Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Verbundvorhaben: Entwicklung von epoxid-basierten Bindern auf Basis nachwachsender Rohstoffe für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien (BeBAT)

Teilvorhaben 1: Entwicklung und Charakterisierung der Binder und der Elektrodenfolien

Teilvorhaben 2: Entwicklung und Charakterisierung biobasierter Epoxidklebstoffkomponenten

Teilvorhaben 3: Untersuchung und Optimierung der Elektrodenfolienfertigung

Zuwendungsempfänger:

Teilvorhaben 1: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
Institut für Füge- und Schweißtechnik

Teilvorhaben 2: Thünen-Institut für Agrartechnologie

Teilvorhaben 3: Custom Cells Itzehoe GmbH

Förderkennzeichen:

22026414, 22006415, 22006515

Laufzeit:

01.11.2015 bis **31.10.2018**

Datum der Veröffentlichung:

10.07.2019

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Schlussbericht

I. Ziele

Wegen der hohen Energiedichte, der geringen Selbstentladung und einer hohen Zyklusstabilität der Lithium-Ionen-Batterien werden diese immer wichtiger im Bereich der Elektromobilität und in der stationären Speicherung von elektrischer Energie. Das aktuell verwendete Bindemittel basiert auf dem physikalisch trocknenden Binder Polyvinylidenfluorid (PVDF). Es lässt sich allerdings nur in wenigen Lösungsmitteln lösen, ist hochpreisig (15-20 US$/kg) und zeigt mechanische Nachteile, wie eine mangelnde Elastizität, in der Anwendung. Besonders problematisch ist jedoch das zurzeit eingesetzte Lösungsmittel, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Es hat reproduktionstoxische Wirkung und wird von der European Chemicals Agency als besonders besorgniserregend eingestuft. Aus Gründen der Arbeitssicherheit und des Umweltschutzes müssen daher bei seiner Verwendung sehr hohe Auflagen bei der Elektrodentrocknung und dem Recycling erfüllt werden. Um ihren Herstellungsprozess und ihre Umweltverträglichkeit zu verbessern, wird in diesem Projekt als Binder ein Epoxidharz auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen eingesetzt.

Eine Möglichkeit teilweise biobasierte Epoxide herzustellen, besteht darin, Bisphenol-A-diglycidylether aus Bisphenol-A und biobasiertem Epichlorhydrin, umzusetzen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin Bisphenol-A-diglycidylether mittels Fettsäuren zu modifizieren. Um Epoxide frei von Bisphenol-A-diglycidylether zu erhalten, kommen cycloaliphatische Epoxide und epoxidierte Pflanzenöle in Betracht. Im Besonderen werden hier das epoxidierte Sojabohnenöl (ESBO) und Leinöl (ELO) benannt. Diese langkettigen Moleküle bilden je nach Epoxidzahl und Härter harte bis weiche und elastische Systeme. Mit den letztgenannten Epoxiden lassen sich Netzwerke mit bis 100% Bioanteil, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt aus nachwachsenden Rohstoffen, herstellen.

1. Aufgabenstellung

Der Fokus dieses Vorhabens liegt auf der Entwicklung alternativer Bindersysteme für Lithium-Ionen-Batterien. Als Rohstoffe werden biobasierte Edukte auf Basis von Epoxiden herangezogen. Die Eigenschaften und Struktur der Binder werden auf die Anforderungen eines alternativen Kathodenbinders zu PVDF hin angepasst. Zur Erreichung der Zielstellung wird für eine systematische Entwicklung dieser Binder das Projekt in drei Hauptarbeitspakete aufgeteilt:

1) Biobasierte Epoxidklebstoffkomponenten
2) Binder und Elektrodenfolien
3) Optimierung der Elektrodenfertigung

Die Vernetzung dieser einzelnen Arbeitspakete ist im folgenden Schema dargestellt:

Abbildung 1: Vernetzung der Arbeitspakete und Verbundpartner

2. Stand der Technik

Li-Ionen-Batterien

Li-Ionen-Batterien werden aufgrund ihrer hohen Energiedichte und ihres geringen Gewichts besonders als sekundäre Batterien in tragbaren elektrischen und elektronischen Geräten eingesetzt und dienen in der Elektromobilität als Energiespeicher für Pedelecs (Pedal Electric Cycle) und E-Bikes, Elektroautos, moderne Elektrorollstühle und Hybridfahrzeuge. Darüber hinaus wird den Lithium-Akkumulatoren bei stationären Energiespeichersystemen z. B. zur Speicherung regenerativ erzeugter Energien im häuslichen Umfeld) eine stark steigende Bedeutung und Verbreitung prognostiziert.

In **Abbildung 2** ist ein Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle dargestellt.

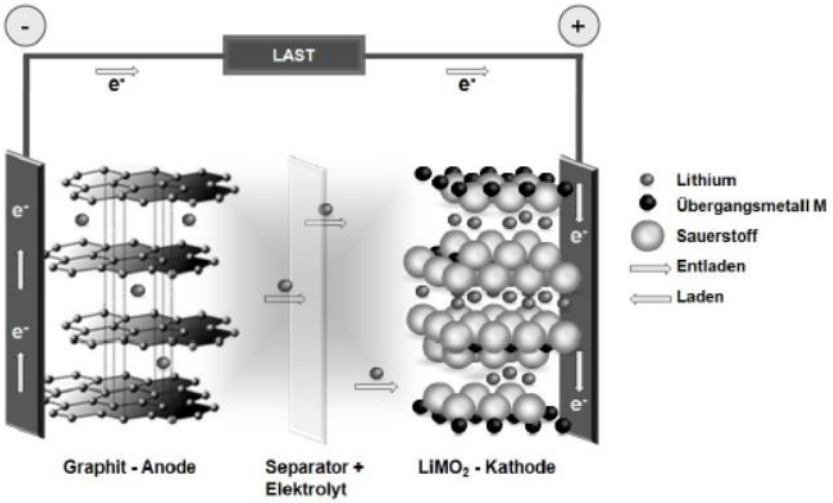


Abbildung 2: Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie (Ketterer et al. 2009)

Die Elektroden sind durch einen Separator, eine poröse Membran aus Polyolefinen, voneinander getrennt. Die Elektroden sind umgeben von einem ionenleitfähigen Elektrolyten, in dem ein dissoziiertes Lithium-Leitsalz $LiPF_6$ gelöst in wasserfreien, organischen Lösemittels (Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethoxycarbonat) enthalten ist, einem Polymer-Elektrolyten oder einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt. Beim Entladen und Laden der Batterie wandern einzelne Lithium-Ionen zwischen den Elektroden hin und her und werden in den Aktivmaterialien eingelagert.

Lithium ist aufgrund seines leichten Äquivalentgewichts ($M = 6{,}94\ g \cdot mol^{-1}$) und dem größten Standardoxidationspotential aller Elemente (−3,04 V bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode) als Elektrodenmaterial zur Entwicklung von Batterien hoher Energiedichte geeignet. Als Kationenmaterial werden tetragonal verzerrte, inverse Spinellstrukturen als Lithiumionenquelle eingesetzt. Zur Verbesserung der Zellsicherheit im Hinblick auf ihre thermische Stabilität werden bevorzugt Lithiummanganspinelle und Lithiumeisenphosphate eingesetzt. Mittels TGA-Messungen konnte eine sehr hohe Temperaturstabilität dieser Kathodenmaterialien aufgezeigt werden (Kunze 2011).

Als Anodenmaterial wird üblicherweise Graphit eingesetzt, neuartige Materialen zeichnen sich durch spezielle Morphologien aus wie z. B. MesoCarbon MicroBeads (MCMB). Solche amorphen Kohlenstoffmodifikationen weisen teilweise eine bessere Strombelastbarkeit auf und sind stabiler sowie sicherer in Verbindung mit neuartigen Elektrolyten und Kathodenmaterialien. Um die Lithiumspeicherkapazität deutlich zu erhöhen, werden auch Mischungen aus Kohlenstoff und Silicium eingesetzt. Aufgrund der bisher noch geringen Zyklenstabilität dieser Materialien ist der Forschungsbedarf in diesem Bereich sehr hoch (Korthauer 2013).

Derzeit erfolgt eine Bindung des aktiven Elektrodenmaterials in Polyvinylidenfluorid (PVDF), gelöst in N-methyl-2-pyrrolidon (NMP). PVDF wird aufgrund seiner hohen Festigkeit und chemischen und elektrochemischen Beständigkeit in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt. Es wird jedoch verstärkt nach einem alternativen Binder gesucht, da neben den erwähnten Vorteilen PVDF auch Schwächen zeigt, z. B. bei der Zyklenstabilisation. PVDF ist ein hartes, nicht elastisches Material und kann den beim Laden und Entladen auftretenden Volumenänderungen nicht standhalten. Es entstehen Risse in der Elektrodenschicht und Delamination treten auf, so dass der elektrische Kontakt abgebrochen und dadurch die Leistung der Batterie verringert wird. PVDF ist ein sehr hochpreisiges Polymer (15-18 €/kg) und muss in einem toxischen Lösungsmittel gelöst werden (NMP). Daneben ist es schwierig, PVDF am Ende der Batterielaufzeit zu

entsorgen. Daher ist man bestrebt, nicht-fluorierte Binder einzusetzen, wie Poly(phenylformaldehyd), Poly(vinylchlorid) oder auch Poly(acrylnitril) (Courtel et al. 2011).

Die Lebensdauer einer Lithium-Ionen-Batterie wird durch unterschiedliche Degradationsmechanismen in der Zelle bestimmt. Durch diese Degradationsreaktionen werden die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle wie beispielsweise die verfügbare Kapazität, Energie und Leistung oder die mechanische Integrität der Zelle verschlechtert. Die Ursachen der Alterung der Zelle sind die dynamischen Belastungen beim Laden und Entladen und die dadurch verursachten strukturellen Änderungen. Aber auch die Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Elektrolyt und die dadurch entstehenden chemischen Zersetzungsreaktionen und Modifikation von Oberflächenfilmen tragen zur Alterung bei. So kommt es beispielsweise durch die Einlagerung von Lithium-Ionen zur Volumenausdehnung des Elektrodenmaterials, aus denen makroskopische Scherkräfte resultieren, wodurch der Kontakt der Partikel im Aktivmaterial untereinander, der Kontakt zwischen dem Aktivmaterial und Binder und ferner der Kontakt des Binders mit der Ableiterfolie verschlechtert wird und damit auch die Elektronenleitfähigkeit stark herabgesetzt wird. Zu den Degradationsmechanismen gehört vor allem der Abbau der elektrisch isolierenden Deckschicht, die Solid Electrolyte Interphase (SEI), die das Anodenmaterial vor dem Kontakt mit dem Elektrolyten schützt, durch entstehende Flusssäure (HF) aus der Reaktion von $LiPF_6$ mit Wasser und des Abbaus von PVDF (Vetter et al. 2005). Aus der Literatur ist weiterhin bekannt, dass fluorhaltige Polymere mit der geladenen Anode reagieren und Lithiumfluorid (LiF) bilden, so dass eine Abnahme der zur Verfügung stehende Lithiumionen zu messen ist. Hiermit ist ferner eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften verbunden und wiederum ein Abbau der SEI (Du Pasquier et al. 1998); (Spotnitz und Franklin 2003). Aber auch die für die Penetration der Ionen notwenige Porosität des Elektrodenmaterials wird durch die Volumenänderungen und durch die Veränderung des SEI beeinflusst.

Alternative Bindersysteme

Üblicherweise werden Binder auf Basis von fluorierten Polymeren und Copolymeren, vor allem Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen (PVDF-HFP) eingesetzt (Barsykov und Khomenko 2010); (Eom et al. 2012); (Zheng et al. 2012). Aus ökologischer und ökonomischer Sicht ist der Einsatz der genannten fluorierten Polymeren bedenklich, da ihre Verarbeitung den Einsatz von organischen Lösungsmitteln wie N-Methylpyrollidin-2-on (NMP) erfordert. N-Methylpyrollidin-2-on wird als besonders „besorgniserregender Stoff“, vgl. auch die Untersuchungen der United States Environmental Protection Agency, eingestuft und ist in anderen Bereichen der Industrie, z.B. dem Automobilbau, für bestimmte Anwendungen von OEM nicht mehr zugelassen.

Daher existieren sehr viele Veröffentlichungen im Bereich alternativer Bindersysteme. Zum einen wurden unterschiedliche wasserlösliche Bindersysteme, meist auf Basis nachwachsender Rohstoffe, untersucht. Zu diesen Bindern gehört die Natriumcarboxymethylcellulose (Na-CMC) (Hochgatterer 2008); Eom et al. 2012; Buqa et al. 2006; Moretti et al. 2013; Li et al. 2011; Kim et al. 2011; Xu et al. 2013; Li und Wang 2013; Jeong et al. 2012). Zur mechanischen Stabilität wird ein Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) eingemischt. Die Na-CMC zeigt sowohl in der Anode als auch in der Kathode eine ähnliche Haftfestigkeit wie das PVDF, die Haftung zum Aktivmaterial ist aber aufgrund der hohen Anzahl an Hydroxylgruppen sehr viel stärker und die Ionenleitfähigkeit höher als beim PVDF. Ferner ist das Bindermaterial deutlich elastischer als PVDF und eine SEI-Schicht wird signifikant schneller aufgebaut, so dass eine höhere Stabilität und eine längere Lebensdauer erreicht werden. Weiterer Vorteil der Na-CMC ist der Wegfall des Kalandrierens, der sonst aufgrund des Trocknungsschwundes des Binders notwendig ist. Bezogen auf die Temperaturstabilität hat CMC deutliche Schwächen, aber aufgrund der Wasserlöslichkeit kann der Binder beim Recycling gelöst werden und ermöglicht so die vollständige Zurückgewinnung der metallischen Komponenten, was von Vorteil ist. Weitere eingesetzte wasserlösliche Binder auf Basis nachwachsender Rohstoffe, sind Alginat (Xu et al. 2013), Chitosan (Yue et al. 2014) und Catechol (Ryou et al. 2013), die ähnliche Eigenschaften aufweisen wie eine Ca-CMC.

Weitere wasserlösliche Binder, die eine sehr gute Performance und vergleichbar bzw. teilweise bessere Kapazitäten, Haftung etc. als PVDF aufzeigten, sind Xanthan (Courtel et al. 2011), Poly(acrylamid-co-diallyldimethylammoniumchlorid)(AMAC) (Zhang et al. 2004) und Poly(acrylnitril-methylmethacrylat) (Zhang und Jow 2002), Polyacrylnitril und Poly(butylacrylat) (Lee et al. 2007), Polyethylenimin (PEI) (Bae et al. 2013) und Polyacrylsäure (PAA) (Magasinski et al. 2010; Cai et al. 2009).

Neben den wasserlöslichen Bindern wurden nur wenige alternative, in anderen Lösemitteln lösliche Polymere als Binder in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt. Ein verwendbarer Binder ist z.B. ein Polyvinylcarbonat (Zhao et al. 2014). Dieses wurde als Binder in der Graphit-Anode eingesetzt und führte zur einer höheren Kapazität sowie einer sehr viel besseren Performance bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zu PVDF.

Vorteil von elastomeren Bindern, die in Li-Ionen-Batterien eingesetzt werden, ist die Quellung dieser Bindung durch das Elektrolytlösemittel. Durch das Quellen können Li-Ionen durch den Binder hindurchdiffundieren (Kaneko et al. 2007; Guerfi et al. 2007). Eingesetzt wurden Styrol-Butadien-Copolymere und 2-Ethylhexylacrylat-Acrylonitril-Copolymere. Diese zeigten ein starkes Aufquellen in der Elektrolytlösung und

damit auch eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit. Weiterhin ist der Vorteil von elastomeren Bindern, dass sie die Aktivpartikel Punkt für Punkt binden und damit die Menge an Binder reduziert werden kann.

Reine Epoxide wurden bislang noch nicht als Bindemittel eingesetzt, aber mit Epoxiden vernetzte Polysiloxanen konnten als Binder erfolgreich eingesetzt werden (Xue et al. 2013). Hierbei wurde Toluol als Lösungsmittel eingesetzt. Es zeigte sich, dass aufgrund der Flexibilität von Polysiloxanen und aufgrund der guten chemischen Beständigkeit beider Komponenten Bindemittel mit sehr guten Haftungseigenschaften entwickelt werden können.

Der hier dargestellte Stand der Technik zeigt, dass bisher hauptsächlich versucht wurde, vor allem wasserlösliche Binder einzusetzen, um die hinsichtlich der Ökologie und Ökonomie als kritisch zu bewertenden organischen Lösemittel zu vermeiden. Nachteil bei der Verwendung von Wasser als Lösemittel ist jedoch die sehr lange Trocknungszeit, da sichergestellt werden muss, dass das Wasser zu 100% aus der Beschichtung entfernt ist. Sind noch kleinste Restmengen Wasser im Binder vorhanden, reagieren diese mit dem Elektrolyten zur äußerst aggressiven Flusssäure.

Ebenfalls wurde dargelegt, dass einige Polymere als Binder eingesetzt werden können, die in organischen Lösemitteln löslich sind, die unbedenklicher sind als NMP. Trotz der grundsätzlichen Optimierung bleibt in diesem Fall der Einsatz von Lösemitteln, der in der Produktion bezüglich der Emissionen und der Exposition der Mitarbeiter überwacht werden muss. Zudem ergibt sich auch hier eine Entsorgungsproblematik sowie anfallende Kosten.

Daher war es naheliegend, eine grundsätzliche, umweltverträgliche Lösung des Problems anzugehen. Der Einsatz lösemittelfreier Klebstoffe natürlicher Basis als Binder in Lithium-Ionen-Zellen ist nicht bekannt und wurde nach unseren Recherchen auch noch nicht wissenschaftlich untersucht. Im Rahmen dieses Projektes sollen daher epoxid-basierte lösemittelfreie Bindemittel hergestellt werden, die aus nachwachsenden Rohstoffen und Ressourcen gewonnen werden können.

Die chemische Grundlage von Epoxidklebstoffen und Bindemitteln ist die reaktive Epoxidgruppe, die sowohl mit Nukleophilen als auch mit Elektrophilen reagieren kann. Die Epoxidharzkomponente von Epoxidklebstoffen enthält meist monomere oder oligomere Edukte mit mindestens zwei Epoxidfunktionen im Molekül. Die wichtigsten Ausgangsverbindungen sind petrochemisch hergestelltes Bisphenol-A und Epichlorhydrin. Sie werden zu Bisphenol-A-Diglycidylethern und Oligomeren umgesetzt und bilden die eigentliche Epoxidharzkomponente. Kurzkettige, meist monofunktionelle Epoxide wie Butylglycidylether werden als Reaktivverdünner eingesetzt. Zur Härtung werden die Epoxidharze mit einer Härterkomponente gemischt. Hierbei kommen polyfunktionelle Substanzen zur Anwendung, meist primäre oder sekundäre Amine sowie Anhydride. Letztere werden für heiß härtende Epoxidklebstoffe verwendet.

Epoxidharze und eine geeignete Härterkomponente reagieren über Polyadditionsreaktionen zu einem Polymernetzwerk. Durch Wahl des aminischen Härters werden die Vernetzungsreaktionen, das Polymernetzwerk und letztendlich auch die Eigenschaften des Epoxid-Polymers beeinflusst. Epoxide zählen zu den hochwertigen Duromeren aufgrund der hohen Festigkeit und einen hohen E-Modul. Damit gehen eine geringe Flexibilität und eine gewisse Sprödigkeit des Polymers einher, die über bestimmte Formulierungsmöglichkeiten beeinflussbar sind. Epoxid-Polymere haben eine gute chemische Beständigkeit und weisen eine gute Haftung auf verschiedenen Materialien auf. Durch eine geeignete Auswahl der Edukte kann also die Vielfalt der Epoxid-Polymere erweitert werden und gezielt auf geforderte Anwendungen hin modifiziert werden. So lässt sich die Flexibilität eines Epoxid-Polymers mit längerkettigen Epoxidharzen oder mit zusätzlichen, reaktiven, kettenverlängernden Komponenten steigern. Auch die Härtungsbedingungen und der Härtungsgrad wirken sich auf die endgültigen Eigenschaften der Polymere aus.

Exemplarisch werden aus der Vielzahl der aus nachwachsenden Rohstoffen stammenden bzw. herstellbaren Ausgangsverbindungen im Rahmen des vorgeschlagenen Projektes ungesättigte Fettsäuren und Öle und ungesättigte (bio-) Konversionsprodukte nachwachsender Rohstoffe, z. B. Itacon-, Malein- oder Fumarsäure und deren oligomere Derivate eingesetzt und an ihren Doppelbindungen epoxidiert. Eine der ersten Epoxidierungsreaktionen an ungesättigten Kohlenstoffverbindungen wurde 1909 mit Benzoylhydroperoxid als Oxidationsmittel durchgeführt. Bei dieser sogenannten Prileschajew-Reaktion wird ein Sauerstoffatom von einem Hydroperoxid oder von einer Persäure auf eine Doppelbindung übertragen. Als Produkte entstehen ein Alkohol bzw. die Säure und ein Epoxid.

Industriell werden ungesättigte Verbindungen wie Fette und Öle für gewöhnlich nach einem Persäureverfahren epoxidiert. Die Persäurebildung erfolgt *in-situ* durch Reaktion von Essig- oder Ameisensäure mit Wasserstoffperoxid unter Verwendung von starken Mineralsäuren oder Ionenaustauschharzen als Katalysatoren. Daneben wurden diverse alternative Methoden mit H_2O_2 als Oxidationsmittel entwickelt, z.B. mit Wolframheteropolysäuren und Methyltrioxorhenium (Biermann et al., 2000, Köckritz & Martin , 2008). Diese neueren Methoden konnten sich bislang jedoch nicht industriell durchsetzen.

Zur konsequenten Umsetzung der Aufgabe werden auch die aminischen Härterkomponenten im hier vorgestellten Projekt aus nachwachsenden Rohstoffen eingesetzt. Die sogenannten Fettamine können durch Di- oder Trimerisierung von Fettsäuren und anschließender Aminierung erhalten werden. Sie zeichnen sich durch eine im Vergleich zu dimeren Fettsäuren oder Alkoholen deutlich geringere Viskosität sowie sehr gute

Benetzungseigenschaften aus und sind zum Teil bereits kommerziell erhältlich (Vendamme et al., 2014). Darüber hinaus soll geprüft werden, inwiefern sich biobasierte Anhydride wie Bernsteinsäureanhydrid für die Heißhärtung der hergestellten Epoxide eignet.

Die wissenschaftliche Literatur zeigt, dass die Epoxidierung von ungesättigten Carbonsäuren und deren Derivaten in analoger Weise möglich ist. Sie wird aber bislang nicht in großtechnischem Maßstab durchgeführt (Kirshenbaum &Sharpless , 1985, Tarannum et al., 1998) (Allan &Neogi , 1970, Allan &Neogi , 1970, Bhagiyalakshmi et al., 2009).

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Schill & Seilacher „Struktol“ haben das Projekt assoziativ mit begleitet und beratend wie auch materialseitig zusammen mit dem Konsortium maßgeblich vorangetrieben. Außerdem haben diverse Materialhersteller Croda und Hobum das Projekt ebenfalls mit ihren Produkten in der gesamten Verbundphase unterstützt.

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

1.1. Anforderungsprofil eines idealen Binders und an den Slurry (AP1)

Für den Erfolg des Vorhabens ist es von großer Bedeutung das Anforderungsprofil eines idealen Binders festzulegen. Hierzu wurden alle Aspekte aus den Bereichen Rohstoffbereitstellung, Formulierung, Applikation und Anwendung des Binders für Lithium-Ionen-Batterien berücksichtigt. Das derzeitige Bindersystem PVDF/NMP soll durch das entwickelte Epoxidharz so substituiert werden, dass die gängige Elektrodenfolienproduktion nicht maßgeblich verändert werden muss.

