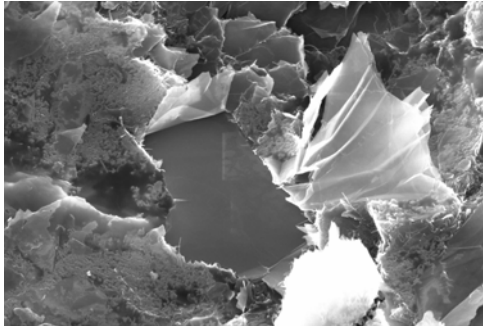


Abschlussbericht



Verbundvorhaben:
Einsatz von Graphenen in der Energietechnik -
Lithiumbatterien und Brennstoffzellen (LiBZ)

Förderkennzeichen: 03X0112A
 Bewilligungszeitraum: 01.09.2010 – 31.08.2012
 Berichtszeitraum: 01.09.2010 – 31.08.2012
 Zuwendungsempfänger: ZBT GmbH
 Zuwendungsgeber: Gefördert vom Bundesministerium für
 Bildung und Forschung (BMBF)



Partner: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V.,
 Institut für Polymerforschung (MPI-P)
 Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Ingenieurwissenschaften
 (UDE-ET), Fakultät für Physik (UDE-EP)
 Universität des Saarlandes, Lehrstuhl Physikalische Chemie (PCS)
 Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT)

Projektleiter: Bernd Oberschachtsiek
 Bearbeiter ZBT: F. Cappucio, S. Fricke, M. Grundler, M. Heinen, C. Irsa, V. Kniep,
 V. Peinecke, I. Radev, B. Scheer, A. Schmidt, G. Topalov,
 S. Wennig

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor
 Duisburg, im Februar 2013



Zentrum für BrennstoffzellenTechnik
 ZBT GmbH
 Carl-Benz-Straße 201
 47057 Duisburg
 Geschäftsführung:
 Prof. Dr. rer. nat. A. Heinzl

Telefon: +49-203-7598 0
 Telefax: +49-203-7598 2222
 www.zbt-duisburg.de
 info@zbt-duisburg.de

Handelsregister Duisburg HRB 9229
 USt. Ident. Nr./ VAT No.
 DE 219646965
 Konto 20 900 91 25
 BLZ 350 500 00
 Sparkasse Duisburg

Inhaltsverzeichnis

1	Kurze Darstellung des Projektes 03X0112A.....	2
1.1	Aufgabenstellung	2
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	3
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	5
1.4	Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde	8
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	10
2	Eingehende Darstellung	10
2.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	10
2.1.1	Erhöhung der elektrischen und protonischen Leitfähigkeit der Katalysatorschicht (AP6).....	11
2.1.1.1	AP6.1: Methodenentwicklung, Benchmarking und Adaptierung der Beschichtungstechniken	11
2.1.1.2	AP6.2: Untersuchungen mit Graphen_BZ_1-Leitmaterialien zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht	15
2.1.1.3	AP6.3: Untersuchungen mit Graphen_BZ_3-Leitmaterialien zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht	18
2.1.2	Katalytische Aktivität und Dreiphasenzone der Kathode der Brennstoffzelle (AP7)	18
2.1.3	Bipolarplatten (AP9).....	26
2.1.3.1	AP 9.1 Graphen in unterschiedlichen Polypropylen-Typen.....	29
2.1.3.2	AP 9.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Materialeigenschaften.....	30
2.1.3.3	AP 9.3 Benchmark von Graphen und verschiedene Graphit-Typen in PP-Compounds.....	33
2.1.4	Li-Ionen Batterien (AP10).....	43
2.1.4.1	Elektrodenaufbau und -herstellung.....	43
2.1.4.2	Einfluss von Haftvermittlern auf verschiedene Aktivmaterialien	46
2.2	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	73
2.3	Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	73
2.4	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse	74



1 Kurze Darstellung des Projektes 03X0112A

1.1 Aufgabenstellung

Im Projekt „Einsatz von Graphenen in der Energietechnik - Lithiumbatterien und Brennstoffzellen (LiBZ)“ sollen die Herstellung und die Verwendungsmöglichkeiten von Graphenen und Graphen-Kompositen in verschiedenen Komponenten von PEM-Brennstoffzellen und Lithium-Ionen-Batterien untersucht werden. Die Eigenschaften der Graphene werden dabei für die jeweiligen Anwendungen gezielt optimiert.

In dem Verbundvorhaben ist ZBT für die Implementierung und Testung der unterschiedlichen Materialien in Brennstoffzellen bzw. in Lithium-Ionen-Einzelzellen verantwortlich. Im Detail sollen die folgenden Arbeitsschritte realisiert werden:

- Entwicklung und Charakterisierung hochgefüllter, spritzgussfähiger Polymer-Kohlenstoff-Komposite auf Basis von **Graphenen** für den Einsatz in Bipolarplatten für **PEM-BZ**.
- Einsatz und Bewertung von edelmetallbasierten **Graphen/Metallnanopartikel-Kompositen** als Katalysatoren in **PEM-BZ**.
- Einsatz und Bewertung von edelmetallbeladenen Schichtstrukturen, die aus **Siliziumdioxid/Graphen-Lagen** aufgebaut sind, für die Membran-Elektrodeneinheit von **PEM-BZ**.
- Entwicklung von **Elektrodenschichten von PEM-BZ** mit deutlich erhöhter, bifunktionaler (elektrischer und ionischer) Leitfähigkeit der Katalysatorschicht und verbesserter Anbindung an den Membranelektrolyten.
- Entwicklung von **Elektrodenschichten von PEM-BZ** mit signifikant verbesserter katalytischer Aktivität und optimierter Dreiphasenzone sowie erhöhter Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Brennstoffzelle.
- Einsatz und Bewertung von mit **Graphen umschlossenen Metallen oder Metalloxiden** als Anodenaktivmaterialien in **Li-Ionen-Zellen**.
- Einsatz und Bewertung von **Schichtstrukturen, die aus Graphen- und mesoporösen Metall- oder Metalloxidlagen** aufgebaut sind, als Aktivmaterialien für **Li-Ionen-Zellen**.
- Entwicklung, Einsatz und Bewertung eines Beschichtungsmaterials auf der Basis von **Graphenen, das als Haftvermittler** auf Stromableiterfolien der **Li-Ionen-Elektroden** eingesetzt werden kann.

Zum Einsatz sollen einerseits Materialien kommen, die kommerziell verfügbar sind, wie z. B. so genannte Graphen-Platelets und andererseits vom Partner MPI-P synthetisierte Komposite.



Die Graphene werden in Brennstoffzellen sowohl in der mechanischen Komponente Bipolarplatte hinsichtlich ihres Potenzials analysiert, die mechanischen Eigenschaften aber auch die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern. Ferner sollen sie ihre Funktionalität als Katalysatorträger mit verschiedenen Modifikationen in der Elektroden-schicht einer Brennstoffzelle aber auch als Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Batterien beweisen. Die Wechselwirkungen der Graphene werden bei diesen Anwendungen in einer Graphit-Ruß-Polymermatrix untersucht, als Trägermaterial für Edelmetall-Nanopartikel in Elektroden sowie als Leitfähigkeitsadditiv bzw. Beschichtung elektrochemisch aktiver Materialien für die Herstellung der Anoden von Li-Ionen-Zellen.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Aus der Aufgabenstellung ergeben sich drei Einsatzbereiche für Graphene, Graphen-ähnliche Materialien und Kompositmaterialien auf Graphen-Basis. Die hier adressierten Verwendungen liegen in den so genannten Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) und den Bipolarplatten von PEM-Brennstoffzellen sowie in den Elektroden von Li-Ionen-Zellen.

Die Entwicklung und Charakterisierung von **Membran-Elektroden-Einheiten** (MEA) für PEM-Brennstoffzellen werden am ZBT seit 2009 betrieben. Die zu diesem Zweck erworbenen Beschichtungsanlagen, Heißpresse (Vogt) und Teststände für Brennstoffzellentests (MS2), ermöglichen die Herstellung und die Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten. Zur Stabilisierung von Katalysator-Dispersionen stehen verschiedene Ultraschallgeräte zur Verfügung. Die Auftragung der Katalysatortinten erfolgt mittels einer Ultraschallbeschichtungsanlage der Firma (SONO•TEK). Durch diese können Schichtdicken im Bereich von 0,5 bis 10 μm und größer mit einer Fläche von max. 35 x 35 cm^2 gesprüht werden. Durch dieses Verfahren werden die Dispersionen nass auf die Gasdiffusionsschichten aufgetragen und zeitgleich die Lösungsmittel über eine integrierte Heizplatte verdampft. Die so selbst hergestellten Gasdiffusionselektroden (GDE) werden in einem Heißpressverfahren zusammen mit einer Nafion-Membran zu einer kompletten Membran-Elektroden-Einheit (MEA) laminiert. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt in den kommerziell erworbenen Testständen der Firma MS2. Durch diese baugleichen Teststände wird im ZBT eine einheitliche und reproduzierbare Charakterisierung der Membran-Elektroden-Einheiten gewährleistet.

Im Bereich der **Materialentwicklung für Bipolarplatten** befasst sich das ZBT seit 1997 (vormals Universität Duisburg) aktiv mit der Entwicklung kohlenstoffbasierter, hochgefüllter und hochleitfähig eingestellter Compounds für spritzgießbare Bipolarplatten und kann hier auf zahlreiche Fortschritte verweisen. Das Technikum des ZBT verfügt dazu über entsprechende Verarbeitungstechnologien. Ein Labormessknetter (Fa. Thermo, Rheomix 3000p) wird für Materialscreenings im Kleinstmengenmaßstab eingesetzt, mit dem geeignete Compounds hergestellt werden können. Größere Mengen Compound, wie sie für das Spritzgießen nötig sind, werden an einem Doppelschneckenextruder produziert (Fa. Thermo, PTW25). Seit 2008 steht dem ZBT darüber hinaus ein Vielwellenextruder (Fa. Extricom,



Ringextruder RE3) zur Verfügung. Mit Hilfe dieser Technologie konnte die Compoundqualität gesteigert und der Massendurchsatz vervielfacht werden.

Zur Charakterisierung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften werden aus den hergestellten Compoundformulierungen mittels einer Kolbenspritzgießmaschine (Fa. Thermo, Mini-Jet II) zunächst Probenkörper hergestellt, an denen die entsprechenden Untersuchungen durchgeführt werden. Die Bestimmung der elektrischen Widerstände erfolgt dann an einer am ZBT entwickelten Vier-Pol-Messapparatur, welche druckabhängig und brennstoffzellenrealistisch die Werte aufnimmt. Die mechanischen Materialkennwerte werden mittels einer Drei-Punkt-Biegeapparatur ermittelt, welche bezüglich der besonderen Anforderungen hochgefüllter Compoundprüflinge modifiziert ist. Weiteren Aufschluss über die innere Materialzusammensetzung und die Zusammenhänge zwischen Prozess und Material ermöglichen Aufnahmen an einem Rasterelektronenmikroskop (REM, Quanta 400 FEG).

Die Expertise im Bereich der Materialentwicklung für Bipolarplatten und das dazu gehörige umfangreiche Equipment zur Herstellung der Compounds und zur Charakterisierung wurden in diesem Projekt eingesetzt.

Seit 2009 entwickelt und testet ZBT Elektroden für den Einsatz in **Li-Ionen-Zellen**. In dem für diese Zwecke aufgebauten Batterielabor können aus den Grundmaterialien wie z. B. Aktivmaterial, Leitfähigkeitsadditiv und Binderlösung zunächst Elektrodenpasten erzeugt und über einen Filmziehprozess auf den entsprechenden Stromsammel aufgetragen werden. Zur Mischung und Verteilung der Einsatzstoffe in der Binderlösung stehen verschiedene Dispergieraggregate und Ultraschallsonden zur Verfügung, mit denen Ansätze im Bereich von ca. 0,6 bis 30 g Aktivmaterial verarbeitet werden können. Die Auftragung der Masse auf die Stromsammelervolien erfolgt über ein automatisches Filmziehgerät der Firma Sheen, mit dem Folien bis ca. DIN A3 Größe beschichtet werden können. Mit Hilfe der vorhandenen Vakuumtrockenschränke lässt sich das Lösungsmittel aus den Elektroden entfernen, so dass eine feste aktive Schicht auf den Stromsammelervolien entsteht. Je nach eingesetztem Material kann eine anschließende Verdichtung dieser Aktivschicht von Vorteil oder generell notwendig sein, um eine ausreichende elektrische Anbindung zwischen den Partikeln zu erhalten. Am ZBT stehen ein Kalanderv und eine Heißpresse zur Verfügung mit denen sich unterschiedliche Verdichtungsgrade realisieren lassen. Die elektrochemische Charakterisierung muss zunächst in Halbzellen durchgeführt werden. Dazu sind am ZBT so genannte T-Zellen vorhanden, in denen die zu untersuchende Elektrode mit einer Gegen- und einer Referenzelektrode aus Lithiumfolie betrieben wird. Der Aufbau dieser Zellen erfolgt in Gloveboxen der Firma MBraun unter Argon-Atmosphäre, da insbesondere die Lithiumfolie aber auch die verwendeten Elektrolyte empfindlich auf Sauerstoff, Stickstoff und Wasser reagieren. Für zykovoltametrische und galvanostatische Untersuchungen werden Batterietester der Firma Basytec eingesetzt. Impedanzmessungen lassen sich an entsprechenden Messstationen ebenfalls durchführen.

Insgesamt beschäftigt das ZBT ca. 100 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter. Für die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten stehen am ZBT hochtechnisierte Labore und



Werkstätten mit einer nutzbaren Fläche von über 2400 m², ausgerüstet mit der notwendigen Ausstattung, zur Verfügung.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben lässt sich in sechs Teilbereiche gliedern, die teilweise voneinander abhängig waren:

- I. Herstellung, Modifizierung u. grundlegende Charakterisierung von Graphenen durch MPI-P (AP1 bis AP5)
- II. Herstellung und Charakterisierung von Edelmetallkatalysatoren auf Graphenträgerstrukturen für PEM-BZ durch PCS (AP8)
- III. Einsatz (modifizierter) Graphene in der MEA von PEM-BZ durch ZBT (AP6 / AP7)
- IV. Einsatz (modifizierter) Graphene in der Bipolarplatte von PEM-BZ durch ZBT (AP9)
- V. Einsatz von Graphenen und modifizierten Aktivmaterialien in Elektroden für Li-Ionen-Batterien durch UDE-ET und ZBT (AP10)
- VI. Morphologische u. elektrische Charakterisierung von Ausgangsmaterialien und daraus hergestellten Funktionsproben der Partner durch UDE-EP (AP11)

Die Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Bereichen sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Es wird deutlich, dass dem MPI-P eine besondere Rolle bei der Synthese und Bereitstellung innovativer Materialien für die anderen Projektpartner zukam, da diese Materialien im Verlauf des Projektes in den verschiedenen hier adressierten Einsatzgebieten zur Anwendung kommen und deren Verhalten systematisch untersucht werden sollte. Neben den durch MPI-P hergestellten Materialien war auch die Verwendung kommerziell verfügbarer Grundstoffe geplant.



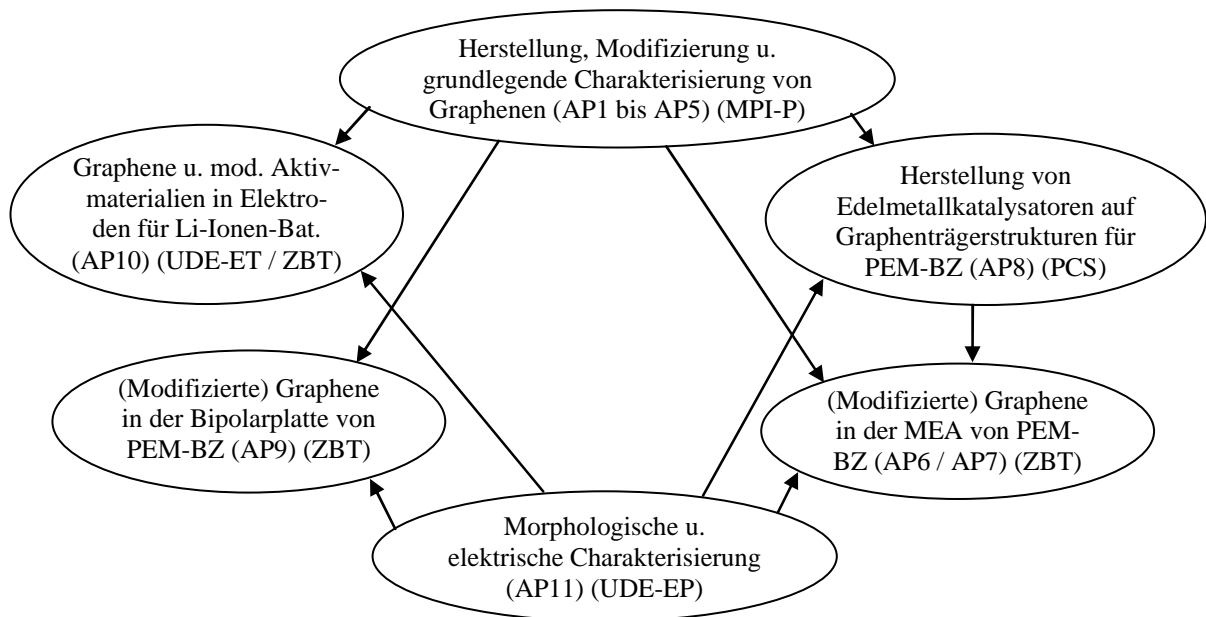


Abbildung 1: Abhängigkeiten der sechs Projektbereich untereinander

Laut Planung war das ZBT in den Arbeitspaketen 6, 7, 9 und 10 beteiligt. Die entsprechenden Ablaufpläne zeigen die folgenden Abbildungen.

Tätigkeit/ Arbeitspakete	Projektmonat Kalendermonat	Partner	III		IV / 2010				I / 2011			II / 2011			III / 2011			IV / 2011			I / 2012			II / 2012			III / 12		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24			
6 Erhöhung der elektrischen und protonischen Leitfähigkeit der Katalysatorschicht		ZBT																											
6.1 Methodenentwicklung, Benchmarking und Adaptierung der Beschichtungstechniken		ZBT																											
6.2 Untersuchungen mit Graphen_BZ_1-Leitmaterialien zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht		ZBT																											
6.3 Untersuchungen mit Graphen_BZ_3-Leitmaterialien zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht		ZBT																											
7 Katalytische Aktivität und Dreiphasenzone der Kathode der Brennstoffzelle		ZBT																											
7.1 Halbzellenuntersuchungen zur grundlegenden Eignung der Graphen-basierten Katalysatoren		ZBT																											
7.2 Untersuchungen der Graphen-basierten Katalysatoren in Brennstoffzellen (Vollzellen)		ZBT																											
7.3 Untersuchungen der Langzeitstabilität der Graphen-basierten Katalysatoren in Brennstoffzellen (Vollzellen)		ZBT																											

Abbildung 2: Arbeitsablaufplan der Arbeitspakete 6 und 7



Tätigkeit/ Arbeitspakete	Projektmonat Kalendermonat	Partner	III			IV / 2010			I / 2011			II / 2011			III / 2011			IV / 2011			I / 2012			II / 2012			III / 12		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24			
9 Bipolarplatten		ZBT																											
9.1 Polymerauswahl/Polymerevaluierung/Polymerversuche		ZBT																											
9.1.1 Festlegung auf sechs in den Eigenschaften unterschiedliche PP-Sorten/ Materialbeschaffung		ZBT																											
9.1.2 Ermittlung der Ausbildung einer Perkolation in Abhängigkeit von der Matrix		ZBT																											
9.1.3 Spritzgießen von unstrukturierten Testkörpern für elektrische Widerstände		ZBT																											
9.1.4 Spritzgießen von unstrukturierten Testkörpern für mechanische Kennwerte		ZBT																											
9.1.5 Bestimmung der el. Widerstände mittels Vier-Pol-Messverfahren		ZBT																											
9.1.6 Bestimmung der Biegemoduli nach DIN		ZBT																											
9.1.7 Gegenüberstellung und Bewertung der el. Widerstände im Abgleich mit den mechanischen Kennwerten		ZBT																											
9.1.8 Festlegung auf die ideale Polypropylen-Matrix		ZBT																											
9.2 Materialoptimierung/ Einflussnahme des Prozesses		ZBT																											
9.2.1 Untersuchungen im überperkolativen Bereich		ZBT																											
9.2.2 Spritzgießen von unstrukturierten Testkörpern für elektrische Widerstände + Bestimmung		ZBT																											
9.2.3 Spritzgießen von unstrukturierten Testkörpern für mechanische Kennwerte + Bestimmung		ZBT																											
9.2.4 Festlegung auf den idealen Füllgrad (für BPP) Graphen in Polypropylen		ZBT																											
9.2.5 Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter (n, Tm, t und T)		ZBT																											
9.2.6 Wiederholung der AP 9.2.2 und 9.2.3		ZBT																											
9.2.7 Optimierung der elektrischen Widerstände im Abgleich mit mechanischen Kennwerten		ZBT																											
9.3 Benchmarking mit anderen kohlenstoffbasierten Füllstoffen/Synergieeffekte		ZBT																											
9.3.1 Compoundieruntersuchungen unter idealen Parametern u. Matrix aber verschiedene Füllstoffe		ZBT																											
9.3.2 Spritzgießen von unstrukturierten Testkörpern für elektrische Widerstände + Bestimmung		ZBT																											
9.3.3 Spritzgießen von unstrukturierten Testkörpern für mechanische Kennwerte + Bestimmung		ZBT																											
9.3.4 Untersuchung verschiedener Füllstoffkombinationen/Synergieeffekte		ZBT																											
9.3.5 Wiederholung AP 9.3.2 bis 9.3.4 mit verschiedenen Füllstoffkombinationen		ZBT																											
9.3.6 Bewertung und Festlegung auf eine Compoundrezeptur als Basis für Bipolarplatten		ZBT																											

Abbildung 3: Arbeitsablaufplan des Arbeitspaketes 9

Tätigkeit/ Arbeitspakete	Projektmonat Kalendermonat	Partner	III			IV / 2010			I / 2011			II / 2011			III / 2011			IV / 2011			I / 2012			II / 2012			III / 12		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24			
10 Li-Ionen Batterien																													
10.2 Entwicklung eines graphenbasierten Haftvermittlers		ZBT																											
10.2.1 Entwicklung von Referenzsystemen		ZBT																											
10.2.2 Herstellung eines Haftvermittlers mit Graphenen im Siebdruckverfahren		ZBT																											
10.2.3 Elektrodenherstellung auf Grundlage der Stromableiter mit Haftvermittler		ZBT																											
10.2.4 Physikalische und elektrochemische Charakterisierung und Ergebnisbewertung		ZBT																											
10.3 Einsatz innovativer Aktivmaterialien auf Graphenbasis aus AP4 und AP5 unter Verwendung verschiedener Bindersysteme (Binder 1: UDE-ET / Binder 2: ZBT)		UDE-ET / ZBT																											
10.3.1 Variation der Massenanteile von Aktivmaterial und Binder für Haftfestigkeitsuntersuchungen		UDE-ET / ZBT																											
10.3.2 Bestimmung der Oxidations- und Reduktionsprozesse (CV-Messungen)		UDE-ET / ZBT																											
10.3.3 Variation der Leitfähigkeitsadditive bzgl. Art und Massenanteil		UDE-ET / ZBT																											
10.3.4 Impedanzmessungen zur Bewertung der Einflüsse der Additive		UDE-ET / ZBT																											
10.3.5 Galvanostatische Zyklisierung bei verschiedenen C-Raten zur Bestimmung Hochstromfähigkeit		UDE-ET / ZBT																											
10.3.6 Variation Elektrodendicke zur Bestimmung kinetischer Limitierungen		UDE-ET / ZBT																											
10.3.7 Bestimmung des Altersungsverhaltens ausgewählter Elektrodenkompositionen		UDE-ET / ZBT																											

Abbildung 4: Arbeitsablaufplan des Arbeitspaketes 10



1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Brennstoffzellen als elektrochemische Energiewandler beinhalten nach dem Stand der Technik bereits Komponenten, in denen verschiedene Kohlenstoffmodifikationen eine wichtige Rolle spielen. Das sind die Bipolarplatte sowie die Gasdiffusionslage einschließlich ihrer mikroporösen Zwischenschicht und Katalysatorschicht, als die drei wesentlichen Schichten der Elektrode einer PEM-BZ.

Die Katalysatoren, die in Membranbrennstoffzellen derzeit eingesetzt werden, sowie das Herstellungsverfahren einer Membranelektroden Einheit durch Beschichtung einer Membran mit einer Katalysatorschicht sind zwar bereits industrieller Stand der Technik (z.B. Gore, Johnson Matthey, Solvico und 3M), jedoch ist noch ein großes Verbesserungspotenzial vorhanden. Die Verringerung der Kosten (Edelmetallmenge) und eine Erhöhung der Langzeitstabilität bei gleich bleibender oder verbesserter Leistungsdichte sind die wesentlichen Aufgabenbereiche. Die Leistungsdichte hängt wesentlich von der Struktur und der Zusammensetzung der porösen Reaktionszone der Elektroden, insbesondere der Kathode, ab. Am ZBT wurde die Entwicklung von kostengünstigen und leistungsfähigeren Katalysatorschichten vorangetrieben. Neue Erkenntnisse in der Reduktion des Platingehaltes in den Katalysatorschichten sowie die bessere Ausnutzung der aktiven Oberflächen des Platins, konnten in laufenden Projekten erarbeitet werden. Zu diesen Projekten gehören:

- Funktionale Nanopartikel-Kompositmaterialien für energietechnische Anwendungen, gefördertes Projekt im Rahmen des NRW-EU Ziel 2-Programms „NanoMikro+Werkstoffe.NRW“, Aktenzeichen 280404002. Laufzeit 01.07.2009 – 31.12.2012
- Entwicklung eines ultraschallunterstützten Produktionsverfahrens zur kontinuierlichen Herstellung von platinhaltigen Gasdiffusionselektroden für PEM-Brennstoffzellen Anwendungen, gefördertes Projekt im Rahmen des Basisprogramms Zentrale Innovation Mittelstand (ZIM) KF 2056317 UW1 – Projektpartner Fa. Rubröder GmbH Factory Automation. Laufzeit 01.05.2011 – 30.04.2013

Die Entwicklung sehr gut elektrisch leitfähiger und deswegen hochgefüllter Compoundformulierungen wurde primär durch die Brennstoffzellen-Forschung vorangetrieben, welche für eine der wichtigsten Wiederholkomponenten – die Bipolarplatte –, einen extrem korrosionsstabilen aber leitenden Werkstoff benötigt. Eine sehr dynamische Entwicklung erlebte die Brennstoffzellenforschung und auch die Materialentwicklung für Bipolarplatten in den 1990er Jahren. Zu dieser Zeit wurde auch an der Universität Duisburg-Essen (zu der Zeit Gerhard Mercator Universität Duisburg) intensiv an der Entwicklung neuer hochleitender Compounds geforscht und die Basis für weitere Entwicklungen in diesem Bereich am ZBT seit 2001 gelegt. Am ZBT wurde die Forschung aufgegriffen und der Gedanke umgesetzt, dass die Marktdurchdringung der Brennstoffzellen-Technologie nur gelingen kann, wenn alle Komponenten – auch die Bipolarplatte – in Serie z. B. via Spritzgießen, kostengünstig gefertigt werden können. Basierend darauf konnten umfangreiche Erfahrungen in diesem Bereich gesammelt und im Rahmen von öffentlichen und industriell gestützten Projekten ein



umfangreicher Wissensfundus im Laufe der Jahre erarbeitet werden. Zu diesen Projekten gehören z. B. Forschungen im Auftrag verschiedener Industrieunternehmen sowie von der EU- und vom BMWi-geförderte Projekte. Im Einzelnen wurden vor und zeitlich parallel mit dem Projektbeginn von LiBZ folgende Projekte bearbeitet:

- Safe, integrated & controlled production of high-tech multifunctional materials and their recycling. EU Projekt NMP2-CT-2006-026666. Laufzeit 01.10.2006 – 30.11.2011
- Entwicklung der Extrusionstechnologie zur deagglomerierten in-situ Einarbeitung nanoskaliger Füllstoffe in hochgefüllte Polymercomposites für PEM-Brennstoffzellen – BMWi gefördertes Projekt im Rahmen des Basisprogramms Zentrale Innovation Mittelstand (ZIM) KF 2056302 – Projektpartner Fa. Extricom GmbH. Laufzeit 01.12.2008 – 31.01.2011
- Dispergierung und Konfektionierung (CarboDis) im Rahmen der Innovationsallianz Inno.CNT. Verbundprojekt 3X0042H gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). Laufzeit: 01.04.2008 – 31.03.2012

Darüber hinaus wurden im Bereich der Compoundmaterialentwicklung zwei Dissertationen absolviert:

- Entwicklung eines portablen PEM-Brennstoffzellensystems mit Bipolarplatten aus einem elektronisch leitfähigen thermoplastischen Compound-Material, O. Niemzig, 2006
- PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound, C. Kreuz, 2008

Schriften die zeitlich vor Projektstart veröffentlicht wurden, belegen weitere Aktivitäten im Bereich der Compoundmaterialentwicklung und der Verarbeitung zu Bipolarplatten:

- Development of Highly Filled Graphite Compounds as Bipolar Plate Materials for Low and High Temperature Fuel Cells, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 11, 21-29 (2008) T. Derieth, G. Bandlamudi, P. Beckhaus, C. Kreuz, F. Mahlendorf, A. Heinzel 2008
- Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells, Journal of Power Sources - Volume 131, Issues 1-2 , 14. Mai 2004, Seite 35-40, A. Heinzel, F. Mahlendorf, O. Niemzig, C. Kreuz
- Compoundmaterialien für Brennstoffzellen, MST Mikro-System-Technik - Mikro und Nanotechnologie für die Praxis (2006), C. Kreuz

Die Entwicklung von Batterien mit hoher Energie- und Leistungsdichte ist für die Weiterverbreitung der Elektromobilität von großer Bedeutung. Aktuell basieren die Anoden von Lithium-Ionen-Zellen auf der Verwendung von Graphit als Aktivmaterial, in das beim Ladevorgang Lithium-Ionen interkalieren. Damit lassen sich Kapazitäten von ca. 370 mAh/g bezogen auf die Masse des Aktivmaterials erreichen. Andere Stoffe, wie z. B. Silizium, Zinn oder Eisenoxid versprechen deutlich höhere theoretisch erreichbare Kapazitäten. Bislang ist es jedoch nicht gelungen, mit hochkapazitiven Materialien ähnlich lange Lebensdauern der Elektroden bzw. Zellen zu erreichen, wie sie mit Graphitelektroden standardmäßig



realisierbar sind. ZBT hat seit 2009 im Rahmen öffentlich geförderter Verbundprojekte insbesondere bei der Optimierung von Elektrodenpasten und der Herstellung von Elektroden Erfahrungen sammeln können:

- Performancesteigerung durch gezielte Elektrodenarchitektur mit Nanokompositen und Core-Shell-Materialien (LiVe - Lithiumbatterie-Verbundstrukturen), im Rahmen der LIB2015, Unterauftrag der Universität Duisburg-Essen, Förderkennzeichen 03X4601D, Laufzeit 01.02.2009 – 31.01.2013
- Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyt in Li-Ionen-Zellen, gefördert im Rahmen der industriellen Gemeinschaftsforschung des BMWi, IGF-Vorhaben Nr. 16958 N, Laufzeit 01.02.2011 – 31.07.2013
- Pouch-Zelle – Entwicklung von Lithium-Ionen-Zellen für kleine Nutzfahrzeuge, Förderung im Rahmen des Programms „Rationale Energieverwendung, regenerative Energien und Energiesparen, progres.nrw“ und des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE), Ziel 2-Programm 2007 - 2013, Phase VI - Elektromobilität NRW, Aktenzeichen 64.65.69-EM-1024A, Laufzeit 22.06.2011 – 30.12.2014

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es fanden regelmäßig Projekttreffen und dazwischen liegend Telekonferenzen mit allen beteiligten Partnern im Projekt statt, um den Projektverlauf zu besprechen und die weitere Vorgehensweise zu koordinieren.

