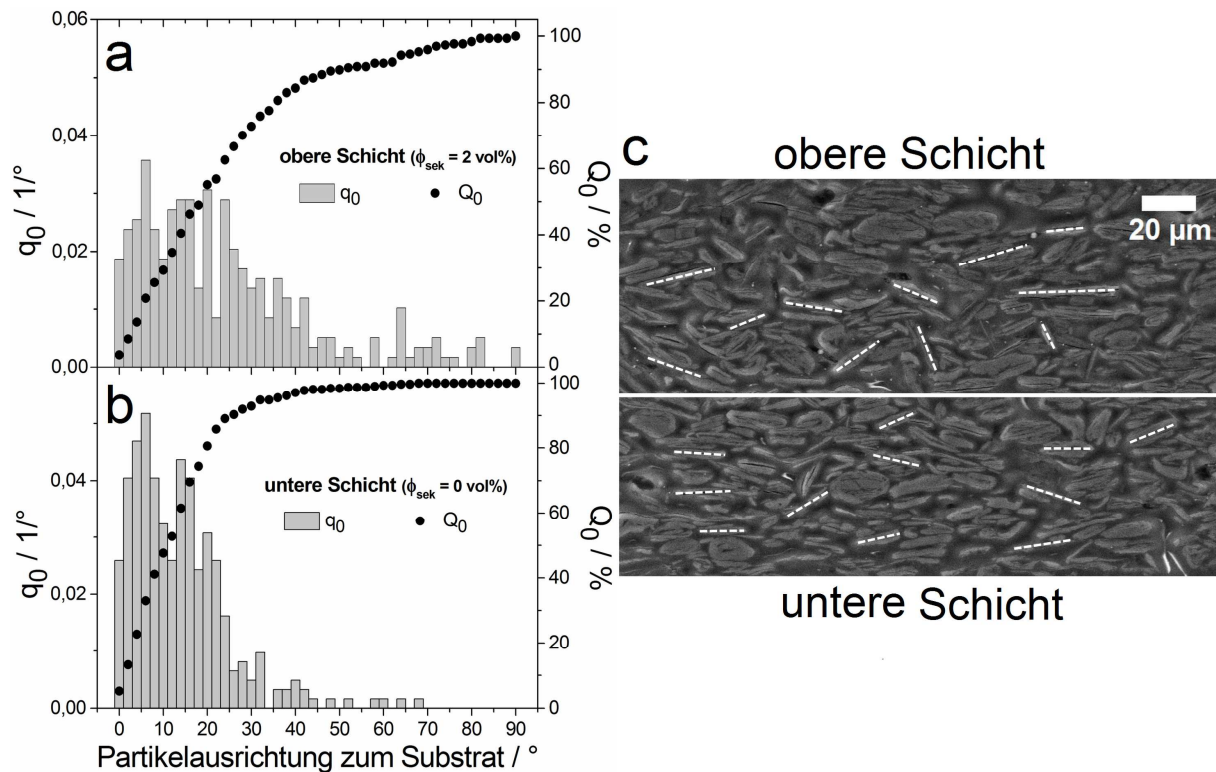


Abbildung 69: Verteilungsdichte q_0 und Summenverteilung Q_0 der Partikelorientierung zum Substrat für (a) die obere Schicht (auf Basis der Kapillarsuspension und (b) die untere Schicht (herkömmlicher Slurry). (c) REM-Querschnittsaufnahme einer eingebetteten doppellagigen Schicht (die weiße Linie unterteilt die obere und untere Schicht). Zur Veranschaulichung der Auswertung der Partikelorientierung durch graphische Analyse ist die Orientierung einzelner Partikel durch gestrichelte weiße Linien dargestellt.

Im nächsten Schritt wurde ein doppellagiger Film mit gestufter Porosität hergestellt. Hierzu wurde mit Hilfe eines Labor-Schlitzgießers ein herkömmlicher Slurry ohne Zweitflüssigkeit auf Kupferfolie aufgetragen und direkt mit einem Kapillarsuspensions-slurry ($\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol}\%$) nass-auf-nass überschichtet. Die Nassfilmdicke des unteren und des oberen Films wurden auf den gleichen Wert eingestellt. Wie bereits anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 66 diskutiert, hat bei plättchenförmigen Partikeln die Partikelorientierung Einfluss auf die Schichtpo-

rosität. Es resultieren kompakte Schichten mit niedriger Porosität, wenn die Partikel eine Vorzugsrichtung parallel zur Ableiterfolie besitzen, wohingegen eine zufällige Partikelausrichtung in offeneren Schichten resultiert.

Zur Auswertung der Partikelausrichtung wurden REM-Querschnittsaufnahmen einer doppellagigen, eingebetteten Schicht angefertigt. Im Anschluss wurde die Ausrichtung der plättchenförmigen Partikel durch graphische Analyse, wie beispielhaft in Abbildung 69c gezeigt, bestimmt. Die Abbildungen 69a bzw. 69b zeigen die Summenverteilung Q_0 und die Verteilungsdichte q_0 der Partikelausrichtung zum Substrat in der oberen Schicht (Abbildung 69a) bzw. der unteren Schicht (Abbildung 69b) des doppellagigen Films. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Mehrzahl der Partikel in der unteren Schicht tendenziell parallel zum Substrat ausgerichtet ist und insgesamt nur ein sehr kleiner Anteil von Partikeln deutlich von dieser Vorzugsrichtung abweicht. Im oberen Schichtteil ist dagegen eine deutlich breitere Verteilung und keine eindeutige Vorzugsrichtung hinsichtlich der Partikelausrichtung zu erkennen. Aus der differierenden mittleren Partikelausrichtung lässt sich ableiten, dass die untere Schicht kompakter ist im Vergleich zur oberen Schicht und somit die gewünschte Mikrostruktur mit Porositätssprung über der Schichthöhe erreicht wurde. Dies bestätigt auch die Tatsache, dass die mittlere Porosität der doppellagigen Schicht mit $\epsilon_{\text{Schicht}} = 61\%$ zwischen den Werten für die Schichten basierend auf herkömmlichen Slurries ($\epsilon_{\text{Schicht}} = 53\%$) und den Kapillarsuspensions-slurries ($\epsilon_{\text{Schicht}} = 63$) liegt. Wie in Tabelle 6 zusammenfassend dargestellt, zeigt die doppellagige Schicht viele vorteilhafte Eigenschaften im Vergleich zu den einzellagigen Schichten: Es konnten die Vorteile von herkömmlichem Slurry und innovativem Kapillarstrukturslurry kombiniert werden, um eine optimierte Mikrostruktur mit guter elektrischer Leitfähigkeit und hoher mechanischer Stabilität zu erhalten. Im letzten Schritt wurden doppellagige Elektroden mittels der CCCV-Methode elektrochemisch charakterisiert. Das elektrochemische Verhalten dieses neuartigen Elektrodentyps ist in Abbildung 70 gezeigt. Aufgrund der niedrigeren Massenbeladung der doppellagigen Schichten im Vergleich zu den einzellagigen Schichten können die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung doppellagiger Schichten allerdings nicht direkt mit dem in Abbildung 68 gezeigten Verhalten der einzellagigen Schichten verglichen werden, da die Massenbeladung direkten Einfluss auf die Li-Ionen Diffusionslängen hat. Nichtsdestotrotz zeigt die doppellagige Elektrode eine überaus hohe Leistungsfähigkeit in den durchgeführten Zyklientests. Sehr hohe spezifische Kapazitäten im CC-Schritt (220 mAh g^{-1} bei 0,2C) und eine Gesamtkapazität von 360 mAh g^{-1} bei 0,5C lassen auf hohe Ionendiffusionsraten und gute elektrische Kontaktierung der Schicht schließen. Des Weiteren ist bemerkenswert, dass sich eine Steigerung der Stromdichte von 0,2C auf 0,5C nur minimale Auswirkungen auf die Gesamtkapazität hat. Ein sprunghaftes Absinken der Gesamtkapazität, wie dies bei den einlagigen Dickschichten bei der Steigerung der C-Rate von 0,2C auf 0,5C beobachtet wurde (siehe: Abbildung 68), ist nicht zu erkennen.

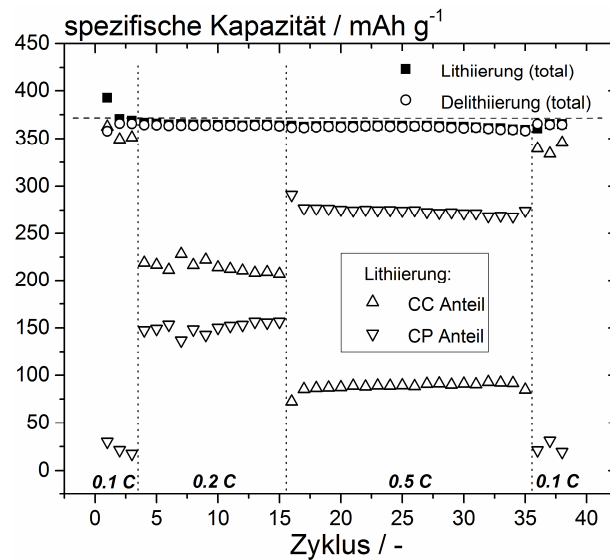


Abbildung 70: Ergebnisse der elektrochemischen Halbzellencharakterisierung (CCCV-Modus) von doppellagigen Dickschicht-Graphitelektroden basierend auf einem Slurry ohne Zweitphasenzugabe (untere Schicht) und einem Slurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol}\%$ und $\Omega_{\text{Dissolver}} = 5.000 \text{ U min}^{-1}$ (obere Schicht). Mit Hilfe einer horizontalen, gestrichelten Linie ist die theoretische Kapazität des Aktivmaterials hervorgehoben. Vertikale gepunktete Linien unterteilen Zyklenbereiche bestimmt bei unterschiedlichen C-Raten bzw. Stromdichten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das im Rahmen dieses Prototypenprojekts erarbeitete innovative Prozessierungskonzept für mehrlagige Elektroden die gezielte Einstellung mehrstufiger Elektroden mit Porositätsgradienten über der Schichthöhe ermöglicht. Dies wurde beispielhaft an einer doppellagigen Schicht gezeigt: So konnten gute mechanische und elektrische Schichteigenschaften mit einer optimierten Mikrostruktur hinsichtlich der Ionendiffusion kombiniert werden. In der Folge konnte gezeigt werden, dass das elektrochemische Verhalten, insbesondere bei ansteigenden Stromdichten, deutlich verbessert werden kann. Ein weiterer enormer Vorteil der vorgestellten Prozessierung ist der Umstand, dass praktisch keine zusätzlichen Prozessschritte nötig sind im Vergleich zur etablierten Elektrodenfertigung.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Lithium-Ionen Batterien wird eine wichtige Rolle bei der Transformation unserer Energiewirtschaft hin zu einer nachhaltigen und klimaschonenden Energieversorgung zugeschrieben. Vornehmlich in der Elektromobilität und als Speichertechnologie zur Zwischenspeicherung elektrischen Stroms aus fluktuierenden, regenerativen Energiequellen könnte die Li-Ionen Batterie zukünftig der Speichertyp der Wahl sein. Allerdings sind insbesondere die hohen Rohstoff- und Herstellungskosten nach wie vor ein großes Hemmnis für den flächendeckenden Einsatz der Lithium-Ionen Technologie.

Daher rückt neben der Entwicklung optimierter, günstiger Aktivmaterialien verstärkt auch die Verbesserung der Prozessschritte zur Herstellung der Zellkomponenten in den Fokus der angewandten Forschung.

Im Zentrum dieser Arbeit stand die Induzierung kapillarer Kräfte in Elektroden slurries für Lithium-Ionen Batterieelektroden zur Optimierung der Verarbeitungseigenschaften und zur gezielten Einstellung der Mikrostruktur von Elektroden-schichten. Wird einer Suspension eine kleine Menge ($< 5 \text{ vol\%}$) einer zweiten, mit der Hauptphase nichtmischbaren Flüssigkeit zugegeben, so bildet sich ein die Probe durchziehendes Netzwerk aus über Kapillarbrücken verbundenen Partikeln aus. Kapillarsuspensionen stellen eine neuartige Formulierungsplattform, die sich zur Verbesserung der Prozessierung unterschiedlichster Materialsysteme und zur Einstellung gewünschter Produkteigenschaften nutzen lässt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Kapillarsuspensionskonzept auf wässrige, graphitbasierte Anodenslurries für Li-Ionen Batterieelektroden übertragen mit dem Ziel verbesserte Elektroden-eigenschaften zu generieren.

Zunächst wurden jedoch die Fließeigenschaften von herkömmlichen, wässrigen Elektroden slurries untersucht, da die scherratenabhängige Viskosität großen Einfluss sowohl auf die Desagglomeration partikulärer Strukturen in Elektrodenformulierungen, als auch auf das Beschichtungsverhalten in nachgeschalteten Prozessen hat.

So ist, um fehlerfreie Elektroden-schichten mit homogener Schichthöhe zu erhalten, eine Desagglomeration von Partikelagglomeraten, die die Größe der Aktivmaterialpartikel deutlich übersteigen, unabdingbar. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Zusammenhänge der Desagglomeration in Elektroden slurries qualitativ mit Hilfe des Ansatzes von *Rumpf* und *Raasch* beschreiben lassen. Vorhandene, teilweise millimetergroße Agglomerate werden von durch die Strömung induzierten Schubspannungen im Nassmischprozess zerkleinert. Die wirkenden Schubspannungen sind direkt proportional zur durch das Mischaggregat erzeugten mittleren Scherrate und zur Viskosität der Suspension. Durch geschickte Prozessführung lassen sich eine effiziente Desagglomeration und homogene Verteilung des nanoskaligen Leitfähigkeitsadditivs in den Schichten erreichen.