Das allgemeine Anforderungsprofil zielt auf drei unterschiedliche Schritte im Prozess ab:

- Das Bindersystem als solches
- Der für die Verarbeitung hergestellte Slurry
- Die zu beschichtende Elektrodenfolie

Bei den zu verwendenden Epoxiden muss überprüft werden, welche Katalysatoren bei der Synthese eingesetzt wurden, die hinterher die nachfolgenden Herstellungsprozesse bzw. Anwendung stören würden. Außerdem müssen Wechselwirkungen mit den eingesetzten Aktivmaterialien vermieden werden. Hier werden ICP-OES Messungen an den ausgewählten Epoxiden durchgeführt. Weiterhin muss eine geringe Viskosität des hergestellten Slurrys angestrebt werden (siehe **Tabelle 1**). Der Binder muss hohe Scherkräfte bis zu 1000 s^{-1} standhalten. Die Topfzeit eines zweikomponentigen Binders, der chemisch aushärtet, sollte aufgrund der Herstellungszeit des Slurrys und der Reinigung der Vorrichtung zwei bis acht Stunden bei Raumtemperatur betragen. Diese hängt von der Slurryzusammensetzung ab. Entscheidend für die Verarbeitbarkeit sind das Mischvolumen, Temperatur, Dampfdruck des Lösemittels, etc. Dementsprechend wird lediglich der Gelpunkt des Zweikomponentensystems bei geplanter Aushärtungstemperatur bestimmt. Die Topfzeit wird somit auf den Slurry bezogen und wird unmittelbar nach der Herstellung rheologisch ermittelt, indem eine Verdoppelung der Ausgangsviskosität als ein Richtwert herangezogen werden kann.

Für die applizierten Slurrys muss eine gute Haftung, ohne Vorbehandlungsschritte der Folien, erreicht werden, mindestens dem Referenzsystem entsprechend. Der Binder muss eine chemische Beständigkeit gegenüber der Elektrolytlösung aufweisen. Ein chemischer Abbau darf nicht auftreten. Der Binder muss frei von Wasser sein, da das im Elektrolyt vorliegende Lithiumsalz stark hydrolyseempfindlich ist.

Ein wichtiger Punkt ist die nachfolgende Aushärtung des applizierten Slurrys, die abhängig von der Verweilzeit im Trocknungsofen ist (0,5-10 m/min bei 10 m Ofenlänge). Neben der chemischen Beständigkeit muss der Binder dauerhaft frei von Rissen und Delamination sein. Dies ist durch eine Elastifizierung des Binders möglich, indem bei der Vorauswahl der Epoxide bzw. Härter auf die strukturellen Eigenschaften geachtet wird. Am Ende muss die experimentell bestimmte Porosität der resultierenden Folienbeschichtung zwischen 30% und 50% liegen.

Die in **Tabelle 1** zusammen gefassten Anforderungskriterien dienen während des Vorhabens zur Beurteilung der erzielten Ergebnisse und ermöglichen eine gezielte Entwicklung der Binder für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien.

Tabelle 1: Anforderungskriterien an den Slurry

Anforderungskriterien	Wert
Aktivmaterialien LMO bzw. NMC	Verträglichkeit gegenüber Binder
Viskosität des Gesamtsystems	0,3 bis 1,5 Pa·s
Max. Scherkräfte	1000 s^{-1}
Topfzeit	2 bis 8 Stunden/ für die Reinigung > 8 Std.
Haftung	Mind. entsprechend des Referenzsystems
Chemische Beständigkeit	Keine Veränderungen
Aushärtungsdauer	Max. 20 Minuten bei 0,5 m/min
Aushärtungstemperatur	180°C evtl. höher

1.2 Entwicklung und Herstellung von biobasierten Epoxiden (AP2)

Zur Entwicklung und Herstellung der Epoxidklebstoffkomponente wurden kommerziell verfügbare Epoxide herangezogen. Seitens des Projektpartners „Struktol“ wurde ein fettsäuremodifizierter Bisphenol-A Digycedylether zur Verfügung gestellt, der vielversprechende Ergebnisse geliefert hat. Außerdem wurde ein großes Augenmerk auf epoxidierte Pflanzenöle – insbesondere Soja- und Leinöl gelegt – da es sich um 100% biobasierte Epoxide handelt. Als Referenz wurden nicht biobasierte Epoxide herangezogen, um sowohl Verarbeitbarkeit als auch die Reaktivität vergleichen zu können.

1.2.1 Auswahl der Epoxide, Amine, Beschleuniger und Reaktivverdünner

Um den Bioanteil der ausgehärteten 2K-Epoxid-Bindemittelsysteme zu erhöhen, wurden außerdem biobasierte Härter, wie fettsäuremodifizierte Amine, Amide, Bernsteinsäureanhydrid, Admerginsäure und fettsäuremodifizierte Dicarbonsäuren kommerziell erworben. Zum Vergleich der Verarbeitbarkeit und Reaktivität wurden Maleinsäureanhydrid und das flüssige Methylhexaphthalsäureanhydrid herangezogen. Als Erstes zielte die Untersuchung darauf ab, Ein- und Zweikomponentenklebstoffe zu finden, die klebefrei aushärten und diese in der Verträglichkeit bei der Slurry-Herstellung, der Applizierbarkeit sowie deren Hafteigenschaften der Slurrys zu untersuchen.

Alle Epoxidbinder, Härter, Beschleuniger und Reaktivverdünner sind in **Tabelle 2**, **Tabelle 4**, **Tabelle** 6**5** und **Tabelle 6** aufgelistet. Alle hier angegebenen Bioanteile der jeweiligen Produkte richten sich nach den Herstellerangaben, wobei der Bioanteil sich entweder auf den Kohlenstoff aus nachwachsenden Rohstoffen bezieht oder auf die eingesetzten stöchiometrischen Anteile der Ausgangsstoffe. Das Epoxidäquivalent wurde zusätzlich nach DIN EN ISO 3001 mittels Titration bestimmt und mit den Angaben seitens Hersteller verglichen.

Tabelle 2: Ausgewählte Epoxidbinder E1 bis E10

Nr.	Handelsname	Hersteller	Epoxide	EEW [g/eq]	Bio [%]
E1	EPOXYDHARZ L	R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH	Bisphenol-A/Bisphenol-F basiert 1,6-Hexanedioldiglycidylether	179	0
E2	B-TOUGH C2r	CRODA	Bisphenol-A basiert „Epoxy functional toughening additive“ Anorganisch modifiziert 1,4- Butandioldiglycidylether	308	21*
E3	B-TOUGH C2x	CRODA	Bisphenol-A basiert „Epoxy functional toughening additive“ Anorganisch modifiziert Xylol, Ethylbenzol	1400	21*
E4	MERGINAT ESBO	Hobum Oleochemicals GmbH	Epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO)	235	100

E5	MERGINAT ESME	Hobum Oleochemicals GmbH	Epoxidierter Fettsäureester	256	100
E6	CHS-EPOXY G 520	SPOLCHEMIE	Bisphenol-A, bio-Epichlorhydrin	185	28
E7	POLYCAVIT 3632	SCHILL+SEILACHER	Bisphenol-A, fettsäuremodifiziert	600	40
E8	POLYCAVIT 3662	SCHILL+SEILACHER	Polyol modifiziertes cycloaliphatisches Epoxid	260	0
E9	MERGINAT ELO	Hobum Oleochemicals GmbH	Epoxidiertes Leinöl (ELO)	184	100
E10	STRUKTOL VP 3637	SCHILL+SEILACHER	Bisphenol-A, fettsäuremodifiziert 5% Alkyl (C12-C14) glycidylether	470	35

* Bioanteil bezogen auf Kohlenstoffgehalt aus nachwachsenden Rohstoffen

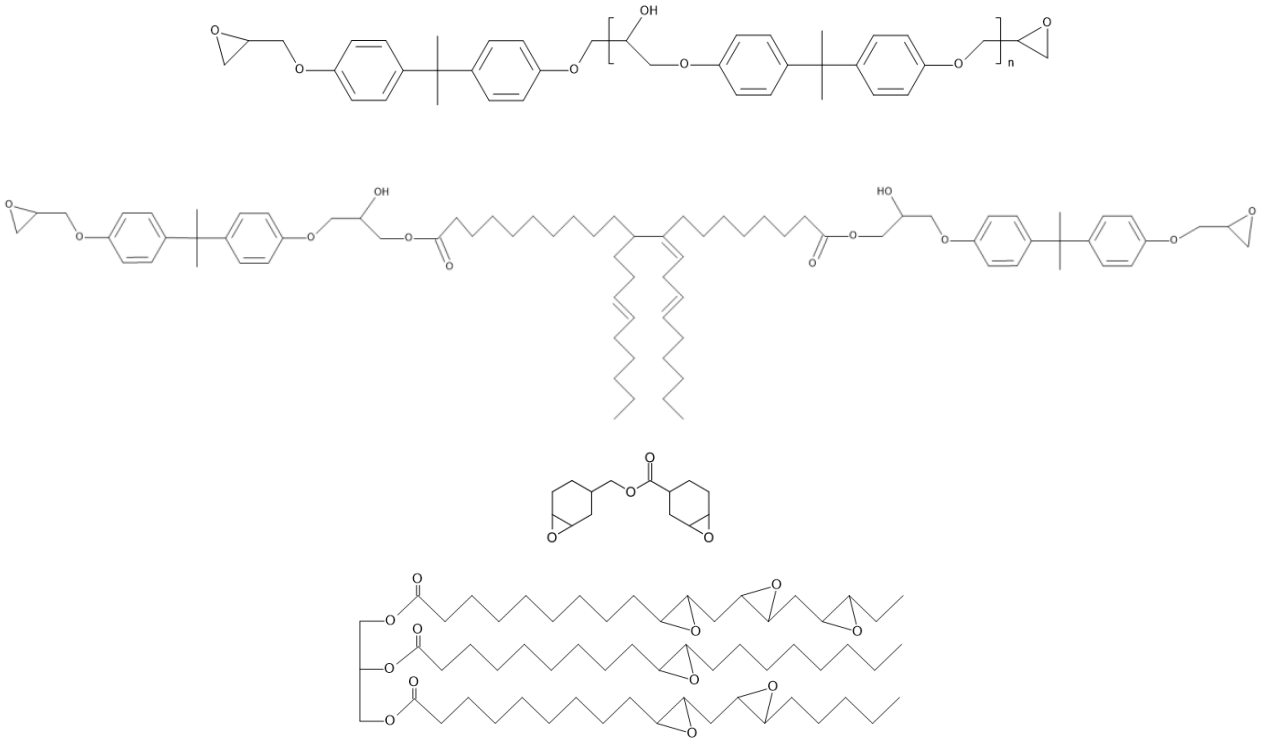


Abbildung 3: Strukturformeln der Epoxidharze DGEBA, fettsäuremodifiziertes DGEBA, cycloaliphatische Epoxide und epoxidierte Pflanzenöle

1.2.2 Charakterisierung und Analyse der Epoxide mittels ICP-OES

Die 28-Elementanalyse beinhaltet folgende Elemente, die mit den Elementabkürzungen hier aufgeführt sind (Ag, Al, As, B, Be, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn). Zusätzlich werden die Elemente Mg, Pd, Pt und W untersucht, da Katalysatoren mit den eben benannten Elementen in der Epoxidierung ungesättigter Fettsäuren aber auch von Bisphenol-A mit Epichlorhydrin eingesetzt werden. Die Kenntnis der vorhandenen Elemente ist wichtig, da katalytisch aktive Substanzen zu einer beschleunigten Alterung in der Batterie führen könnten, und somit mit Wechselwirkungen mit den Aktivmaterialien und Einschränkungen in der Funktion der Elektroden zu rechnen ist.

Ab einer Konzentration von mindestens 5 µg/L wurden die Elemente in **Tabelle 3** aufgelistet.

Tabelle 3: Ergebnisse der Elementanalyse der Epoxidharze mittels ICP-OES

Nr.	Handelsname	Epoxide	Ergebnisse [µg/L]
E1	EPOXYDHARZ L	Bisphenol-A/Bisphenol-F 1,6-Hexanedioldiglycidylether	Keine Ergebnisse, da Rauchentwicklung beim Aufschluss mit HNO_3
E2	B-TOUGH C2r	Bisphenol-A „Epoxy functional toughening additive“	Na: 68 ± 2 Mg: 1217 ± 4
E3	B-TOUGH C2x	Bisphenol-A „Epoxy functional toughening additive“	Na: 11 ± 0,1 Mg: 1717 ± 19 W: 7 ± 3
E4	MERGINAT-ESBO	Epoxidiertes Sojabohnenöl (ESBO)	Na: 19 ± 7 Mg: 20 ± 4 Pd: 20 ± 3
E5	MERGINAT-ESME	Epoxidierter Fettsäureester	Na: 27 ± 2 Mg: 17 ± 0,4 Ni: 22 ± 0,2 Pd: 6 ± 2
E6	CHS-EPOXY G 520	Bisphenol-A, bio-Epichlorhydrin	Na: 6 ± 0,1
E7	POLYCAVIT 3632	Bisphenol-A, fettsäuremodifiziert	Na: 5 ± 0,2 Mg: 7 ± 0,2 Pd: 6 ± 1,5
E8	POLYCAVIT 3662	Polyol modifiziertes cycloaliphatisches Epoxid	Na: 11 ± 1 Mg: 11 ± 0,2 Pd: 6 ± 1
E9	MERGINAT-ELO	Epoxidiertes Leinöl (ELO)	Na: 5 ± 0,1 Mg: 20 ± 0,2 Pd: 8 ± 2
E10	STRUKTOLVP 3637	Bisphenol-A, fettsäuremodifiziert 5% Alkyl (C12-C14) glycidylether	Na: 7 ± 0,1 Mg: 27 ± 1

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Härter dargestellt:

Tabelle 4: Ausgewählte Amin- und Anhydridhärter

Nr.	Handelsname	Hersteller	Härter	HAEW [g/eq.]	Bio [%]
H1	Härter GL1	R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH	3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin	54	0
H2	PRIAMINE 1071	CRODA	Dimeres Diamin	140	100*
H3	PRIAMINE 1075	CRODA	Dimeres Diamin	135	100*
H4	Härter W 300	R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH	Polyoxyalkylendiamin	62	0
H5	Amicure CG1200G	AIR PRODUCTS	Dicyandiamid	-	0
H6	Imicure EMI-24	AIR PRODUCTS	2-Ethyl-4-methylimidazol	-	0
H7	Maleinsäureanhydrid	SIGMA-ALDRICH	Maleinsäureanhydrid	98	0
H8	Epodur C609	Duroplast-Chemie GmbH	Methylhexaphthalsäureanhydrid	168	0

H9	Bernsteinsäureanhydrid	SIGMA-ALDRICH	Bernsteinsäureanhydrid	100	100
H10	Pro NBDA	SCHILL+SEILACHER	Bicyclo[2.2.1]heptanbis(methylamin)	39	0
H11	MERGINAMID A281	Hobum Oleochemicals GmbH	Polyaminoamid aus Fettsäuren 2,2,4(oder 2,4,4)-Trimethylhexan-1,6-diamin N´-(3-Aminopropyl)-N,N-dimethylpropan-1,3-diamin m-Phenylenbis(methylamin)	115	25-30
H12	Admerginsäure	Hobum Oleochemicals GmbH	Octadecadiensäure, Verbindung mit Bernsteinsäureanhydrid (1:1)	189	75
H13	Pripol 1006	CRODA	Fettsäurebasierte Dicarbonsäure	282	100*

* Bioanteil bezogen auf Kohlenstoffgehalt aus nachwachsenden Rohstoffen

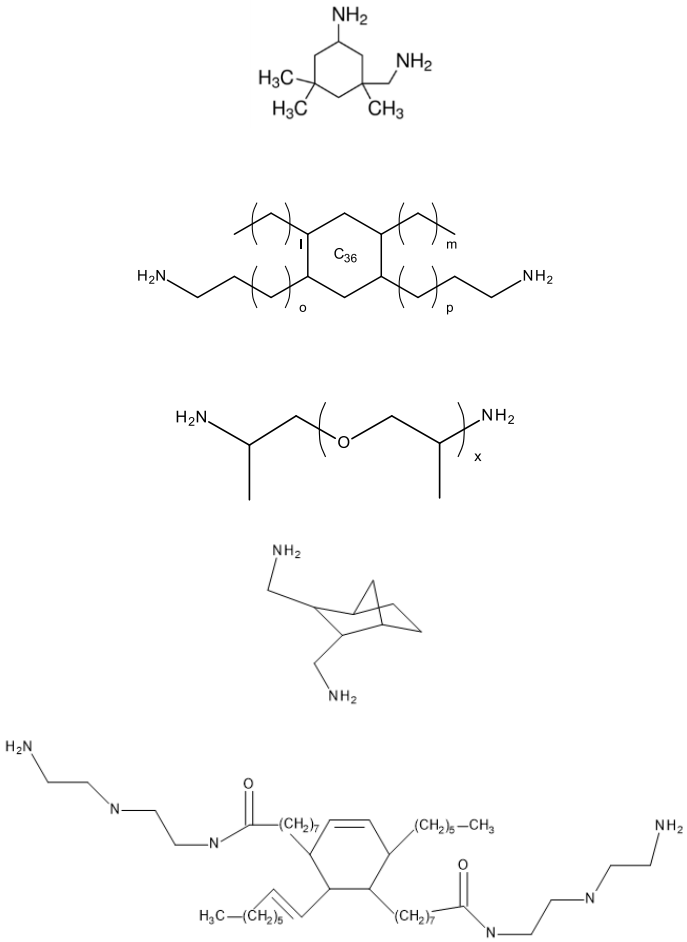


Abbildung 4: Strukturformeln der Aminhärter; Härter GL1, Dimeres Diamin, Härter W 300, Pro NBDA, Merginamid A281

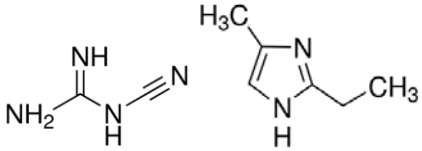


Abbildung 5: Strukturformeln der latenten Härter; Dicyandiamid und 2-Ethyl-4-methylimidazol

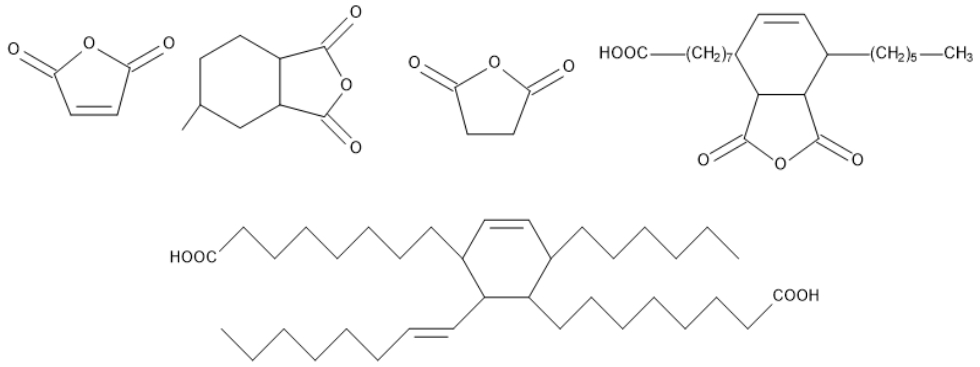


Abbildung 6: Strukturformeln der Anhydridhärter; Maleinsäureanhydrid, Methylhexaphthalsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Admerginsäure, fettsäurebasierte Dicarbonsäuren

Anhand der unterschiedlichen Epoxide und Härter und deren molekularen Strukturen, Funktionalitäten und Reaktivitäten sollen anschließend nach dem Aushärtungs-Screening Wirkungsmechanismen erschlossen und diskutiert werden.

Tabelle 5: Ausgewählte Beschleuniger für die Anhydridhärtung

Nr.	Handelsname	Hersteller	Beschleuniger
B1	Epodur P750	Duroplast-Chemie GmbH	Benzyldimethylamin (BDMA)
B2	Araldite® M 960	SIGMA-ALDRICH	2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol
B3	Benzylalkohol	Riedel de Haen	Benzylalkohol
B4	Salicylsäure	Riedel de Haen	Salicylsäure
B5	Natriumacetat-Trihydrat	SIGMA-ALDRICH	Natriumacetat-Trihydrat
B6	Imicure® EMI-24 90%	Air Products Chemicals Europe B.V.	2-Ethyl-4-methylimidazol/4-Methylimidazol

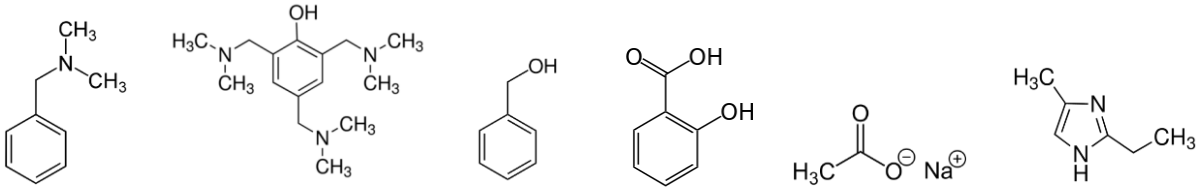


Abbildung 7: P750, Araldite®, Benzylalkohol, Salicylsäure, Natriumacetat-Trihydrat und Imicure®

Die Berechnung der Mengenverhältnisse zwischen Epoxid und Härter basiert auf den Angaben der Epoxidäquivalente der jeweiligen Epoxide (EEW) sowie der wasserstoffaktiven Gruppen der Härter (HEW), die den technischen Datenblättern bzw. durch die Hersteller selbst angegeben waren. Das Stoffmengenverhältnis zwischen Härter und Epoxid liegt bei eins. Für die Aushärtung der Anhydride wird i.d.R. ein Beschleuniger, beispielsweise ein tertiäres Amin verwendet. Der Einfluss des Beschleunigers auf die Aushärtungskinetik wird anhand von den unterschiedlichen Beschleunigern geprüft.
Reaktivverdünner werden zusätzlich herangezogen, um die Viskosität der Epoxide zu senken. Dies ist insbesondere bei dem Meilenstein 1 geprüft worden, da das Epoxidharz Polycavit 3632 sich bei Raumtemperatur nur schwer verarbeiten lässt - dynamische Viskosität bei 52°C beträgt 47 Pa·s.

Tabelle 6: Ausgewählte Reaktivverdünner für den Meilenstein 1

Nr.	Handelsname	Hersteller	Charakterisierung	Bio [%]
R1	2-Ethylhexylglycidylether	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	2-Ethylhexylglycidylether	0
R2	SKresin T9 (TEMP)	S u. K Hock GmbH	1,6-Hexanedioldiglycidylether	0
R3	1,4-Butanediol diglycidyl ether	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	1,4-Butanedioldiglycidylether	100
R4	Cardolite Ultra LITE 513	Cardolite Specialty Chemicals Europe N.V.	Cashew, nutshell liq., Polymer mit Epichlorhydrin, 0,5% hydrolysierbare Chlorine	86
R5	Cardolite NC-514SG	Cardolite Specialty Chemicals Europe N.V.	Cashew, nutshell liq., Polymer mit Epichlorhydrin bifunktional	84

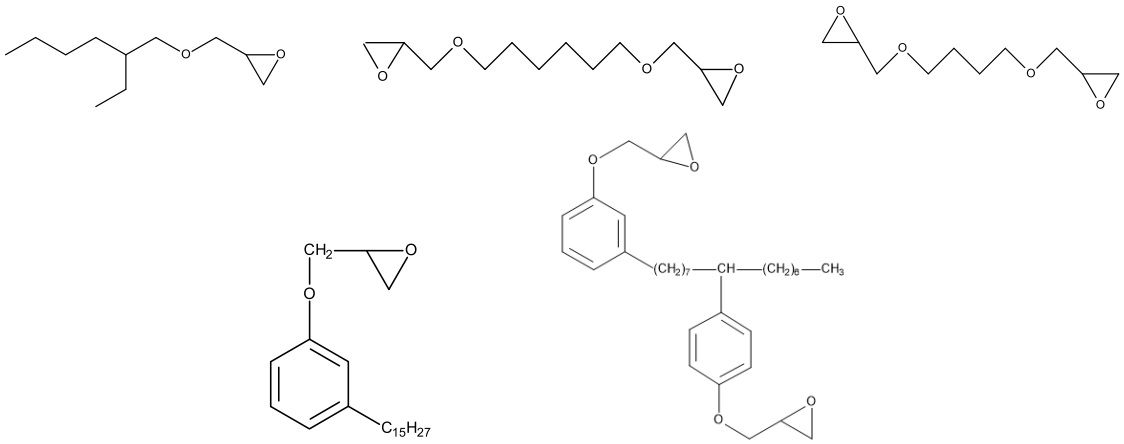


Abbildung 8: Strukturformeln der Reaktivverdünner; 2-Ethylhexyl glycidyl ether, SKresin T9 (TEMP), 1,4-Butanediol diglycidyl ether und Cardolite Ultra LITE 513 und NC-514SG

1.2.3 Formulierung und Charakterisierung von 2K-Epoxid-Bindemittelsystemen (AP3)

Nach der Auswahl unterschiedlicher Epoxide und Härter wurde systematisch ein Screening durchgeführt, um die Reaktionsfähigkeit der Reaktionspartner zu prüfen. Aus den Kombinationen, aus denen klebefreie Filme entstanden sind wurden weitere Charakterisierungen, wie Aushärtung, mechanische, thermische und chemische Stabilität vorgenommen. Aus den Ergebnissen wurde abschließend der erste Meilenstein identifiziert und neben weiteren vielversprechenden Systemen für die Slurry-Herstellung (AP4) zum Testen bereitgestellt.