Tabelle 1: Projekttreffen und Telefonkonferenzen

Art	Datum
Kick-off Treffen (ZBT, Duisburg)	05.10.2010
Projekttreffen (PCS, Saarbrücken)	17.02.2011
Projekttreffen mit dem Industriebeirat (ZBT, Duisburg)	06.10.2011
Telefonkonferenz	03.11.2011
Projekttreffen (MPI, Mainz)	02.09.2012

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Nachfolgend werden die wesentlichen durch ZBT im Projekt durchgeführten Arbeiten thematisch strukturiert erläutert.



2.1.1 Erhöhung der elektrischen und protonischen Leitfähigkeit der Katalysatorschicht (AP6)

Im Rahmen der AP6 und 7 zum Thema „Graphene in der PEM-Brennstoffzelle“ werden zur Erhöhung sowohl der Leitfähigkeit als auch der katalytischen Aktivität der Katalysatorschichten reine und modifizierte Graphene auf ihre Eignung für die Anwendung in der PEM-Brennstoffzelle untersucht.

Für diese Untersuchungen sollen insgesamt 4 unterschiedliche Graphentypen verwendet werden („_BZ_“ steht für Brennstoffzelle):

- | | | |
|---|-----------------------|--------------|
| - Graphen_BZ_1: Graphen, rein | (Leitmaterial) | (MPI-P) |
| - Graphen_BZ_2: Graphen, platiniiert | (Katalysatormaterial) | (MPI-P) |
| - Graphen_BZ_3: Graphen, ionenleitend | (Leitmaterial) | (MPI-P) |
| - Graphen_BZ_4: Graphen, ionenleitend + platiniiert | (Katalysatormaterial) | (MPI-P, PCS) |

2.1.1.1 AP6.1: Methodenentwicklung, Benchmarking und Adaptierung der Beschichtungstechniken

Im Rahmen dieses Projektes soll das Potenzial von Graphen-basierten Materialien für den Einsatz in Brennstoffzellen untersucht werden. Um die Leistungsfähigkeit und das Potenzial der Graphen-basierten Materialien beurteilen zu können, waren Referenzmessungen mit kommerziellen, graphenfreien Materialien vorgesehen. Um Vergleichswerte für die im Rahmen dieses Vorhabens geplanten Untersuchungen zu erhalten, wurden, basierend auf kommerziellen Komponenten (Gasdiffusionslagen, Katalysatormaterial, Membranen) Referenz-Membran-Elektroden-Einheiten (Referenz-MEA) hergestellt und charakterisiert. Zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten musste ein Verfahren zum homogenen Auftragen des Katalysators auf ein Gasdiffusionssystem (GDS) entwickelt werden: das Auftragen der Dispersionen durch eine Ultraschallsprühanlage (Hersteller: SONO•TEK). Zuerst wurden in Vorversuchen Dispersionen aus Vulcan XC72 (Johnson Matthey) in Wasser/Isopropanol Mischungen hergestellt, um mit diesen Dispersionen die Partikelgrößen und Betriebsbedingungen für die Ultraschall-Beschichtungsanlage abzuschätzen und zu optimieren. Dabei zeigte sich, dass eine ausreichende Stabilisierung der Dispersionen mit einem Isopropanol-Anteil von ca. 30 Gew. % (Rest Wasser) erreichbar ist. Danach wurden die optimierten Parameter eingesetzt, um Dispersionen mit kohlenstoffgeträgertem Platin (20 und 40 Gew. % Pt, Hersteller: Johnson Matthey) herzustellen. Zur Verbesserung der Protonenleitfähigkeit der Katalysatorschicht erfolgte die Zugabe von Nafion-Lösung (DuPont, Lieferant Quintech) zu den katalysatorhaltigen Dispersionen. Basierend auf einer Literaturrecherche wurde der Massenanteil von Nafion (Masse Nafion/(Masse Nafion + Masse Katalysator)) auf 30 % festgelegt, um ein Optimum aus Katalysatorausnutzung und Protonenleitfähigkeit zu erhalten. Zusammen mit den angepassten Parametern und den optimierten Zusammensetzungen der Dispersionen ließen sich homogene Katalysatorschichten auf GDS-Materialien (Freudenberg) aufsprühen. Jeweils zwei der so hergestellten Gasdiffusionselektroden (GDE) wurden zusammen mit einer Nafionmembran



(NR 212, Dupont) bei verschiedenen Pressbedingungen mittels eines Heißpressverfahrens zu Membran Elektroden Einheiten (MEA) verpresst.

Neben der Anpassung von Beschichtungsverfahren und der Schichtstrukturoptimierung für die Kathode wurden die hergestellten MEAs in-situ in der laufenden Brennstoffzelle hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit charakterisiert. Für einen Vergleich zwischen den Kennlinien mit kommerziellen (Graphen frei) und Graphen-basierten Materialien ist eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei Herstellung, Einbau, Einfahren und Charakterisierung der MEAs zwingend erforderlich. Die Reproduzierbarkeit der U-I-Kennlinien war zu diesem Zweck bisher nicht ausreichend, wie es in Abbildung 5 für vier identisch hergestellte MEAs beispielhaft dargestellt ist.

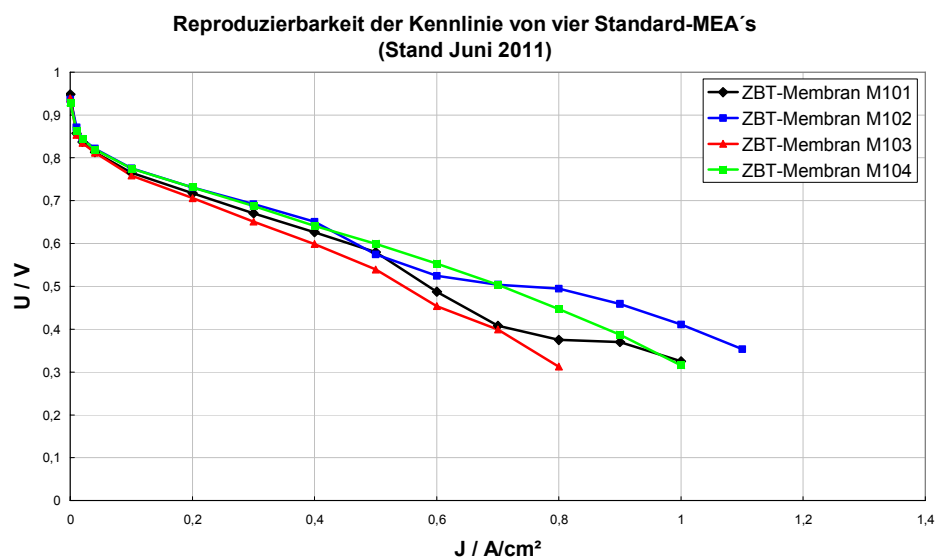


Abbildung 5: Typische U-I-Kennlinien von am ZBT aus kommerziellen Materialien hergestellten MEAs mit einer aktiven Fläche von 50 cm^2 . Katalysator: 40 Gew.-% Pt/C (Johnson Matthey), Pt-Belegung: $0,36 \text{ mg/cm}^2$ an Kathode und $0,18 \text{ mg/cm}^2$ Anode; Messbedingungen: Zelltemperatur 80°C , rel. Feuchten 90 % an Anode und Kathode, Gastemperaturen 80°C , Gase: Wasserstoff und Druckluft, Stöchiometrien: Anode 1,5, Kathode 2,5; Gasdiffusionslagen: CX321 von Freudenberg; Membran: Nafion 212

Es wurden alle Herstellungsschritte der MEA (Dispergieren, Sprühen, Laminieren), deren Einbau in die Zelle sowie die Testbedingungen hinsichtlich der verwendeten Werkzeuge, Losgrößen (Ansatzmengen), Eindeutigkeit, Sauberkeit und Reproduzierbarkeit gründlich überprüft und angepasst. Die Reproduzierbarkeit der Kennlinien ließ sich mit diesen Methoden deutlich verbessern. Außerdem wurde festgestellt, dass eine Reduktion der rel. Feuchte auf der Anodenseite von 90 % auf 70 % einen positiven Effekt auf die Stabilität der gemessenen Kennlinien hatte (vgl. Abbildung 6, Stand Juli 2011).



Die Leitfähigkeit der GDS-Materialien (CX321) wurde, bezogen auf die Ausrichtung des GDS Gewebes in der Brennstoffzelle, in Längs- und Querrichtung analysiert. Diese Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ergaben, dass das GDS-Material in Längsrichtung (Herstellrichtung) eine um etwa den Faktor 2 bessere Leitfähigkeit aufweist als in Querrichtung. Daher wurden die GDS nur noch in Längsrichtung in die Zellen eingebaut. Der nun einheitliche Aufbau der MEAs bezüglich der Orientierung des GDS-Fasergebildes führte zu einer Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Leistungsdichte, wie man anhand unterschiedlicher Kennlinien für MEA gleichen Aufbaus erkennen kann (vgl. Abbildung 7, Stand Dezember 2011).

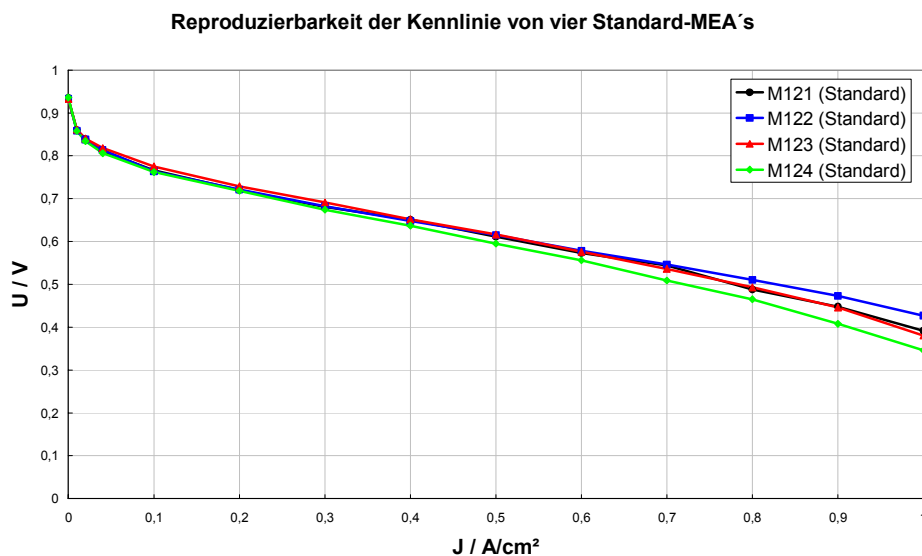


Abbildung 6: Typische U-I-Kennlinien von am ZBT aus kommerziellen Materialien hergestellten MEA mit einer aktiven Fläche von 50 cm² nach Optimierung des Herstell- und des Testverfahrens. Katalysator: 40 Gew.-% Pt/C (Johnson Matthey), Pt-Belegung: 0,36 mg/cm² an Kathode und 0,18 mg/cm² Anode; Messbedingungen: Zelltemperatur 80°C, rel. Feuchten: 70 % an Anode und 90 % an der Kathode, Gastemperaturen 80°C, Gase: Wasserstoff und Druckluft, Stöchiometrien: Anode 1,5, Kathode 2,5; Gasdiffusionslagen: CX321 von Freudenberg, Membran: Nafion 212



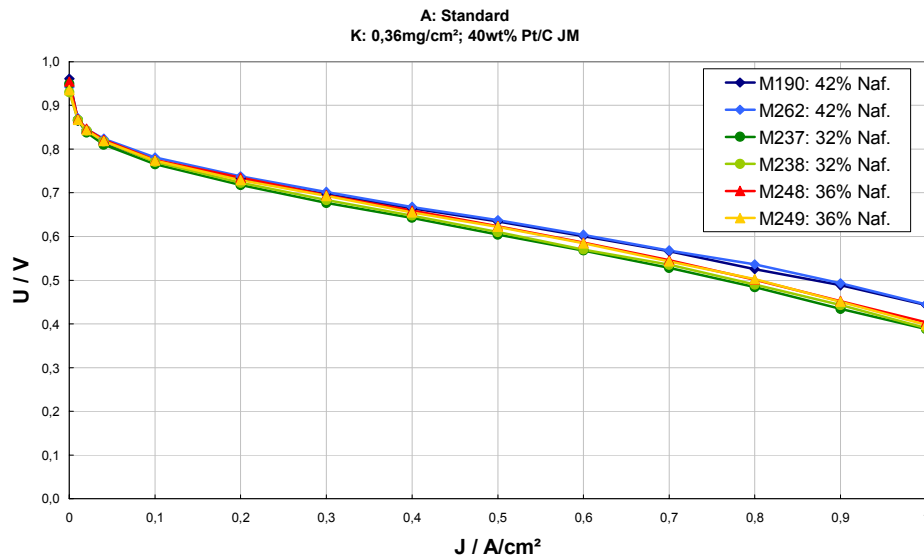


Abbildung 7: Typische U-I-Kennlinien von am ZBT aus kommerziellen Materialien hergestellten MEA mit einer aktiven Fläche von 50 cm² nach Optimierung des Herstell- und des Testverfahrens. Katalysator: 40 Gew.-% Pt/C (Johnson Matthey), Pt-Belegung: 0,36 mg/cm² an Kathode und 0,18 mg/cm² Anode; je 2 MEAs für unterschiedliche Nafionanteile; Messbedingungen: Zelltemperatur 80 °C, rel. Feuchten: 70 % an Anode und 90 % an der Kathode, Gastemperaturen 80 °C, Gase: Wasserstoff und Druckluft, Stöchiometrien: Anode 1,5, Kathode 2,5; Gasdiffusionslagen: CX321 von Freudenberg, Membran: Nafion 212

Mit neuartigen Graphen-basierten Materialien, die am ZBT zu Kathoden verarbeitet wurden (Anode: ZBT-Standard, Membran: Nafion NR212), konnten mehrere Messungen durchgeführt werden. Diese Ergebnisse wurden denen, die durch Untersuchung der ZBT-Standard MEAs gewonnenen Daten gegenübergestellt (Abbildung 8). Hierbei konnten mit den ersten Graphen-MEAs (M233) Stromdichten von 0,4 A/cm² bei 0,4 V erreicht werden. Die Kennlinien zweier MEAs mit unterschiedlichen Pt-Beladungen (ca. 10 bzw. 54 Gew.-%) des Kathodenkatalysators sind in Abbildung 8 gezeigt. Diese MEAs bestehen jeweils aus einem Graphen-Katalysator auf der Kathode und einem kommerziellen Katalysator auf der Anode. Als Membran wurde eine Nafion NR212-Membran verwendet.



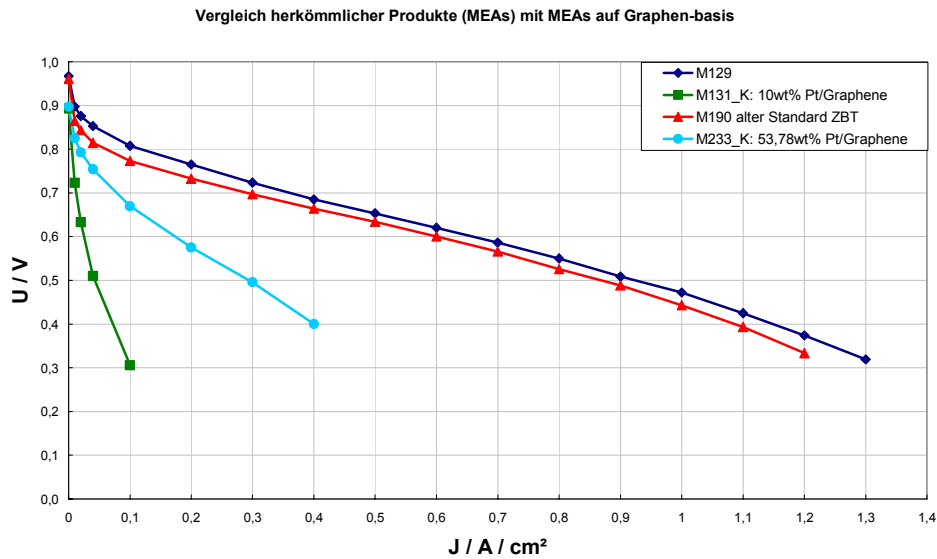


Abbildung 8: Vergleich einer kommerz. MEA (M129), einer alten ZBT-Standard-MEA (M190) mit MEAs mit Pt/G-Kathoden (M131, M233). U-I-Kennl.: ZBT. Aktive Fl.: 50 cm². Messbed.: Zelltemp. 80°C, rel. F. 90 % an Anode und Kathode, Gastemp. 80°C, Gase: H₂ und Druckluft, Stöch.: Anode 1,5, Kathode 2,5.

Im Rahmen des AP 6.1 konnten, basierend auf kommerziellen Komponenten (Gasdiffusionslagen, Katalysatormaterial, Membranen), Referenz-MEAs hergestellt und in Brennstoffzellentests charakterisiert werden. Sowohl die Leistungsdichten als auch die Reproduzierbarkeit dieser ZBT-MEAs wurden signifikant verbessert. Auf Basis der während der Projektlaufzeit am ZBT etablierten Methode zur reproduzierbaren Herstellung von MEAs konnte ein Vergleich mit den neuartigen Graphen-basierten Materialien gewährleistet werden.

2.1.1.2 AP6.2: Untersuchungen mit Graphen_BZ_1-Leitmaterialien zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht

In diesem Arbeitspaket soll die außergewöhnlich gute elektrische Leitfähigkeit von Graphen dazu eingesetzt werden, die elektrische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht zu verbessern. Dazu wurde der druckabhängige through-plane Widerstand einer unbeschichteten kommerziellen Gasdiffusionslage von Freudenberg (I3C4) gemessen (Abbildung 9). Der through-plane Widerstand fällt von ca. 27 mOhm·cm² bei 2,5 bar auf ca. 17 mOhm·cm² bei 30 bar, was auf die bessere Kontaktierung bei größerem Anpressdruck zurückzuführen ist. Der Anpressdruck in der am ZBT verwendeten Brennstoffzelle im Betrieb beträgt ca. 20 bar und daher ist dieser Wert für den Brennstoffzellenbetrieb am relevantesten. Die Genauigkeit der Messung liegt bei ca. ± 1 mOhm·cm².



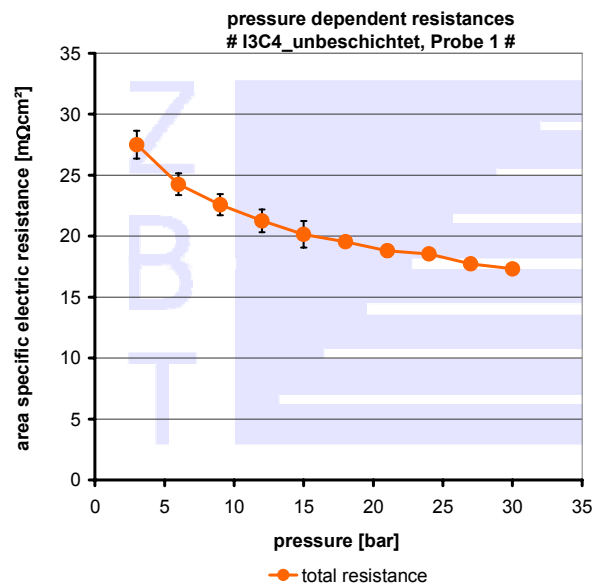


Abbildung 9: Druckabhängige elektrische Leitfähigkeit einer unbeschichteten Gasdiffusionslage von Freudenberg (I3C4). Die gezeigte Kurve entspricht dem Mittelwert aus vier Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe.

Um den Einfluss des elektrischen Widerstands der Katalysatorschicht auf den Gesamtwiderstand der GDS zu untersuchen, wurde eine I3C4-Probe ca. 10 µm dick mit Vulcan XC72 und Polymer als Dummy-Material beschichtet. Diese Dicke entspricht der rechnerisch und experimentell bestimmten Dicke einer Katalysatorschicht mit einem 40 Gew.-% Pt/C Katalysator und einer Belegung von 0,36 mg/cm². Der through-plane Widerstand der am ZBT mit Vulcan XC72 beschichteten GDS fällt von ca. 29 mΩ·cm² bei 2,5 bar auf ca. 18 mΩ·cm² bei 30 bar (Abbildung 10), und zeigt damit ein ganz analoges Verhalten zur unbeschichteten I3C4 Probe. Bei einem Anpressdruck von 20 bar ergibt sich mit ca. 20 mΩ·cm² ein geringfügig größerer Widerstand als er bei der unbeschichteten Probe (19 mΩ·cm²) ermittelt wurde; dies ist plausibel, da eine zusätzliche Schicht aufgetragen wurde. Die Abweichung der beiden Messwerte liegt mit 1 mΩ·cm² aber innerhalb der Messgenauigkeit von ± 1 mΩ·cm².



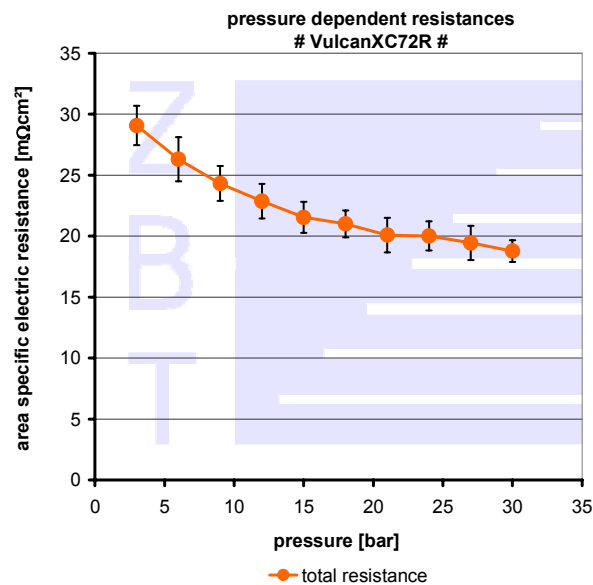


Abbildung 10: Druckabhängige elektrische Leitfähigkeit einer mit Vulcan XC72 beschichteten Gasdiffusionslage von Freudenberg (I3C4). Die gezeigte Kurve entspricht dem Mittelwert aus vier Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe.

In Abbildung 11 sind die Ergebnisse einer entsprechend, mit 10 µm Graphen AO-2 und Polymer beschichteten Probe dargestellt. Das AO-2-Material ist ein kommerziell erworbenes Graphen Nanopulver mit 12 nm großen Flakes. Zur Verfügung gestellt wurde dieses Produkt von der AG Hempelmann der UDS, welche dieses im späteren Verlauf auch mit Platin beschichtet hat. Auch hier fällt der through-plane Widerstand der mit Graphen beschichteten GDS von ca. 26 mOhm·cm² bei 2,5 bar auf ca. 17 mOhm·cm² bei 30 bar, und zeigt damit ein ganz analoges Verhalten zu den beiden ersten Proben. Bei einem Anpressdruck von 20 bar ergibt sich mit ca. 19 mOhm·cm² ein identischer Widerstand, wie er bei der unbeschichteten Probe (19 mOhm·cm²) auch ermittelt wurde. Analoge Messungen an mit i) Nafion/Vulcan XC72 und ii) Graphen AO-2/Nafion beschichteten Proben lieferten praktisch identische Druck/Widerstandskurven (Daten nicht gezeigt).



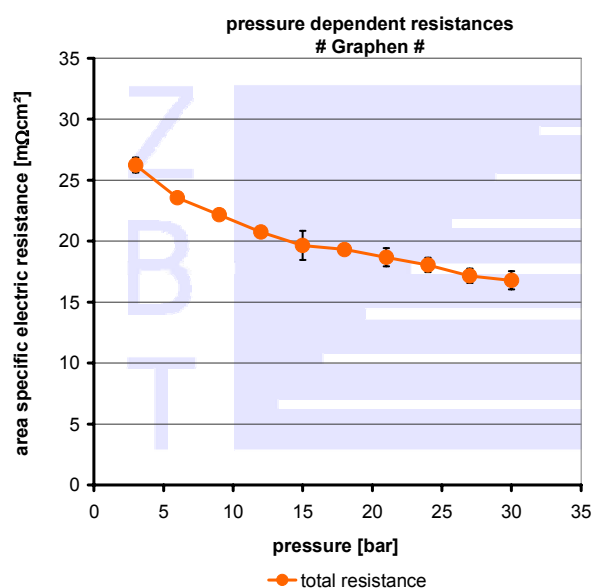


Abbildung 11: Druckabhängige elektrische Leitfähigkeit einer mit Graphen AO-2 beschichteten Gasdiffusionslage von Freudenberg (I3C4). Die gezeigte Kurve entspricht dem Mittelwert aus vier Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe.

Die Ergebnisse zu AP 6.2 zeigen, dass der elektrische Widerstand einer Gasdiffusionselektrode (GDE) hauptsächlich durch das hier eingesetzte GDS-Material (I3C4) bestimmt wird, und der Wert durch das Aufbringen von bis zu 10 μm Kohlenstoff (als Dummy-Katalysatorschicht) nur minimal erhöht wird (Zunahme des Gesamtwiderstands um ca. 1 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$). Auf Grund der herausragenden elektrischen Leitfähigkeit von Graphen konnte dieses Material auf die GDS aufgetragen werden, ohne den Gesamtwiderstand der daraus resultierenden GDE zu erhöhen.

2.1.1.3 AP6.3: Untersuchungen mit Graphen_BZ_3-Leitmaterialien zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht

Zur Bearbeitung dieses Arbeitspaketes wurden die Graphen_BZ_3-Leitmaterialien benötigt. Für den im ZBT standardmäßig durchgeführten Brennstoffzellentest ist für die Arbeitselektrode mindestens eine Katalysatormenge von 0,1 g notwendig. Diese konnten unerwarteter Weise nicht in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt werden. Aus diesen Gründen konnte von Seiten des ZBT dieses Arbeitspaket nicht bearbeitet werden.

2.1.2 Katalytische Aktivität und Dreiphasenzone der Kathode der Brennstoffzelle (AP7)

Mit den Arbeiten zu AP7 konnte begonnen werden, da mittels eines neuartigen thermischen Verfahrens ausreichend Pt-beschichtetes Graphen (Pt auf AO-2) zur Verfügung gestellt werden konnte. Eine detaillierte physikalische und elektrochemische Charakterisierung des Katalysators befindet sich im Projektbericht der Universität des Saarlandes. Zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten wurde das unter AP 6 beschriebene Verfahren



angewendet und der kommerzielle Katalysator (40 Gew.-% Pt/C, Johnson Matthey) gegen einen 10 Gew.-% Pt/Graphen-Katalysator ausgetauscht. Zusätzlich wurde der Nafion-Gehalt an die reduzierte Pt-Beladung (Graphen-Katalysator: 10 Gew.-% Pt; kommerzieller Katalysator: 40 Gew.-% Pt) angepasst, um einen vergleichbaren Kohlenstoff-zu-Polymer-Anteil (gleiches Massen- und Volumenverhältnis) sicherzustellen. Allerdings konnte die Schicht nicht so gleichmäßig wie bei den üblichen Pt/C-Katalysatoren aufgesprüht werden, weil vermutlich einzelne Graphenpartikel für die verwendete Düse zu groß sind bzw. die Dispergierung des Graphens verbessert werden muss.

Die Kennlinie einer MEA, bestehend aus einem Graphen-Katalysator an der Kathode und einem kommerziellen Katalysator an der Anode, ist in Abbildung 12 gezeigt. Es konnte eine offene Zellspannung von ca. 0,9 V gemessen werden, die aber unter Stromfluss sehr schnell zusammenbricht. Bei einer Spannung von 0,3 V konnten nur etwa 90 mA/cm² erreicht werden. Mit dem kommerziellen 40 Gew.-% Pt/C Katalysator kann bei 0,3 V eine ca. 10-mal höhere Stromdichte erreicht werden (siehe Abbildung 6). Ein möglicher Grund für das sehr schlechte Abschneiden des Graphen-Katalysators könnte darin liegen, dass sich die Graphene "flach" auf der mikroporösen Schicht anordnen und so den Gastransport bzw. den Wasserabtransport zum bzw. vom Pt verschlechtern. Eine alternative Erklärung wäre, dass nicht genügend aktive Pt-Zentren für die elektrochemische Umsetzung des Sauerstoffs zur Verfügung stehen.

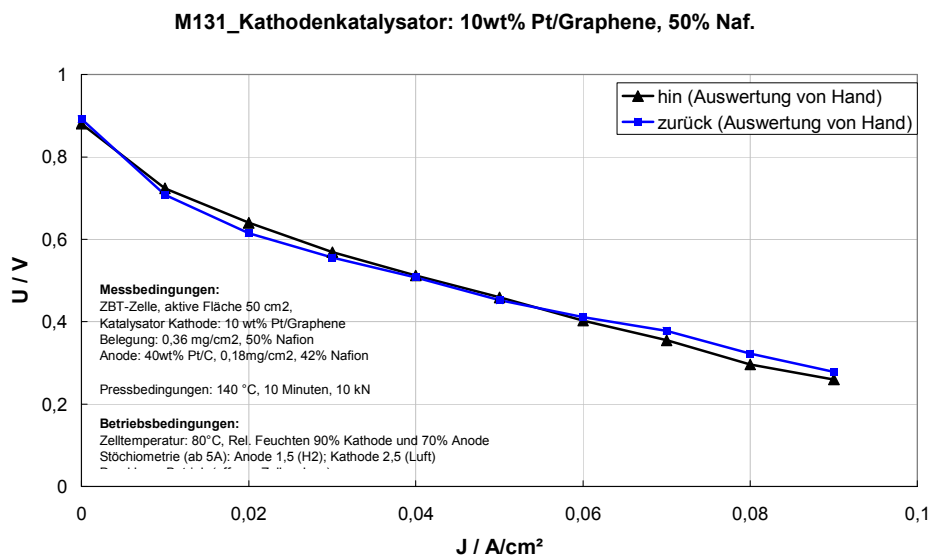


Abbildung 12: U-I-Kennlinie einer am ZBT hergestellten MEA mit einer aktiven Fläche von 50 cm². Katalysator: Anode: 40 Gew.-% Pt/C (Johnson Matthey), Pt-Beladung: 0,18 mg/cm², 42 Gew.-% Nafionanteil; Kathode: 10 Gew.-% Pt/Graphen (Universität des Saarlands), Pt-Beladung: 0,36 mg/cm²; 50 Gew.-% Nafionanteil; Messbedingungen: Zelltemperatur 80°C, rel. Feuchten: 70% an Anode und 90% an der Kathode, Gastemperaturen 80°C, Gase: Wasserstoff und Druckluft.



Stöchiometrien: Anode 1,5, Kathode 2,5; Gasdiffusionslagen: CX321 von Freudenberg, Membran: Nafion 212

Um die aktive Fläche des Pt an der Kathode von M131 zu bestimmen, wurden zyklische Voltammogramme (CV) der Membran-Elektroden-Einheit aufgenommen; ein solches CV ist in Abbildung 13 dargestellt. Aus der Fläche im Wasserstoffadsorptions-Bereich (0,06 – 0,4 V) kann man nach Korrektur der Doppelschichtkapazität die aktive Oberfläche des eingesetzten Pt bestimmen. Für den Graphen-Katalysator erhält man einen Wert von ca. $36 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$. Dieser Wert ist sehr ähnlich zu den ca. $40 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$, die mit einem kommerziellen 40 Gew.-% Pt/C Katalysator (Johnson Matthey) im gleichen Experiment ermittelt werden konnten und zeigt damit, dass ausreichend Pt-Oberfläche vorhanden ist und fehlendes Pt nicht der wesentliche Grund für die sehr steil abfallende Kennlinie in Abbildung 12 sein kann; allerdings scheint beim Graphen-Katalysator die Zugänglichkeit der Pt-Partikel hinsichtlich des Gastransports oder des Wasserabtransports in der derzeitig verwendeten Formulierung schlecht zu sein.