Technisch lässt sich dies durch eine schrittweise Verdünnung des Slurries während der Dispergierung erreichen. Sind kurze Prozesszeiten und eine einfache Prozessführung erwünscht, so sollte das verwendete Dispergieraggregat sehr hohe Scherraten erzeugen.

In den eingesetzten Elektrodenslurries, wie auch in vielen anderen technisch relevanten Formulierungen kommen polymere Additive zum Einsatz, um beispielweise die Viskosität der Formulierung einzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde systematisch die Wechselwirkung zwischen adsorbierenden und nicht-adsorbierenden polymeren Verdickungsmitteln und Zweitflüssigkeiten unterschiedlicher Polarität untersucht. Soll ein für Kapillarsuspensionen typisches Partikelnetzwerk in der Suspension erzeugt werden, so ist die sorgfältige Auswahl der eingesetzten Komponenten entscheidend, um stabile Kapillarsuspensionen herstellen zu können und Phasenseparation zu verhindern. Es konnte gezeigt werden, dass auf den Feststoffpartikeln adsorbierende Polymere die Entstehung eines Kapillarnetzwerks verhindern. Werden dagegen nicht-adsorbierende Polymere verwendet, so entsteht stets ein Partikelnetzwerk, wenn eine mit der Hauptphase nichtmischbare Zweitflüssigkeit zugegeben wird. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass zur Verdrängung von adsorbierten Polymeren die Benetzbarkeit der Zweitphase auf den Partikeloberflächen entscheidend ist. So sind Zweitphasen mit guter Benetzbarkeit ($\theta_{12} < 90^\circ$) in der Lage adsorbierte Komponenten von Partikeloberflächen zu verdrängen. Zweitflüssigkeiten mit schlechter ($\theta_{12} > 90^\circ$) Benetzbarkeit sind dagegen nicht in der Lage adsorbierte Partikel zu verdrängen, weswegen sich keine stabilen Kapillarsuspensionen ausbilden. Das im Rahmen dieser Untersuchungen gewonnene Verständnis der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Zweitflüssigkeit und polymeren Additiven in Kapillarsuspensionen hat große Relevanz für Formulierungen, die grenzflächenaktive oder adsorbierende Komponenten enthalten.

Unter Zuhilfenahme der gewonnenen Erkenntnisse wurden schließlich graphitbasierte Elektrodenslurries auf Kapillarsuspensionsbasis formuliert. Hierbei wurde die gut benetzende, organische Flüssigkeit Octanol als Zweitphase verwendet. Es wurde die Ausbildung eines über Kapillarbrücken verbundenen Partikelnetzwerks nachgewiesen, was sich durch drastisch gesteigerte Viskositäten im niedrigen Scherratenbereich ($\dot{\gamma} < 0,1 \text{ s}^{-1}$) in Folge der Zweitphasenzugabe zeigte. Im mittleren bis hohen Scherratenbereich dagegen ($\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$) ist ein nahezu unverändertes Fließverhalten zu beobachten. So tritt strukturviskoses Fließen in Folge der Zweitphasenzugabe deutlich ausgeprägter auf, was sich durch ein partielles Kollabieren des Partikelnetzwerks bei hoher Beanspruchung erklären lässt. Allerdings wurde nachgewiesen, dass sich das kapillare Netzwerk jedoch innerhalb kürzester Zeit wiederaufbaut, sobald die Beanspruchung endet. Von daher kann dieses System aus rheologischer Sicht als ideal reversibel angesehen werden. Durch Variation des Zweitphasenanteils konnte zudem gezeigt werden, dass zunächst ein homogenes Partikelnetzwerk entsteht ($\phi_{\text{sek}} \leq 5 \text{ vol}\%$), bei stark gesteigerter Zweitphasenmenge jedoch sphärische Agglomeration auftritt ($\phi_{\text{sek}} \gg 5 \text{ vol}\%$).

Hinsichtlich des Verhaltens der innovativen Kapillarsuspensionsslurries in Elektrodenfertigungsprozessen konnte gezeigt werden, dass sich die Slurryviskosität im niedrigen Scherratenbereich gezielt steigern lässt, ohne die Viskosität im für die Elektrodenbeschichtung relevanten Scherratenbereich nachteilig zu beeinflussen.

Durch den Einsatz von Rakel- und Schlitzgussbeschichtern konnte nachgewiesen, dass das Fließverhalten von Kapillarsuspensionsslurries beim Auftragen der Slurries in deutlich verbesserten Beschichtungsergebnissen resultiert. Ein seitliches Verlaufen der Nassfilme wird aufgrund der hohen Viskosität im niedrigen Scherratenbereich unterdrückt, wodurch sich der mittlere seitliche Kantenwinkel θ_{Kante} verdreifacht und sich die Breite der seitlichen Beschichtungskante sogar um 80% reduzieren lässt.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Einsatz von mit Octanol stabilisierten Slurries zu einer vollständigen Unterdrückung von Randüberhöhungen während des Beschichtens im Schlitzgussverfahren führt. Da die Schichthomogenität ein zentrales Kriterium bei der Elektrodenfertigung darstellt und Bereiche nicht homogener Beschichtungshöhe als Ausschuss zu betrachten sind, können Kapillarsuspensionsslurries einen Beitrag zur Senkung der Fertigungskosten bei der Elektrodenfabrikation leisten.

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften von getrockneten Elektrodenschichten wurde mittels Schältests gezeigt, dass der Zusatz von Zweitphase zu den Elektrodenslurries negative Auswirkungen auf die Haftung zwischen Schicht und Ableiterfolie hat. Mit Hilfe eines Modellsystems konnte allerdings ein neuartiges, innovatives Bindemittelkonzept, das sog. Punktverklebungskonzept, erarbeitet werden. Durch Lösen eines Bindemittels in der Zweitflüssigkeit bzw. durch den direkten Einsatz des Binders als Zweitphase wird dieser gezielt an die Partikel-Partikel-Kontaktstellen gebracht, was in einem überaus effizienten Bindemittelleinsatz resultiert. Mit Hilfe dieses innovativen Konzepts könnten Elektroden mit deutlich geringeren Bindemittelanteilen entwickelt werden, was sinnvoll ist, da polymere Bindemittel elektrochemisch inaktiv sind und darüber hinaus die elektrische Leitfähigkeit der Schicht in erheblichem Maße negativ beeinflussen.

Systematisch ausgearbeitet wurde auch der Einfluss der Zweitphasenmenge auf die Mikrostruktur, insbesondere die Schichtporosität und Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs, in getrockneten Elektrodenfilmen. Einerseits resultiert die Ausbildung des Partikelnetzwerks in deutlich gesteigerten Schichtporositäten. Andererseits werden mikrometergroße, sphärische Rußagglomerate gebildet, die in den trockenen Schichten erhalten bleiben und eine sehr inhomogene Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs bedeuten. Die beobachtete Agglomeratbildung lässt sich auf gute Benetzung der Rußpartikel durch Zweitflüssigkeit zurückführen. Mit Hilfe einer angepassten Prozessierung der Slurries und höherem Energieeintrag während der Dispergierung konnte die Agglomeratbildung jedoch erfolgreich unterdrückt werden. So lässt

sich die Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs beim Einsatz von Kapillarsuspensionen durch definierte Prozessierung gezielt steuern.

Die eingesetzte Zweitflüssigkeit Octanol verdampft während des Trocknungsschritt, was durch gravimetrische Messungen unter definierten Trocknungsbedingungen gezeigt werden konnte. Dies ist ein gewichtiger Vorteil gegenüber herkömmlichen polymeren Rheologie-Additiven, die in der Kompositschicht zurückbleiben.

Mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungen konnte zunächst gezeigt werden, dass Elektroden basierend auf Kapillarsuspensionen gegenüber herkömmlich prozessierten Elektroden bei vergleichbaren Porositäten die gleiche elektrochemische Raten-*Performance* zeigen.

Schließlich wurden im Rahmen eines Prototypenprojekts die zuvor herausgearbeiteten Zusammenhänge genutzt, um Dickschichtelektroden mit einer gestuften Porosität über der Schichthöhe herzustellen, da eine derartige Elektrodenmikrostruktur in Modellen Vorteile bzgl. des elektrochemischen Verhaltens hat.

Mittels Schlitzgussverfahren wurden doppelagige Dickschichtelektroden prozessiert, bei denen die untere Schicht aus einem herkömmlichen Slurry und die obere Schicht aus einem Kapillarsuspensions-slurry bestand. Dieser neuartige Elektrodentyp zeichnet sich durch eine kompakte untere Schichthälfte aus, in der die Partikel eine Vorzugsrichtung parallel zur Ableiterfolie besitzen. In der obere Schichthälfte weisen die Partikel dagegen eine weniger geordnete Ausrichtung auf, was in einer gesteigerten Porosität nahe dem Separator resultiert. Auf diese Weise prozessierte doppelagige Elektrodenschichten zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften, eine hohe elektrische Schichtleitfähigkeit und eine deutlich gesteigerte Ionendiffusivität im Vergleich zu herkömmlichen Dickschichtelektroden aus.

Mit Hilfe von Halbzellentests wurden schließlich die verbesserten elektrochemischen Eigenschaften der doppelagigen Struktur nachgewiesen, was die verminderte Diffusionslimitierung innerhalb der Elektrodenschicht belegt.

Künftige Arbeiten, die an der hier vorgestellten Thematik anknüpfen möchten, sollten die Übertragung des Kapillarsuspensionskonzepts auf wässrige Kathodenformulierungen anstreben. Insbesondere bei Kathoden könnte durch eine verbesserte Verteilung des Leitfähigkeitsadditivs, sowie eine optimierte Mikrostruktur zur Erniedrigung der Diffusionslimitierung ein wichtiger Beitrag zur Optimierung von Lithium-Ionen Zellen geleistet werden.

Des Weiteren sollte die Rolle des Bindemittels in Elektroden in den Fokus weiterführender Arbeiten rücken. Hierbei ist zu klären, welche Anforderungen hinsichtlich Elastizität und Plastizität ein für Elektroden optimales Bindemittel erfüllen sollte. Schließlich sollte mit geeigneten Binderpolymeren die systematische Ausarbeitung des Punktverklebungskonzepts angestrebt werden.

Auf diese Weise könnte die Bindemittelmenge reduziert und der Aktivmaterialanteil in Elektroden gesteigert werden. Gemeinsam mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Konzept gestufter Porosität ließen sich schließlich mehrlagige Elektroden mit über der Schichthöhe variierten Anteilen von Bindemittel, Leitfähigkeitsadditiv, sowie definiert eingestellter Porosität herstellen.

6. Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

A	Fläche
a, b, c	Konstanten bzw. Parameter der Sigmoid-Anpassungsfunktion
A_H	Hamaker-Konstante
A_{spez}	Spezifische Oberfläche
b_i	Breite / Stärke von Objekt i
$b_{\text{Überhöhung}}$	Gesamtbreite Randüberhöhung
$C_{\text{Aktivmaterial}}$	spezifische Aktivmaterialkapazität
C_{Zelle}	Zellkapazität
$d_{\text{Dissolver}}$	Durchmesser DissolVERRührer-Geometrie
$d_{\text{Dissolvert}}$	Durchmesser Dissolvertscheiben-Rührgeometrie
$d_{\text{Elektrode}}$	Durchmesser runder Elektroden
d_{Kegel}	Durchmesser Kegel-Rheometergeometrie
d_{Platte}	Durchmesser Platten-Rheometergeometrie
$d_{\text{Propeller}}$	Durchmesser Propellerrührer-Geometrie
$d_{\text{Propeller}}$	Durchmesser Propeller-Rührgeometrie
$d_R / d_{\text{Rührer}}$	Durchmesser Rührwerkzeug
d_{Schicht}	Schichtdicke
D_S	Substitutionsgrad (engl.: <i>Degree of Substitution</i>)
e	Euler-Zahl
e^-	Elektron
$E_{\text{elektr.}}$	Elektrische Energie
$f(\dots)$	Funktion von (...)
F_G	Gravitationskraft
F_{Haft}	Haftkraft
F_i	Kraft auf Element i wirkend
F_{Kap}	Kapillarkraft
F_{vdW}	Van-der-Waals Kraft
F_W	Widerstandskraft umströmter Partikel
g	Gravitationskonstante
G'	Speichermodul aus oszillatorischer Rheometrie
G''	Verlustmodul aus oszillatorischer Rheometrie
$H_{\text{Düse}}$	Düsenabstand zum Substrat
H_{Nassfilm}	Nassfilmdicke
$h_{\text{Überhöhung}}$	maximale Höhe Randüberhöhung
I	Stromstärke
$I_{\text{Ladung/Entladung}}$	Lade- / Entladestrom
\ln	Natürlicher Logarithmus
m	Steigung

m_{Kante}	Steigung Kurve / Beschichtungskante
M	Drehmoment
M_w	mittlere Molmasse von Polymeren
n_i	Brechungsindex von Phase i
$n_R / n_{\text{Rührer}}$	Rührer-Drehzahl
Nu	Nusselt-Zahl
$Q_{\text{Elektrode}}$	Elektrische Ladung
Q_0	Summenverteilung
q_0	Verteilungsdichte
r	Abstand
r^*	Normierter Partikelabstand
R_i	Radius von Element i
Re	Reynolds-Zahl
$Re_{\text{Rührer}}$	Rührer-Reynolds-Zahl
s_{Faden}	Fadenabstand bzw. Maschenweite beim Siebdruck
s_{Rakel}	Rakelspalt
s_{Spalt}	Spaltabstand
St	Stokes-Zahl
t	Zeit
t_i	Zeitpunkt von Element i
t_{Mix}	Dispergierzeit
T	Temperatur
$T_{\text{Luftstrom}}$	Temperatur des Luftstroms im Prallstahlrockner
U	Elektrische Spannung
u_i	Geschwindigkeit von Element i
U_{Zelle}	Zellspannung
V_{ges}	Gesamtvolumen
V_{liquid}	Hauptphasenvolumen
V_{sek}	Zweitflüssigkeitsvolumen
V_{solid}	Feststoffvolumen
\dot{V}	Volumenstrom
V_{sek}^*	Zweitflüssigkeit in Kapillarbrücke zwischen zwei Partikeln
ω_P	Rotationsgeschwindigkeit Partikel
x	x-Achse
$X_{\text{Agglomerat}}$	Agglomeratdurchmesser
x_i	Durchmesser Partikelart i
\tilde{x}_i	Masseanteil von Komponente i
x_P	Partikeldurchmesser
y	y-Achse
z	z-Achse

