DLR Projektträger

Projektträger für das
Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

INDUSTRIELLE GEMEINSCHAFTSFORSCHUNG

Schlussbericht vom 08.09.2026

zum IGF-Vorhaben Nr.: 01IF22140N

Thema

KultBat (Kompositgalvanogeformte ultraleistungsdichte Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien)

Berichtszeitraum

01.01.2025 bis 31.03.2026

Forschungsvereinigung

Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V. - DGO

Forschungseinrichtung(en)

FE 1= Hochschule Aalen, Fakultät Maschinenbau und Werkstofftechnik, Zentrum Elektrochemische Oberflächentechnik, Beethovenstr. 1, 73430 Aalen

FE 2= Technische Universität Ilmenau, Institut für Werkstofftechnik, Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, Gustav-Kirchhoff-Str. 6, 98693 Ilmenau

Hochschule Aalen
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

TECHNISCHE UNIVERSITÄT ILMENAU

INDUSTRIELLE GEMEINSCHAFTSFORSCHUNG

Inhaltsverzeichnis

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse 3

1.1 Arbeitspaket 1: Versuchsmatrix 3

1.2 Arbeitspaket 2: Funktionalisierung 3

1.3 Arbeitspaket 3: Aluminiumabscheidung 8

1.4 Arbeitspaket 4: Dispersionsabscheidung 17

1.5 Arbeitspaket 5: Charakterisierung 32

1.6 Arbeitspaket 6: Zellzyklierungen und EIS 35

1.7 Arbeitspaket 2: Funktionalisierung 37

1.8 Arbeitspaket 3: Aluminiumabscheidung 37

1.9 Arbeitspaket 4: Dispersionabscheidung 42

1.10 Arbeitspaket 5: Charakterisierung 47

1.11 Arbeitspaket 6: Zellziklierungen und EIS 49

2 Verwendung der Zuwendung 51

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 52

4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten 53

5 Wissenstransfer in die Wirtschaft 54

6 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft 55

6.1 Durchgeführte Transfermaßnahmen (vom Projektstart bis zum Projektende) 55

6.2 Geplante Transfermaßnahmen (nach Projektende) 58

6.3 Zusätzlich für CORNET-Vorhaben: Ergebniszusammenfassung des internationalen CORNET-Gesamtprojekts und erzielter Mehrwert durch die internationale Zusammenarbeit 58

7 Literaturverzeichnis 59

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

- FE 1: Hochschule Aalen

1.1 Arbeitspaket 1: Versuchsmatrix

Zu Projektbeginn wurden auf Basis einer ausführlichen Literaturrecherche die grundlegenden Methoden, Materialien und Versuchsparameter für die weiteren Arbeiten festgelegt. Als Basiselektrolyt für die Aluminiumabscheidung wurde eine Ionische Flüssigkeit aus $AlCl_3$ und [EMIm]Cl ausgewählt. Zunächst wurde damit die reproduzierbare Galvanoformung von Aluminium ohne Partikelzusatz erarbeitet; anschließend wurde die Versuchsmatrix auf die Dispersionsabscheidung mit inerten Modellpartikeln wie Nickel und Diamant sowie auf Batterieaktivmaterialien erweitert. Für die Aktivmaterialien LFP, NMC und NCA wurden parallel mögliche Funktionalisierungsstrategien vorausgewählt. Die untersuchten Stoffgruppen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die so aufgebaute Versuchsmatrix bildete über die Projektlaufzeit die Grundlage für die systematische Variation von Substrat, Stromdichte, Temperatur, Hydrodynamik, Partikelkonzentration und Partikelfunktionalisierung sowie für die anschließende elektrochemische und mechanische Bewertung der hergestellten Folien.

Tabelle 1: Im Projekt geplante Materialklassen für die Funktionalisierung der Aktivmaterialien

Gruppe	Beschichtungsmaterial
Leitfähige Polymere	Polypyrrol, Polythiophen, Polyanilin, …
Übergangsmetallsulfide	MoS_2, TiS_2, …
Binäre und ternäre Vanadiumoxide	V_2O_5, Li_3VO_4
Sonstiges	Graphit, Phosphate, …

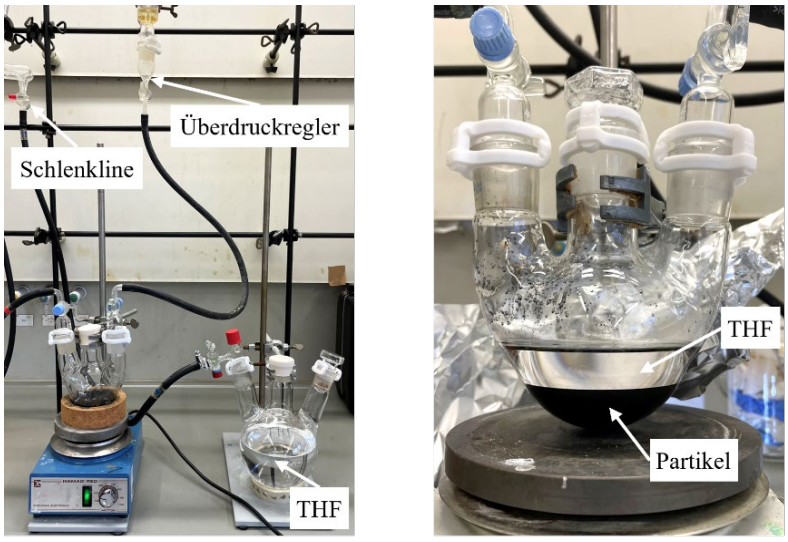
1.2 Arbeitspaket 2: Funktionalisierung

Die Arbeiten zur Partikelfunktionalisierung wurden nach dem Aufbau des grundlegenden Know-hows zur Aluminiumabscheidung aufgenommen. Der verzögerte Projektstart der TUIL machte es erforderlich, an der HSAA zunächst die Wechselwirkungen zwischen Aluminiumabscheidung, Aktivmaterial und Partikelleitfähigkeit zu klären. Die Auslagerungs- und Strukturuntersuchungen an LFP, NMC und NCA sowie die Versuche mit leitfähigen Nickelpartikeln führten zur Fokussierung auf NCA: Die NCA-Partikel sind im Gegensatz zum untersuchten LFP nicht porös, zeigen eine vergleichsweise hohe chemische und strukturelle Stabilität im [EMIm]Cl/$AlCl_3$-Elektrolyten und vermeiden damit eine ausgeprägte Elektrolytverschleppung. Gleichzeitig zeigten die Versuche mit metallischen Nickelpartikeln, dass eine erhöhte Partikelleitfähigkeit ein strukturiertes Schichtwachstum begünstigt. Ziel der Funktionalisierung war deshalb, die Stabilität und elektrochemische Zugänglichkeit des Aktivmaterials zu erhalten und gleichzeitig die Oberflächenleitfähigkeit so zu verändern, dass Einbau und Strukturbildung in der Kompositgalvanoformung verbessert werden.

1.2.1 Durchgeführte Arbeiten und Methodik

Zur Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit wurden NCA-Partikel mit Lithiumalanat ($LiAlH_4$) funktionalisiert. LiAlH4 diente als starkes Reduktionsmittel mit dem Ziel, Nickel-Ionen im oberflächennahen Bereich des Oxids partiell zu elementarem Nickel (Ni^0) zu reduzieren. Die Umsetzung wurde unter Argonschutzgas an einer Schlenkline durchgeführt, um Hydrolyse und Feuchteeintrag zu vermeiden.

Der hierfür verwendete Schlenkaufbau und die nach der Reaktion in THF sedimentierten Partikel sind in Abbildung 1 dargestellt.



(a) (b)

Abbildung 1: (a) Versuchsaufbau für die Funktionalisierung von NCA mittels $LiAlH_4$. (b) Dreihalskolben nach der Funktionalisierung mit sedimentierten Partikeln in THF

Für die großskaligen Ansätze wurden die NCA-Partikel in THF dispergiert und bei 300 rpm über fünf Tage mit LiAlH4 umgesetzt. Nach der Reaktion wurden die Partikel mehrfach mit THF gereinigt, getrocknet und anschließend unter anderem mittels REM, EDX und XRD charakterisiert. Tabelle 2 zeigt die unterschiedlichen Chargen und Parameter der Funktionalisierung.

Tabelle 2: Dokumentierte Ansätze zur Funktionalisierung von NCA mit LiAlH4

Charge	NCA [g]	THF [mL]	LiAlH4 [mL]	funktionalisiertes NCA [g]	dokumentiertes Ergebnis
1	20	40	2,8	-	kein metallisches Ni; keine neuen Peaks
2	60	60	84	61,85	EDX bestätigt NCA; Lade-/Entladekurven einer KGF-Elektrode
3	60	60	86	66,5	EDX bestätigt NCA; keine bzw. zu wenig elektrochemisch aktives AM in der Kathode
4 (gemahlen)	4	25	15,6 (ganzer Partikel)	3,66	XRD: Li_2NiO_2, Al, $LiCoNiO_2$

Als zweite Funktionalisierungsroute wurde Polypyrrol (PPy) durch In-situ-Polymerisation als leitfähige Polymerschicht auf NCA erzeugt. Hierzu wurden 0,25 g Pyrrol als Monomer, 7,574 g Eisen(III)-p-toluolsulfonathexahydrat als Oxidationsmittel, 50 mL Ethanol als Lösungsmittel und 10 g NCA eingesetzt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2 dargestellt.

Das Pyrrol wurde mit einer Pipette langsam in die Reaktionsmischung eingetropft. Die Polymerisation erfolgte in einem Eisbad bei 0 bis 2 °C über zwei Stunden. Durch die niedrige Temperatur wurde die Reaktion kontrolliert geführt und die Bildung einer dünnen intrinsisch leitfähigen Polymerschicht begünstigt. Nach Abschluss der Polymerisation wurden die Partikel durch Dekantieren abgetrennt und mit Ethanol gewaschen, um Nebenprodukte zu entfernen. Anschließend erfolgte die Trocknung im Argonstrom. Die gleichzeitige Dotierung durch das Eisen(III)-p-toluolsulfonat während der Polymerisation diente der Erhöhung der Leitfähigkeit der resultierenden PPy-Schicht.

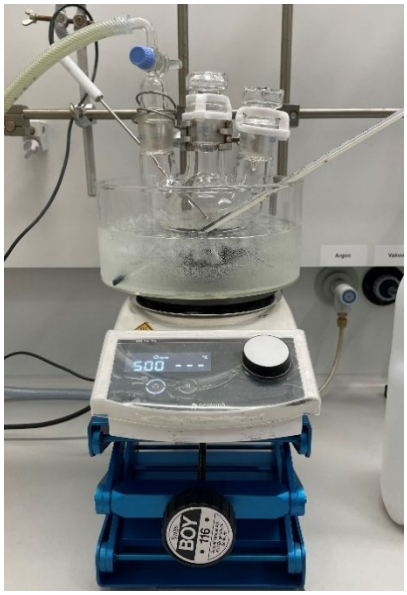


Abbildung 2: Versuchsaufbau für die Funktionalisierung von NCA mittels Polypyrrol

1.2.2 Ergebnisse und Bewertung

Bei der $LiAlH_4$-Funktionalisierung traten zu Beginn der Reaktion Blasen und Schaum auf. Nach der Sedimentation wurde auf den Partikeln eine weiße Substanz beobachtet, die als Aluminiumhydroxid beziehungsweise als oxidierte Aluminiumverbindung in Betracht gezogen wurde. Die Auswertung der Chargen ergab aus jeweils 60 g NCA 61,85 g funktionalisiertes Pulver für Charge 2 und bei der Reproduktion 66,5 g für Charge 3.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3 und 4 zeigen nach der Funktionalisierung Veränderungen der Primärkristalloberflächen. Im ersten Ansatz verschwanden die scharfen Kanten teilweise und zusätzlich war ein hellerer, strukturierter Feststoff auf den Partikeln vorhanden. Eine eindeutige stoffliche Zuordnung war mittels EDX nicht möglich, da die Elemente des Reduktionsmittels $LiAlH_4$ entweder bereits im NCA enthalten sind oder nach der Reaktion gasförmig vorliegen und nicht auf dem Pulver verbleiben.

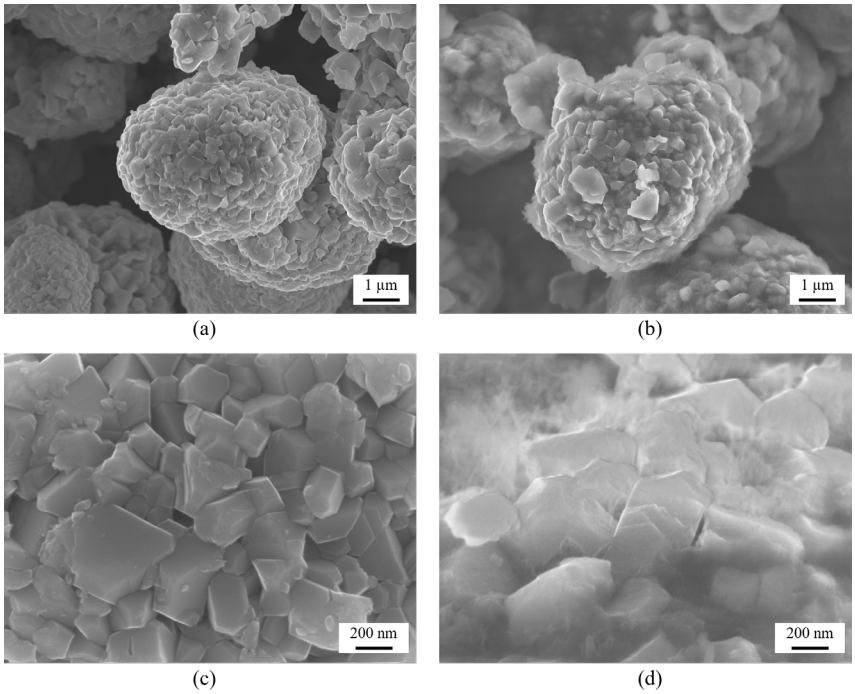


Abbildung 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von NCA-Partikeln. (a) und (c): Neuzustand.(b) und (d): mit $LiAlH_4$ funktionalisiertes NCA aus Charge 2

Bei einer Wiederholung unter vergleichbaren Bedingungen war die im ersten Ansatz beobachtete Oberflächenveränderung nicht in gleicher Weise reproduzierbar. Die Unterschiede zwischen den in Chargen waren zwar morphologisch erkennbar, konnten jedoch analytisch mittels EDX nicht eindeutig bestimmt werden.

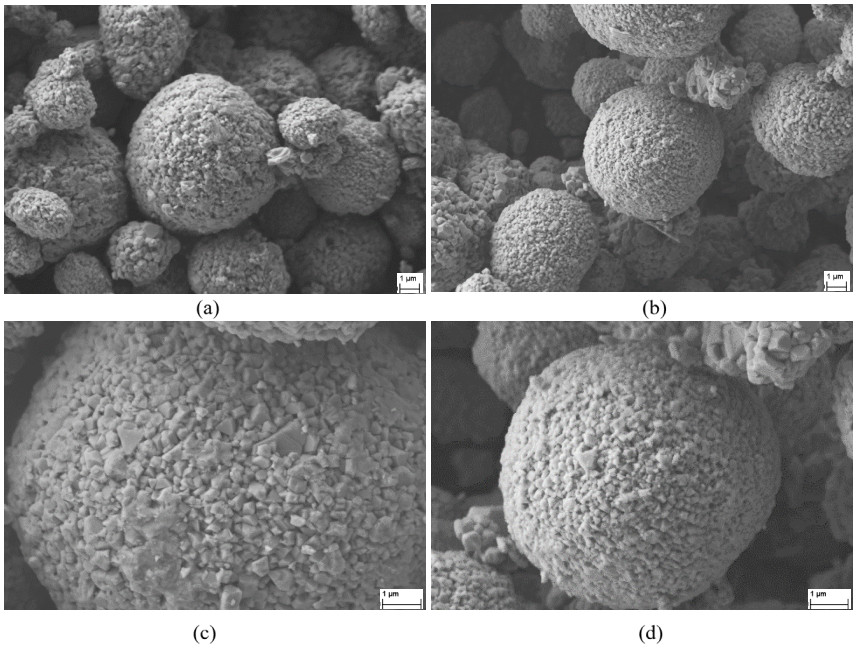


Abbildung 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von NCA-Partikeln. (a) und (c): Neuzustand (b) und (d): mit $LiAlH_4$ funktionalisiert Versuch 2

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahmen in Abbildung 5 zeigen nach der Funktionalisierung mit Polypyrrol Veränderungen der Partikeloberfläche. Diese können auf die aufgebrachte Polypyrrol-Funktionalisierung hindeuten, erlauben allein jedoch keinen eindeutigen Nachweis der Beschichtung.

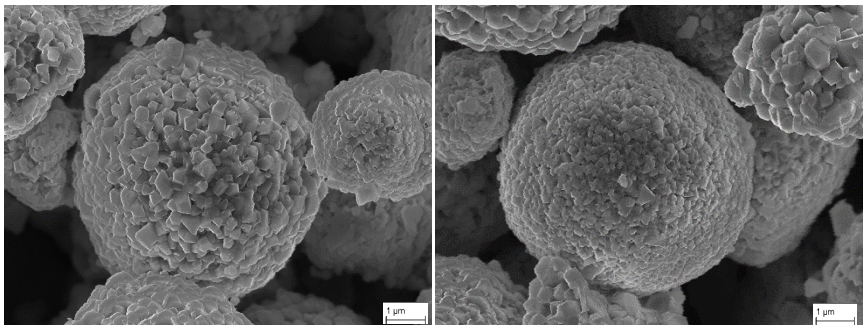


Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von NCA-Partikeln. (a) Neuzustand und (b) mit Polypyrrol funktionalisiert

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) der PPy-funktionalisierten NCA-Partikel in Abbildung 6 zeigte im Temperaturbereich von 25 bis 800 °C einen zusätzlichen Massenverlust von Δ0,83 % gegenüber dem unbehandelten NCA. Dieser geringe Polymeranteil wurde als Hinweis auf eine erfolgreiche, dünne PPy-Funktionalisierung bewertet. Eine dünne Schicht ist für die Zielsetzung vorteilhaft, da sie die Oberflächenleitfähigkeit erhöhen kann, ohne den Aktivmaterialanteil wesentlich zu belasten. Aus den Versuchen wurden als Optimierungsansätze eine Verdünnung des Pyrrols vor der Zugabe, eine Verlängerung der Rührzeit über Nacht sowie eine Reduktion der Spülschritte auf zwei Durchgänge abgeleitet, um Gleichmäßigkeit und Schichterhalt zu verbessern.

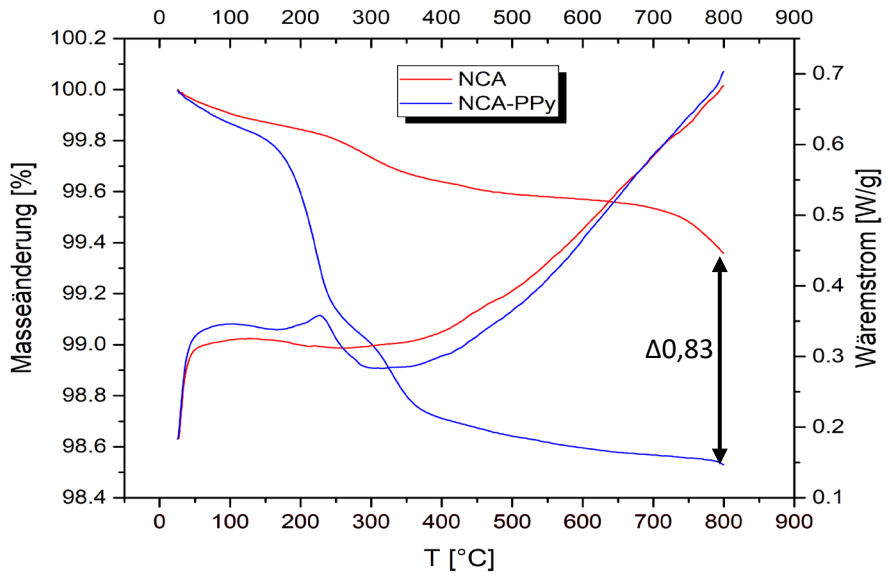


Abbildung 6: TGA von NCA mit Polypyrrol-Funktionalisierung

1.2.3 Funktionalisierung mit Polyfurfurylalkohol

Im letzten Projektjahr wurde zusätzlich eine Funktionalisierung von NCA mit Polyfurfurylalkohol untersucht. Die XRD-Auswertung zeigte gegenüber dem Ausgangsmaterial verbreiterte Signale. In der Abschlussauswertung wurde dies als möglicher Hinweis auf eine carbonhaltige Phase diskutiert; eine eindeutige Phasenzuordnung war auf Basis der vorliegenden Daten jedoch nicht möglich (vgl. Abbildung 7).

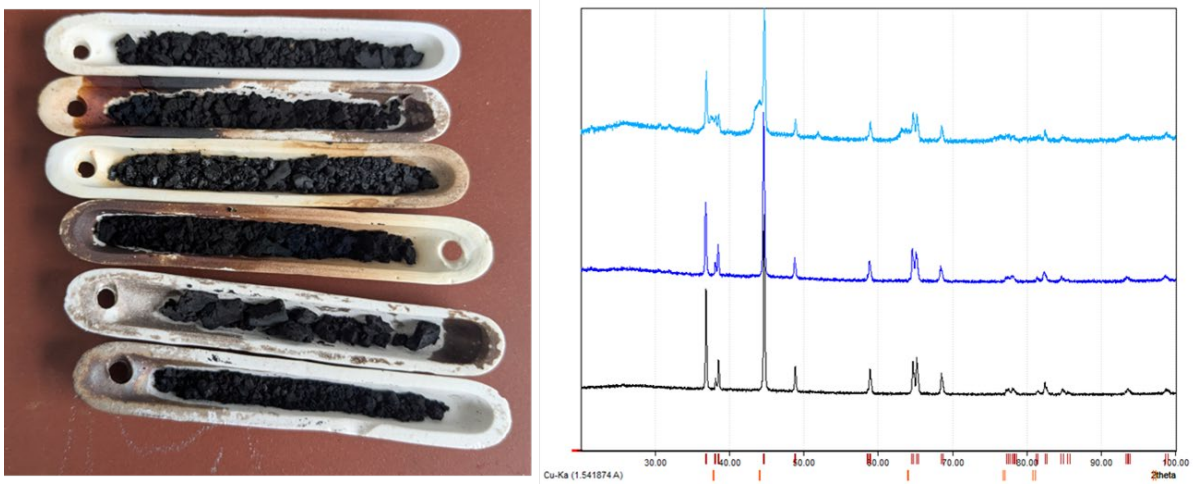


Abbildung 7: NCA nach Funktionalisierung mit Polyfurfurylalkohol und zugehörige XRD-Auswertung

1.2.4 Bewertung einer NCA-Eigensynthese

Ergänzend wurde die eigene Synthese eines NCA-Zielmaterials mit der Zusammensetzung $Li_{1.05}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$bewertet. Die Synthese wurde grundsätzlich als technisch möglich eingestuft. Für eine längerfristige Umsetzung im Projektkontext wurde sie jedoch aufgrund des ungünstigen Kosten-Nutzen-Verhältnisses und der mit der Synthese verbundenen nicht unerheblichen Risiken als wirtschaftlich nicht sinnvoll bewertet. Die weiteren Arbeiten konzentrierten sich deshalb auf kommerziell verfügbares NCA und dessen gezielte Oberflächenfunktionalisierung.

1.3 Arbeitspaket 3: Aluminiumabscheidung

1.3.1 Elektrolytansatz

Als Elektrolyt für die Aluminiumabscheidung wurde eine Ionische Flüssigkeit aus $AlCl_3$ und [EMIm]Cl im molaren Verhältnis 1,5:1 eingesetzt. Für einen Ansatz wurden 1000 g [EMIm]Cl-Pulver (>98 %, IL-0093-HP-1000, IOLITEC Ionic Liquids Technologies GmbH, Heilbronn, Deutschland) und 1364,1 g $AlCl_3$-Granulat (99 %, abcr GmbH, Karlsruhe, Deutschland) verwendet; daraus ergab sich ein Elektrolytvolumen von ca. 1,75 L. Aufgrund der Feuchteempfindlichkeit beider Komponenten erfolgte die gesamte Herstellung unter Schutzgas (Argon beziehungsweise Stickstoff).

Das gelieferte [EMIm]Cl wies zunächst einen zu hohen Restfeuchtegehalt auf und wurde deshalb vor dem Elektrolytansatz getrocknet. Hierzu wurde das Pulver auf zwei 1 L Kolben verteilt, die in Ölbädern temperiert wurden. Die Trocknung an der Schlenkline erfolgte 48 h bei 60 °C, bis mittels Karl-Fischer-Titration ein

Wassergehalt unter 100 ppm bestätigt wurde. Das eingesetzte $AlCl_3$ war bereits ausreichend trocken und konnte ohne zusätzliche Trocknung verwendet werden.

Der Elektrolyt wurde in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre angesetzt. $AlCl_3$ und [EMIm]Cl wurden portionsweise abwechselnd in eine 2 L Glasflasche gegeben; vor der jeweils nächsten Zugabe wurde die Verflüssigung der Salze abgewartet. Während des Ansatzes wurde eine Temperatur von 80 °C nicht überschritten, um eine thermische Zersetzung zu vermeiden. Anschließend wurde der Elektrolyt 24 h bei 600 rpm homogenisiert. Im $AlCl_3$ enthaltene Eisenionen wurden durch Zementation an handelsüblicher Aluminiumfolie entfernt. Dabei änderte sich die Elektrolytfarbe von dunkelbraun zu hellbraun (Abbildung 8).