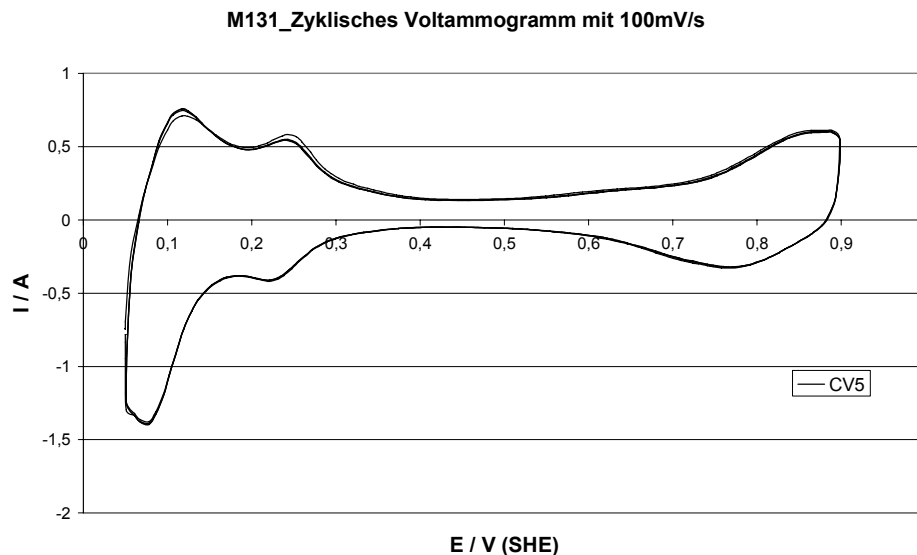


Abbildung 13: Zyklisches Voltammogramm an einer Pt/Graphen-Kathode mit einer aktiven Fläche von 50 cm^2 . Scangeschwindigkeit: 100 mV/s . Kathode: 10 Gew.-% Pt/Graphen (Universität des Saarlands), Pt-Belegung: $0,36 \text{ mg/cm}^2$; 50 Gew.-% Nafionanteil; Messbedingungen: Zelltemperatur $80 \text{ }^\circ\text{C}$, rel. Feuchten: 100% an Anode und 100% an der Kathode, Gastemperaturen 80°C , Gase: Wasserstoff und Stickstoff; Gasdiffusionslagen: CX321 von Freudenberg, Membran: Nafion 212

Diese Vermutung konnte inzwischen mittels REM-/SEM-Messungen der AG Lorke (UDE) bestätigt werden. In Abbildung 14 ist die Partikelgröße des Graphen-Katalysators in einer typischen Dispersion dargestellt.



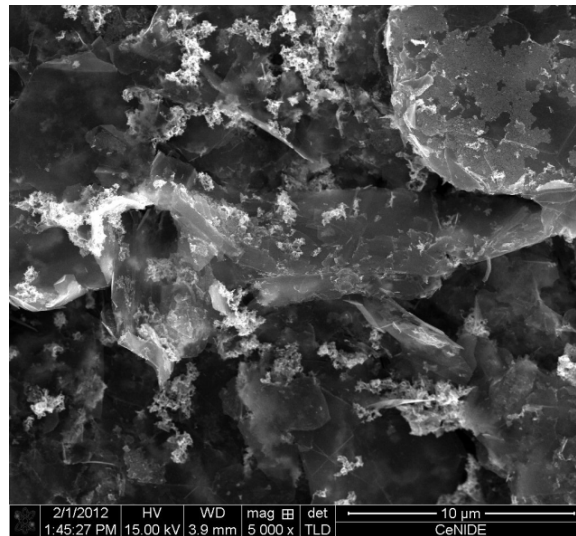


Abbildung 14: REM-Aufnahme eines Graphen-Katalysators mit 54 Gew.-% Pt auf Graphen (Platelets, Bild von AG Lorke)

Um ein gleichmäßiges Sprühbild zu erreichen bzw. um ein Verstopfen der Sprühdüse zu vermeiden, sollten die dispergierten Partikel nicht größer als 5 µm, vorzugsweise sogar kleiner als 1 µm sein. In der o.g. Aufnahme (5.000-fache Vergrößerung) wurden allerdings Platelets und Agglomerate des Graphen-Katalysators gefunden, die deutlich größer als 10 µm sind, d.h. entweder müssen die Partikel "zerkleinert" oder die Dispersionen und das Sprühverfahren müssen an die Partikelgröße angepasst werden.

Auf dem hier untersuchten Graphen-Katalysator mit 54 Gew.-% Pt/Graphen sind die Platin-Partikel als große Nester und Agglomerate zu finden (siehe Abbildung 15). Die Platin-Partikel auf Graphen sind in diesem Fall deutlich größer als 3 bis 5 nm, was als optimaler Wert für Brennstoffzellenkatalysatoren für PEM-Brennstoffzellen gilt.

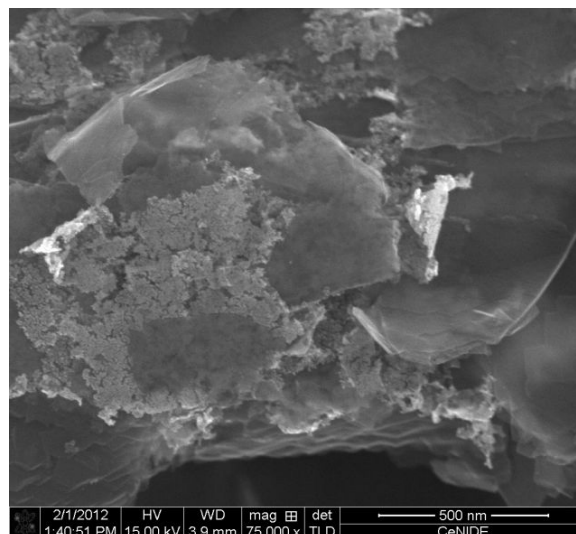


Abbildung 15: Graphen-Katalysator mit 54 Gew.-% Pt/Graphen in Dispersion (Bild AG Lorke)



Daher ist in diesem Fall (Pt auf Graphen) auch die elektrochemisch aktive Oberfläche des Pt für die Sauerstoffreduktionsreaktion im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren bei gleicher Pt-Beladung aufgrund geometrischer Effekte massiv vermindert.

Außerdem wird angenommen, dass sich die Graphene im Wesentlichen "flach" auf der mikroporösen Schicht der GDS anordnen, wodurch der notwendige Gas- und der Wasserabtransport senkrecht zur Ebene bzw. zum und vom Pt-Katalysator stark behindert werden.

Ein Vergleich von Impedanzspektren an MEAs ohne Graphen, mit Pt/Graphen auf der Anodenseite und mit Pt/Graphen auf der Kathodenseite deuten ebenfalls daraufhin, dass durch die Anordnung der Graphenpartikel in der Elektrodenschicht die essentiellen Transportvorgänge behindert werden (Abbildung 16, Abbildung 17).

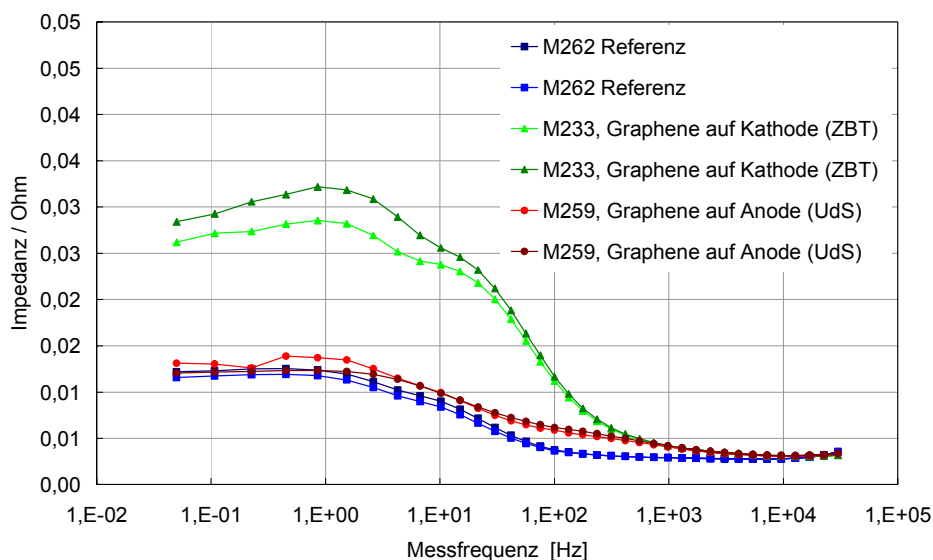


Abbildung 16: Vergleichende Impedanzmessungen zu Graphen-Schichten und Schichten mit kommerziellem Katalysator (Referenz M262) als Nyquist-Diagramm

Wie man in Abbildung 16 erkennen kann, liegen die Impedanzen der Referenz-MEA (M262) aus kommerziellen Materialien und Impedanz der MEA mit Pt/Graphen (M259) auf der Anodenseite sowohl bei hohen wie bei niedrigen Frequenzen nahezu übereinander. Im Bereich von 100 - 1000 Hz ist die Impedanz von M259 allerdings höher als bei M262. Ursache ist die Anodenreaktion, die offensichtlich etwas gehemmt ist. Kompensiert wird die gehemmte Anodenreaktion von M259 durch eine etwas bessere Kathode.



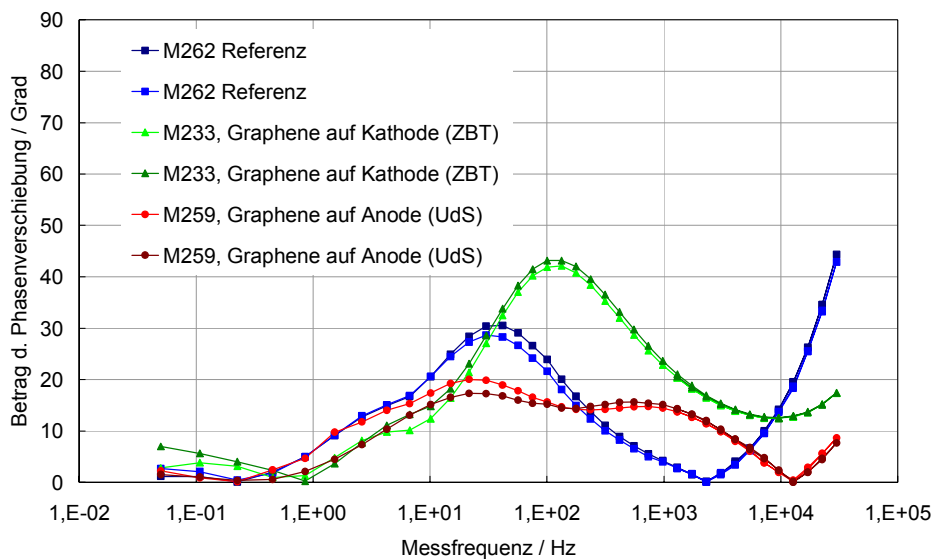


Abbildung 17: Vergleichende Impedanzmessungen zu Graphen-Schichten und Schichten mit kommerziellem Katalysator (Referenz M262) als Phasendiagramm

In Abbildung 17 ist ergänzend die Phasenverschiebung dargestellt. Bei M233 tritt kein Nulldurchgang der Phasenverschiebung bei hohen Frequenzen auf, da hier die Verkabelung nicht optimal war und die Messung bei Frequenzen über 3000 Hz verfälscht war.

M262 dagegen zeigt die typische Phasenverschiebung mit Nulldurchgang bei 2300 Hz. Bei M259 ist dieser Nulldurchgang zu 13000 Hz verschoben. Außerdem treten hier im Gegensatz zu den anderen MEAs zwei ausgeprägte Maxima im Betrag der Phasenverschiebung auf.

Bei niedrigen Frequenzen (< 100 Hz) liegen die Phasenverschiebungen von M259 und M262 wieder übereinander. Das Auftreten des ersten Maximums bei 560 Hz ist auf eine Hemmung der Anodenreaktion zurückzuführen, das zweite Maximum wie bei M259 entsprechend auf die Kathodenreaktion.

Für M233 wird nur ein Maximum der Phasenverschiebung beobachtet, das bei der gleichen Frequenz (100 Hz) auftritt, bei der die Impedanz von M233 einen Wendepunkt aufweist und vermutlich der Kathodenreaktion zuzuordnen ist. Bei niedrigeren Frequenzen steigt die Impedanz von M233 weiter an, in der Phasenverschiebung ist eine ausgeprägte Schulter erkennbar, zurückzuführen auf eine Transporthemmung.

Dass die Kathodenreaktion im niedrigen Frequenzbereich das Impedanzspektrum dominiert, wurde für alle MEAs nachgewiesen, indem die Impedanz für verschiedene Kathodenstöchiometrien zwischen 1,2 und 3,0 gemessen wurde. Da eine Änderung der Kathodenstöchiometrie keinen Einfluss auf die Anodenreaktion und (bei ausreichender Befeuchtung) auf den Membranwiderstand hat, können alle Änderungen im Impedanzspektrum auf Änderungen der Kathodenreaktion zurückgeführt werden.



Neben den im Projektplan vorgesehenen Untersuchungen zu Graphen-basierten Katalysatoren als Kathodenkatalysatoren wurden ergänzend auch erste, orientierende Untersuchungen mit Graphen-basierten Anodenkatalysatoren durchgeführt (Kathode: ZBT-Standard, Membran: Nafion NR212).

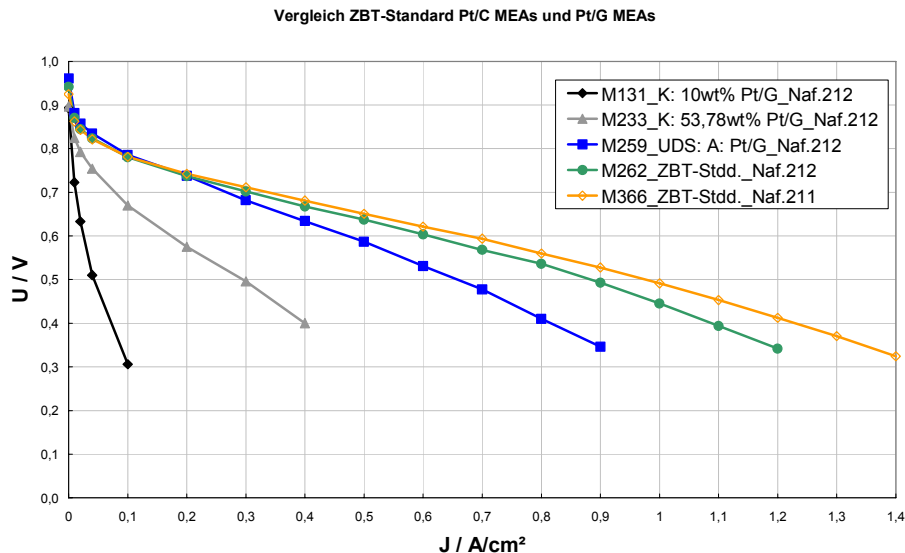


Abbildung 18: Vergleich von MEAs mit Pt/G-Anode (M259_UDS) und Pt/G-Kathode (M131_K, M233_K) mit neueren ZBT-Standard-MEAs (M262, M366). U-I-Kennlinien: ZBT; aktive Fläche: 50 cm². Messbedingungen: Zelltemperatur 80°C, rel. Feuchten 90 % an Anode und Kathode, Gastemperaturen 80°C, Gase: Wasserstoff und Druckluft, Stöchiometrien: Anode 1,5, Kathode 2,5.

Um den Effekt der schlechten Reproduzierbarkeit zu vermindern, wurden von der UDS neuartige Katalysatorsysteme (sog. "Mischkatalysatoren") entwickelt. Hierbei wurden Graphen-Ruß-Mischungen hergestellt, um mittels der zusätzlichen Russpartikel "Abstandshalter" in die Katalysatorschicht einzubringen. Diese sollen die flache Ausrichtung der Katalysatorpartikel, die zu sehr langen Transportwegen für den Sauerstoff durch die Katalysatorschicht führt, verhindern. Als Additive wurden Russe von Cancarb und Ensaco verwendet. Diese neuen Pt/G 56wt%-Katalysatoren (mit Cancarb, Ensaco) wurden vom ZBT weiterverarbeitet. Sie wurden zunächst dispergiert, dann auf Kathoden gesprüht und die MEAs in-situ vermessen (Abbildung 19). Es konnten deutlich höhere Leistungen als mit M233 (Abbildung 18) erreicht werden. Die hierbei beste Graphen-MEA (M395_K) erreichte eine Stromdichte von 0,7 A/cm² bei 0,4 V.



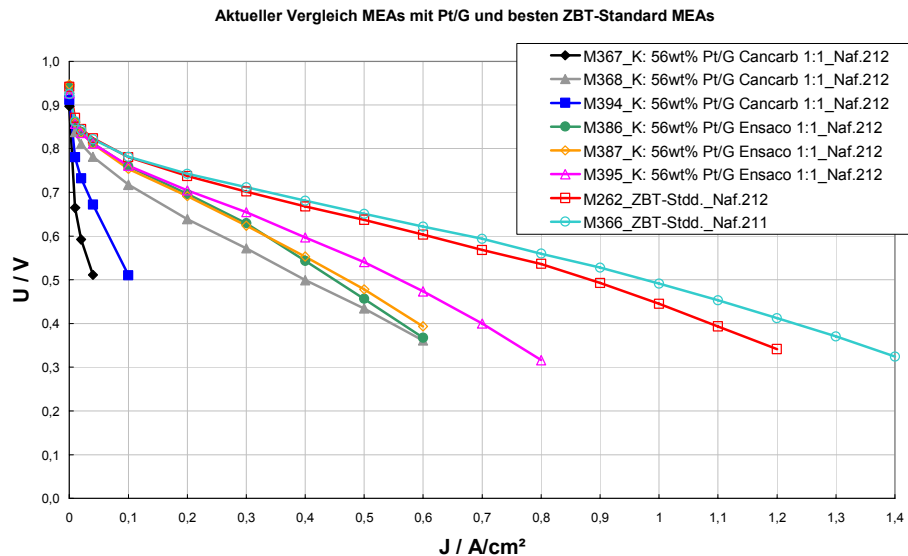


Abbildung 19: Aktueller Vergleich der besten ZBT Standard-MEAs (ZBT-Kathoden) und Pt/G-MEA (Mischkatalysator-Kathoden). U-I-Kennlinien: ZBT; aktive Fläche: 50 cm². Messbedingungen: Zelltemperatur 80°C, rel. Feuchten 90 % an Anode und Kathode, Gastemperaturen 80°C, Gase: Wasserstoff und Druckluft, Stöchiometrien: Anode 1,5, Kathode 2,5.

Diese neuen Katalysatoren zeigten während der Verarbeitung anfangs keine auffälligen Merkmale und konnten wie die kommerziellen Produkte dispergiert und gesprüht werden. In den Dispersionen sind dann aber innerhalb kurzer Zeit größere Partikel und Sedimentationseffekte aufgetreten. Es wurde festgestellt, dass das Standard-Dispergiervverfahren für diese Katalysatoren nicht optimal geeignet ist. Mit dem vorläufigen Dispersionsverfahren und der üblichen Rezeptur kann daher nicht gewährleistet werden, dass eine gleich bleibende homogene Schicht gesprüht werden kann. Mit beiden Katalysator-Materialien wurden jeweils 3 Kathoden aus derselben Dispersion zeitnah gesprüht, um die Reproduzierbarkeit des gesamten Verfahrens zu untersuchen (Daten in Abbildung 19). Die aus diesen Kathoden gefertigten MEAs sollten dementsprechend eine annähernd gleiche Leistungsdichte aufweisen. In den Kennlinien sind aber deutliche Unterschiede in den Leistungsdichten zu erkennen. Eine ausreichende Reproduzierbarkeit ist durch die instabilen Dispersionen nicht gegeben. Der Katalysator Pt/G 56wt% Cancarb zeigte hierbei deutlich größere Schwankungen und wies zudem nur relativ geringe Leistungsdichten auf. Deutlich viel versprechender verhält sich im Vergleich dazu der Katalysator Pt/G 56wt% Ensaco, der bessere Leistungsdichten bei einer viel geringeren Schwankung in der Reproduzierbarkeit aufweist.

Mittels der aktuellen Graphen-basierten Kathoden-Katalysator-Materialien Pt/G Cancarb und Pt/G Ensaco sollten weitere Optimierungen der Katalysator- und auch der Schichtstruktur durchgeführt werden, um den Gas- und Wassertransport in den Elektrodenschichten zu untersuchen. Wie in Abbildung 19 zu sehen ist, konnte bereits eine deutliche Annäherung an



die Leistung der ZBT-Standard MEAs erreicht werden. Durch eine weitere Optimierung der Schichtstruktur und zudem eine weitere Anpassung der Dispersionen könnte eine weitere Steigerung der Leistungsdichten der MEAs mit Pt/G-Kathoden (bei Verwendung von Mischkatalysatoren) evtl. noch möglich sein. Aufgrund der gemessenen Kennlinien erscheint vor allem der Mischkatalysator Pt/G 56wt% Ensaco als Kathodenkatalysator viel versprechend.

2.1.3 Bipolarplatten (AP9)

Im Rahmen des Projekts wurde ein Labormessknetter (Fa. Thermo, Rheomix 3000p) für die Herstellung der Compoundmaterialien für Bipolarplatten genutzt. Dieser ermöglicht die diskontinuierliche Herstellung von hochgefüllten Compounds in einer Menge von maximal 400 g. Somit konnten mit der zur Verfügung stehenden Menge von 8 kg Graphen-NanoPlatelets (Grade M, XG-Science) verschiedene Versuchsreihen zur Herstellung von hochgefüllten Compounds durchgeführt werden.

Um im weiteren Bericht nur Ergebnisse präsentieren zu können, soll in diesem Abschnitt kurz die generelle Vorgehensweise bei der Charakterisierung der hergestellten hochgefüllten Compounds dargestellt werden. Die am Laborknetter hergestellten Compounds wurden zunächst in einer Mühle zu homogenem Granulat gemahlen und anschließend im Spritzgießverfahren an einer Kolbenspritzgießmaschine (Thermo Haake MiniJet II) zu unterschiedlichen unstrukturierten Probekörpergeometrien verarbeitet. Abbildung 20 stellt die Kolbenspritzgießmaschine und die daran gefertigten Probekörper dar. An der Maschine lassen sich unter einem maximalen Druck von 1200 bar kreisförmige Proben (\varnothing 30 mm; D = 2 mm) zur Charakterisierung elektrischer Kennwerte und rechteckige Proben (L = 38 mm, B = 25 mm; D = 2 mm) zur Ermittlung mechanischer Kennwerte schnell und reproduzierbar herstellen.



Abbildung 20: Kolbenspritzgießmaschine Haake MiniJet II und Probekörper

Zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit wurden von jedem Compound 5 Probekörper angefertigt. Es wurden zunächst die Materialwiderstände der unbehandelten Probekörper bestimmt, anschließend die sich beim Verspritzten zwangsläufig bildende Spritzhaut – ein dünner Polymerfilm an der Probekörperoberfläche – in einem Nassschleifverfahren entfernt

und erneut die Materialwiderstände gemessen. Die Ermittlung der materialspezifischen Widerstände erfolgte in einer am ZBT entwickelten Vierpolmessapparatur, wobei die Kontaktierung über einen Gas-Diffusion-Layer (GDL) (Brennstoffzellen typische Charakterisierung) realisiert wird. Durch das verwendete Vierpol-Messverfahren ergeben sich neben dem spezifischen Durchgangswiderstand R_D und dem Gesamtwiderstand der Probe R_{ges} (mit den Gasdiffusionsmedien) auch der Bulk- (Innenwiderstand) R_Ω sowie der Kontaktübergangswiderstand (Oberflächenwiderstand) R_K der Proben. Abbildung 21 zeigt schematisch den Aufbau der Widerstandsmessapparatur mit eingelegtem Probekörper, sowie die verschiedenen Widerstände.

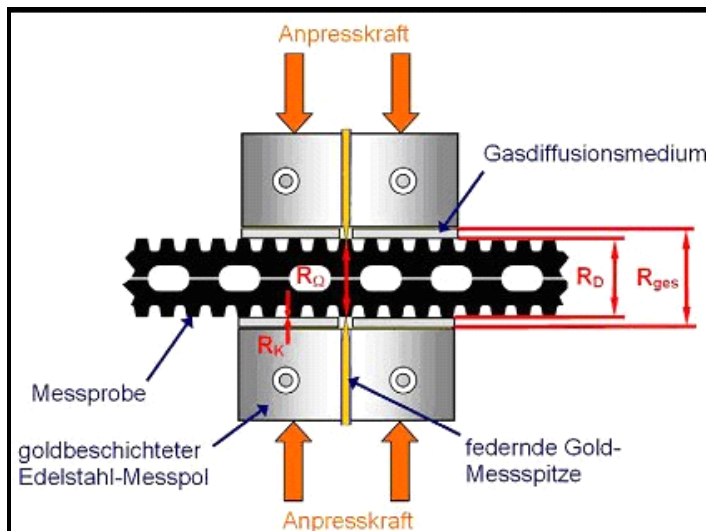


Abbildung 21: Schematischer Messaufbau der Widerstandsmessapparatur mit eingelegtem Probekörper



Abbildung 22: 3-Punkt-Biege-Apparatur mit eingelegtem Probekörper

Die mechanischen Kennwerte (Biegefestigkeit, Biegemodul und maximale Dehnung) der jeweiligen Compounds wurden am ZBT an einer 3-Punkt-Biege-Apparatur ermittelt. Je Compoundmaterial wurden 5 Probekörper spritzgegossen und in Anlehnung an die DIN EN ISO 178:2008-07 gebrochen. Der Probekörper wird dazu auf zwei Auflagern platziert und durch die Druckfinne mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/Sek durchgebogen bis der Bruch eintritt. Während der Prüfung werden die aufgebrachte Kraft und die Durchbiegung gemessen. Abbildung 22 zeigt den Aufbau des 3-Punkt-Biege-Versuchs mit eingelegtem Probekörper.

Zusätzlich zu den elektrischen und mechanischen Kennwerten erfolgten an ausgewählten Compounds Untersuchungen am Raster-Elektronen-Mikroskop (REM), um weiteren Aufschluss über das Wechselspiel zwischen Verarbeitungsparametern bei der Compoundierung und der erzielten Dispergierung der Füllstoffe im Compound zu liefern. Dazu wurden die Materialproben unter Stickstoff gebrochen (Kyrobrüche) und anschließend REM-Aufnahmen an den Bruchflächen durchgeführt.



Auswahl & Beschaffung des Graphens

Für die im Projektplan vorgesehene Untersuchung von Graphen als leitfähiger Füllstoff für Bipolarplatten zum Einsatz in PEM-Brennstoffzellen wurden ca. 8 kg Graphen benötigt. Es wurde daher gemeinsam mit den anderen beteiligten Arbeitsgruppen zunächst eine umfangreiche Recherche zu möglichen Graphen-Herstellern, den angebotenen Produktqualitäten, sowie zum Graphen-Preis durchgeführt. Diese Informationen wurden von der AG Heinzel der Universität Duisburg-Essen gesammelt und gemeinsam bewertet. Untersuchungen von Nemes-Inczes und Osvatha¹ haben für Graphen Schichtdicken von 0,35 bis 1 nm ermittelt. Die Dicke einer einzelnen Graphenschicht ist damit sehr deutlich unterhalb der Schichtdicken der Mehrzahl der angebotenen Graphene, die durchschnittlich 5 nm oder mehr betragen. Die meisten angebotenen Graphen-Flakes und -Platelets scheinen demnach aus mehreren Atomschichten zu bestehen, welche nach Herstellerangaben im Verarbeitungsprozess leicht getrennt werden und dann als einzelne Schichten vorliegen. Der Begriff „Platelet“ wird beispielsweise von der Firma XG-Science als „Partikel, der aus einzelnen Graphenschichten besteht“ definiert. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde die Beschaffenheit unterschiedlicher Graphene unter anderem durch Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen) geprüft, welche eine Einschätzung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen der einzelnen Partikel ermöglichen. Die folgende Abbildung zeigt die REM-Aufnahme der Grade M NanoPlatelets von XG-Science, welche große Oberflächen bei sehr dünnen Schichtdicken aufweisen, sowie den schematischen Aufbau der Partikel. Die dünnen Schichtdicken werden auch durch die stellenweise zu erkennende Transparenz einzelner Lagen bestätigt. Auf Grundlage dieser Analysen wurde entschieden, die im Projekt vorgesehenen Untersuchungen mit den NanoPlatelets Grade M der Firma XG-Science durchzuführen.

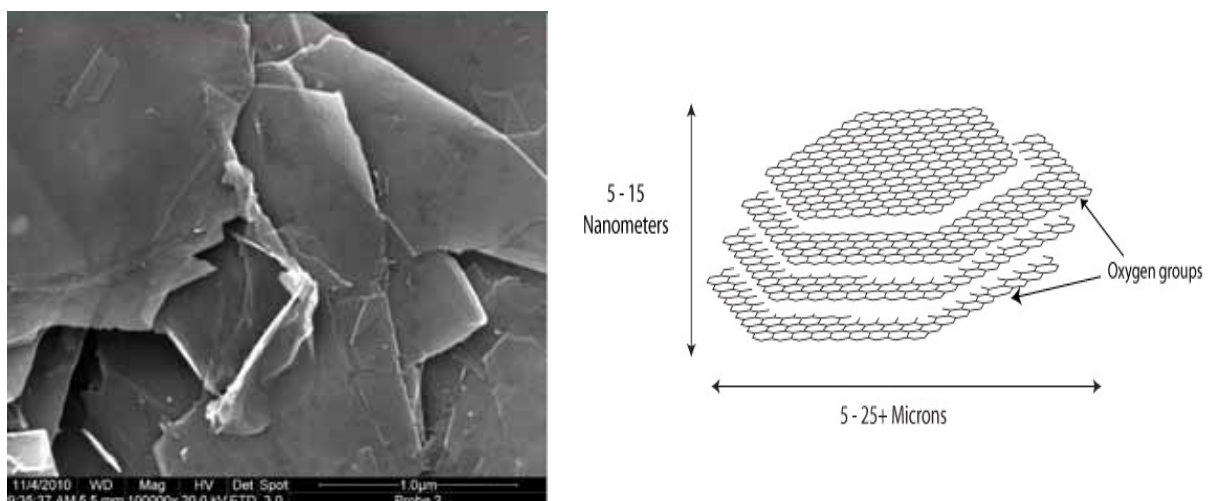


Abbildung 23: REM-Aufnahme der Graphene Platelets der Firma XG Science und schematische Darstellung

¹ Nemes-Inczes, P., Osvatha, Z.: Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. Carbon. 2008, Bd. 46.