Z_{Schicht} Schichtwiderstand

Griechische Symbole

α	Potenzexponent (aus <i>Power-Law Fit</i>)
$\dot{\gamma}$	Scherrate
Γ	Oberflächenspannung
Γ_{1a}	Oberflächenspannung der Hauptflüssigkeit
Γ_{2a}	Oberflächenspannung der Zweitflüssigkeit
Γ_{12}	Grenzflächenspannung zwischen Haupt- und Zweitflüssigkeit
$\Delta\Gamma_{12}$	Benetzungsspannungsdifferenz bzw. Umnetzspannung
$\Delta p_{\text{Young-Laplace}}$	Young-Laplace Druck innerhalb eines Tropfens
Δx	seitliche Beschichtungskantenweite in x-Richtung
Δy	Höhe der seitlichen Beschichtungskante in z-Richtung
$\varepsilon_{\text{Schicht}}$	Schichtporosität
η	Viskosität
η_0	Nullviskosität bzw. Viskosität im niedrigen Scherratenbereich
η_{liquid}	Viskosität der flüssigen Hauptphase
η_{rel}	relative Viskosität
η_{Slurry}	Viskosität des Slurries
θ_{12}	Dreiphasenkontaktwinkel (Haupt- und Zweitflüssigkeit, auf Partikeloberfläche im Dreiphasensystem)
θ_{1a}	Kontaktwinkel der Hauptflüssigkeit auf der Partikeloberfläche umgeben von Luft
θ_{2a}	Kontaktwinkel der Zweitflüssigkeit auf der Partikeloberfläche umgeben von Luft
θ_{Kante}	Mittlerer Kantenkonturwinkel von Nassfilmen
θ_{Kegel}	Steigungswinkel Kegel-Rheometergeometrie
π	Zahl Pi
ρ	Dichte
ρ_{liquid}	Dichte der Hauptphase
$\rho_P / \rho_{\text{Partikel}}$	Partikeldichte
ρ_{Schicht}	Schüttdichte getrockneter Schichten
$\rho_{\text{solid}} / \rho_{\text{Partikel}}$	Dichte der festen Phase bzw. Komponenten
σ_N	Normalspannung
τ	Schubspannung
τ_W	Wandschubspannung
ϕ_{CMC}	CMC-Volumenanteil
$\phi_{\text{liquid}} / \phi_A$	Hauptflüssigkeitsvolumenanteil

$\phi_{\text{Ru\ss}}$	Ruß-Volumenanteil
ϕ_{SBR}	SBR-Volumenanteil
$\phi_{\text{sek}} / \phi_{\text{B}}$	Zweitflüssigkeitsvolumenanteil
ϕ_{solid}	Feststoffvolumenanteil
ω	Kreisfrequenz
ω_i	Frequenz von Strahlung i
Ω	Umdrehungszahl
$\Omega_{\text{Dissolver}}$	Dissolverdrehzahl

Abkürzungen

1D / 2D / 3D	ein- / zwei- / dreidimensional
arccos	trigonometrische <i>arcuscosinus</i> Funktion
arctan	trigonometrische <i>arcustangens</i> Funktion
C	Kohlenstoff (chemisches Element)
CAD	<i>Computer-aided design</i> , Rechnerbasierte Konstruktion
CMC/Na-CMC	Natrium-Carboxymethylcellulose
Co	Cobalt (chemisches Element)
cos	trigonometrische <i>cosinus</i> Funktion
C-Rate	auf die Gesamtkapazität bezogener Lade- / Entladestrom
H	Wasserstoff (chemisches Element)
IAM	Institut für Angewandte Materialien
IR	Infrarot
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
Li	Lithium (chemisches Element)
Li ⁺	positiv geladenes Lithium-Kation
Li-CMC	Lithium-Carboxymethylcellulose
MEET	<i>Münster Electrochemical Energy Technology</i>
Mn	Mangan (chemisches Element)
Ni	Nickel (chemisches Element)
NMC	Nickel-Mangan-Cobalt
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
O	Sauerstoff (chemisches Element)
PAA	Polyacrylsäure
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PVA	Polyvinylalkohol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
Redox	Reduktions-Oxidations-Reaktion
REM	Rasterelektronenmikroskopie

SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i>
SF	Summenfrequenz
SFS	Summenfrequenzspektroskopie
sin	trigonometrische <i>sinus</i> Funktion
SOC	Ladezustand, engl.: <i>State of Charge</i>
tan	trigonometrische <i>tangens</i> Funktion
TFT	<i>Thin Film Technology</i>
TVT	Institut für Thermische Verfahrenstechnik
VIS	Visuell wahrnehmbarer Spektralbereich
WPT	Werkstoffprozesstechnik

7. Quellenverzeichnis

- (1) United Nations; *United Nations Conference on Climate Change - Paris Agreement*, 2015.
- (2) Öko-Institut e.V.; Fraunhofer ISI. *Klimaschutzszenario 2050 - Zusammenfassung des 2. Endberichts*, 2015.
- (3) European Photovoltaic Industry Association; *Connecting the Sun - Solar Photovoltaics on the Road to Large Scale Grid Integration*, 2012.
- (4) Ketterer, B.; Karl, U.; Möst, D.; Ulrich, S.; „Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen“ in *Wissenschaftliche Berichte FZKA*, 2009.
- (5) Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW); *Presseinformation 04/2014*, 2014.
- (6) Hamann, C. H.; Vielstich, W.; *Elektrochemie*, 4th Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2005.
- (7) Xu, K.; “Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries”, *Chem. Rev.*, 2004, 104 (10), 4303–4417.
- (8) Aurbach, D.; Gamolsky, K.; Markovsky, B.; Gofer, Y.; Schmidt, M.; Heider, U.; “On the Use of Vinylene Carbonate (VC) as an Additive to Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries”, *Electrochim. Acta*, 2002, 47 (9), 1423–1439.
- (9) Zhang, S. S. A.; “Review on Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries”, *J. Power Sources*, 2006, 162 (2 SPEC. ISS.), 1379–1394.
- (10) Yoshio, M.; Brodd, R. J.; Kozawa, A.; *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer Verlag, New York City, 2007.
- (11) Xu, K.; ““Charge-Transfer” Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li⁺ in Nonaqueous Electrolytes”, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154 (3), A162–A167.
- (12) Linden, D.; Reddy, T. B.; *Handbook of Batteries*, 3rd Edition, McGraw-Hill Publ.Comp., New York City, 2001.
- (13) Tarascon, J. M.; Armand, M.; “Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries”, *Nature*, 2001, 414, 359–367.

-
- (14) Scrosati, B.; Garche, J.; "Lithium Batteries: Status, Prospects and Future", *J. Power Sources*, 2010, 195 (9), 2419–2430.
- (15) Li, J.; Daniel, C.; Wood, D.; "Materials Processing for Lithium-Ion Batteries", *J. Power Sources*, 2011, 196 (5), 2452–2460.
- (16) Illig, J.; *Physically Based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- (17) Illig, J.; Ender, M.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E.; "Modeling Graphite Anodes with Serial and Transmission Line Models", *J. Power Sources*, 2015, 282, 335–347.
- (18) Li, S. E.; Wang, B.; Peng, H.; Hu, X.; "An Electrochemistry-Based Impedance Model for Lithium-Ion Batteries", *J. Power Sources*, 2014, 258, 9–18.
- (19) Golodnitsky, D.; Ardel, G.; "The SEI Model-Application Electrolyte to Lithium-Polymer", *Electrochim. Acta*, 1995, 40 (13), 2197–2204.
- (20) Peled, E.; Golodnitsky, D.; Penciner, J.; *The Anode / Electrolyte Interface in Handbook of Battery Materials*; (Daniel, C., Besenhard, J. O.), 2011, 479–523.
- (21) Tsai, J. C.; Tsai, F. Y.; Tung, C. A.; Hsieh, H. W.; Li, C. C.; "Gelation or Dispersion of LiFePO₄ in Water-Based Slurry?", *J. Power Sources*, 2013, 241, 400–403.
- (22) Li, C. C.; Lin, Y. S.; "Interactions between Organic Additives and Active Powders in Water-Based Lithium Iron Phosphate Electrode Slurries", *J. Power Sources*, 2012, 220, 413–421.
- (23) Kim, K. M.; Jeon, W. S.; Chung, I. J.; Chang, S. H. "Effect of Mixing Sequences on the Electrode Characteristics of Lithium-Ion Rechargeable Batteries", *J. Power Sources*, 1999, 83 (1-2), 108–113.
- (24) Nakajima, H.; Kitahara, T.; Higashinaka, Y.; Nagata, Y. "Effect of Electrode Mixing Conditions on the Performance of Lithium-Ion Batteries Analyzed by Fast Fourier Transform Electrochemical Impedance Spectroscopy", *ECS Trans.*, 2015, 64 (22), 87–95.
- (25) Bockholt, H.; Haselrieder, W.; Kwade, A.; "Intensive Dry and Wet Mixing Influencing the Structural and Electrochemical Properties of Secondary Lithium-Ion Battery Cathodes", *ECS Trans.*, 2013, 50 (26), 25–35.

-
- (26) Bauer, W.; Nötzel, D.; Wenzel, V.; Nirschl, H.; "Influence of Dry Mixing and Distribution of Conductive Additives in Cathodes for Lithium Ion Batteries", *J. Power Sources*, 2015, 288, 359–367.
- (27) Li, J.; Daniel, C.; Wood, D. L.; *Cathode Manufacturing for Lithium-Ion Batteries in Handbook of Battery Materials: Second Edition*; (Daniel, C., Besenhard, J. O.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2011; 939–960.
- (28) Kaiser, J.; Wenzel, V.; Nirschl, H.; Bitsch, B.; Willenbacher, N.; Baunach, M.; Schmitt, M.; Jaiser, S.; Scharfer, P.; Schabel, W.; „Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen“, *Chemie Ing. Tech.*, 2014, 86 (5), 695–706.
- (29) Schmitt, M.; Baunach, M.; Wengeler, L.; Peters, K.; Junges, P.; Scharfer, P.; Schabel, W.; "Slot-Die Processing of Lithium-Ion Battery Electrodes-Coating Window Characterization", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2013, 68 (2010), 32–37.
- (30) Schmitt, M.; Scharfer, P.; Schabel, W.; "Slot Die Coating of Lithium-Ion Battery Electrodes: Investigations on Edge Effect Issues for Stripe and Pattern Coatings", *J. Coatings Technol. Res.*, 2014, 11 (1), 57–63.
- (31) Zheng, H.; Tan, L.; Liu, G.; Song, X.; Battaglia, V. S.; "Calendering Effects on the Physical and Electrochemical Properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ Cathode", *J. Power Sources*, 2012, 208, 52–57.
- (32) Lim, S.; Ahn, K. H.; Yamamura, M.; "Latex Migration in Battery Slurries during Drying", *Langmuir*, 2013, 29 (26), 8233–8244.
- (33) Baunach, M.; Jaiser, S.; Schmelzle, S.; Nirschl, H.; Scharfer, P.; Schabel, W.; "Delamination Behavior of Lithium-Ion Battery Anodes: Influence of Drying Temperature During Electrode Processing", *Dry. Technol.*, 2015, 462-473.
- (34) Tran, H. Y.; Greco, G.; Täubert, C.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Haselrieder, W.; Kwade, A.; "Influence of Electrode Preparation on the Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries", *J. Power Sources*, 2012, 210, 276–285.
- (35) Stieß, M.; *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*, Springer, Berlin, 2009.
- (36) Dörfler, H.-D.; *Grenzflächen Und Kolloid-Disperse Systeme: Physik Und Chemie*, Springer, Berlin, 2002.
-

- (37) Mewis, J.; Wagner, N. J.; *Colloidal Suspension Rheology*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2012.
- (38) Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R.; *Colloidal Dispersions*; Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1995.
- (39) Löffler, F.; Raasch, J.; *Grundlagen Der Mechanischen Verfahrenstechnik*, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1992.
- (40) Schubert, H.; *Kapillarität in Porösen Feststoffsystemen*, Springer, Heidelberg, 1982.
- (41) Schubert, H.; "Capillary Forces - Modeling and Application in Particulate Technology", *Powder Technol.*, 1984, 37 (1), 105–116.
- (42) Koos, E.; Willenbacher, N.; "Capillary Forces in Suspension Rheology", *Science*, 2011, 331, 897–900.
- (43) Binks, B. P.; Clint, J. H.; "Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions", *Langmuir*, 2002, 18 (4), 1270–1273.
- (44) Koos, E.; Johannsmeier, J.; Schwebler, L.; Willenbacher, N.; "Tuning Suspension Rheology Using Capillary Forces", *Soft Matter*, 2012, 8, 6620–6628.
- (45) Dittmann, J.; *Verwendung von Kapillarsuspensionen als Precursor für die Herstellung hochporöser Sinterwerkstoffe*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- (46) Rumpf, H.; „Die Einzelkornzerkleinerung als Grundlage einer technischen Zerkleinerungswissenschaft“, *Chemie Ing. Tech.*, 1965, 37 (3), 187–202.
- (47) Rumpf, H.; „Zur Entwicklungsgeschichte der Physik der Brucherscheinungen“, *Chemie Ing. Tech.*, 1959, 31 (4), 697–705.
- (48) Bohnet, M.; *Mechanische Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004.
- (49) Raasch, J.; *Beanspruchung und Verhalten suspendierter Feststoffteilchen in Scherströmungen hoher Zähigkeit*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 1961.
- (50) Krekel, J.; „Zerkleinerung von Agglomeraten in Scherströmungen mit besonders hoher Schubspannung“, *Chemie Ing. Tech.*, 1966, 38 (3), 229–234.