1.2.3.1 Berechnung der Massenverhältnisse und Bioanteil

Der gesamte Bioanteil (bio_{geamt}) der jeweiligen Mischungen wurde durch die Bioanteile der einzelnen Komponenten und deren Einwaage nach folgenden Gleichungen berechnet:

Gleichung 1: Massenverhältnis Epoxy zu Härter, abhängig von EEW und HAEW

$$m_{Härter} = \frac{m_{epoxy}}{EEW} \cdot HAEW$$

Gleichung 2: Bioanteil gesamt, bezogen auf den Bioanteil der Einzelkomponenten und deren Einwaage

$$bio_{gesamt}[\%] = \frac{(m_{epoxy} \cdot bio_{epoxy}) + (m_{Härter} \cdot bio_{Härter})}{(m_{epoxy} + m_{Härter})}$$

1.2.3.2 Screening zur Aushärtung von Epoxidharzen mit Aminen

Exemplarisch wird am Beispiel von Epoxid L (E1) die Aushärtung mit unterschiedlichen Aminen (H1 bis H4) dargestellt. Nach dem Zusammenmischen der Komponenten wird die Verarbeitungs- sowie Aushärtungscharakteristika beobachtet.

Tabelle 7: Untersuchungen des Aushärtungsverhaltens von Epoxide mit Härtern H1-H4 bei RT

Nr.	Epoxid	Härter	Bio gesamt [%]	2K-System Beobachtung	Aushärtung 24Stdn./20°C
E1H1	Epoxid L	Härter GL1	0	gut zu verarbeiten	ausgehärtet
E1H2	Epoxid L	PRIAMINE 1071	44	Phasentrennung	zwei Phasen, klebrig
E1H3	Epoxid L	PRIAMINE 1075	43	Phasentrennung	zwei Phasen, klebrig
E1H4	Epoxid L	Härter W300	0	gut zu verarbeiten	klebrig, Schrumpf
E2H2	B-TOUGH C2r	PRIAMINE 1071	46	viskos	klebrig ,trüb
E2H3	B-TOUGH C2r	PRIAMINE 1075	45	viskos	klebrig, trüb
E3H2	B-TOUGH C2x	PRIAMINE 1071	28	viskos	klebrig
E3H3	B-TOUGH C2x	PRIAMINE 1075	28	viskos	klebrig, klar
E6H1	CHS-EPOXY G 520	Härter GL1	22	gut zu verarbeiten	ausgehärtet
E6H2	CHS-EPOXY G 520	PRIAMINE 1071	59	Phasentrennung	klebrig, trüb
E6H3	CHS-EPOXY G 520	PRIAMINE 1075	58	Phasentrennung	klebrig, trüb
E6H4	CHS-EPOXY G 520	Härter W300	21	gut zu verarbeiten	ausgehärtet, Schrumpf

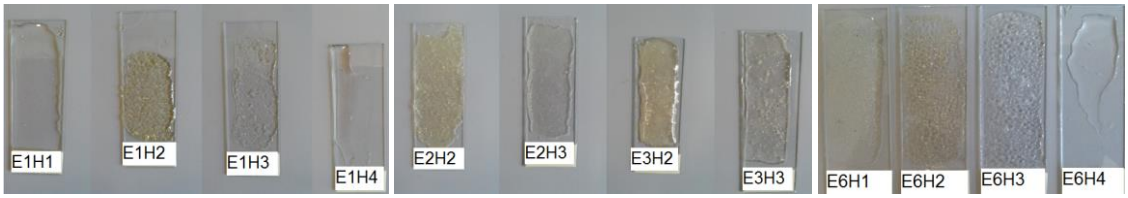


Abbildung 9: Bilder zu Epoxiden mit Härtern H1 bis H4 auf Objektträger bei RT für 24 Stunden ausgehärtet

Am Beispiel von E1 und E6 mit Aminhärtern wird ersichtlich, dass konventionelle Epoxide sich gut mit konventionellen Härtern aushärten lassen, jedoch unverträglich sich zu fettsäuremodifizierten Härtern, wie den Priaminen, verhalten. Bereits beim Mischen lassen sich beide Komponenten nicht zusammenführen. Eine Phasentrennung der 2K-systeme ist zu beobachten. Umgekehrt lassen sich biobasierte Epoxide nicht mit den konventionellen Aminen aushärten, auch da treten Unverträglichkeiten auf. Wie aus der Literatur bereits bekannt ist, lassen sich epoxidierte Pflanzenöle nicht mit Aminen diverser Strukturformeln härten. Selbst das sehr reaktive Bicyclo[2.2.1]heptanbis(methylamin) (H10) bleibt unreagiert in der flüssigen Mischung. Es ist auch keine Härtung bei forcierten Temperaturen 120°C bis 160°C zu beobachten. Die Zweikomponentensysteme bleiben flüssig. Die Epoxidgruppen in den epoxidierten Pflanzenölen sind im Vergleich zu den Bisphenol-A haltigen Epoxiden deutlich weniger reaktiv. Für diese Epoxidtypen ist es

erforderlich von dem aminbasierten Vernetzungsmechanismus der petrochemischen Epoxidharze auszuweichen und andere Reaktivsysteme zu untersuchen.

Tabelle 8: Untersuchungen des Aushärtungsverhaltens von Epoxide E7 mit Härtern H1-H4 bei 80°C

Nr.	Epoxid	Amin. Härter	Bio [%]	2K-System	24Stdn./80°C
E7H1	POLICAVIT 3632	Härter GL1	37	homogen	ausgehärtet, bräunlich
E7H2	POLICAVIT 3632	PRIAMINE 1071	51	homogen	ausgehärtet, klar
E7H3	POLICAVIT 3632	PRIAMINE 1075	51	homogen	ausgehärtet, klar
E7H4	POLICAVIT 3632	Härter W300	36	homogen	ausgehärtet, klar

Während des Mischens und Aushärtungsversuchen bei Raumtemperatur konnte bei beiden Priaminen eine Trübung und Kristallbildung an der Oberfläche der an Luft gelagerten Proben beobachtet werden. Hier tritt das sogenannte „Blushing“ auf.

1.2.3.2.1 Nebenreaktionen von Aminhärtern „Blushing“

Da es bei Raumtemperatur zu einer Trübung der Zweikomponentenmischung kommt, wurden höhere Aushärtungstemperaturen bei 80°C getestet. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Amine bei Umgebungsbedingungen zu Carbamatbildung neigen. Die Reaktion ist im Folgenden dargestellt:

$$R_2NH + CO_2 \rightarrow R_2NCO_2H \downarrow$$

Die kommerziellen Aminhärter sind i.d.R. stabilisiert, so dass kein „Blushing“ zu beobachten ist. Bei den nicht stabilisierten Aminen reicht eine Temperaturerhöhung beim Aushärten aus.

1.2.3.3 Aushärtungsverhalten - DSC und Rheologie

Die Reaktionsenthalpie der Aushärtung bzw. Nachhärtung wurden mittels DSC ermittelt. Ein Beispiel der Aushärtungsreaktion der Zweikomponentenmischung vom Meilenstein 1 wird im Folgenden dargestellt (siehe **Abbildung 10**). Die Ergebnisse T_{Onset}, $T_{Peakmaximum}$ und Reaktionsenthalpie ΔH aus den DSC-Kurven sind in **Tabelle 9** zusammengefasst.

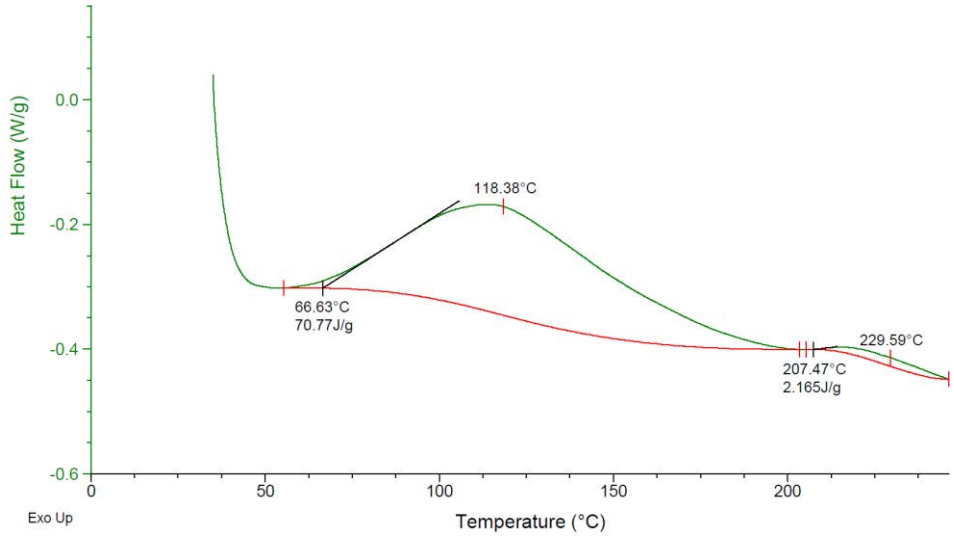


Abbildung 10: DSC-Aushärtungsversuch am Beispiel vom E7H3 (POLYCAVIT 3632 + PRIAMINE 1075)

Aus den DSC Ergebnissen der aminhärtenden Systeme wird ersichtlich, dass die Reaktionsenthalpie der biobasierten Epoxide weniger als ein Sechstel des kommerziellen Epoxids E1H1 beträgt. Außerdem sind die

Starttemperatur und das Peakmaximum bei dem kommerziellen 2K-System im Vergleich zu den biobasierten 2K-Systemen zu tieferen Temperaturen verschoben. Dies deutet auf eine erheblich höhere Reaktivität hin, was sich in einer kurzen Topfzeit und schneller Aushärtungszeit bemerkbar macht.

Die rheologischen Untersuchungen zum Aushärtungsverhalten wurden mittels Oszillationsversuchen durchgeführt. Die Gelzeit wurde anhand des Schnittpunktes zwischen Verlustmodul G`` und Speichermoldul G´ ermittelt (isotherme Temperatur von 80°C, ϒ=0,75% und ω=10rad/s). Die rheologischen Untersuchungen wurden mit Amin härtenden Systemen durchgeführt. Am Beispiel vom Meilenstein 1 wird der zeitliche Verlauf der Module gezeigt (siehe **Abbildung** 11**11**).

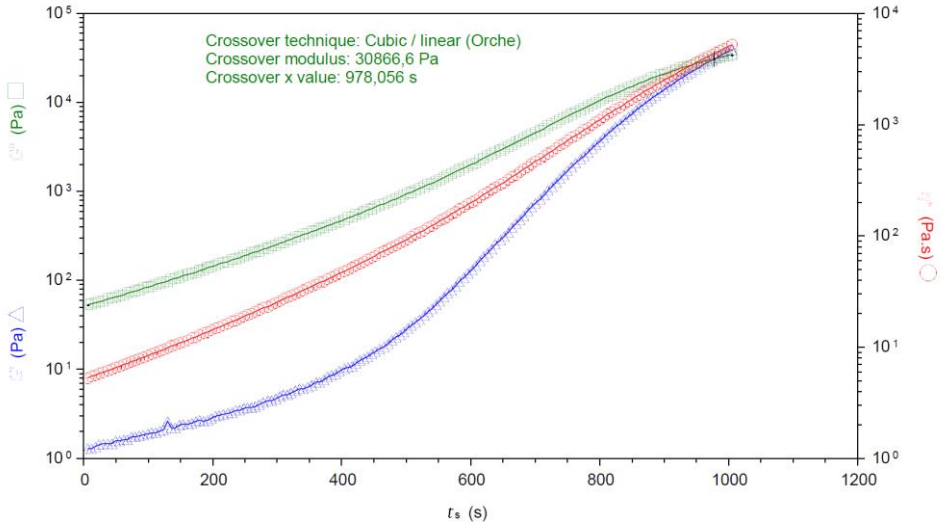


Abbildung 11: Rheologische Untersuchung zur Aushärtung anhand des Sol-/Gel-Übergangspunktes am Beispiel von E7H3 (POLYCAVIT 3632 + PRIAMINE 1075) bei 80°C

Tabelle 9: DSC-Auswertungen zum Reaktionsstart, -enthalpie und Peakmaximum und Sol-/Gel-Übergangspunkte der amingehärteten 2K-Systeme bei 80°C

Mischung	Reaktionsstart T_{Onset} [°C]	Reaktionsenthalpie ΔH [J/g]	Peakmaximum T_{Peak} [°C]	t [min.]
E1H1	**56**	**464**	**96**	10
E2H3	80	140	131	47
E3H2	102	20	161	59
E7H2	65	84	116	17
E7H3	67	71	118	16
E10H3	77	120	140	24

Die Dauer bis zum Gelieren von E7H3 bei einer Reaktionstemperatur von 80°C ist ideal. Das ausgewählte 2K-System (POLYCAVIT 3632 + PRIAMINE 1075) erreicht bei 80°C seinen Sol-/Gel-Übergangspunkt nach ca. 16 Minuten. Bei höheren Temperaturen (100°C) verkürzt sich die Zeit (ca. 7 min.). Dies entspricht den Anforderungen an einen alternativen Binder für Lithium-Ionen Batterien – der hier dargestellte Aushärtungsmechanismus lässt sich in den bestehenden Prozess integrieren, was die Punkte der Anforderungskriterien Aushärtedauer (max. 20 min.) und Aushärtetemperatur (180°C) betrifft (siehe **Tabelle 1**).

1.2.3.4 Vorversuche zur Aushärtung von Epoxidharzen mit Anhydriden

Säuregruppenhaltige Substanzen sind in der Lage thermisch-initiiert Epoxidgruppen zu öffnen und dabei Ester zu bilden. Verwendet man mehrfunktionelle epoxidierte Öle und mehrwertige säuregruppenhaltige Reaktionspartner so kommt es zu einer Polymerisation. Das Produkt dieser Reaktion ist demnach ein Polyester. Ein wesentlicher Aspekt, der über die Brauchbarkeit der Anhydride in Kombination mit epoxidierten Pflanzenölen entscheidet, ist deren Löslichkeit in diesen Substanzen. Es hat sich gezeigt, dass Methylcyclohexandisäureanhydrid als Flüssigkeit besonders geeignet ist. Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid sind dagegen fest und lassen sich nur unter viel Lösemitteleinsatz homogen

verarbeiten. Eine stabile Suspension wäre ebenfalls denkbar und wird mittels unterschiedlicher labortechnischer Möglichkeiten erarbeitet.

Tabelle 10: Untersuchungen zum Aushärtungsverhalten von E1 bis E7 mit MSA

Nr.	Epoxid	Anhydrid	Bio [%]	2K-System	2Stdn./120°C	2Stdn./140°C
E1H7B2	Epoxidharz L	MSA + Araldite	0	homogen neongelb	ausgehärtet, braun	keine Nachhärtung
E2H7B2	B-TOUGH C2r	MSA + Araldite	16	inhomogen	braun	leicht klebrig, braun
E3H7B2	B-TOUGH C2x	MSA + Araldite	19	inhomogen	klebrig	klebrig, gelb
E4H7B2	Merginat ESBO	MSA + Araldite	71	inhomogen	flüssig	flüssig
E5H7B2	Merginat ESME	MSA + Araldite	72	inhomogen	flüssig	flüssig
E6H7B2	CHS-EPOXYG 520	MSA + Araldite	18	homogen neongelb	ausgehärtet, braun	keine Nachhärtung
E7H7B2	POLICAVIT 3632	MSA + Araldite	34	homogen	ausgehärtet	ausgehärtet

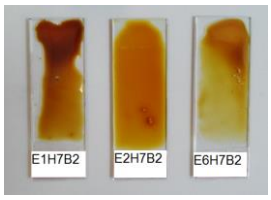


Abbildung 12: Bilder zu den Aushärtungsversuchen mit MSA mit Braunfärbung

Der Vorteil von MSA ist, dass der Schmelzpunkt bei 52,6°C liegt. Somit können Zweikomponentensysteme bei einer Temperatur von ca. 60°C homogen vermischt, appliziert und ausgehärtet werden. Allerdings ist nach wie vor eine Dunkelverfärbung der ausgehärteten Proben zu beobachten. Keine Braunfärbung ist bei den Epoxiden POLYCAVIT3632 und B-TOUGH C2x zu beobachten. Es liegt nahe, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Epoxiden und MSA dominiert und die Homopolymerisation des MSA somit nicht abläuft. Anders ist dies bei den relativ unreaktiven bzw. nicht homogen vermischbaren Zweikomponentensystemen zu vermuten. Hier dominiert die Homopolymerisation des Maleinsäureanhydrids. Dabei entsteht ein kreuzkonjugiertes Polymer, dass die Braunfärbung verursacht. Zusätzlich entsteht Kohlenstoffdioxid, das in den porösen Probekörpern Krater und Lunker verursacht.

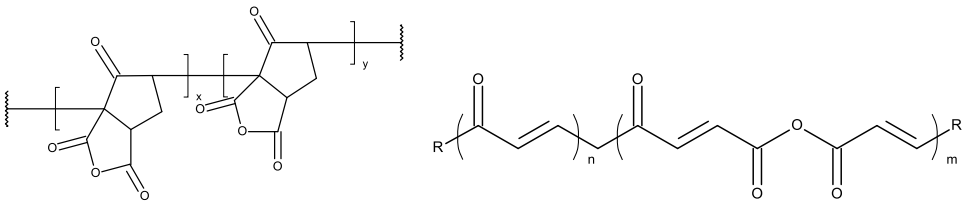


Abbildung 13: Reaktionsprodukte aus der Homopolymerisation von MSA

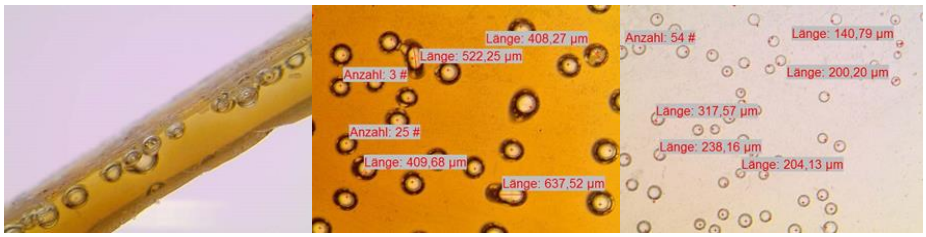


Abbildung 14: Mikroskopische Aufnahmen von Probekörpern

Um den Einfluss des Beschleunigers auf die Reaktion zu testen, wurden drei basische und drei saure Beschleuniger herangezogen. Zunächst wurde MSA nur mit den jeweiligen Beschleunigern (1 Gew.-%) vermischt und auf ca. 60°C erwärmt.

Tabelle 11: Vorversuche zu MSA mit basischen und sauren Beschleunigern

Mischung	Färbung
MSA + P750	braun
MSA + Araldite 960	schwarz-braun
MSA + Benzylalkohol	keine Verfärbung
MSA + Salicylsäure	keine Verfärbung
MSA + Natriumacetat	keine Verfärbung
MSA + Imicure	schwarz-braun

Anschließend wurde MSA mit den jeweiligen Beschleunigern zu E4 zugegeben und ausgehärtet.

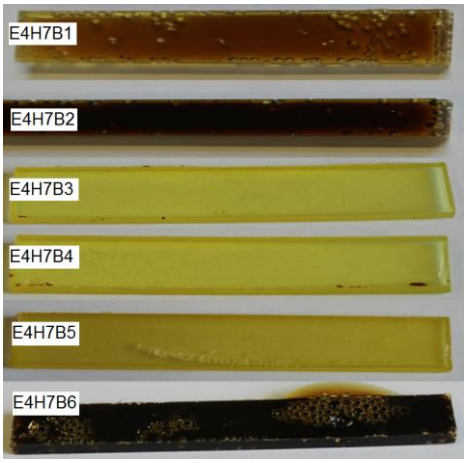


Abbildung 15: Probekörper E4H7 mit B1 bis B6

Tabelle 12: Ergebnisse zum Aushärtungsverhalten mit MHHPSA

Nr.	Epoxid	Anhydrid	Bio [%]	2K-System	1Std./100°C 4Stdn./140°C
E1H8B1	Epoxidharz L	MHHPSA+ P750	0	homogen	ausgehärtet nach 1Std. braun, Schrumpf
E2H8B1	B-TOUGH C2r	MHHPSA+ P750	14	homogen	ausgehärtet
E3H8B1	B-TOUGH C2x	MHHPSA+ P750	18	homogen	gelb, leicht klebrig
E4H8B1	Merginat ESBO	MHHPSA+ P750	59	homogen	flüssig
E5H8B1	Merginat ESME	MHHPSA+ P750	60	homogen	flüssig
E6H8B1	CHS-EPOXY G 520	MHHPSA+ P750	15	homogen	ausgehärtet
E7H8B1	POLYCAVIT 3632	MHHPSA+ P750	31	homogen	ausgehärtet

Tabelle 13: Ergebnisse zum Aushärtungsverhalten mit Bernsteinsäureanhydrid (BSA)

Nr.	Epoxid	Anhydrid	Bio [%]	2K-System	1Std./100°C 4Stdn./140°C
E1H9B2	Epoxidharz L	BSA	36	inhomogen	ausgehärtet
E2H9B2	B-TOUGH C2r	BSA	40	inhomogen	leicht klebrig
E3H9B2	B-TOUGH C2x	BSA	26	inhomogen	klebrig, gelb
E4H9B2	Merginat ESBO	BSA	100	inhomogen	flüssig
E5H9B2	Merginat ESME	BSA	100	inhomogen	flüssig
E6H9B2	CHS-EPOXY G520	BSA	53	inhomogen	ausgehärtet
E7H9B2	POLYCAVIT 3632	BSA	49	inhomogen	ausgehärtet

Tabelle 14: Ergebnisse zum Aushärtungsverhalten mit Admerginsäure

Nr.	Epoxid	Anhydrid	Bio [%]	2K-System	1Std./100°C 4Stdn./140°C
E2H12B1	B-TOUGH C2r	Admerginsäure	48	homogen	klebrig
E4H12B1	Merginat ESBO	Admerginsäure	87	homogen	leicht klebrig
E7H12B1	Polycavit 3632	Admerginsäure	58	homogen	ausgehärtet, fest
E9H12B1	Merginat ELO	Admerginsäure	87	homogen	ausgehärtet
E10H12B1	STRUKTOL VP 3637	Admerginsäure	55	homogen	leicht klebrig

1.2.3.5 Optimierung des Systems ELO/Admerginsäure

Die Rezeptur für das ELO/Admerginsäure/Beschleuniger System und deren Aushärtung wurde der Dissertation von BERGER ET AL. Mit dem Titel „Epoxidharze und faserverstärkte Composite auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen entnommen. Der Vorteil der Admerginsäure liegt darin, dass diese bereits ab 40°C flüssig ist und die Löslichkeit mit MEK trotz Erniedrigung der Verarbeitungstemperatur, wie es bei der Herstellung von Slurries üblich ist, bestehen bleibt. Dabei soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass Admerginsäure als bi- und trifunktional angesehen werden kann. Die Carbonsäure ist laut Literatur reaktiver gegenüber der Anhydridgruppe. Diese lässt sich durch OH-Gruppen und Beschleuniger unter forcierten Bedingungen öffnen und ist dann reaktiv gegenüber den Epoxid-Gruppen. Es ist denkbar, dass bei der Aushärtung von ELO mit Admerginsäure hochvernetzte Makromoleküle entstehen, die zu festeren Duromeren führen als mit bifunktionalen Dicarbonsäuren bzw. einfachen Anhydriden wie Bernsteinsäureanhydrid.