Abbildung 8: Ausarbeitung von Eisenionen durch Zementation auf Aluminiumfolie

1.3.2 Abscheidung haftfester Aluminiumschichten

Aufgrund des verzögerten Projektstarts der TUIL wurden an der HSAA zunächst zusätzliche grundlegende Versuche zur Aluminiumabscheidung durchgeführt. Dabei wurden sowohl haftfeste Aluminiumschichten auf Stahl als auch ablösbare Aluminiumfolien auf unterschiedlichen Substratmaterialien hergestellt. Diese Vorarbeiten dienten dazu, einen reproduzierbaren Prozessrahmen für die spätere Kompositgalvanoformung festzulegen.

Für die Abscheidung von haftfesten Schichten wurden die Stahlsubstrate zuerst außerhalb der Glovebox entfettet und in Salzsäure gebeizt. Die getrockneten Substrate wurden anschließend in die Glovebox eingeschleust, wo sie erneut vorbehandelt wurden, da sich in der Zwischenzeit eine neue, dünne Oxidschicht gebildet hatte. Für die Vorbehandlung in der Glovebox wurde ein Elektrolyt verwendet, wie oben beschrieben. In diesem wurden die Substrate fünf Minuten lang mit +1,1 V vs. Al/Al^{3+} anodisch polarisiert, um die Oxidschicht zu entfernen. Anschließend wurden die Substrate entnommen, mit einem Papiertuch abgewischt und in den Beschichtungselektrolyt eingesetzt. Für die Abscheidungsversuche wurde mit der Software JMP ein Versuchsplan erstellt, wie er in Tabelle 3 dargestellt ist. Als Zielschichtdicke wurden 10 µm angestrebt. Nach der Abscheidung wurden die Proben aus dem Elektrolyten entnommen und vorsichtig mit einem Papiertuch abgewischt. Anschließend wurde sie ausgeschleust und mit VE-Wasser und Isopropanol gereinigt.

Die Schichtdicke wurde mit einem magnetinduktiven Schichtdickenmessgerät (FISCHERSCOPE MMS PC2, HELMUT FISCHER GmbH, Sindelfingen, Deutschland) bestimmt. Für reproduzierbare Messungen wurde eine Maske angefertigt, mit der die Messsonde stets an identischen Positionen angesetzt werden konnte.

Zur Ermittlung des Wirkungsgrades wurde die Schichtmasse über eine Differenzwägung bestimmt. Da sich das Stahlsubstrat bei der unmittelbar vor der Beschichtung durchgeführten anodischen Vorbehandlung in Abhängigkeit von der Stromdichte teilweise auflöste, konnte die übliche Wägung vor und nach der Beschichtung nicht verwendet werden. Stattdessen wurde die beschichtete Probe zunächst mit einer Feinwaage (Talent TE214S, Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) gewogen. Anschließend wurde die Aluminiumschicht in 1,0 M Natronlauge vollständig aufgelöst, die Probe gespült, über Nacht unter Vakuum getrocknet und erneut gewogen. Die Massendifferenz wurde als Schichtmasse verwendet und mit der nach dem Faraday-Gesetz berechneten Masse zur Bestimmung des Wirkungsgrades verglichen.

Tabelle 3: Versuchsplan zur Abscheidung haftfester Aluminiumschichten

	Muster	Tag	Stromdichte [mA/cm²]	Temperatur [°C]	Rührgeschwindigkeit [-]	Abscheiderate [µm/min]	Wirkungsgrad [%]	Streuung [%]
1	−−−	1	10	30	1	•	•	•
2	+−+	1	20	30	3	•	•	•
3	−++	1	10	50	3	•	•	•
4	000	1	15	40	2	•	•	•
5	++−	1	20	50	1	•	•	•
6	−−+	2	10	30	3	•	•	•
7	+++	2	20	50	3	•	•	•
8	−+−	2	10	50	1	•	•	•
9	+−−	2	20	30	1	•	•	•

Nachdem die jeweiligen Abscheidungsversuche beendet waren, wurden die Substrate aus dem Elektrolyten entnommen. Dabei hat sich gezeigt, dass nahezu alle Aluminiumschichten raue Aufwüchse in den Randbereichen aufwiesen. In den meisten Fällen war dies relativ schwach ausgeprägt, wie es in Abbildung 9 links beispielhaft gezeigt ist. Bei den Versuchen 5 und 9 war dieser Effekt stärker ausgeprägt. Hier wurde an den Rändern dendritisches Aluminium abgeschieden (Abbildung 9, rechts). Des Weiteren hat sich während diesen beiden Versuchen teilweise abgeschiedenes Aluminium vom Substrat gelöst und lag in Form von Flittern im Elektrolyten dispergiert vor.

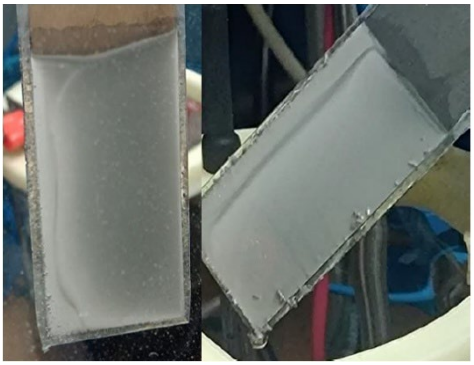


Abbildung 9: Aluminiumschichten auf einem Stahlsubstrat

Mit Ausnahme des Substrats aus Versuch 9 zeigen alle Proben ein inhomogenes Schichtbild (siehe Abbildung 10). Es fällt zudem auf, dass die Oberkanten der Schichten teilweise trichterförmig verlaufen. Außerdem sind in den Randbereichen Flecken erkennbar. Beim Trocknen konnte beobachtet werden, dass es auch bei mehrfachem Spülen wiederholt zu Fleckenbildung an den Kanten kam. Dabei trat Flüssigkeit aus dem Spalt zwischen Substrat und dem Epoxidharz, in dem die Substrate eingebettet waren, aus. Die Spalten waren mit bloßem Auge nicht zu erkennen.

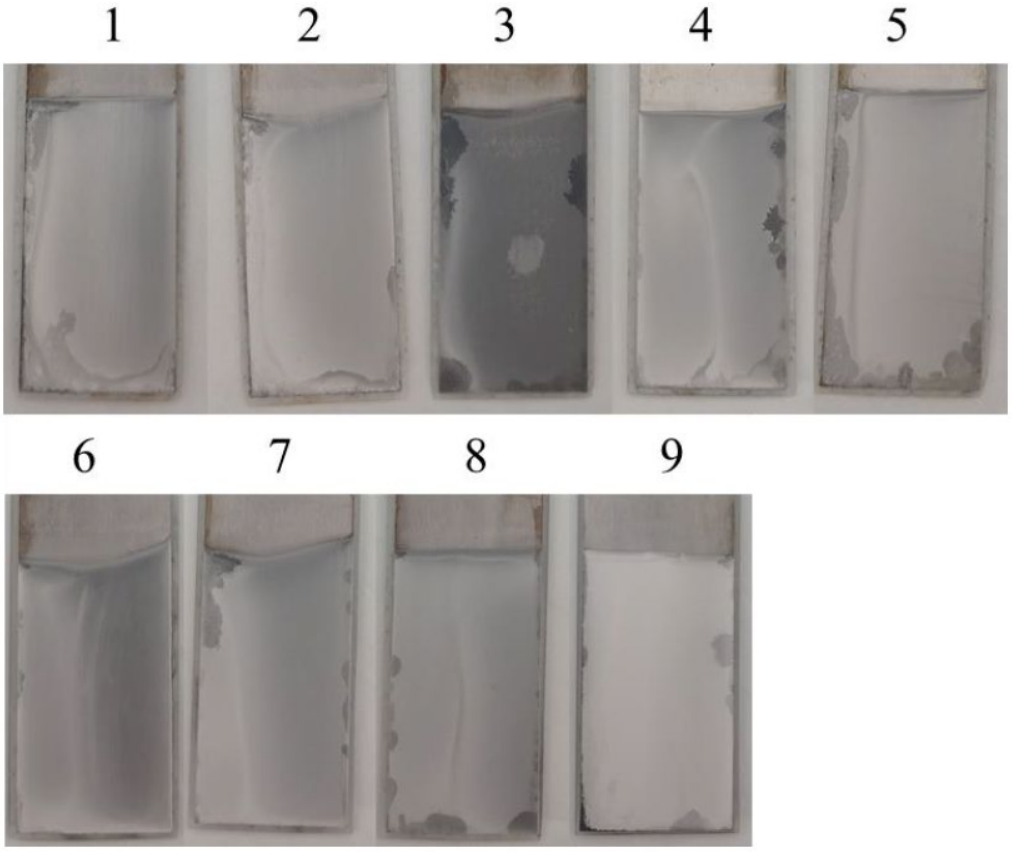


Abbildung 10: Aluminiumschichten die mit verschiedenen Parametern abgeschieden wurden

Zur Bestimmung der Abscheiderate sowie der Streuung in Abhängigkeit der Stromdichte, Temperatur und Rührgeschwindigkeit, wurden die jeweiligen Schichtdicken an mehreren Messpunkten mit dem magnetischen Messerverfahren bestimmt. Alle Messwerte eines Substrats wurden dann gemittelt und mit Hilfe der Expositionszeit die Abscheiderate berechnet. Die Streuung wurde als die Standardabweichung aller Messwerte definiert. Zusätzlich wurde die Masse der beschichteten sowie der gestrippten Substrate ermittelt, um aus der Differenz mittels Faraday-Gesetz den Wirkungsgrad zu berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 den jeweiligen Versuchen und Parametersätzen zugeordnet. Die Werte des Wirkungsgrades zeigen jedoch, dass die Differenzwägung mit den Aufgelösten Schichten in diesem Fall kein zuverlässiges Verfahren ist.

Tabelle 4: Auswertung des Versuchsplans.

	Muster	Tag	Stromdichte [mA/cm²]	Temperatur [°C]	Rührgeschwindigkeit [-]	Abscheiderate [µm/min]	Wirkungsgrad [%]	Streuung [%]
1	−−−	1	10	30	1	0,2	118,9	30,2
2	+−+	1	20	30	3	0,36	102,6	32,2
3	−++	1	10	50	3	0,23	123,3	49
4	000	1	15	40	2	0,32	113,1	34,3
5	++−	1	20	50	1	0,35	86,7	36,2
6	−−+	2	10	30	3	0,22	98,8	44
7	+++	2	20	50	3	0,42	96,8	37
8	−+−	2	10	50	1	0,23	100,6	45,5
9	+−−	2	20	30	1	0,28	59,1	43,7

1.3.3 Galvanoformung von Aluminiumfolien auf planaren Substraten

Nachdem die Versuche zur Abscheidung haftfester Aluminiumschichten abgeschlossen waren, folgten die Versuche zur Galvanoformung von Aluminiumfolien. Dafür wurden verschiedene Substrate verwendet, um

deren Einfluss auf die Schicht zu untersuchen. Für die Abscheidung wurden 600 mL des oben beschriebenen Elektrolyten verwendet. Als Substrate kamen passivierter Stahl, austenitischer Cr-Ni-Stahl 1.4301, Molybdän und Glassy Carbon zum Einsatz. Um eine scharfe Kante zum späteren Abziehen der Schicht zu erhalten, wurden die Substrate mit glasfaserverstärktem PTFE-Klebeband maskiert, wie es in Abbildung 11 zu sehen ist. Vor dem Maskieren wurde das Stahlsubstrat für 5 min in 20 Vol.-% HNO3 passiviert und anschließend mit Isopropanol gereinigt. Die restlichen Proben wurden lediglich mit Isopropanol gereinigt. Für die Abscheidung wurde eine Stromdichte von 17 mA/cm², eine Rührgeschwindigkeit von 250 u/min und eine Temperatur von 50 °C gewählt. Die Zielschichtdicke betrug 15 µm.



Abbildung 11: Maskiertes Substrat für die Galvanoformung aus rostfreiem Stahl

Nach der Abscheidung wurden die Substrate mit der Schicht ausgeschleust und mit VE-Wasser gespült. Nach dem Entfernen des Klebebands konnten die Schichten vorsichtig mit einem Skalpell abgezogen werden.

Die Aluminiumschichten auf den Stahlsubstraten wiesen in der Mitte eine geringere Haftung auf als an den Rändern. Daher konnte die Schicht nicht gleichmäßig abgezogen werden, was zum Einreißen der Schicht an den Rändern führte. Zu sehen ist, dass sich die Aluminiumfolie von selbst aufrollt, was auf die mechanische Belastung beim Abziehen zurückzuführen ist. Die Schichten auf den anderen Substraten wiesen eine signifikant geringere Haftfestigkeit im Vergleich zu den Schichten auf den Stahl-Substraten auf. Somit konnten die Folien leicht abgezogen werden. Lediglich am Rand sind auch bei diesen Folien defekte zu erkennen. Die geringste Haftfestigkeit wies dabei die Aluminimbeschichtung auf den Glassy Carbon-Substrat auf, welche sich bereits beim Spülen teilweise vom Substrat löste. Diese Folie zeigt außerdem viele defekte und ist inhomogen. Die besten Ergebnisse wurden bei austenitischem Cr-Ni-Stahl 1.4301 erzielt, da hier die Haftfestigkeit gut genug war damit die Folie nicht von selbst abfällt aber gleichzeitig nicht zu gut, sodass die Folie noch abgezogen werden konnte. Außerdem ist die Schicht hier am homogensten, wie in Abbildung 12 zu sehen ist [1].

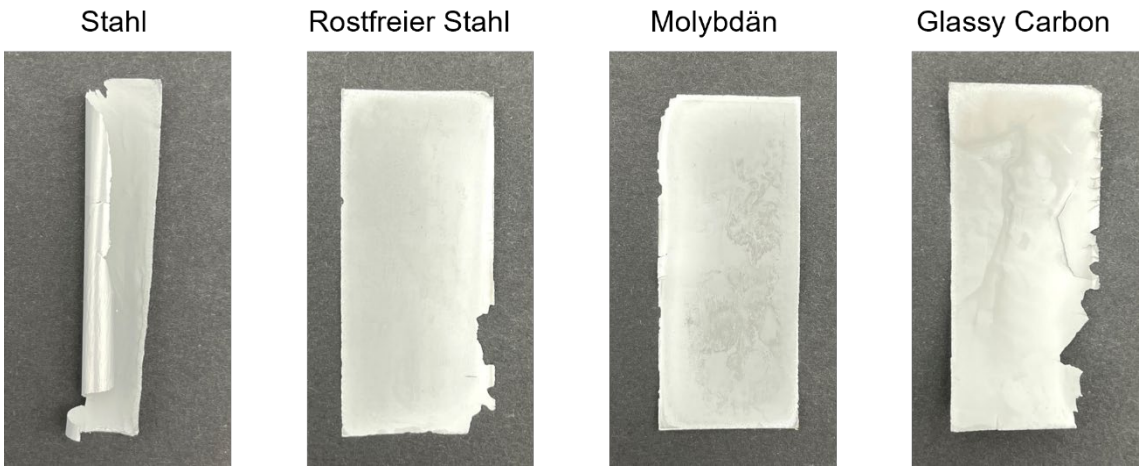


Abbildung 12: Abgezogene Aluminiumfolien auf verschiedenen Substraten

1.3.4 Galvanoformung von Aluminiumfolien auf rotierenden Substraten

Für die spätere Kompositgalvanoformung wurde die planare Abscheidung auf einen zylindrischen, rotierenden Aufbau übertragen. Ziel war es, die Einflüsse von Stromdichte, Zylinderrotation und Hydrodynamik auf die Folientopographie zu bestimmen und zugleich einen reproduzierbaren Versuchsaufbau für die nachfolgenden Dispersionsabscheidungen zu etablieren. Der hierfür entwickelte Aufbau bestand aus einem Gehäuse aus PEEK und einem Zylinder aus rostfreiem Stahl (1.4301, Hans-Erich Gemmel & Co. GmbH, Berlin, Deutschland). Im Gehäuse lief eine Rollenkette, die mechanisch mit dem Zylinder verbunden war und gleichzeitig als Stromleiter diente. Der Antrieb erfolgte über einen am oberen Ende des Gehäuses montierten elektrischen Schrittmotor. Zur reproduzierbaren Positionierung des Aufbaus im Becherglas wurde eine Halterung mittels 3D-Druck hergestellt. Für die Abscheidung kamen zwei Aluminiumanoden (192 × 30 × 2 mm, 99,99 %, abcr GmbH, Karlsruhe, Deutschland) und eine Aluminium-Referenzelektrode (>99,999 % Puratronic®, Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland) zum Einsatz. Als Elektrolyt wurde weiterhin AlCl3/[EMIm]Cl im molaren Verhältnis 1,5:1 verwendet. Die Zylinder wurden nacheinander mit Schleifpapier der Körnungen 180, 320, 800, 1200 und 2500 geschliffen, mit Isopropanol gereinigt und an den Rändern mit PLOFLON®-PTFE-Klebefilm (0,08 mm, W+B Datentechnik GmbH, Hagen, Deutschland) maskiert. Die beschichtete Fläche betrug 0,217 dm². Die Versuche wurden in einem 2 L Becherglas bei 50 °C und ca. 250 rpm mit einem 40 mm Rührstab in der Glovebox unter Schutzgas durchgeführt. Die Zielschichtdicke betrug 20 µm; Rotationsgeschwindigkeit, Stromdichte und Abscheidezeit sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Versuchsplan für die Galvanoformung von Aluminiumfolien auf rotierendem Substrat.

Rotationsgeschwindigkeit Zylinder [rpm]	Stromdichte [A/dm²]	Zeit [min:s]
20	1,5	64:31
20	1,0	96:47
20	0,5	193:34
10	1,5	64:31
10	1,0	96:47
10	0,5	193:34
1	2,0	48:23
1	1,5	64:31
1	1,0	96:47
1	0,5	193:34

Nach der Beschichtung wurden die Zylinder in einer dreistufigen Dichlormethan-Spüle gespült und anschließend aus der Glovebox ausgeschleust. Vor dem Abziehen der Folien vom Zylinder, wurde alles noch einmal mit VE-Wasser gespült.

Zur Charakterisierung der Folien wurden diese mit einem Lichtmikroskop (Digitalmikroskop VHX-6000, KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) und einem Rasterelektronenmikroskop (REM, LEO Gemini 1525, Carl Zeiss Microscopy Deutschland GmbH, Oberkochen, Deutschland) analysiert. Für die Untersuchungen am Lichtmikroskop wurden die Folien in Epoxidharz eingebettet und Querschliffe davon erstellt. Am REM wurde die Oberfläche der Folien charakterisiert.

Zwei der galvanogeformten Al-Folien sind in Abbildung 13 gezeigt. Dabei handelt es sich um eine poröse Folie (links), die mit einer Stromdichte von 1,0 A/dm² und einer Rotationsgeschwindigkeit von 20 rpm abgeschieden wurde. Die Poren sind bereits ohne Mikroskop sichtbar. Die Folie im rechten Bild ist hingegen kompakt gewachsen. Hierfür wurde eine Stromdichte von 2,0 A/dm² und eine Rotationsgeschwindigkeit von 1 rpm verwendet. Die Flecken auf der Folie sind beim Spülen entstanden.

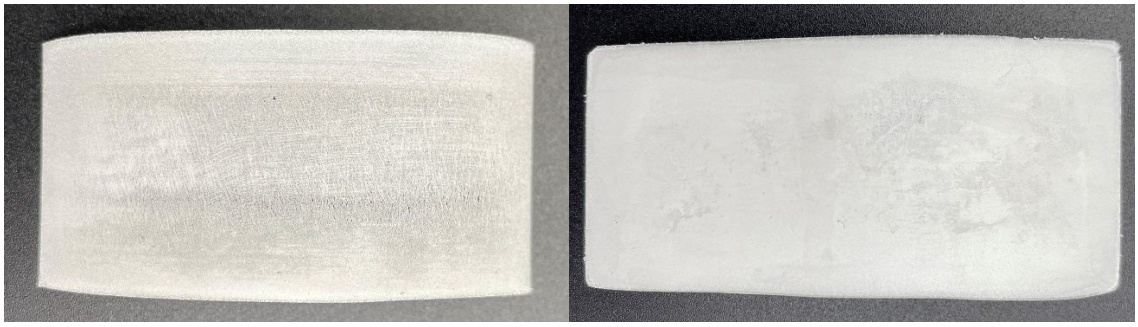


Abbildung 13: Beispielhafte Kamera-Fotos von abgezogenen, galvanogeformten Aluminiumfolien. Links eine poröse Folie (1,0 A/dm² und 20 rpm) und rechts eine kompakte Folie (2,0 A/dm² und 1 rpm)

Zur weiteren Charakterisierung der Al-Folien wurden diese mikroskopisch untersucht. Die Querschliffe der Folien sind in Abbildung 14 gezeigt. Die drei Folien wurden mit (a) 1,0 A/dm² und 20 rpm, (b) 1,0 A/dm² und 1 rpm und (c) 2,0 A/dm² und 1 rpm abgeschieden. Alle Folien haben eine glatte Unterseite, da diese die Oberfläche des polierten Zylinders abformt. Die Oberseiten unterscheiden sich hingegen stark. Folie (a) zeigt ein

strukturiertes Wachstum aus mehreren nicht zusammenhängenden Bereichen. Zwischen den einzelnen hellen Bereichen sind einige dunkle Stellen vorhanden, bei denen es sich um Poren in der Schicht handelt. Die Poren sind bevorzugt in der Mitte der Folie zu finden und treten hier sehr häufig auf. Wird die Rotationsgeschwindigkeit auf 1 rpm verringert (Folie (b)), so sind nur noch vereinzelt Poren vorhanden. Diese sind dann außerdem deutlich kleiner. Das strukturierte Schichtwachstum bleibt aber erhalten, wobei an einigen Stellen die Schicht nur wenige Mikrometer dick ist. Die Verdoppelung der Stromdichte auf 2,0 A/dm² bei gleichbleibender Rotationsgeschwindigkeit führt zu einem kompakteren Wachstum der Schicht, wie Folie (c) zeigt. Dabei sind keine Poren mehr vorhanden und die Oberfläche erscheint nur noch leicht wellig mit einer geringen Strukturierung. Diese Folie liegt mit einer Dicke von 19,7 µm am nächsten an der Zielschichtdicke von 20 µm.

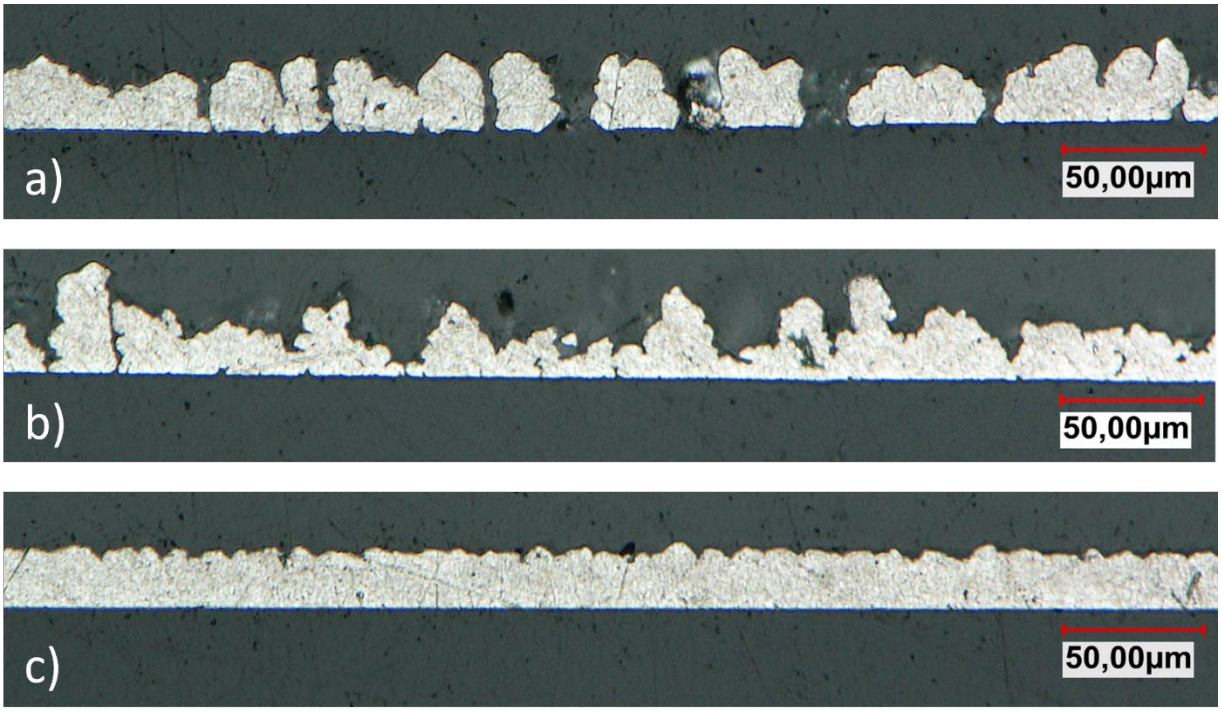


Abbildung 14: Lichtmikroskopische Aufnahmen von galvanogeformten Aluminiumfolien bei verschiedenen Stromdichten und Umdrehungsgeschwindigkeiten des Zylinders im Querschliff. a) 1,0 A/dm² und 20 rpm; b) 1,0 A/dm² und 1 rpm; c) 2,0 A/dm² und 1 rpm

Für die Charakterisierung der Oberfläche sind nachfolgend rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der oben behandelten Folien gezeigt. Die im Querschliff poröse Folie ist hier in Abbildung 15 a) gezeigt, wobei die Poren aus dieser Perspektive nicht sichtbar sind. Die zur Abscheidung verwendeten Parameter (1,0 A/dm² und 20 rpm) führen zu einem groben, blockartigen Wachstum mit freistehenden, facettierten Körnern. Die Verringerung der Rotationsgeschwindigkeit auf 1 rpm in Abbildung 15 b) hat ein feineres Kornwachstum zur Folge, bei dem weiterhin blockartige Körner vorhanden sind. Diese sind wiederum in eine feinstrukturierte Schicht im Hintergrund eingebettet. Der Einfluss der Stromdichte wird bei Betrachtung von Abbildung 15 c) ersichtlich. Die höhere Stromdichte von 2,0 A/dm² hat ein feinkörniges Wachstum zur Folge, das zu einer kompakten Oberfläche führt. Das bei höherer Stromdichte beobachtete feinere und kompaktere Schichtwachstum ist mit einer stärkeren kathodischen Überspannung und der dadurch begünstigten Keimbildung gegenüber dem Wachstum bereits vorhandener Kristallite vereinbar [2]. Vereinzelt sind aber weiterhin größere Körner vorhanden, die bis zu 20 µm groß sind. Diese Untersuchungen zeigen, dass bei dem verwendeten

Versuchsaufbau vor allem die Stromdichte einen großen Einfluss auf das Schichtwachstum hat. Der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit fällt hingegen geringer aus.