2.1.3.1 AP 9.1 Graphen in unterschiedlichen Polypropylen-Typen

Zur Untersuchung des Einflusses der Polymermatrix auf die Verarbeitungseigenschaften sowie die Materialkennwerte hochgefüllter Graphen-Compounds wurden sechs Polypropylen-Typen ausgewählt und Compounds in den Füllgraden 60, 65 und 70 Gew.-% hergestellt. Bei einem PP-Typ wurden ergänzend auch niedrigere Füllgrade von 40 und 50 Gew.-% hergestellt. Bei den Polymeren handelt es sich um verschiedene Polypropylen Homopolymer- und Copolymer-Typen mit unterschiedlichen Schmelze-Massefließraten (MFR). Generell besitzen PP-Homopolymere eine hohe Isotaktizität und somit Kristallinität, woraus eine hohe Steifigkeit, Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit resultiert. Die PP-Copolymere weisen eine erhöhte Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen auf, wobei jedoch die obere Einsatztemperatur abnimmt. Auch die Härte, Steifigkeit und Festigkeit sind gegenüber PP-Homopolymeren reduziert. Insgesamt wurden 20 hochgefüllte Graphen-PP-Compounds hergestellt und charakterisiert. Abbildung 24 zeigt den Einfluss der verschiedenen PP-Typen auf die Verarbeitbarkeit der Materialien im Knetprozess. So sinkt das zur Verarbeitung notwendige Drehmoment der Homopolymer-Compounds deutlich mit höheren MFR-Werten. Die Copolymer-Compounds weisen generell niedrigere Drehmomentverläufe als die Homopolymer-Materialien auf. Auch in den Materialwiderständen zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Graphen-Compounds (Abbildung 25). Es lassen sich jedoch keine generellen Tendenzen ableiten.

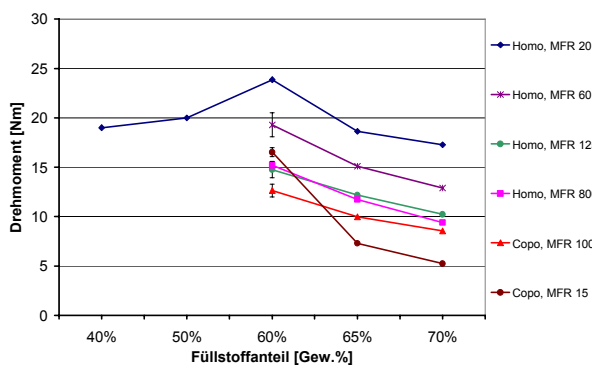


Abbildung 24: Knet-Drehmoment PP-Variation

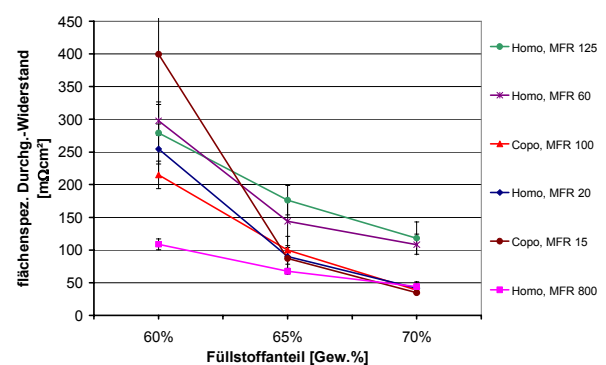


Abbildung 25: Durchgangswiderstände (geschliffene Probekörper)

Zur Steigerung der Übersichtlichkeit sind in Abbildung 26 nur die mechanischen Kennwerte der Compounds mit 70 Gew.-% Graphen-Anteil aufgetragen. Dabei zeigt sich eine zunehmende Biegefestigkeit bei den höher viskosen Homopolymertypen, die dann auch eine gesteigerte Dehnfähigkeit aufweisen. Diese wird aber von den beiden untersuchten Copolymertypen deutlich überschritten, die dann jedoch niedrigere Festigkeiten zeigen.



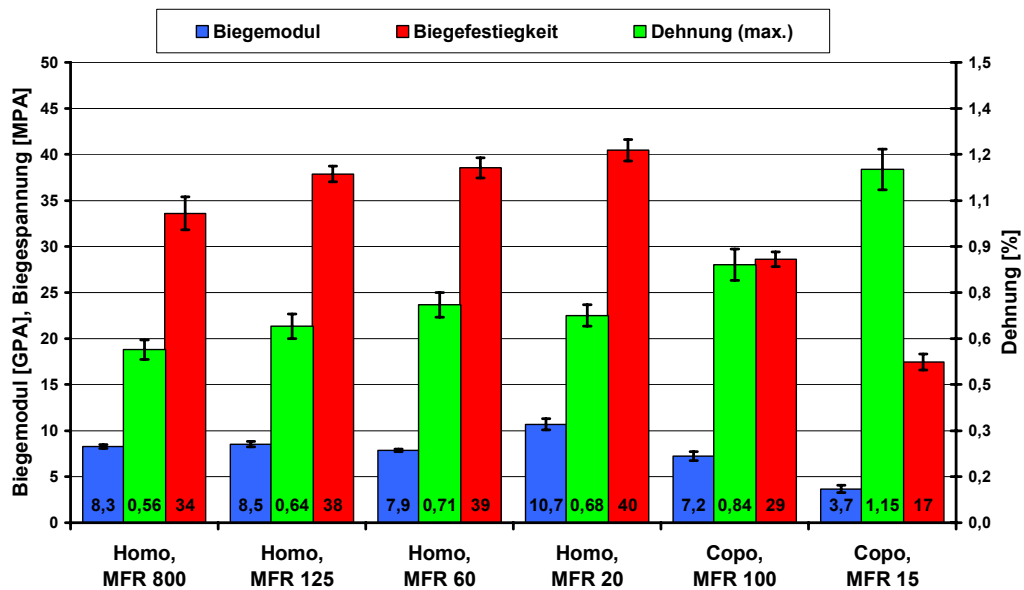


Abbildung 26: Mechanische Materialkennwert aus dem 3-Punkt-Biegeversuch

Für den weiteren Projektverlauf wurde die Copolymer-Type mit einem MFR von 100 g/10min ausgewählt, da diese auch bei hohen Füllgraden eine gute Einarbeitung des Füllstoffs erlaubt und niedrige Drehmomente (niedrige Schmelzeviskosität) aufweist. Die an Proben gemessenen Materialwiderstände liegen im unteren Bereich der Messwerte der gesamten Versuchsreihe und zeigen das Potenzial dieser Polymertypen für die Anwendung als Matrixpolymer für Bipolarplatten.

2.1.3.2 AP 9.2 Einfluss der Prozessparameter auf die Materialeigenschaften

Zur Ermittlung der Einflussnahme des Verarbeitungsprozesses auf die Bauteileigenschaften wurden vier hochgefüllte Graphen-Compounds mit identischem Füllstoffanteil von 70 Gew.-% bei verschiedenen Knet-Drehzahlen und ansonsten identischen Verarbeitungsbedingungen hergestellt. Es zeigte sich dabei ein Anstieg des notwendigen Drehmoments mit steigender Drehzahl. Durch den gesteigerten Energieeintrag steigt auch die Schmelztemperatur deutlich an.



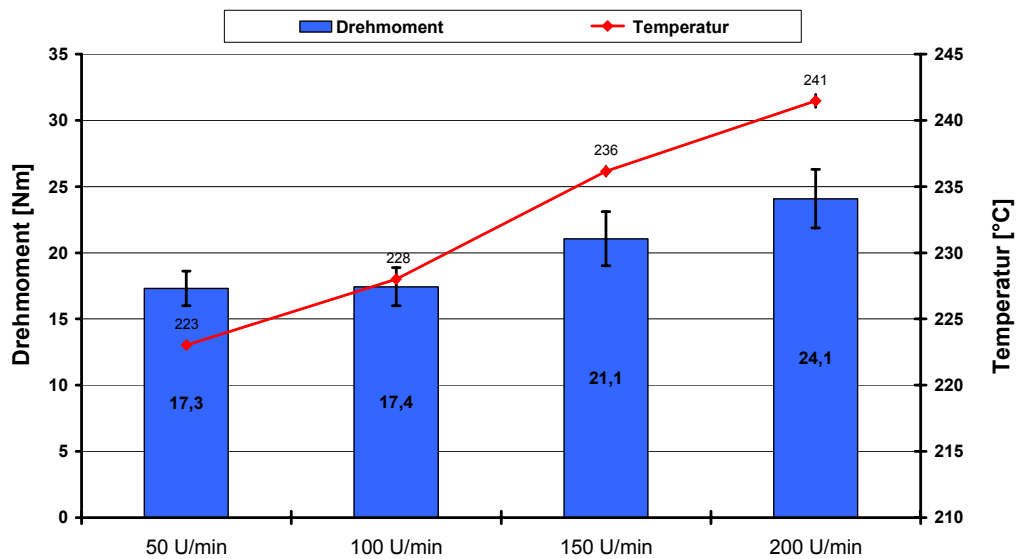


Abbildung 27: Drehmoment und Schmelzetemperatur in Abhängigkeit der Kneterdrehzahl

Die ermittelten elektrischen Kennwerte zeigen ebenfalls eine Tendenz hin zu höheren Materialwiderständen durch die gesteigerte Drehzahl während der Herstellung (Abbildung 28). Die schonende Einarbeitung des Graphens bei niedrigeren Drehzahlen scheint die Partikel weniger stark zu schädigen, sodass das hohe Aspektverhältnis der Graphenpartikel tendenziell erhalten bleibt. Dieses führt dann zu niedrigeren Materialwiderständen im Compound. Die mechanische Charakterisierung weist erhöhte Biegefestigkeiten und Biegemodule der Proben durch die Steigerung der Kneterdrehzahl auf (Abbildung 29). Dies lässt vermuten, dass die zerkleinerten Füllstoffpartikel besser in die Polymermatrix eingebunden wurden. Um der Zielsetzung möglichst niedriger Materialwiderstände für die Anwendung in Bipolarplatten gerecht zu werden, wurde für die weiteren Versuche die Kneterdrehzahl auf 50 U/min festgelegt.

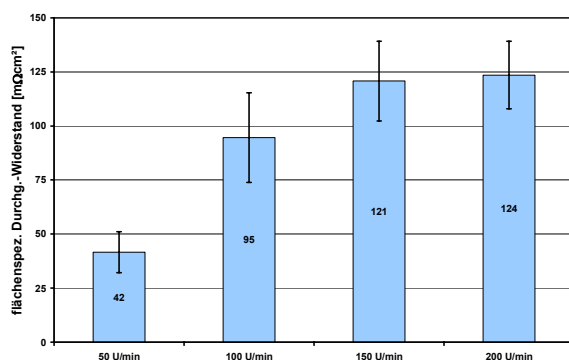


Abbildung 28: Materialwiderstände

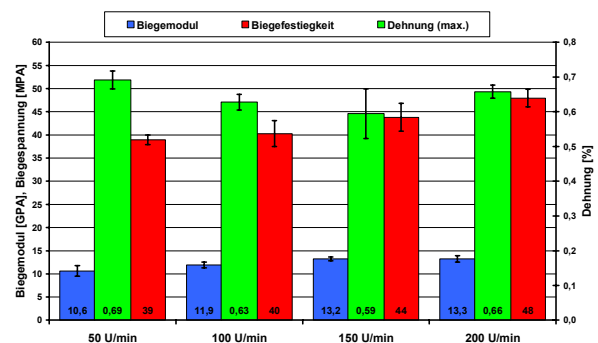


Abbildung 29: Mechanische Kennwerte

In einer weiteren Versuchsreihe zur Einflussnahme des Verarbeitungsprozesses wurden sieben gleich hoch gefüllte Compounds unter identischen Bedingungen (Temperatur &



Drehzahl) hergestellt, jedoch die Dauer des Knetprozesses sukzessive von 5 Minuten bis zu 40 Minuten gesteigert. Anschließend wurden auch diese Materialien zu Probekörpern weiterverarbeitet und die elektrischen sowie mechanischen Kennwerte ermittelt. Es zeigte sich, dass nach ca. 25 Minuten Knetdauer eine homogene Einarbeitung des Füllstoffes in die Polymermatrix realisiert werden konnte und die Drehmomentwerte auf einem relativen Niveau blieben. Auch die ermittelten Materialwiderstände befinden sich nach 25 Minuten Knetdauer auf einem niedrigen Wert. Bei den mechanischen Kennwerten wird eine Abnahme der Biegefestigkeit und des Moduls mit steigender Knetdauer ersichtlich. Es wurde daher für den weiteren Projektverlauf eine Knetdauer von 25 Minuten zur Herstellung der hochgefüllten Compounds festgelegt.

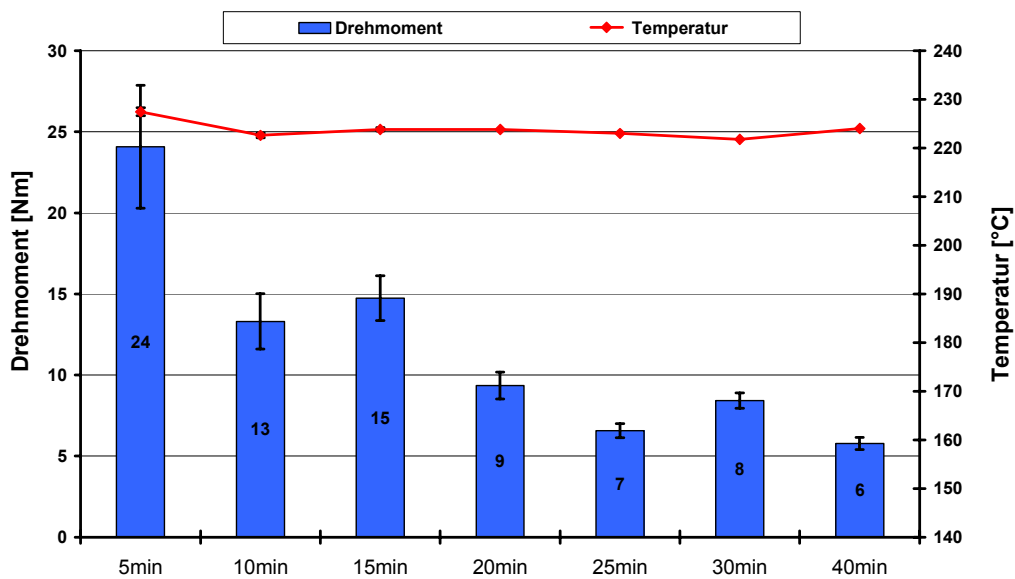


Abbildung 30: Drehmoment und Schmelzetemperatur in Abhängigkeit der Knetdauer

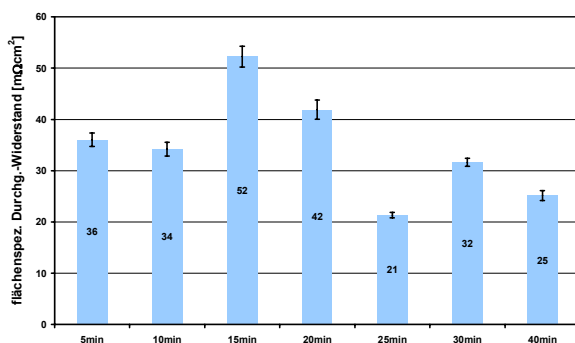


Abbildung 31: Materialwiderstände

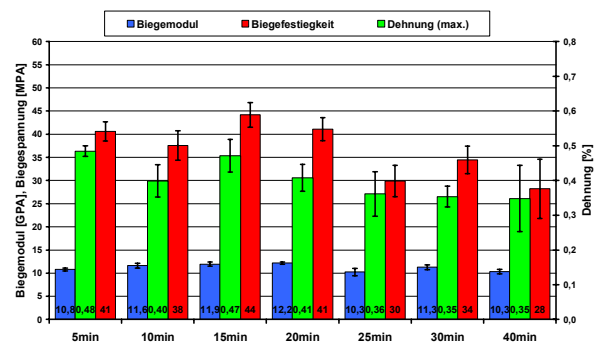


Abbildung 32: Mechanische Kennwerte

Im Rahmen der Versuche zur Temperierung des Knetprozesses stellte sich eine Verarbeitungstemperatur von 220 °C als optimal heraus. Bei niedrigeren Temperaturen (170 °C) zeigten sich 3 Minuten nach dem Einfüllen des reinen Polymers in die Knetkammer



noch nicht aufgeschmolzene Granulatpartikel (Abbildung 33, links). Das hinzugefügte Graphit konnte daher nicht in das Polymer eingearbeitet werden und wurde über den Zylinder aus der Knetkammer gedrückt. Eine Temperatur von 250 °C zeigte nach dem Hinzufügen des Graphits zunächst einen rapide abfallenden Drehmomentverlauf mit einem niedrigen Sättigungswert. Beim Öffnen der Knetkammer, nach einer Knetdauer von 25 Minuten, kam es jedoch zu einer starken Qualmbildung durch das Compound (Abbildung 33, rechts), was auf eine thermische Zersetzung des Polymers hinweisen könnte.



Abbildung 33 Unaufgeschmolzene Polymerpartikel (links) und qualmendes Compound (rechts)

2.1.3.3 AP 9.3 Benchmark von Graphen und verschiedene Graphit-Typen in PP-Compounds

Innerhalb der Projektlaufzeit wurden vier Füllstudien mit Graphen- und Graphit-Compounds durchgeführt und Füllstoffanteile von 2,5 Gew.-% bis zu 80 Gew.-% in Polypropylen eingebracht. Dabei wurden neben den Graphen-NanoPlatelets ein expandierter Graphit und ein sphärischer Graphit vergleichend untersucht. Die Materialkennwerte der verschiedenen Füllstoffe sind in Tabelle 2 aufgelistet. Abbildung 34 zeigt die Morphologie der Füllstoffe anhand durchgeführter Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen.

Tabelle 2: Materialkennwerte der drei Füllstoffe

	Graphen	expandierter Graphit	sphärischer Graphit
Xylene Dichte [g/cm ³]	2,2	2,24	2,3
Scott Dichte [g/cm ³]	0,05	0,03	-
BET [m ² /g]	135	28	4
Partikelgrößenverteilung d90 [µm]	25	85	82
Preis [Euro/kg]	224	12	1,2



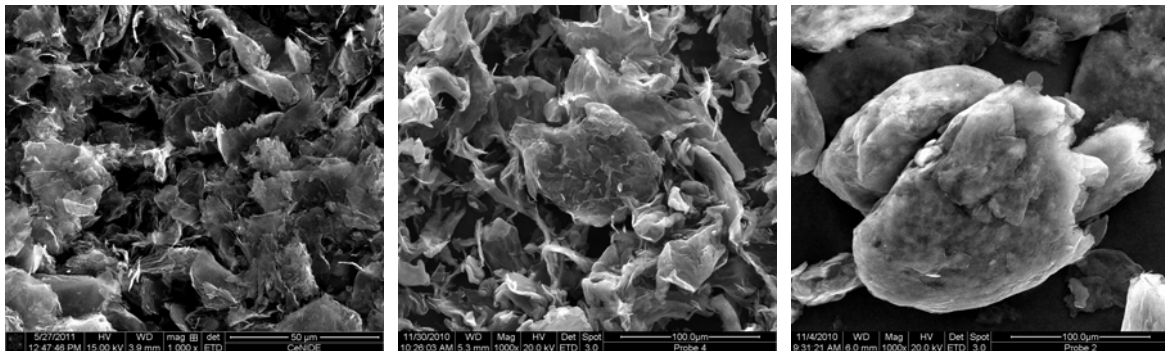


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Füllstoffe (von links): Graphen, expandierter Graphit, sphärischer Graphit

Abbildung 35 zeigt die aufgezeichneten Drehmomente während der Verarbeitung am Labormessknetner. Auf Grund der niedrigen Schüttdichte des sphärischen Graphits war es möglich, als Erweiterung der Untersuchung mit den bisherigen 200 g -Ansätzen, bei gleichem Maschinenaufbau und Verarbeitungsbedingungen auch 400 g -Ansätze Compound herzustellen. Insgesamt wurden daher vier Füllstudien in Polypropylen durchgeführt. Deutlich wird der Anstieg des Drehmoments mit steigendem Füllstoffanteil bis zu einer Beladungsgrenze von ca. 60 Gew.-%. Bei höheren Füllstoffanteilen scheint keine vollständige Einarbeitung des jeweiligen Füllstoffes in die Polymerschmelze vorzuliegen (Pulveranteile im hergestellten Compound). Die Verarbeitung des Graphens zeigt hier im direkten Vergleich mit expandiertem und sphärischem Graphit das höchste Drehmoment, was als Indikator für die höchste Schmelzeviskosität gewertet werden kann. Nur die Erhöhung der Füllmenge auf 400 g beim sphärischen Graphit zeigt dann noch höhere Drehmomentwerte.

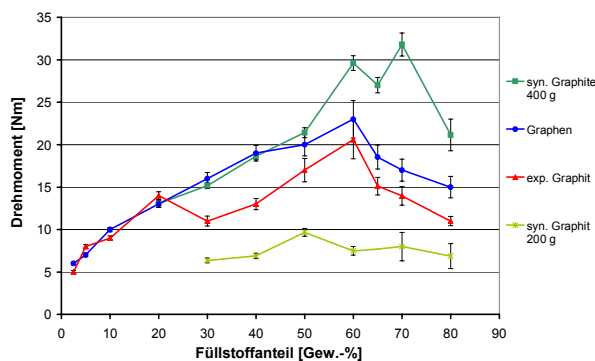


Abbildung 35: Drehmomente Füllstudien

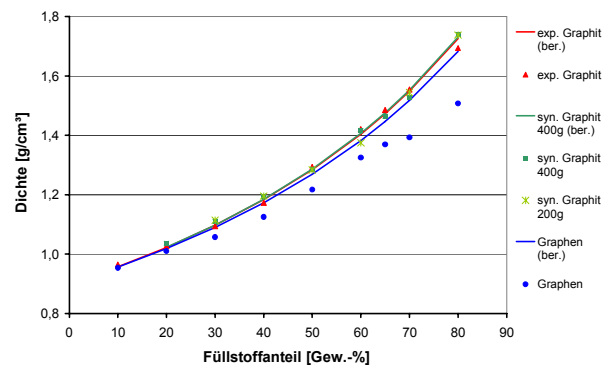


Abbildung 36: Gemessene und theoretische Compound-Dichte

Die am Gaspyknometer (Ultrapycnometer 1000) ermittelten Compound-Dichten werden in Abbildung 36 den mit Hilfe der Mischungsregel theoretisch berechneten Dichten vergleichend gegenübergestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der real gemessenen Compound-Dichten und der theoretisch berechneten Dichten bei den drei



Graphit-Füllreihen. Jedoch weichen die ermittelten Dichten der Graphen-Compounds mit steigendem Füllstoffanteil immer stärker von den theoretischen Dichten ab. Dies könnte auf eine nicht vollständige Einarbeitung des Graphens innerhalb des Compounds hinweisen.

Abbildung 37 zeigt die an spritzgegossenen und anschließend geschliffenen Probekörpern ermittelten Durchgangswiderstände, welche im Vierpolmessverfahren bestimmt wurden. Mit der am ZBT entwickelten Messapparatur sind Materialien mit zu niedriger elektrischer Leitfähigkeit (bspw. 10 oder 20 Gew.-% Füllstoffanteil) jedoch nicht mehr messbar. Es konnten daher nicht alle Compound-Probekörper vermessen werden. Deutlich werden aber die Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des jeweiligen Füllstoffs.

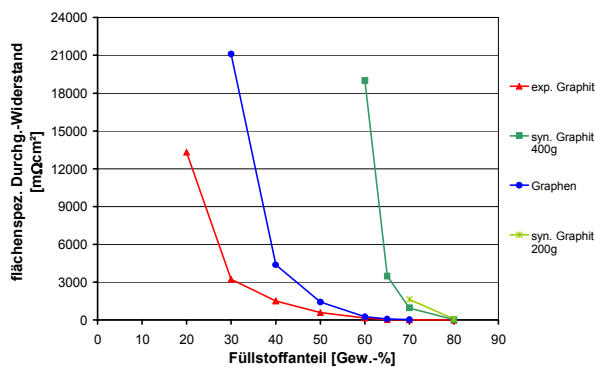


Abbildung 37: Materialwiderstände Füllstudien

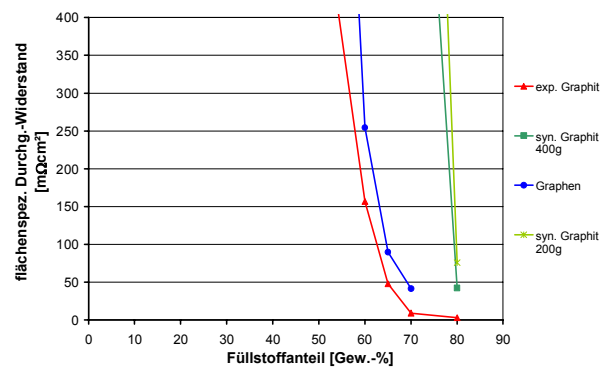


Abbildung 38: Materialwiderstände Füllstudie (Vergrößerung)

Beispielsweise kann ein Widerstandsniveau von $50 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ mit expandiertem Graphit bereits bei 65 Gew.-% erzielt werden, mit Graphen erst bei 70 Gew.-% und mit sphärischem Graphit sind ca. 80 Gew.-% notwendig. Das verwendete Graphen zeigt hier also eine deutliche Verbesserung gegenüber einem sphärischen Graphit auf. Jedoch sind die Widerstände leicht erhöht im Vergleich zum expandierten Graphit. Das Graphen-Compound mit einem Füllstoffanteil von 80 Gew.-% konnte auf Grund starker Inhomogenität nach dem Knetprozess nicht zu Probekörpern weiterverarbeitet werden, sodass hier kein Widerstandswert ermittelt werden konnte.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die im Drei-Punktbiege-Versuch ermittelten mechanischen Materialkenndaten, die an spritzgegossenen Probekörpern bestimmt wurden. Es konnten bei den zu 80 Gew.-% gefüllten Compounds nur vom sphärischen Graphit-Compound Probekörper spritzgießtechnisch hergestellt werden, sodass in der Darstellung zwei Messwerte für den expandierten Graphit und das Graphen fehlen. Abbildung 39 zeigt den klassischen Verlauf einer verringerten maximalen Biegedehnung bei Steigerung des Füllstoffanteils im Compound. Die Graphen-Compounds weisen im Vergleich zu den Graphittypen die niedrigsten Dehnungswerte auf.



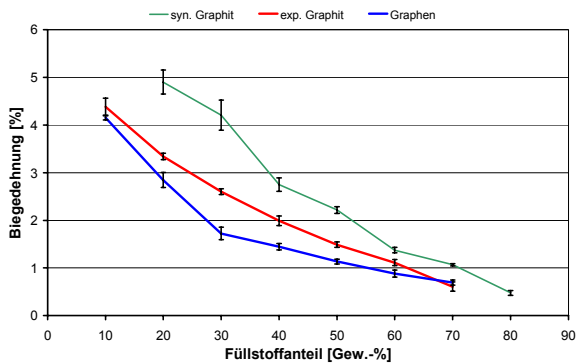


Abbildung 39: Maximale Biegedehnung bei Bruch

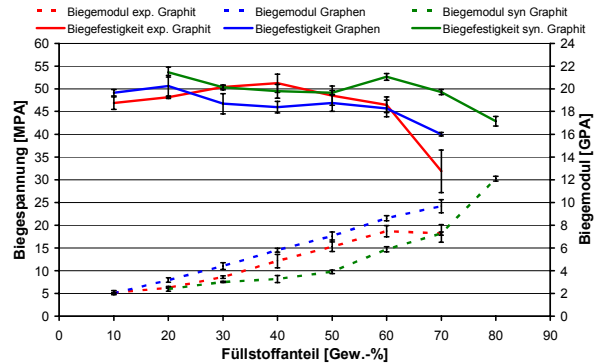


Abbildung 40: Biegefestigkeit und Biegemodul

Abbildung 40 stellt die ermittelten Biegefestigkeiten und Biegemodule vergleichend gegenüber. Bei allen drei Füllreihen zeigt sich der typische Verlauf der Biegefestigkeit, welche mit steigendem Füllgrad zunächst auf einem konstanten Niveau verweilt und dann steil abfällt. Auf Grund der Messabweichungen lassen sich keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Graphiten und dem Graphen feststellen. Betrachtet man das Biegemodul, so weist der sphärische Graphit die niedrigsten Biegemodule auf, es folgt der expandierte Graphit und die Graphen-Compounds zeigen das jeweils höchste Modul auf.

Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Füllstoffen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der im Rahmen des Projekts eingesetzten Füllstoffe erfolgte mittels Gassorption und Auswertung nach der sogenannten BET-Methode. Dazu wurde das Autosorb 1-MP von Quantachrome eingesetzt. Dies arbeitet mit N_2 bei einer Temperatur von 77K. Dies Gerät ist speziell für den untersten Partialdruckbereich ausgelegt und kann daher kleinste Sorptionsmengen messen.

Die ermittelten spezifischen Oberflächenwerte der verschiedenen Füllstoffe wurden im Folgenden zu Berechnung der Oberflächenkennwerte in den hochgefüllten Compounds verwendet.





Abbildung 41: Autosorb 1-MP von Quantachrome

Füllstoff	BET [m ² /g]
Sphärischer Graphit	4
Expandierter Graphit	28
Graphen NanoPlatelets	135
Leitfähigkeitsruß Typ 1	952
Leitfähigkeitsruß Typ 2	770
Leitfähigkeitsruß Typ 3	1400
Carbon Nano Tubes	215
Kohlefasern Typ 1	29
Kohlefasern Typ 1	1,5

Compounds mit gleicher spezifischer Oberfläche der Füllstoffe

Zum Vergleich von Graphen und anderen kohlenstoff-basierten Füllstoffen wie Leitruß, Kohlefasern oder Graphiten in hochgefüllten Compounds wurden die Anteile der Füllstoffe so eingestellt, dass die spezifischen Oberflächen einheitlich waren. Als Referenzmaterial diente dazu ein reines Graphen-Compound mit 70 Gew.-% Füllstoffanteil, welches im Compound eine Partikeloberfläche von 18900 m² aufwies. Auf Grund der im Verhältnis sehr kleinen spezifischen Oberflächenwerte von Graphit und Kohlefasern war es nicht möglich entsprechende Compounds mit gleicher Partikeloberfläche herzustellen. Bei der Verarbeitung der Carbon Nano Tubes konnte wiederholt keine ausreichende Einarbeitung des Füllstoffs in die Polymerschmelze erzielt werden. Auch nach Variation der Verarbeitungsbedingungen und Knetdauern ließen sich keine reinen CNT-Compounds mit entsprechender Oberfläche herstellen. Im Folgenden sind daher nur die Werte der Compounds mit verschiedenen Leitrußen im Vergleich zum Graphen-Compound ausgewertet worden. Um die spezifische Oberfläche der Leitruß-Compounds entsprechend der des Graphen-Compounds einzustellen, mussten je nach Rußtype zwischen 7 und 12 Gew.-% des Füllstoffs eingebracht werden. Insgesamt resultieren während der Verarbeitung am Labormessknetter nur geringe Unterschiede im Drehmoment und in der Schmelzetemperatur (Abbildung 42).