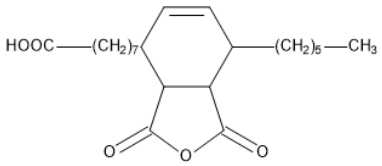


Abbildung 16: Molekülstruktur von Admerginsäure

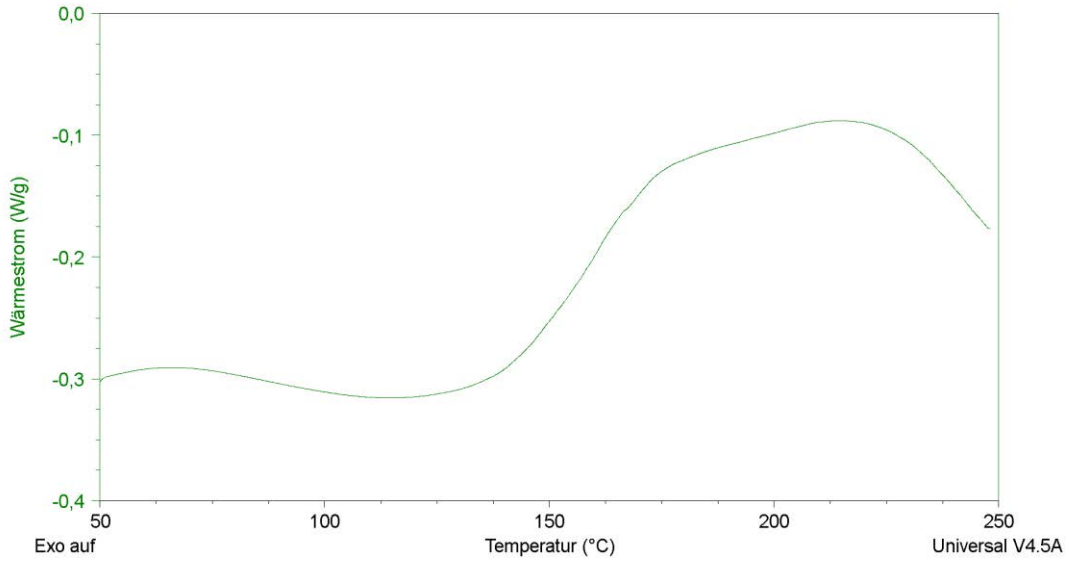


Abbildung 17: DSC-Kurve von E9H12B1 – Aushärtungsverlauf

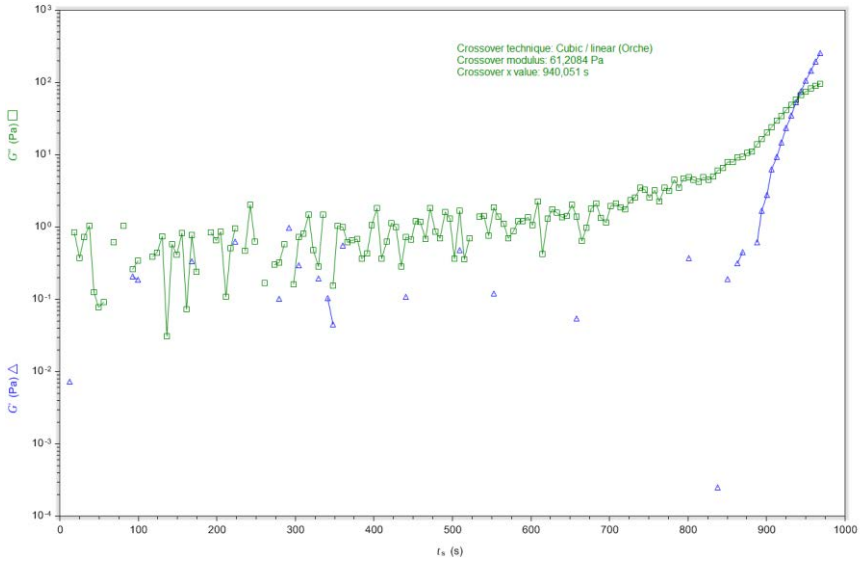


Abbildung 18: Aushärtungsversuch von E9H12B1 mit Einmalgeometrie (25mm), strain 0,75%, bei isothermer Temperaturführung 140°C

Die 2K-Systeme von ESBO/Admerginsäure (E4H12B1), ELO/Admerginsäure (E9H12B1) und Polycavit 3632/Admerginsäure (E7H12B1) wurden erfolgreich ausgehärtet. Die Zugversuche zeigen zunehmende Festigkeiten und abnehmende Dehnungskennwerte der drei Systeme (siehe **Tabelle 15**).

Tabelle 15: Zugversuche von Epoxiden, gehärtet mit Admerginsäure und Beschleuniger B1

Abk.	σ_M [MPa]	ε_M [%]
E4H12B1	3±0,7	53±7
E9H12B1	14±1	15±7
E7H12B1	33±3	7±1

Das E9H12B1 System konnte erfolgreich innerhalb von 17 Minuten bei 140°C bis zum Gelpunkt gehärtet werden (siehe **Abbildung 18**). Im Slurry konnte das System als erfolgreich identifiziert und steht neben dem ersten Meilenstein 1 als zweiter vielversprechender Kandidat (S13) zur Verfügung.

1.2.3.6 Vorversuche und Optimierung eines 100% biobasierten Systems E9H12

Der Fokus in dieser Vorversuchsreihe liegt darin, sowohl ein 100% biobasiertes Epoxid als auch das Anhydrid sowie den Alkohol biobasiert zu verwenden. Da einige Anhydride im festen Aggregatzustand vorliegen, müssen diese vorher gemahlen werden. Dazu wird eine Fliehkraft-Kugelmühle Typ S100 der Firma RETSCH verwendet. Für die jeweiligen 2K-Systeme wurde zunächst das Epoxidharz vorgelegt und das gemahlene Anhydrid BSA im Dissolver IKA eindispergiert. Anschließend werden der Alkohol und der Beschleuniger vorsichtig zugegeben. Die 2K-Mischung wird auf Aluminiumfolie aufgegossen bzw. verstreicht.
Für die Aushärtungsreaktionen mittels Anhydriden wurde ein zweistufiger bzw. dreistufiger Aushärtungszyklus gewählt. Je nach Anhydrid und der Art des Beschleunigers und lokaler Verfärbungen musste jedoch die Temperatur und Dauer angepasst werden, um die Homopolymerisation der Anhydride bzw. Verkohlung oder anderen Effekten zu minimieren. Die erste Aushärtungstemperatur wurde i.d.R. zwischen 90 °C und 120 °C für zwei Stunden angesetzt. Der Nachhärtungsprozess erfolgt bei einer Temperatur von 120 °C bis 180 °C bei 2h (Angaben von STRUKTOL).
Um das 2K-Epoxy/Anhydrid-System weiter zu optimieren wurde das ELO/BSA (E9H9) mit einem Alkohol Glycerin und dem Beschleuniger B2 vermischt, die Temperatur wieder herabgesetzt und mit der Präparation experimentiert: Dispergieren mit Dissolver und Vakuum ziehen, ohne Vakuumziehen und Vermischen in der Kugelmühle.

1.2.3.7 2K-ELO/BSA-Systeme mittels Kugelmühle herstellen

Des Weiteren wird der Beschleuniger B5 Natriumacetat-Trihydrat im Vergleich zu B2 eingesetzt. Als kurzkettiges, verzweigendes und biobasiertes Alkohol wird Glycerin mit 2 Gew.-% bezogen auf die Epoxidmenge verwendet. Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Epoxid (i.d.R. 1-5% EEW in Überschuss einsetzten) und Anhydrid variiert. Zudem wird getestet, ob die 2K-Systeme in einer Kugelmühle sich homogen vermischen lassen (300 rpm, 15 min.).

Abbildung 19: 2K-ELO/BSA/B2 - 100% biobasiertes 2-Komponenten-Epoxid-Härter-System

1.2.3.8 Werkstoffmechanische Prüfungen; Zugversuche nach DIN EN ISO 527

Tabelle 16: Mechanische Charakterisierung PVDF, konventionelles Epoxid E1H1 und biobasierte Systeme

Nr.	Epoxid	Härter	Reaktivverdünner	σ_M [MPa)	ε_M [%]
PVDF	-	-	-	(Lit. 40)	(Lit. >30)
E1H1	EPOXIDHARZ L	Härter GL1	-	29	0,4
E3H2	B-TOUGH C2x	PRIAMINE 1071	-		
E2HH3	B-TOUGH C2r	PRIAMINE 1075	-		
E7H2	Polycavit 3632	PRIAMINE 1071	-	9	83
E7H3	Polycavit 3632	PRIAMINE 1075	-	7±1	120±16
E7R3H3	Polycavit 3632	PRIAMINE 1075	1,4-Butandiol diglycidylether	4	86
E7R4H3	Polycavit 3632	PRIAMINE 1075	10% Ultra LITE 513	2	98
E10H2	STRUKTOL VP 3637	PRIAMINE 1071	-	3	92
E10H3	STRUKTOL VP 3637	PRIAMINE 1075	-	3	95
E6H11	CHS-EPOXY G 520	MERGINAMID A281	-	16±5	3±0,8
E7H11	Polycavit 3632	MERGINAMID A281	-	10±0,1	11±1,2

Die Zugfestigkeit und Dehnung von den Systemen mit den Reaktivverdünnern Struktol VP3637/Priamine 1075 (E10H3) und Polycavit 3632/Cardolite Ultra LITE 513/Priamine 1075 (E7R4H3) sind vergleichbar.

Der Meilenstein 1 (E7H3) weist eine geringere Zugfestigkeit gegenüber den Referenzsystemen auf, allerdings ist die Dehnung wesentlich höher.

1.2.3.9 Quellung der Harz-Systeme in der Elektrolytlösung

Die ausgehärteten Harze wurden in einer Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylencarbonat (1:1, w/w) über mehrere Tage gelagert. Die Abmessungen der Proben wurden über diese Zeit verfolgt und so die Quellung der Harze bestimmt. Weiterhin wurden die thermischen und spektroskopischen Merkmale der Harze nach der Quellung ermittelt um eventuelle chemische Veränderungen detektieren zu können. Dies wurde mittels DSC und FTIR untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der **Tabelle 17** zu sehen. Die Quellung der Epoxidharze hat eine Größenordnung von 2-8%. Einige Systeme zeigen sogar einen Schrumpf an, der auf eine Lösung des Harzes hindeutet. Einige Systeme werden sogar so zersetzt, dass sie ihre mechanische Stabilität verlieren (s. **Abbildung 20**).

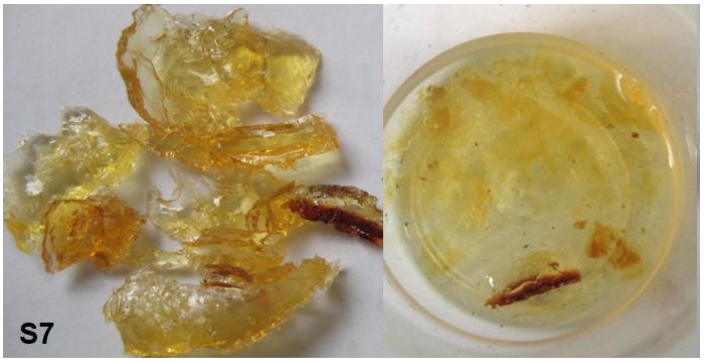


Abbildung 20: Harzsystem S7 nach der Quellung im Elektrolyten für 360 Stunden

Ein weiteres Indiz zur chemischen Veränderung des Systems kann die Infrarotspektroskopie geben. In **Abbildung 21** ist ein Beispiel des Epoxidsystems S7 aufgezeigt, in der zu sehen ist, dass die chemische Struktur angegriffen wird und neue strukturelle Gruppen im Spektrum erkennbar werden. Bei den Systemen S8 und S9 konnte sogar olfaktorisch eine Zersetzung wahrgenommen werden, durch einen stechenden Amingeruch.

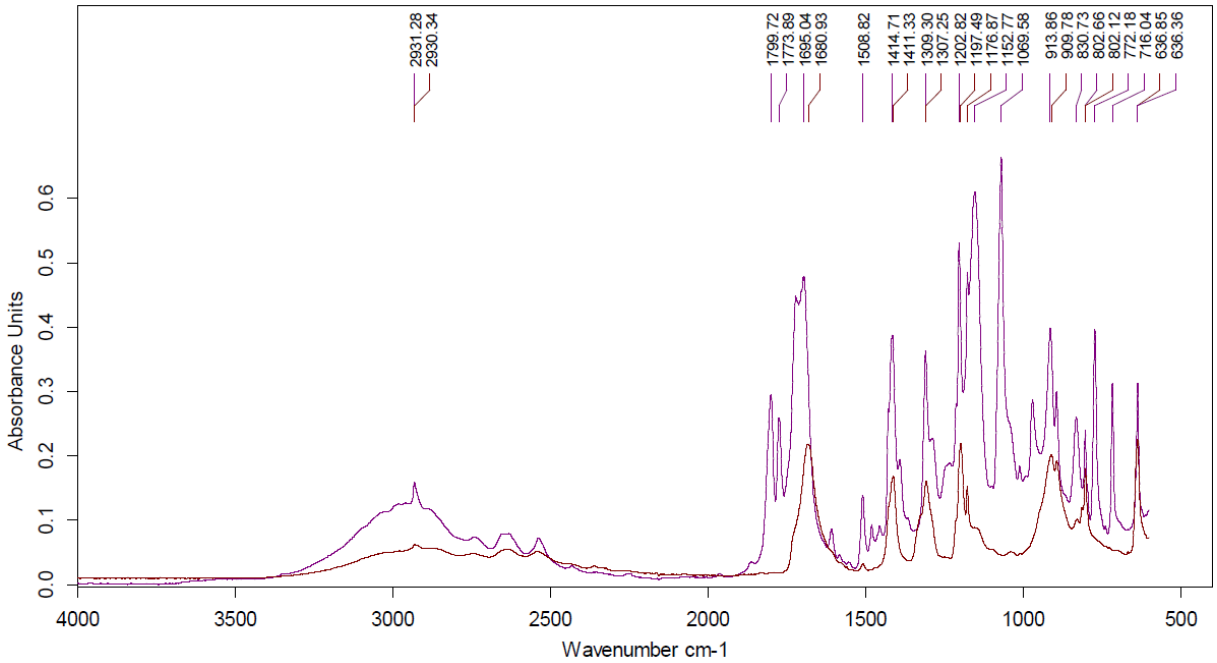


Abbildung 21: FTIR-Spektren des Harzes S7 (rot) und nach der Quellung im Elektrolyten (lila)

Die Systeme S6, S12, S13 und S20 zeigen jedoch vielversprechende Ergebnisse und sind beständig gegenüber dem Elektrolyten. Sie zeigen lediglich eine Erniedrigung des Glasübergangs, was auf die Aufnahme der niedermolekularen Lösemittelmoleküle zurückzuführen ist, was dann als Weichmacher im Epoxidharz wirkt. Dies identifiziert sich in diesem Fall als Vorteil, da sich so die Flexibilität erhöht.

1.2.3.10 DSC und TGA-Analysen der Harzsysteme

Die ausgesuchten 2K-Epoxy-Systeme wurden zunächst auf ihre thermische Beständigkeit und die Glasübergangstemperaturen (T_g) hin untersucht. Gleichzeitig wurde überprüft ob die Systeme auch noch nach der angegebenen Härtungszeit noch reaktiv sind und gegebenenfalls nachhärten. In der folgenden **Tabelle 17** sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengetragen. Mittels Thermogravimetrischer Analyse wurden die Harze mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre von 30°C auf 1000°C aufgeheizt. Dabei wurde die Temperatur der beginnenden Zersetzung notiert. Alle Harz-Härter-Systeme zeigen eine ausreichende thermische Beständigkeit von über 250°C auf.

Tabelle 17: Ergebnisse der Harzuntersuchungen zu thermischen Kennwerten und Quellversuchen

Nr.	Reaktiv-verdünner	T_g [°C]	Therm. Beständigkeit [°C]	Quellung* [%]	T_g nach Quellung [°C]
PVDF	-	**-38**	bis 330	10,1-45,2[1]	-
E3H2	-	**-21**	bis 360	7,6	-33
E2H3	-	**-18**	bis 330	8,0	-31
E7H2	-	**11**	bis 360	4,0	-10
E7H3	-	**19**	bis 360	1,5	-6,7
E6H9B2	-	**49**	bis 120	6,7	-21
E7H9B2	-	**27**	bis 325, (3% bis 100°C)	2,1	-7
E4H7B1	-	**-49**	bis 310	2,1	-49
E6H11	-	**51**	bis 300	3,2	47
E7H11	-	**14**	bis 300	-3,1	Löst sich
E4S5B1	-	**12**	bis 320	5,7	0
E9S5B1	-	**37**	bis 250	3,2	~20
E10S5B1	-	**34**	bis 250	-3,3	-
E7R4(10)H3	10% Ultra LITE 513	**13**	bis 300	3,6	-
E7S5B1	-	**28**	-	-	-
E10H11	-	**13**	-	-	-
E10H2	-	**15**	bis 300	-	-
E10H3	-	**14**	bis 300	-	-

* negative Werte bedeuten Schrumpf oder Zersetzung, 1 je nach Dicke der Probe variiert der Wert

Die Glasübergangstemperaturen wurden aus der zweiten Aufheizkurve entnommen und es wurde mit 20K/min unter Stickstoffatmosphäre erwärmt. Eine Nachhärtung der Harze konnte bei keinem der Systeme bei angegebenen Bedingungen beobachtet werden. Die Glasübergangstemperaturen liegen im Bereich von -50 bis +50°C, sie bewegen sich jedoch überwiegend unter der Raumtemperatur. Diejenigen Epoxidsysteme deren Glasübergänge über der RT liegen sind im reinen Zustand nicht flexibel genug für den Einsatz in einer Batterieelektrode.

1.2.3.11 Meilenstein 1: Analyse- und Optimierungsarbeiten

Aushärtungsverhalten des Meilensteins 1 (S6)

Für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien ist bei der Betrachtung des Dispergierprozesses und die damit verbundene Verarbeitungsdauer eine Topfzeit von mind. zwei Stunden erforderlich. Diese lässt sich jedoch nicht für den Meilenstein 1– aufgrund der hohen Viskosität – ohne weiteres bestimmen, so dass die

Bestimmung der Topfzeit nach der Herstellung der Slurrys erfolgen muss. Nach der Applikation ist mit ca. zehn bis 15 Minuten zur Aushärtung der Elektrodenfolie zu rechnen. Die Gelierzeiten lassen sich mit Erhöhung der Temperatur verkürzen, so dass mit der RGT-Regel eine erste Abschätzung bezüglich der Gelierungstemperatur und -dauer anhand der vorliegenden Ergebnisse erfolgen kann.
Das Aushärtungsverhalten des ersten Meilensteins Polycavit 3632/Priamine 1075 (E7H3 bzw. Binder in S6) wird näher untersucht. Zunächst wird die Aushärtedauer mittels Ofenversuchen und DSC untersucht. Der Meilenstein 1 wird angerührt und auf Objektträger appliziert. Im Ofen wird die 2K-Mischung bei 80 °C bzw. 140 °C für 24 Stunden gehärtet. Die Probeentnahme erfolgt nach 1, 2, 17 und 24 Stunden. Nach jeder Entnahme wird die Nachhärtungsreaktion mittels DSC anhand der noch auftretenden Reaktionsenthalpie bestimmt (siehe **Abbildung 22**).

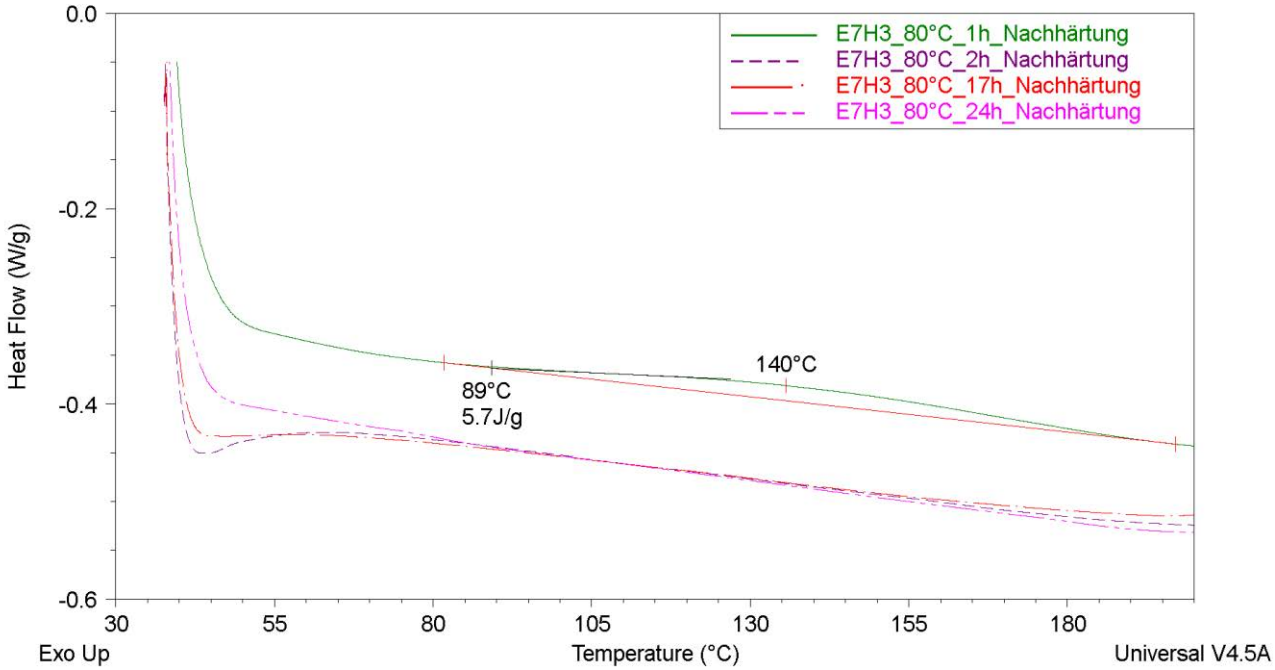


Abbildung 22: DSC-Kurven zur Bestimmung der Nachhärtung bei 80°C Aushärtetemperatur im Ofen

Bereits nach einer Stunde ist die Oberfläche mittels Glasperlentest als klebefrei nachweisbar, allerdings ist eine Nachhärtungsreaktion mit 5,7J/g in der DSC-Kurve zu beobachten. Nach zwei Stunden ist keine Nachhärtungsreaktion mittels DSC zu beobachten. Wird der Versuch bei einer Aushärtungstemperatur von 140°C durchgeführt, so wird bereits nach einer halben Stunde eine vollständige Aushärtung identifiziert. Auch die rheologischen Versuche haben gezeigt, dass bereits bei 80°C nach 17 Minuten der Gelpunkt erreicht wird – bei 100°C nur noch 7 Minuten. Der Reaktionsumsatz liegt hier bei ca. 87%. Dieser wurde bestimmt indem das Gel unmittelbar nach den rheologischen Untersuchungen mittels DSC auf die Rest-Reaktionsenthalpie analysiert wurde. Der Umsatz errechnet sich aus der Reaktionsenthalpie der DSC Aushärtungsversuche, der 100% entspricht. Nach dem Gelpunkt wird die Reaktionsenthalpie in Bezug auf Reaktionsenthalpie bei 100% Umsatz bestimmt und der Umsatz bis zum Gelpunkt errechnet (siehe **Tabelle 18**).

Tabelle 18: Charakterisierung des Meilensteins 1 mittels DSC und Rheologie

Abk.	Bio [%]	T_{Onset} [°C]	ΔH [J/g]	T_{Peak} [°C]	T_g [°C]	G´=G´´ [min]	$\Delta H_{G´=G´´}$ [J/g]
E7H3	51	67	71	118	22	16,6 (80°C) 6,6 (100°C)	9 (87%)

Die Aushärtungsdauer bei 30 °C wurde ebenfalls rheologisch untersucht, um sicher zu stellen, dass die Topfzeit im Prozess eingehalten wird. Dazu wurde E7H3 mit 10 Gew.-% Methylethylketon verdünnt und mittels Oszillationsversuchen der Gelpunkt bestimmt. Es war zu beobachten, dass selbst nach 5 Stunden der Gelpunkt nicht erreicht werden konnte. Allerdings ist ein kontinuierlicher Viskositätsanstieg zu beobachten, und die Kurve von G´ weist in allen Aushärtungsversuchen mittels Oszillation einen Wendepunkt auf, der je nach Aushärtungstemperatur zeitlich verschoben ist (siehe **Abbildung 23**).