-
- (51) Welch, D.; Lettinga, M. P.; Ripoll, M.; Dogic, Z.; Vliegthart, G. A.; "Trains, Tails and Loops of Partially Adsorbed Semi-Flexible Filaments", *Soft Matter*, 2015, 11, 7507–7514.
- (52) Kronberg, B.; Holmberg, K.; Lindman, B.; *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2014.
- (53) Frantz, P.; Leonhardt, D. C.; Granick, S.; "Enthalpic Effects in Competitive Polymer Adsorption: Adsorption Isotope Effect and Chain End Effect", *Macromolecules*, 1991, 1868–1875.
- (54) Nelson, A.; Jack, K. S.; Cosgrove, T.; Kozak, D.; "NMR Solvent Relaxation in Studies of Multicomponent Polymer Adsorption", *Langmuir*, 2002, 18, 2750–2755.
- (55) Cooper, C. L.; Cosgrove, T.; Duijneveldt, J. S. Van; Murray, M.; Prescott, S. W.; "Competition between Polymers for Adsorption on Silica: A Solvent Relaxation NMR and Small-Angle Neutron Scattering Study", *Langmuir*, 2013, 29, 12670-12678.
- (56) Velankar, S. S.; "A Non-Equilibrium State Diagram for Liquid/fluid/particle Mixtures", *Soft Matter*, 2015, 11, 8393–8403.
- (57) Dittmann, J.; Willenbacher, N.; "Micro Structural Investigations and Mechanical Properties of Macro Porous Ceramic Materials from Capillary Suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97 (12), 3787–3792.
- (58) Nothelle, R.; Seyffert, I.; Schmoll, J.; „Die Umbenetzungsagglomeration und ihre Anwendungen“, *Chemie Ing. Tech.*, 1992, 64 (9), 835–836.
- (59) Koos, E.; "Capillary Suspensions: Particle Networks Formed through the Capillary Force", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2014, 19 (6), 575–584.
- (60) Bossler, F.; Koos, E.; "Structure of Particle Networks in Capillary Suspensions with Wetting and Non-Wetting Fluids", *Langmuir*, 2016, 32 (6), 1489–1501.
- (61) Koos, E.; Willenbacher, N.; "Particle Configurations and Gelation in Capillary Suspensions", *Soft Matter*, 2012, 8, 3988–3994.
- (62) Schwuger, M., J.; *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996.
- (63) Daniel, C.; Besenhard, O.; *Handbook of Battery Materials*, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2011.

-
- (64) Whittingham, M. S.; "Lithium Batteries and Cathode Materials", Chem. Rev., 2004, 104 (10), 4271–4301.
- (65) Winter, M.; Besenhard, J.; Spahr, M. E.; Novák, P.; "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", Adv. Mater., 1998, 10 (10), 725–763.
- (66) Zhu, Y.; Ruan, Z.; Tang, S.; Thangadurai, V.; "Research Status in Preparation of FePO₄: A Review", Ionics, 2014, 20, 1501–1510.
- (67) Gao, J.; Manthiram, A.; "Eliminating the Irreversible Capacity Loss of High Capacity Layered Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ Cathode by Blending with Other Lithium Insertion Hosts", J. Power Sources, 2009, 191 (2), 644–647.
- (68) Zhou, L. Z.; Xu, Q. J.; Liu, M. S.; Jin, X.; "Novel Solid-State Preparation and Electrochemical Properties of Li_{1.13}[Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.47}]O₂ Material with a High Capacity by Acetate Precursor for Li-Ion Batteries", Solid State Ionics, 2013, 249-250, 134–138.
- (69) Yamaki, J.; Tobishima, S.; *Rechargeable Lithium Anodes in Handbook of Battery Materials*; (Daniel, C., Besenhard, J. O.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2011, 377–404.
- (70) Rahman, M. A.; Wong, Y. C.; Song, G.; Wen, C.; "A Review on Porous Negative Electrodes for High Performance Lithium-Ion Batteries", J. Porous Mater., 2015, 22 (5), 1313–1343.
- (71) Daniel, C.; "Materials and Processing for Lithium-Ion Batteries", JOM, 2008, 60 (9), 43–48.
- (72) Chen, Z.; Christensen, L.; Dahn, J. R.; "Large-Volume-Change Electrodes for Li-Ion Batteries of Amorphous Alloy Particles Held by Elastomeric Tethers", Electrochem. commun., 2003, 5 (11), 919–923.
- (73) Hochgatterer, N. S.; Schweiger, M. R.; Koller, S.; Raimann, P. R.; Wöhrle, T.; Wurm, C.; Winter, M.; "Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability", Electrochem. Solid-State Lett., 2008, 11 (5), A76.
- (74) Nguyen, B. P. N.; Chazelle, S.; Cerbelaud, M.; Porcher, W.; Lestriez, B.; "Manufacturing of Industry-Relevant Silicon Negative Composite Electrodes for Lithium Ion-Cells", J. Power Sources, 2014, 262, 112–122.

-
- (75) Spahr, M. E.; Goers, D.; Leone, A.; Stallone, S.; Grivei, E.; “Development of Carbon Conductive Additives for Advanced Lithium Ion Batteries”, *J. Power Sources*, 2011, 196 (7), 3404–3413.
- (76) Wenzel, V.; Moeller, R. S.; Nirschl, H.; “Influence of Mixing Technology and the Potential to Modify the Morphological Properties of Materials Used in the Manufacture of Lithium-Ion Batteries”, *Energy Technol.*, 2014, 2 (2), 176–182.
- (77) Liu, X. M.; Huang, Z. D.; Oh, S. W.; Zhang, B.; Ma, P. C.; Yuen, M. M. F.; Kim, J. K.; “Carbon Nanotube (CNT)-Based Composites as Electrode Material for Rechargeable Li-Ion Batteries: A Review”, *Compos. Sci. Technol.*, 2012, 72 (2), 121–144.
- (78) Courtel, F. M.; Niketic, S.; Duguay, D.; Abu-Lebdeh, Y.; Davidson, I. J.; “Water-Soluble Binders for MCMB Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries”, *J. Power Sources*, 2011, 196 (4), 2128–2134.
- (79) Kim, G. T.; Jeong, S. S.; Joost, M.; Rocca, E.; Winter, M.; Passerini, S.; Balducci, A.; “Use of Natural Binders and Ionic Liquid Electrolytes for Greener and Safer Lithium-Ion Batteries”, *J. Power Sources*, 2011, 196 (4), 2187–2194.
- (80) Chou, S.-L.; Pan, Y.; Wang, J.-Z.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X.; “Small Things Make a Big Difference: Binder Effects on the Performance of Li and Na Batteries.”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16 (38), 20347–20359.
- (81) Zhang, Z.; Zeng, T.; Lai, Y.; Jia, M.; Li, J.; “A Comparative Study of Different Binders and Their Effects on Electrochemical Properties of LiMn₂O₄ Cathode in Lithium Ion Batteries”, *J. Power Sources*, 2014, 247, 1–8.
- (82) Yim, T.; Choi, S. J.; Jo, Y. N.; Kim, T. H.; Kim, K. J.; Jeong, G.; Kim, Y. J.; “Effect of Binder Properties on Electrochemical Performance for Silicon-Graphite Anode: Method and Application of Binder Screening”, *Electrochim. Acta*, 2014, 136, 112–120.
- (83) Park, H. K.; Kong, B. S.; Oh, E. S.; “Effect of High Adhesive Polyvinyl Alcohol Binder on the Anodes of Lithium Ion Batteries”, *Electrochem. commun.*, 2011, 13 (10), 1051–1053.
- (84) Yamamoto, H.; Mori, H.; *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies in Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies* (Yoshio, M., Brodd, R. J., Kozawa, A.), Springer, New York City, 2009, 163–179.

-
- (85) Pigliacelli, C.; D'Elcio, A.; Milani, R.; Terraneo, G.; Resnati, G.; Baldelli Bombelli, F.; Metrangolo, P.; "Hydrophobin-Stabilized Dispersions of PVDF Nanoparticles in Water", *J. Fluor. Chem.*, 2015, 177, 62–69.
- (86) Buqa, H.; Holzappel, M.; Krumeich, F.; Veit, C.; Novák, P.; "Study of Styrene Butadiene Rubber and Sodium Methyl Cellulose as Binder for Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries", *J. Power Sources*, 2006, 161 (1), 617–622.
- (87) Lee, J.-H.; Paik, U.; Hackley, V. a.; Choi, Y.-M.; "Effect of Carboxymethyl Cellulose on Aqueous Processing of Natural Graphite Negative Electrodes and their Electrochemical Performance for Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (9), A1763–A1769.
- (88) Solaris, J. a.; Araujo, a. C. De; Laskowski, J. S.; "The Effect of Carboxymethyl Cellulose on the Flotation and Surface Properties of Graphite", *Coal Prep.*, 1986, 3 (1), 15–31.
- (89) Lim, S.; Kim, S.; Ahn, K. H.; Lee, S. J.; "The Effect of Binders on the Rheological Properties and the Microstructure Formation of Lithium-Ion Battery Anode Slurries", *J. Power Sources*, 2015, 299, 221–230.
- (90) Li, J.; Lewis, R. B.; Dahn, J. R., "Sodium Carboxymethyl Cellulose - A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, 10 (2), A17–A20.
- (91) Vogl, U. S.; Das, P. K.; Weber, A. Z.; Winter, M.; Kostecky, R. M.; Lux, S. F.; "The Mechanism of Interactions between CMC Binder and Si Single Crystal Facets", *Langmuir*, 2014, 30, 10299-10307.
- (92) Kil, K. C.; Paik, U.; "Lithium Salt of Carboxymethyl Cellulose as an Aqueous Binder for Thick Graphite Electrode in Lithium Ion Batteries", *Macromol. Res.*, 2015, 23 (8), 719–725.
- (93) De Levie, R.; "On Porous Electrodes in Electrolyte Solutions", *Electrochim. Acta*, 1963, 8, 751–780.
- (94) Newman, J.; Tiedemann, W.; "Porous-Electrode Theory with Battery Applications", *AIChE J.*, 1975, 21 (1), 25–41.
- (95) Loeffler, N.; Von Zamory, J.; Laszczynski, N.; Doberdo, I.; Kim, G. T.; Passerini, S.; "Performance of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/graphite Batteries based on Aqueous Binder", *J. Power Sources*, 2014, 248, 915–922.

-
- (96) Golmon, S.; Maute, K.; Dunn, M. L.; "A Design Optimization Methodology for Li⁺ Batteries", *J. Power Sources*, 2014, 253, 239–250.
- (97) Bernardo-Gil, G.; Esquivel, M.; Ribeiro, A.; "Densities and Refractive Indices of Pure Organic Acids as a Function of Temperature", *J. Chem. Eng. Data*, 1990, 35 (2), 202–204.
- (98) VDI-Gesellschaft; *VDI-Wärmeatlas*, Springer Verlag, Heidelberg, 2013.
- (99) Harkins, W. D.; Cheng, Y. C.; "The Orientation of Molecules in Surfaces. VI. Co-Hesion, Adhesion, Tensile Strength, Tensile Energy, Negative Surface Energy, Interfacial Tension, and Molecular Attraction", *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, 700–712.
- (100) McBain, J. W.; Richards, P. H.; "Solubilization of Insoluble Organic Liquids by Detergents", *Ind. Eng. Chem.*, 1946, 38 (6), 642–646.
- (101) Dohanyosova, P.; Fenclova, D.; Vrbka, P.; Dohnal, V.; "Measurement of Aqueous Solubility of Hydrophobic Volatile Organic Compounds by Solute Vapor Absorption Technique: Toluene, Ethylbenzene, Propylbenzene, and Butylbenzene at Temperatures from 273 K to 328 K.", *J. Chem. Eng. Data*, 2001, 46 (6), 1533–1539.
- (102) Pfrang, C.; Sebastiani, F.; Lucas, C. O. M.; King, M. D.; Hoare, I. D.; Chang, D.; Campbell, R. A.; "Ozonolysis of Methyl Oleate Monolayers at the Air-Water Interface: Oxidation Kinetics, Reaction Products and Atmospheric Implications", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16 (26), 13220–13228.
- (103) Moradi, M.; Ferdowsi, M.; Tqian-Nasab, A.; Najafi, A.; "Microextraction of Methyl and Ethyl Centralites Using an Alkanol-Based Nanostructured Solvent Followed by High-Performance Liquid Chromatography", *J. Iran. Chem. Soc.*, 2015, 12 (9), 1595–1601.
- (104) Becker, R. S.; Freedman, K.; "A Comprehensive Investigation of the Mechanism and Photophysics of Isomerization of a Protonated and Unprotonated Schiff Base of 11-Cis-Retinal", *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107 (6), 1477–1485.
- (105) Cui, L.; Miao, X.; Xu, L.; Hu, Y.; Deng, W.; "Self-Assembly Polymorphism of 2,7-Bis-Nonyloxy-9-Fluorenone: Solvent Induced the Diversity of Intermolecular Dipole–dipole Interactions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 3627–3636.