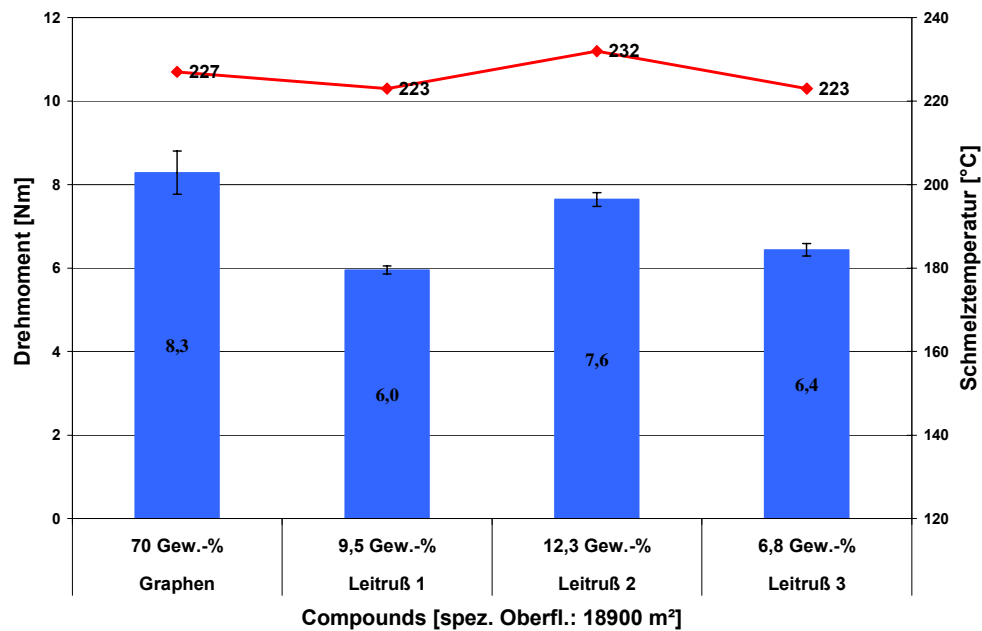


Abbildung 42: Drehmoment und Schmelztemperatur Graphen bzw. Leitruß-Compounds

Die an spritzgegossenen und geschliffenen Probekörpern ermittelten Durchgangswiderstände zeigen jedoch deutliche höhere Werte für die drei Compounds mit Leitruß als das entsprechende Graphen-Compound. Es scheint durch die deutlich unterschiedlichen Polymeranteile im Compound, bei zwar gleich großer spezifischer Oberfläche der Füllstoffpartikel eine andere Benetzung der Füllstoffpartikel durch das Polymer vorzuliegen, welche die Materialwiderstände signifikant negativ beeinflusst. In wieweit die Leitruße, die zunächst agglomeriert vorliegen, durch die Verarbeitung auf dem Laborknetter aufgebrochen und homogen im Compound verteilt wurden, konnte nicht ermittelt werden. Die sehr hohen Materialwiderstände lassen darauf schließen, dass keine homogene Verteilung der Füllstoffpartikel im Compound stattgefunden und sich somit keine leitfähige Struktur im Material ausgebildet hat.

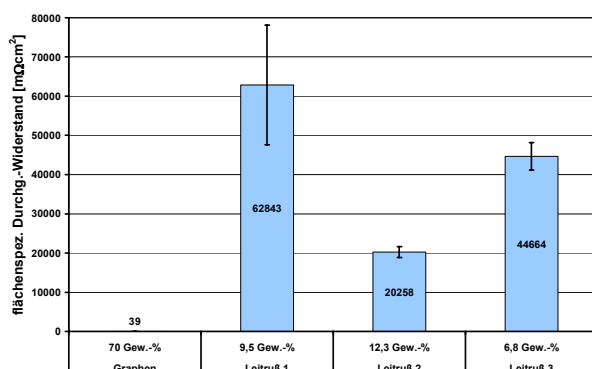


Abbildung 43: Materialwiderstände

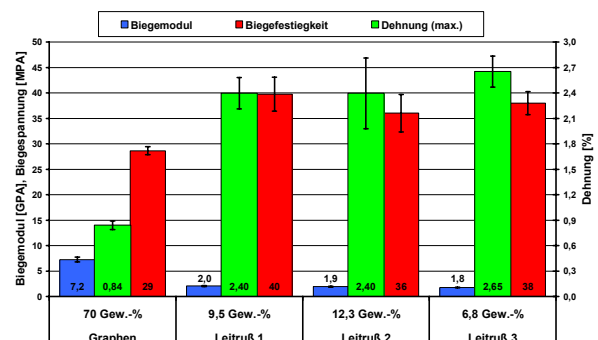


Abbildung 44: Mechanische Kennwerte



Die ermittelten mechanischen Materialkennwerte entsprechen den erwarteten Tendenzen. Bedingt durch den höheren Polymeranteil weisen die Ruß-Compounds deutlich größere Dehnanteile und niedrigere Biegemodule auf. Beim Graphen-Compound bewirkt der hohe Füllstoffanteil einen Abfall der Biegefestigkeit. Zwischen den drei Ruß-Typen lassen sich im Rahmen der Messreihe keine signifikanten Unterschiede feststellen.

Synergieeffekte durch Compounds mit Graphen und weiteren Füllstoffen bei gleicher spez. Oberfläche

Aus vorangegangenen Forschungen ist bekannt, dass z. B. durch die Kombination mikrometergroßer Graphitpartikel mit nanoskaligen Rußen die elektrischen Widerstände der Compounds im Vergleich zu bimodalen Graphit/PP-Mischungen deutlich reduziert werden können. Dabei fungieren die Ruß-Agglomerate als „Lückenfüller“ zwischen den Graphitpartikeln und ermöglichen so die vermehrte Ausbildung elektrischer Leitungspfade durch die isolierende Polymermatrix. Daher folgte im Projektverlauf eine Untersuchungsreihe mit Graphen, bei der mögliche Synergieeffekte mit anderen Füllstoffen aufgezeigt werden sollten. Es wurden daher Füllstoffkombinationen von Graphen und Graphiten, sowie Graphen und Leitrußen oder CarbonNanoTubes hergestellt, die in Tabelle 3 dargestellt sind. Die Prozessparameter wurden für alle Füllstoffkombinationen konstant gehalten und die Füllgrade in Abhängigkeit von Füllstoffen so eingestellt, dass die spez. Oberflächen einheitlich sind. Als Referenz diente hier wieder das reine Graphen-Compound mit 70 Gew.-% Füllstoffanteil, welches im Compound eine Partikeloberfläche von 18900 m² aufwies.

Zusätzlich erfolgt eine Separation in folgende Kategorien:

- Größerer Anteil Graphen mit geringen Anteilen Sekundärfüllstoff (75% / 25%)
- Gleichwertige Anteile von Graphen und Sekundärfüllstoff (50% / 50%)
- Geringe Anteile Graphen und größerer Anteil Sekundärfüllstoff (25% / 75%)

Wie bereits erläutert, war es auf Grund der sehr kleinen spezifischen Oberflächenwerte von Kohlefasern nicht möglich, entsprechende Compounds mit gleicher Partikeloberfläche herzustellen. Auch bei der Verarbeitung der Carbon Nano Tubes konnte wiederholt keine ausreichende Einarbeitung des Füllstoffs in die Polymerschmelze erzielt werden. Es wurden daher zusätzlich drei hochgefüllte Graphen-Compounds (70 Gew.-%) mit den Sekundärfüllstoffen Leitruß, CNT, Kohlefasern als Materialmischung hergestellt. Der Anteil des jeweiligen Sekundärfüllstoffs betrug dabei in allen Fällen 2 Gew.-%. Die spezifischen Oberflächen sind in diesen drei Compounds daher jedoch nicht gleich.

In Summe ergaben sich somit 20 Materialmischungen aus denen Probekörper gefertigt und die Widerstände sowie die Biegefestigkeiten bestimmt wurden.



Tabelle 3: Übersicht der hergestellten Compounds zu Füllstoffkombinationen

Füllstoffkombination	Mischung bezogen auf einheitliche spez. Oberfläche
Graphen / expandierter Graphit	25 / 75 ; 50 / 50 ; 75 / 25
Graphen / sphärischer Graphit	25 / 75 ; 50 / 50 ; 75 / 25
Graphen / Leitruß 1	25 / 75 ; 50 / 50 ; 75 / 25
Graphen / Leitruß 2	25 / 75 ; 50 / 50 ; 75 / 25 ; 85 / 15 ; 95 / 5
Graphen / Leitruß 3	25 / 75 ; 50 / 50 ; 75 / 25
Graphen / Leitruß 2 – CNT - Kohlefaser	97 / 3

Die Auswertung der aufgezeichneten Drehmomente während der Compoundierung der Mischungen von Graphen mit sphärischem oder expandiertem Graphit zeigt ein einheitliches Drehmomentniveau durch die Substitution von Graphen durch expandierten Graphit (Abbildung 45). Durch das Einbringen von sphärischem Graphit anstelle von Graphenanteilen ergeben sich leicht höhere Drehmomentwerte. Tendenziell lassen sich jedoch keine Unterschiede durch die verschiedenen Mischungsverhältnisse nachweisen. Die ermittelten Materialwiderstände zeigen ein einheitliches Niveau bei Substitution von Graphen durch expandierten Graphit. Diese Ergebnisse bestätigen die bereits vorab gezeigte Tendenz von nur geringfügigen Unterschieden der Widerstandswerte von Graphen und expandiertem Graphit. Je größer jedoch der Anteil an sphärischem Graphit in der Füllstoffmischung mit Graphen wird, desto höher sind die ermittelten Materialwiderstände. Auch hier werden die vorherigen Ergebnisse der Füllstudien mit reinen Graphit bzw. Graphen-Compounds bestätigt. Daher bietet sich nur der expandierte Graphit für die Kombination mit Graphen an.



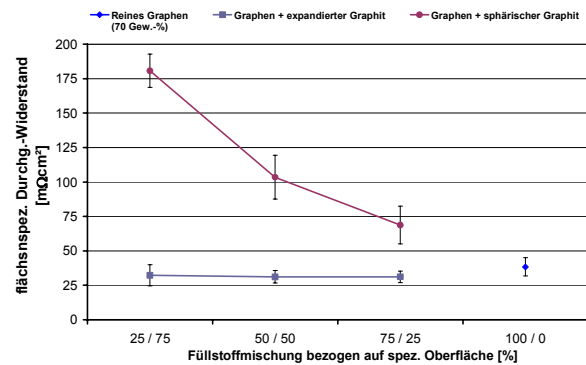
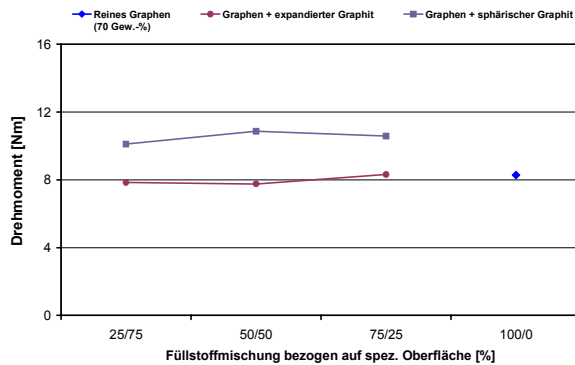


Abbildung 45: Drehmoment Graphen – Graphit –Compounds **Abbildung 46: Materialwiderstände**

Die mechanischen Materialkennwerte zeigen keine signifikanten Veränderungen durch die Mischungen von Graphen und Graphiten auf (Abbildung 47 & Abbildung 48).

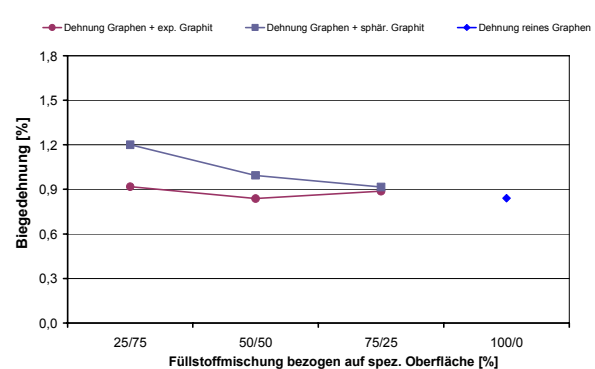
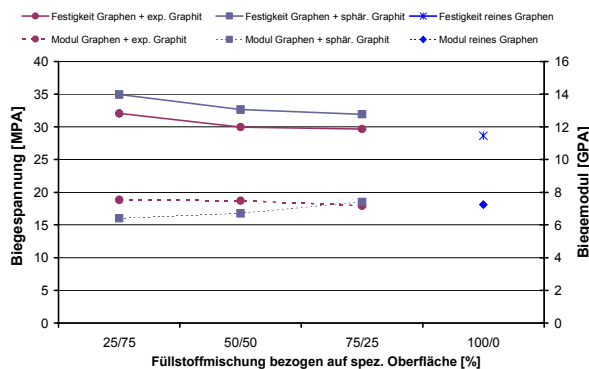


Abbildung 47: Biegefestigkeit und Biegemodul **Abbildung 48: Maximale Biegedehnung**

Die Betrachtung von Synergieeffekten durch die Kombination von Leitruß und Graphen zeigt, ausgehend von den reinen Ruß-Compounds (0 / 100) zunächst einen Anstieg des Drehmoments bei abnehmendem Leitrußanteil in der Füllstoffmischung (Abbildung 49). Ab einem Graphenanteil von 75 % in der Mischung fällt das Drehmoment jedoch wieder ab und nähert sich dem Wert des reinen Graphens an. Hier scheinen die Wechselwirkungen zwischen den größeren Graphenpartikeln und den nanoskaligen Rußpartikeln signifikant Einfluss auf die Verarbeitung der Materialmischungen zu nehmen. Die ermittelten Materialwiderstände nähern sich für alle drei Leitrußtypen mit abnehmendem Russanteil dem Wert des reinen Graphenmaterials an.



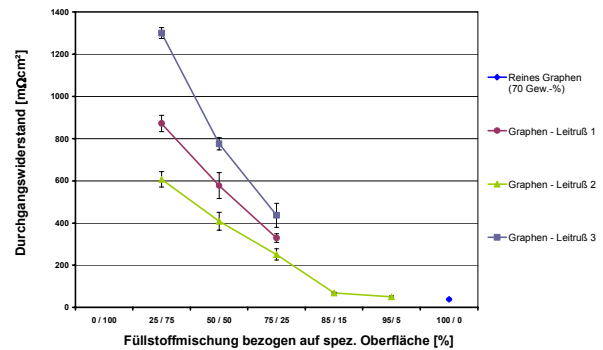
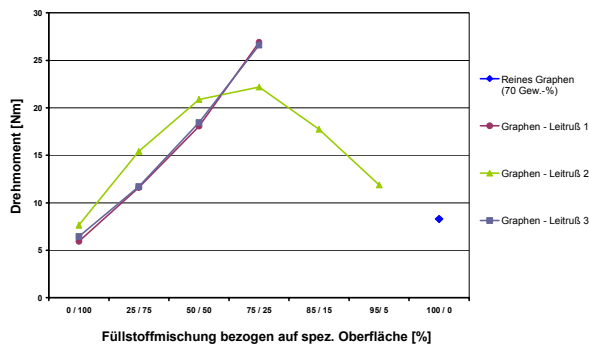


Abbildung 49: Drehmoment Graphen – Leitruß –Compounds **Abbildung 50: Materialwiderstände**

Die Auswertung der mechanischen Materialkennwerte erfolgt am Beispiel der Füllstudie mit Graphen und Leitruß 2 und ist in Abbildung 51 dargestellt. Deutlich wird die Abnehmende Biegefestigkeit und Dehnung mit Steigerung des Graphenanteils in der Füllstoffmischung. Dies entspricht den Erwartungen, da sich der Polymeranteil im Compound, mit steigendem Graphenanteil verringert.

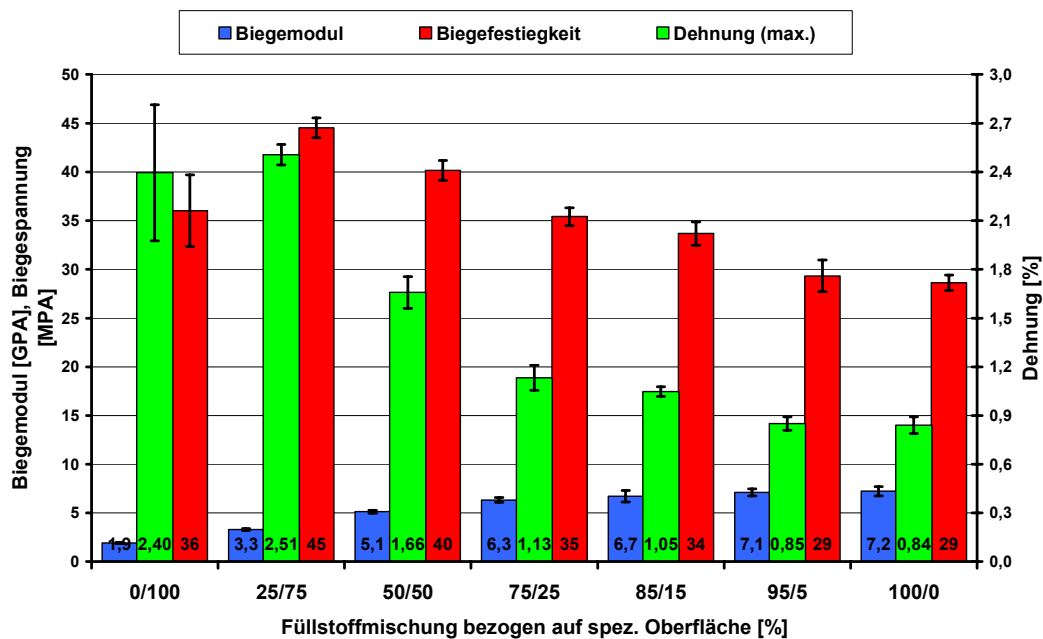


Abbildung 51: Mechanische Materialkennwerte Graphen und Leitruß 2

Zum direkten Vergleich der drei Sekundärfüllstoffe Leitruß, CNT und Kohlefasern wurden abschließend drei hochgefüllte Graphen-Compounds (70 Gew.-%) mit einem Anteil des jeweiligen Sekundärfüllstoffs von 2 Gew.-% hergestellt. Die spezifischen Oberflächen sind in diesen drei Compounds, abweichend von den vorausgegangenen Untersuchungen, daher nicht gleich groß. Es konnten nur geringfügige Unterschiede während der Verarbeitung am



Laborkneter festgestellt werden. Das Graphen-CNT-Compound zeigt hierbei das niedrigste anliegende Drehmoment, was für die geringste Schmelzeviskosität spricht. Die verwendeten Kohlefasern weisen das höchste Drehmoment und die höchsten Materialwiderstände auf. Durch die Mischung von Graphen und Leitruß konnten die niedrigsten Materialwiderstände erzielt werden.

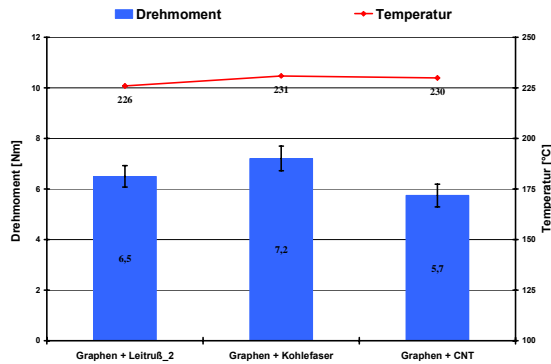


Abbildung 52: Drehmoment Sekundärfüllstoff-Vergleich

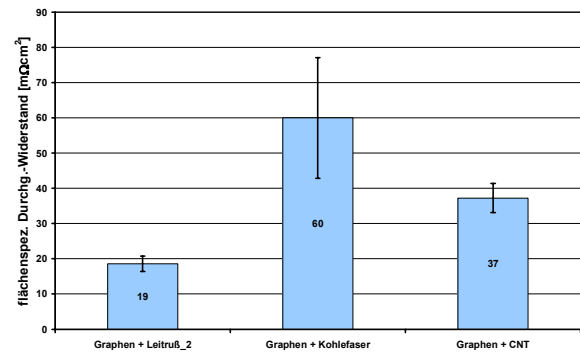


Abbildung 53: Materialwiderstände

2.1.4 Li-Ionen Batterien (AP10)

2.1.4.1 Elektrodenaufbau und -herstellung

Prinzipiell ist eine Elektrode für Lithium-Ionen Batterien aus einem Stromabnehmer (current collector) und einer Beschichtung (active mass coating), bestehend aus einem elektrochemisch aktiven Material, mindestens einem Leitfähigkeitsadditiv und einem Binder, aufgebaut (siehe Abbildung 54). Zur Verbesserung der Anbindung zwischen der Aktivmassenbeschichtung und dem Stromabnehmer wurde im Rahmen dieses Projektes ein Haftvermittler in Verbindung mit Aktivschichten verschiedener Aktivmaterialien integriert. Die schematische Darstellung dieser modifizierten Elektrode ist in Abbildung 54 (rechts) gezeigt. Der Haftvermittler wurde per Siebdruckverfahren auf dem Stromabnehmer aufgetragen, getrocknet und anschließend mit der Aktivmasse beschichtet. Nachfolgend wird die Herstellung des Haftvermittlers sowie der Aktivmasse und deren Einfluss auf physikalische und elektrochemische Eigenschaften erläutert. Die oben genannten Arbeiten erfolgten im Rahmen des Arbeitspunktes 10.2. Der Arbeitspunkt 10.3 konnte aufgrund fehlender Materiallieferungen des MPI Mainz nicht durchgeführt werden, wie auch in den bisherigen Zwischenberichten dargestellt. Infolgedessen wurde der Arbeitspunkt 10.2 im Vergleich zum Antrag durch Analysen weiterer Materialkompositionen ausgeweitet, auch dies wurde in den Zwischenberichten erläutert.



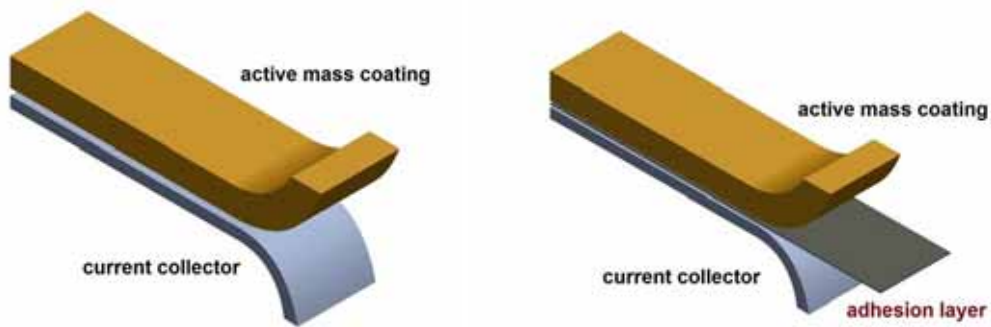


Abbildung 54: Konventioneller Aufbau von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien (links); Darstellung einer Elektrode mit implementiertem Haftvermittler zwischen der Aktivmassenbeschichtung und dem Stromabnehmer (rechts)²

Um den Einfluss von Haftvermittlern in Abhängigkeit des eingesetzten Leitfähigkeitsadditivs zu ermitteln, wurden zunächst **Referenzelektroden** mit verschiedenen Materialkompositionen hergestellt. Die Elektrodenmanufaktur ist in Abbildung 55 schematisch dargestellt.

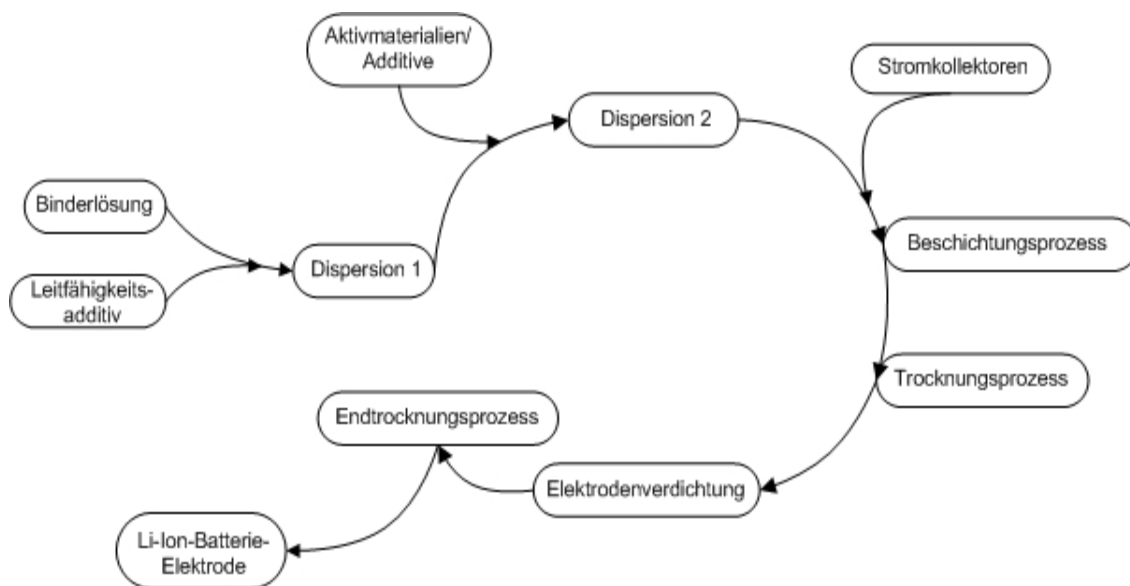


Abbildung 55: Schematische Darstellung der Elektrodenherstellung

Sowohl für die Kathode als auch für die Anode wurde als Ausgangsmaterial eine Bind-erlösung bestehend aus Polyvinylidenfluorid (PVdF) und *N*-methyl-2-pyrrolidon (NMP) einge-

² Vortrag von S. Wennig, Batteries 2011 („Influence of adhesion promoters containing different carbons on the performance of lithium ion batteries“)



setzt und eine definierte Menge an Leitfähigkeitsadditiv hinzugefügt. Außerdem wurden zusätzlich für spezifische Aktivmaterialien folgende Binderlösungen verwendet:

- Polyacrylsäure (polyacrylic acid, PAA) in einem Gemisch von Wasser / Ethanol
- Natriumcarboxymethylcellulose (Na-CMC) in Wasser bzw. Wasser / Ethanol

Nach der Zugabe des Leitfähigkeitsadditivs wurde die Dispersion mittels Ultraschall homogenisiert. Anschließend erfolgte die Zugabe des Aktivmaterials mit nachfolgender Behandlung mittels Turbomischer bei einer festgelegten Drehzahl sowie bestimmter Dauer. Die so produzierte Elektrodenpaste wurde auf einem Aluminiumstromsammler mit einer justierbaren Rakel automatisch aufgebracht. Die Elektroden wurden unter Vakuum getrocknet, ggf. mit einer Heißpresse oder einem Kalandr verdichtet, auf die gewünschte Testzelle angepasst und schließlich unter Vakuum endgetrocknet. In Abhängigkeit der eingesetzten Materialien wurden sowohl die Prozessparameter als auch die Viskositäten durch die Lösungsmittelmenge variiert, um eine homogen verteilte Elektrodenpaste herstellen zu können.

Herstellung des Haftvermittlers

Zunächst wurden aus Ruß, Natrium-carboxymethylcellulose (CMC) und Wasser bestehende Haftvermittlerpasten entwickelt und per Siebdruck auf ein Aluminiumsubstrat aufgebracht. Die rußbasierten Haftvermittler dienen als Referenz für die Primer mit Graphen Nanoplatelets als Leitfähigkeitsadditiv.

Die Herstellung der Paste beinhaltet die Auflösung von CMC in Wasser, die Rußzugabe zu dieser Lösung und die Homogenisierung der Dispersion mittels Ultraschall. Das prinzipielle Verfahren des Siebdruckens ist in Abbildung 56 gezeigt. Hierbei wird die erhaltene Paste auf ein Sieb mit einer rechteckförmigen Maske aufgetragen. Dann verteilt eine Flutrakel die Paste gleichmäßig über die Maschen des Siebes und anschließend überträgt eine Druckrakel die Paste vom Sieb auf das Substrat. Die Betriebsparameter der Siebdruckmaschine und die Pastenzusammensetzungen waren anzupassen, um ein homogenes Druckbild zu erhalten.

Es wurde zunächst in Analogie zur Pastenherstellung für einen Haftvermittler auf Rußbasis versucht, eine adäquate Dispersion mit Graphenen zu synthetisieren. Trotz deutlicher Verringerung des Feststoffanteils und Anwendung verschiedener Dispergiertechniken konnte keine homogene Suspension erhalten werden. Im nächsten Schritt wurde zu der Natriumcarboxymethylcellulose (CMC), Graphen und Wasser enthaltenden Mixtur zur Senkung der Oberflächenspannung zwischen der Lösungsmittel-Binder Matrix und Graphen das Tensid Triton X-100 hinzugefügt. Mittels dieser Vorgehensweise wurde eine homogene Paste realisiert. Nachteilig erweisen sich jedoch der um ca. 50 % reduzierte Feststoffanteil und die weitaus aufwendigere Prozessierung im Vergleich zur rußbasierten Haftvermittlerpaste.

Infolge dieser Resultate wurde eine weitere, vom Graphenhersteller empfohlene, Binderlösung evaluiert. Hierfür wurde Wasser zu 15 Gew.-% durch 2-Propanol substituiert, wobei der Alkohol zur optimierten Dispergierung der Graphene dienen soll. Nachdem mit dieser Zusammensetzung keine stabile Paste gewonnen werden konnte, wurde der Anteil an



2-Propanol sukzessive auf 50 Gew.-% (bezogen auf das Lösungsmittelgemisch) erhöht. Tendenziell konnten mit dieser Vorgehensweise stabilere, jedoch noch keine optisch homogenen Dispersionen hergestellt werden.

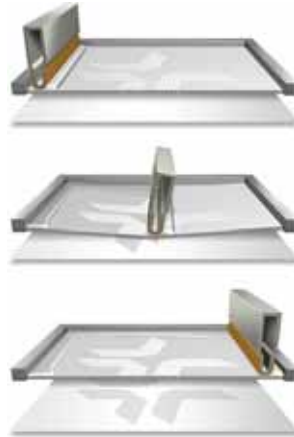


Abbildung 56: Schematische Darstellung des verwendeten Siebdruckverfahrens
(www.fightthesystem.net)³

In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Hempelmann der Universität Saarbrücken wurde das Problem bezüglich der Inhomogenität der Suspension gelöst, indem zur Bindermatrix ein spezifischer Anteil an 1,2-Ethandiol beigefügt wurde. Außerdem konnte der Feststoffanteil im Vergleich zu den anderen Ansätzen signifikant erhöht werden. Die optimierte Paste wurde mittels Siebdruckverfahren auf Aluminiumfolie aufgetragen.

2.1.4.2 Einfluss von Haftvermittlern auf verschiedene Aktivmaterialien

2.1.4.2.1 Haftvermittler in Abhängigkeit des Leitfähigkeitsadditivs

Aufnahme von Rasterelektronenmikroskopbildern (REM)

In Abbildung 57 und Abbildung 58 ist die Struktur von Haftvermittlern in Abhängigkeit der implementierten Kohlenstoffmodifikation auf einem Substrat dargestellt. Unter Verwendung von Ruß als Leitfähigkeitsadditiv werden homogene und kompakte Beschichtungen erreicht. Im Gegensatz dazu werden beim Gebrauch von Graphen nanoplatelets inhomogene Schichten erhalten, wobei die Partikel partiell ungeordnet auf dem Substrat ausgerichtet sind. Durch die vertikale Ausrichtung einiger Partikel kann elektrische Leitfähigkeit quer zur Beschichtung realisiert werden. Um beurteilen zu können, welche Morphologie in Abhängigkeit des Leitfähigkeitsadditives sich positiver auf die Leistungsfähigkeit von Elektroden

³ Vortrag von S. Wennig, Batteries 2011 („Influence of adhesion promoters containing different carbons on the performance of lithium ion batteries“)



auswirkt, wurden Elektroden auf der Basis der vorbehandelten bzw. von unbehandelten Stromkollektoren mit verschiedenen Aktivmaterialien hergestellt und charakterisiert.