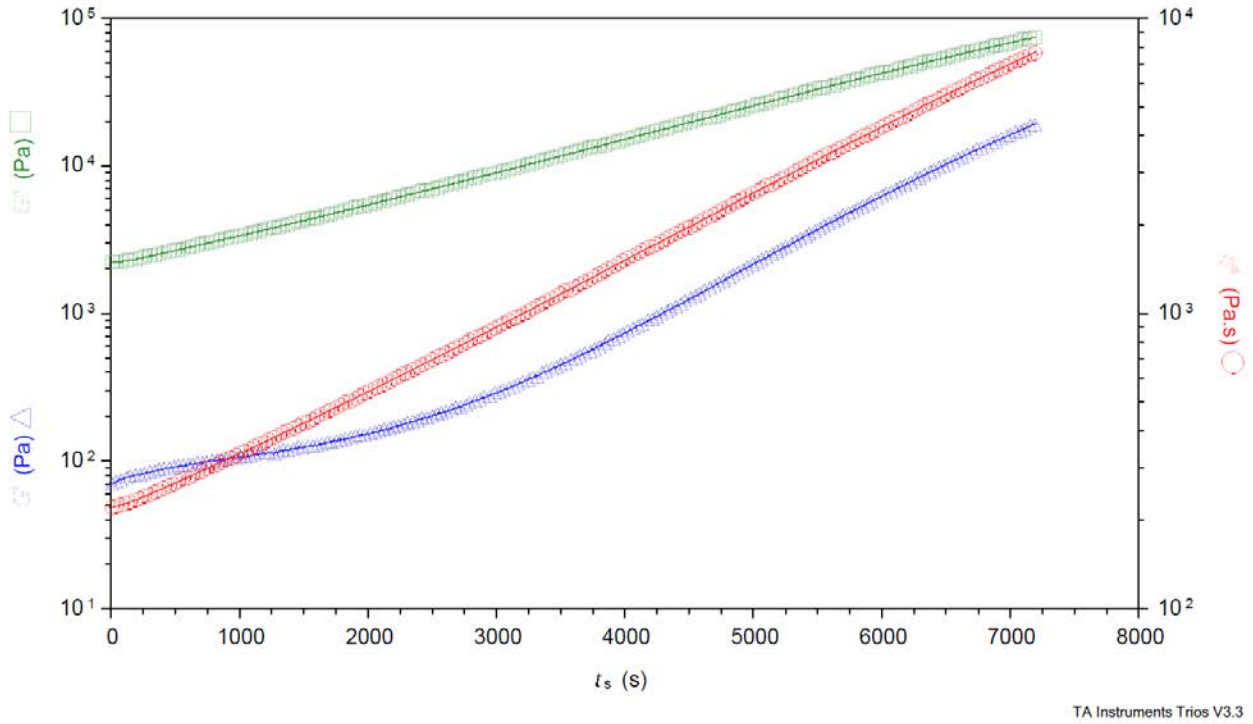


Abbildung 23: Rheologische Untersuchungen zur Gelpunktbestimmung bei einer isothermen Temperatur von 30 °C von E7H3 mit 10 Gew.-% Methylethylketon

Da Polycavit 3632 hochviskos ist, wurden unterschiedliche Reaktivverdünner getestet. Der bio-Anteil und die Elastizität kann gleichzeitig durch Reaktivverdünner aus nachwachsenden Rohstoffen (10 Gew.-% Cashew Nutshell Liquid Ultra Lite 513) erhöht werden. Rheologische Untersuchen zeigen, dass der Sol-/Gel-Übergangspunkt im Vergleich zum Meilenstein 1 bei einer Temperatur von 80°C etwas verzögert eintritt - ca. nach 23 Minuten. Die Probekörper sind sehr elastisch im Vergleich zum Meilenstein 1.

1.2.3.12 Reaktivverdünner für den Meilenstein 1 (S6)

Die Aushärtung von Polycavit 3632 mit dem Priamin 1075 erweist sich als besonders vorteilhaft. Allerdings lässt Polycavit 3632 sich bei Raumtemperatur nur schwer verarbeiten (dynamische Viskosität liegt bei 52 °C beträgt 47Pas). Polycavit 3632 kann bei ca. 60 °C erwärmt werden, die Topfzeit wird jedoch stark herabgesetzt, sobald Aminhärter zugesetzt werden (< 30 Minuten). Deshalb werden Vorversuche von E7H3 mit den unterschiedlichen Reaktivverdünnern (RV) (siehe **Tabelle 19**) durchgeführt.

Tabelle 19: Untersuchungen zum Aushärtungsverhalten von E7H3 mit den Reaktivverdünnern R1 bis R4

Nr.	Epoxid	Härter	RV	Bio [%]	2K-System	24Stdn./80 °C
E7R1H3	POLICAVIT 3632	PRIAMINE 1075	10% 2-Ethylhexylglycidylether	50	homogen	ausgehärtet
E7R2H3	POLICAVIT 3632	PRIAMINE 1075	10% TEMP	50	homogen	ausgehärtet
E7R3H3	POLICAVIT 3632	PRIAMINE 1075	10% 1,4-Butandioldiglycidylether	57	homogen	ausgehärtet
E7R4H3	POLICAVIT 3632	PRIAMINE 1075	10% Ultra LITE 513	56	homogen	ausgehärtet, elastisch
E7R5H3	Polycavit 3632	Priamin 1075	10% NC-514SG	56	homogen	ausgehärtet, leicht klebrig

Reaktivverdünner werden zusätzlich herangezogen, um die Viskosität der viskosen Epoxide zu senken. Dies ist insbesondere bei dem Meilenstein 1 geprüft worden, da das Epoxidharz Polycavit 3632 sich bei Raumtemperatur nur schwer verarbeiten lässt - dynamische Viskosität beträgt 47 Pa·s bei einer Temperatur

von 52 °C. Außerdem wurde vom Projektpartner Struktol das Polycavit 3632, das bereits mit 10% Reaktivverdünner versetzt ist, als STRUKTOL VP3637 zur Verfügung gestellt.
Die Beschichtungsversuche am ifs zeigen nach der Härtung für das E7R4H3 System Risse und Migrationseffekte des Reaktivverdünners auf (siehe **Abbildung 24**).

Abbildung 24: Risse und Migrationseffekte nach dem Aushärtungsprozess der applizierten Elektrodenfolien mit E7R4H3

Eine Ursache liegt möglicherweise darin, dass der Reaktivverdünner monofunktional ist. Das führt zu Kettenabbruch während der Polyaddition und kurzkettigen Oligomeren, die sich wiederum auf Grund unpolarer Ketten nach Außen der Folie migrieren und die Haftung der restlichen Polymere behindern. Eine weitere Ursache liegt in der Strukturformel begründet. Der Reaktivverdünner lässt sich eventuell nicht vollständig im Slurry lösen. Der langkettige Substituent am aromatischen Ring - $C_{15}H_{27}$ - beinhalten zwei Doppelbindungen innerhalb der Kette.

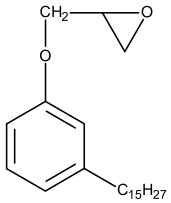


Abbildung 25: Strukturformeln von Reaktivverdünner Ultra LITE 513

Hingegen sind beim STRUKTOL 3637 nicht aromatische monofunktionale Alkyl(C_{12}-C_{14})glycidylether als Reaktivverdünner eingesetzt worden. In den Folien sind weder Risse noch Migrationseffekte sichtbar.

1.2.4 Slurry-Herstellung (AP4)

1.2.4.1 Zweikomponentensysteme für die Herstellung von Slurrys

Für die Vorversuche zur Slurryherstellung konnten folgende 2K-Systeme an das ifs weitergereicht und mit den Referenzsystemen auf PVDF-Basis mit der Abkürzung (S1) und einem konventionelle 2K-Epoxyharz-System (S2) verglichen werden (siehe **Tabelle 20**):

Tabelle 20: Zweikomponentensysteme für die Herstellung von Slurrys

Abk. Slurry	Abk. Thünen	Epoxid	Härter	Reaktiv-verdünner	Bio [%]	Härtung
S1	PVDF	-	-	-	**0**	24h/80°C
S2	E1H1	EPOXIDHARZ L	Härter GL1	-	**0**	24h/80°C
S3	E3H2	B-TOUGH C2x	PRIAMINE 1071	-	**27**	24h/80°C
S4	E2H3	B-TOUGH C2r	PRIAMINE 1075	-	**45**	24h/80°C

S5	E7H2	Polycavit 3632	PRIAMINE 1071	-	**51**	24h/80°C
S6	E7H3	Polycavit 3632	PRIAMINE 1075	-	**51**	24h/80°C
S7	E6H9B2	CHS-EPOXY G 520	BSA + Araldite 2%	-	**53**	2h/120°C 2h/150°C
S8	E7H9B2	Polycavit 3632	BSA + Araldite 2%	-	**49**	2h/120°C 2h/150°C
S9	E4H7B1	Merginat ESBO	MSA + P750 1%	-	**71**	2h/100°C 2h/120°C 1h/150°C
S10	E6H11	CHS-EPOXY G 520	Merginamid A281	-	**29**	30min/100°C 4h 140°C
S11	E7H11	Polycavit 3632	Merginamid A281	-	**38**	30min/100°C 4h 140°C
S12	E4S5B1	Merginat ESBO	AS + P750 1%	-	**87**	90min/120°C 4h/140°C
S13	E9S5B1	MERGINAT ELO	AS + P750 (1%)	-	**87**	90min/120°C 4h/140°C
S14	E10S5B1	STRUKTOL VP 3637	AS + P750 (1%)	-	**55**	60min/120°C 4h/140°C
S16	E7R4(10)H3	Polycavit 3632	PRIAMINE 1075	10% Ultra LITE 513	**56**	24h/80°C
S17	E7S5B1	Polycavit 3632	AS + P750 (1%)	-	**58**	60min/120°C 4h/140°C
S18	E10H11	STRUKTOL VP 3637	Merginamid A281	-	**34**	30min/100°C 4h 140°C
S19	E10H2	STRUKTOL VP 3637	PRIAMINE 1071	-	**50**	24h/80°C
S20	E10H3	STRUKTOL VP 3637	PRIAMINE 1075	-	**50**	24h/80°C
S21	E7H6	Polycavit 3632	2,4-EMI	-	40	2h/100°C, 2h/120°C
S22	E9H9A6B2	MERGINAT ELO	Bernsteinsäureanhydrid Glycerin	-	100	1h/110°C, 24h/120°C
S23	E10R5(10)H3	STRUKTOL VP 3637	PRIAMINE 1075	10% NC-514SG	53	24h/80°C

Die Slurry-Herstellung erfolgte nach folgender Rezeptur:

Tabelle 21: Zusammensetzung der Slurry

Bestandteile	Einwaage [g]	Gew.-%
Aktivmaterial (NCM oder LMO)	6,88	43
Ruß	0,32	2
Graphit	0,32	2
Epoxid + Härter + Reaktivverdünner	0,48	3
MEK als Lösemittel	8	50
Gesamt	16	100

Zu Anfang des Projektes haben sich die Projektpartner darauf geeinigt nur die Kathodenseite der Lithium-Ionen-Batterie zu betrachten. Die Anodenseite wird standardmäßig mit einem wässrigen CMC-Binder hergestellt, so dass hier kein Ersatz des NMP-Lösemittels von Nöten ist. Außerdem werden in Kathode und Anode unterschiedliche Aktivmaterialien eingesetzt, so dass hier zwei unterschiedliche Systeme betrachtet werden müssten, in der nicht nur der gleiche Binder kompatibel sein kann. Aus diesem Grund haben sich die Partner auf nur ein System geeinigt.

Zur Herstellung der Slurry wurden die einzelnen Bestandteile eingewogen und mit einem Dissolver über 5 Minuten homogenisiert. Da sich das Methylethylketon (MEK) schnell verflüchtigt, wird bei Bedarf weiteres Lösemittel hinzugegeben um eine verarbeitungsfähige Viskosität zu gewährleisten. Die eingesetzten Aktivmaterialen sind NCM (Nickel-Kobalt-Mangan-Lithiumoxide) und LMO (Lithium-Mangan-Oxid), welche von Custom Cells Itzehoe (CCI) zur Verfügung gestellt wurden.

1.2.4.2 Viskosität des Slurry

Die Viskosität der Slurry wurde mit Hilfe eines Rheometers bestimmt. Es wurden Rotationsmessungen mit steigender Scherrrate in einer 40 mm-Platte-Kegel-Geometrie mit einem Messspalt von 0,02 mm untersucht. Da die Slurry MEK als Lösemittel enthält und dieses sehr flüchtig ist (Dampfdruck 20°C: 105 hPa) konnte die Slurry so nicht vermessen werden, da sie bei der geringen Menge und großen Oberfläche zu schnell ausgetrocknet ist. Deswegen wurde die Messgeometrie geändert und unter einer Lösemittelfalle gemessen (s. **Abbildung 27**).

Abbildung 26: Getrocknete (oben links) und noch feuchte Slurry (unten links) durch Einsatz einer Lösemittelfalle (rechts)

Im Vergleich zur Slurry von CCI sind die Mischungen ohne Scherung viskoser (s. **Abbildung 28**). Bei einer Scherung von 1-100/s sind die Viskositätswerte jedoch vergleichbar. Zur späteren besseren Verarbeitbarkeit der Slurrys auf der Beschichtungsanlage wird nach Absprache mit Custom Cells die Viskosität mit zusätzlichen Lösungsmittel nochmals runtergesetzt.

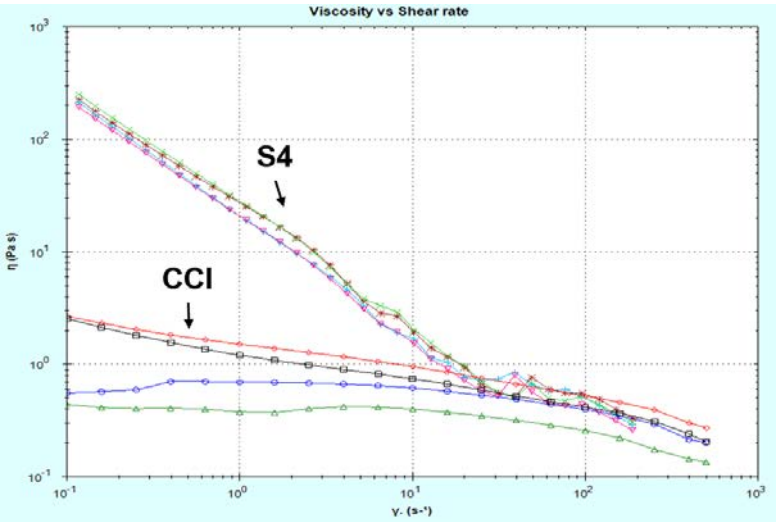


Abbildung 27: Dyn. Viskosität unter Erhöhung der Scherrate

Zusätzlich wurden auch rheologische Messungen mit steigendem Lösungsmittelgehalt in der Slurry untersucht. Die dazugehörigen Diagramme befinden sich unter **Abbildung 29** links. Wie zu sehen ist, konnte

mit einer Erhöhung des MEK-Anteils die Viskosität der Slurry, der der CCI angepasst werden. Bei hohen Scherraten sinkt die Viskosität sogar unter den Wert des Referenzsystems.

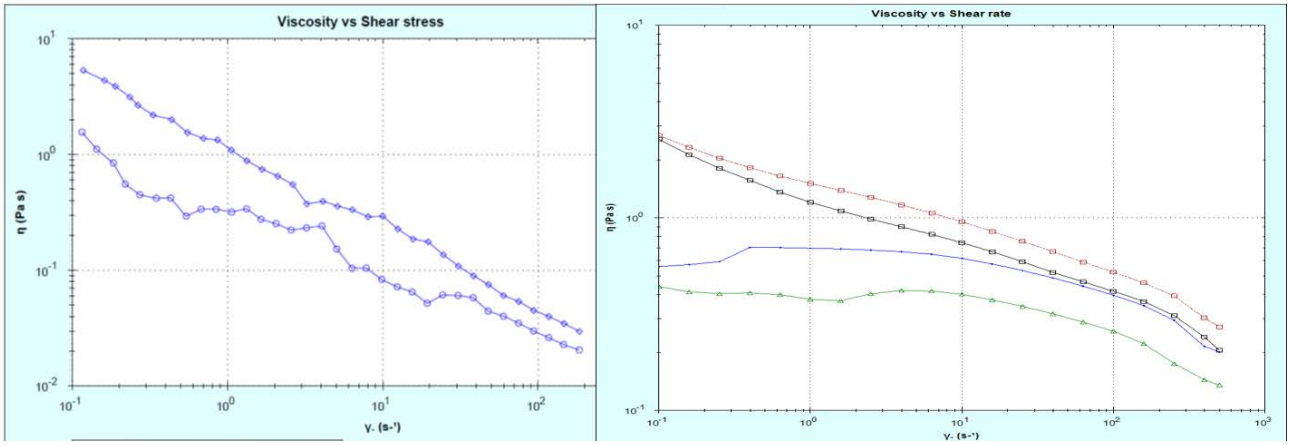


Abbildung 28: Viskositätsvergleich unter Erhöhung der Scherrate; Links S6_LMO, rechts CCI-Slurry

1.2.5 Elektrodenbeschichtung (AP5)

Die Beschichtung der Kathode erfolgte mit einer Handrakel mit einem Rakelspalt von 200 µm. Die Slurry wurde zunächst auf der Aluminiumfolie, die auf einer glatten Oberfläche befestigt ist appliziert. Die Elektrodenfolie wurde bei entsprechender Aushärtungstemperatur des Binders im Ofen mit Absaugung ausgehärtet.

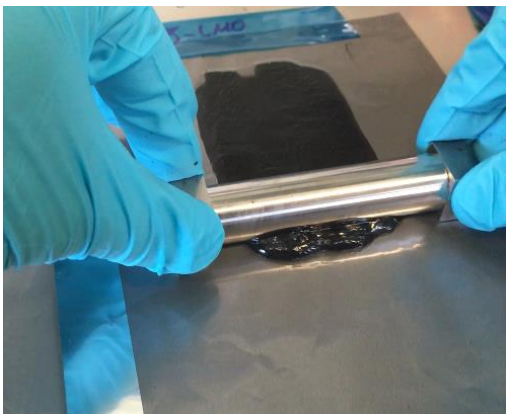


Abbildung 29: Rakeln der Slurry auf die Elektrodenfolie

1.2.5.1 Charakterisierung der beschichteten Elektroden

Um die aufgestellten Anforderungskriterien für die Fertigung einer Lithium-Ionen-Batterie zu erreichen wurden die hergestellten Beschichtungen auf ihre Homogenität, Oberflächenbeschaffenheit, Haftkraft von Beschichtung auf Folie und Elastizität hin untersucht.

1.2.5.2 Oberflächen, LSM, Schichtdicken, REM, EDX

Essentiell für eine funktionierende Lithium-Ionen-Batterie ist eine homogene, durchgehende Elektrodenbeschichtung. Da die Elektrodenfolie später auf einem Endlosband beschichtet und anschließend aufgerollt wird, wurden die Einzelbeschichtungen im ersten Schritt um eine Stahlrolle gebogen. Dabei treten schon die ersten Haftungsfehler auf, wie in **Abbildung 31** links zu sehen. Um die Slurryauftragung genauer zu betrachten und eventuelle Risse und Delaminationen zu erkennen wurden LSM-Aufnahmen der Beschichtungen angefertigt. Beispielhaft ist eine Folie in **Abbildung 31** zu sehen. Zum einen sind hier deutlich Risse in der Beschichtung zu erkennen und zum anderen zeigt das Topographiebild starke Unebenheiten. Dies wirkt sich alles negativ auf die Performance der Elektrode aus. Diese Systeme müssen bei geringen Schäden optimiert werden. Ein geeignetes Bindersystem ist als Vergleich in **Abbildung 32** zu sehen.

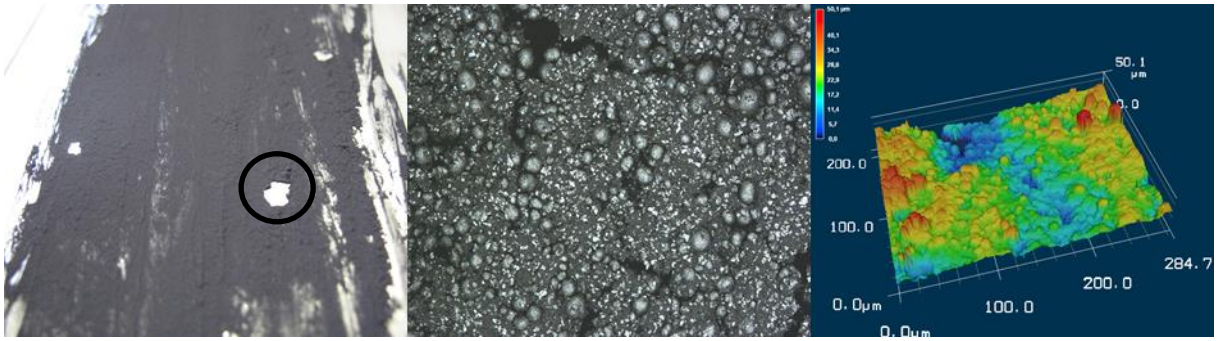


Abbildung 30: Beschichtung S9 mit Fotographie und LSM-Aufnahmen zur Betrachtung der Oberflächentopographie

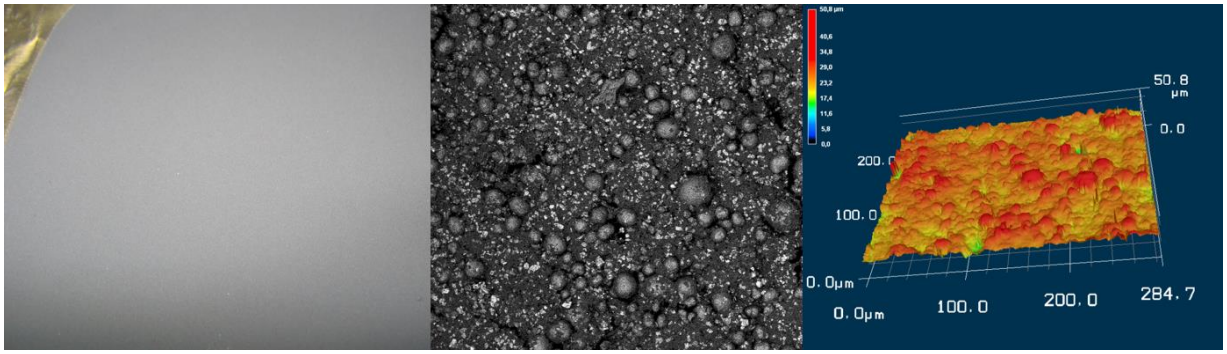


Abbildung 31: Beschichtung S9 mit Fotographie und LSM-Aufnahmen zur Betrachtung der Oberflächentopographie

Um die Homogenität der Verteilung der Bestanteile der Beschichtungen zu untersuchen wurden EDX-Messungen der unterschiedlichen Elemente angefertigt. In **Abbildung 33** ist zu sehen, dass das Aktivmaterial, welches aus Kobalt, Mangan und Nickel besteht sehr homogen über die Schicht verteilt ist. Die Kohlenstoffaufnahme, die sowohl Binder als auch Graphit und Leitruß repräsentiert, zeigt, dass sich diese Komponenten hauptsächlich zwischen den Aktivmaterialien, aber auch auf ihnen befinden. Somit kann von einer homogenen Verteilung des Binders ausgegangen werden.