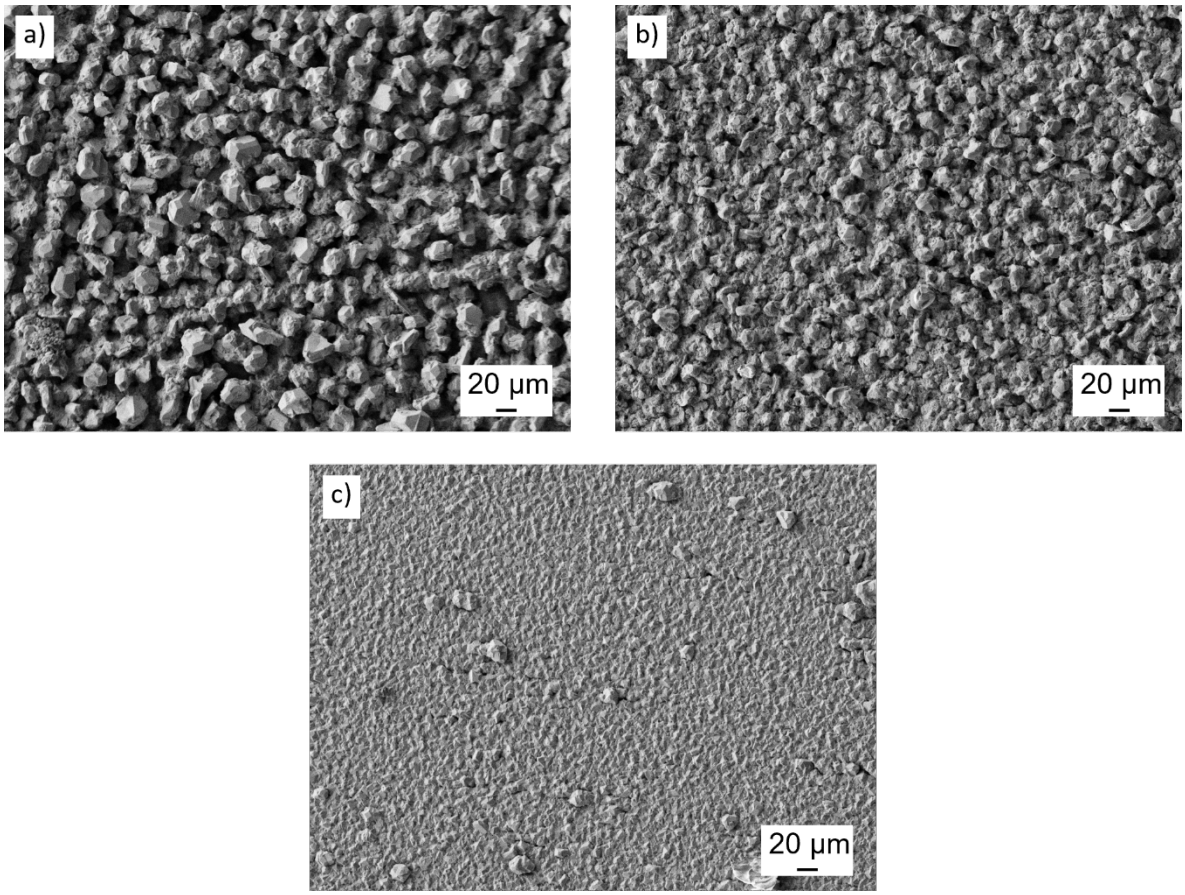


Abbildung 15: REM-Aufnahmen der Oberflächen von Aluminiumfolien, abgeschieden bei a) 1,0 A/dm² und 20 rpm; b) 1,0 A/dm² und 1 rpm; c) 2,0 A/dm² und 1 rpm

Insgesamt konnte damit ein reproduzierbarer Parameterbereich für kompakte, freistehende Aluminiumfolien abgeleitet werden. Die Untersuchungen zeigten, dass die Stromdichte im verwendeten Aufbau einen stärkeren Einfluss auf die Oberflächenmorphologie ausübte als die Rotationsgeschwindigkeit: Bei 2,0 A/dm² und 1 rpm wurde eine kompakte, porenfreie Folie mit einer gemessenen Dicke von 19,7 µm erzeugt, während niedrigere Stromdichten und hohe Rotationsgeschwindigkeiten zu stärker strukturierten beziehungsweise porösen Folien führten [3]. Die Folienunterseite bildete die Oberfläche des Zylinders ab; daher erwiesen sich auch die Substratoberfläche und deren Vorbehandlung als wesentliche Faktoren für Abscheidung, Ablösbarkeit und Reproduzierbarkeit.

1.4 Arbeitspaket 4: Dispersionsabscheidung

Auf Basis des in Arbeitspaket 3 etablierten Aluminiumprozesses wurde die Kompositgalvanoformung schrittweise von Stabilitäts- und Einbauuntersuchungen mit nicht funktionalisierten Aktivmaterialien über leitfähige Modellpartikel bis zu funktionalisierten NCA-Partikeln weiterentwickelt. Dabei wurden insbesondere Partikelkonzentration, Stromdichte, Hydrodynamik und Partikelfunktionalisierung variiert.

1.4.1 - Stabilität der Aktivmaterialien in der Ionischen Flüssigkeit

Da der verwendete [EMIm]Cl-$AlCl_3$-Elektrolyt stark korrosiv gegenüber vielen Materialien wirkt, wurde mit diesem Versuch überprüft, ob es durch den Kontakt der Batterieaktivmaterialien mit dem Elektrolyten zu Schädigungen kommt. Von Interesse war dabei eine potentielle Veränderung des Elektrolyten sowie der Partikeloberfläche und der Kristallstruktur der Aktivmaterialien. Bei den verwendeten Aktivmaterialien handelte es sich um $LiFePO_4$ (LFP) (IBUvolt®LFP200, IBU-tec advanced materials AG, Weimar, Deutschland), $LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$ (NMC622) (HED™ETO011 NMC-622, BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland) und LiNixCoyAlzO_2 (NCA) (HED™ NCA-7051-b, BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland). Von den Aktivmaterialpulvern wurden getrennt jeweils 5 g in 50 mL Messkolben hineingegeben und diese bis zur Markierung mit der ionischen Flüssigkeit aufgefüllt. Die Auslagerung wurde über eine Dauer von sieben Tagen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messkolben wurden einmal am Tag geschüttelt, damit alle Partikel in Kontakt zur Flüssigkeit waren. Abschließend wurden die Partikel über Abdekantieren von der Ionischen Flüssigkeit getrennt und zwei Mal mit Chloroform gespült. Aufgrund des Dichteunterschieds und der nicht vorhandenen Mischbarkeit, ist die Ionische Flüssigkeit auf dem Chloroform aufgeschwommen und konnte so gut abgesaugt werden.

Für die Charakterisierung der Partikel wurden diese rasterelektronenmikroskopisch auf Oberflächenveränderungen hin untersucht. Mittels einem Pulverdiffraktogramm (XRD) wurde außerdem die Kristallstruktur untersucht. Des Weiteren wurde der Metallionengehalt im Auslagerungselektrolyten mittels ICP-OES bestimmt. Aufgrund der großen Oberfläche der Pulver und dem Mischungsverhalten des Elektrolyten mit Chloroform, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Partikel frei vom Elektrolyt waren, als sie ausgeschleust wurden. Somit ist auch eine potentielle Salzsäurebildung nicht auszuschließen. Aus diesem Grund müssen die Oberflächenaufnahmen der Partikel zusammen mit der ICP-OES-Analyse der Elektrolyte betrachtet werden, um eine sichere Aussage über die Stabilität der Aktivmaterialien im Elektrolyten treffen zu können.

Die Oberflächenaufnahmen der Aktivmaterialpartikel im Neuzustand und nach der Auslagerung sind in Abbildung 16 gezeigt. Im Neuzustand sind die LFP-Partikel zwischen 5 und 10 µm groß, was der Herstellerangabe von 6,5 µm (d50) entspricht. Bei genauer Betrachtung wird ersichtlich, dass die Partikel aus kleinen submikrometergroßen und runden Primärkristallen bestehen.

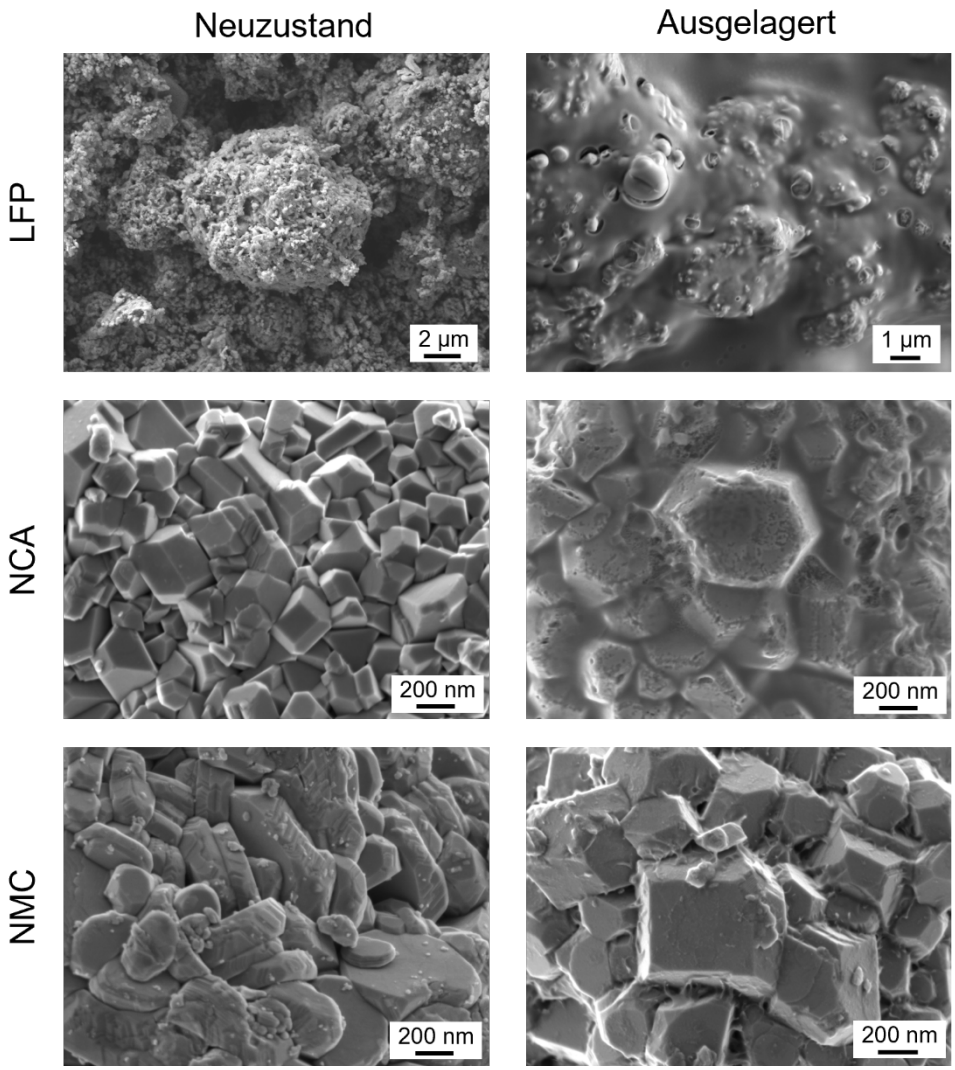


Abbildung 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Aktivmaterialpartikel im Neuzustand und nach der Auslagerung

Das Ergebnis der ICP-OES-Analyse aus Abbildung 17 bestätigt diese Beobachtungen. Bei der NCA-Probe wurden nur 0,2 mmol/L an Übergangsmetallen detektiert, während bei der NMC-Probe 0,46 mmol/L gemessen wurden. Lediglich der Li-Gehalt ist bei NCA höher als bei NMC. In beiden Fällen ist die Menge an gelöstem Lithium jedoch überproportional hoch. Dies könnte auf einen Delithiierungsprozess hindeuten, da das Material nicht stöchiometrisch aufgelöst wurde. Es ist aber auch möglich, dass der höhere Li-Gehalt durch Precursorrückstände auf der Partikeloberfläche zustande kommt. Die höchste Menge an Metallionen ist bei LFP zu finden. Mit insgesamt 16,2 mmol/L an Metallionen scheint dieses chemisch gesehen am instabilsten zu sein.

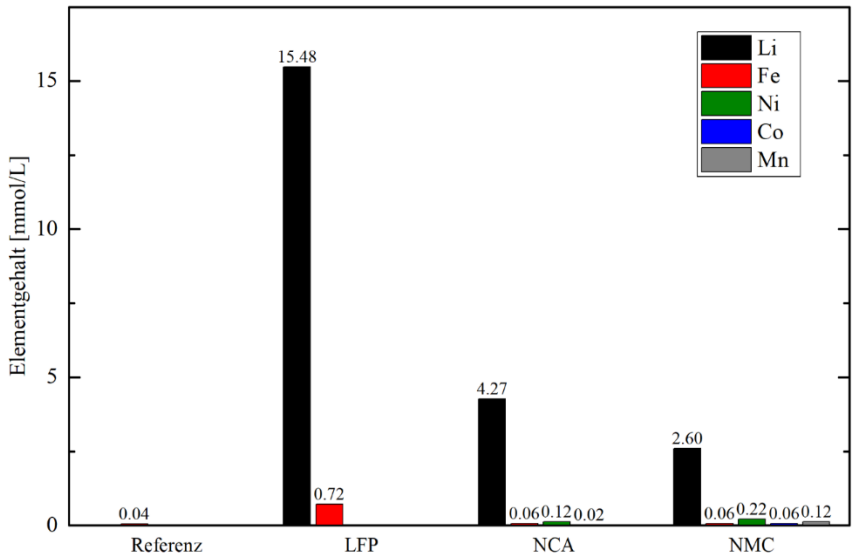


Abbildung 17: Elementgehalte von Lithium (Li), Eisen (Fe) Nickel (Ni), Cobalt (Co) und Mangan (Mn) nach Auslagerung der Aktivmaterialien im galvanischen Elektrolyten. Bestimmt mittels ICP-OES

Die Diagramme der Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 18 gezeigt. Es ist jeweils oben der ausgelagerte und unten der Neuzustand gezeigt. Bei allen drei Aktivmaterialien hat sich das Signal-Rausch-Verhältnis durch die Auslagerung verschlechtert. Außerdem sind die Signalintensitäten nach der Auslagerung geringer, was aus den gezeigten Diffraktogrammen nicht erkennbar ist, da die Intensitäten hier bereits normiert sind. Weiterhin gilt für alle Aktivmaterialien, dass sich keine neuen Peaks gebildet haben. Bemerkbar sind einzelne Veränderungen in den Peakverhältnissen. Merklich verändert haben sich bei NMC die Verhältnisse des 003-Peaks. Bei NCA sind hingegen keine Veränderungen in den Peakverhältnissen vorhanden. Bei LFP sind ebenfalls keine starken Veränderungen vorhanden, wobei dies auch an dem sehr schlechten Signal-Rausch-Verhältnis liegen kann.

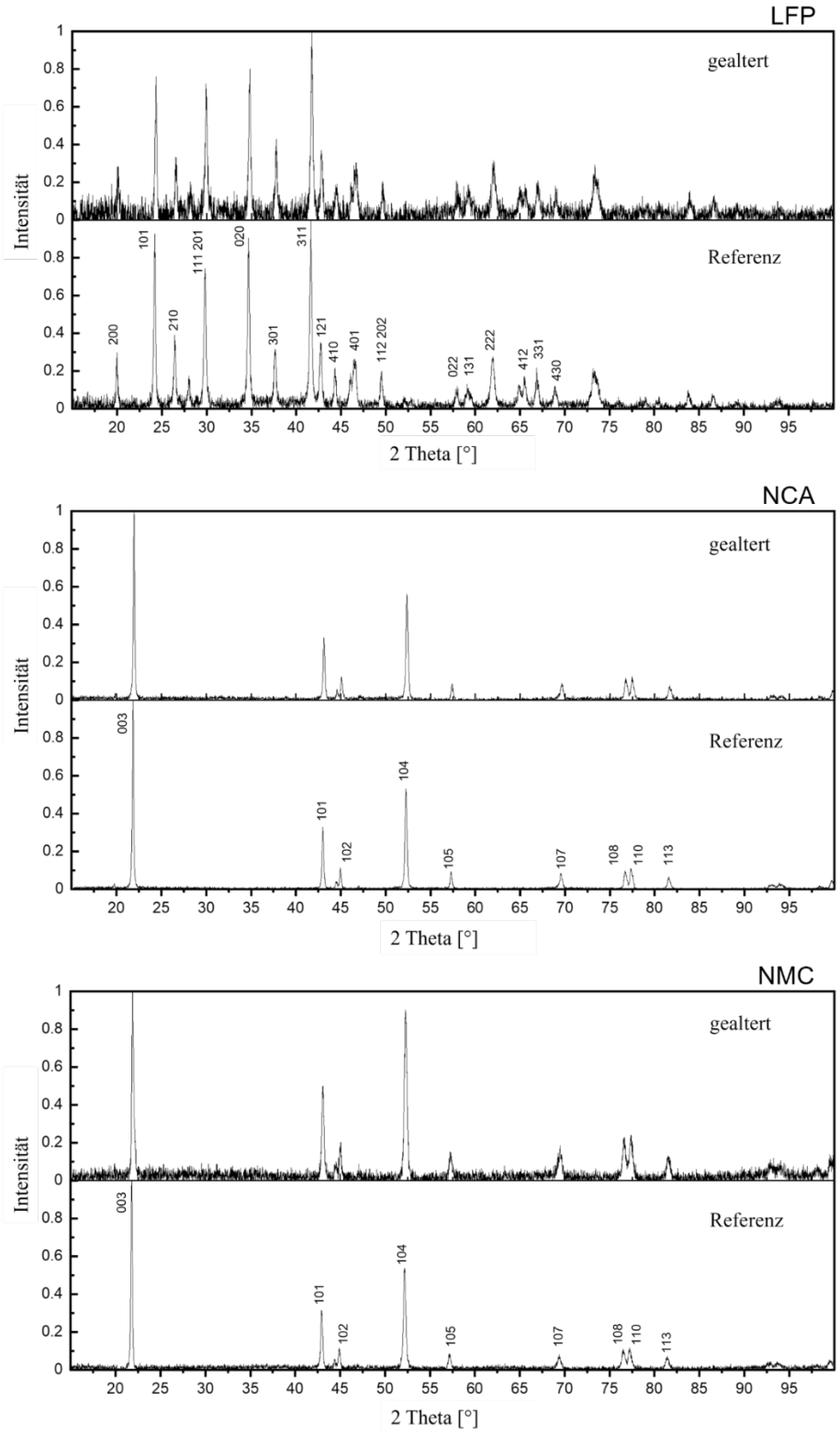


Abbildung 18: Pulverdiffraktogramme der Aktivmaterialien im Neuzustand und nach der Auslagerung

Aus der kombinierten REM-, ICP-OES- und XRD-Bewertung ergab sich für die weitere Kompositgalvanoformung die Rangfolge NCA > NMC > LFP. LFP wurde insbesondere aufgrund seiner offenen Porenstruktur und der damit verbundenen Elektrolytverschleppung ausgeschlossen. NCA zeigte gegenüber NMC die geringere Übergangsmetallauflösung und keine relevanten Veränderungen der Peakverhältnisse im XRD; NMC blieb grundsätzlich als alternative Aktivmaterialklasse einsetzbar.

1.4.2 - Kompositgalvanoformung mit nicht funktionalisiertem NCA auf planarem Substrat

Um erste Erfahrungen über das Einbauverhalten von Aktivmaterial in die Aluminiumschicht zu erlangen, wurde eine Versuchsreihe zur Kompositgalvanoformung mit NCA auf planarem Substrat durchgeführt. Dafür wurden 600 mL des [EMIm]Cl-$AlCl_3$-Elektrolyten genutzt, der auch bei der Auslagerung der Aktivmaterialien verwendet wurde. Zur Ausarbeitung von Fremdmetallionen wurde für 72 h handelsübliche Aluminiumfolie in den Elektrolyten gegeben und dieser anschließend mit Hilfe einer Fritte (POR 2, Porengröße 40 – 100 µm) filtriert.

Um einen reproduzierbaren Versuchsablauf sicherstellen zu können, wurde eine modulare Becherglashalterung aus Polyvinylalkohol (nicePVA Natur, niceshops GmbH, Paldau, Österreich) entworfen und mit einem 3D-Drucker hergestellt. An der Becherglashalterung wurde eine Gegenelektrode aus 0,5 mm dickem Aluminiumblech (EN AW 1050A, Hans-Erich Gemmel & Co. GmbH, Berlin, Deutschland), eine Referenzelektrode aus hochreinem Aluminiumdraht (>99.999 % Puratronic®, Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland), ein Thermometer und das Kathodensubstratblech fixiert. Als Substrat wurde ein Blech aus rostfreiem Stahl (1.4301, Hans-Erich Gemmel & Co. GmbH, Berlin, Deutschland) verwendet, das vor der Verwendung poliert und für 20 min bei 50 °C in einer 20 %igen (vol.) HNO_3-Lösung passiviert wurde. Das Substrat wurde außerdem mit glasfaserverstärktem PTFE-Klebeband (PLOFLON®, W+B Datentechnik GmbH, Hagen, Deutschland) maskiert, sodass nur einseitig eine Fläche von 9 cm² mit Aluminium beschichtet wurde.

Für die Abscheidung wurde ein Potentiostat (VSP, Biologic, Seyssinet-Pariset, Frankreich) und ein Dreielektrodenaufbau verwendet. Alle Versuche wurden bei einer Elektrolyttemperatur von 50 °C und einer Rührgeschwindigkeit von ca. 250 rpm durchgeführt. Der Versuchsplan mit den restlichen Parametern ist in Tabelle 6 gezeigt. Nach der Abscheidung wurden die Substratbleche aus der Becherglashalterung ausgebaut und ausgeschleust. Außerhalb der Glovebox wurden die Bleche sofort in einem Becherglas mit ca. 800 mL Isopropanol gespült, wobei auch die PTFE-Folie in der Spüle entfernt wurde. Damit sollte sichergestellt werden, dass die entstehende Salzsäure so schnell wie möglich von der Schicht abtransportiert wird. Nach dem Entfernen der Klebefolie wurde die KGF-Folie vorsichtig mit einem Skalpell abgezogen, erneut mit Isopropanol gespült und getrocknet.

Tabelle 6: Versuchsplan für die Kompositgalvanoformung mit nicht-funktionalisiertem NCA auf planarem Substrat. Die Abscheidung wurde bei 50 °C in einem Volumen von 600 mL durchgeführt.

Partikelkonzentration [g/L]	Stromdichte [A/dm²]	Zeit [min:s]	Schichtdicke (nach Faraday) [µm]
5	0,5	145:11	15
5	1,5	48:23	15
5	1,5	24:20	7,5
5	0,5	72:35	7,5
15	0,5	145:11	15
15	1,5	48:23	15
15	1,0	72:35	15
45	0,5	145:11	15
45	1,0	72:35	15

Für die Analyse der Mikrostruktur und des Einbauverhaltens der Partikel in die Schicht, wurden die KGF-Folien im REM charakterisiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass sowohl aus den Randbereichen als auch aus der Mitte der Folie repräsentative Proben entnommen wurden. Für die elektrische Kontaktierung wurden die Proben auf leitfähigem Graphitklebeband fixiert.