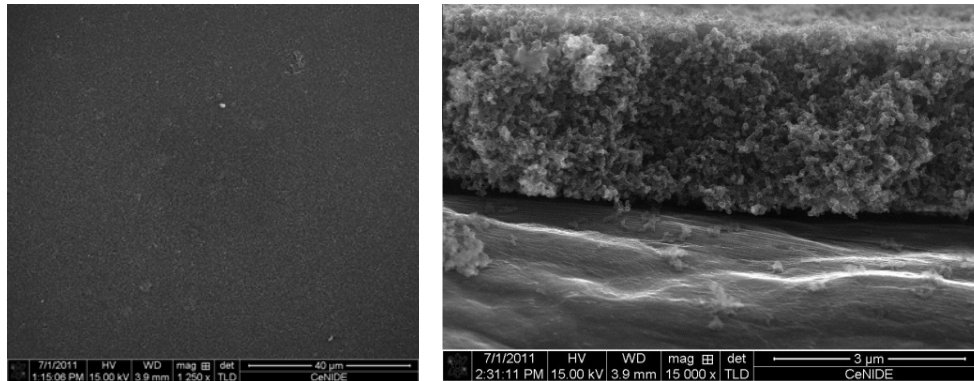


Abbildung 57: REM-Aufnahmen von russbasiertem Haftvermittler auf einem Aluminiumsubstrat; links: Abbildung der Oberfläche, rechts: Darstellung der Mikrostruktur im Querschnitt (AK Lorke)

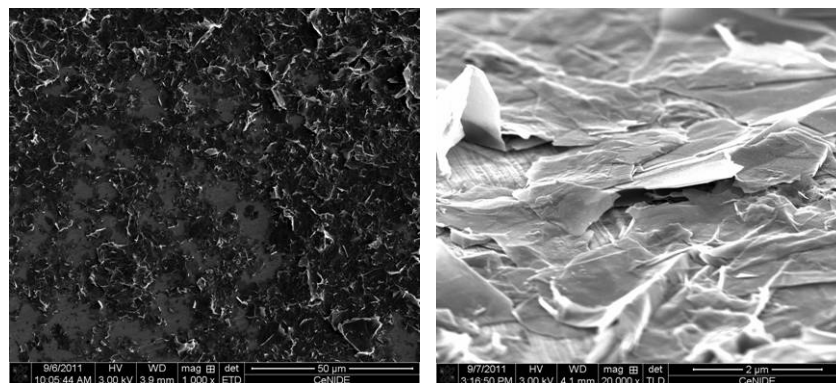


Abbildung 58: REM-Aufnahmen von graphenbasiertem Haftvermittler auf einem Aluminiumsubstrat; links: Abbildung der Oberfläche, rechts: Darstellung der Beschichtungsnahstruktur (AK Lorke)

2.1.4.2.2 Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 als Aktivmaterial

REM-Aufnahmen (LiFePO_4 als Aktivmaterial)

In Abbildung 59 sind REM-Aufnahmen auf der Basis des Aktivmaterials LiFePO_4 in Abhängigkeit des eingesetzten Haftvermittlers dargestellt. Die Bindersysteme von Haftvermittler und der Aktivschicht unterscheiden sich voneinander:

- i) Haftvermittler: Wasserbasiert mit Na-CMC als Binder,
- ii) Aktivschicht: NMP-basiert mit PVdF als Binder.

Die LFP-Aktivschicht geht hierbei nahtlos in die ca. 1 µm dicke, kompakte, russbasierte Haftvermittlerschicht über (Abbildung 59 links). Der Graphenhaftvermittler stellt hingegen



Kontaktpunkte zur elektrischen sowie mechanischen Kontaktierung dar, wobei auch hier eine gute Anbindung zwischen den Schichten zu beobachten ist (Abbildung 59 rechts).

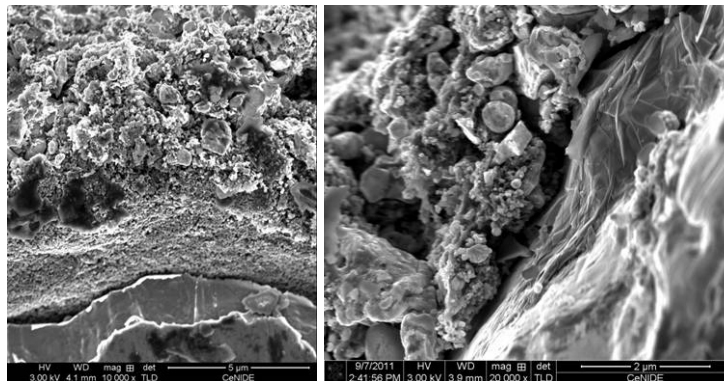


Abbildung 59: REM-Aufnahmen (AK Lorke) von LFP-Elektroden auf Grundlage von einem russbasierten-Primer (links) und eines Graphen Haftvermittlers (rechts)

Haftfestigkeitsuntersuchungen (LiFePO₄ als Aktivmaterial)

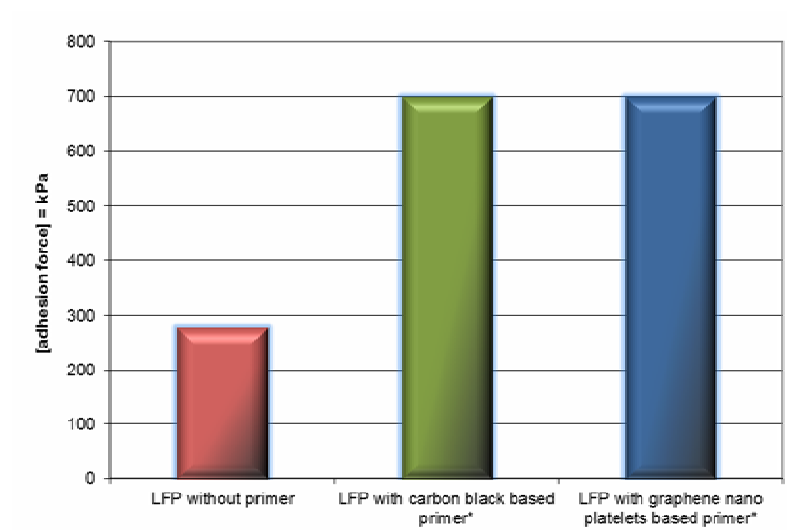


Abbildung 60: Haftfestigkeit von LFP-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers

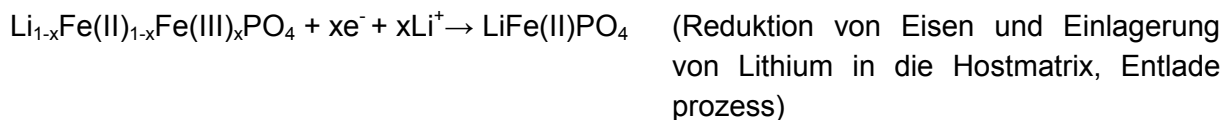
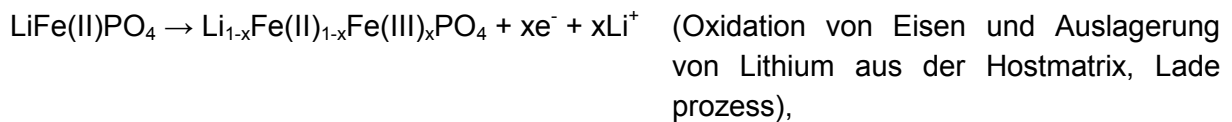
Die Haftfestigkeit der aktiven Schicht auf dem Stromableiter wurde unabhängig vom eingesetzten Leitfähigkeitsadditiv um mehr als 100% erhöht. Es kann jedoch keine quantitative Aussage über die absolute Haftfestigkeit der Proben mit implementiertem Haftvermittler getroffen werden, weil die maximale Zugkraft des Messaufbaus erreicht wurde und somit das Messsystem die Limitierung darstellt.

Elektrochemische Charakterisierung (LiFePO₄ als Aktivmaterial)

Um zu beurteilen, inwiefern die Reaktionskinetik oder die Elektrodenreaktionen durch den Haftvermittler beeinflusst werden, wurden Zyklovoltamogramme im Halbzellenaufbau (CV) aufgenommen.



Eine Halbzelle besteht aus einer Arbeitselektrode (WE), in diesem Fall jeweils eine LiFePO_4 basierte Elektrode, einer Gegenelektrode (CE) und einer Referenzelektrode (RE), wobei eine Lithiumfolie sowohl als CE als auch als RE dient. Es wird zunächst ein Startpotenzial zwischen der WE und der RE angelegt und anschließend mit einer konstanten Geschwindigkeit das Potenzial bis zu einem genau definierten Punkt variiert. Danach wird die Potenzialrichtung umgekehrt und bis zu einem Endpotenzial gescannt. Resultierende Ströme zwischen der WE und CE werden gemessen, die unter anderem Ad- bzw. Desorptionsreaktionen an Oberflächen oder Elektrodenreaktionen im Material (Bulk) anzeigen. Für Batterieelektroden im Speziellen können somit in Abhängigkeit von der gewählten Elektrodenkomposition Lithiumein- bzw. -auslagerungsreaktionen sowie Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten aufgeklärt werden. Generell sind für LiFePO_4 -enthaltende Proben unter Verwendung eines Standardelektrolyten Lithiuminterkalationsreaktionen bzw. Auslagerung von Lithium unter Reduktion bzw. Oxidation von Eisen entsprechend folgender Reaktionsgleichungen beobachtbar:



In Abbildung 61 sind CVs von LFP-basierten Elektroden in Abhängigkeit des eingesetzten Stromabnehmers dargestellt.



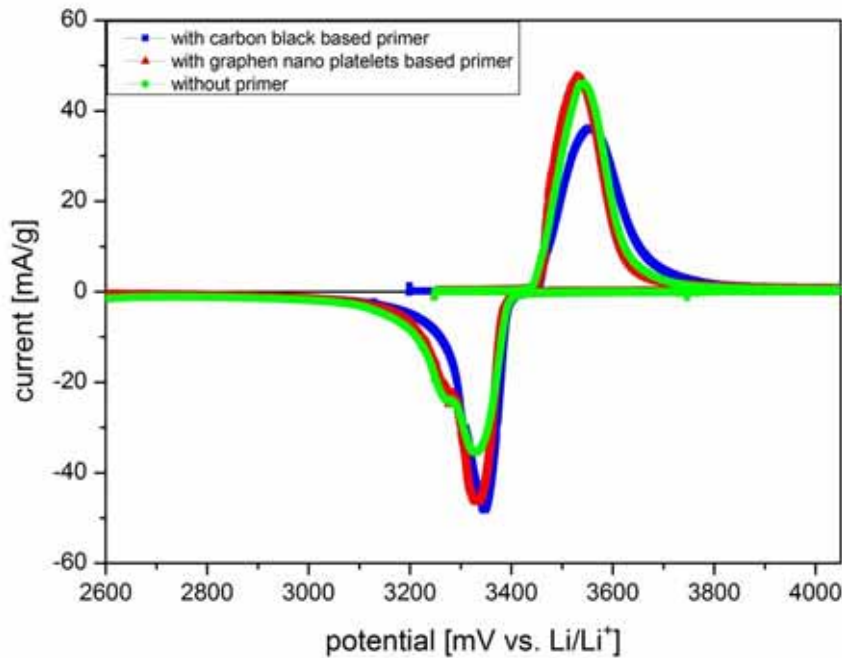


Abbildung 61: Zykelvoltammogramme von LFP-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{V/s}$

Es waren weder signifikante Unterschiede bezüglich der erzielten reversiblen Kapazitäten noch der erzielten Wirkungsgrade zu erkennen (siehe Tabelle 4). Durch Verwendung eines Haftvermittlers wird unabhängig vom Leitfähigkeitsadditiv der Entladeprozess (Reduktion von Eisen(III) zu Eisen (II); negativer Strombereich) kinetisch begünstigt, erkennbar an dem spitz zulaufenden Peak (siehe Abbildung 61). Während des Ladeprozesses (Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III); positiver Strombereich) wurde ein ähnlicher Kurvenverlauf für die Probe ohne Haftvermittler und mit graphenbasiertem Haftvermittler beobachtet. Durch Nutzen eines russbasiertem Haftvermittlers war sowohl eine Potentialverschiebung in Richtung höherer Werte als auch eine Peakverbreiterung zu erkennen.

Tabelle 4: Lade- und Entladekapazitäten von LFP-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers (siehe Abbildung 61)

Probe	Ladekapazität in mAh/g	Entladekapazität in mAh/g	Effizienz in %
Ohne Primer	151.7	148.6	98.0
Mit Ruß-Primer	149.1	146.2	98.1
Mit Graphen-Primer	154.4	150.7	97.6



Neben der Aufnahme von CVs werden an den Elektroden Zyklisierungstests durch Anlegen eines konstanten Stromes in genau definierten Potenzialgrenzen durchgeführt. Durch diese Untersuchungen lassen sich einerseits die Zyklenstabilität und andererseits die Hochstromfähigkeit von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien analysieren. Die angelegten Ströme werden als Funktion der C-Rate angegeben, wobei die C-Rate umgekehrt proportional zu der Lade- bzw. Entladezeit ist, beträgt die C-Rate z. B. 0,1 C wird eine Zeit von 10 Stunden zur vollständigen Ladung bzw. Entladung benötigt. In Abbildung 62 ist sowohl die Zyklenstabilität bei einer Entladerate von 1 C (links) als auch die Abhängigkeit der Kapazität von verschiedenen C-Raten (rechts) abgebildet.

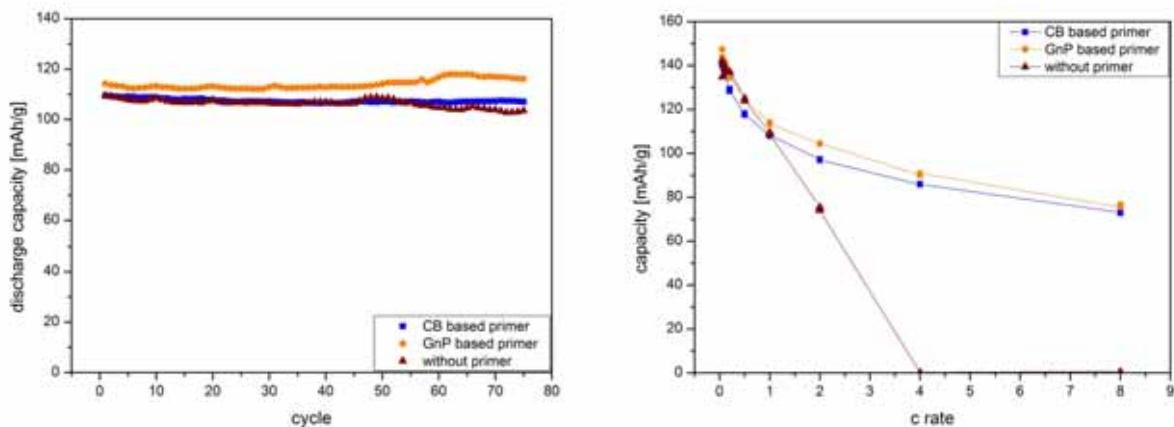


Abbildung 62: Reversible Kapazität bei einer 1 C Lade-bzw. Entladerate (links) und Kapazität als Funktion der C-Rate (rechts) von LFP-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers

Durch Verwendung eines Haftvermittlers auf Basis der Graphennanoplatelets wurden bei einer 1 C Rate etwas höhere Kapazitäten erzielt. Die Zyklenstabilität ist unabhängig von der Vorbehandlung des Stromabnehmers. Wesentliche Unterschiede bezüglich der erzielbaren reversiblen Kapazitäten zwischen Proben mit bzw. ohne Haftvermittler wurden erst ab C-Raten von 2 C beobachtet. In Proben ohne Haftvermittler wurden ab einer 4 C Entladerate keine Lithium-Ionen mehr in die Olivinstruktur interkaliert. Die erzielten Kapazitäten in Abhängigkeit der C-Rate liegen für Proben mit Haftvermittlern basierend auf unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen auf einem Niveau, die marginalen Unterschiede, besonders bei hohen C Raten, liegen im Fehlerbereich der Experimente.

Allerdings wurden signifikante Unterschiede zwischen Proben mit bzw. ohne Haftvermittler bei der Auftragung der Entladekurven sichtbar (siehe Abbildung 63). Durch Einsatz eines Haftvermittlers kann das Entladeplateau um mehr als 150 mV angehoben werden, wobei bezüglich des Potentials kein Einfluss des verwendeten Leitfähigkeitsadditives zu verzeichnen ist. Durch Erhöhung des Entladepotenzials wird die Energiedichte signifikant erhöht.



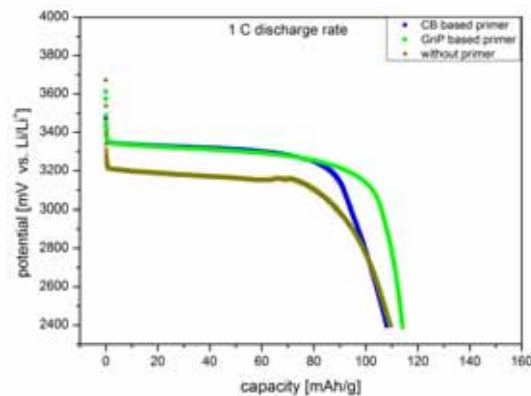


Abbildung 63: Darstellung von Entladekurven bei einer 1 C Rate von LFP-basierten Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers

Resultierend wird durch Einsatz eines Haftvermittlers im Wesentlichen unabhängig vom verwendeten Leitfähigkeitsadditiv in LFP basierten Elektroden sowohl die Haftfestigkeit als auch die elektrische Anbindung der Aktivmasse an den Stromabnehmer und somit die elektrochemische Leistungsfähigkeit signifikant verbessert. Die Verbesserung der Leistungsfähigkeit ist somit auf den Haftvermittler bzw. die Wechselwirkungen des Haftvermittlers zum Stromabnehmer und zwischen den Schichten zurückzuführen.

2.1.4.2.3 Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Aktivmaterial

REM-Aufnahmen ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Aktivmaterial)

a. Einfluss der Elektrodenverdichtung

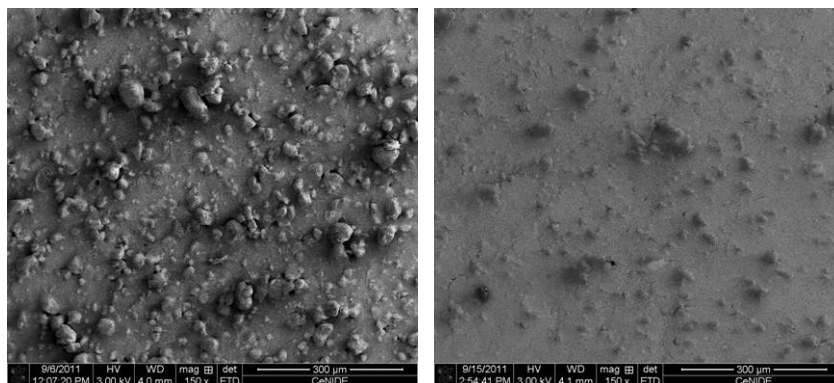


Abbildung 64: Einfluss der Verdichtung auf die Oberflächenstruktur von LTO-basierten Elektroden; links: unverdichtet, rechts: kalandriert (AK Lorke)

Durch Elektrodenverdichtung wird die Oberfläche geglättet und die Abstände zwischen den Partikeln verringert (Abbildung 64). Somit kann die elektrische, interpartikuläre Partikelanbindung verbessert werden.



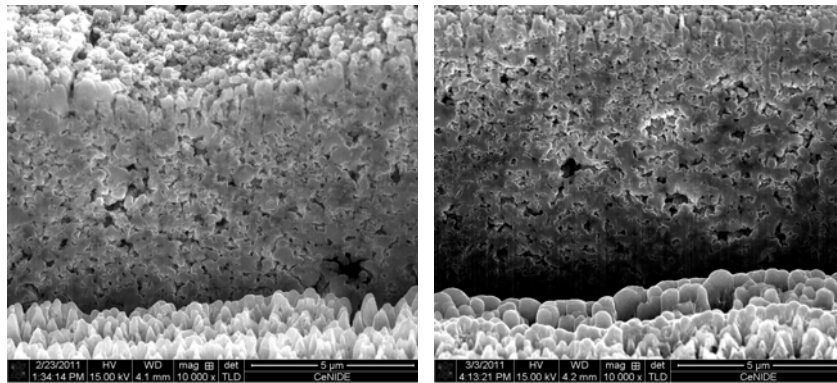


Abbildung 65: Einfluss der Verdichtung auf die Mikrostruktur von LTO-basierten Elektroden; links: unverdichtet, rechts: kalandriert (AK Lorke)

In der Abbildung 65 sind REM-Aufnahmen der Mikrostruktur von LTO-basierten Elektroden in Abhängigkeit des Verdichtungsgrades dargestellt. Aus den optischen Aufnahmen ist kein signifikanter Unterschied bezüglich der Porenstruktur in Abhängigkeit der Verdichtung ersichtlich. Daher wurde die Porenverteilung in Abhängigkeit der Elektrodenverdichtung mittels Quecksilberporosimetrie untersucht. Abbildung 66 zeigt die Porenradienverteilung in Abhängigkeit des Verdichtungsgrades. Durch Verdichtung der Elektrode in einer Heißpresse mit einem Druck von 600 bar und einer Temperatur von 100°C wurde die Anzahl der Poren marginal reduziert unter Gleichhaltung der Porengröße. Durch Kalandrierung der Elektrode um ca. 20 % wurde einerseits das Porenvolumen signifikant verringert und andererseits war eine Verschiebung in Richtung kleinerer Porendurchmesser zu beobachten. Da bei der Elektrodenkalandrierung die Presskräfte immer nur auf einen kleinen Flächenbereich wirken, treten lokal sehr hohe Pressdrücke auf, wodurch eine signifikante Modifizierung der Elektrodenmorphologie hervorgerufen wird. Es ist zwar möglich den Pressdruck in einer statischen Presse derart zu erhöhen, dass die elektrochemische Leistungsfähigkeit erheblich gesteigert werden kann (siehe Ausführung bezüglich der elektrochemischen Analysen von LTO Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung), allerdings können mit diesen Proben keine Quecksilberporosimetriemessungen durchgeführt werden.



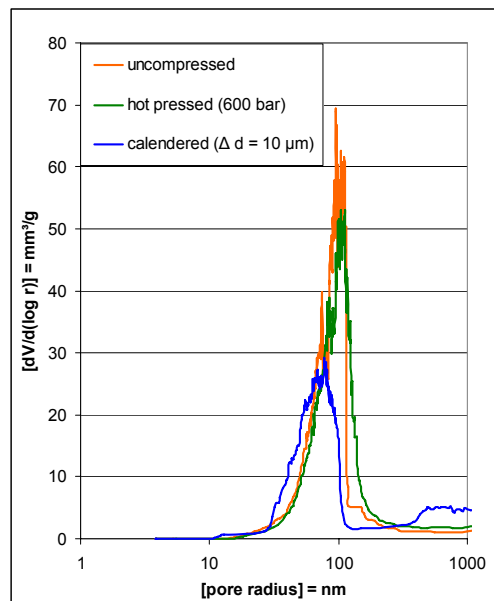


Abbildung 66: Darstellung der Porenradien in Abhängigkeit des Verdichtungsgrades von LTO basierten Elektroden

Für derartige Messungen benötigt man ein Mindestgewicht von ca. 300 mg Elektrodenmaterial (inkl. Stromabnehmer). Um mit der zur Verfügung stehenden Presse (maximale Presskraft: 500 kN) hohe Pressdrücke zu erreichen, beträgt die maximale Fläche ca. 4 cm², was einem Gewicht von ca. 48 mg entspricht.

b. Einfluss des Haftvermittlers

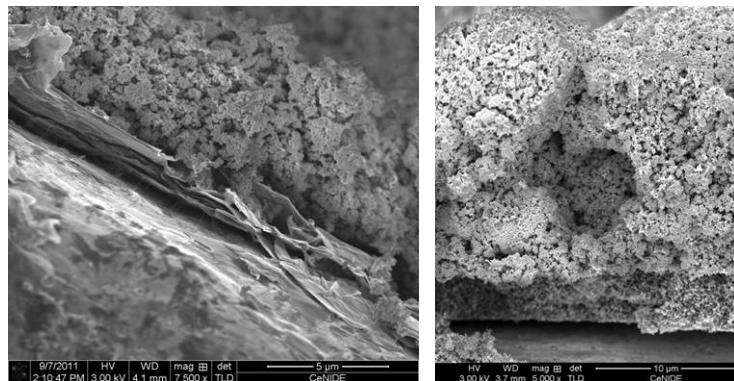


Abbildung 67: REM-Aufnahmen (AK Lorke) von LTO-Elektroden auf Grundlage eines Graphen-Primers (links) und eines russbasierten Haftvermittlers (rechts)

In Abbildung 67 sind Querschnitts-REM-Aufnahmen in Abhängigkeit des eingesetzten Haftvermittlers von LTO basierten Elektroden dargestellt. Eine gute Anbindung zwischen dem Haftvermittler und der Aktivschicht wurde sowohl für den graphenbasierten als auch für den russbasierten Haftvermittler beobachtet, wobei die Beschichtungsdicke des Graphen-haftvermittlers geringer als die des russbasierten Haftvermittlers war. Dies ist auf den geringeren Feststoffanteil der Paste des graphenbasierten Primers bei konstanter



Nassfilmdicke während der Beschichtung zurückzuführen. Der geringere Feststoffanteil wurde notwendig, da sich ansonsten mit dem hier angewandten Siebdruckprozess keine weitgehend homogene Primerschicht erzeugen lies. Auffallend ist die sehr kompakte Struktur des russbasierten Haftvermittlers, die sich nur wenig von der Struktur des Elektrodenmaterials unterscheidet.

c. Einfluss des Bindersystems

Als zusätzlicher Arbeitspunkt wurde das Bindersystem von LTO basierten Elektroden von PVdF/NMP auf PAA/Wasser-Ethanol gewechselt und analysiert. In Abbildung 68 sind Oberflächenaufnahmen von LTO basierten Elektroden in Abhängigkeit des Bindersystems dargestellt.

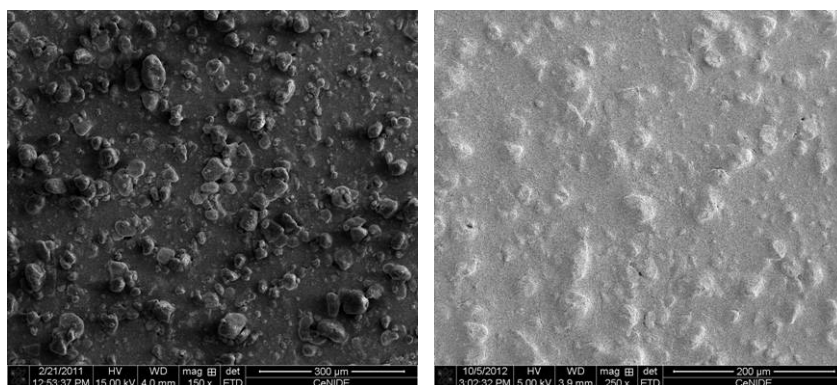


Abbildung 68: REM-Aufnahmen (AK Lorke, Oberflächenaufnahme) von LTO-Elektroden in Abhängigkeit des adaptierten Bindersystems: PVdF (links, 150 fache Vergrößerung) und PAA (rechts, 250 fache Vergrößerung)

Es ist erkennbar, dass durch Substitution des Bindersystems eine weniger raue Oberfläche (rechts) resultiert. Die Partikel wurden außerdem homogener in die Bindermatrix eingebettet. In Abbildung 69 sind Oberflächen REM-Aufnahmen mit 10000-facher bzw. 8000-facher Vergrößerung der oben genannten Elektroden gezeigt.

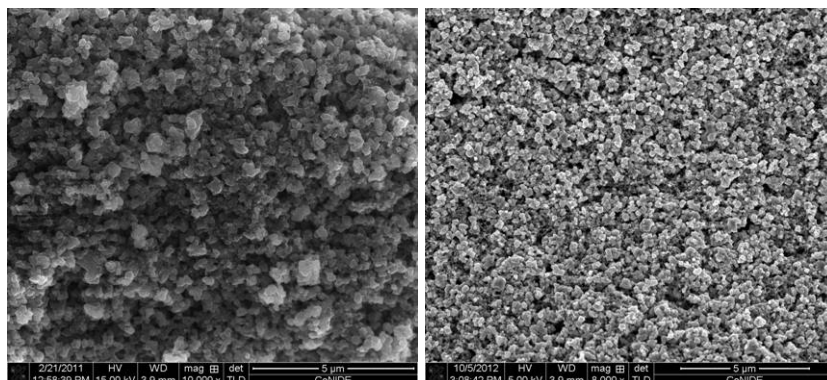


Abbildung 69: REM-Aufnahmen (AK Lorke, Oberflächenaufnahme) von LTO-Elektroden in Abhängigkeit des adaptierten Bindersystems: PVdF (links, 10000-fache Vergrößerung) und PAA (rechts, 8000-fache Vergrößerung)



Durch Verwendung von PAA als Binder erhält man eine optisch kompaktere Mikrostruktur im Vergleich zur Verwendung von PVdF als Binder. Dies resultiert unter anderem in einer besseren Vernetzung der Partikel untereinander.

Hafffestigkeitsuntersuchungen ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Aktivmaterial)

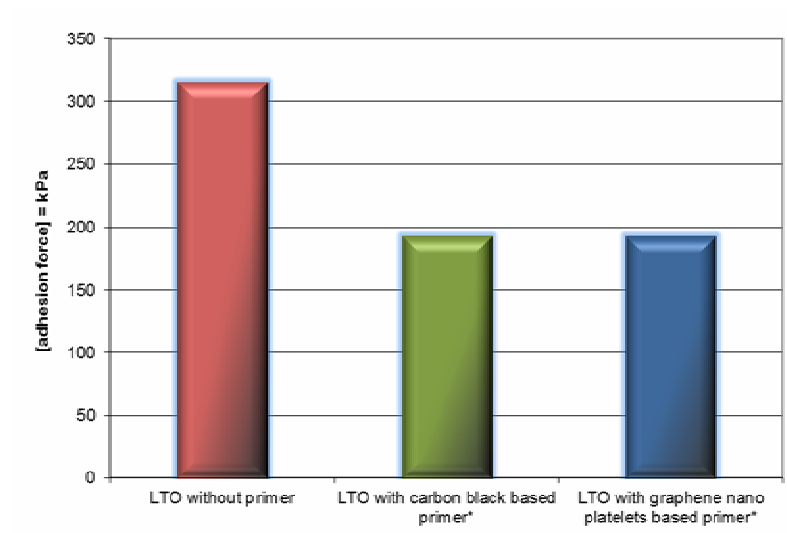


Abbildung 70: Hafffestigkeit von LTO-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers

Durch Einbringung eines Haftvermittlers in LTO-basierte Elektroden wird die absolute Hafffestigkeit unabhängig vom eingesetzten Leitfähigkeitsadditiv reduziert. Die Filmablösung erfolgte zwischen dem Haftvermittler und der Aktivmassenschicht, d. h. den limitierenden Faktor bezüglich der Hafffestigkeit stellt der wasserbasierte Haftvermittler an sich dar. Dieses Resultat steht im Kontrast zu den LFP-basierten Elektroden, d. h. die Hafffestigkeit hängt neben der Vorbehandlung des Stromabnehmers maßgeblich von der Beschaffenheit des Aktivmaterials ab. LFP an sich ist von einer Kohlenstoffhülle umgeben, sodass die Wechselwirkungen mit den jeweiligen Bindersystemen von anderer Natur sind als die von unbeschichtetem LTO. Durch die polaren, funktionellen Gruppen (z. B. Carbonsäuregruppen, Aldehyd- oder Ketongruppen, Alkoholgruppen) des LFP kann das Aktivmaterial mit dem polaren Binder des Haftvermittlers in Wechselwirkung treten und somit die Hafffestigkeit erhöhen. Durch die fehlende Kohlenstoffbeschichtung im LTO können derartige Wechselwirkungen nicht auftreten, wobei eine Minimierung der Hafffestigkeit zwischen dem polaren Bindersystem des Haftvermittlers und dem unpolaren Bindersystem der Aktivschicht zu beobachten war.