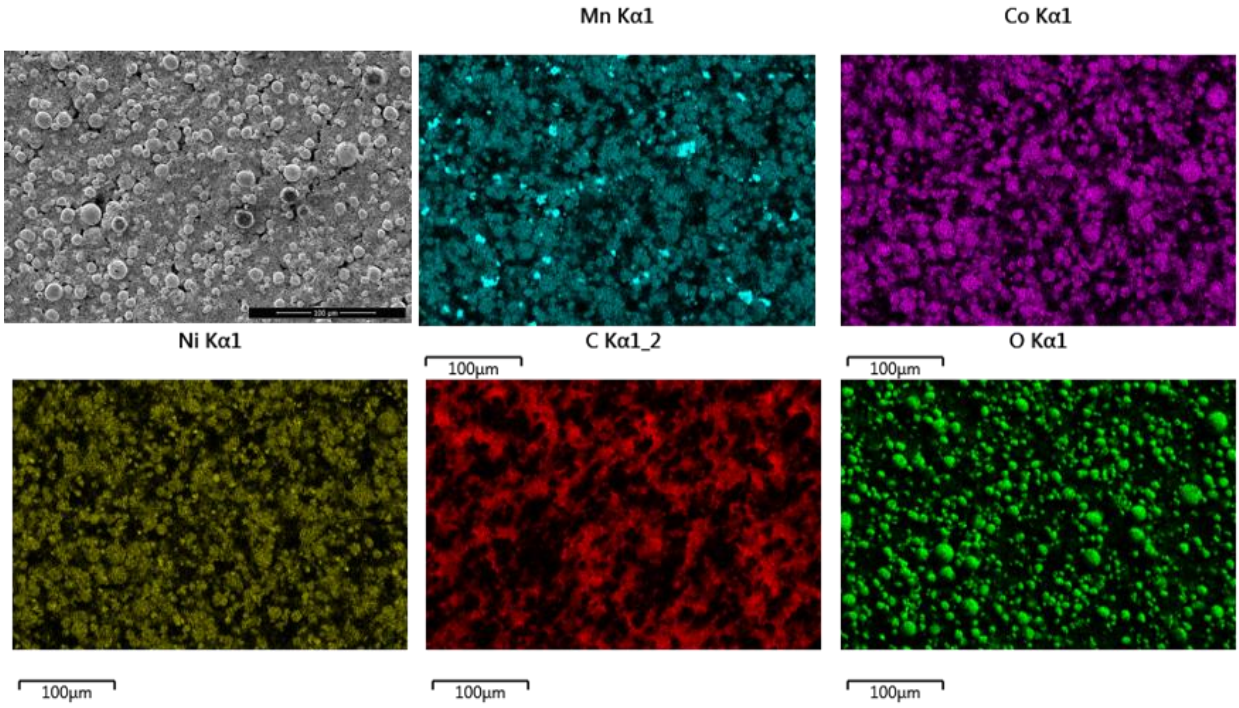


Abbildung 32: REM-Aufnahmen der Beschichtung S6-NCM, mit EDX-Messungen zur Betrachtung der Verteilung von Mangan, Kobalt, Nickel, Kohlenstoff und Sauerstoff

1.2.5.3 Haftmessungen

Zur Vorbereitung auf die Haftschälmessungen wurden die beschichteten Elektrodenfolien zunächst mit einem Haftklebstoff der Firma Biolink beklebt. Darauf wird eine Polyethylenfolie der Stärke 0,25 mm befestigt. Daraufhin können 25 mm breite Probestreifen aus den Folien geschnitten werden.

Die Haftmessungen wurden angelehnt an die Norm DIN EN ISO 11339 vorgenommen. Es handelt sich um eine T-peel-Zugmessung deren Anordnung unter **Abbildung 34** zu sehen ist. Die Breite der Haftschälproben beträgt 25 mm und sie werden mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min über einen Weg von 200 mm gezogen. In **Abbildung 34** ist weiterhin ein schematisches Bespiel der Auswertung gegeben. Es wird jeweils die Durchschnittskraft angegeben und die ersten 20 mm des Anrisses werden nicht bewertet.

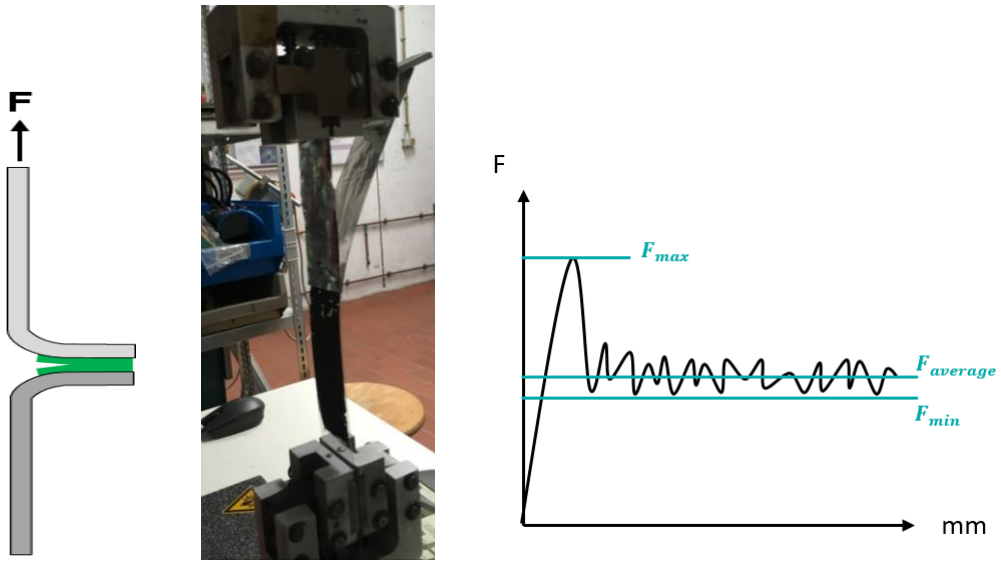


Abbildung 33: Schematische und reale Versuchsanordnung des Haftschälversuches mit schematischem Kraftdiagramm

Ergebnisse der Haftmessungen:

Es wurde ein starker Einfluss der Schichtdicken und der Ergebnisse der Haftmessungen festgestellt. Beträgt die Schichtdicke der Elektrodenbeschichtung weniger als 50 µm, so können die Haftmessungen nicht ausgewertet werden, da der Haftklebstoff selbst gemessen wird. Zudem kam es auch vor, dass sich der Haftklebstoff mit dem Aktivmaterial verbunden hat, dies wurde bei Probe S14 beobachtet. In diesem Fall kann ebenfalls keine Aussage über die Haftkraft erfolgen. Im Folgenden wird ein Vergleich zwischen den Haftmessungen der beschichteten Folien von Custom Cells, jeweils mit PVDF als Binder und eine Folie mit dem Slurry S6 beschichtet (**Abbildung 35**).

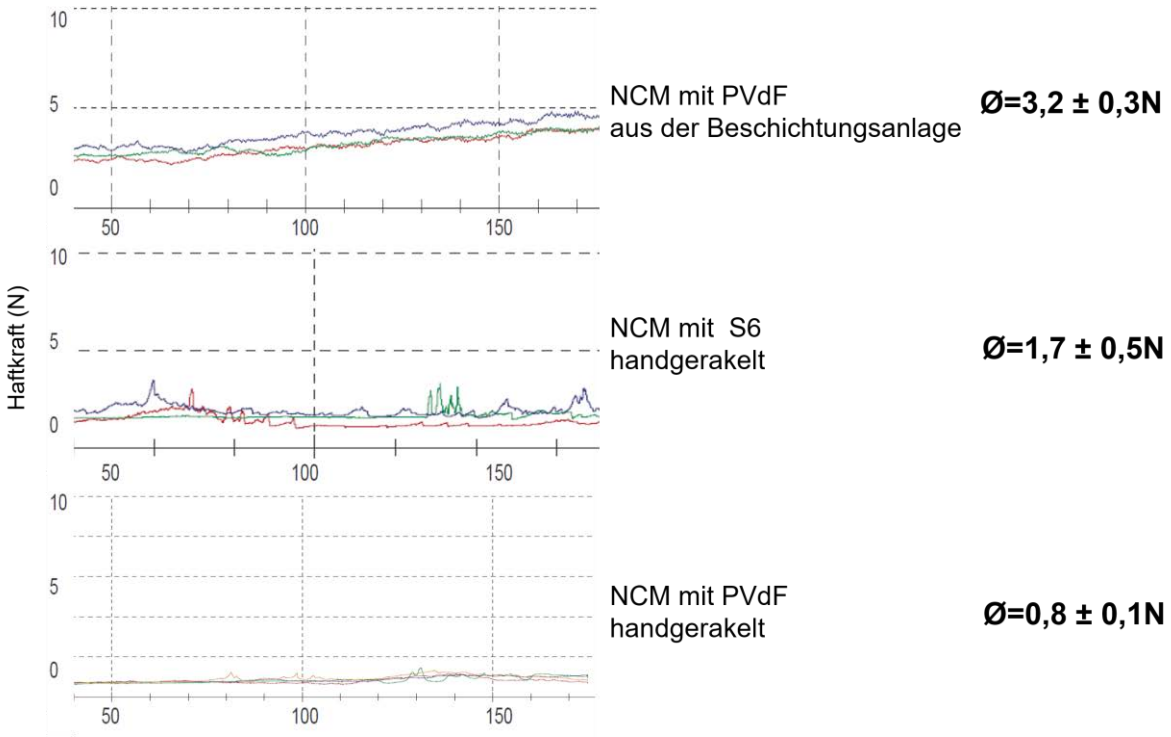


Abbildung 34: Haftschälmessungen mit den dazugehörigen Durchschnittshaftkräften

Beim Vergleich der beiden handgerakelten Elektrodenfolien übertrifft der entwickelte Epoxidbinder das PVDF-Material in der Haftung. An die Werte der Folien aus der Beschichtungsanlage nähern sich die Haftkräfte an. Es handelt sich um zwei unterschiedliche Auftragstechniken. Die handgerakelten Folien sind sehr prozessabhängig, so dass kleine Unregelmäßigkeiten direkt auf die Haftkraft einwirken. In der Beschichtungsanlage gibt es weniger Parameter die die Folien-Beschichtungen im Vergleich beeinträchtigen können.

1.2.6. Oberflächenvorbehandlung (AP 6)

Zur Erhöhung der Oberflächenadhäsion der Elektrodenfolie und der Kathodenbeschichtung wurden die Aluminiumfolien unterschiedlich vorbehandelt. In der ersten Variante wurde die Folie mit einer dünnen Ruß-Dispersion vorbeschichtet. Eine andere Vorbehandlung ist die Plasmaaktivierung der blanken und vorgeprimerten Aluminiumfolie. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Haftprüfungen zusammengetragen.

Tabelle 22: Ergebnisse der Haftprüfungen mit unterschiedlicher Vorbehandlung

Binder	S20_LMO Blankes Alu	S20_LMO Alu geprimert	S20_LMO Alu + Plasma	S20_LMO Alu geprimert+ Plasma
Haftkraft	1,02 N	1,18 N	0,97 N	0,89 N

Es ist zu sehen, dass die Plasmaaktivierung die Beschichtungshaftung in diesem Fall nur verringert. Die Verwendung einer vorgeprimerten Folie bringt hier aber die gewünschte Adhäsionserhöhung.

Des Weiteren wurden auch die bei CCI beschichteten Scale-up-Versuche auf ihre Haftung hin untersucht.

Dadurch, dass die Viskosität deutlich verringert wurde, hat die Slurry eine Art „Furchen“ auf der Aluminiumbahn gebildet, die nach dem Trocknungsvorgang durch den Ofen Spannungsrisse aufzeigten, wie im folgenden Foto dargestellt.

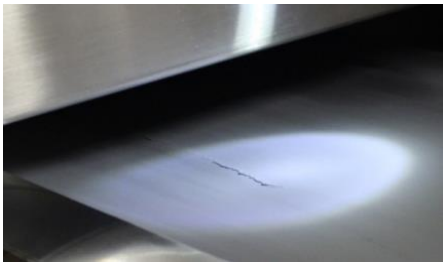


Abbildung 35: Foto der CCI_S6 Scale-up Beschichtung mit Spannungsrissen

Diese Spannungsrisse haben sich auch in den Haftungsmessungen bemerkbar gemacht, wodurch wir dazu übergegangen sind, uns die Haftung längs zur Beschichtungsrichtung anzusehen. Beide Messungen sind in **Abbildung 37** dargestellt.

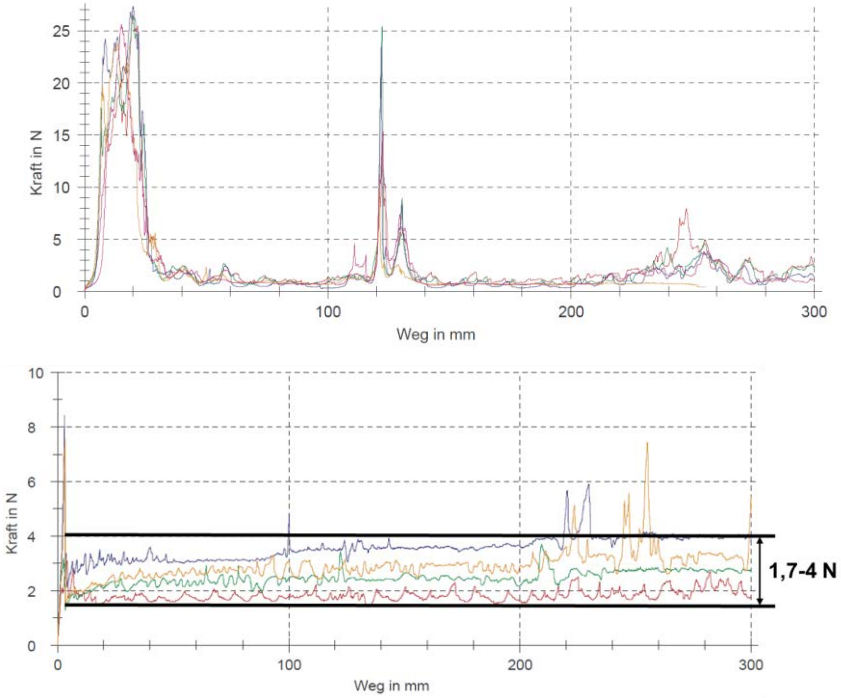


Abbildung 36: Oben: Haftungsmessung in Querrichtung, unter in Längsrichtung zur Beschichtung

Im oberen Diagramm sind jeweils die Spitzen bei 20, 120 und 240 mm zu sehen, die sich jeweils mit den Rissen auf der Beschichtung decken und die Auswertung dieser Haftungsmessungen erschweren. In Längsrichtung (unten) entsprechen die Ergebnisse homogenen Oberflächen und zeigen Haftungsfestigkeiten von bis zu 4 N. Dies übertrifft sogar die Werte die für die PVDF-Referenzsysteme ermittelt wurden (1,3 N).

1.2.7 Elektrische Eigenschaften der beschichteten Kathodenfolien

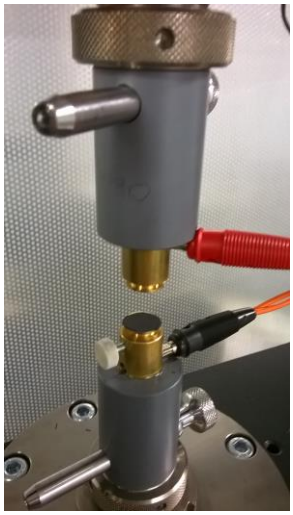
1.2.7.1 Leitfähigkeiten

Ausgewählte Systeme wurden hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften genauer untersucht. Darunter die Scale-up-Versuche bei CCI mit unterschiedlichen Kapazitäten (CCI_S6 1er bis 3er), der Meilenstein S6, sowie das verwandte System S20, das sich durch die Zugabe eines Reaktivverdünners unterscheidet und das System S13, welches einen hohen biobasierten Anteil enthält und ebenfalls gute Eigenschaften in den Voruntersuchungen gezeigt hatte. Als letztes das Epoxy-System S5 mit NCM als Aktivmaterial, welches als einziges Harz mit diesen Aktivmaterial kompatibel gewesen ist. Es wurde die theoretische Porosität der Beschichtungen auf Grundlage der Dichte der eingesetzten Materialien, sowie Schichtdicke und Masse berechnet. Weiterhin wurde mittels einer in-Haus-Methode, in der Stanzlinge der Elektrodenfolie in einer Zwick-Anlage geprüft werden, die Leitfähigkeit der Beschichtungen untersucht.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengetragen.

Tabelle 23: Ergebnisse der elektr. Eigenschaften verschiedener Beschichtungen mit geprimerter Aluminiumfolie, mit einer Abbildung der Zwick-Prüfanlage

Kathoden-beschichtung	Theor. Porosität (%)	Leitfähigkeit (mS/cm)	Volumenwiderstand (Ω)
CCI-PVDF-Kathode	-	4,67	1,09 ± 0,07
S5_NCM	74,54	3,54 ± 2,60	2,04 ± 0,27
S13_LMO	70,90	2,98 ± 0,22	1,89 ± 0,87
S6_LMO	69,66	2,40 ± 0,71	2,91 ± 0,29
S20_LMO	72,28	2,36 ± 1,32	4,44 ± 0,79
CCI_S6 1er	64,87 ± 3,21	5,76	1,21 ± 0,06
CCI_S6 2er	61,82 ± 4,29	7,08	1,19 ± 0,04
CCI_S6 3er	51,29 ± 8,05	5,21	1,29 ± 0,07



Die Ergebnisse zeigen im Vergleich zum Referenzsystem einer PVDF-basierten Kathode, jeweils für die Scale-up-Elektroden sehr gute Werte. Die industriell beschichteten Elektroden zeigen sehr gute Leitfähigkeitswerte, bzw. vergleichbare Widerstandswerte auf. Die von Hand beschichteten Elektroden weichen vom Referenzsystem hingeben deutlich mehr ab. Sowohl die Leitfähigkeit ist vermindert, als auch der Widerstand vergrößert. Hier ist direkt zu sehen, dass der Beschichtungsprozess direkten Einfluss auf die Performance der Zellen nimmt.

1.2.7.2 Porositätsmessungen

Die Porosität der Elektrodenschichten wurde mittels Quecksilberporositätsmessungen bestimmt. Zunächst wurden die bei CCI beschichteten Kathoden mit dem Meilenstein-Harz S6 und das S20-Sytem charakterisiert. Das Ergebnis dieser Messungen ist in **Abbildung 38** zu sehen.

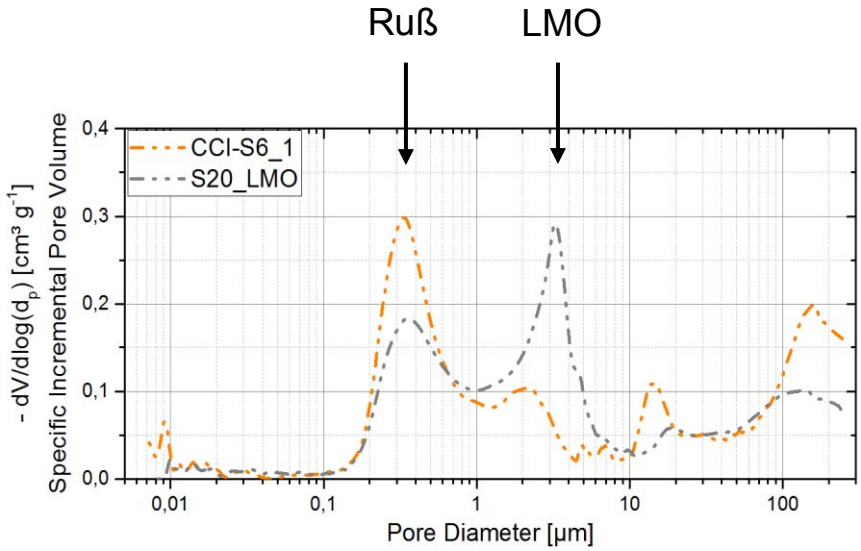


Abbildung 37: Verteilung der Porendurchmesser für zwei verschiedene Kathodenbeschichtungen

In den Messungen sind deutlich die typischen zwei Peaks der jeweiligen eingesetzten Partikel, Ruß und dem Aktivmaterial LMO, zu sehen. Jedoch unterscheiden sich die zwei Messungen in ihrem Porenvolumen. Der S20 Binder zeigt ein größeres Porenvolumen des LMO an, das Rußvolumen ist hier geringer. Eine Erklärung könnte sein, dass die Rußporen von Binder zugesetzt werden und sich vermutlich Rußagglomerate bilden. Dies spiegelt sich auch in der verminderten Leitfähigkeit wider, wenn die Leitpartikel nicht gut und vereinzelt in der Beschichtung auftauchen. Im CCI-S6-Bindersystem liefern die Messungen das umgekehrte Ergebnis.

Das Rußporenvolumen ist im Vergleich zum LMO-Porenvolumen größer, deshalb ist auch die Leitfähigkeit dieser Kathode höher. Das verminderte Porenvolumen des Aktivmaterials könnte darauf hindeuten, dass dieses nicht richtig dispergiert ist oder sich der eingesetzte Binder nicht alle Partikel benetzen konnte. Dies sind Indizien die Informationen zu den folgenden Zelltests liefern können.

1.2.7.3 Beschichtungsversuch bei CCI

Herstellen des Slurrys

Beim Scale-up Verusch bei CCI im Juni 2017 wurde die Slurry nach dem Prozess vom ifs und unter Anleitung des ifs durchgeführt. Dabei wurde ein Scale-up in einen 20L Topf vorgenommen, was einem Scale-up von etwa dem Faktor 1000 entspricht. Die Vorlage zum Mischen der Aktivmaterialpaste wurde auf ca. 6°C gekühlt, um eine Polymerisation des Epoxides im Topf oder im Rakel der Beschichtungsanlage zu verhindern. Das Polycavit 3632 wurde bei 60°C für 4 Stunden vorgewärmt um ausreichend fließfähig zu sein um eine Dosierung zu ermöglichen. Als Lösungsmittel wurde Methylethylketon verwendet.

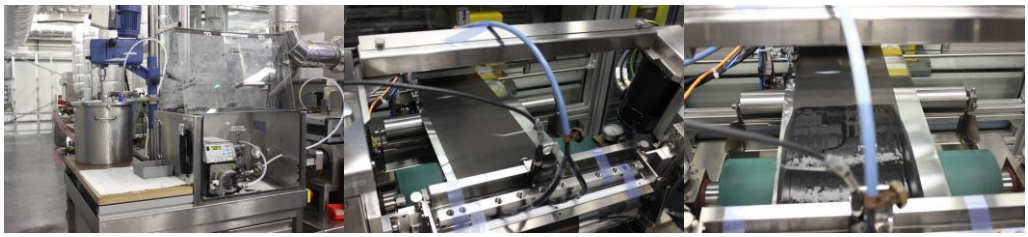


Abbildung 38: Foto der Scale-up Beschichtung bei CCI

Die Slurry folgte der Rezeptur S6 welche als Meilenstein definiert wurde:
MEK, dem Epoxid Polycavit 3632, Leitruß, Aktivmaterial LMO und dem Härter Priamine 1075. Zusätzlich wurde das Rheologieadditiv Disperbyk 2150 verwendet.

Dabei stellte sich allerdings eine zu hohe Viskosität der Aktivmaterialpaste ein, was auf einen stärkeren Aufschluss der Aktivmaterialien durch stärkeres Werkzeug bei CCI zurückzuführen ist. Andererseits lässt sich im Handrakelversuch (Vorversuche beim ifs) eine stark viskose Paste unter Umständen besser verarbeiten als auf der Beschichtungsanlage bei CCI. Aus diesem Grund wurde dem Aktivmaterialslurry ein Dispergieradditiv (Disperbyk 2150) zugegeben um die Aktivmaterialpaste verarbeitbar zu machen. Siehe **Abbildung 40**.

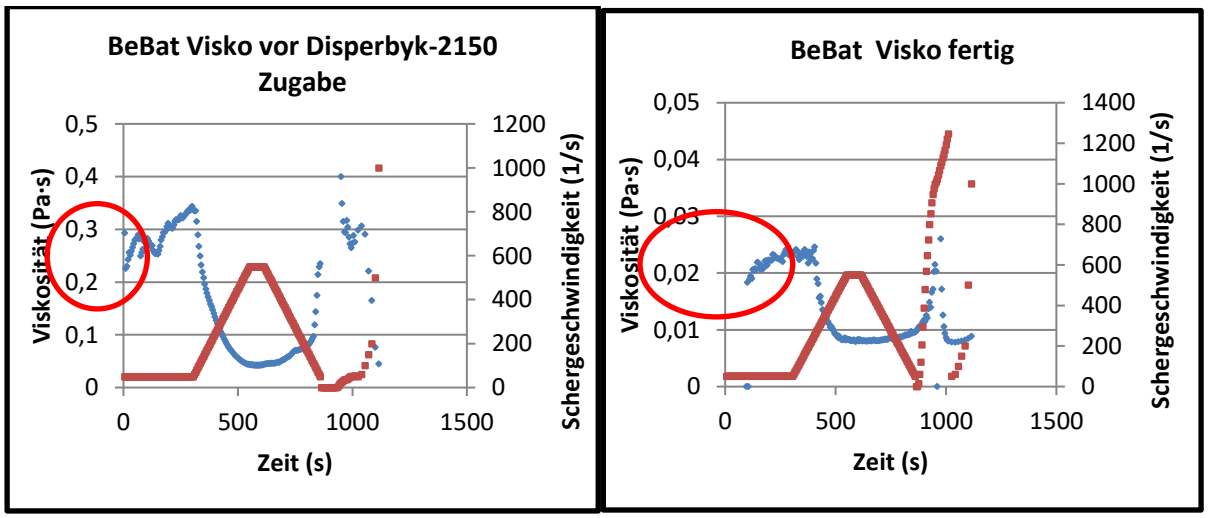


Abbildung 39: Viskositäten der Slurries im Scale-up Versuch bei CCI

Links: Viskosität der fertig präparierten Slurry nach S6 Rezept im Scale-up. Viskosität ist um den Faktor 3-5 zu hoch.