-
- (106) Bitsch, B.; Dittmann, J.; Schmitt, M.; Scharfer, P.; Schabel, W.; Willenbacher, N.; "A Novel Slurry Concept for the Fabrication of Lithium-Ion Battery Electrodes with Beneficial Properties", *J. Power Sources*, 2014, 265, 81–90.
- (107) Ahn, K. J.; Seferis, J. C.; "Prepreg Process Analysis", *Polym. Compos.*, 1993, 14 (4), 349–360.
- (108) Tang, M.; Albertus, P.; Newman, J.; "Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging", *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156 (5), A390–A399.
- (109) F. Kennell, G.; "Two-Dimensional Lithium-Ion Battery Modeling with Electrolyte and Cathode Extensions", *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 2012, 02, 423–434.
- (110) Cannarella, J.; Arnold, C. B.; "The Effects of Defects on Localized Plating in Lithium-Ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 2015, 162 (7), A1365–A1373.
- (111) Amatucci, G. G.; Badway, F.; Du Pasquier, A.; Zheng, T.; "An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell", *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148 (8), A930–A933.
- (112) Berry, J. D.; Neeson, M. J.; Dagastine, R. R.; Chan, D. Y. C.; Tabor, R. F.; "Measurement of Surface and Interfacial Tension Using Pendant Drop Tensiometry", *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, 454, 226–237.
- (113) Heinz, T. F.; Chen, C. K.; Richard, D.; Shen, Y. R.; "Spectroscopy of Molecular Monolayers by Resonant Second-Harmonic Generation", *Phys. Rev. Lett.*, 1982, 48 (7), 478–481.
- (114) Shen, Y. R.; "Surface Properties Probed by Second-Harmonic and Sum-Frequency Generation", *Nature*, 1989, 337, 519–525.
- (115) Richmond, G. L.; "Molecular Bonding and Interactions at Aqueous Surfaces as Probed by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy Molecular Bonding and Interactions at Aqueous Surfaces as Probed by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy", *Chem. Rev.*, 2002, 102 (8), 2693–2724.
- (116) Rumpel, A.; *Untersuchungen zur molekularen Ordnung an Grenzflächen mit Hilfe eines neu entwickelten Summenfrequenz-Spektrometers*, Dissertation, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2013.
- (117) Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.; "Generation of Optical Harmonics", *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7 (4), 118–120.

- (118) Mezger, T.; *Das Rheologie Handbuch*, 2nd Edition; Vincentz Verlag, Hannover, 2006.
- (119) Macosko, C.; *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, New York, 1994.
- (120) Pahl, M. H.; Gleissle, W.; Laun, H. M.; *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991.
- (121) Smits, F. M.; "Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe", *Bell Syst. Tech. J.*, 1958, 37 (3), 711–718.
- (122) Topsoe, H.; *Geometric Factors in Four Point Resistivity Measurement*, 2nd Edition, 1968.
- (123) DIN EN ISO 8510-1; *Klebstoffe - Schälprüfung für flexible/starr geklebte Proben, Teil 1: 90° Schälversuch*, 1993.
- (124) de Gennes, P.-G.; *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- (125) Lee, J. H.; Lee, S.; Paik, U.; Choi, Y. M.; "Aqueous Processing of Natural Graphite Particulates for Lithium-Ion Battery Anodes and Their Electrochemical Performance", *J. Power Sources*, 2005, 147 (1-2), 249–255.
- (126) Cohen, E. D.; Guttoff, E. B.; *Modern Coating and Drying Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1992.
- (127) Schilde, C.; Mages-Sauter, C.; Kwade, A.; Schuchmann, H. P.; "Efficiency of Different Dispersing Devices for Dispersing Nanosized Silica and Alumina", *Powder Technol.*, 2011, 207 (1-3), 353–361.
- (128) Hoffmann, S.; Koos, E.; Willenbacher, N.; "Using Capillary Bridges to Tune Stability and Flow Behavior of Food Suspensions", *Food Hydrocoll.*, 2014, 40, 44–52.
- (129) Wollgarten, S.; Yuce, C.; Koos, E.; Willenbacher, N.; "Tailoring Flow Behavior and Texture of Water Based Cocoa Suspensions", *Food Hydrocoll.*, 2016, 52, 167–174.
- (130) Zhang, Y.; Wu, J.; Wang, H.; Meredith, J. C.; Behrens, S. H.; "Stabilization of Liquid Foams through the Synergistic Action of Particles and an Immiscible Liquid", *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2014, 126, 13603–13607.

- (131) Zhang, Y.; Allen, M. C.; Zhao, R.; Deheyn, D. D.; Behrens, S. H.; Meredith, J. C.; “Capillary Foams: Stabilization and Functionalization of Porous Liquids and Solids”, *Langmuir*, 2015, 31 (9), 2669–2676.
- (132) Dittmann, J.; Koos, E.; Willenbacher, N.; “Ceramic Capillary Suspensions: Novel Processing Route for Macroporous Ceramic Materials”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, 96 (2), 391–397.
- (133) Maurath, J.; Dittmann, J.; Schultz, N.; Willenbacher, N.; “Fabrication of Highly Porous Glass Filters Using Capillary Suspension Processing”, *Sep. Purif. Technol.*, 2015, 149, 470–478.
- (134) Xu, J.; Chen, L.; Choi, H.; Konish, H.; Li, X.; “Assembly of Metals and Nanoparticles into Novel Nanocomposite Superstructures”, *Sci. Rep.*, 2013, 3, 1730.
- (135) Esumi, K.; Ishizuki, K.; Otsuka, H.; Ono, M.; Ichikawa, S.; Yanase, C.; “The Effect of Binary Solvents on Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone) on Titanium Dioxide and Graphite Particles”, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 178 (2), 549–554.
- (136) Faber, H.; Hirschmann, J.; Klaumünzer, M.; Braunschweig, B.; Peukert, W.; Halik, M.; “Impact of Oxygen Plasma Treatment on the Device Performance of Zinc Oxide Nanoparticle-Based Thin-Film Transistors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4 (3), 1693–1696.
- (137) Cuba-Chiem, L. T.; Huynh, L.; Ralston, J.; Beattie, D. A.; “In Situ Particle Film ATR FTIR Spectroscopy of Carboxymethyl Cellulose Adsorption on Talc: Binding Mechanism, pH Effects, and Adsorption Kinetics”, *Langmuir*, 2008, 24 (15), 8036–8044.
- (138) Hoogendam, C.; Peters, J.; Tuinier, R.; de Keizer A; Cohen Stuart M.A.; Bijsterbosch, B. H.; “Effective Viscosity of Polymer Solutions: Relation to the Determination of the Depletion Thickness and Thickness of the Adsorbed Layer of Cellulose Derivatives”, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 207, 309–316.
- (139) Matsudo, T.; Ogawa, K.; Kokufuta, E.; “Complex Formation of Protein with Different Water-Soluble Synthetic Polymers”, *Biomacromolecules*, 2003, 4, 1794–1799.
- (140) Tracton, A. A.; *Coatings Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2006.

- (141) Dobroth, T.; Erwin, L.; "Causes of Edge Beads in Cast Films", *Polym. Eng. Sci.*, 1986, 26 (7), 462–467.
- (142) Guttoff, E. B.; Cohen, E. D.; *Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, 2006.
- (143) Mc Sweeney, T. B.; *Screen Printing*. in *Coatings Technology Handbook*; (Tracton, A. A.), CRC Press, Boca Raton, 2006.
- (144) Baunach, M.; Jaiser, S.; Cavadini, P.; Scharfer, P.; Schabel, W.; "Local Heat Transfer Characteristics of a Slot Nozzle Array for Batch Drying of Thin Films under Industrial Process Conditions", *J. Coatings Technol. Res.*, 2015, 12 (5), 915–920.
- (145) Cavadini, P.; Schabel, W.; Scharfer, P.; Wengeler, L.; Internationales Patent WO 2013/045026 A1, 2013.
- (146) Nasirzadeh, K.; Neueder, R.; Kunz, W.; "Vapor Pressure Determination of the Aliphatic C 5 to C 8 1-Alcohols", *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51 (1), 7–10.
- (147) Maurath, J.; Bitsch, B.; Schwegler, Y.; Willenbacher, N.; "Influence of Particle Shape on the Rheological Behavior of Three-Phase Non-Brownian Suspensions", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2016, 497, 316–326.
- (148) Li, C.-C.; Wang, Y.-W.; "Binder Distributions in Water-Based and Organic-Based LiCoO₂ Electrode Sheets and Their Effects on Cell Performance", *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158 (12), A1361.
- (149) Dittmann, J.; Maurath, J.; Bitsch, B.; Willenbacher, N.; "Highly Porous Materials with Unique Mechanical Properties from Smart Capillary Suspensions", *Adv. Mater.*, 2015, 28 (8), 1689–1696.
- (150) Striebel, K.; Zaghbi, K.; Guyomard, D.; *Lithium and Lithium-Ion Batteries - Proceedings of the International Symposium*, The Electrochemical Society Inc., Pennington, 2004.
- (151) Brilmyer, G. H.; "Impact of Separator Design on Battery Performance in Traction Applications", *J. Power Sources*, 1999, 78 (1), 68–72.
- (152) Zheng, H.; Li, J.; Song, X.; Liu, G.; Battaglia, V. S.; "A Comprehensive Understanding of Electrode Thickness Effects on the Electrochemical Performances of Li-Ion Battery Cathodes", *Electrochim. Acta*, 2012, 71, 258–265.

-
- (153) Wang, M.; Li, J.; He, X.; Wu, H.; Wan, C.; “The Effect of Local Current Density on Electrode Design for Lithium-Ion Batteries”, *J. Power Sources*, 2012, 207, 127–133.
- (154) Yu, S.; Kim, S.; Kim, T. Y.; Nam, J. H.; Cho, W. Il.; “Model Prediction and Experiments for the Electrode Design Optimization of LiFePO₄ /Graphite Electrodes in High Capacity Lithium-Ion Batteries”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2013, 34 (1), 79–88.
- (155) Haselrieder, W.; “Impact of the Calendering Process on the Interfacial Structure and the Related Electrochemical Performance of Secondary Lithium-Ion Batteries”, *ECS Trans.*, 2013, 50 (26), 59–70.
- (156) Lanz, M.; Novák, P.; “DEMS Study of Gas Evolution at Thick Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries: The Effect of γ -Butyrolactone”, *J. Power Sources*, 2001, 102 (1-2), 277–282.
- (157) Ogihara, N.; Kawauchi, S.; Okuda, C.; Itou, Y.; Takeuchi, Y.; Ukyo, Y.; “Theoretical and Experimental Analysis of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy Using a Symmetric Cell”, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159 (7), A1034–A1039.
- (158) Orikasa, Y.; Gogyo, Y.; Yamashige, H.; Katayama, M.; Chen, K.; Mori, T.; Yamamoto, K.; Masese, T.; Inada, Y.; Ohta, T.; „Ionic Conduction in Lithium Ion Battery Composite Electrode Governs Cross-Sectional Reaction Distribution”, *Sci. Rep.*, 2016, 6 (April), 26382.
- (159) Landesfeind, J.; Hattendorff, J.; Ehrl, A.; Wall, W. A.; Gasteiger, H. A.; “Tortuosity Determination of Battery Electrodes and Separators by Impedance Spectroscopy”, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163 (7), A1373–A1387.
- (160) Golmon, S.; Maute, K.; Dunn, M. L.; “Multiscale Design Optimization of Lithium Ion Batteries Using Adjoint Sensitivity Analysis”, *Int. J. Numer. Methods Eng.*, 2012, 92, 475–494.
- (161) Kim, H.; Auyeung, R. C. Y.; Piqué, A.; “Laser-Printed Thick-Film Electrodes for Solid-State Rechargeable Li-Ion Microbatteries”, *J. Power Sources*, 2007, 165 (1), 413–419.
- (162) Pröll, J.; Kim, H.; Piqué, A.; Seifert, H. J.; Pfleging, W.; “Laser-Printing and Femtosecond-Laser Structuring of LiMn₂O₄ Composite Cathodes for Li-Ion Microbatteries”, *J. Power Sources*, 2014, 255, 116–124.

- (163) Pikul, J. H.; Gang Zhang, H.; Cho, J.; Braun, P. V.; King, W. P.; “High-Power Lithium Ion Microbatteries from Interdigitated Three-Dimensional Bicontinuous Nanoporous Electrodes”, *Nat. Commun.*, 2013, 4, 1732.
- (164) Bitsch, B.; Willenbacher, N.; Wenzel, V.; Schmelzle, S.; Nirschl, H.; „Einflüsse der Mechanischen Verfahrenstechnik auf die Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien“, *Chemie Ing. Tech.*, 2015, 87 (4), 466–474.