Zur Überprüfung, ob die eingebauten Aktivmaterialpartikel noch zugänglich für Li-Ionen sind, wurden mit der vielversprechendsten KGF-Folie Cyclovoltammogramme aufgenommen. Als Messaufbau diente eine RHD-Zelle (TSC Battery, rhd instruments GmbH & Co. KG, Darmstadt, Deutschland), die einen Dreielektrodenaufbau ermöglichte. Dabei wurde metallisches Lithium (99.9 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) als Referenz- und Gegenelektrode und eine 12 mm Ronde der KGF-Folie als Arbeitselektrode verwendet. Drei 25 µm dicke Separatoren (12 mm Durchmesser, Celgard 2500, Celgard LLC, Charlotte, USA) trennten die Arbeits- von der Gegenelektrode und waren mit 50 µL Elektrolyt (1 M $LiPF_6$ in EC:DEC 1:1 (vol.), Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland) getränkt. Zusätzlich wurden 10 mL des Elektrolyten in die Öffnung der Referenzelektrode gegeben. Die Zelle wurde in einer Glovebox (LABmaster pro ECO, M. Braun Inertgas-Systeme, Garching, Deutschland) unter Argonatmosphäre zusammengebaut. Zwischen dem Zusammenbau der Zelle und dem Start der Messung wurde eine Ruhephase von 12 h eingelegt, um ein vollständiges Benetzen der Elektroden und das Ausbilden eines konstanten Ruhepotentials zu ermöglichen. Es wurden fünf Zyklen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mV/s zwischen den Umkehrpotentialen 2,7 V und 4,5 V vs. Li/Li^+ aufgezeichnet. Es wurde vom Ruhepotential aus zuerst in kathodische Richtung polarisiert.

Für erste Untersuchungen der Folien, wurden diese vom Substratzylinder abgezogen. Dabei war es nicht möglich die dünneren Schichten (7,5 µm) am Stück abzuziehen. Lediglich die 15 µm dicken Folien konnten abgezogen werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Folien porös waren.
Die mikroskopische Betrachtung der Folien zeigte einen Unterschied des Kristallwachstums in Abhängigkeit der Stromdichte und der Position auf dem Substrat. Während bei einer Stromdichte von 0,5 A/dm² überwiegend plattenförmige Kristalle gewachsen sind, besteht die Folie bei 1,5 A/dm² hauptsächlich aus sphärischen Polyedern. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Elektrolytströmung einen großen Einfluss auf das Kristallwachstum hat. Bereiche auf dem Substrat die stärker angeströmt werden, neigen zu einem grobkörnigeren Wachstum als Bereiche die nicht so stark angeströmt werden. Dieser Unterschied ist bei dem nur 2 cm breiten Substrat stark ausgeprägt.

Hinsichtlich des Einbaus der Partikel in die Schicht haben sich ebenfalls Unterschiede ergeben. Bei den Stromdichten 1,0 A/dm² und 1,5 A/dm² ist es zu keinem Einbau von Partikeln gekommen. Mit dem REM konnten nur einzelne Partikel auf den Folien identifiziert werden, die jedoch auf Elektrolytrückständen anhafteten und nicht direkt am Aluminium angebunden waren. Lediglich bei einer Stromdichte von 0,5 A/dm² kam es zum Einbau von Partikeln. Beispiele davon sind in Abbildung 19 gezeigt. Wie die Abbildungen zeigen, steigt die Einbaurate mit zunehmender Partikelkonzentration im Elektrolyten an. So sind bei 5 g/L nur einzelne Partikel in der Schicht vorhanden, während bei 45 g/L ein Vielfaches davon eingebaut wird. Eine Quantifizierung wurde an dieser Stelle nicht vorgenommen. Auffällig ist jedoch, dass die Partikel nur zwischen den Kristallplatten und in den Vertiefungen liegen und nicht auf den Spitzen dieser. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Partikel nur mechanisch verankert und nicht von Aluminium umwachsen sind. Vereinzelnd sind zwar direkte Verbindungen zwischen den Partikeln und den Kristallen vorhanden (siehe Abbildung 19), hier kann aber nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob diese Verbindung aus Aluminium ist oder ob es sich dabei um Elektrolytrückstände handelt.

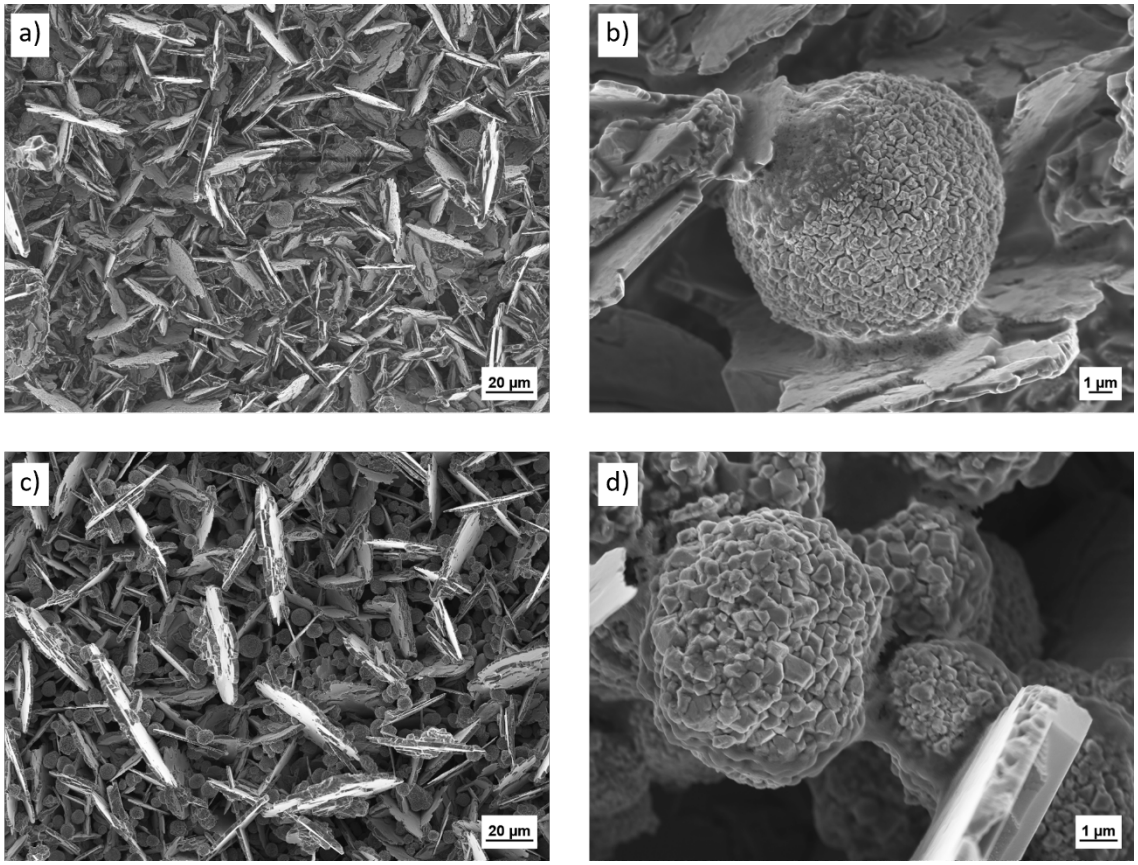


Abbildung 19: Einbauverhalten von NCA-Partikeln in die Schicht bei unterschiedlicher Partikelkonzentration im Elektrolyten und einer Stromdichte von 0,5 A/dm². Partikelkonzentration: (a) und (b) 5 g/L. (c) und (d) 45 g/L

Zur Überprüfung, ob die in der Schicht eingebauten NCA-Partikel noch zugänglich für Lithium- Ionen sind und die KGF-Folie somit als Batterie einsetzbar wäre, wurde ein CV mit der vielversprechendsten KGF-Folie gemacht. Die verwendete Folie wurde mit einer Stromdichte von 0,5 A/dm² und einer Partikelkonzentration von 45 g/L abgeschieden. Um einen Vergleich zu einer Referenzfolie ohne Aktivmaterial anstellen zu können, wurde außerdem eine galvanogeformte Aluminiumfolie vermessen. Die Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 20 gezeigt. Es wurden je fünf Zyklen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mV/s zwischen den Umkehrpotentialen 2,7 V und 4,5 V aufgenommen. Bei der galvanogeformten Aluminiumfolie ist im ersten Zyklus ein anodischer Peak bei 3,5 V vorhanden, der bis zu einem Potential von 4,2 V vs. Li/Li+ ein Plateau ausbildet. Zwischen 4,2 V und 4,5 V steigt die Stromdichte nochmals etwas an. Ein kathodischer Peak ist nur sehr schwach am unteren Umkehrpotential vorhanden. Mit weiteren Zyklen nimmt die Stromdichte stark ab, sodass die Peaks nur noch schwach ausgeprägt sind. Im Vergleich dazu ist in Abbildung b) das CV der KGF-Folie gezeigt. Auch hier liegt der erste anodische Peak bei 3,5 V, jedoch bildet sich danach kein Plateau aus, sondern es kommt zu einem Anstieg der Stromdichte auf fast 5 µA/cm² bei 4,5 V. Auch der kathodische Peak am unteren Umkehrpotential ist im Vergleich zur galvanogeformten Folie stärker ausgeprägt. Mit den weiteren Zyklen nimmt hier ebenfalls die Stromdichte über den Verlauf der Kurve ab. Sie ist aber weiterhin höher als bei der Referenzmessung. Auch wenn es hinsichtlich der Stromdichten noch Unterschiede zwischen den beiden CV gibt, so sind sich die Kurvenverläufe dennoch sehr ähnlich. Die von NCA bekannten Peaks treten hier allerdings nicht auf. Dies kann auf die geringe Menge der NCA-Partikel und ggf. auf eine schlechte Kontaktierung zurückgeführt werden. Es ist außerdem möglich, dass die NCA-Partikel durch den Kontakt zum Elektrolyten geschädigt wurden.

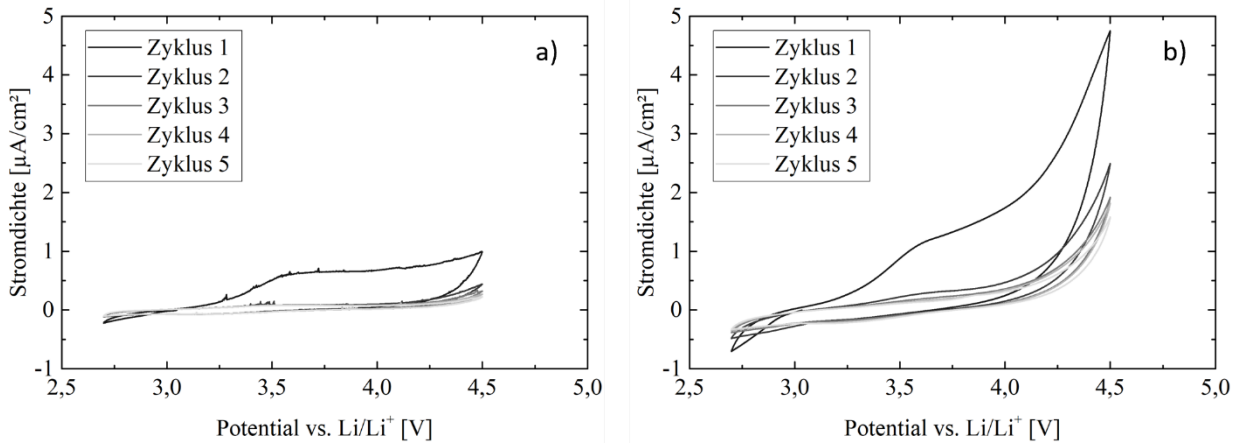


Abbildung 20: (a) CV einer galvanogeformten Al-Folie und (b) einer KGF-Folie mit NCA (45 g/L) auf planarem Substrat. Aufgenommen mit einem Dreielektrodenaufbau mit Lithium als Referenz- und Gegenelektrode und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mV/s

1.4.3 - Kompositgalvanoformung mit metallischen Nickelpartikeln auf rotierendem Substrat

Zur isolierten Untersuchung des Einflusses der Partikelleitfähigkeit auf Einbau und Schichtwachstum wurden metallische Nickelpartikel als leitfähiges Modellsystem eingesetzt. Die Ergebnisse dienten unmittelbar zur Auswahl geeigneter Funktionalisierungsstrategien für das Batterieaktivmaterial.

Für die Kompositgalvanoformung von Aluminiumfolien mit Nickelpartikeln wurde der zuvor für die Galvanoformung auf rotierendem Zylindersubstrat entwickelte Versuchsaufbau verwendet. Zusätzlich wurden Nickel-Partikel (Nickel ≥ 99,9 % (metals basis), powder APS 2,2 - 3,0 µm (max. 0,1 % C), Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, USA) mit einer Partikelgröße von 2,6 µm (d50) im Elektrolyten dispergiert. Die Partikelkonzentration wurde dabei variiert und kann Tabelle 7 entnommen werden. Um den Elektrolyten vor Feuchtigkeit zu schützen, wurden die Partikel vor dem Dispergieren über Nacht bei 60 °C und einem Druck von <10 mbar getrocknet. Damit die Partikel nicht als Agglomerate im Elektrolyten vorliegen, wurde zwischen der Partikelzugabe und der ersten Abscheidung 12 h lang gewartet.

Tabelle 7: Versuchsplan für die Kompositgalvanoformung mit Nickelpartikel auf rotierendem Substrat.

Partikelkonzentration [g/L]	Stromdichte [A/dm²]	Zeit [min:s]
12,5	2,0	48:23
12,5	2,5	38:42
25,0	2,0	48:23
25,0	2,5	38:42
50,0	2,0	48:23
50,0	2,5	38:42
75,0	2,0	48:23
75,0	2,5	38:42

Die Versuche wurden bei 50 °C und einer Rührgeschwindigkeit von ca. 700 rpm mit einem 40 mm-Rührstab durchgeführt. Die hohe Badbewegung sollte die Sedimentation der Partikel am Becherglasboden minimieren. Als theoretische Zielschichtdicke wurden 20 µm angesetzt. Nach der Beschichtung wurde der Zylinder in Dichlormethan gespült und außerhalb der Glovebox zusätzlich mit VE-Wasser gereinigt. Nach Abschluss der Versuchsreihe wurde der Elektrolyt mit einem Glasfaserfilter (ADVANTEC® Glass Fiber Filter, Toyo Roshi

Kaisha Ltd., Japan) im Büchnertrichter filtriert. Gelöste Nickelionen wurden anschließend durch Zementation an Haushaltsaluminiumfolie aus dem Elektrolyten entfernt. Aus den fertigen Folien wurden an repräsentativen Stellen Proben entnommen und damit Querschliffe angefertigt. Diese wurden sowohl mit dem Lichtmikroskop als auch mit dem REM charakterisiert. Außerdem wurde im REM auch die Oberfläche der Folien betrachtet.

Im Vergleich zur Galvanoformung auf rotierendem Substrat, war es bei dieser Versuchsreihe nicht immer möglich, die abgeschiedenen Schichten vom Substrat zu lösen. Während die Schicht mit 2,0 A/dm² und 25,0 g/L nicht abgelöst werden konnte, war es bei den Schichten die mit 2,5 A/dm² und 25 g/L sowie 50 g/L abgeschieden wurden, nur teilweise möglich diese zu entfernen. Es hat sich allgemein gezeigt, dass die Folien mit Nickel-Partikeln mechanisch instabiler sind, als die partikelfreien. Die abgelösten Folien sind in Abbildung 20 gezeigt. Bei einigen der Folien wurden bereits Proben für einen Querschliff entnommen, weshalb vereinzelnd Stücke davon fehlen. Der Vergleich zwischen den hier gezeigten und den galvanogeformten Folien aus Abbildung 13 zeigt außerdem, dass durch die Nickel-Partikel die Oberfläche schwarz und strukturiert erscheint. Der Einfluss der Partikelkonzentration wird bei Betrachtung der Abbildungen 21 und 22 deutlich. Die Oberflächenaufnahmen zeigen beides mal ein strukturiertes Wachstum, wobei es deutliche Unterschiede hinsichtlich der Größe der Strukturen gibt. Bei der niedrigsten Partikelkonzentration von 12,5 g/L besteht die Folie aus einer Aluminiumgrundschicht, auf der die kugelförmigen Partikel perlenschnurartig aufgewachsen sind. Die aufgewachsenen Partikel sind dabei nicht homogen verteilt, sodass es Bereiche gibt, an denen die Grundschicht nicht von Partikeln bedeckt ist. Die Strukturen, die aus der Schicht herauswachsen, sind außerdem nur wenige Partikeldurchmesser hoch. Bei der höchsten Partikelkonzentration von 75 g/L kommt es zu einem ähnlichen Wachstum. Die Menge an aufgewachsenen Partikeln ist allerdings deutlich größer. Es sind wieder vereinzelt Bereiche vorhanden, an denen die Grundschicht nicht mit Partikeln bedeckt ist. Diese Bereiche sind aber deutlich kleiner und seltener. Des Weiteren sind die Strukturen um ein Vielfaches größer, als es bei niedriger Konzentration der Fall ist. Allerdings sind auch hier die Strukturen nicht homogen über die Folie verteilt.

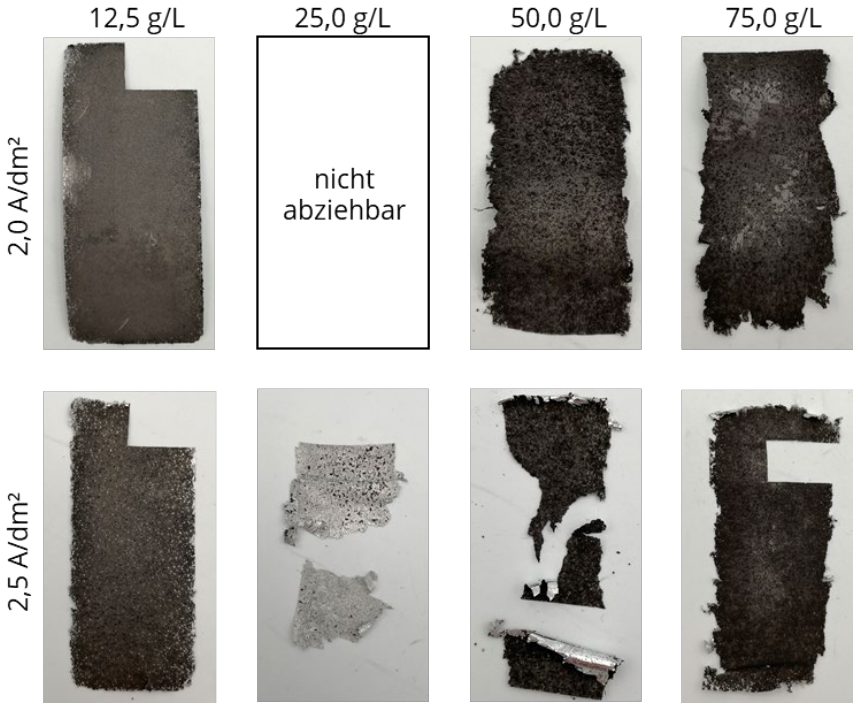


Abbildung 20: Übersichtsbild der KGF-Folien mit Nickel-Partikeln, die mit unterschiedlicher Stromdichte und Partikelkonzentration abgeschieden wurden

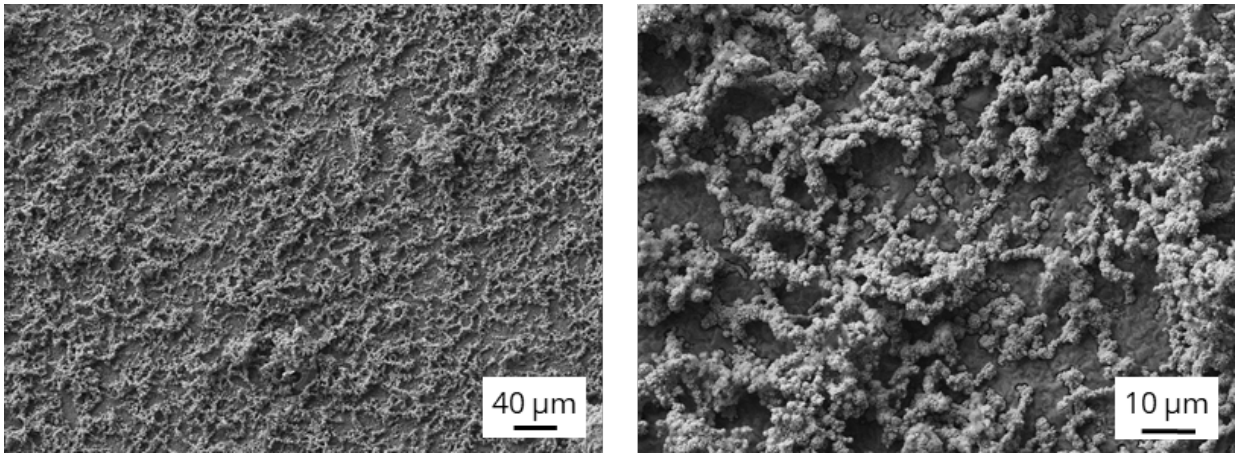


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer Folie die mit 12,5 g/L Ni-Partikel, 1 rpm und 2,0 A/dm² abgeschieden wurden

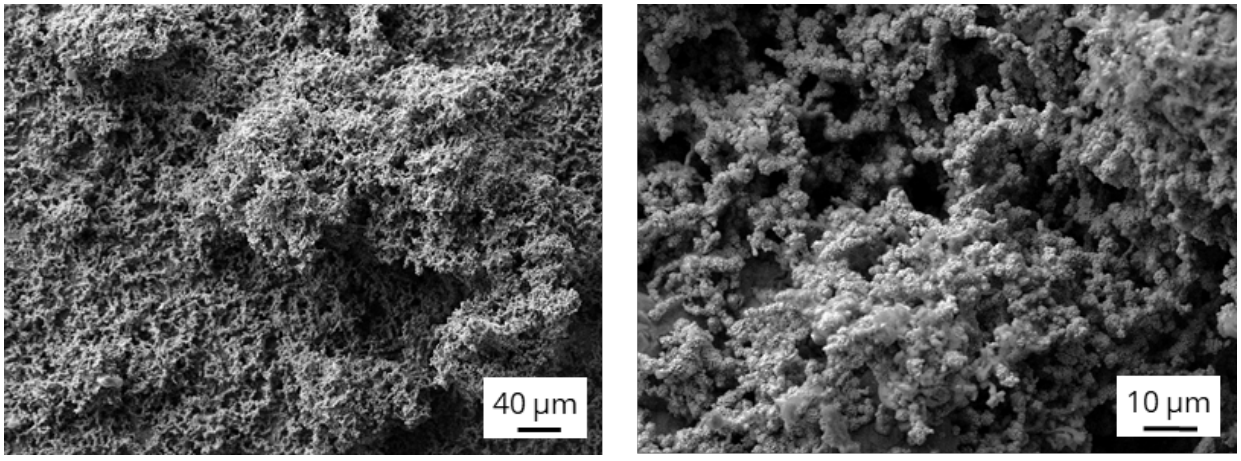


Abbildung 22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer Folie die mit 75,0 g/L Ni-Partikel, 1 rpm und 2,0 A/dm² abgeschieden wurden

Die Querschliffuntersuchungen bestätigten den bereits anhand der Oberflächenaufnahmen beobachteten Einfluss der Partikelkonzentration auf die Ausbildung der Schichtstruktur. Bei einer Nickelpartikelkonzentration von 12,5 g/L erreichten die aus der Aluminiumgrundschicht herauswachsenden Strukturen Höhen von bis zu etwa 50 µm (Abbildung 23). Die Nickelpartikel waren dabei nicht homogen über den Querschnitt verteilt; lokal traten Partikelagglomerate auf. Ein solches Agglomerat ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 23 erkennbar. Die EDX-Analyse ergab, dass die hell kontrastierten Bereiche den Nickelpartikeln und die etwas dunkleren Bereiche der Aluminiumschicht zuzuordnen sind. Dabei zeigte sich, dass Nickel sowohl innerhalb der aufgewachsenen Strukturen als auch in der kompakten Grundschicht eingebaut wurde. Unmittelbar unter dem dargestellten Agglomerat war die Aluminiumgrundschicht deutlich dünner als in den benachbarten Bereichen.

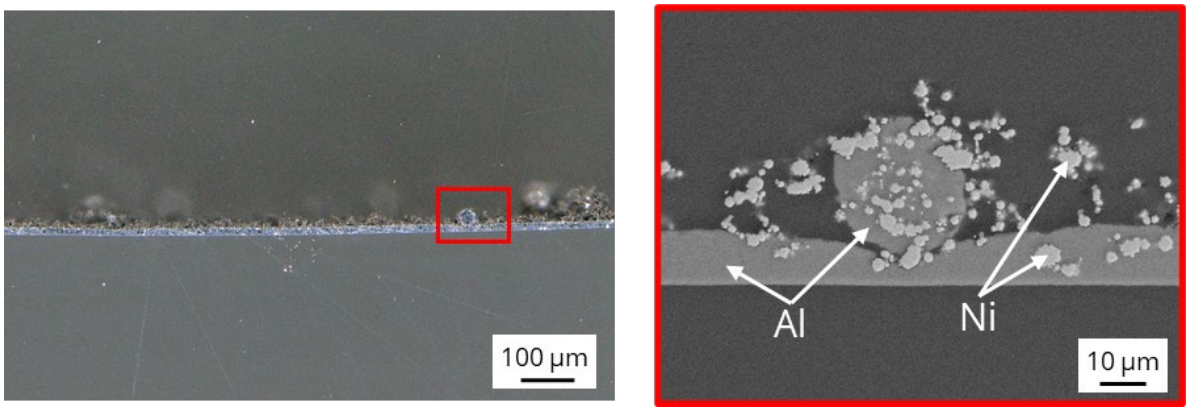


Abbildung 23: Aufnahmen des Querschliffs einer Folie die mit 12,5 g/L Ni-Partikel, 1 rpm und 2,0 A/dm² abgeschieden wurden. Links im Lichtmikroskop und rechts im REM

Bei Erhöhung der Partikelkonzentration auf 75 g/L nimmt auch die Höhe der Strukturen zu. Diese sind nun bis zu 500 µm hoch und weisen außerdem feine Substrukturen auf. Der Querschliff aus Abbildung 24 zeigt jedoch, dass innerhalb der Strukturen größere Bereiche aus Aluminium vorhanden sind. Die Strukturen sind somit nicht komplett porös. Das inhomogene Wachstum aus den Oberflächenaufnahmen wird auch hier nochmals sichtbar. Während einzelne Säulen mehrere hundert Mikrometer aus der Oberfläche herauswachsen, sind die Schichtbereiche in unmittelbarer Nähe deutlich kleiner. Es zeigt sich außerdem, dass die Grundschicht bei höherer Partikelkonzentration dünner ist. Dies erklärt warum es schwieriger ist, diese Folien vom Substrat abzulösen.