Rechts: Viskosität der fertig präparierten Slurry nach S6 Rezept nach Zugabe des Rheologieadditives Disperbyk 2150. Die Viskosität nach stark ab und konnte so auf der Anlage verarbeitet werden.

Durch die Zugabe von ca. 1mL Disperbyk kam es zu der gewünschten Verringerung der Viskosität der Slurry. Die Viskosität sollte zwischen ca. 200 und 1200 mPas liegen, was erfolgreich eingestellt werden konnte. Allerdings führte das zu einer Entmischung der Feststoffe in der Slurry.
In gängigen Aktivmaterialslurries stabilisiert ein langkettiges Polymer zu diesem Zeitpunkt die Feststoffpartikel in der Lösung. In dem hier durchgeführten Versuch liegen zu diesem Zeitpunkt allerdings nur die Monomere vor welche erst beim Trocknen der Folien polymerisieren. So führte die Verringerung der Viskosität (welche für den Beschichtungsprozess auf der Anlage notwendig ist) mit dem Fehlen eines Polymeres zu diesem Zeitpunkt zu einer Entmischung der Slurry, so dass keine optimale Beschichtung durchgeführt werden konnte. Dennoch war es möglich Kathodenfolien in drei verschiedenen Schichtdicken zu fertigen welche anschließend in Li-Ion Zellen verbaut wurden.

Additivierung des Slurrys

Da das Byk 2150 nicht geeignet für Epoxy-Härter-Systeme sein könnte (Gelierung möglich), wurden zwei Dispergiermittel Byk 2151 und Byk 2152 herangezogen und getestet. Diese dienen als Stabilisatoren nach längerem Stehen und als Viskositätsreduzierer. Rheologieadditive wurden nach Rücksprache mit Custom Cells nicht getestet, da diese Schichtsilikate enthalten. Wie oben beschrieben ist eine intensive Testreihe notwendig, um die Rheologie, Mengenverhältnisse, Lösemittelmenge und weitere Faktoren einzustellen, abgestimmt auf den Prozess.
Außerdem wurde das Dispergieradditive Disperbyk 2150 der Firma Byk eingearbeitet. Es wurde zum derzeitigen Zeitpunkt keine Optimierung durch geeignete Additivierung durchgeführt, da diese Fragestellung nicht in dem Projektvorhaben eingeplant wurde. Im kleinen Rahmen wurde jedoch zwei weitere Dispergieradditive der Firma BYK herangezogen (Disperbyk 2151 und 2152), da diese für reaktive lösemittelbasierte Epoxy-Systeme geeignet sind. Das zuvor eingearbeitete Disperbyk 2150 ist laut Hersteller nicht für Epoxid-Systeme ausgeliert, da die reaktiven Gruppen mit den Epoxidringen reagieren und zu vorzeitiger Gelierung führen können. Es wäre empfehlenswert sich intensiv mit Dispergier- und Rheologieadditiven speziell in der Anwendung der Lithium-Ionen-Batterien zu befassen. Hier gibt es bereits Erfahrungswerte bezüglich „BYK Additive für Elektroden von Lithium-Ionen-Zellen“
Mittels dynamischer Streuung sollte der Einfluss auf die unterschiedlichen Dispergierungszustände des Rußes eingegangen werden. Zusätzlich wäre eine zeitliche Abhängigkeit des Sedimentierens und Agglomerierens zu analysieren, um die Stabilität des Slurrys und den Einfluss des Dispergiermittels einschätzen zu können.

Parameter während der Beschichtung: Applikation durch Pumpen in die Rakel auf die Bahn

Die Slurry wurde flüssig aus dem gekühlten Vorlagebehälter in den Rakelkasten der Beschichtungsanlage kontinuierlich gepumpt bei einer sehr langsamen Beschichtungsgeschwindigkeit von 0,5 m/min. Die Geschwindigkeit musste so gering gewählt werden damit die nasse Folie ausreichend Zeit zum Trocknen und Aushärten des Epoxides in den Trocknungsöfen hatte. Eine stabile Beschichtungsbreite konnte erzielt werden bei der die Beschichtung im nassen Zustand nicht verlief. Allerdings konnte eine unterschiedlich hohe Schichtdicke beobachtet werden was aus der Sedimentation der Feststoffe in der Slurry resultiert.

Die Öfen wurden dabei bei 140 °C betrieben was eine durchaus übliche Temperatur ist. Bei hohen Beschichtungsdicken trat im Trocknungsprozess allerdings zu viel Spannung in der Folie auf welche zu Rissbildung führte. Dadurch konnten nur die Kathodenfolien mit geringer Flächenbeladung gut in Zellen verbaut werden. Alle Kathodenfolien wurden abschließend noch kalandriert um die Haftung der Beschichtung auf der Aluminiumfolie zu verbessern.

Verminderte Performance der Li-Ion Zellen mit dem Scale Up Meilenstein Polycavit 3632/Priamine 1075 (Meilensteinrezept S6)

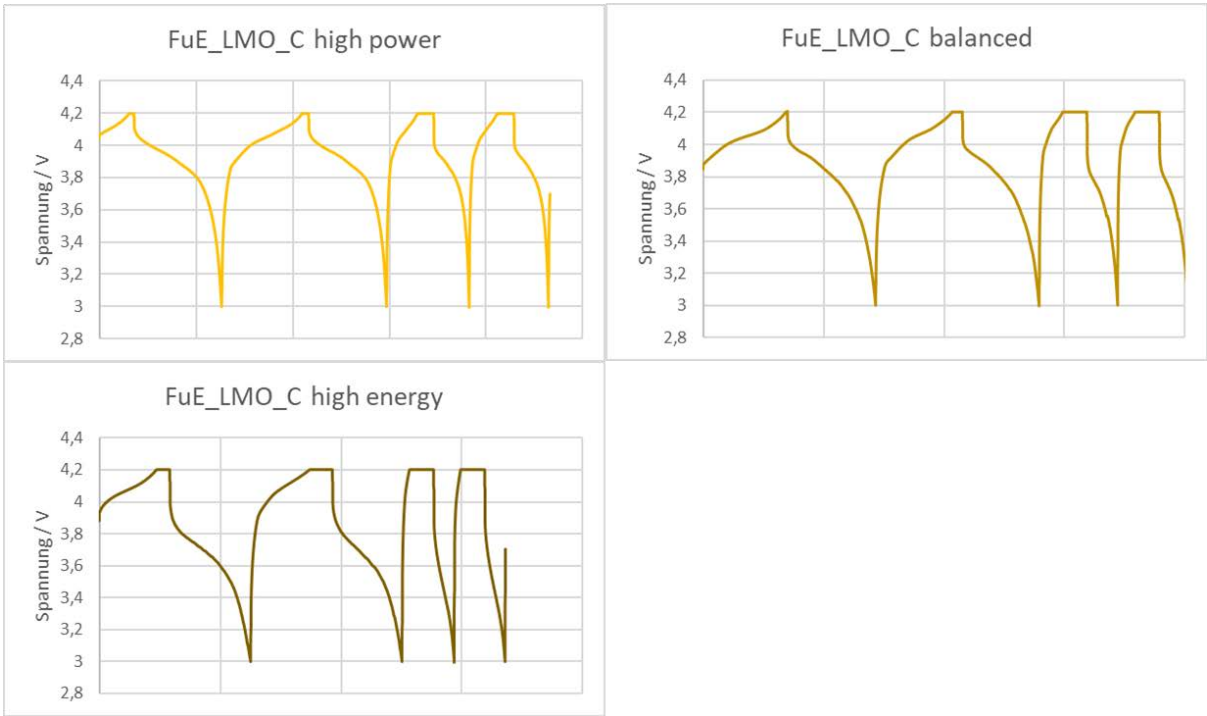


Abbildung 40: Spannungsverläufe der ersten Zyklen der Kathodenfolien aus dem Scale-Up Versuch. : 1 mAh/cm², 2 mAh/cm² und 3 mAh/cm² einseitig beschichtet

In der **Abbildung 41** sind die ersten Spannungsverläufe der Li-Ion Zellen gezeigt in denen die LMO-Kathoden aus dem Scale-up Versuch verbaut sind. Wie in der **Abbildung 41** zu erkennen, verlängern sich die CV-Phasen (constant Voltage) bei höherer Schichtdicke was auf einen höheren Widerstand in der Beschichtung hinweist. Des Weiteren waren die Kapazitäten der Li-Ion Zellen etwa nur die Hälfte der erwarteten Kapazitäten. Es konnte aber demonstriert werden, dass mit alternativen Binderkonzepten funktionierende Li-Ion Batteriezellen aufgebaut werden können was wir als einen großen Erfolg werten.

Daraufhin wurde vereinbart die Elektrodenfolien nach dem gleichen Rezept (einmal mit und einmal ohne Rheologieadditiv Disperbyk 2150) im Handrakel am ifs zu fertigen und anschließen bei CCI in Li-Ion Zellen zu verbauen, da ein Entmischen bei Zugabe des Rheologieadditivs und eine zu hohe Viskosität im kleineren Maßstab besser gehandhabt werden kann.

Die folgenden vier Kathodenrezepte aus NMC und LMO als Aktivmaterialien wurden vom Ifs gefertigt:

- Zellen mit NMC-Kathode nach Rezept S5 (einziges Rezept welches sich für NMC eignete) wurden aufgebaut und getestet. Ergebnisse siehe unten.

S5 NMC + Disperbyk 2150 auf geprimerter /ungeprimerter Aluminiumfolie

S5 NMC auf geprimerter Aluminiumfolie

S5 NMC auf blanker Aluminiumfolie

- Zellen mit LMO-Kathode nach Rezept S6 werden aktuell aufgebaut und anschließend getestet

Zellen werden noch aufgebaut und getestet aus folgenden Handrakelversuchen:

S6 LMO + Disperbyk 2150 auf geprimerter /ungeprimerter Aluminiumfolie

S6 LMO auf geprimerter Aluminiumfolie

S6 LMO auf blanker Aluminiumfolie

→Je nach den S6 LMO Ergebnissen wird folgendes noch aufgebaut:

- Zellen mit LMO-Kathode nach Rezept S13

S13 LMO + Disperbyk 2150 auf geprimerter /ungeprimerter Aluminiumfolie

S13 LMO auf geprimerter Aluminiumfolie

S13 LMO auf blanker Aluminiumfolie

- Zellen mit LMO-Kathode nach Rezept S20

S20 LMO + Disperbyk 2150 auf geprimerter /ungeprimerter Aluminiumfolie

S20 LMO auf geprimerter Aluminiumfolie

S20 LMO auf blanker Aluminiumfolie

Aus den NMC (Lithiumnickelmanganoxid) Folien, welche nach Rezept S6 im Handrakel gefertigt wurden, wurden Zellen aufgebaut und getestet. In diesen Versuchen zeigte sich, dass nur die Zellen, in welchen eine Kathode auf geprimerter Aluminiumfolie verwendet wurde, stabil laufende Li-Ion Zellen ergaben. Dies ist in der nachfolgenden **Abbildung 42** anhand der hier gezeigten Formierung der Zellen zu erkennen. In der Abbildung gezeigten Zellen mit der Beschichtung S5 haben eine sehr lange Phase mit konstanter Spannung (im ersten Zyklus zu Erkennen zwischen 1 und 2 Stunden). Dies deutet auf einen sehr hohen Innenwiederstand und damit eine sehr schlechte elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Kathodenbeschichtung hin. Die Zellen mit der Beschichtung S5 BYK (Zusatz von Rheologieadditiv) haben eine deutlich kürzere Phase mit konstanter Spannung, was auf eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Schicht und damit auch in der Batteriezelle hindeutet. Trotzdem ist die Konstantspannungsphase noch sehr deutlich zu erkennen. Bei der Beschichtung auf einer geprimerten Aluminiumfolie ist die Konstantspannungsphase noch geringer ausgeprägt. Dies deutet auf ein zusätzliches Problem in der Haftung der zwischen der Beschichtung und der Folie bei den zwei zuvor erwähnten Beschichtungen hin.

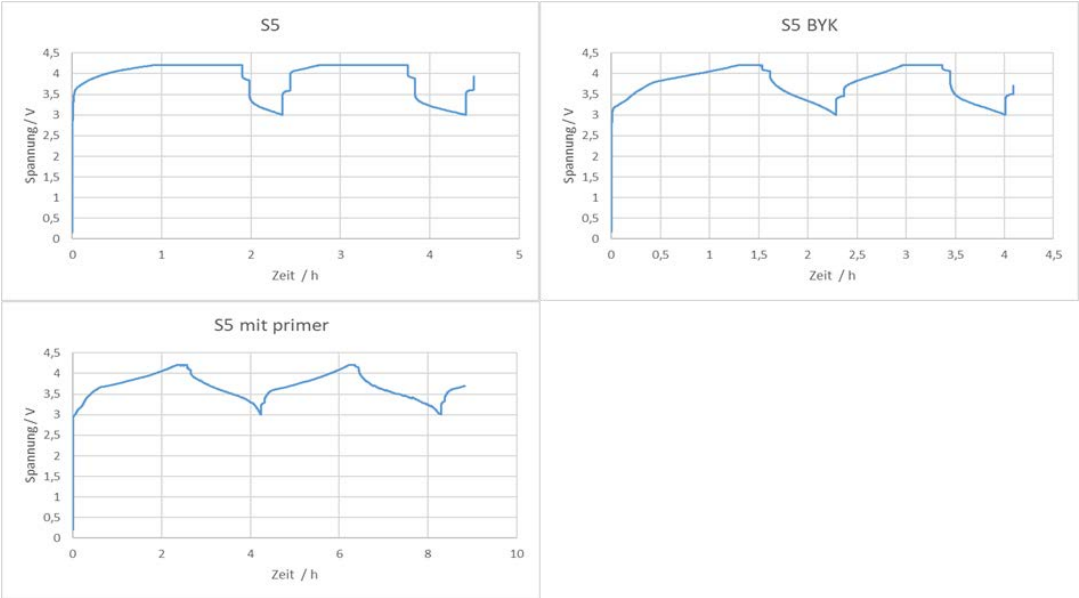


Abbildung 41: Zellperformance mit NMC-Kathoden

Zellen mit LMO:

Zusätzlich zu dem NMC Aktivmaterial wurde auch LMO (Lithiummanganoxid) als Aktivmaterial für die Binderversuche eingesetzt. Hierzu wurden wieder Zellen mit zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen bei der Slurrypräparation (ohne und mit BYK) und zwei Aluminiumfolien getestet. Wie in der nachfolgenden **Abbildung 43** zu erkennen ist, gibt es drei deutlich unterschiedliche Ergebnisse, die Beschichtung auf den geprimerten Folien war nicht erfolgreich. Die Zellen konnten nicht formiert werden, da sie einen viel zu hohen Innenwiederstand hatten. Die Beschichtungen auf der reinen Aluminiumfolie hat deutlich besser funktioniert

und sowohl die Zellen mit Dispergieradditiv und auch die ohne Additiv waren bei der Formierung in Ordnung. Was auffällt ist, dass die Zellen mit Additiv eine längere Konstantspannungsphase haben. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen mit dem NMC Material, jedoch ist es so, dass die Partikelform, Partikelgröße und insbesondere die Partikeloberfläche der NMC und LMO Materialien deutlich unterschiedlich sind, sodass die Auswirkungen von dem Dispergieradditiv auf die Viskosität und Grenzschicht der Oxide in der Slurry verschieden ist. Die Ergebnisse der Auswertung der elektrochemischen Messungen deuten darauf hin, dass der Zusatz von BYK in der Slurrypräparation, bei LMO zu einer Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit in der fertigen Elektrode führt, was auf eine verschlechterte Verteilung des Rußes innerhalb der Kathodenschicht hindeutet.

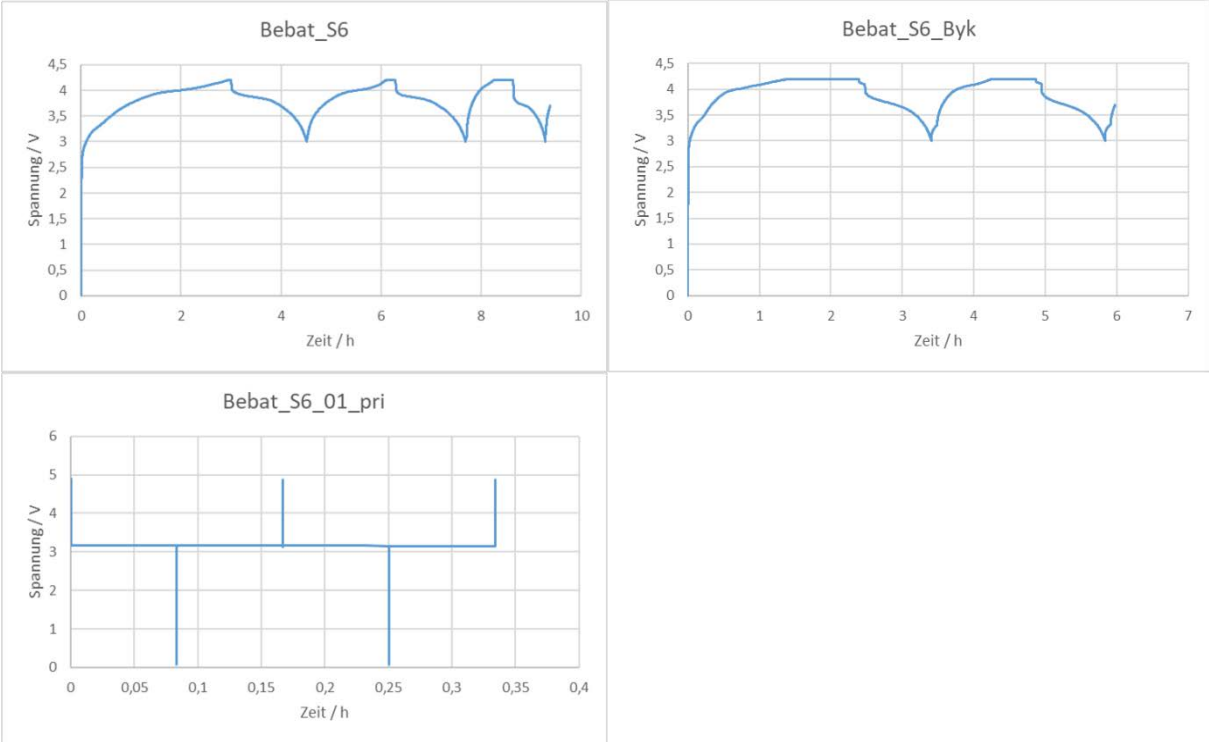


Abbildung 42: Zellperformance mit LMO-Kathoden und Additivierung

Die Zellen, welche mit LMO ohne einen Zusatz von BYK und auf einer reinen Aluminiumfolie beschichtet wurden zeigen die besten Ergebnisse bei der Formierung. Diese Zellen wurden auch nach der Formierung zusätzlich noch zyklisiert. Die Zyklisierung zeigt schon sehr gute Resultate für einen neu entwickelten Binder. Nach 100 Zyklen hatte die beste Zelle immer noch eine Kapazität von 20%. Dieser Wert ist im Vergleich mit einem Standardbinder selbstverständlich noch stark verbesserungswürdig, aber für dieses Projekt kann das Ergebnis als großer Erfolg gewertet werden.

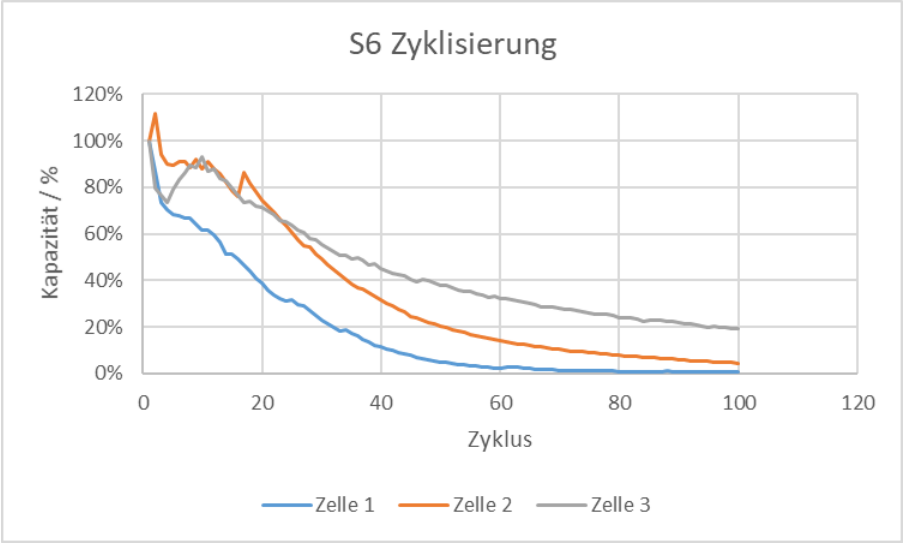


Abbildung 43: kapazitätskurven der Zellen mit dem Harzsystem S6

Die Zusammensetzung S13 bei der Slurrypräparation führte leider nicht zu verwertbaren Zellen, da die Zellen eine sehr geringe Kapazität hatten. Dies ist daran zu erkennen, das die gesamte Formierung nur eine Stunde gedauert hat, obwohl die Gesamtdauer (bei einer normalen Kapazität der Zelle) etwa 10 Stunden gedauert hätte.

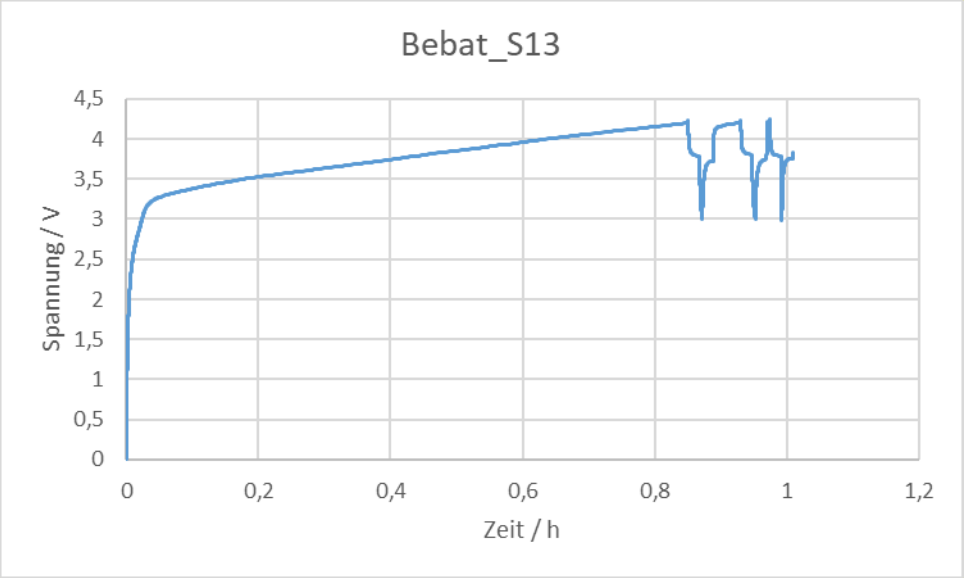


Abbildung 44: Zellperformance mit dem Harzsystem S13

An dieser Stelle wurden folgende weitere Schritte festgelegt:

Wir werten es als großen Erfolg zeigen zu können, dass nachhaltige Polymere als Binder in der Elektrodenfertigung von Li-Ion Zellen grundsätzlich eingesetzt werden können. Die großen Herausforderungen beim Einsatz von Epoxiden bestehen darin, dass die Elektrodenfolie dennoch flexibel sein muss um die Elektrodenfolien wickeln und biegen zu können um eine Verarbeitung in den Produktionsprozessen von Li-Ion Zellen zu ermöglichen. Nachfolgend muss die Performance und die Verarbeitbarkeit bei der Elektrodenproduktion deutlich verbessert werden. Dazu soll das Epoxid in einem weiteren Versuch im Lösungsmittel vorpolymerisiert werden. Dadurch kann dann wie in üblichen Produktionsprozessen ein Polymer (in diesem Fall ein Epoxid aus nachwachsenden Rohstoffen) in der Slurryherstellung eingesetzt werden. Dadurch, dass aus den Epoxiden vorher ein Polymer erstellt wird welches dann vom ersten Schritt der Slurry die Aktivmaterialpartikel in der Slurry stabilisieren kann wird eine erheblich bessere Verarbeitung beim Beschichtungsprozess erwartet. Das wiederum sollte Li-Ion Zellen mit besserer Performance und Zyklenstabilität ermöglichen.