8. Anhang

8.1 Ergänzende Angaben zu AME-Laborschlitzgießer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Laborschlitzgießer konstruiert mit dessen Hilfe Fluide mit variabel einstellbarer Nassfilmdicke beschichtet werden können. Der Schlitzgießer wurde auf einem selbstkonstruierten Labortischgestell montiert, dessen optische Tischplatte (*M-SG-34-2, Newport Spectra Physics GmbH, Darmstadt, Deutschland*) über Gewindebohrungen zur Befestigung der Komponenten verfügt. Auf diese optische Platte wurde eine selbstgefertiger Aluminiumsteg geschraubt, an dessen einer Seite wiederum eine per Mikrometerschraube (*DM-25-L, Newport Spectra Physics GmbH*) höhenverstellbare Präzisionshalterung (*M426, Newport Spectra Physics GmbH*) befestigt wurde. Schließlich wurde an dieser Halterung ein Stahlrahmen befestigt, in den die Schlitzdüse eingebaut werden kann. Auf der anderen Seite des Aluminiumstegs wurde mit Hilfe eines Metallwinkels der in Kapitel 3.3.3. vorgestellte 2D-Triangulationslaser *LJ-G015 (Keyence Corporation)* zur Detektion der Kantenkontur von Nassfilmen montiert. Unterhalb des Aluminiumstegs wurde eine mittels Servoantrieb bewegte Lineareinheit (*LS5, isel Germany AG, Eichenzell, Deutschland*) positioniert, auf der eine selbstgefertigte Aluminiumplatte (Abmaße: 600 mm × 225 mm × 9,5 mm) befestigt ist. Diese Aluminiumplatte kann mit Substratfolien bestückt werden, alternativ kann die Platte direkt als Substrat genutzt werden. Die zu beschichtende Lösung oder Suspension wird in Kunststoff-Einwegspritzen (Spritzenvolumen: 50 ml) vorgelegt und mittels einer Spritzenpumpe (*LA800, Landgraf Laborsysteme HLL GmbH, Langenhagen, Deutschland*) zur Düse gefördert.

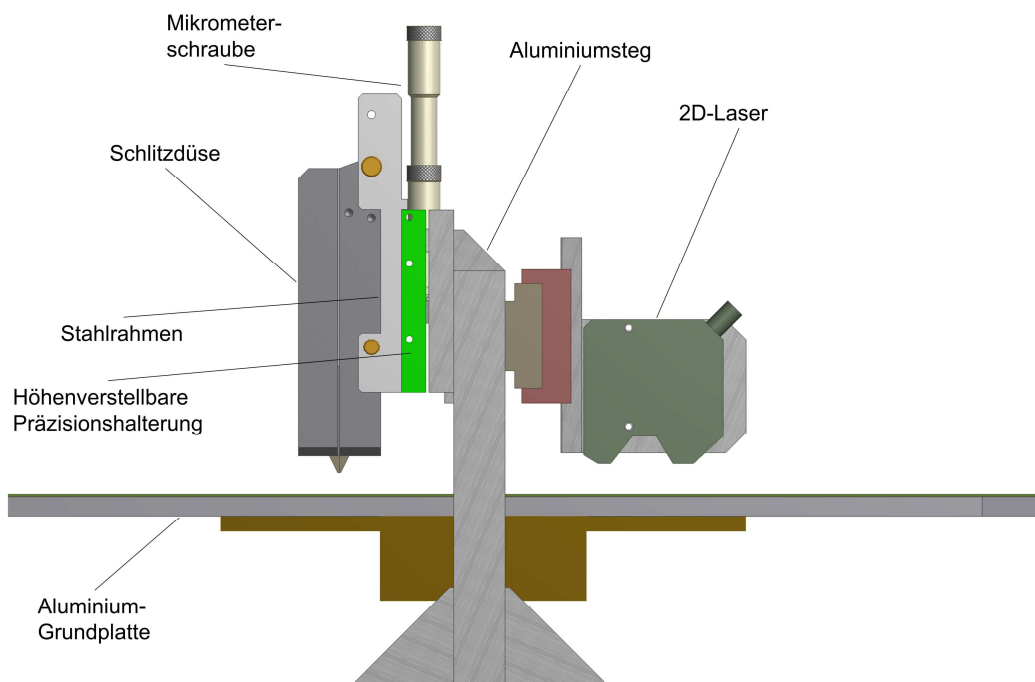


Abbildung 8.1: CAD-Zeichnung des Laborschlitzgießer-Aufbaus. Nicht gezeigt sind der Labortisch, die Lineareinheit mit Motor, sowie die Spritzenpumpe mit Verbindungsschläuchen.

Der Aufbau des Laborschlitzgießers ist schematisch in Abbildung 8.1 gezeigt. Die verwendete, selbst konstruierte Schlitzdüse zeichnet sich durch einen vierteiligen Aufbau aus, wie in Abbildung 8.2 schematisch gezeigt. In eine der beiden rechteckigen Düsenhälften ist die Kontur des Beschichtungskanals eingefräst. Die Gegenseite dagegen zeichnet sich durch eine komplett plan gefräste Oberfläche aus. Mit Hilfe zweier Zentrierstifte wird die präzise Positionierung der Düsenhälften während der Verschraubung erreicht und mittels zehn M8-Schrauben wird eine Presspassung realisiert, die die Dichtheit der Düse garantiert. Durch die austauschbaren Einlageelemente an der Düsen Spitze lässt sich der Beschichtungsspalt definiert zwischen $0\ \mu\text{m}$ und $2.500\ \mu\text{m}$ variieren (in Abhängigkeit von der Fertigungsgenauigkeit) und eine flexible Einstellbarkeit erreichen.

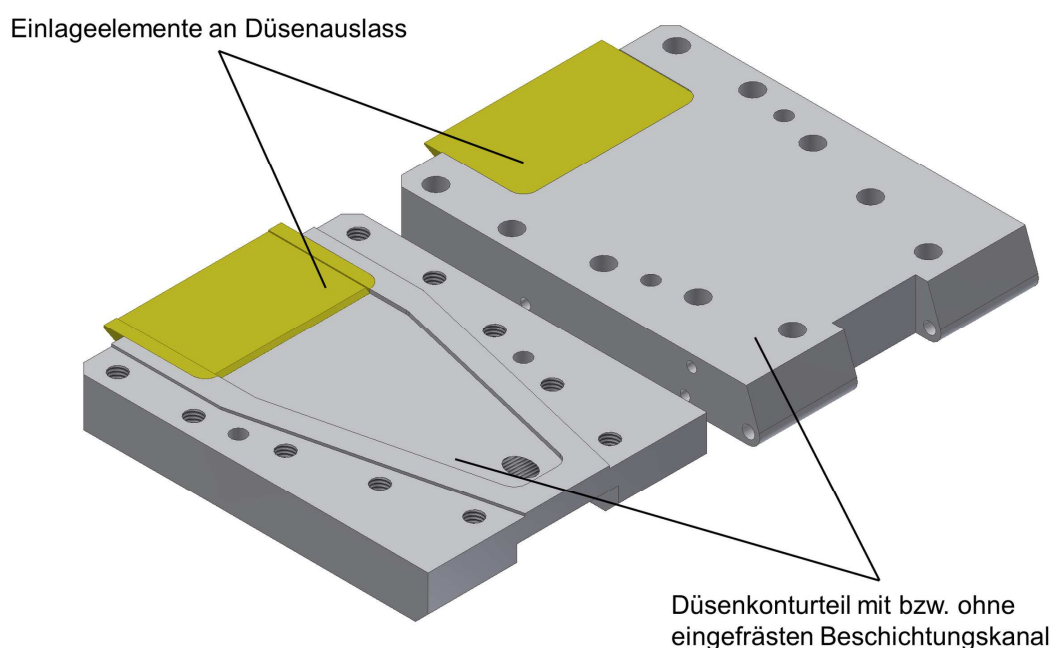


Abbildung 8.2: CAD-Zeichnung der selbst konstruierten, vierteiligen Schlitzdüse.

8.2 Ergänzende rheologische Untersuchungen

Zur Bestimmung des Fließverhaltens der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Elektroden slurries wurden Fließkurven mit Hilfe eines schubspannungsgesteuerten Platte-Platte-Rheometers ermittelt. Hierbei wurde die Schubspannung stets rampenförmig vorgegeben (siehe: Abbildung 21 in Kapitel 3.3.2). Bei viskoelastischen Stoffen, die eine relevante Relaxationszeit besitzen, sollte dagegen eine stufenförmige Schubspannungsvorgabe erfolgen, um dem Material Zeit zur Relaxation zu geben. In Abbildung 8.1 ist beispielhaft für zwei Slurries ($\phi_{\text{solid}} = 20\ \text{vol}\%$, $\phi_{\text{sek}} = 0\ \text{vol}\%$ bzw. $\phi_{\text{sek}} = 2\ \text{vol}\%$) die Viskosität η in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$ gezeigt für Messungen mit rampenförmiger und mit stufenförmiger Schubspannungsvorgabe. Da die Fließkurven bei unterschiedlicher Art der Schubspannungsvorgabe im

Rahmen der Messungenauigkeit identische Werte liefern, kann angenommen werden, dass die Slurries vernachlässigbar kleine Relaxationszeiten besitzen und somit Messungen mit rampenförmiger Schubspannungsvorgabe zulässig sind.

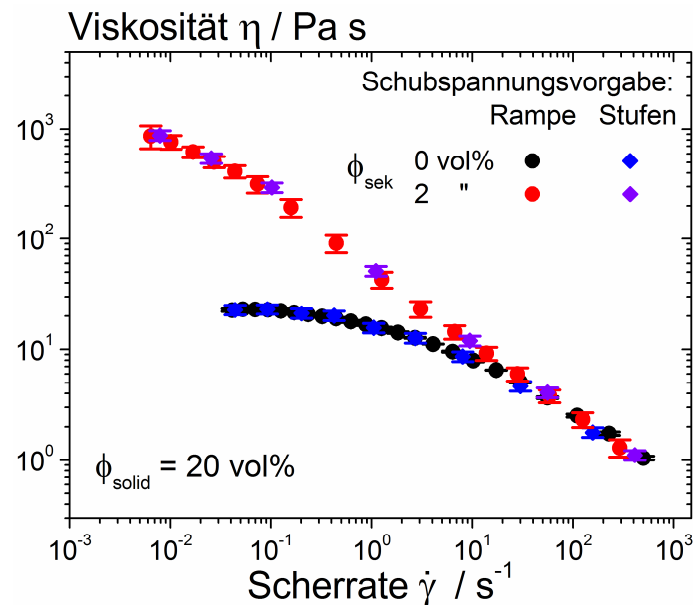


Abbildung 8.3: Vergleich von rampenförmiger und stufenförmiger Schubspannungsvorgabe auf die Fließkurven eines herkömmlichen Elektrodenlurries ohne Zweitphasenzugabe und eines Kapillarsuspensionslurries mit $\phi_{\text{sek}} = 2 \text{ vol\%}$.

In Abbildung 8.2 ist der Einfluss des Leitfähigkeitsadditivs Ruß und des SBR-Dispersionsbinders auf das Fließverhalten von herkömmlichen Kapillarsuspensionslurries ohne Zweitphase gezeigt. Durch eine Variation des Rußanteils zwischen 0,00 vol% und 1,19 vol% im Slurry wird ersichtlich, dass das Fließverhalten im Bereich hoher Scherraten ($\dot{\gamma} \geq 10 \text{ s}^{-1}$) im Rahmen der Messungenauigkeit unabhängig vom Rußanteil im Slurry ist (siehe: Abbildung 8.2a). Im Bereich der Nullviskosität steigt die Viskosität jedoch mit zunehmendem Rußanteil deutlich an. Dies ist auf die hohe spezifische Oberfläche der nanoskaligen Rußpartikel ($A_{\text{spez}} = 62 \text{ m}^2/\text{g}$) zurückzuführen. Der Anteil der wässrigen SBR-Dispersion beeinflusst das Fließverhalten im untersuchten Mengenbereich praktisch nicht, was für Dispersionsadditive so zu erwarten ist (siehe: Abbildung 8.2b).

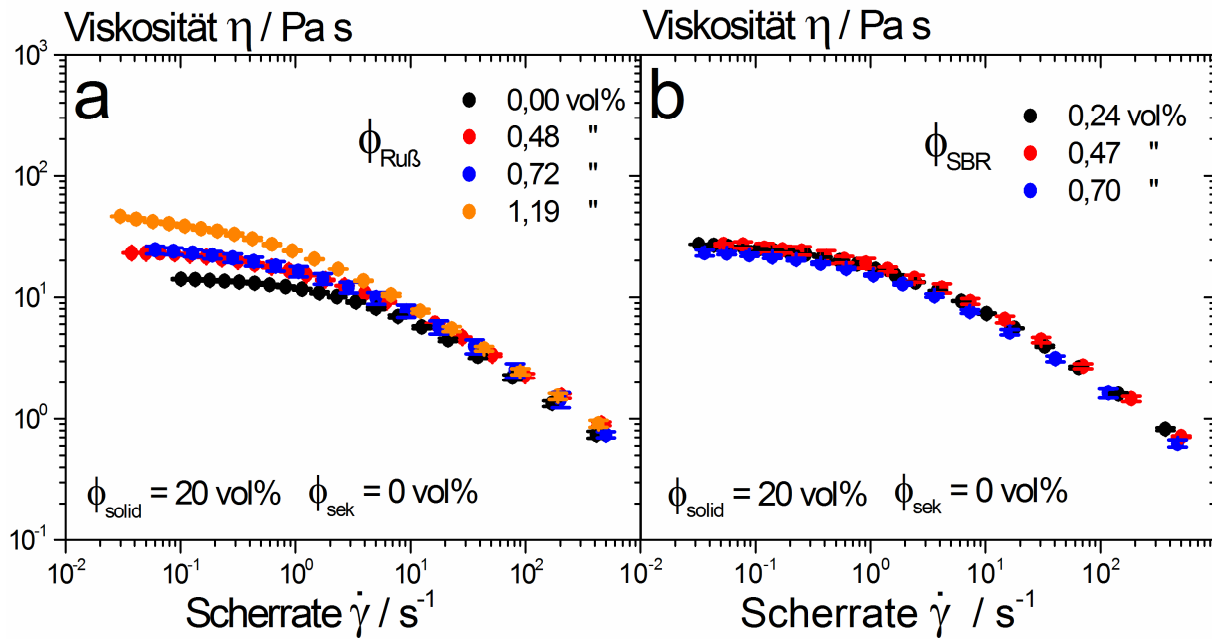


Abbildung 8.4: (a) Einfluss des Anteils des Leitfähigkeitsadditivs Ruß (*Super C65*) und (b) des verwendeten SBR-Dispersionsbinders auf das Fließverhalten herkömmlicher Elektrodenslurries ohne Zweitphasenzugabe.