Die Modellversuche belegten den wesentlichen Einfluss der Partikelleitfähigkeit: Mit zunehmender Nickelkonzentration nahm die Ausbildung dreidimensionaler Strukturen deutlich zu; bei 75 g/L erreichten einzelne Strukturen Höhen bis etwa 500 µm. Gleichzeitig wurden die Folien bei hohen Partikelgehalten mechanisch instabiler und schwieriger vom Substrat ablösbar. Daraus wurde für die Aktivmaterialfunktionalisierung abgeleitet, die elektrische Leitfähigkeit der Partikel gezielt zu erhöhen, beispielsweise über eine metallische Nickelphase oder intrinsisch leitfähige Polymere, ohne die elektrochemische Zugänglichkeit zu verlieren.

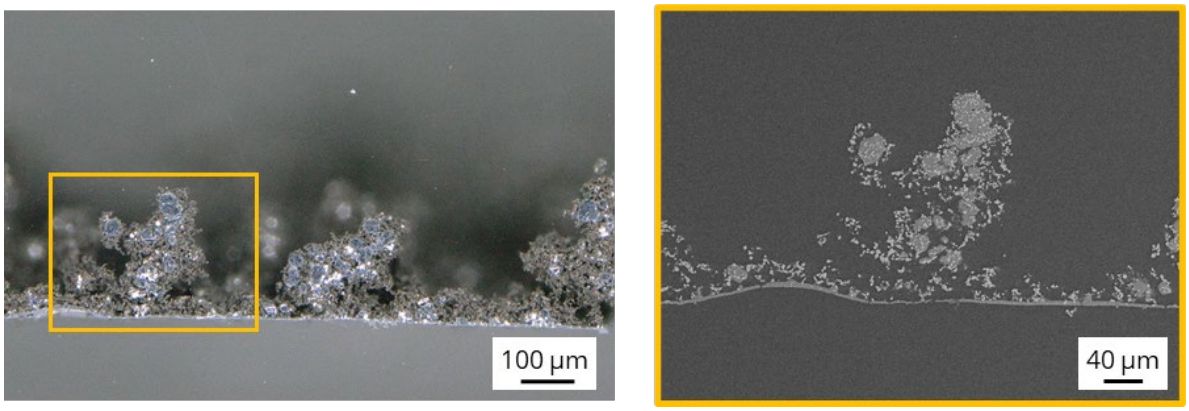


Abbildung 24: Aufnahmen des Querschliffs einer Folie die mit 75 g/L Ni-Partikel, 1 rpm und 2,0 A/dm² abgeschieden wurden. Links im Lichtmikroskop und rechts im REM

1.4.4 - Kompositgalvanoformung mit PPy-funktionalisiertem NCA

Im letzten Projektjahr wurden die PPy-funktionalisierten NCA-Partikel im rotierenden KGF-Aufbau untersucht. Verwendet wurden Partikelkonzentrationen von 12,5 und 25,0 g/L bei Stromdichten von 1,0 und 2,0 A/dm². Die Zielschichtdicke betrug 20 µm; die Temperatur lag bei 50 °C, die Badbewegung bei 700 rpm und die Zylinderrotation bei 1 rpm. Beim Parametersatz 25 g/L und 2,0 A/dm² befand sich beim Entnehmen

des Zylinders aus dem Elektrolyten ein schwarz-rot-blau schimmernder Film auf der Oberfläche. Dieser Film löste sich jedoch beim anschließenden Spülen mit Isopropanol ab. Die Versuchsübersicht und ein EDX-Mapping sind in Abbildung 25 dargestellt.

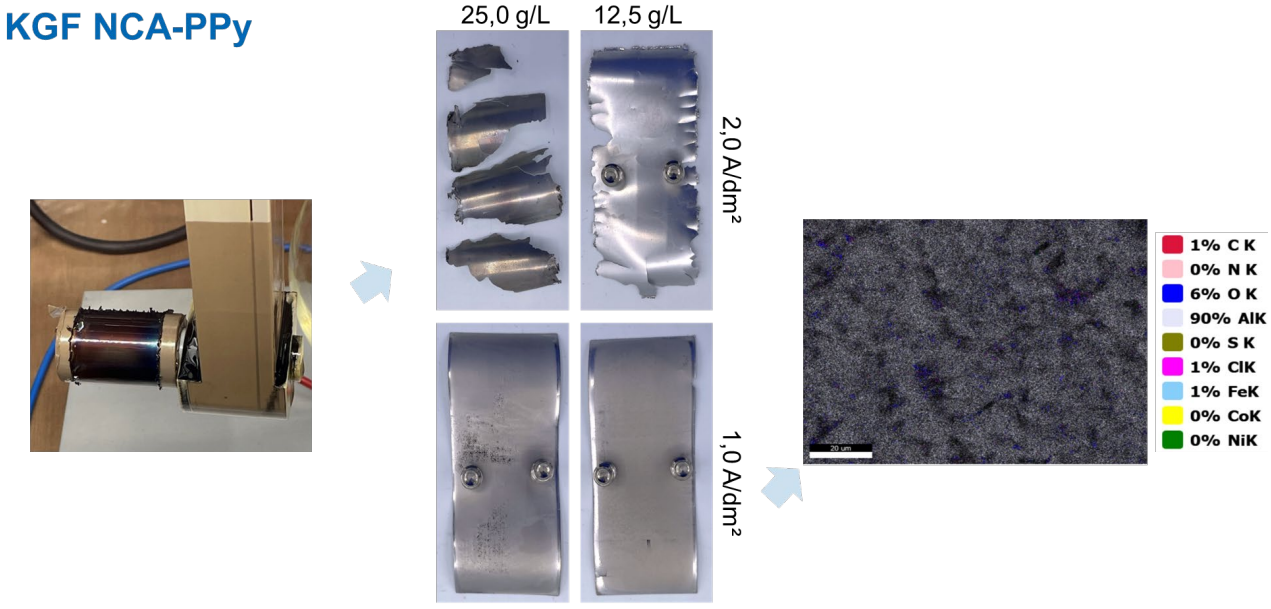


Abbildung 25: Kompositgalvanoformung mit PPy-funktionalisiertem NCA bei 12,5 bzw. 25,0 g/L und 1,0 bzw. 2,0 A/dm²; links ist der beim Ansatz 25 g/L/2,0 A/dm² beobachtete schimmernde Film gezeigt

1.4.5 - Kompositgalvanoformung mit $LiAlH_4$-funktionalisiertem NCA (Charge 2)

Aufbauend auf den Modellversuchen mit leitfähigen Nickelpartikeln wurde geprüft, ob die $LiAlH_4$-Funktionalisierung der NCA-Partikel zu einem verbesserten Einbau und zu einem strukturierten Wachstum der Aluminium-Kompositschicht führt.

Die funktionalisierten NCA-Partikel der Charge 2 wurden für eine Stunde in 1 L Elektrolyt bei 50 °C dispergiert. Die Zylindersubstrate wurden geschliffen, gereinigt und maskiert; die Aluminiumanoden und die Aluminium-Referenzelektrode wurden vor dem Einsatz in Natronlauge gebeizt. Die Abscheidung erfolgte bei 50 °C in 1 L Ionischer Flüssigkeit im in Abbildung 26 dargestellten rotierenden Aufbau.

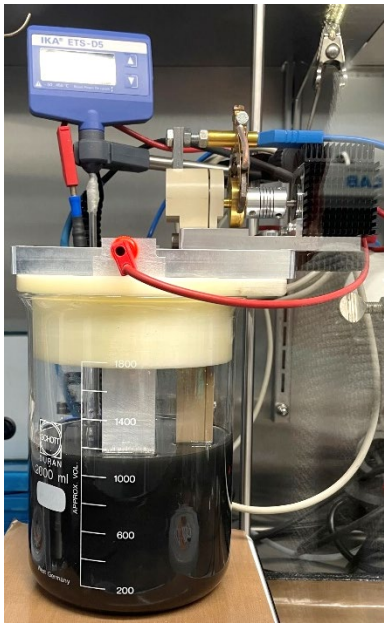


Abbildung 26: Versuchsaufbau zur Durchführung der KGF

Die Zylinderrotation wurde auf 1 rpm eingestellt und die Zielschichtdicke nach Faraday mit 20 µm vorgegeben. Variiert wurden die Partikelkonzentration (12,5, 25,0 und 50,0 g/L) und die Stromdichte (1,0 und 2,0 A/dm²); Temperatur, Badbewegung und Rotationsgeschwindigkeit blieben konstant. Die zugehörigen Abscheidezeiten sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Versuchsplan für die Kompositgalvanoformung mit funktionalisierten NCA-Partikeln auf rotierendem Subtrat.

Partikelkonzentration [g/L]	Stromdichte [A/dm²]	Zeit [min:s]
12,5	1	96:47
12,5	2	48:23
25,0	1	96:47
25,0	2	48:23
50,0	1	96:47
50,0	2	48:23

Nach der Abscheidung wurden die Zylinder gereinigt und die Folien mit einem Skalpell abgelöst. Die Schichten wurden im REM untersucht und mittels EDX-Mapping charakterisiert, um Einbaurate, Verteilung und Anbindung der funktionalisierten NCA-Partikel zu bewerten.

Vor der Beschichtung wurden die Partikel bei einer Badbewegung von 700 rpm eingerührt, bis visuell eine homogene Dispersion vorlag. Beim Spülen der beschichteten Substrate mit Isopropanol trat teilweise eine leichte Blasenbildung auf. Diese wurde auf die Hydrolyse chlorhaltiger Spezies der verbliebenen Ionischen Flüssigkeit bei Kontakt mit Feuchtigkeit und die damit mögliche Bildung von HCl zurückgeführt. Das Ablösen der Folien war zum Teil erschwert; innere Spannungen führten insbesondere an den Rändern zu Rissbildung. Die Ablösbarkeit hing deutlich vom Parametersatz ab. Innerhalb der untersuchten Matrix zeigte die Kombination 1,0 A/dm² und 50 g/L die höchste sichtbare Partikelbelegung; die Partikel lagen sowohl in Vertiefungen als auch auf Aluminiumkristallen. Die entsprechenden REM- und EDX-Aufnahmen sind in Abbildungen

27 und 28 dargestellt. Die EDX-Element-Mappings bestätigten die Anwesenheit und eine über den betrachteten Bildbereich homogene Verteilung von NCA. Besonders das Nickelsignal eignete sich zur Identifizierung der NCA-Partikel. Das Kobaltsignal war deutlich schwächer. Das Sauerstoffsignal konnte aufgrund zwischenzeitlichen Luftkontakts nicht eindeutig zwischen den Übergangsmetalloxiden des NCA und Aluminiumoxid unterscheiden.

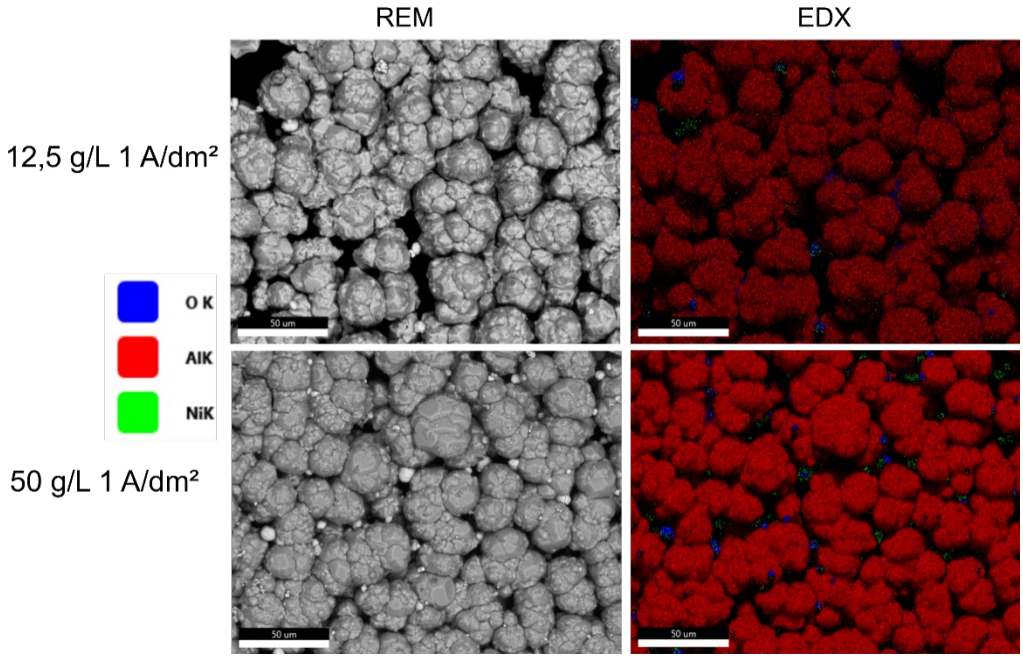


Abbildung 27: REM-Bilder der Verteilung funktionalisierter NCA-Partikel bei 1,0 A/dm² und 12,5 g/L bzw. 50 g/L sowie EDX-Mapping bei 500-facher Vergrößerung einer KGF-Folie. Gezeigt sind Aluminium (Al), Nickel (Ni) und Sauerstoff (O).

Für den bei 1,0 A/dm² und 50 g/L hergestellten Film bestätigte das EDX-Mapping (Abbildung 28) dieses Ergebnis nochmals: Das Nickelsignal zeichnet die eingebauten NCA-Partikel eindeutig nach und zeigt eine weitgehend gleichmäßige Verteilung innerhalb des untersuchten Ausschnitts.

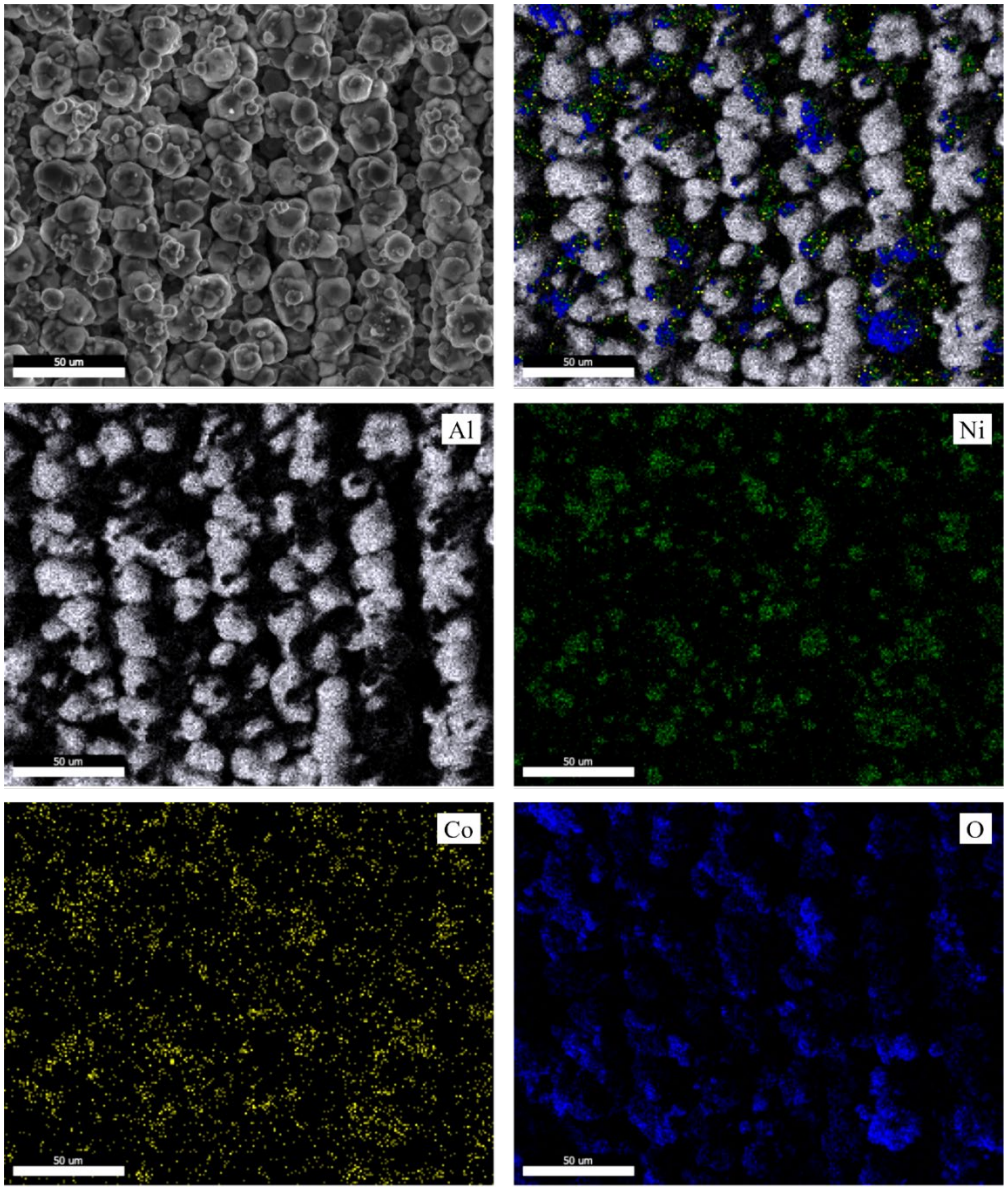
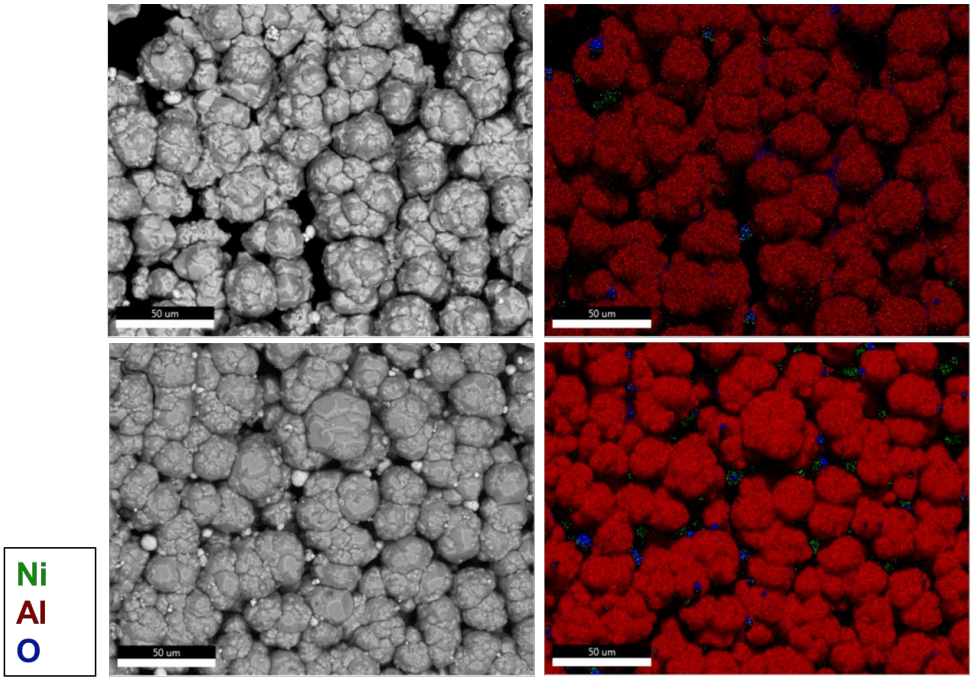


Abbildung 28: EDX-Mapping bei 500-facher Vergrößerung einer KGF-Folie, die mit 1,0 A/dm² und 50 g/L NCA-LiAlH4 abgeschieden wurde. Gezeigt sind Aluminium (Al), Nickel (Ni), Cobalt (Co) und Sauerstoff (O) sowie die Überlagerung der Elementbilder und die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme.

1.4.6 - Kompositgalvanoformung mit $LiAlH_4$-funktionalisiertem NCA (Charge 3)

Mit NCA-$LiAlH_4$ der Charge 3 wurde die Versuchsreihe mit 12,5, 25,0 und 50,0 g/L bei 1,0 und 2,0 A/dm² fortgeführt. Bei 1,0 A/dm² ließen sich gut abziehbare Folien herstellen; als repräsentativer Parametersatz wurde 1,0 A/dm² bei 50 g/L ausgewertet. Bei höheren Stromdichten traten weiterhin Ablöseprobleme auf; die bei 2,0 A/dm² und 50 g/L abgeschiedene Folie konnte nicht vom Zylinder abgezogen werden. REM/EDX zeigte bei 1,0 A/dm² und 50 g/L eine sichtbare, jedoch nur geringe Einlagerung. Die NCA-Partikel waren überwiegend mechanisch in der Aluminiummatrix verankert. Zwei repräsentative EDX-Auswertungen ergaben 93,67 bzw. 94,01 Gew.-% Al, 1,46 bzw. 0,63 Gew.-% Ni und 4,88 bzw. 5,36 Gew.-% O (vgl. Abbildung 29).



Element	Weight %	Atomic %
O K	5.36	8.75
Al K	94.01	90.97
Ni K	0.63	0.28

Element	Weight %	Atomic %
O K	4.88	8.02
Al K	93.67	91.33
Ni K	1.46	0.65

Abbildung 29: REM-Aufnahmen und EDX-Mappings einer KGF-Folie mit LiAlH4-funktionalisiertem NCA der Charge 3; beispielhaft für 1,0 A/dm² und 50 g/L.

1.5 Arbeitspaket 5: Charakterisierung

Die Charakterisierung wurde projektbegleitend mit den jeweiligen Herstellungsversuchen verknüpft. Neben REM-, EDX-, XRD- und ICP-OES-Untersuchungen zur Partikel- und Schichtstruktur wurden die elektrochemische Stabilität der galvanogeformten Aluminiumfolien in typischen Batterieelektrolyten mittels zyklischer Voltammetrie sowie die mechanischen Eigenschaften der Aluminium- und Kompositfolien untersucht. Die Stabilitätsbewertung der Aktivmaterialien in der Ionischen Flüssigkeit ergab die Rangfolge NCA > NMC > LFP; die detaillierten Auslagerungsergebnisse sind im Abschnitt zur Dispersionsabscheidung dargestellt.

1.5.1 – Untersuchung mechanischer Eigenschaften

Um die mechanische Stabilität der Folien zu prüfen, wurde ein Zugversuch an verschiedenen Folien durchgeführt. Eine ausreichende Zugfestigkeit der abgeschiedenen Folien ist für ihre spätere Anwendung in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren erforderlich. Als Referenzmaterial wurde eine handelsübliche Aluminiumfolie in Batteriequalität mit einer Dicke von 16 µm untersucht. Zusätzlich wurden eine partikelfreie Aluminiumfolie, die bei 1,7 A/dm² abgeschieden wurde, sowie eine Al-NCM-Verbundfolie, die bei −0,7 A/dm² abgeschieden wurde, untersucht. Für den Zugversuch wurden aus der Mitte der abgeschiedenen Folien Quadrate der Größe 6,65 x 2 cm^2 geschnitten.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Stabilität wurden Knopfzellen im Format 2025 als Halbzellen in einer argongefüllten Glovebox aufgebaut. Als Arbeitselektrode wurde entweder die partikelfreie, bei einer Stromdichte von 1,7 A/dm² abgeschiedene Aluminiumfolie oder eine handelsübliche Aluminiumfolie in Batteriequalität eingesetzt, die als Referenz für einen konventionellen Kathodenstromabnehmer diente. Als Gegenelektrode kam Lithiumfolie zum Einsatz; als Separator wurde ein 25 µm dicker Polypropylenseparator (Celgard 2500) verwendet. Der Elektrolyt bestand aus 1,0 M $LiPF_6$ in Ethylencarbonat (EC) und

Dimethylcarbonat (DMC) im Volumenverhältnis 1:1 (Sigma-Aldrich). Die zyklovoltammetrischen Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einem VMP3-Mehrkanalpotentiostaten (BioLogic, Frankreich) durchgeführt. Ausgehend vom Gleichgewichtspotential (OCP) von ca. 0,7 V vs. Li/Li^+ erfolgte der Potentialscan in anodischer Richtung mit einer Scanrate von 0,1 mV s^{-1} bis in einen Potentialbereich von 2,7 bis 4,5 V.