Elektrochemische Charakterisierung ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Aktivmaterial)

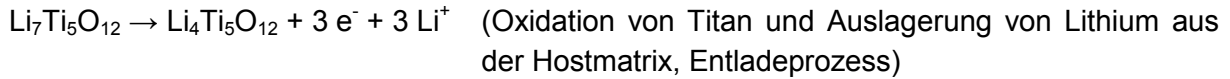
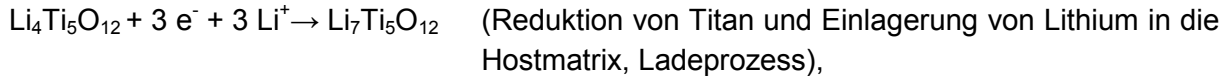
a. PVdF basiertes Bindersystem

Einfluss der Elektrodenmorphologie

Mit LTO basierten Elektroden wurden ebenso Zellen in einer Dreielektrodenanordnung assembliert und zunächst mittels Zyklovoltammetrie charakterisiert. Generell sind für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -



enthaltende Proben unter Verwendung eines Standardelektrolyten Lithiuminterkalationsreaktionen bzw. Auslagerung von Lithium unter Reduktion bzw. Oxidation von Titan entsprechend folgender Reaktionsgleichungen beobachtbar:



In Abbildung 71 sind CVs einer unverdichteten und einer kalandrierten LTO Elektrode dargestellt.

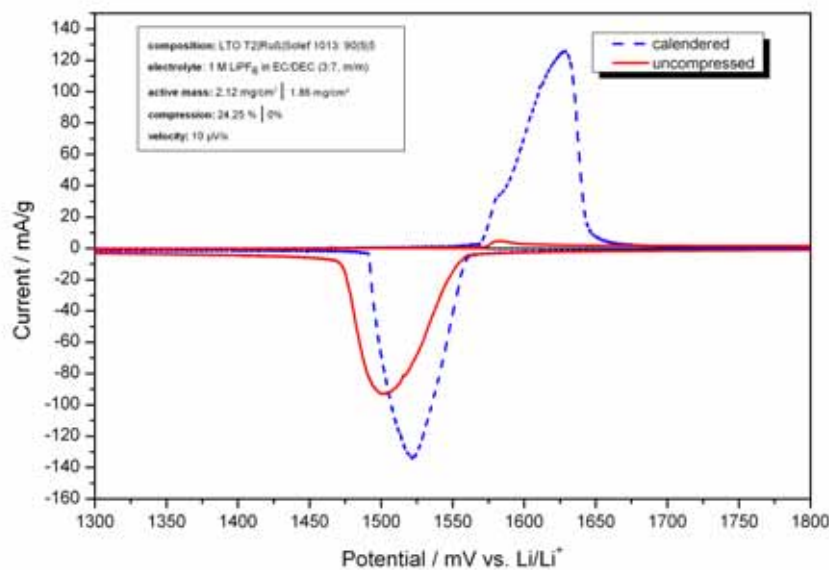


Abbildung 71: Zyklovoltammogramme von LTO-Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 µV/s

Bei der Verwendung einer unverdichteten LTO basierten Elektrode konnten keine elektrochemisch reversiblen Reaktionen beobachtet werden (rote Kurve). Es werden zwar Lithium-Ionen in die Hostmatrix eingelagert, allerdings findet der dazu korrespondierende Auslagerungsprozess nahezu nicht statt. Aufgrund dessen wurde die Elektrode mittels Kalandrierung mechanisch komprimiert, damit die elektrische Anbindung der Partikel untereinander verbessert wird. Durch diesen zusätzlichen Prozessschritt konnten reversible elektrochemische Reaktionen realisiert werden. In Tabelle 5 sind die Lade- und Entladekapazitäten der entsprechenden Elektroden aufgelistet.



Tabelle 5: Lade- und Entladekapazitäten von LTO-Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung (siehe Abbildung 71)

Probe	Ladekapazität in mAh/g	Entladekapazität in mAh/g	Effizienz in %
Unverdichtet	158.5	9.2	5.8
Kalandriert	165.0	155.8	94.4

Um den Einfluss der Elektrodenkomprimierung detaillierter zu analysieren, wurden die Proben verschieden verdichtet. Einerseits wurden mit einer statischen Presse verschiedene Drücke realisiert und andererseits wurde der Spalt des Kalanders variiert, um verschiedene Verdichtungsgrade zu erhalten. Von diesen Proben wurden sowohl die Zyklenstabilität bei einer 1 C Rate (Abbildung 72 links) als auch die Hochstromfähigkeit bis zu einer 8 C Rate (siehe Abbildung 72 rechts) untersucht.

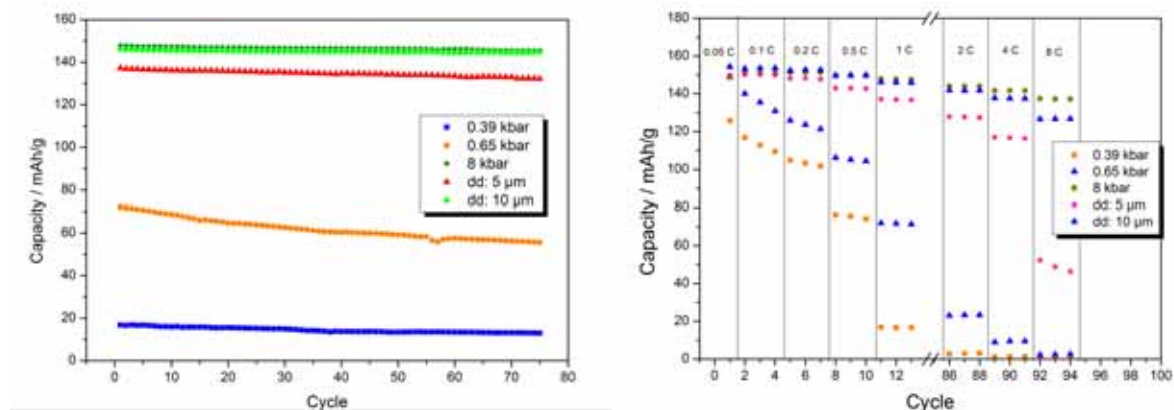


Abbildung 72: Reversible Kapazität bei einer 1 C Lade- bzw. Entladerate (links) und Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate (rechts) von LTO-Elektroden unter Verwendung verschiedener Elektrodenkomprimierungen. Die Trockenfilmdicke betrug ca. 40 µm, wobei eine Probe um 5 µm (dd: 5 µm; entspricht einer Verdichtung um 12.5%) und die andere Probe um 10 µm (dd: 10 µm; entspricht einer Verdichtung um 25 %) kalandriert wurde

Der Grad der Verdichtung hatte einen erheblichen Einfluss auf die reversiblen Kapazitäten sowie auf die Zyklenstabilität bei einer 1 C-Rate über 75 Zyklen. Die mit $0,39 \cdot 10^3$ bar verpresste Elektrode zeigt reversible Kapazitäten von weniger als 20 mAh/g auf. Erhöht man den Pressdruck auf $0,65 \cdot 10^3$ bar, wurde zwar die Anfangsentladekapazität bei 1 C auf ca. 72 mAh/g erhöht, aber die Degradation nahm derart zu, dass nach 75 Zyklen die Kapazität um ca. 15 mAh/g sank. Diese Elektroden wurden nach der Trocknung mit einer Fläche von ca. 75 cm² bei Presskräften von 300 bzw. 500 kN verpresst und anschließend auf die Testzelle mit einer Elektrodenfläche von 1,13 cm² angepasst. Außerdem wurde eine weitere Charge erst auf eine Fläche von 1,13 cm² ausgeschnitten und anschließend mit einer Presskraft von



500 kN komprimiert, sodass ein Pressdruck von ca. $8 \cdot 10^3$ bar realisiert werden konnte. Durch Anhebung der mechanischen Kraft ließen sich die Partikel so elektrisch miteinander und zum Stromabnehmer vernetzen, dass Kapazitäten von ca. 150 mAh/g bei einer Entladerate von 1 C erzielt werden konnten und nur minimale Degradationen auftraten. Bei den kalandrierten Elektroden wurden Kapazitäten von 138 mAh/g (Verdichtung um 12,5 %) bzw. von 150 mAh/g (Komprimierung um 25 %) gemessen. Die Zyklenstabilität liegt bei beiden Proben bei ca. 98%. Bei Verringerung des Spaltes, d. h. durch stärkere mechanische Komprimierung, konnte die Kapazität um 8 % angehoben werden. Insgesamt zeigten die um 25 % kalandrierten Proben sowie die mit $8 \cdot 10^3$ bar verpressten Proben nahezu identische Leistungsfähigkeiten bei einer Entladerate von 1 C.

Die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladerate (Abbildung 72 rechts) zeigte einen ähnlichen Trend auf. Besonders markant ist der Unterschied der Kapazitäten als Funktion des Verdichtungsgrades bei einer C Rate von 8 C. Wurden reversible Kapazitäten von 130 mAh/g (um 25 % kalandrierte Elektrode) bzw. von 140 mAh/g (mit $8 \cdot 10^3$ bar verpresste Elektrode) an stark komprimierten Elektroden beobachtet, sanken die Kapazitäten der um 12,5 % kalandrierten Proben auf 50 mAh/g bzw. auf 0 mAh/g bei den mit $0,39$ bzw. $0,65 \cdot 10^3$ bar gepressten Elektroden ab.

Insgesamt hatte die Elektrodenverdichtung einen erheblichen Einfluss auf die Elektrodenmikrostruktur und führte zu einer Erhöhung der elektrischen Kontaktierung. Außerdem wurde die Beschichtung durch die mechanische Nachbehandlung der Proben stärker an den Stromabnehmer gepresst und somit die Anbindung der Beschichtung an den Stromkollektor verbessert. Den kinetisch limitierenden Schritt stellt bei diesem Material somit der Elektronenübergang und nicht der Lithium-Ionen-Transfer dar.

Einfluss des Haftvermittlers

Durch Implementierung eines Haftvermittlers sollte die elektrische Anbindung an den Stromabnehmer unabhängig von der Elektrodenverdichtung angepasst werden. Hierfür wurde das Leitfähigkeitsadditiv im Haftvermittler variiert. Zunächst erfolgte eine Charakterisierung der Proben in Abhängigkeit des eingesetzten Haftvermittlers mittels CV, die in Abbildung 73 gezeigt sind.



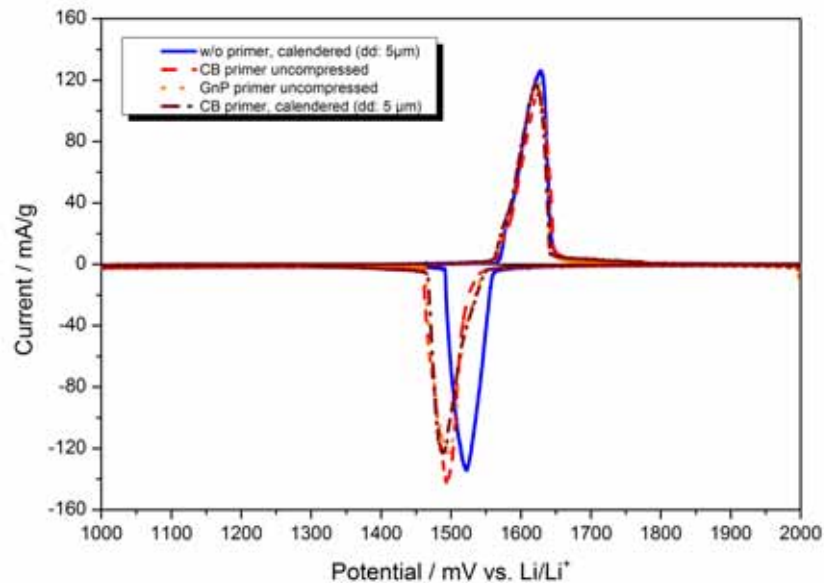


Abbildung 73: Zykelvoltammogramme (Zyklus 1) von LTO-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers (CB = Ruß; GnP = Graphennanoplatelets) bzw. der Verdichtung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{V/s}$

Durch Einbringung eines Haftvermittlers ohne Verdichtung der Elektrode wurde im Gegensatz zur unverdichteten Probe ohne Haftvermittler die Reversibilität des elektrochemischen Redoxprozesses realisiert (siehe Abbildung 71 und Abbildung 73). Durch den Haftvermittler wurde die elektrische Anbindung an den Stromsampler signifikant verbessert. In Tabelle 6 ist eine Übersicht bezüglich der Lade- und Entladekapazitäten sowie der Effizienzen des ersten Zyklus vom CV dargestellt.

Tabelle 6: Lade- und Entladekapazitäten von LTO-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers bzw. der Verdichtung

Probe	Ladekapazität in mAh/g	Entladekapazität in mAh/g	Effizienz in %
Ohne Primer/verdichtet	157.6	151.6	96.1
Mit Ruß-Primer	161.1	145.9	90.6
Mit Graphen-Primer	158.2	149.6	94.6
Mit Ruß-Primer/verdichtet	158.9	154.2	97.0

Die unverdichteten Proben zeigten Wirkungsgrade von 91 % (Ruß-Primer) bzw. 95 % (Graphen-Primer) auf. Durch Elektrodenverdichtung wurde die aktive Oberfläche verringert, sodass Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten bei Potenzialen kleiner als 1,1 V vs. Li/Li^+ reduziert wurden. Um die Zyklenstabilitäten als auch die Hochstromfähigkeiten in Abhängigkeit



des Haftvermittlers bzw. der Elektrodenverdichtung zu beurteilen, wurden Gleichstromzyklisierungskurven in Anlehnung der Referenzsysteme (siehe Abbildung 72) durchgeführt.

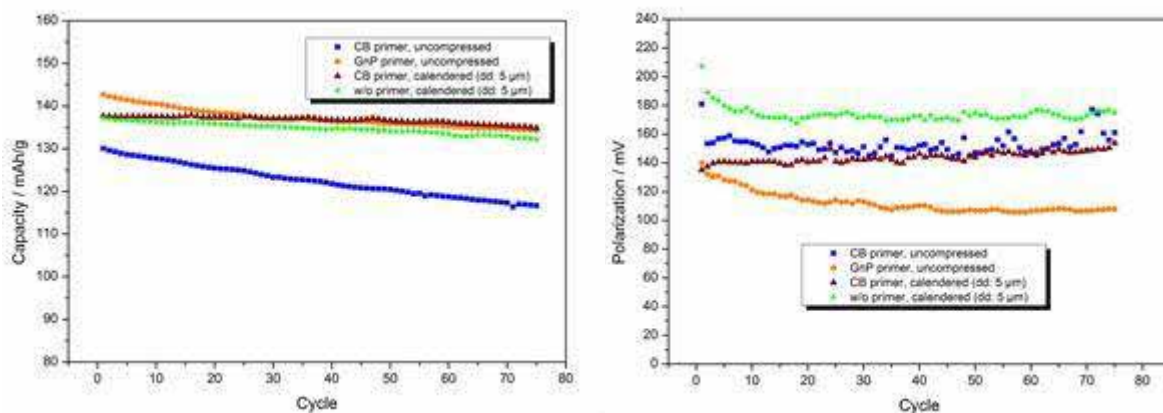


Abbildung 74: Reversible Kapazität (links) und Polarisation (rechts) von LTO-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers bzw. der Verdichtung bei einer 1 C Lade- bzw. Entladerate

Abbildung 74 (links) zeigt die erzielten Kapazitäten bei einer C-Rate von 1 C über 75 Zyklen unter Verwendung verschieden vorbehandelter Stromabnehmer und verschiedener Verdichtungen. In Abbildung 74 (rechts) sind Polarisationsüberspannungen (Differenz des durchschnittlichen Lade- und Entladepotenzials) der Proben bei einer Entladerate von 1 C dargestellt. Reversible Kapazitäten größer als 120 mAh/g wurden für LTO-Proben mit einem russbasierten Haftvermittler erzielt. Durch Elektrodenverdichtung konnte sowohl die Kapazität um ca. 15 % als auch die Zyklenstabilität angehoben werden. Das Niveau bezüglich der reversiblen Kapazitäten von Elektroden mit graphenbasiertem Haftvermittler lag um ca. 11 % höher als bei der vergleichbaren Probe mit russbasiertem Haftvermittler. Die Leistungsfähigkeit der verdichteten Probe ohne Primer lag auf einem Level mit der verdichteten Probe des russbasierten Haftvermittlers und mit der unverdichteten Probe des Graphenprimers, wobei die unverdichtete Probe mit Graphen-Primer innerhalb der ersten 20 Zyklen eine merkliche Degradation aufzeigte. Die Degradationen der unverdichteten Proben können einerseits auf die limitierte Anbindung zum Stromabnehmer als auch auf die limitierte interpartikuläre Anbindung im Vergleich zu den verdichteten Elektroden zurückgeführt werden.

Der Unterschied zwischen der Lade- und der Entladespannung (Polarisation) kann durch die Einbringung eines graphenbasierten Haftvermittlers signifikant gesenkt werden, wobei die höchste Polarisation für die Probe ohne Haftvermittler detektiert wurde (siehe Abbildung 74 rechts). Die Verdichtung von Elektroden mit russbasiertem Haftvermittler hat auf die Polarisation bei einer 1 C-Rate nur einen marginalen Einfluss.

Neben der Zyklenbeständigkeit wurde außerdem die Hochstromfähigkeit durch Anlegen verschiedener Ströme untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 75 präsentiert.



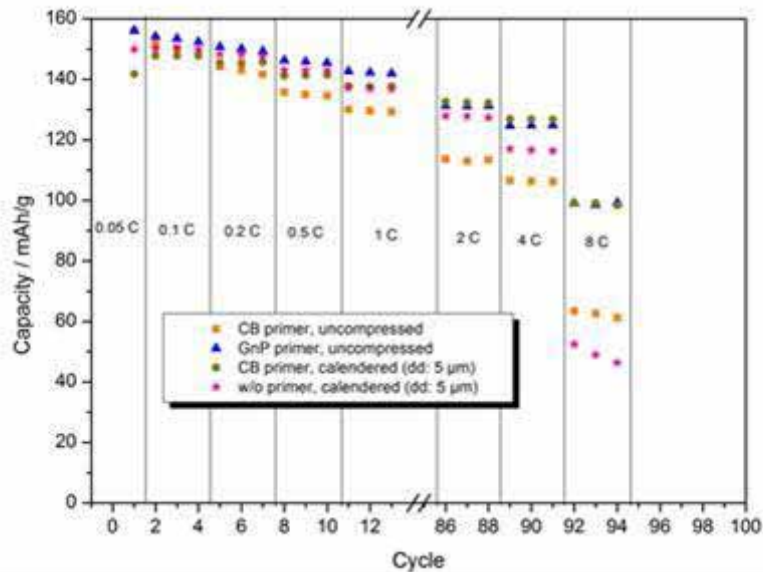


Abbildung 75: Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate von LTO-Elektroden mit verschiedenen Stromabnehmern bzw. Verdichtungen

Über dem gesamten C-Raten Bereich wurden die höchsten Kapazitäten für die Probe mit graphenbasiertem Haftvermittler festgestellt. Durch Verdichtung der Elektrode mit russbasiertem Haftvermittler konnten ähnliche Kapazitäten über dem gesamten C-Raten Bereich beobachtet werden. Die unverdichtete Probe mit russbasiertem Haftvermittler zeigt bei einer C-Rate von 8 C eine höhere Kapazität als die komprimierte Elektrode ohne Primer auf, wobei bis zu einer C-Rate von 4 C die verdichtete Probe höhere Kapazitätswerte aufzeigte, d. h. dass bei sehr schnell ablaufenden Reaktionen der geschwindigkeitslimitierende Schritt der Elektronenübergang von der Schicht zum Stromsammler darstellt. Vergleicht man die verdichtete Elektrode mit der unverdichteten Probe mit russbasiertem Haftvermittler, so konnten speziell ab C-Raten von 2 C signifikante Kapazitätsunterschiede detektiert werden. Neben der elektrischen Anbindung an den Stromabnehmer hatte auch die interpartikuläre, elektrische Anbindung einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Elektrode. Außerdem wurde die Aktivschicht stärker mit dem kompakten Haftvermittler verbunden, sodass der Elektronenübergang insgesamt durch Elektrodenkomprimierung optimiert werden konnte. Allerdings zeigte die unverdichtete Elektrode mit graphenbasiertem Haftvermittler etwas höhere Kapazitäten als die verdichtete Probe mit russbasiertem Haftvermittler auf. Durch die kompakte Rußschicht (siehe Abbildung 67) konnten keine Leitfähigkeitsnetzwerke in das Volumen der Aktivschicht erzielt werden, sondern lediglich die direkte Anbindung an den metallischen Stromsammler beeinflusst werden. Die inhomogene graphenbasierte Haftvermittlerschicht stellte hingegen eine elektrische Kontaktierung in das Volumen der Aktivschicht durch horizontal stehende Graphennanoplatelets her. Dadurch konnte auch bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ein schneller Elektrodentransport realisiert werden.



Insgesamt konnten durch Verwendung eines Haftvermittlers elektrochemisch reversible Reaktionen ohne Elektrodenkomprimierung realisiert werden. Durch den Haftvermittler wird maßgeblich die elektrische Anbindung der PVdF-basierten Aktivschicht an den Stromabnehmer beeinflusst. Durch die fehlende Kohlenstoffschicht des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ im Vergleich zum Kathodenaktivmaterial LiFePO_4 kann keine direkte elektrische Anbindung an den Stromsammel in Verbindung mit dem unpolaren Bindersystem erreicht werden, sodass für PVdF-basierte Elektroden mit LTO als Aktivmaterial ein Haftvermittler empfohlen wird, um herausragende Leistungsfähigkeiten besonders bei hohen C-Raten zu erzielen. Graphenbasierte Haftvermittler zeigten im Vergleich zu russbasierten Haftvermittlern unter Verwendung unverdichteter Elektroden eine verbesserte elektrische Kontaktierung durch Horizontalstellung von einigen Graphennanoplatelets auf und somit einer Kontaktierung ins Volumen der Aktivschicht.

b. PAA basiertes Bindersystem

Als zusätzlicher Arbeitspunkt wurde das Bindersystem bestehend aus PVdF und NMP durch PAA und Wasser/Ethanol (80/20, m/m) substituiert. Als Stromabnehmer dienten unbehandeltes Aluminium und Aluminium mit Haftvermittlern auf Ruß- bzw. Graphenbasis, wobei die Elektroden nicht verdichtet waren. Analog zum PVdF Bindersystem wurden zunächst in einer Dreielektrodenanordnung CVs aufgenommen (siehe Abbildung 76). Im Kontrast zum PVdF basierendem Bindersystem wurden unabhängig vom hier eingesetzten Stromabnehmer elektrochemisch reversible Reaktionen beobachtet. Die Lade-, Entladekapazitäten und Wirkungsgrade sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Wirkungsgrade lagen dicht beieinander und marginal höhere Entladekapazitäten wurden in Verbindung mit Haftvermittlern beobachtet. Außerdem wurden die Entladepotenziale (Oxidationsreaktion, positiver Strombereich) durch Verwendung eines Haftvermittlers leicht in Richtung geringerer Potenziale verschoben. Insgesamt ist der Einfluss des Haftvermittlers bezüglich der CVs mit einem PAA-Bindersystem gering im Vergleich zu dem PVdF-basierten Bindersystem. Durch PAA wurde auch ohne Haftvermittler eine elektrische Anbindung an den Stromsammel erreicht. Vermutlich wurde die Al_2O_3 -Passivierungsschicht der Aluminiumfolie durch das saure Polymer angegriffen, sodass keine elektrische Isolationschicht zwischen der Aluminiumfolie und der Aktivschicht besteht. Die detaillierte Aufklärung der Ursache lag allerdings nicht im Bereich dieses Projektes. Um die elektrische Anbindung der Aktivschicht an den Stromsammel in Verbindung mit dem PAA-Bindersystem bzw. mit dem Na-CMC basierten Haftvermittler zu analysieren, sind daher weitere Untersuchungen in entsprechend ausgerichteten Folgeprojekten erforderlich.



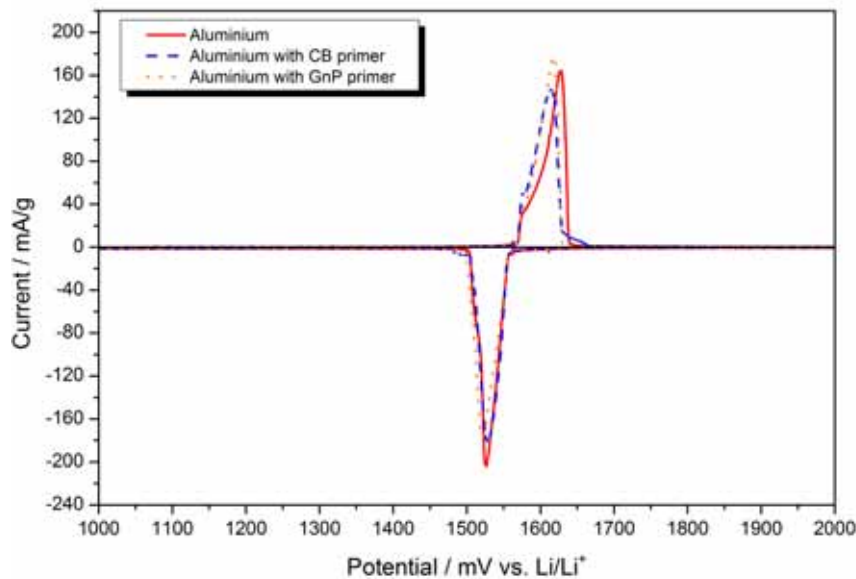


Abbildung 76: Zyklovoltammogramme (Zyklus 1) von LTO-Elektroden mit PAA als Binder in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers (CB = Ruß; GnP = Graphen nanoplatelets) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{V/s}$

Tabelle 7: Lade- und Entladekapazitäten von LTO-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers in Verbindung mit dem Bindersystem PAA / Wasser-Ethanol

Probe	Ladekapazität in mAh/g	Entladekapazität in mAh/g	Effizienz in %
Ohne Primer	157.9	154.5	97.8
Mit Ruß-Primer	160.6	157.3	97.9
Mit Graphen-Primer	161.8	157.7	97.5

Um sowohl die Zyklenstabilitäten als auch die Hochstromfähigkeiten in Abhängigkeit des Haftvermittlers zu beurteilen, wurden Gleichstromzyklisierungskurven analog zum PVdF-basiertem Elektrodensystem (siehe Abbildung 74) aufgenommen. Abbildung 77 (links) zeigt die Entladekapazitäten von LTO-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung der Stromabnehmer bei einer 1 C Rate. In der rechten Abbildung sind die Polarisationsüberspannungen zwischen dem Lade- und dem Entladeprozess bei 1 C dargestellt. Unabhängig vom Stromabnehmer wurden stabile Entladekapazitäten über 75 Zyklen zwischen 155 und 160 mAh/g erzielt. Die geringfügigen Abweichungen konnten Wägeungenauigkeiten zugeordnet werden. Außerdem wurden Polarisierungen zwischen 270 und 295 mV beobachtet. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Elektroden lagen bei diesen Versuchen im



Bereich der Reproduzierbarkeit der jeweiligen Stromabnehmer, sodass resultierend kein Unterschied in Abhängigkeit des Haftvermittlers detektiert wurde.

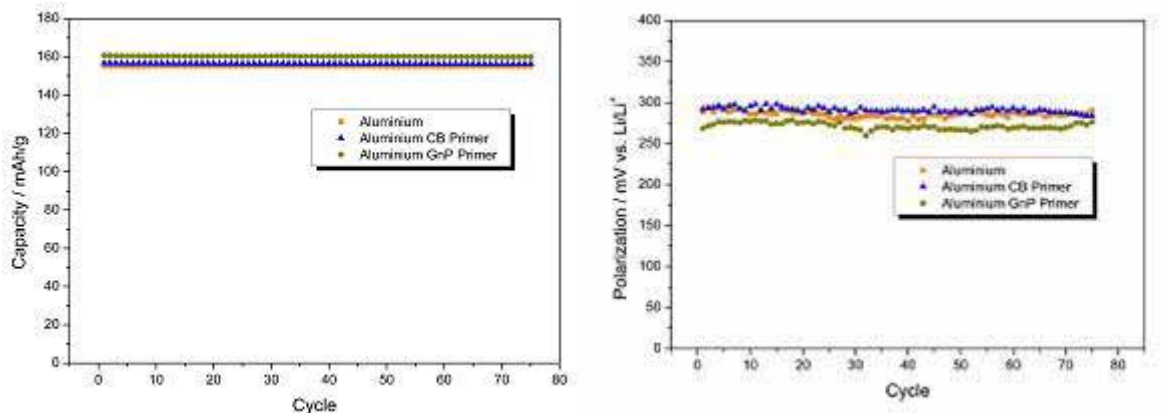


Abbildung 77: Reversible Kapazität (links) und Polarisation (rechts) von LTO-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers unter Verwendung von PAA als Binder bei einer 1 C Lade- bzw. Entladerate

In Abbildung 78 sind die Kapazitäten in Abhängigkeit der C-Rate der oben genannten Elektroden dargestellt. Bis zu einer C-Rate von 8 C wurde nahezu kein Kapazitätsabfall beobachtet, erst bei einer C Rate von 16 C sank die Kapazität auf ca. 130 mAh/g ab. Der Haftvermittler hat in Verbindung mit einer Aktivschicht mit dem Binder PAA keinen Einfluss auf die elektrochemischen Charakteristika der LTO-Elektroden.

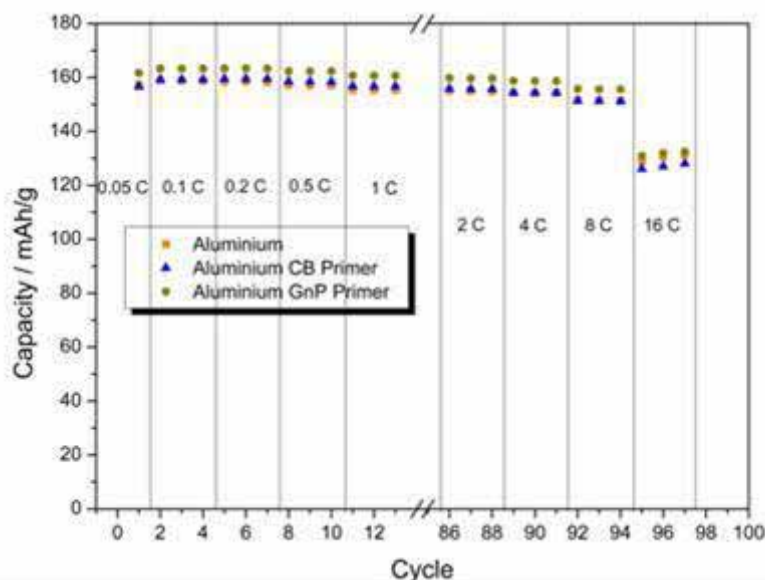


Abbildung 78: Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate von LTO-Elektroden mit verschiedenen Stromabnehmern unter Verwendung von PAA als Binder

Vergleicht man die Resultate mit denen der LTO-Elektroden mit PVdF als Binder bezogen auf die Aktivschicht (siehe Abbildung 75), so werden über den kompletten C-Raten Bereich



höhere Kapazitäten mit PAA als Binder erzielt. Besonders offensichtlich wird dies bei C-Raten ab 4 C. Wurde in Verbindung mit einem Graphenprimer eine Kapazität von ca. 100 mAh/g mit einem PVdF-basierten Bindersystem gemessen, konnten Kapazitäten von mehr als 150 mAh/g mit einem PAA Bindersystem erreicht werden.