In Kapitel 4.2 wird der Einfluss der Prozessführung bei Einsatz eines Dissolvermischers auf die Desagglomeration partikulärer Strukturen im Slurry diskutiert. Bei Dispergiervverfahren A wird zunächst die finale Menge sämtlicher Feststoffe vorgelegt, allerdings nicht die gesamte Menge an Lösungsmittel. Während der Dispergierung wird die Suspension schließlich schrittweise verdünnt. In der Folge lässt sich eine gute Desagglomeration für sämtliche finalen Gesamtfeststoffanteile erreichen. Vergleichend zu Verfahren A kommt Dispergiervverfahren B zum Einsatz, bei dem die finale Slurryzusammensetzung direkt vorgelegt wird und bei gleichen Dispergierbedingungen prozessiert wird. In der Folge wird insbesondere für niedrige, finale Gesamtfeststoffanteile eine schlechte Desagglomerierung erreicht. Hieraus lässt sich nun die Frage ableiten, in wie weit das Vorhandensein von Agglomeraten das Fließverhalten der fertig prozessierten Slurries beeinflusst. In Abbildung 8.3 sind die Fließkurven von Slurries, prozessiert nach den beiden Dispergiervverfahren, bei variiertem finalen Gesamtfeststoffanteil gezeigt. Offensichtlich hat das Dispergiervverfahren im Rahmen der Messungenauigkeit keinen Einfluss auf das Fließverhalten der Slurries, trotz teils großer Unterschiede bzgl. des Desagglomerationsgrads. Einzelne große Agglomeratstrukturen beeinflussen die makroskopischen, rheologischen Eigenschaften der Suspensionen demnach in vernachlässigbarem Maße.

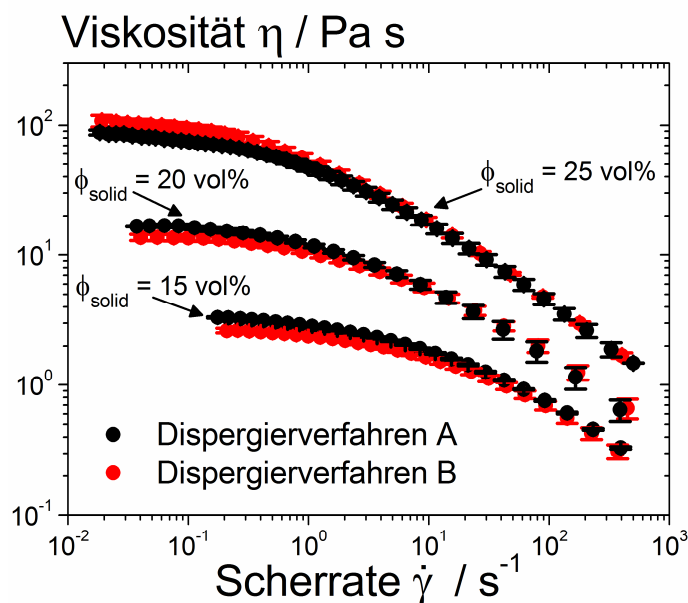


Abbildung 8.5: Einfluss des Dispergierverfahrens (Verfahren A: Vorlegen sämtlicher Feststoffe und schrittweises Verdünnen, bzw. B: Vorlegen der finalen Slurryzusammensetzung) auf das Fließverhalten von wässrigen Anodenslurries bei variiertem, finalen Gesamtfeststoffanteil ϕ_{solid} .

8.3 Ergänzende Summenfrequenz-Spektroskopie Messungen

In Kapitel 4.3.1.3 wurde mit Hilfe von Summenfrequenz-Spektroskopie (SFS) Messungen die Verdrängung zuvor adsorbierter CMC-Moleküle auf den Graphitoberflächen durch polare Zweitflüssigkeiten nachgewiesen. Äquivalente Versuche wurden ebenfalls mit PVP als Verdickungsmittel in Graphitsuspensionen durchgeführt. Hierzu wurden Graphitpartikel aus einer wässrigen, mit PVP versetzten Suspension auf einem Glasträger getrocknet. Im Anschluss wurden die Partikel mit verschiedenen Zweitflüssigkeiten überschichtet und die Zweitphase schließlich durch einen Stickstoffstrahl verdrängt, bevor die spektroskopischen Messungen durchgeführt wurden. Die schwarzen Kurven in Abbildung 8.4 zeigen das SFS-Signal vor und die roten Kurven zeigen das SFS-Signal im Anschluss an die Behandlung mit den verschiedenen Zweitphasen. Der Kontakt mit polaren organischen Fluiden führt zu einem vollständigen Verschwinden der beiden PVP-typischen Peaks bei 1.500 cm^{-1} und bei knapp 1.700 cm^{-1} , was sich durch eine Verdrängung der adsorbierten Polymere von den Partikeloberflächen erklären lässt (siehe: Abbildung 8.4a-c). Vergleicht man nun die SFS-Spektren vor und nach Behandlung mit unpolaren Zweitflüssigkeiten (siehe: Abbildung 8.4d-f), so sind für Heptan und Dodecan praktisch keine Veränderungen im Spektrum zu erkennen. Toluol dagegen führt zu einer deutlich erhöhten Signalstärke in Bezug auf die adsorbierten PVP-Polymere. Dies lässt auf eine veränderte Ausrichtung, nicht aber auf ein Verdrängen der adsorbierten PVP-Moleküle schließen.

Somit kann festgehalten werden, dass sich bei Einsatz von unpolaren Zweitphasen die Oberflächenbelegung mit PVP-Molekülen nicht ändert bzw. ein Verdrängen adsorbierter Komponenten nicht stattfindet. Dieses Ergebnis ist konsistent zu den Beobachtungen für mit CMC stabilisierten Graphitsuspensionen.

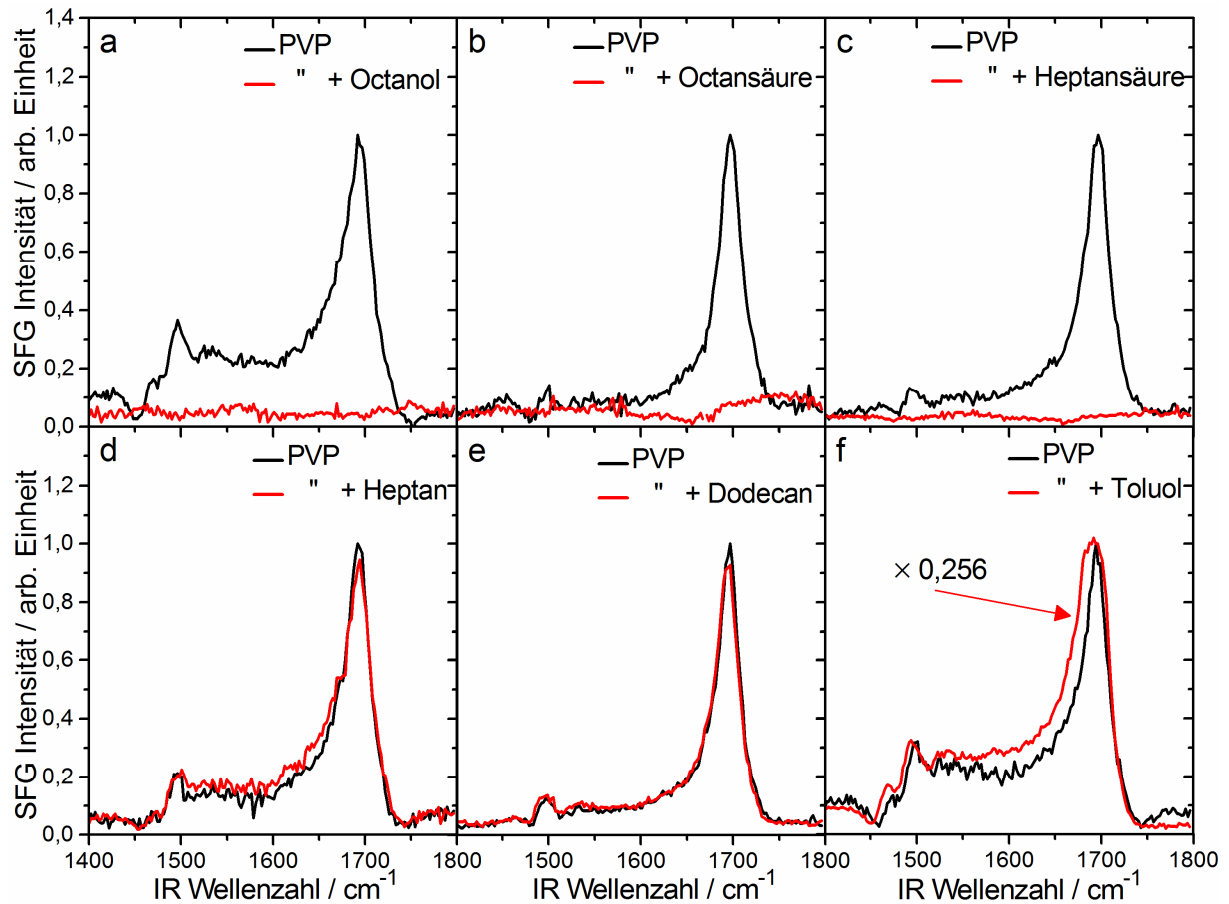


Abbildung 8.6: SFS-Spektren an Grenzflächen von Graphitpartikeln (SMGPA) suspendiert in wässriger PVP-Lösung vor (schwarze Kurve) und nach (rote Kurve) Überschichten mit folgenden organischen Zweitflüssigkeiten: (a) Octanol, (b) Octansäure, (c) Heptansäure, (d) Heptan, (e) Dodecan und (f) Toluol. Vor Aufnahme der SFS-Spektren wurde die Zweitphase mit Hilfe eines Stickstoffstrahls komplett verdrängt.

8.4 MATLAB Programmierung

8.4.1 Auswertung von Nassfilmkanten detektiert mittels 2D-Lasertriangulation

```
%% Initialisierung
```

```
tic
clear all; warning off; clc;
```

```
disp '+++      Auswertung_laeuft...      +++'
```

%% Eingabe der Konstanten

```

% a=x, b=y
ymax = 700;           % Anzahl einzulesender Datenpunkte
headlinenr = 15;      % Anzahl an Überschriftszeilen
l=0.00875;           % Laserpunktabstand [µm] (ax*Laserpunktabstand = a1
kmin= 1;             % Nummer der Startdatei
kmax= 10;            % Anzahl Einzeldaten
Glaettungsnr = 30;    % Glättungsparameter
y_abw = 0.1;         % Abweichung in % vom maximalen Wert, ab wann mittlere
Steigung berechnet wird

type = '0_0%-Oct_20%FS'; % Dateiname OHNE Nummerierung

```

%% Berechnungen

```

mkdir('Uebersicht_Auswertungen');

for k=kmin:kmax;

filename = [num2str(k) ' ' type '.csv']; % Einlesen der Da-
tendatei
[b1]= textread(filename, '%n', ymax, 'headerlines',headlinenr); % Einlesen
der Datendatei, Anzahl Punkte, Anzahl Überschriftszeilen

axmin= 1;           % Anfangspunkt x-Werte
axmax= ymax;       % Endpunkt x-Werte = Anzahl y-Werte

[b2]= flipud(b1); % Invertieren von Vektor a1
ax=axmin:1:axmax; % x-Vektor Definition: Anfang, Ab-
stand, Ende
a1=ax* l;          % x-Achse verknüpft mit Abstand von
Laserpunkten, ax= Vektor mit Abstand 1, a1= Vektor mit Abstand 8.75µm
m1=[a1',b2];      % Gesamtmatrix-Definition

% Plot eingelesene + invertierte Rohdaten

%% Nullpunkt bestimmen
b2anf= b2(1:10); % Vektor mit 10-Elementen im Anfangs-
bereich
b2anfmean= mean(b2anf); % Mittelwert der Abweichung im An-
fangsbereich
b_ein= ones(1,ymax); % Einheitsvektor mit ymax Elementen
(Zeilenvektor)
bdiff= b_ein* b2anfmean; % Differenzvektor aus Einheitsvektor *
Mittelwert der Abweichung
b3= b2- bdiff'; % Differenz aus a3 und Abweichung gibt
a4 (genullte Kurve)

% figure(1), plot(a1',b3);

%% Sigmodal-Fit

sigfunc = @(d, x)(d(1)* exp(-exp(-d(2)*(x- d(3))))); % Fit-Funk-
tionsname: SGompertz in Origin