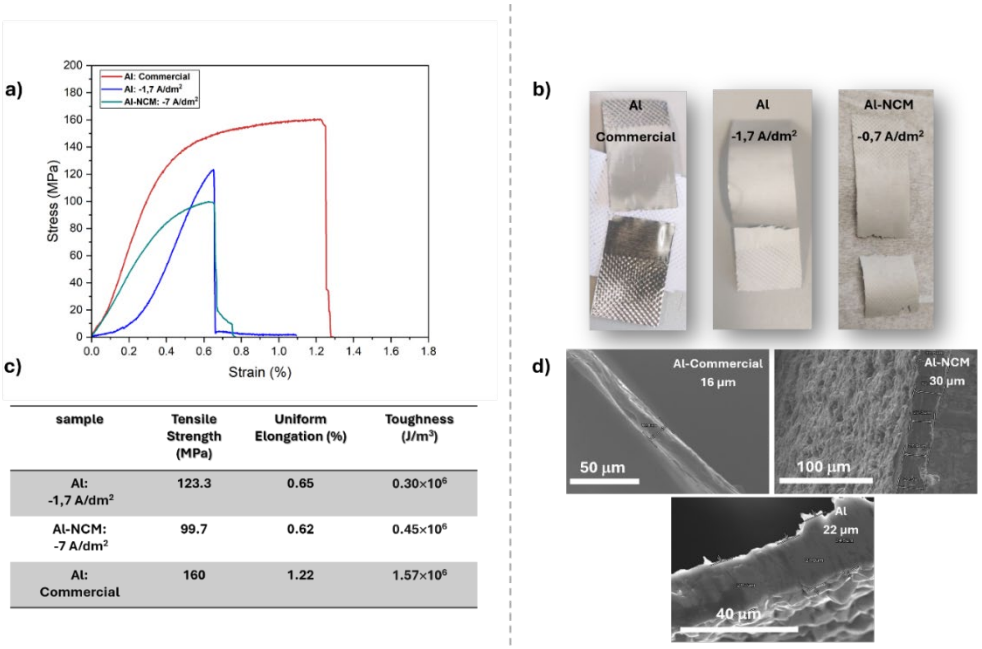
Die Spannungs-Dehnungskurven der abgeschiedenen und der handelsüblichen Folien wurden unter Verwendung von Spannungs- (σ) und Dehnungswerten (ε) erstellt, die aus den Daten für Kraft (F) und Abstand (Δl) aus dem Zugversuch berechnet wurden. Die Dicke der Folien wurde aus den REM-Querschnittsbildern, siehe Abbildung 30 (d), ermittelt und diente zur Berechnung der Probenquerschnittsfläche A. Die Abbildung 30 (b) zeigt die Folien nach dem Zugversuch.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L_0} \times 100$$

Die Ergebnisse der in Abbildung 30 dargestellten Spannungs-Dehnungs-Kurve zeigen, dass die kommerzielle Aluminiumfolie (Abbildung 30 (a), rote Kurve) die höchste Zugfestigkeit, Duktilität und Zähigkeit aufweist. Die Leistung der abgeschiedenen Folien bleibt jedoch zufriedenstellend und zeigt ein vielversprechendes Potenzial. Die Al-NCM-Schicht weist aufgrund der geringeren Dehnung eine etwas geringere Duktilität auf.

Im Vergleich dazu weist die abgeschiedene Aluminiumschicht eine höhere Zugfestigkeit und Duktilität auf als der Al-NCM-Verbundwerkstoff. Die Zähigkeit, die durch die Fläche unter der Spannungs-Dehnungskurve dargestellt wird, ist jedoch geringer. Diese geringere Zähigkeit ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein von agglomerierten Partikeln zurückzuführen, die als Spannungskonzentratoren wirken und bei geringen Spannungen Risse auslösen. Diese Risse können auf eine schlechte Bindung zwischen den Partikeln und der Matrix sowie auf das Vorhandensein von Porosität zurückzuführen sein.



sample	Tensile Strength (MPa)	Uniform Elongation (%)	Toughness (J/m³)
Al: -1,7 A/dm²	123.3	0.65	0.30×10^6
Al-NCM: -7 A/dm²	99.7	0.62	0.45×10^6
Al: Commercial	160	1.22	1.57×10^6

Abbildung 30: (a) Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Zugversuchen an handelsüblicher Al-Folie, abgeschiedener Al-Folie (I) und abgeschiedener Al-NCM-Folie (III). (b) Folienproben nach dem Zugversuch. (c) Tabelle mit einer Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften, die aus den Spannungs-Dehnungskurven in (a) abgeleitet wurden. (d) REM-Querschnittsbilder der Folien, wobei die durchschnittlichen Dicken hervorgehoben sind.

1.5.1 – Elektrochemische Untersuchungen

Im anfänglichen CV-Scan während des anodischen Sweeps vom OCP (ca. 0,7 V vs. Li/Li^+) erfolgt die Stabilisierung und Reorganisation der nativen Aluminiumoxidschicht (Al_2O_3) unter 1,5 V [5]. Dieser Prozess wird durch die folgende Reaktion beschrieben:

$$2Al + 3Li_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6Li^+ + 6e^-$$

Li_2O könnte aus Spuren von Wasser im Elektrolyten gebildet werden. Dieser erste Oxidationsschritt stärkt die Aluminiumoxidschicht und bildet eine stabile Basisschicht, die die Aluminiumoberfläche bei niedrigen Potenzialen schützt. Der erste CV-Scan wies Rauschen auf, wahrscheinlich aufgrund von Kontaktproblemen in den Knopfzellen, weshalb die Daten der ersten Zyklen hier nicht gezeigt werden.

Wie in Abbildung 31 dargestellt, steigt der Strom zwischen 3,7 V und 4,5 V aufgrund der Bildung einer Aluminiumfluoridschicht (AlF_3) auf Al_2O_3 durch Reaktionen mit HF, das durch die Zersetzung von $LiPF_6$ entsteht.

Die AlF_3-Schicht bildet eine dichte, schützende Schicht auf der Aluminiumoberfläche, die diese wirksam gegen Korrosion und Auflösung bei höheren Potentialen passiviert. In den CVs deuten die geringeren Ströme für die abgeschiedene Aluminiumfolie auf die Bildung einer schützenden und effektiven AlF_3-Schicht hin, wahrscheinlich aufgrund der größeren Oberfläche der abgeschiedenen Folie, die zusätzliche Oxidation begrenzt und den Strom reduziert. Diese verbesserte Passivierung könnte die Aluminiumreaktivität verringern und die langfristige Zyklenstabilität verbessern.

Die CV-Untersuchungen zeigten damit die prinzipielle Eignung der abgeschiedenen Aluminiumfolie als Stromkollektor im untersuchten $LiPF_6$-basierten Batterieelektrolyten. Für eine belastbare Langzeitbewertung der Passivierungsschicht sind jedoch zusätzliche CV-Zyklen und ergänzende Oberflächenanalysen, beispielsweise mittels REM und EDS, erforderlich, um Homogenität und Zusammensetzung der gebildeten Schutzschichten weiter aufzuklären.

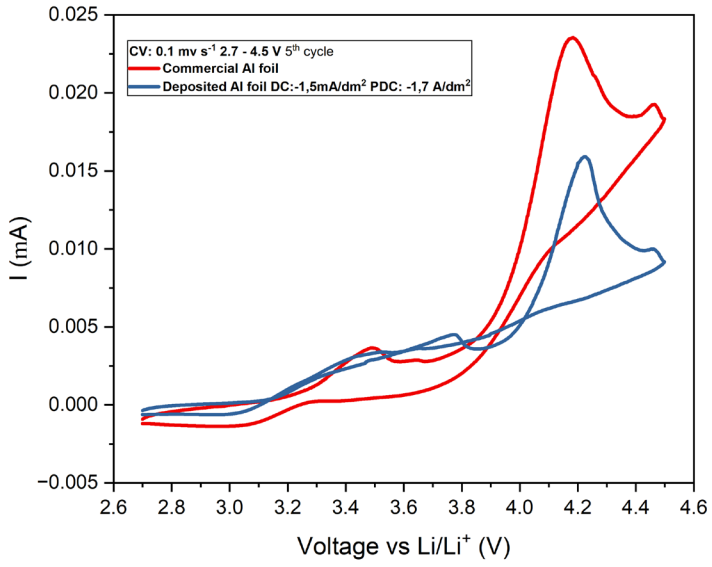


Abbildung 31: CV-Tests von Halbzellen mit kommerzieller Al-Folie (rot) und abgeschiedener Al-Folie (blau), durchgeführt bei 0,1 mV s-1 in einem Potenzialbereich von 2,7 bis 4,5 V gegen Li/Li+ in einem Elektrolyten auf $LiPF_6$-Basis, die die Eignung der abgeschiedenen Al-Folie als Stromkollektor für Lithium-Ionen-Batterien zeigen.

1.6 Arbeitspaket 6: Zellzyklierungen und EIS

Zur Validierung der entwickelten KGF-Kathoden auf Zellebene wurden Halbzellen aufgebaut und elektrochemisch charakterisiert. Die Bewertung erfolgte anhand der Kapazitätsentwicklung, des Zyklierverhaltens bei niedriger C-Rate sowie des Coulomb-Wirkungsgrades. Damit wurde untersucht, inwieweit das in die galvanogeformte Aluminiumstruktur eingebrachte Aktivmaterial elektrochemisch zugänglich ist und sich die hergestellten Kathoden unter wiederholter Zyklierung stabilisieren. Die erhaltenen Ergebnisse dienten insbesondere der Bewertung des Aktivmaterialeinbaus und der elektrochemischen Funktion der entwickelten KGF-Kathoden.

Für die Zellversuche wurde eine Experimentalhalbzelle mit Lithium als Referenz- und Gegenelektrode aufgebaut. Die Zelle umfasste eine 12 mm Gegenelektrode und eine KGF-Folie als Arbeitselektrode, getrennt durch einen 25 µm dicken Separator. Der Separator wurde mit 25 µL Elektrolyt benetzt; zur Kontaktierung der Referenzelektrode wurden zusätzlich 10 µL Elektrolyt eingesetzt. Die Kapazität wurde durch Zyklierung zwischen 2,7 und 4,3 V mit einem Potentiostaten bestimmt. Anschließend wurde die Zelle über zehn weitere Zyklen im CC-CV-Modus bei C/10 betrieben.

Die elektrochemisch charakterisierte KGF-Folie wurde bei 1,0 A/dm² und 25 g/L NCA (Charge 2) abgeschieden. Die 12 mm Ronde hatte eine Masse von 5,1 mg und ein OCV von 2,82 V. Bei der Kapazitätsbestimmung wurden 24,0 µAh Ladekapazität und 1,45 µAh Entladekapazität gemessen. In den anschließenden zehn Zyklen bei C/10 nahm die Differenz zwischen Lade- und Entladekapazität kontinuierlich ab; im Entladeverlauf waren drei Wendepunkte erkennbar (Abbildung 32). Die abnehmende Differenz wurde als Formierungs- und Stabilisierungsprozess der Zelle sowie als Hinweis auf die Ausbildung einer Kathoden-Elektrolyt-Grenzschicht (Cathode Electrolyte Interphase, CEI) bewertet.

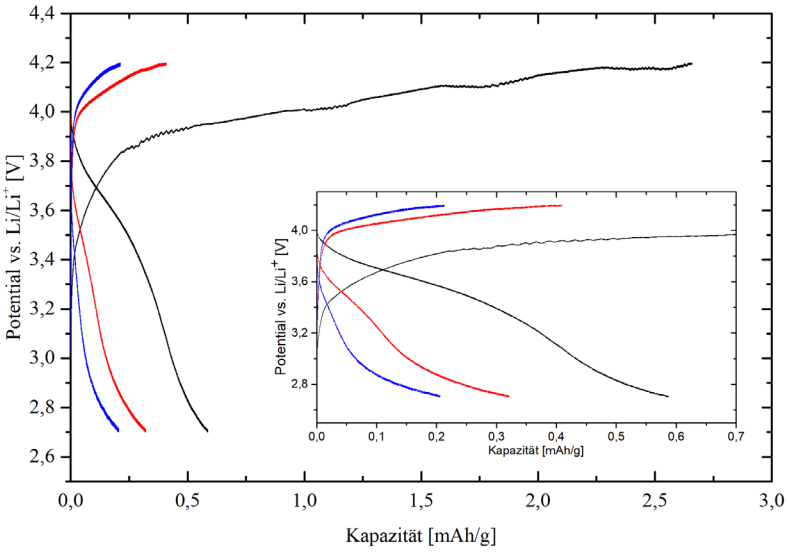


Abbildung 32: Lade- und Entladekurven einer KGF-Elektrode (1,0 A/dm2 und 25,0 g/L) mit vergrößertem Ausschnitt zwischen 0,0 und 0,7 mAh/g. Schwarz: Zyklus 1; Rot: Zyklus 5; Blau: Zyklus 10.

Eine Vergleichszelle mit einer rein galvanogeformten Aluminiumfolie erreichte kein Potential oberhalb von 0,5 V vs. Li/Li+ und konnte daher nicht klassisch zykliert werden. Bei der KGF-Elektrode stieg der Coulomb-Wirkungsgrad dagegen von 22 % im ersten Zyklus kontinuierlich auf 96 % im zehnten Zyklus (Abbildung 33). Die Kapazitäten blieben aufgrund der geringen Einbaurate des Aktivmaterials niedrig; der Aktivmaterialanteil der untersuchten KGF-Kathode betrug 0,3 Masse-%. Damit wurde erstmals die elektrochemische Zugänglichkeit der in die galvanogeformte Aluminiummatrix eingebauten Aktivmaterialpartikel nachgewiesen.

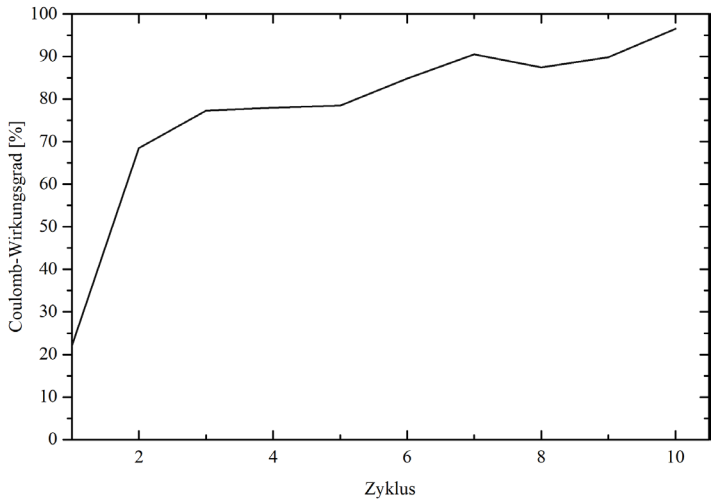


Abbildung 33: Coulomb-Wirkungsgrad der KGF-Elektrode der ersten zehn Zyklen.

Als weiterer Zellversuch wurde eine bei 1,0 A/dm² und 50 g/L NCA-$LiAlH_4$ der Charge 3 hergestellte KGF-Folie bei einem OCV von 2,82 V und C/10 untersucht. Trotz der höheren Partikelkonzentration im Abscheidebad war in der resultierenden Coinzelle keine beziehungsweise zu wenig elektrochemisch aktive Aktivmaterialmenge vorhanden, um eine sinnvolle Zyklisierung abzuleiten. Dieses Ergebnis bestätigt, dass nicht die Partikelkonzentration im Elektrolyten allein, sondern insbesondere die tatsächlich elektrisch angebundene und elektrochemisch zugängliche Einbaurate in der Folie für die Zellperformance maßgeblich ist (Abbildung 34).

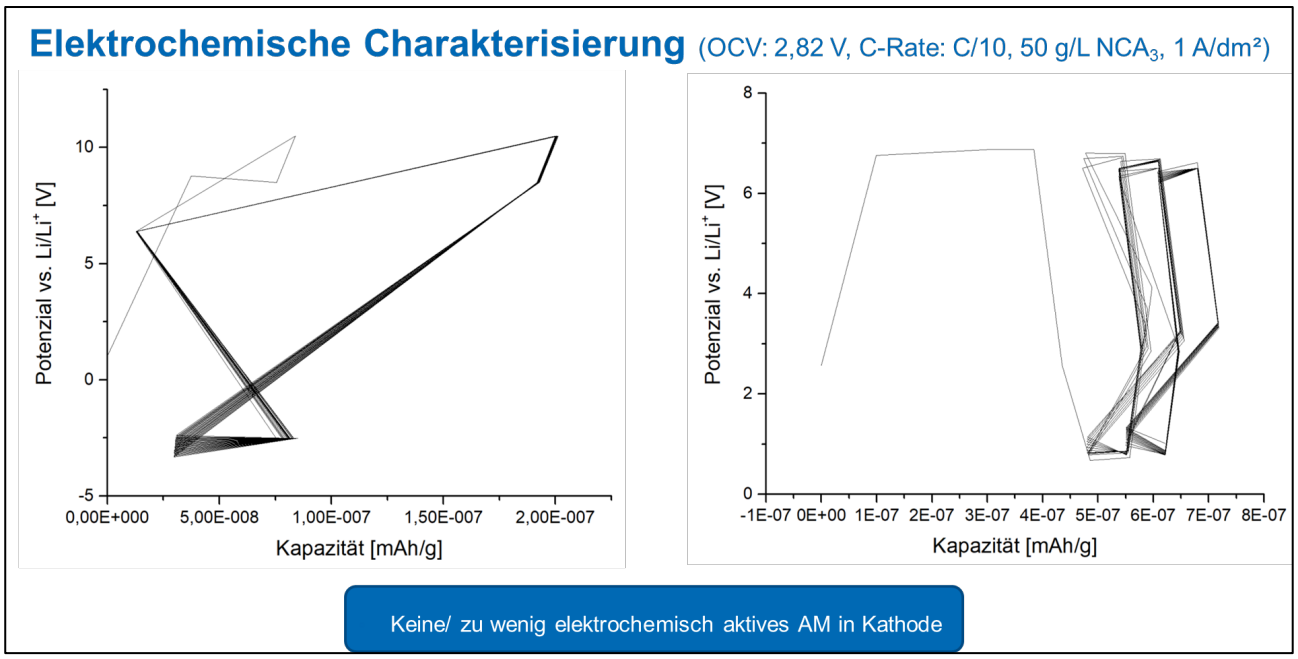


Abbildung 34: Elektrochemische Charakterisierung einer KGF-Folie mit 50 g/L NCA-LiAlH4 der Charge 3 bei 1,0 A/dm²; aufgrund der sehr geringen elektrochemisch aktiven Materialmenge war keine aussagekräftige Zyklisierung möglich.

- FE 2: Technische Universität Ilmenau

1.7 Arbeitspaket 2: Funktionalisierung

Die Arbeiten in AP 2 wurden in enger Abstimmung und Zusammenarbeit mit dem für dieses Arbeitspaket federführenden Projektpartner Hochschule Aalen durchgeführt.

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und zur Verbesserung der Einlagerung in die galvanisch abgeschiedene Aluminiummatrix wurden NCA-Partikel (Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxide Partikel) mit Kohlenstoff funktionalisiert (c-NCA). Darüber hinaus können Kohlenstoffbeschichtungen NCA-Kathodenmaterial in konventionellen Lithium-Ionen-Elektrolyten vor Korrosion und Degradation während des Lade- und Entladebetriebs schützen [4].

Für die Herstellung der c-NCA-Partikel wurde Saccharose als Kohlenstoffquelle im Massenverhältnis NCA:C von 100:1 eingesetzt, in einem Ethanol (EtOH):H_2O-Gemisch (3:1 Vol.) gelöst und 25 min ultraschallbehandelt (Abbildung 34). Nach Zugabe der NCA-Partikel wurde die Suspension 24 h magnetisch gerührt, anschließend 3 Tage bei 60 °C getrocknet und abschließend 4 h bei 600 °C unter N_2-Atmosphäre wärmebehandelt. Der Prozess wurde nach [5] angepasst.

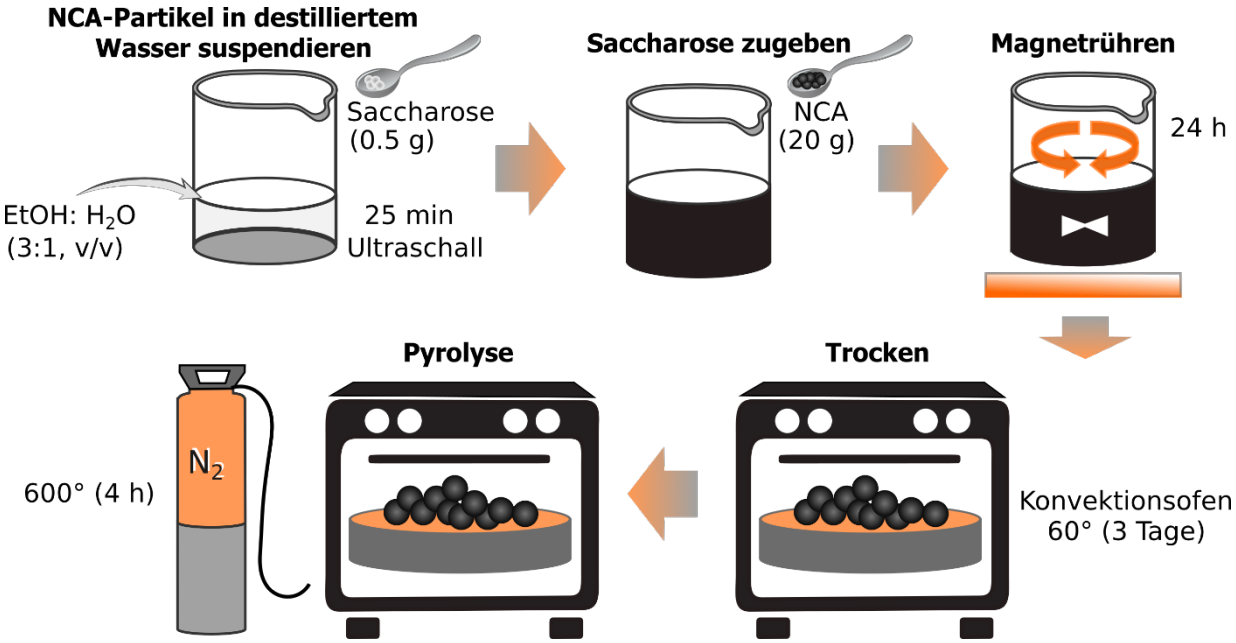


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses der kohlenstofffunktionalisierten NCA-Partikel (c-NCA) unter Verwendung von Saccharose als Kohlenstoffquelle. Die Funktionalisierung umfasst die Herstellung der Suspension, die anschließende Trocknung sowie die Wärmebehandlung unter N_2-Atmosphäre.

1.8 Arbeitspaket 3: Aluminiumabscheidung

1.8.1 Auswahl des Elektrolyten

Für die elektrochemische Abscheidung von Aluminium aus chloroaluminathaltigen ionischen Flüssigkeiten wurde das Elektrolytsystem Aluminiumchlorid: 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, $AlCl_3$:[Emim]Cl, ausgewählt. Im Vergleich zu $AlCl_3$:[Bmim]Cl (1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid) und $AlCl_3$:[BmPyr]Cl, 1-Butyl-1-methyl-pyrrolidinium-chlorid, zeichnet sich dieses System durch eine geringere Viskosität und eine höhere

ionische Leitfähigkeit aus. Dadurch werden der Stofftransport der elektroaktiven $Al_2Cl_7^-$-Spezies verbessert, die Polarisationsverluste reduziert und höhere Abscheideraten sowie homogenere Aluminiumschichten ermöglicht [6, 7].

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein Stoffmengenverhältnis von $AlCl_3$:[Emim]Cl = 1,5:1 gewählt. Diese Zusammensetzung stellt eine ausreichende Konzentration an elektroaktiven $Al_2Cl_7^-$-Ionen für die Aluminiumabscheidung bereit und vermeidet gleichzeitig die bei höheren $AlCl_3$-Gehalten (2:1) auftretenden Nachteile, wie erhöhte Viskosität, geringere Leitfähigkeit und eingeschränkten Stofftransport [8].

1.8.2 Herstellung homogener, kompakter und reproduzierbarer Aluminiumbeschichtungen

Die ersten Versuche zur Aluminiumabscheidung wurden in einer 50-mL-Glaszelle durchgeführt. Als Arbeitselektroden dienten Cu- bzw. Ti-Streifen (5 × 70 × 1 mm³). Eine Aluminiumringelektrode wurde als Gegenelektrode und ein Aluminiumdraht (Ø 1 mm, Reinheit 99,9 %, Chempur) als Referenzelektrode verwendet. Der Draht war bis auf einen etwa 1 mm langen Abschnitt durch ein Glasröhrchen isoliert. Während der Abscheidung wurde der Elektrolyt mit einem Magnetrührer bei 250 U/min bewegt.

Zur Optimierung der Schichtmorphologie wurden sowohl Pulsstromabscheidung (Pulse Direct Current, PDC) als auch Pulsumkehrabscheidung (Pulse Reverse Current, PRC) untersucht.

Pulsstromabscheidung (PDC): Die in Abbildung 2A dargestellten Chronopotentiometriekurven wurden bei Stromdichten von −0,8 A/dm² bzw. −1,5 A/dm² auf Kupfersubstraten aufgenommen. Die PDC-Technik wurde gewählt, da die stromfreien Intervalle (t_{off}) eine Regeneration der $Al_2Cl_7^-$-Konzentration an der Elektrodenoberfläche ermöglichen und dadurch die Ausbildung homogenerer Aluminiumbeschichtungen im Vergleich zur konventionellen Gleichstromabscheidung (GC) fördern.