Zusammenfassung

Im Rahmen einer Erweiterung des Versuchsprogramms wurde neben dem unpolaren Binder PVdF auch das polare Polymer PAA als Binder verwendet. In Abhängigkeit des Bindersystems wurde sowohl die Elektrodenmikrostruktur als auch die Anbindung an den Stromabnehmer modifiziert. Im Vergleich zum PVdF werden durch Einsatz von PAA die LTO-Partikel mit dem Leitfähigkeitsadditiv besser elektrisch verbunden und zusätzlich der Kontakt zum Stromabnehmer signifikant optimiert. Während bei PVdF basierten LTO-Elektroden erst durch den Haftvermittler elektrochemisch reversible Reaktionen möglich waren, hat der Haftvermittler bei PAA basierten Proben keinerlei Einfluss auf die Leistungsfähigkeit. Ein Grund für die verbesserte elektrische Kontaktierung zwischen der Aktivschicht und dem Stromabnehmer kann in der anätzenden Wirkung der Carbonsäuregruppen des PAA auf die Al_2O_3 -Schicht des Stromabnehmers liegen. Außerdem können die Carbonsäuregruppen des PAA mit den polaren funktionellen Gruppen (Alkohol-, Keto-, Aldehyd-, oder Säuregruppen) des Rußes wechselwirken und somit ein effektives Leitfähigkeitsnetzwerk innerhalb der Elektrode gewährleisten.

2.1.4.2.4 Lithiumnickelmangancobaltoxid $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ als Aktivmaterial

REM-Aufnahmen

a. Einfluss des Haftvermittlers

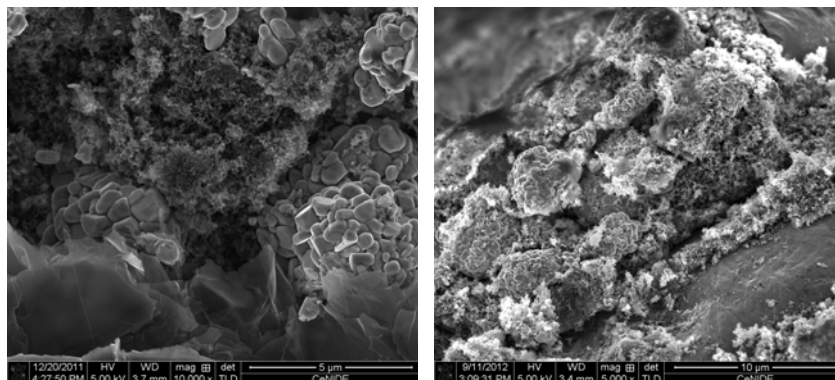


Abbildung 79: REM Aufnahmen (AK Lorke) von NMC-Elektroden auf Grundlage eines Graphen-Primers (links) und eines russbasierten Haftvermittlers (rechts)

In Abbildung 79 sind REM-Aufnahmen von NMC basierten Elektroden mit verschiedenen Haftvermittlern dargestellt. Wie bereits bei LTO- und LFP-basierten Elektroden wurden sehr kompakte Schichten in Verbindung mit russbasierten Haftvermittlern erhalten (rechts), wobei die Haftvermittlerschicht nahtlos ohne sichtbare Vernetzung in die Aktivschicht übergeht.



Hingegen wurden bei graphen-basierten Haftvermittlern Kontaktpunkte zu den NMC-Agglomeraten beobachtet. Dadurch wurden lokale elektrische und mechanische Kontaktierungen zwischen dem Haftvermittler und der Aktivschicht realisiert.

b. Einfluss des Bindersystems

Für NMC basierte Elektroden wurden insgesamt drei verschiedene Bindersysteme miteinander verglichen. Neben PVdF und Na-CMC wurde PAA eingesetzt. In Abbildung 80 ist der Einfluss auf die Oberflächenstruktur in Abhängigkeit des eingesetzten Bindersystems dargestellt.

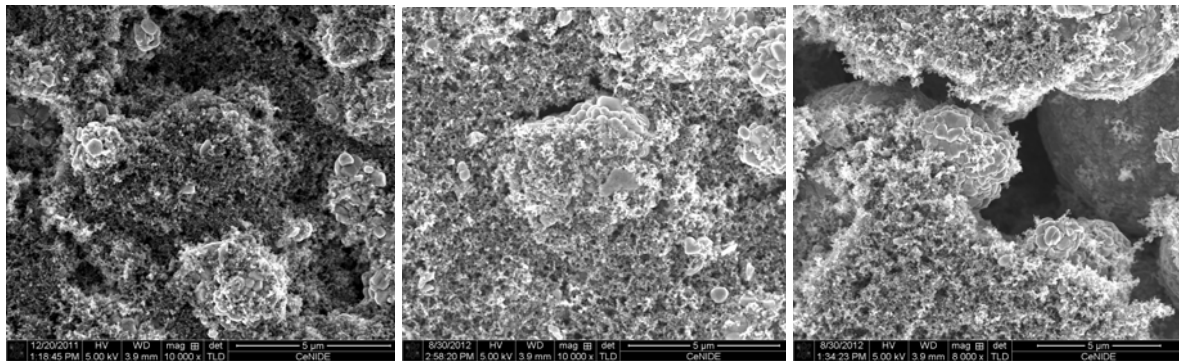


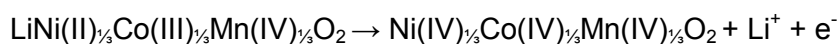
Abbildung 80: REM-Aufnahmen (AK Lorke, Oberflächenaufnahme) von NMC-Elektroden in Abhängigkeit des adaptierten Bindersystems: PVdF (links), Na-CMC (mitte) und PAA (rechts)

Unabhängig vom Bindersystem wurden NMC-Agglomerate erhalten, die in eine Binder-Ruß-Matrix eingebettet sind. Bei einer Variation der Mischzeit zwischen 15 Minuten und 60 Minuten in Verbindung mit PAA/Na-CMC basierten Elektroden wurden keine optischen Unterschiede festgestellt (hier nicht gezeigt).

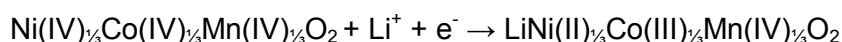
Elektrochemische Charakterisierung

a. PVdF basiertes Bindersystem

Mit NMC basierten Elektroden wurden ebenso Zellen in einer Dreielektrodenanordnung assembliert und zunächst mittels Zyklovoltammetrie charakterisiert. Generell sind für NMC-Elektroden unter Verwendung eines Standardelektrolyten Lithiuminterkalationsreaktionen bzw. die Auslagerung von Lithium unter Reduktion bzw. Oxidation von Nickel bzw. Cobalt entsprechend folgender Reaktionsgleichungen beobachtbar:



Oxidation von Ni(II) zu Ni(IV) bei niedrigeren Potenzialen, Oxidation von Co(III) zu Co(IV) bei höheren Potenzialen, Auslagerung von Lithium aus der Matrix, Ladeprozess;



Reduktion von Co(IV) zu Co(III) bei höheren Potenzialen, Reduktion von Ni(IV) zu Ni(II) bei niedrigeren Potenzialen, Einlagerung von Lithium in die Matrix, Entladeprozess.



In Abbildung 81 sind CVs von NMC-Elektroden für verschiedene Stromabnehmer dargestellt. Bei allen untersuchten Varianten wurden elektrochemisch reversible Reaktionen beobachtet. Der Haftvermittler hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Form des CVs und auf die Lade- bzw. Entladekapazitäten.

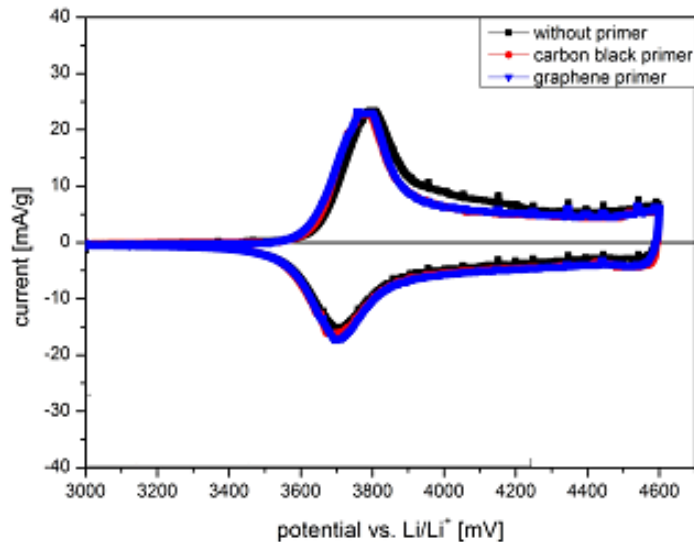


Abbildung 81: Zykelvoltammogramme (Zyklus 3) von NMC-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{V/s}$

Um sowohl die Zyklenstabilitäten als auch die Hochstromfähigkeiten in Abhängigkeit des Haftvermittlers zu beurteilen, wurden Gleichstromzyklisierungskurven mit einer Abschaltspannung von 4,5 V vs. Li/Li^+ aufgenommen. In Abbildung 82 (links) sind die Kapazitäten und in der rechten Abbildung die Polarisationsüberspannungen zwischen Laden und Entladen bei einer Lade- bzw. Entladerate von 1 C dargestellt.

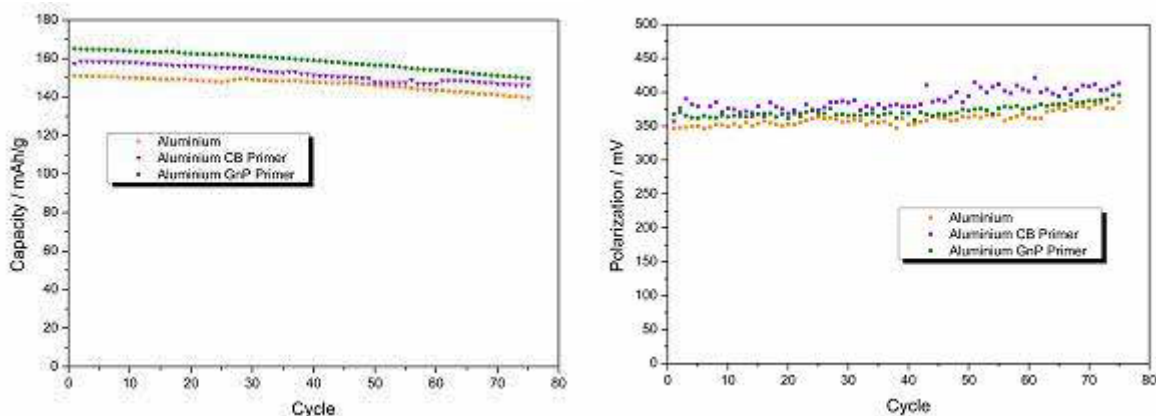


Abbildung 82: Reversible Kapazität (links) und Polarisation (rechts) von NMC-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers bei einer 1 C Lade- bzw. Entladerate



Alle Elektroden zeigten während der Zyklisierung bei einer C-Rate von 1 C über 75 Zyklen Degradationen auf. Außerdem erhöhte sich die Polarisation mit steigender Zyklenzahl. Diese Phänomene sind aktivmaterialbedingt. Einerseits könnte die Struktur von NMC während der elektrochemischen Belastung verändert worden sein, andererseits könnten entweder Metallkationen oder Sauerstoff aus dem Material diffundiert sein. Durch Implementierung eines Primers wurden etwas höhere Kapazitäten beobachtet, wobei durch den Graphenprimer die höchsten Werte erzielt worden sind. In Verbindung mit dem Rußprimer wurden hingegen die höchsten Polarisierungen detektiert. Die Überspannungen der Elektroden ohne Haftvermittler bzw. mit graphenbasiertem Primer lagen auf einem Niveau. Beim Vergleich der Kapazitäten bei verschiedenen C-Raten (siehe Abbildung 83) in Abhängigkeit vom verwendeten Stromabnehmer wurden bis zu einer C-Rate von 2 C höhere Werte bei den Proben mit Haftvermittler festgestellt. Bei einer C-Rate von 4 C lagen alle Kapazitäten auf einem Niveau und bei 8 C wurden die höchsten Kapazitäten bei der Elektrode ohne Haftvermittler erreicht.

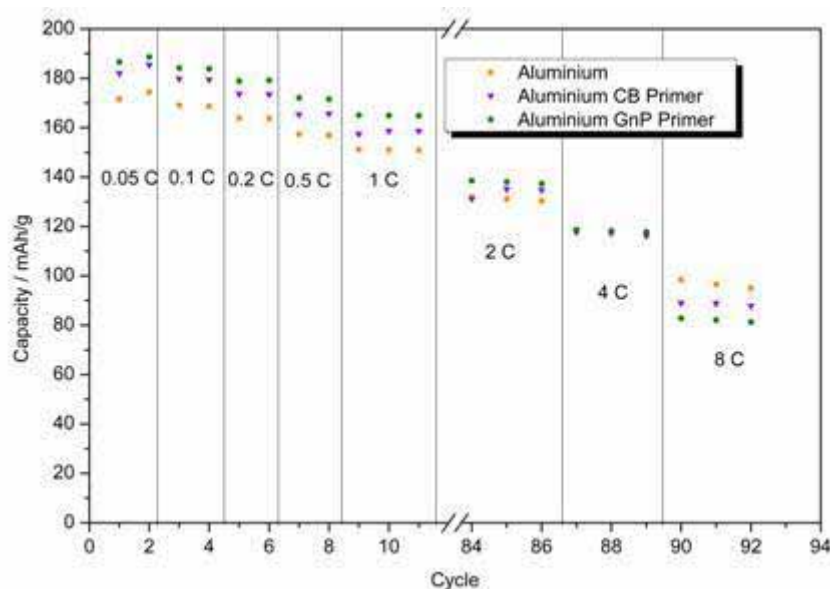


Abbildung 83: Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate von NMC-Elektroden mit verschiedenen Stromabnehmern unter Verwendung von PVdF als Binder

Insgesamt wurde für NMC-basierte Elektroden mit einem PVdF Bindersystem kein signifikanter Einfluss des Haftvermittlers auf die Leistungsfähigkeit festgestellt. Bei geringeren C-Raten wurden zwar bei den Proben mit Haftvermittler höhere Kapazitäten beobachtet, wohingegen sich bei höheren C-Raten die Kapazitäten annäherten bzw. etwas höhere Werte für die Probe ohne Haftvermittler erreicht wurden. Die Kapazitätsunterschiede, speziell im geringeren C-Raten Bereich, können möglicherweise auf Wägefehler zurückgeführt werden. Bei LFP-basierten bzw. bei LTO-basierten Elektroden mit einem PVdF-basierten Bindersystem wurden im Kontrast hierzu speziell bei hohen C-Raten signifikante Unterschiede beobachtet. Außerdem ließ sich bei NMC Elektroden im Gegensatz zu den LFP- bzw. LTO-Elektroden kein Einfluss auf die Polarisationsüberspannung feststellen.



Daher scheint bei NMC Elektroden die elektrische Anbindung an den Stromabnehmer nicht der limitierende Faktor für die Hochstromfähigkeit zu sein.

b. PAA bzw. Na-CMC basierte Bindersysteme

Aufgrund des marginalen Einflusses des Haftvermittlers auf die Leistungsfähigkeit von NMC-Elektroden mit einem PVdF Binder wurden mit den Elektroden auf der Basis von wässrigen Bindersystemen keine CVs aufgenommen. Stattdessen wurde sowohl die Zyklenbeständigkeit als auch die Hochstromfähigkeit von NMC Elektroden mit PAA sowie Na-CMC als Binder in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers analysiert. In Abbildung 84 (links) sind die Kapazitäten und in der rechten Abbildung die Polarisationsüberspannungen zwischen Laden und Entladen bei einer Lade- bzw. Entladerate von 1 C dargestellt.

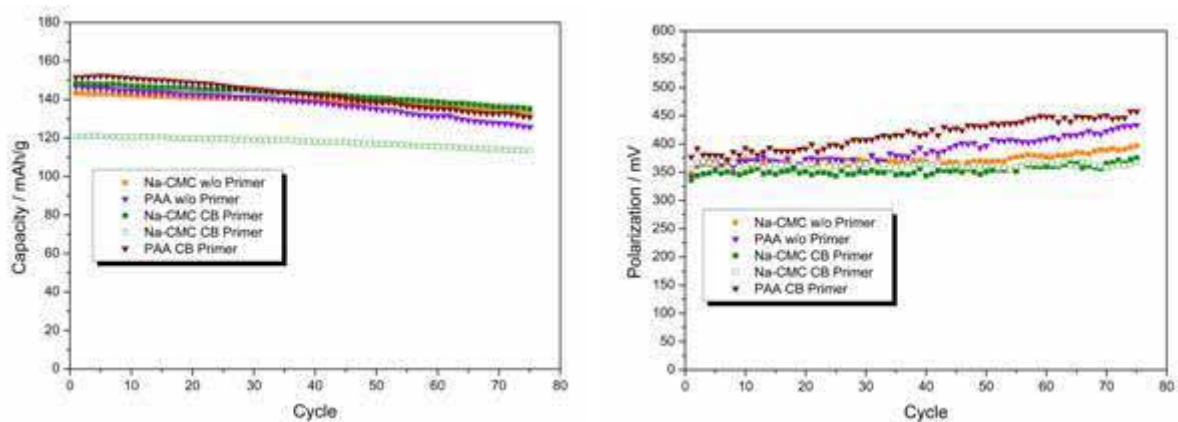


Abbildung 84: Reversible Kapazität (links) und Polarisation (rechts) von NMC-Elektroden in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Stromabnehmers bei einer 1 C Lade- bzw. Entladerate

Wie bereits bei den PVdF basierten NMC Elektroden (siehe Abbildung 82) zeigten die Elektroden Degradationen auf. Neben der Senkung der Kapazitäten stiegen die Polarisierungen mit der Zyklenanzahl an. Die NMC Elektroden mit dem PAA Bindersystem zeigten etwas höhere Kapazitätsverluste und höhere Polarisierungen als die Na-CMC-basierten Elektroden. Es wurde kein erheblicher Einfluss des Haftvermittlers auf den Kapazitätsverlauf der PAA-basierten Proben festgestellt. Im Gegensatz dazu streuten die Resultate der Elektroden mit dem Na-CMC Bindersystem mit Haftvermittler auf Rußbasis. Exemplarisch wurden die Resultate von zwei Experimenten aufgetragen. Einerseits wurde durch den Haftvermittler die Zyklenstabilität erhöht und die absolute Kapazität verringert (hohle olivfarbene Vierecke) und andererseits wurden ähnliche Kapazitäten im Vergleich zu der Elektrode ohne Haftvermittler erzielt (ausgefüllte olivfarbene Vierecke). Da in diesem Fall die Bindersysteme zwischen Haftvermittler und Aktivschicht identisch gewesen sind, kann von partieller Anlösung des Haftvermittlers während der Auftragung der Aktivschicht ausgegangen werden. Somit wurden keine homogenen Doppelbeschichtungen realisiert. Die Elektrodenstruktur wurde lokal derart verändert, dass eine Verringerung der reversiblen Kapazität resultierte. Womöglich bildeten sich durch die lokale Ablösung des Haftvermittlers



an einer anderen Stelle der Elektrode lokale Russagglomerate aus, welche die NMC Partikel ummanteln und somit den Lithium-Ionenaustausch limitieren.

Die Hochstromfähigkeit der oben genannten Elektrodenkonfigurationen ist in Abbildung 85 dargestellt. Bis zu einer C-Rate von 2 C wurden mit dem PAA Bindersystem unabhängig der Vorbehandlung des Stromabnehmers die höchsten Kapazitäten erzielt. Ab C-Raten von 2 C sank die Kapazität der PAA-basierten Proben im Vergleich zu den Na-CMC-basierten Elektroden merklich ab, besonders offenkundig wird dies bei einer C-Rate von 16 C. Betrug die Kapazität der Na-CMC-basierten Proben ca. 45 mAh/g, fiel die Kapazität der PAA-basierten Elektroden auf weniger als 10 mAh/g ab. Auch bei dieser Analyse wurde die Streuung der Resultate der Na-CMC-basierten Elektroden mit Haftvermittler deutlich, wobei sich die Kapazitäten bei hohen C-Raten annäherten. Ein Einfluss des Haftvermittlers auf die elektrische Anbindung der Aktivschicht unabhängig vom gewählten Bindersystem war nicht zu beobachten bzw. stellte sich heraus, dass bei Verwendung von gleichen Bindersystemen bezüglich des Haftvermittlers und der Aktivschicht keine gut reproduzierbaren Resultate infolge von partieller Anlösung des Haftvermittlers während des Auftrages der Aktivschicht beobachtet werden konnten.

Insgesamt wurden bei NMC-basierten Elektroden keine signifikanten Einflüsse des Haftvermittlers auf die Leistungsfähigkeit festgestellt. Vielmehr können die elektrochemischen Charakteristika durch Anpassung des Bindersystems entschieden optimiert werden. Es stellte sich heraus, dass durch Verwendung von PVdF besonders bei hohen C-Raten die besten Resultate erzielt werden konnten. Hierbei wurden Kapazitäten zwischen 80 und 100 mAh/g (bei 8 C) erzielt. Bei PAA-basierten Proben konnten lediglich zwischen 40 und 50 mAh/g bei 8 C erreicht werden.

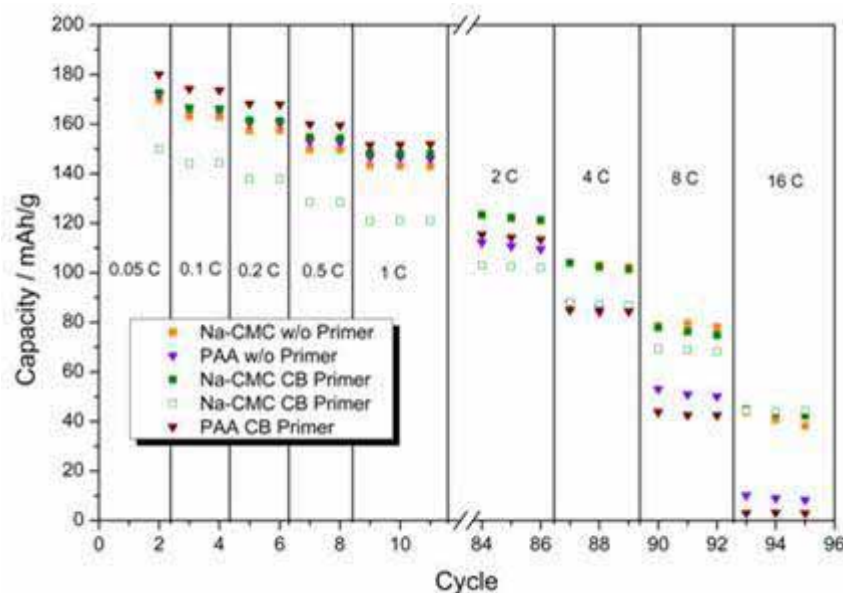


Abbildung 85: Kapazität in Abhängigkeit der C-Rate von NMC-Elektroden auf der Basis von PAA bzw. Na-CMC als Binder mit verschiedenen Stromabnehmern



2.1.4.2.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Projektes wurde anhand von drei verschiedenen Aktivmaterialien der Einfluss von Haftvermittlern in Abhängigkeit des eingesetzten Leitfähigkeitsadditivs auf die Anbindung zum Stromabnehmer und die elektrochemischen Charakteristika untersucht. Es ist nicht möglich eine pauschale Bewertung bezüglich des Haftvermittlers zu geben. Die Partikelstrukturen sowie die Oberflächenbehandlung der jeweiligen Aktivmaterialien sind verschieden und die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass dies erhebliche Auswirkungen auf das gesamte Elektrodensystem hat.

Das „no-strain“ Material (keine Änderung des Volumens der Elementarzelle während der elektrochemischen Charakterisierung) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zeigte die besten Leistungsfähigkeiten in Verbindung mit dem starren Binder PAA auf. Da keine Volumenänderungen während der Zyklisierungen auftreten, wird die Elektrodenstruktur mechanisch nicht belastet. Ein unflexibler, polarer Binder, der zudem die Al_2O_3 -Passivierungsschicht des Aluminiums angreift, stellt hierbei die beste Wahl dar. Bei Verwendung von mechanisch flexiblem PVdF als Binder wurde keine ausreichende elektrische Kontaktierung zum Haftvermittler erreicht. Durch Anpressen der Partikel und durch Implementierung eines Haftvermittlers konnten elektrochemisch reversible Reaktionen realisiert werden, wobei durch den graphenbasierten Haftvermittler sowohl die höchsten Kapazitäten bei hohen C-Raten als auch die niedrigsten Polarisierungen bei einer C-Rate von 1 C beobachtet wurden. Durch Horizontalstellung der Graphennanoplatelets konnte eine elektrische Kontaktierung ins Volumen festgestellt werden und hat somit gegenüber dem Rußhaftvermittler Vorteile hinsichtlich der Leistungsfähigkeit bei den auf PVdF basierten LTO-Elektroden.

Der Haftvermittler hat bei Elektroden mit LiFePO_4 als Aktivmaterial einen erheblichen Einfluss auf das Entladepotenzial und auf die Hochstromfähigkeit. Mit dem graphenbasierten Primer wurden etwas höhere Kapazitäten gegenüber dem Rußhaftvermittler festgestellt, allerdings lag die Abweichung am Fehlertoleranzbereich. Hauptsächlich erfolgte durch den Haftvermittler eine verbesserte elektrische Kontaktierung unabhängig vom Leitfähigkeitsadditiv des Haftvermittlers. Die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode ist ausreichend, sodass die Leitfähigkeitsdots der horizontal stehenden Graphennanoplatelets keinen weiteren positiven Einfluss im Vergleich zum LTO hatten. Außerdem konnte die Haftfestigkeit der Elektrode im Gegensatz zu den LTO-basierten Elektroden durch Implementierung eines Haftvermittlers signifikant angehoben werden. Durch die Kohlenstoffbeschichtung des LFP können die funktionellen Gruppen der Beschichtung mit denen des Haftvermittlers interagieren und somit die Festigkeit der Elektrode steigern.

Die NMC-Partikel bilden im Vergleich zu den anderen im Projekt analysierten Aktivmaterialien ausgeprägte Agglomerate aus, die durch die Prozessierung nicht aufgebrochen werden konnten. Dadurch ergaben sich im Vergleich zu LTO oder LFP andere Elektrodemorphologien. Unabhängig vom Bindersystem wurde die Aktivschicht ausreichend elektrisch an den Stromabnehmer angebunden, sodass ein zusätzlich integrierter Haftvermittler keine Verbesserung der Leistungsfähigkeit dieser Elektroden aufzeigte. Außerdem konnten mit



dem flexiblen Binder PVdF die höchsten Kapazitäten über den kompletten C-Raten-Bereich detektiert werden.

2.2 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Ziel des Projektes war die Aufklärung von Möglichkeiten zum Einsatz von Graphenen und modifizierten Graphenen in den Bereichen PEM-Brennstoffzelle und Li-Ionen-Zellen.

Die Katalysatorschicht in einer PEM-BZ, in der Edelmetall-Nanopartikel auf Graphit als Katalysator verwendet werden, kann von den besonderen Eigenschaften der Graphene profitieren. Auf Graphenen als Substrat können katalytisch aktive Edelmetallpartikel gezielt in der aktiven Dreiphasenzone positioniert und dadurch die benötigte Edelmetallmenge reduziert werden. Aufbauend auf den hier erreichten Ergebnissen sollen in einem Folgeprojekt derartige Katalysatoren weiterentwickelt werden. Dazu befindet sich ein Projektantrag in Vorbereitung.

Die im Bereich der Bipolarplattenherstellung erzielten Ergebnisse zeigen durchaus einen möglichen positiven Einfluss von Graphenen oder Graphen-ähnlichen Materialien auf die Eigenschaften der Platten. Wesentlicher Nachteil sind jedoch die hohen Kosten, die einen Einsatz als Bulk-Material zum jetzigen Zeitpunkt nicht wirtschaftlich machen. Sollten in Zukunft kostengünstige Herstellungsmethoden gefunden werden, ist eine vertiefende Untersuchung zum Einfluss von Graphenen auf die Compoundmaterialien der Bipolarplatten sinnvoll.

Das beschriebene Projekt liefert wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses von Bindersystemen und Leitfähigkeitsadditiven auf die elektrochemischen Eigenschaften verschiedener Elektrodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien. Dabei zeigten sich zwischen den verfügbaren Graphen-ähnlichen Materialien und dem kommerziell verfügbaren Leitruß nur geringe Unterschiede. Inwieweit diese Unterschiede von den verwendeten Aktivmaterialien abhängen, wird zum Teil in anderen Projekten untersucht. Leider konnten die sehr interessant erscheinenden Kompositmaterialien bestehend aus Metallen oder Metalloxiden und Graphen am ZBT nicht untersucht werden. Daher können von unserer Seite zu diesen Materialien keine Aussagen gemacht werden.

2.3 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Im Rahmen dieses Vorhabens sind bislang vom Thema etwas abweichende Fortschritte mit Co/CoO Nanopartikel bzw. Pt-Co-Legierung auf Graphenoberflächen bekannt, siehe hierzu folgende Veröffentlichungen:

- S. Guo, S. Zhang, L. Wu, Co/CoO Nanoparticles Assembled on Graphene for Electrochemical Reduction of Oxygen, Angewandte Chemie International Edition, Heterogeneous Catalysis, S. 11770 – 11773.



- Z. Yan, M. Wang, B. Huang, R. Liu, J. Zhao, Graphene Supported Pt-Co Alloy Nanoparticles as Cathode Catalyst for Microbial Fuel Cell, International Journal of Electrochemical Science, 2010, S. 149 – 158.

2.4 Erfolge oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Messeauftritte

- Fakuma, 18.-22.10.2011, Friedrichshafen, Gemeinschaftsstand NRW
- NRW-Nanokonferenz, 18.-19.09.2012, Dortmund, Begleitausstellung
- Composite Europe, 09.-11.10.2012, Düsseldorf, Gemeinschaftsstand NRW
- Fuel Cell Seminar, 05-08.11.2012, Connecticut, USA

Journalbeiträge

- Marinkas, A.; Arena, F.; Mitzel, J.; Prinz, G.; Heinzl, A.; Peinecke, V.; Natter, H., Graphene as Catalyst Support for Fuel Cell Applications, Journal Carbon, eingereicht

Konferenzbeiträge

- M. Grundler, Graphene in Brennstoffzellen und Lithium-Ionen-Batterien, Inno.CNT-Jahreskongress, 30.01.-01.02.2012, Bayreuth
- M. Grundler; Graphene for composites with high electrical and thermal conductivity; Material Science Engineering (MSE), 25-27.09.2012, Darmstadt
- S. Wennig, Batteries 2011 in Cannes-Mandelieu (“Influence of adhesion promoters containing different carbons on the performance of lithium ion batteries“)

Poster

- S. Wennig, B. Oberschachtsiek, X. Feng, M. Klapper, H. Natter, G.M. Prinz, F. Mahlendorf, 3. Jahreskongress der Innovationsallianz CNT, 25. bis 27. Januar 2011, Schloss Ettlingen
- S. Wennig, Kraftwerk Batterie 2011 in Aachen (“Influence of the electrode microstructure on the performance of lithium titanate based anodes for lithium ion batteries“)
- S. Dobrowolny, F. Mahlendorf, G. Prinz, A. Heinzl, S. Wennig, B. Oberschachtsiek, Advanced Automotive Battery Conference, Februar 2013, Pasadena, USA (“Performance of Li-ion battery electrodes with graphenes as conductive additive and graphene-based adhesion layers“)