Aus der Literatur geht hervor, dass eine gewisse Porosität (poröses Netzwerk) erforderlich ist, die hervorgerufen wird durch das Ausdampfen des Lösemittels sowie Verfestigung der Elektrodenschicht während des Trocknungsprozesses. Das Netzwerk hängt aber von der Struktur und Eigenschaften des Binders ab. Auch die Verteilung der einzelnen Komponenten sowie Binderverteilung hängt stark vom Trocknungsprozess ab. Dabei ist nicht nur die Haftung zur Folie bedeutend, sondern auch die Benetzung während der Slurryherstellung und die Haftung zu den Partikeln nach dem Trocknungsprozess essentiell. „Delamination zwischen Aktivmaterialschicht und Folie senkt die Leistungsfähigkeit der Batterie oder hat deren Versagen zur Folge. Ebenso kann das Ablösen einzelner Aktivmaterialpartikel bzw. größerer Aktivmaterialdomänen zu einer deutlichen Verringerung der verfügbaren Zellkapazität führen“ (KAISER ET AL. 2014). Eine Optimierung der Prozessparameter wäre in dieser Stelle wünschenswert. Die relevanten Einflüsse, wie Trocknungsrate und Trocknungstemperatur haben einen direkten Einfluss auf die Kinetik der Strukturausbildung innerhalb der Elektrodenschicht. Der Dampfdruck des verwendeten Lösemittels und die Trocknungstemperatur haben einen direkten Einfluss auf die physikalischen und chemischen Stoffsystemeigenschaften des trocknenden und aushärtenden Slurrys. Denn die Viskosität, Wechselwirkungskräfte, Diffusionsverhalten und Molekülbeweglichkeit sind abhängig von dem Temperaturprofil. Die Übertragung der Erkenntnisse geschieht i.d.R. modellbasiert und greift kinetische und energetische Einflussgrößen aus den diskontinuierlichen Trocknungsversuchen auf zur Übertragung auf die kontinuierlich betriebene Anlage. An dieser Stelle soll vermerkt werden, dass das Binder/Lösemittelsystem einer weiteren Untersuchung bedarf, hinsichtlich Lösemittelkonzentrationsprofils, Binderverteilung in der porösen Elektrodenstruktur und Porenverteilung in Abhängigkeit vom Trocknungsprozess.

Weiter ist anzumerken, dass das Kalandrieren und die Notwendigkeit dazu vorab im Vorhaben nicht definiert wurden. Es ist davon auszugehen, dass auch hier ein Einfluss auf die Porosität genommen wurde, was durch

das Kalandrieren – also das Verdichten – positive oder negativ sich auf die volumetrische Energiedichte auswirkt (KAISER ET AL. 2014).

Zwei Ursachen wurden während der letzten beiden Projekttreffen herausgearbeitet und im Rahmen der verbleibenden Arbeitspakete 4 und 5 aus der Vorhabensbeschreibung erarbeitet: „Vorpolymerisation“ des Meilensteins und Additivierung des Slurrys.

1.2.7.4 „Vorpolymerisation“ des Meilensteins

Die Rezeptur basiert derzeit auf dem 2K-Epoxid/Aminhärter-System (6%), Aktivmaterialien sowie Leitadditive (94%), die in MEK suspendiert sind. Hier ist die Herstellung eines stabilen, homogenen Slurrys, der sich optimal applizieren lässt das Ziel. Die Einbettung der Aktivmaterialien und die Stabilität der Slurryhomogenität können evtl. durch das Vorgelieren bzw. Vorpolymerisieren des Binders gewährleistet werden. Eine Verdickerfunktion wäre erfüllt, wenn ein Teil des Aminhärters zu dem vorgelegten Epoxid und Methylethylketon vorgelegt wird und es zur geringen Vernetzung zum „Prepolymer“, bzw. Verzweigung zu einem Epoxidharz-Voraddukt, führen würde. I.d.R. sind Verdicker langkettige lineare Makromoleküle. Eine Prepolymerisation von Polycavit 3632 mit Priamine 1075 würde bedeuten, dass folgende verzweigte Molekülstruktur vorliegen würde:

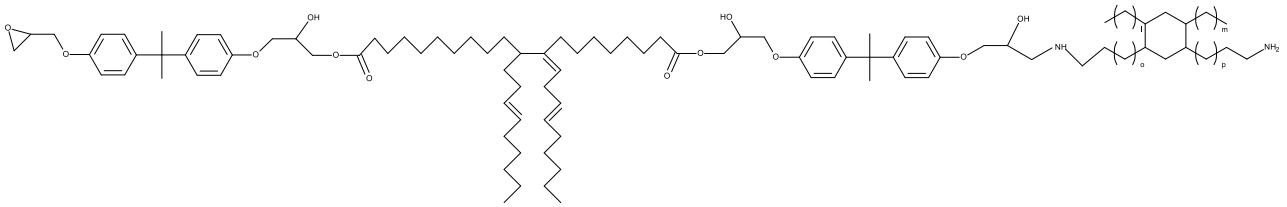


Abbildung 45: Molekülstruktur von Polycavit 3632/Priamine1075

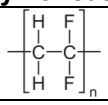
Die kettenförmigen Moleküle liegen gestreckt und/oder verknäult vor. Wenn die Makromoleküle gestreckt vorliegen, so ist die Lösung aus Polycavit 3632/Priamine1075-Prepolymer mit MEK viskos, im Gegensatz zu Molekülen mit einem stärker ausgeprägten Verknäulungsgrad.

Weiterhin ist damit zu rechnen, dass mindestens eine Konkurrenzreaktion bei höheren Temperaturen abläuft. Dabei handelt es sich um eine Homopolymerisation des Epoxidharzes, indem die Epoxyd-Gruppen untereinander reagieren können. Außerdem ist eine radikalische Polymerisation zwischen den Doppelbindungen möglich. Bei der Herstellung der „Prepolymere“ muss deshalb Sorge getragen werden, dass keine Vernetzung bzw. Gelierung erfolgt, da das gebildete dreidimensionale Netzwerk weder schmelzbar noch löslich ist. Die erhaltenen teilweise vernetzten, allenfalls verzweigten Polymere sind dann noch löslich und verarbeitungsfähig. Die finale Vernetzung wird durch abschließendes Zudosieren des Härters und bei forcierter Härtung auf dem Substrat erreicht.

Quellbaren Beschichtungen liegt ein sehr geringer Vernetzungsgrad vor, entstehen Beschichtungen mit sehr eng vernetzten Makromolekülen, so quellen diese nicht sind aber gleichzeitig lösemittelbeständig – also eventuell elektrolytbeständig. Andererseits ist eine gewisse Quellung für die elektrische und ionische Leitfähigkeit in der Batterie notwendig.

Im Folgenden werden die Eigenschaften von PVDF mit denen von Polycavit 3632+Priamine1075 verglichen und die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Hinblick auf die Funktionalität der Kathode in Lithium-Ionen-Batterien beleuchtet.

Tabelle 24: Eigenschaften von PVDF und 2K-Epoxid/Aminhärter-System

Bezeichnung	**PVDF** Polyvinylidenflourid	**E7H3 (Meilenstein)** 2K-Epoxid/Aminhärter-System
Basisreaktion	**Polymerisation**	**Polyaddition**
Strukturformel		Siehe Abbildung 46
Art des Polymers	Thermoplast, teilkristallin T_g = -41-37°C	Duroplast, amorph
Molmassen	10^5-10^6 g/mol	ca. 20.000 g/mol
Eigenschaften	Piezoelektrischer Effekt und ferroelektrische Eigenschaften	Nicht bekannt
Mechanische Eigenschaften*	Streckspannung: 55 N/mm^2 Reisdehnung: 30%	Keine Literaturwerte

	E-Modul (Zug): 2100 N/mm^2	
Elektrische Eigenschaften	Dielektrizitäts-Konstante e^T_{33} =12	
Chemische Eigenschaften	Chemisch beständig Quellung in Ketonen	In Lösemittel quellbar, soweit die Vernetzungsbrücken eine Deformation zulassen
Aushärtung	Physikalisch trocknend	Chemisch reagierend

* Technisches Datenblatt für PVDF von Amsler&Frey AG

Beide Binder PVDF und 2K-Epoxid-Amin-System unterscheiden sich stark in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Bei der Herstellung der Polymere unterliegen beide unterschiedlichen Reaktionsprozessen. PVDF wird durch Polymerisation aus Vinylidenfluorid und kontrollierten Druck- und Temperaturverhältnissen mittels eines Katalysators hergestellt. Als Bindemittel in der Slurryherstellung wird PVDF in NMP gelöst, es liegt als langkettiges Polymer vor und wird durch physikalische Trocknung in die Kathodenbeschichtung um die Aktivmaterialien „verknäult". Dadurch entstehen Kanäle, die wiederum die erforderliche Porosität von 0,9-30 µm gewehrleisten. Auch die Tatsache, dass PVDF teilkristallin ist, trägt dazu bei, dass die Polymerketten sich aneinander nähern und sich zu einer Packung falten. Dadurch wird eine enge Anordnung möglich, bei der Wechselbeziehungen der Gruppen der benachbarten Ketten entstehen. Die Fluoratome im PVDF besitzen außerdem freie Elektronenpaare, die eine hohe Polarität innerhalb der Molekülstruktur verursachen. Möglicherweise sind hier gute Voraussetzungen für die elektochemischen Prozesse innerhalb der Batterie-Zelle gegeben.
Der Meilenstein E7H3 liegt zunächst als frei bewegliche Makromoleküle vor. Erst bei forcierter Trocknung kommt es zu einem stufenweisen Reaktionsmechanismus, indem zunächst Epoxid-Amin-Voraddukte gebildet werden und es mit fortschreitender Addition Oligomere und schließlich Polymere gebildet werden. Die mittlere Molmasse liegt bei ca. 20000 g/mol – wesentlich geringer im Vergleich zu PVDF. Ausgehärtete Epoxide sind amorph, sie befinden sich bis zu jeweiligen Glastemperatur T_g im glasartigen Zustand. Erst ab dieser Temperatur werden die Ketten des Polymers beweglich. Dadurch ändern sich auch das spezifische Volumen, die Dichte, die Dielektrizitätskonstante und/oder die thermische Leitfähigkeit.
Wie oben anhand von rheologischen Aushärtungsversuchen beschrieben wurde (DHR-2, isotherme Methode bei 80°C, ω=10rad/s, γ=0,75%), lässt sich das Aushärtungsverhalten vom Meilenstein in zwei Bereiche einteilen (siehe **Abbildung 47**). Zunächst steigt die Viskosität mit ansteigendem Aushärtungsgrad kontinuierlich an. Anhand der Kurve von G´ wird ersichtlich, dass ab einem bestimmten Zeitpunkt ein Wendepunkt eintritt und es die Steigung der G´-Kurve steiler wird. Bis zum Wendepunkt wäre eine Vorpolymerisation möglich, ohne gleichzeitig eine ungünstige Zunahme der Viskosität zu erlangen. Die Prepolymere hätten gleichzeitig eine verdickende Funktion und die Einbettung der Aktivmaterialien sowie Leitadditive wäre besser verteilt. Gleichzeitig könnte das Prepolymer den fertigen Slurry stabilisieren und durch den weiteren Aushärtungsverlauf die Porosität begünstigen.

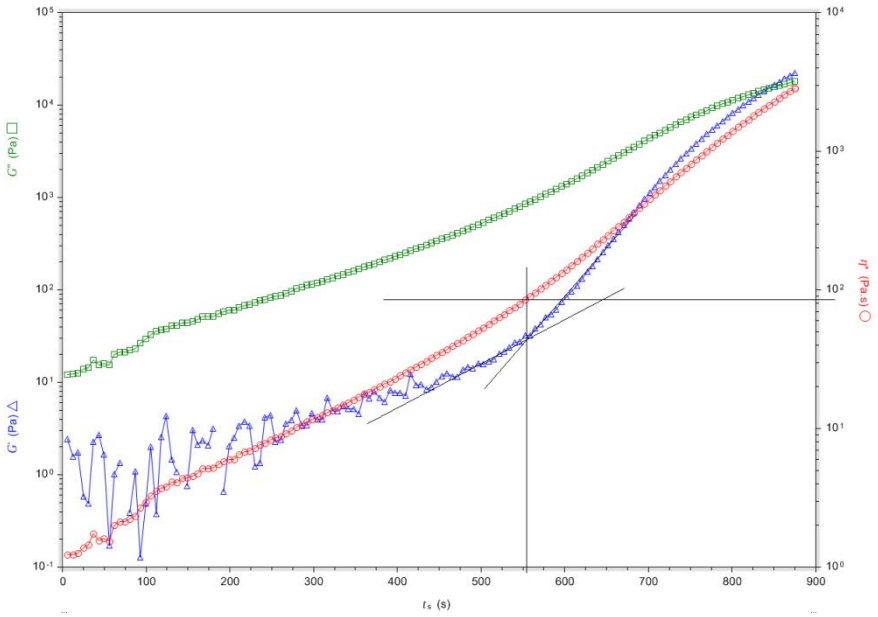


Abbildung 46: Wendepunkt in der G´-Kurve aus den rheologischen Aushärtungsversuchen des Meilensteins bei 80°C

Die ersten Vorpolymerisationsversuche erfolgen in 250ml-Dreihalskolben, indem Polycavit 3632 vorgelegt wird und in 50 Gew.-% Methylethylketon unter Rückfluss bei 90°C gelöst wird. Anschließend werden 10 Gew.-% des Härters Priamine 1075 zu dosiert und weiter unter Rückfluss bei 80°C für 72 Stunden zur Reaktion gebracht. Das Gemisch wird an das Institut für Füge- und Schweißtechnik zur weiteren Slurryherstellung zur Verfügung gestellt.

Zellen mit Vorpolymerisation

Es wurden drei Zellserien mit vorpolymerisierten Epoxiden als Binder getestet. Bei der Formierung sind insbesondere die Zellen mit der Zusammensetzung T2 auffällig, da hier die Kapazität deutlich geringer als bei den Zellen T1&T3 ist. Die Konstantspannungsphasen sind bei allen drei Zelltypen nicht sehr unterschiedlich und auch von der Zeit her nicht besonders auffällig, sodass der Effekt der Vorpolymerisation auf die Verteilung des Rußes und der Aktivmaterialpartikel gleich sein sollte. Was deutlich auffällt, ist die Verbesserung der Kapazität bei den Zellen aus den Ansätzen T1 und T3, sodass hier wieder Zyklisierungen durchgeführt wurden. Im Vergleich zu den ersten Zyklisierungen der S6 Zellserie konnte wiederum eine deutliche Verbesserung der Zyklenstabilität erhalten werden. Bei der besten Zelle, welche aus der Zellserie T3 stammt, können nach 100 Zyklen immer noch knapp 50% der Kapazität aus der Zelle abgerufen werden, was eine sehr deutliche Verbesserung von über 100% gegenüber dem Ergebnis aus der Zyklisierung der Zellen ohne Vorpolymerisierung ist.

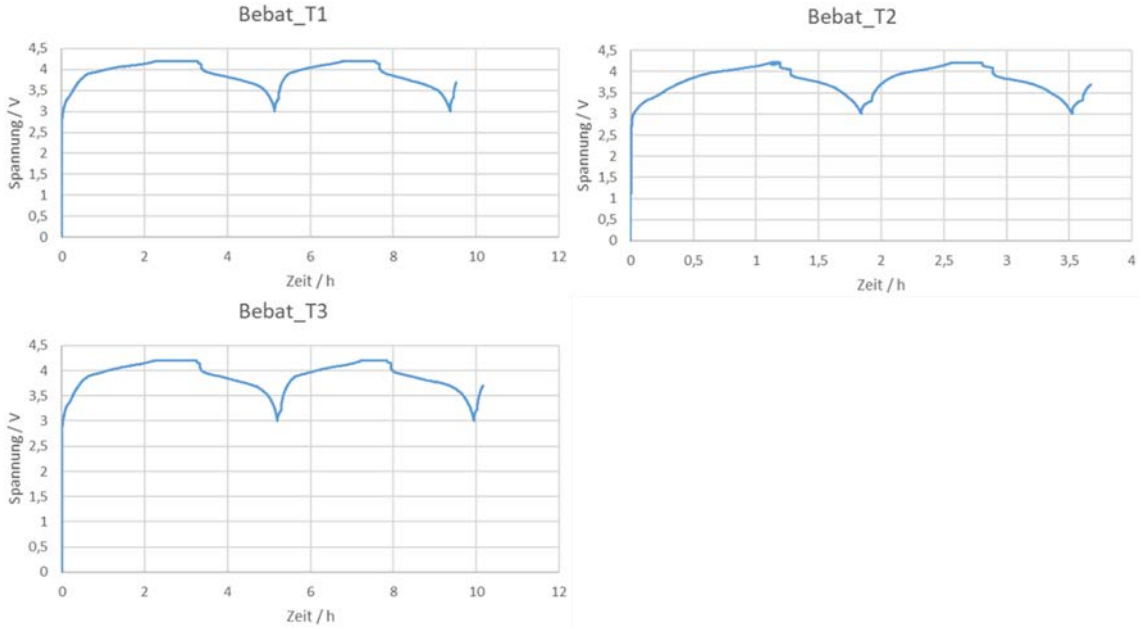


Abbildung 47: Zellperformance der Zellen mit vorpolymerisiertem Harzsystem

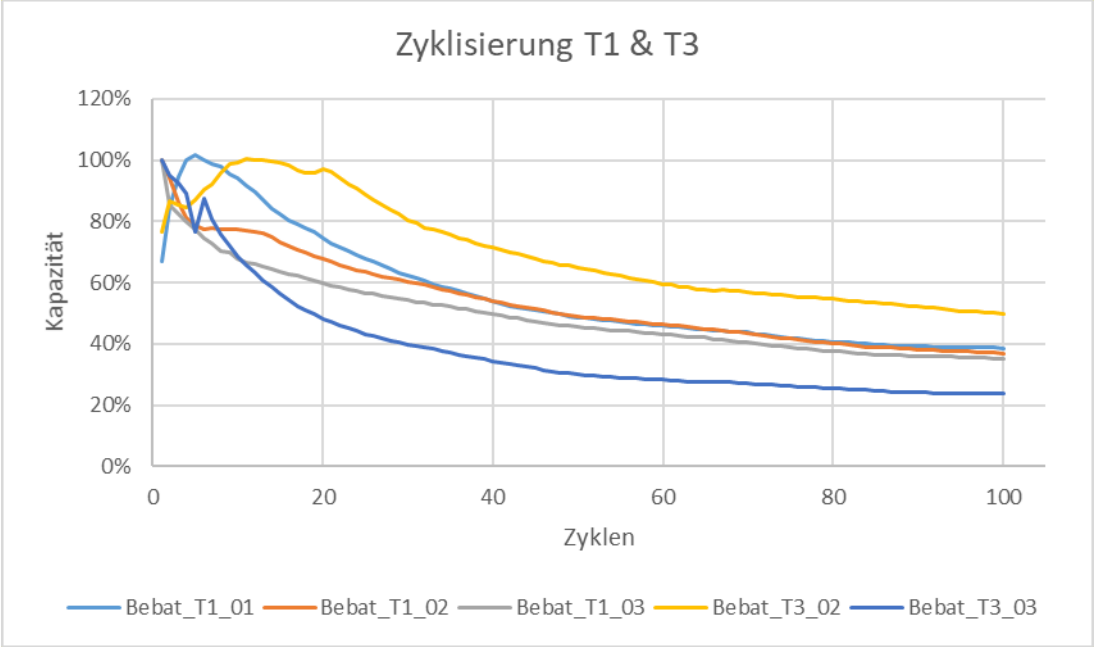


Abbildung 48: Kapazitäten der Zellen mit vorpoymerisiertem Bindesystem

2. Verwertung

Die im Zuge dieses Projektes geplanten Arbeiten werden einen Beitrag zur Stärkung des Technologiestandortes Deutschland leisten. Für die Elektroden- und Zellproduktion eröffnet sich hier die

Möglichkeit, Batteriezellen mit ökologischen Aspekten zu fertigen. Durch die Eliminierung des toxischen Lösungsmittels NMP entstehen nicht nur Produktionskostensenkungen, sondern auch weniger gesundheitsgefährdende Arbeitsplatzbedingungen. Hierdurch entsteht ein eindeutiger Wettbewerbsvorteil gegenüber der starken ausländischen Konkurrenz. Kleine und mittelständische Unternehmen, wie z. B. auch Custom Cells, können sich im Bereich der Binderentwicklung und dem Bereich der nachwachsenden Materialien darüber hinaus einen Technologievorsprung verschaffen. Für die Binderhersteller wie Struktol, Croda und Hobum, die dieses Projekt bereits unterstützt haben, eröffnet sich ein neuer Markt ihrer Produkte. Die Forschungseinrichtungen TU Braunschweig und Thünen-Institut profitieren ebenfalls durch den Wissenstransfer aus dem industriellen Umfeld der Batterieproduktion und können so zielgerichtet die Forschung auf die Bedürfnisse der Industrie ausrichten, was sich auch auf zukünftige Projekte auswirkt.

Durch die Erforschung eines neuen Bindersystems kommt es zwangsläufig zum Erkenntnisgewinn bezüglich der Verfahrens- und Anwendungstechnik innerhalb der Batterieproduktion. Aber auch das Substitutionspotential durch die neuartigen Binder in der Batteriezellenentwicklung und, daran gekoppelt, die Anpassung der bisherigen Vorbehandlungs-, Compoundierungs- und Trocknungsverfahren, sind neu gewonnene Kenntnisse. Diese können, durch den engen Austausch der Expertise der Industrieunternehmen und der Forschungsinstitute, für weitere Batteriekomponenten genutzt werden. Ein Transfer ist hier unter anderem durch die Zusammenarbeit des ifs mit weiteren Instituten der TU Braunschweig innerhalb der Battery LabFactory (https://www.tu-braunschweig.de/forschung/zentren/nff/batterylabfactory) gewährleitet.

3. Veröffentlichungen

Die ersten Ergebnisse des Teilvorhabens 2 wurden bei der **European Coating Show 2017** in der Session 13 „Adhesives & sealants“ mit dem Titel „Biobased epoxides as binders for lithium-ion batteries“ vorgestellt. Zusätzlich wird in der Zeitschrift **Farbe und Lack** vom Vincentz Verlag in der 05/2017 Ausgabe mit dem Titel „Grüne Energiebündel“ ein Beitrag veröffentlicht.
Des Weiteren wurden folgende Poster bzw. Vorträge veröffentlicht:

- Poster: Kandula, M. ; Stammen, E. ; Jeske, H. ; Storz, H. ; Dilger, K.: Epoxy-based binders for lithium-ion batteries manufactured from renewable raw materials. Batterietagung 2017, Kraftwerk Batterie, 29.–30.04.2017, Aachen, 2017
- Vortrag: Jeske, H.; Storz, H. ; Kandula, M. ; Stammen, E. ; Dilger, K.: Biobased epoxides as binders for lithium-ion batteries. In Proceedings: European Coatings Show Conference 2017, 03.-04.04.2017, Nürnberg. Hannover: Vincentz Network, 2017: 6 S.
- Vortrag: Storz H.; Opportunities and limitations for value-added biobased coatings and thermosets; European Coatings technology forum – Coatings from renewable resources, Berlin 2017
- Poster: Jeske H.; Storz H.; Kandula M.; Stammen E.; Dilger K.; Biobased epoxides as binders for coating electrodes in lithium-ion batteries; Thermosetting Resins 2018 – From Basics to Applications (25.-27. September), Berlin
- Vortrag: Kandula, M. ; Jeske, H. ; Stammen, E. ; Storz, H. ; Dilger, K.: Bio-based Epoxy Adhesives as Alternative for Lithium Ion Battery Binders. In: Proceedings of in-adhesives: Symposium on Innovations in Adhesives and their Applications, München, 20.–21.02.2018. Kirchseeon : MKVS GbR, 2018: S. 93–102
- Vortrag: 14th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries, in Ghent, Belgien (30-3.05. und 1.06.2018)
- Vortrag: Biorefinery and Biochemical Conference, in Amsterdam, Niederlande (22–23 Oktober 2018)
- Poster: Jeske H.; Kandula M.; Stammen E.; Dilger K.; Storz H.; Bioepoxies as new binder adapted successfully for LIB cell production; International Battery Production Conference, Germany November 2019

Außerdem wird ein Paper für **Industrial & Engineering Chemistry Research (I&Ecresearch)** vorbereitet, mit dem Titel: „Investigation of biobased 2-component epoxy resin systems as binder in lithium-ion batteries“.