Die Pulsparameter (t_{on} und t_{off}) sowie die ermittelten Oberflächenrauheiten (S_a) sind in Abbildung 35 dargestellt. Die Rauheitsmessungen wurden mit einem konfokalen Lichtmikroskop (MarSurf CM Explorer) auf einer Messfläche von 2 × 2 mm² durchgeführt. Bei konstanten Pulszeiten von t_{on} = 10 s und t_{off} = 10 s (r_c = 0,5; f = 0,05 Hz, wobei r_c der Arbeitszyklus und f die Frequenz der Pulse-Plating Beschichtung sind.) wurde die höchste Rauheit bei einer Stromdichte von −0,8 A/dm² gemessen (Abbildung 2B). Eine Erhöhung der Stromdichte auf −1,5 A/dm² führte zu deutlich glatteren Aluminiumbeschichtungen (Abbildung 2C). Ursache hierfür ist die mit steigender kathodischer Überspannung erhöhte Keimbildungsrate, wodurch feinere Körner entstehen und die Oberflächenrauheit reduziert wird. Niedrigere Stromdichten begünstigen dagegen das Kornwachstum und führen zur Ausbildung größerer Oberflächenstrukturen.

Eine leichte Erhöhung der Rauheit wurde bei −1,5 A/dm² nach Verkürzung der Puls- und Pausenzeiten beobachtet (Abbildungen 2D und 2E). Dies wird auf die erhöhte Pulsfrequenz und die verkürzte Relaxationszeit zurückgeführt, wodurch wiederholte Keimbildungsprozesse gefördert und die Oberflächendiffusion während der stromfreien Intervalle eingeschränkt werden. Dadurch entwickelt sich eine etwas stärker strukturierte Oberflächenmorphologie.

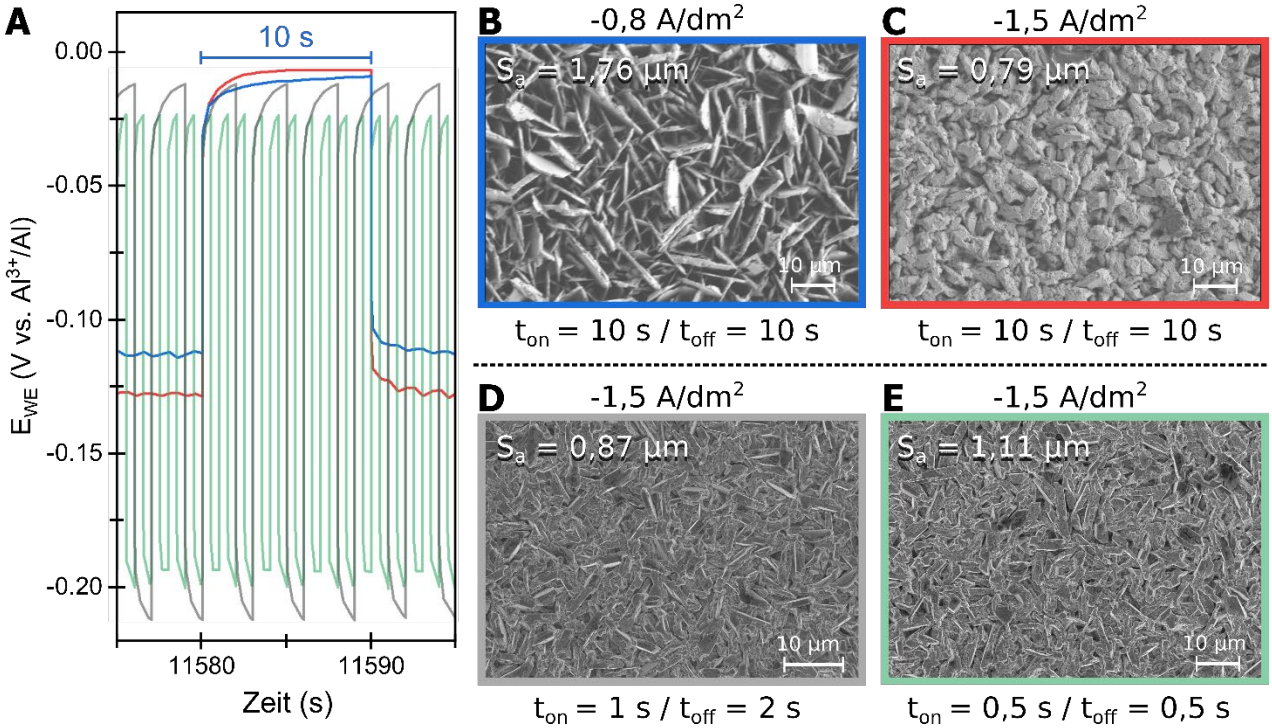


Abbildung 35: Chronopotentiometrische Kurven und zugehörige REM-Aufnahmen der mittels Pulsstromabscheidung (PDC) hergestellten Aluminiumbeschichtungen bei unterschiedlichen Pulsparametern. Für alle Abscheidungen wurde eine Gesamtladungsdichte von 54 C/cm² verwendet. Die angegebenen Rauheitswerte (Sa) verdeutlichen den Einfluss der Abscheidungsbedingungen auf die Oberflächenmorphologie der Al-Schichten auf Cu-Substraten. Die Farben der CP-Kurven in (A) entsprechen den Farben der Rahmen der zugehörigen REM-Aufnahmen in (B–E).

Pulsumkehrabscheidung (PRC): Bei der Pulsumkehrabscheidung wurde eine kathodische Stromdichte von −1,5 A/dm² verwendet. Während der anodischen Pulsphase wird ein Teil der zuvor abgeschiedenen Aluminiumschicht wieder aufgelöst. Dadurch lassen sich lokale Wachstumsunregelmäßigkeiten ausgleichen und homogenere Beschichtungen erzeugen.

Die verwendeten Pulsparameter betrugen −1,5 A/dm² während der kathodischen Phase (t_{on} = 10 s) und +0,5 A/dm² während der anodischen Phase (t_{off} = 10 s). Für eine Flächenladungsdichte von 54 C/cm² wurden 540 Pulszyklen durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluss der Temperatur und die Schichthaftung untersucht. Die resultierenden Schichtmorphologien sind in Abbildung 36 dargestellt.

Vor der PRC-Abscheidung wurde eine kurze Gleichstromabscheidung durchgeführt, um eine raue Aluminiumschicht mit erhöhter innerer Spannung und Porosität zu erzeugen. Dadurch wurde die Haftfestigkeit zum Substrat reduziert, was das spätere Ablösen der Aluminiumfolie erleichtert.

Die Gleichstromabscheidung erfolgte bei −1,5 bzw. −3,0 A/dm² für 30 Minuten (Abbildungen 3A und 3B) beziehungsweise 3 Minuten (Abbildung 3C). Bei einer Stromdichte von −3,0 A/dm² konnte eine leicht vom Substrat ablösbare Aluminiumfolie hergestellt werden (Abbildung 3C). Die nachfolgende PRC-Abscheidung führte zu einer mittleren Rauheit von S_a = 0,95 µm, die nur geringfügig über dem niedrigsten mittels PDC erzielten Wert von 0,79 µm lag.

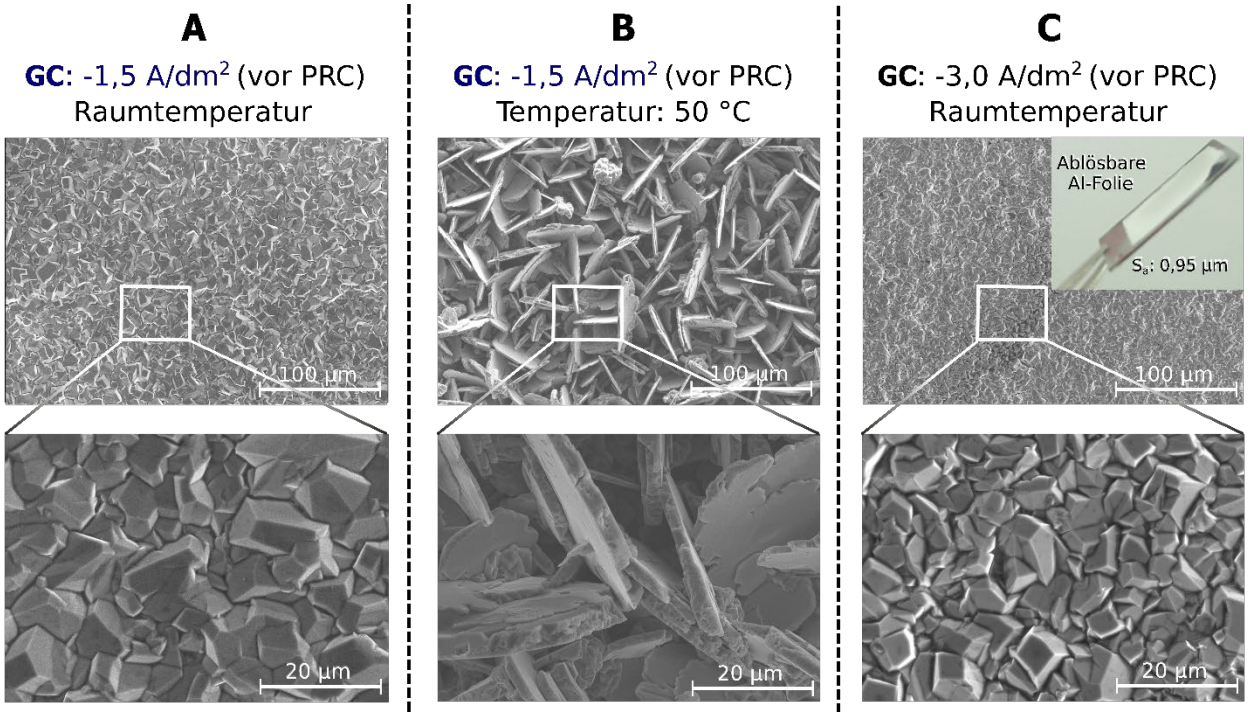


Abbildung 36: REM-Aufnahmen der mittels Pulsumkehrabscheidung (PRC) hergestellten Aluminiumschichen. GC bezeichnet die vor der PRC-Abscheidung durchgeführte Gleichstromabscheidung. Verwendete Prozessparameter: jc = −1,5 A/dm² (ton = 10 s), ja = +0,5 A/dm² (toff = 10 s), nc = 540. Vor der PRC-Abscheidung wurde jeweils eine kurze Gleichstromabscheidung durchgeführt.

Die Abbildungen 36A und 36B verdeutlichen den Einfluss der Elektrolyttemperatur auf die Schichtmorphologie. Während bei Raumtemperatur feinkörnige Aluminiumschichten erhalten wurden, führte eine Abscheidung bei 50 °C zu großflächigen, plattenförmigen Kristallen mit Größen bis etwa 50 µm. Ursache hierfür sind die verringerte Viskosität des Elektrolyten, der verbesserte Stofftransport der $Al_2Cl_7^-$-Ionen sowie die erhöhte Oberflächendiffusion der Aluminiumatome bei höheren Temperaturen [9]. Dadurch verschiebt sich der Abscheidungsmechanismus von einer keimbildungsdominierten zu einer wachstumsdominierten Schichtbildung.

Für die Koabscheidung von Aktivmaterialpartikeln (NCA bzw. NCM (Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid Partikel), Partikelgröße 1–10 µm) ist eine mittlere Oberflächenrauheit erforderlich. Die Oberfläche muss ausreichend ausgeprägte Strukturen besitzen, um Partikel mechanisch einzulagern, gleichzeitig jedoch kompakt genug bleiben, um eine dichte Aluminiummatrix zu gewährleisten [10]. Angestrebt wurde daher eine feinkristalline Aluminiummorphologie mit Korngrößen zwischen 1 und 10 µm sowie Oberflächenstrukturen vergleichbarer Größenordnung. Auf Grundlage der ermittelten Rauheitswerte wurde ein Zielbereich von S_a = 1,0–1,5 µm als geeignet für die nachfolgende Kompositabscheidung definiert.

1.8.3 Übertragung der Abscheidung auf rotierende zylindrische Substrate

Zur Herstellung freistehender Aluminiumfolien wurde entsprechend den von der Hochschule Aalen vorgegebenen Anforderungen eine rotierende Zylinderelektrode entwickelt (siehe auch vorherige Zwischenberichte). Hierfür wurden zwei unterschiedliche Versuchsaufbauten realisiert, bei denen das Substrat entweder vertikal oder horizontal rotiert wurde. Der vertikale Aufbau diente zunächst der Optimierung der Aluminiumabscheidung, während der horizontale Aufbau für die Kompositelektroformung von Aluminium mit Aktivpartikeln eingesetzt wurde.

Versuchsaufbau mit vertikal rotierendem Substrat: Als Arbeitselektrode wurde ein Zylinder aus Edelstahl (Werkstoff 1.4301, Hans-Erich Gemmel & Co. GmbH, Berlin, Deutschland) mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 30 mm verwendet. Für die leichte Ablösung der abgeschiedenen Aluminiumfolie wurde ein 8 mm breiter Bereich des Zylinders mit Kapton®-Band maskiert (Abbildung 37A), sodass eine aktive Abscheidefläche von 0,21 dm² verblieb. Vor jeder Abscheidung wurde die Oberfläche mit Schleifpapier der Körnungen 800 und 2500 vorbereitet und anschließend mit Isopropanol gereinigt.

Als Gegen- und Referenzelektrode dienten ein Aluminiumring bzw. ein Aluminiumdraht (Ø 1 mm, Reinheit 99,9 %, Chempur). Der Referenzdraht war bis auf einen etwa 1 mm langen Bereich durch ein Glasröhrchen isoliert.

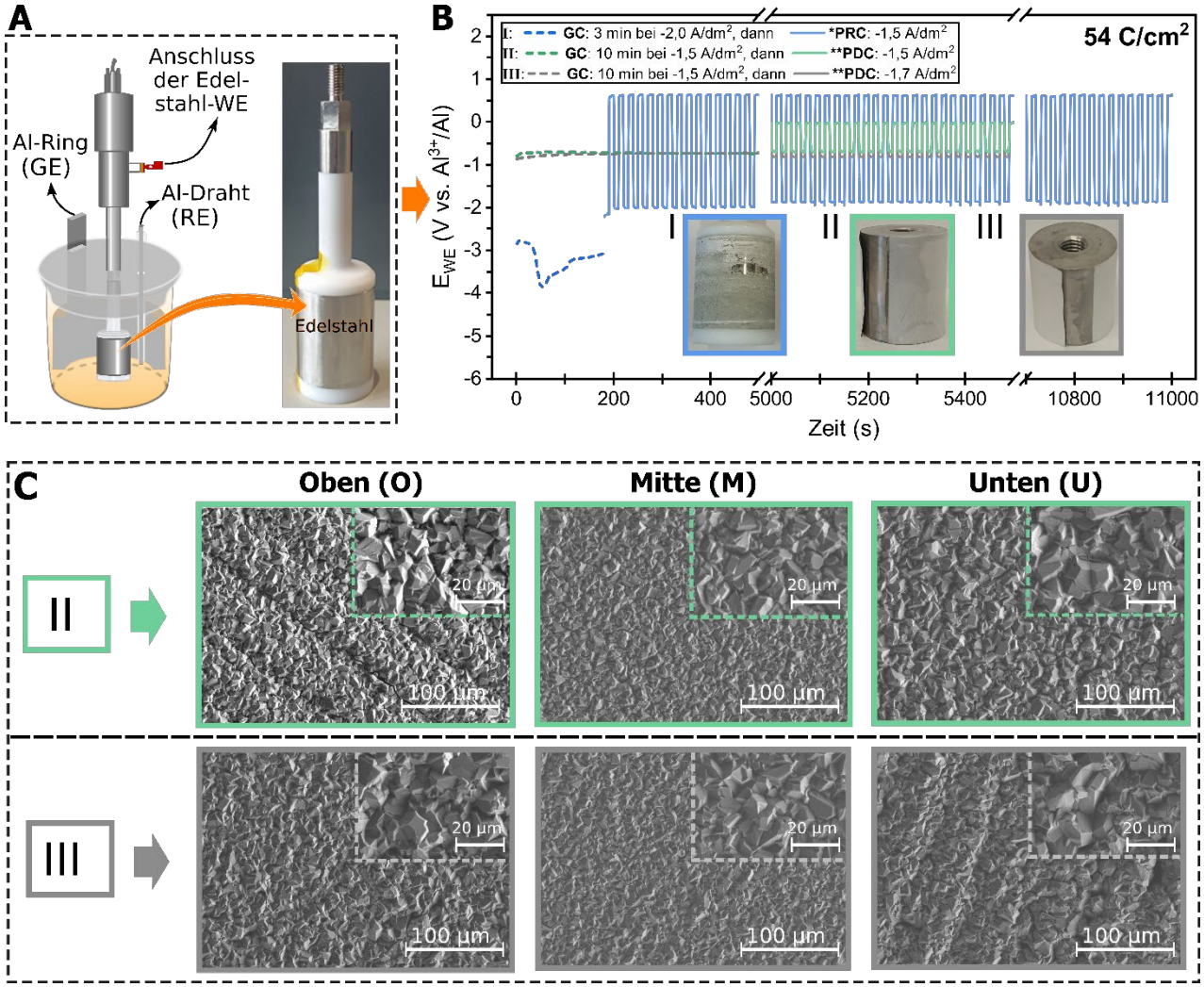


*Abbildung 37: Versuchsaufbau mit vertikal rotierender Elektrode (A), die unter verschiedenen Abscheidebedingungen hergestellten Aluminiumfolien (B) sowie die entlang der Folien aufgenommenen REM-Aufnahmen (C). Die jeweiligen Prozessparameter sind in der Legende angegeben. Für die mit *PRC gekennzeichneten Versuche wurde zusätzlich ein anodischer Strom von +0,5 A/dm² (tkatodisch = 10 s, tanodisch = 10 s) angelegt. Bei den mit **PDC gekennzeichneten Versuchen betrugen die Pulszeiten ton = 10 s und toff = 10 s.*

Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, da höhere Temperaturen (z. B. 50 °C) zu grobkristallinen, inhomogenen und weniger kompakten Aluminiumfolien führten (Abbildung 3B). Die Rotationsgeschwindigkeit wurde auf 250 U/min festgelegt. Für sämtliche Abscheidungen wurde eine Flächenladungsdichte von 54 C/cm² gewählt, wodurch Aluminiumfolien mit einer Dicke von etwa 7–8 µm hergestellt werden

konnten. In diesem Dickenbereich ließ sich die Folie problemlos als freistehende Aluminiumschicht vom Substrat ablösen.

Die verwendeten Abscheideparameter sind in der Legende zu Abbildung 37B angegeben. Zur Herstellung kompakter und morphologisch homogener Aluminiumfolien wurde die Pulsstromabscheidung (PDC) eingesetzt, wodurch Korngrößen im Bereich von etwa 5 bis 10 µm erzielt wurden. Vor der eigentlichen Pulsstromabscheidung wurde eine kurze Gleichstromabscheidung durchgeführt, um eine ausreichend raue Aluminiumschicht zu erzeugen und dadurch das spätere Ablösen der Folie zu erleichtern.

Eine hohe Gleichstromdichte von −2,0 A/dm² führte zu Potentialen bis etwa −3,5 V vs. Al/Al^{3+}, bei denen eine Reduktion des $[Emim]^+$-Kations auftreten kann [11]. Bei −1,5 A/dm² blieb das Potential dagegen bei etwa −0,9 V vs. Al/Al^{3+} und damit außerhalb dieses kritischen Potentialbereichs. Durch die Reduzierung der Gleichstromdichte auf −1,5 A/dm² verringerte sich die Überspannung auf etwa −0,9 V vs. Al/Al^{3+}, wodurch eine Zersetzung der ionischen Flüssigkeit vermieden wurde. Die qualitativ hochwertigsten Aluminiumfolien wurden durch eine Gleichstromabscheidung bei −1,5 A/dm² über 10 Minuten mit anschließender Pulsstromabscheidung hergestellt (Abbildung 4B, Proben **II** und **III**). REM-Untersuchungen entlang der Folien zeigten eine homogene Mikrostruktur über die gesamte abgeschiedene Fläche (Abbildung 37C).

Die Untersuchungen zeigen, dass sich mittels Pulsstromabscheidung aus $AlCl_3$:[Emim]Cl (1,5:1) reproduzierbar kompakte und freistehende Aluminiumfolien herstellen lassen, deren Oberflächenmorphologie für die nachfolgende Kompositabscheidung geeignet ist.

1.9 Arbeitspaket 4: Dispersionabscheidung

Die Arbeiten in AP 4 wurden in enger Abstimmung und Zusammenarbeit mit dem für dieses Arbeitspaket federführenden Projektpartner Hochschule Aalen durchgeführt.

Zur Untersuchung der Partikeleinlagerung wurde zunächst der in Abbildung 4A dargestellte Versuchsaufbau mit vertikal rotierendem Substrat verwendet. Die Aluminiumabscheidung erfolgte unter den für Probe **III** in Abbildung 4B angegebenen Bedingungen in einem Elektrolyten mit 45 g/L NCM-Partikeln. Die resultierende Beschichtung ist in Abbildung 38 dargestellt. REM-Untersuchungen zeigten keine Einlagerung von NCM-Partikeln in die Aluminiummatrix. Stattdessen entstand eine fehlerhafte Aluminiumschicht mit Agglomeraten, die überwiegend Sauerstoff, Chlor und Kohlenstoff enthielten. Dieses Ergebnis weist auf eine geringe chemische Affinität zwischen den oxidischen Partikeln und der Aluminiummatrix hin und verdeutlicht die Notwendigkeit einer Partikelfunktionalisierung sowie einer Optimierung der Abscheideparameter.

Versuchsaufbau mit horizontal rotierendem Substrat: Der zuvor verwendete Edelstahlzylinder wurde anschließend in einen horizontalen Versuchsaufbau überführt und mit einem Schrittmotor in einer PTFE-Zelle kombiniert (Abbildung 39). In dieser Anordnung wurde der Transport der suspendierten Partikel zur Elektrodenoberfläche zusätzlich durch die Schwerkraft unterstützt, wodurch die Wechselwirkung zwischen Partikeln und Substrat verbessert werden sollte. Während der Abscheidung rotierte der Zylinder mit 10 U/min, während der Elektrolyt kontinuierlich mit einem Magnetrührer bei 500 U/min durchmischt wurde. Die aktive Fläche der Arbeitselektrode betrug 1,6 dm². Zwei Aluminiumplatten mit einer Fläche von jeweils 25 cm² wurden beidseitig des zylindrischen Substrats als Gegenelektroden positioniert und durch einen PTFE-Deckel symmetrisch ausgerichtet. Als Referenzelektrode diente ein Aluminiumdraht, der stirnseitig gegenüber der Arbeitselektrode angeordnet wurde.

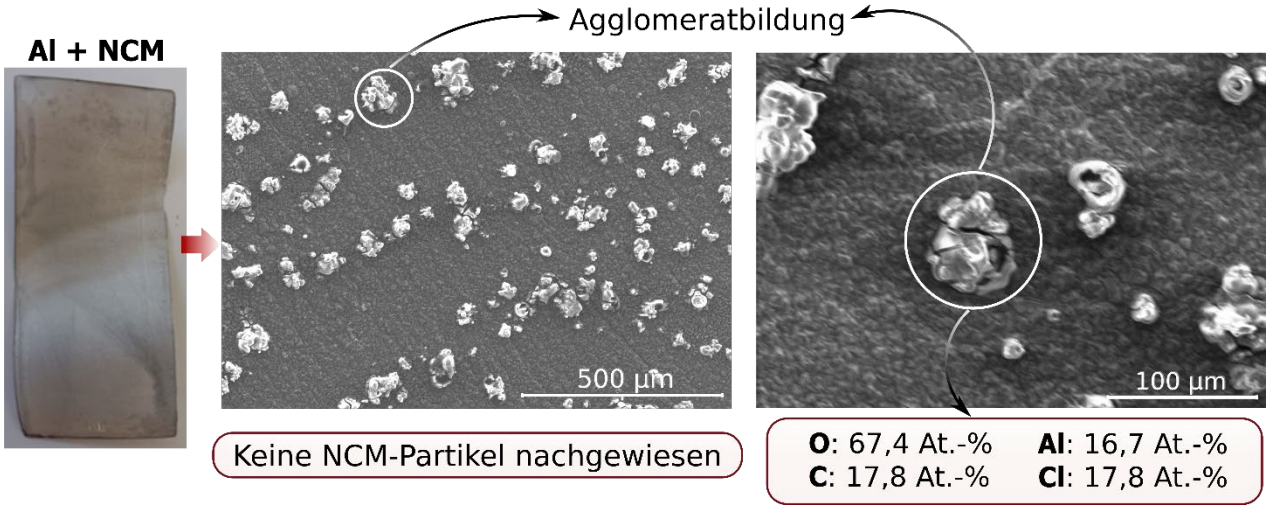


Abbildung 38: Foto und REM-Bilder einer in Gegenwart von 45 g/L NCM-Partikeln abgeschiedenen Aluminiumfolie. Eine Partikeleinlagerung konnte nicht nachgewiesen werden. Stattdessen wurden Defekte sowie O-, C- und Cl-reiche Verunreinigungen beobachtet.

Gegenüber dem vertikalen Aufbau wurde die Referenzelektrode verbessert. Hierzu wurde der Aluminiumdraht in ein mit demselben Elektrolyten gefülltes Glasröhrchen eingebracht und mithilfe einer Schliffkappe (Ground Joint Cap, GJC) gegenüber dem Abscheideraum abgeschirmt. Dadurch konnte eine Kontamination der Referenzelektrode während der Elektrolyse vermieden werden, was die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Spannungsmessung signifikant verbessert.