```

```

A0 = [0.25, 1, 1]; %// Initial
values fed into the iterative algorithm

A_fit = nlinfit(a1', b3, sigfunc, A0); % a1'_x-Werte,
b3_y-Werte, Fit-Parameter als A_fit ausgegeben

%func_y= (A_fit(1)./(A_fit(2) + exp((-a1')*A_fit(3) + A_fit(4)))); %
schlechter Fit
fy= A_fit(1)* exp(-exp(-A_fit(2)*(a1'- A_fit(3)))); %
neuer Fit

[beta,R,J,CovB,MSE]= nlinfit(a1', b3, sigfunc, A0); %
Ausgabe des mittleren Fehlerquadrats als MSE

figure (2)
hold on,
subplot(3,4,k), plot(a1',fy', 'Linewidth',2, 'Color', 'red')
hold on,
subplot(3,4,k), plot(a1',b3, 'Linewidth',2, 'Color', 'blue');
hold off,
axis([0 7 -0.05 0.3]);

MSE2=(sum((fy-b3).^2))/ymax;

%% Spline zur Bestimmung der max. Steigung

intweite= 1; % Interpolationsweite bei
spline-Funktion
spx= axmin:intweite:axmax; % spx definiert Wertebereich
(axmin, axmax) und Abstand der Punkte (0.1) von spy
spy= spline(ax',fy,spx); % spy ist kubische Interpolati-
tion um spy zu spx zu finden

max_steig = 0;
for i=1:length(spy)-1
    if abs(spy(i+1)-spy(i)) > max_steig
        max_steig = abs(spy(i+1)-spy(i));
        spy_nr = i;
    end
end
xWendepunkt = spy_nr *intweite* l; % xWendepunkt ist x-Wert
der max. Steigung
Steigungsmax = max_steig/intweite/l; % mWendepunkt ist Stei-
gung an der Stelle der maximalen Steigung

for j=1:10 % Steigungsmittelung: 10
    Punkte rund um max. Steigungs-x-Wert
    spy_nrmin= spy_nr-5;
    steigj= abs(spy(spy_nrmin+j+1)-spy(spy_nrmin+j));

    Sammel_Steig(j)=([steigj]/intweite/l) ;
end
SteigungsmaxMittel= mean(Sammel_Steig'); % mittlere Steigung am
Wendepunkt
Steigungswinkel_Maxmittel= atan (SteigungsmaxMittel)*360/(2*pi);

```

```

%% Bestimmung der mittleren Steigung
fy_anf= fy(1:10);
fy_end= fy(ymax-10:ymax);

fy_anfmean= mean(fy_anf);
fy_endmean= mean(fy_end);
fy_abw= fy_endmean*y_abw ;

for q=1:length(fy)-1
    yabw_low= abs(fy(q)-fy_anfmean);
    if yabw_low > fy_abw;
        break
    end
end
xabw_low = a1(q);
yabw_low= fy(q);
yabw_lowval = abs(fy(q)-fy_anfmean);

for t= 1:length(fy)-1
    tt= length(fy)-t;
    yabw_high= abs(fy_endmean-fy(tt));
    if yabw_high > fy_abw;
        break
    end
end
xabw_high= a1(tt);
yabw_high= fy(tt);
yabw_highval = abs(fy_endmean-fy(tt));

deltax= xabw_high-xabw_low;
deltay= yabw_high-yabw_low;
Steigung_mittel= deltay/deltax;
Steigungswinkel_mittel= atan (Steigung_mittel)*360/(2*pi);
yabwlokal=fy-b3;
% Abweichung im y-Wert
m2=[a1',b3,fy,yabwlokal];
% Generierung der x- und y-Wertematrix m2
dlmwrite(['Uebersicht_Auswertungen\' num2str(k) ' ' 'x-y-Werte.txt'], [m2],
'delimiter', '\t', 'precision', 4); % Befehl zur Ausgabe der x- und y-Wer-
tematrix m2

%% Resultierende Matrizen und Statistische Berechnungen

Sammel_1(k)= {SteigungsmaxMittel};
Sammel_2(k)= {xWendepunkt};
Sammel_3(k)= {Steigung_mittel};
Sammel_4(k)= {Steigungswinkel_mittel};
Sammel_5(k)= {xabw_low};
Sammel_6(k)= {xabw_high};
Sammel_7(k)= {Steigungswinkel_Maxmittel};
Sammel_8(k)= {deltax};
Sammel_9(k)= {fy_endmean};

```

```
end
```

```
hold off,
```

%% Datenausgabe

```
dlmwrite(['Uebersicht_Auswertungen\' 'Steigungsmax_Mittel.txt'], [Sam-
mel_1], 'delimiter', '\t', 'precision', 4)
dlmwrite(['Uebersicht_Auswertungen\' 'max_Steigungswinkel.txt'], [Sam-
mel_7], 'delimiter', '\t', 'precision', 4)
dlmwrite(['Uebersicht_Auswertungen\' 'Steigung_mittel.txt'], [Sammel_3],
'delimiter', '\t', 'precision', 4)
dlmwrite(['Uebersicht_Auswertungen\' 'Steigungswinkel_mittel.txt'], [Sam-
mel_4], 'delimiter', '\t', 'precision', 4)
dlmwrite(['Uebersicht_Auswertungen\' 'delta_x.txt'], [Sammel_8], 'delimi-
ter', '\t', 'precision', 4)
dlmwrite(['Uebersicht_Auswertungen\' 'y-Schichthoehe.txt'], [Sammel_9],
'delimiter', '\t', 'precision', 4)
dlmwrite(['Uebersicht_Auswertungen\' 'xWendepunkt.txt'], [Sammel_2], 'deli-
miter', '\t', 'precision', 4)
```

%% Mittelung der Steigungen und Ausgabe

```
fin_Steigungsmax_mean= mean(cell2mat(Sammel_1));
fin_Steigungsmax_std = std(cell2mat(Sammel_1));
fin_maxSteigungswinkel_mean = mean(cell2mat(Sammel_7));
fin_maxSteigungswinkel_std = std(cell2mat(Sammel_7));
fin_Steigungsmittel_mean = mean(cell2mat(Sammel_3));
fin_Steigungsmittel_std = std(cell2mat(Sammel_3));
fin_Steigungswinkel_mean = mean(cell2mat(Sammel_4));
fin_Steigungswinkel_std = std(cell2mat(Sammel_4));
fin_deltax_mean = mean(cell2mat(Sammel_8));
fin_deltax_std = std(cell2mat(Sammel_8));
fin_fy_end_mean = mean(cell2mat(Sammel_9));
fin_fy_end_std = std(cell2mat(Sammel_9));
fin_xWendepunkt_mean = mean(cell2mat(Sammel_2));
fin_xWendepunkt_std = std(cell2mat(Sammel_2));
```

% Ausgaben der finalen Mittelwerte und Standardabweichungen

```
dlmwrite('Ergebnisse_Gesamtmittlung.txt', [fin_Steigungsmax_mean, fin_Stei-
gungsmax_std, ...
    fin_maxSteigungswinkel_mean, fin_maxSteigungswinkel_std, fin_Steigungs-
mittel_mean, fin_Steigungsmittel_std, ...
    fin_Steigungswinkel_mean, fin_Steigungswinkel_std, fin_deltax_mean,
fin_deltax_std, fin_fy_end_mean, fin_fy_end_std, ...
    fin_xWendepunkt_mean, fin_xWendepunkt_std], 'delimiter', '\t', 'preci-
sion', 4);

disp '+++      Auswertung_beendet      ++++'
toc
clear all;
```

8.4.2 Auswertung von Haftkraftmessungen ermittelt im 90°-Schältest

%% Initialisierung

```
tic
clear all; warning off; clc
```

```
disp '+++      Auswertung_laeuft...      +++'
```

%% Eingabe der Konstanten

```
S_1= 0.7;           % Untere Schranke
S_2= 0.5;           % Obere Schranke
```

```
v=5;                % Abzugsgeschwindigkeit [mm/s]
b=25;               % Breite der Abzugsschicht [mm]
```

```
kmin= 1;            % Nummer der Startdatei
kmax= 3;            % Anzahl Einzeldaten
type = 'R-0%_Z-0%_300µm-Rakelspalt_20150128'; % einzulesender Dateiname
```

%% Komma - Punkt- Umwandlung

```
P=1;                % P = 1 --> Komma zu Punkt bzw. P = 2 --> Punkt zu Komma
```

```
for k=kmin:kmax
```

```
    filename = [num2str(k) ' ' type '.tab'];
    file      = memmapfile(filename, 'Writable', true);
    comma     = uint8(',');
    point     = uint8('.');
    if P == 1
        file.Data(( file.Data==comma)') = point;
        fclose('all');
    elseif P == 2
        file.Data(( file.Data==point)') = comma;
        fclose('all');
    end
```

```
end
```

```
clear filename; clear file; clear comma; clear point;
```

%% Berechnungen

```
mkdir('Kraft_Weg');
mkdir('Einzelmittelung');
```

```
for k=kmin:kmax;
```

```
    filename = [num2str(k) ' ' type '.tab'];
    [a1, a2, a3] = textread(filename, '%n %n %n', 'headerlines', 4);
    u=abs(a2);
```



```

% Festlegen des Wegendes

Weg_max=max(u);

% Berechnung der zum Wegende zugehörige Zeilennummer
for i=1:length(u)
    if u(i) == Weg_max
        i;
        break
    end
end

% Berechnung obere und untere Schranke
%g1=S_1*length(a1); g2=S_2*length(a1);
g2=floor(S_2*i); g1=ceil(g2-S_1*g2);

% Datenauswahl anhand gesetzter Schranken
M_1=a1(g1:g2);
M_2=a2(g1:g2);
M_3=a3(g1:g2);
M_ges=[M_1,M_2,M_3];

%% Mittelwertsberechnung

Kraft_mittel=mean(M_1);
Kraft_Staabw=std(M_1);
Kraft_max=max(M_1);
Kraft_min=min(M_1);
Spann_mittel=mean(M_1)/b;
Spann_Staabw=std(M_1)/b;

Sammel(k)= {Kraft_mittel};
Sammel_1(k)= {Kraft_Staabw};
Sammel_2(k)= {Kraft_max};
Sammel_3(k)= {Kraft_min};
Sammel_4(k)= {Spann_mittel};
Sammel_5(k)= {Spann_Staabw};
Sammel_6(k)= {a1}; % Kraft roh
Sammel_7(k)= {u}; % Weg roh
Sammel_8(k)= {M_1}; % Kraft Auswahl
Sammel_9(k)= {M_2}; % Weg Auswahl

dlmwrite(['Kraft_Weg\' num2str(k) ' ' 'Kraft_Weg.txt'], [M_2, M_1], 'deli-
minter', '\t', 'precision', 6)
dlmwrite(['Einzelmittelung\' num2str(k) ' ' 'Einzelmittelung.txt'],
[Kraft_mittel, Kraft_Staabw, Kraft_max, Kraft_min, Spann_mittel,
Spann_Staabw], 'delimiter', '\t', 'precision', 6)

clear a1;clear a2;clear a3;clear Kraft_mittel;clear Kraft_Staabw;clear
Kraft_max;clear Kraft_min;clear Spann_mittel;clear Spann_Staabw;clear
M_ges;clear M_1;clear M_2
clear M_3; clear f;clear x;clear Spannung;clear x_1;

end

```

%% Resultierende Matrizen und Statistische Berechnungen

```

F_Mittel=mean(cell2mat(Sammel));
F_Staabw=std(cell2mat(Sammel));
Spann_Mittel=mean(cell2mat(Sammel_4));
Spann_Staabw=std(cell2mat(Sammel_4));

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_6));
ncol=cellfun(@length,Sammel_6);
Kraft_roh_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_6));
for k=1:numel(ncol)
    Kraft_roh_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_6{k};
end
Kraft_roh_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_7));
ncol=cellfun(@length,Sammel_7);
Weg_roh_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_7));
for k=1:numel(ncol)
    Weg_roh_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_7{k};
end
Weg_roh_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_8));
ncol=cellfun(@length,Sammel_8);
Kraft_Auswahl_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_8));
for k=1:numel(ncol)
    Kraft_Auswahl_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_8{k};
end
Kraft_Auswahl_Sammel;

lmax=max(cellfun(@length,Sammel_9));
ncol=cellfun(@length,Sammel_9);
Weg_Auswahl_Sammel=zeros(lmax,numel(Sammel_9));
for k=1:numel(ncol)
    Weg_Auswahl_Sammel(1:ncol(k),k)=Sammel_9{k};
end
Weg_Auswahl_Sammel;

%% Datenausgabe

% Einzelwerte
dlmwrite('Ergebnisse_Gesamtmitlung.txt',[F_Mittel,F_Staabw,Spann_Mittel,Spann_Staabw], 'delimiter','\t','precision',6);

% Diagramm
figure(1),
plot(Weg_roh_Sammel,Kraft_roh_Sammel,'.',...
    Weg_Auswahl_Sammel,Kraft_Auswahl_Sammel,'ok');
axis([-Inf Inf 0 0.3]);
xlabel('Weg / mm'), ylabel('Kraft / N');
print('-djpeg','-r150','Kraft_Weg');

```

```
disp '+++      Auswertung_beendet      ++++'  
toc
```