Mit diesem Versuchsaufbau wurden fünf Abscheidungen durchgeführt. Die verwendeten Partikeltypen sowie die jeweiligen Prozessparameter sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

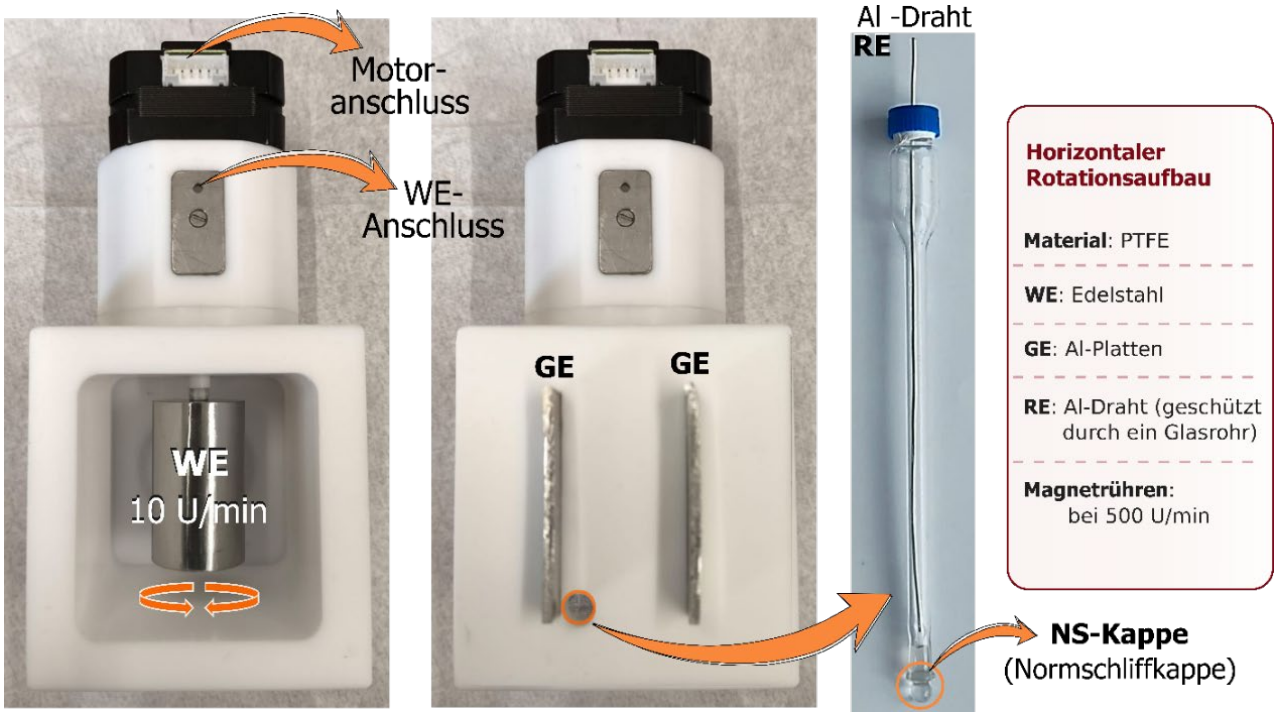


Abbildung 39: Versuchsaufbau mit horizontal rotierendem Substrat zur galvanischen Al-Abscheidung unter Partikelzugabe.

Tabelle 9: Versuchsparameter der Kompositelektroabscheidung von Aluminium mit dem in Abbildung 39 dargestellten Versuchsaufbau. Die Partikelkonzentration betrug 45 g/L. Die PDC-Abscheidung erfolgte bei −1,7 A/dm²; zuvor wurde in allen Versuchen eine Gleichstromabscheidung bei −1,5 A/dm² für 20 min durchgeführt.

Probenbezeichnung Tabellentext	Partikeltyp Tabellentext	Rührerdrehzahl [U/min]	Bemerkung zum Partikeltyp	Abscheideparameter PDC	
				PDC Zeit [s]	Zyklenzahl (n_c)
I	---	500	---	t_{on}: 1 t_{off}: 2	2650
II	NCM	500	kommerziell	t_{on}: 1 t_{off}: 2	2650
III	NCA	500	kommerziell	t_{on}: 1 t_{off}: 2	2650
IV	NCA	500	kommerziell	t_{on}: 10 t_{off}: 20	600
V	c-NCA	500	kommerziell + gemäß Abschnitt 1.2. funktionalisiert	t_{on}: 10 t_{off}: 20	600

Für die Proben **I** bis **III** wurden kurze Pulszeiten (f = 0,33 Hz) eingesetzt, während für die Proben **IV** bis **V** längere Pulse (f = 0,033 Hz) untersucht wurden. Abbildung 40 zeigt die Chronopotentiometriekurven (CP) sowie die zugehörigen REM-Aufnahmen der Proben **I** (0 g/L), **II** (45 g/L NCM111, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$) und **III** (45 g/L NCA).

Weder für Probe **II** noch für Probe **III** konnte eine Einlagerung der Aktivpartikel nachgewiesen werden. Die in Gegenwart von NCM111 abgeschiedene Aluminiumschicht (Probe **II**) wies jedoch unscharf ausgeprägte Aluminiumkörner sowie große Sauerstoff-, Chlor- und Kohlenstoff-reiche Agglomerate auf, die aus der ionischen Flüssigkeit stammen und bereits in Abbildung 38 beobachtet wurden. Solche Defekte traten bei der Abscheidung mit NCA-Partikeln (Probe **III**) nicht auf, was auf ein homogeneres Aluminiumwachstum hinweist.

Im Vergleich zu NCA führte die Anwesenheit von NCM111 während der Pulsabscheidung zu deutlich höheren kathodischen Überspannungen (Abbildung 40). Dieses Verhalten kann mit der wesentlich geringeren elektronischen Leitfähigkeit des vollständig lithiierten NCM111 (ca. 10^{-8}–10^{-6} S cm^{-1} [12]) und einer dadurch erhöhten lokalen Polarisation an der Kathodenoberfläche zusammenhängen. Die erhöhten Überspannungen stimmen mit der im REM beobachteten gröberen und weniger kompakten Schichtmorphologie überein. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden alle nachfolgenden Kompositabscheidungen (Proben **IV** bis **V**) ausschließlich mit NCA-Partikeln durchgeführt.

Zur Verbesserung der Partikeleinlagerung wurden für die Proben **IV** und **V** längere Puls- und Pausenzeiten untersucht. Die Erhöhung der kathodischen Pulsdauer von 1 auf 10 s und der stromlosen Pause von 2 auf 20 s führte zu einer deutlich höheren Partikeleinlagerung (Abbildung 41). Der Partikeltransport zur Kathodenoberfläche erfolgt durch Konvektion und Schwerkraft. Während der verlängerten stromlosen Phase können suspendierte Partikel die Kathodenoberfläche weiterhin erreichen und sich dort anlagern, ohne dass

gleichzeitig Aluminium abgeschieden wird. Während des nachfolgenden verlängerten kathodischen Pulses erhöht sich anschließend die Wahrscheinlichkeit, dass oberflächennahe Partikel vom wachsenden Aluminium eingeschlossen werden.

Für Probe **V** führte die bessere Leitfähigkeit der kohlenstoffbeschichteten NCA-Partikel (c-NCA) jedoch nicht zu einer messbaren Erhöhung der Partikeleinlagerung. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die c-NCA-Partikel im Elektrolyten weiterhin stark dispergiert vorlagen und die Kathode überwiegend als Einzelpartikel erreichten. Die verbesserte Leitfähigkeit der einzelnen Partikel allein reichte daher offenbar nicht aus, um effektive elektrische Leitpfade zwischen benachbarten Partikeln und der wachsenden Aluminiumschicht auszubilden.

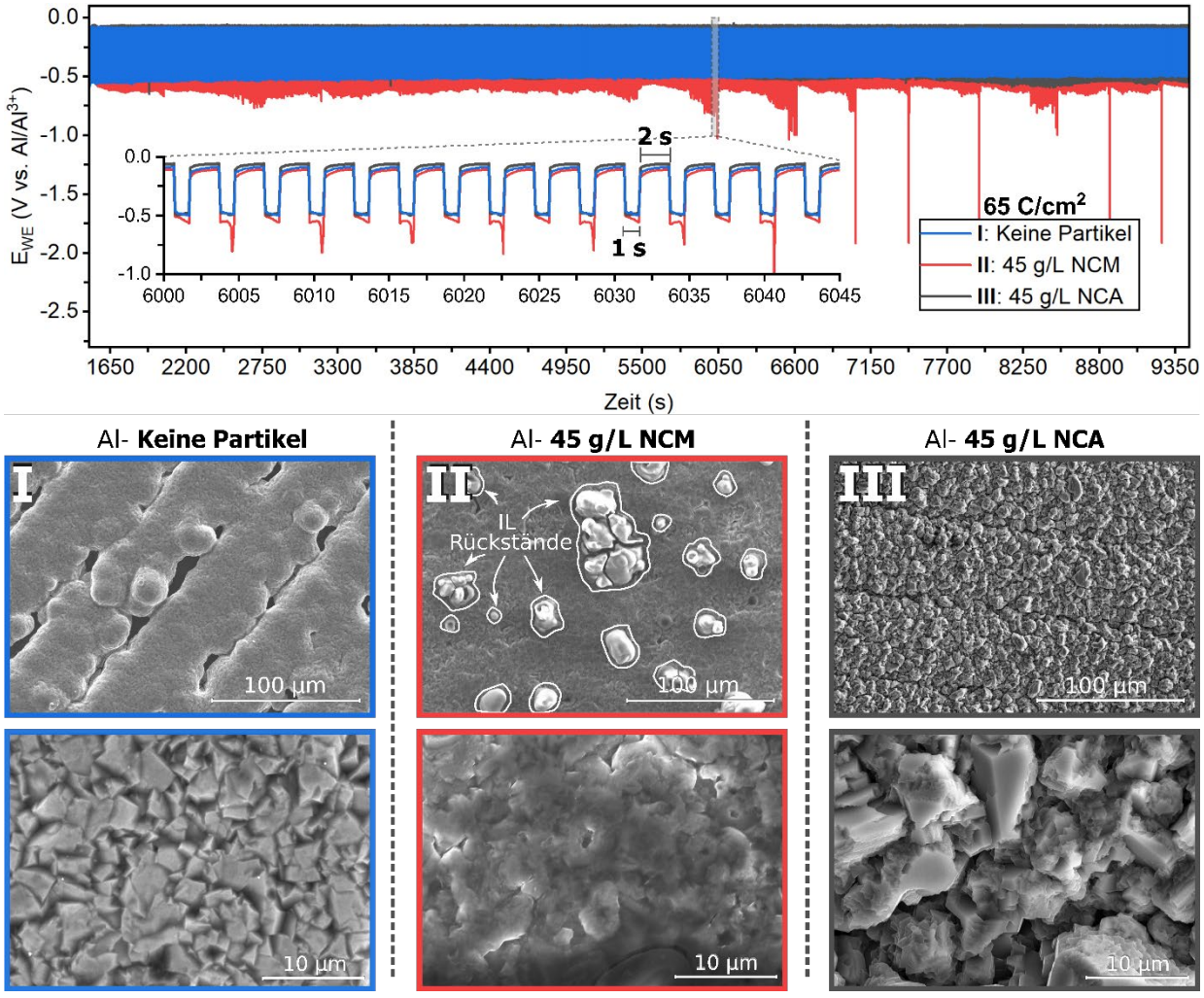


Abbildung 40: Chronopotentiometrische Kurven der Proben I (0 g/L), II (45 g/L NCM111) und III (45 g/L NCA) sowie die zugehörigen REM-Aufnahmen der abgeschiedenen Al-Schichten. Die in Gegenwart von NCM111 beobachteten höheren Überspannungen korrespondieren mit einer stärker defektbehafteten und weniger kompakten Schichtmorphologie. Im Vergleich dazu weist die Abscheidung mit NCA eine homogenere Morphologie auf.

Der Partikelgehalt der Proben **IV** und **V** wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) anhand des Ni-Signals quantifiziert. Unter der Annahme, dass die gemessene Nickelkonzentration ausschließlich aus den NCA-Partikeln stammt, wurde daraus der entsprechende Partikelanteil berechnet. Die Ergebnisse bestätigten die REM-Beobachtungen und ergaben eine höhere Partikeleinlagerung für NCA (Probe **IV**: 1,00 ± 0,02 Gew.-%) als für c-NCA (Probe **V**: 0,52 ± 0,01 Gew.-%).

Für Anwendungen in Batterien sind die erreichten Partikelgehalte der Schichten noch zu gering. Die Untersuchungen zeigen jedoch den Einfluss von Partikeltyp, Funktionalisierung und Pulsparametern auf die Kompositabscheidung und liefern vielversprechende Ansätze für eine weitere Prozessoptimierung.

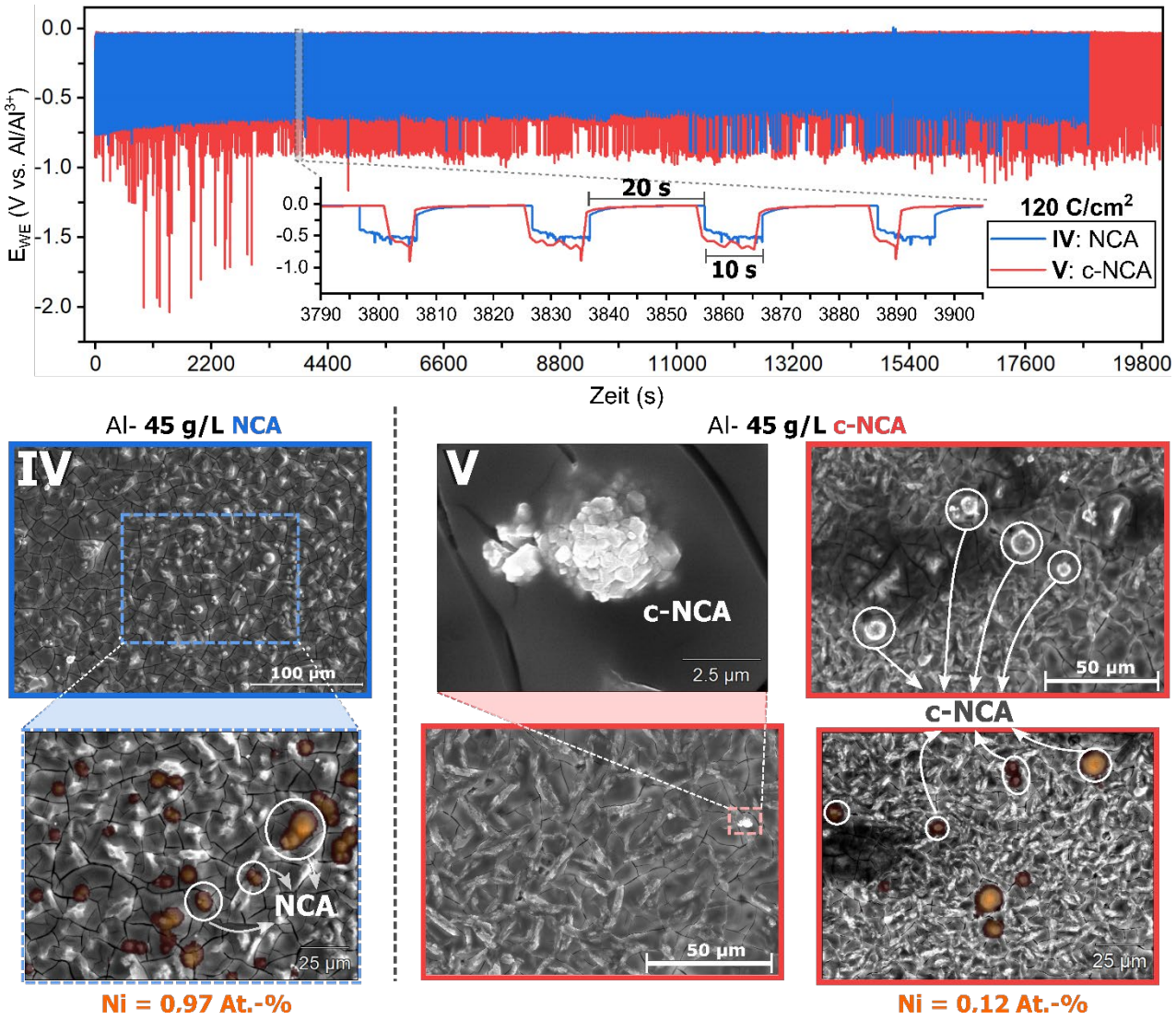


Abbildung 41: Chronopotentiometrische Kurven der Proben IV (45 g/L NCA) und V (45 g/L c-NCA) sowie zugehörige REM-Aufnahmen. Für Probe V wurden höhere kathodische Überspannungen beobachtet. Die angegebenen Ni-Gehalte dienen als Maß für den Anteil der eingelagerten NCA-Partikel.

1.10 Arbeitspaket 5: Charakterisierung

1.10.1 Elektrochemische Charakterisierung

Zur Bewertung der elektrochemischen Stabilität der galvanisch abgeschiedenen Al-Stromableiter wurde cyclische Voltammetrie mit der qualitativ besten galvanogeformten Al-Folie, Probe C in Abbildung 36, ohne eingebettete Aktivpartikel durchgeführt. Abbildung 42a zeigt die für die Messung verwendete Knopfzellen-Konfiguration. Als Elektrolyt wurde eine Lösung aus 1 M $LiPF_6$ in Ethylencarbonat und Diethylcarbonat (EC/DEC, 1:1 Volumenverhältnis) verwendet. Die resultierenden CV-Kurven sind in Abbildung 42b dargestellt. Die Zelle wurde sechsmal zwischen 1,25 und 4,50 V vs. Li/Li^+ mit einer Scanrate von 0,1 mV/s zyklisiert. Zum Vergleich wurde ein identisches Experiment mit einer kommerziellen Al-Folie als Stromableiter durchgeführt.

Für die galvanisch abgeschiedene Al-Folie wurde während des ersten Zyklus ein kathodischer Peak mit einer maximalen Stromdichte von etwa 0,08 mA/cm² beobachtet, während die kommerzielle Al-Folie nur eine geringe kathodische Reaktion zeigte. Der höhere irreversible Strom der galvanisch abgeschiedenen Al-Folie wird auf Oberflächenverunreinigungen zurückgeführt, die nach dem Abscheidungsprozess verblieben sind. Die REM-EDS-Analyse ergab Sauerstoff (16,3 At.-%), Kohlenstoff (7,9 At.-%) und Chlor (1,8 At.-%), die mit der nativen Oxidschicht und Rückständen des chloraluminathaltigen Elektrolyten in Verbindung gebracht werden. Während des ersten elektrochemischen Zyklus ist eine elektrochemische Stabilisierung dieser Oberflächenspezies zu erwarten, die zu dem beobachteten irreversiblen kathodischen Strom führt.

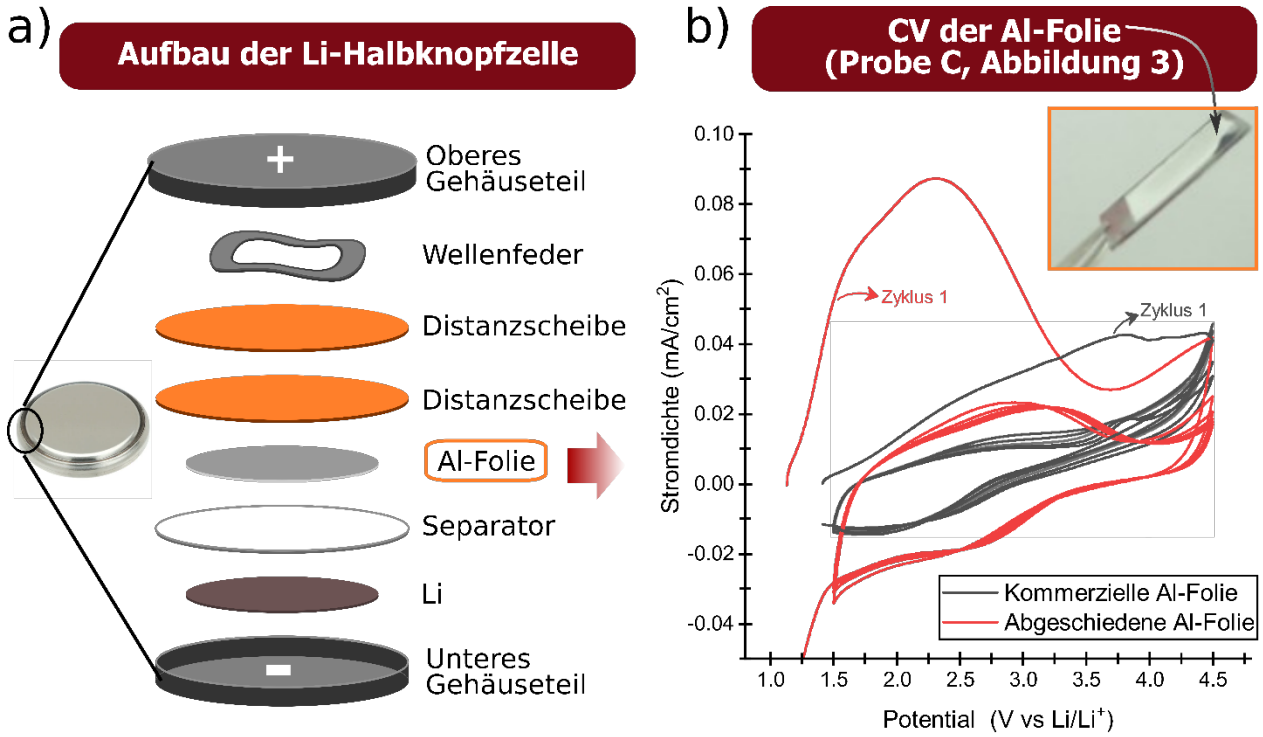


Abbildung 42: (a) Knopfzellen-Konfiguration für die cyclovoltammetrischen Messungen. (b) Cyclovoltammogramme der galvanisch abgeschiedenen Al-Folie (Probe C, Abbildung 36) und einer kommerziellen Al-Folie in 1 M $LiPF_6$ in EC/DEC (1:1 v/v) bei einer Scanrate von 0,1 mV s^{-1}.

Ab dem zweiten Zyklus blieb die Stromantwort nahezu unverändert. Dies deutet darauf hin, dass sich die Oberfläche der galvanisch abgeschiedenen Al-Folie während des ersten Zyklus elektrochemisch stabilisierte. Obwohl die kommerzielle Al-Folie im ersten Zyklus einen geringeren Strom zeigte, wiesen beide Materialien

in den nachfolgenden Zyklen innerhalb des untersuchten Potentialfensters ein stabiles elektrochemisches Verhalten auf. Diese Ergebnisse zeigen, dass die galvanisch abgeschiedene Al-Folie eine gute elektrochemische Stabilität aufweist und als Stromableiter für Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden kann.

1.10.2 Mechanische Charakterisierung

Zur orientierenden Bewertung der mechanischen Eigenschaften des an der TU Ilmenau hergestellten galvanisch abgeschiedenen Al-Stromableiters wurden Zugversuche durchgeführt. Als Referenz diente eine kommerzielle Al-Folie. Die Probenabmessungen und die Anzahl der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Für alle Messungen wurde eine Messlänge von 30 mm verwendet.

Tabelle 10: Probenabmessungen und Anzahl der Zugversuche

Material	Länge (mm)	Breite (mm)	Dicke (µm)	Messlänge (mm)	Durchgeführte Versuche	Gültige Versuche
Kommerzielle Al-Folie	60	6	18	30	2	2
Galvanisch abgeschiedene Al-Folie	60	5–6,5	77,5	30	4	1

Die Dicke der galvanisch abgeschiedenen Al-Folie wurde anhand von neun Messungen an drei verschiedenen REM-Querschnittsbereichen bestimmt. Dabei wurde eine mittlere Foliendicke von 77,5 µm ermittelt (Abbildung 43).

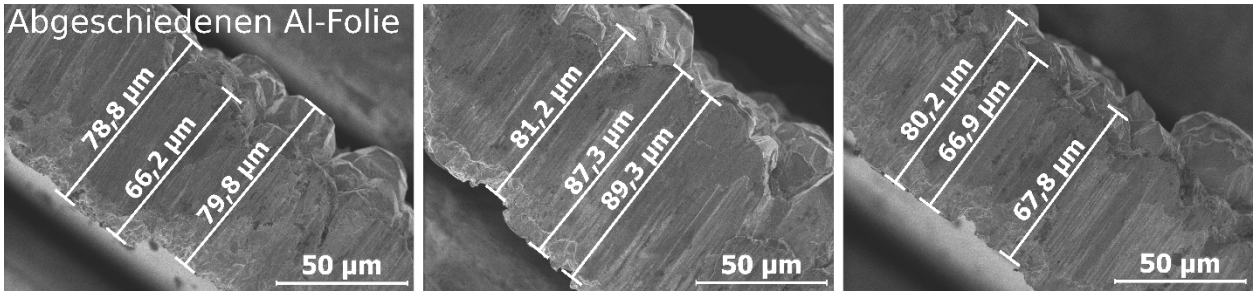


Abbildung 43: REM-Querschnitt der galvanisch abgeschiedenen Al-Folie zur Bestimmung der Foliendicke. Aus neun Messungen an drei verschiedenen Querschnittsbereichen wurde eine mittlere Dicke von 77,5 µm ermittelt.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Messungen der kommerziellen Al-Folie zeigten ein vergleichbares Verhalten, weshalb nur eine repräsentative Kurve dargestellt ist. Die kommerzielle Al-Folie erreichte eine maximale Spannung von etwa 56 MPa und eine Bruchdehnung von etwa 2,9 %, gegenüber etwa 27 MPa und 0,9 % für die galvanisch abgeschiedene Al-Folie. Von vier untersuchten Proben der galvanisch abgeschiedenen Folie versagte eine innerhalb des Messbereichs; die übrigen drei brachen vorzeitig an bereits vorhandenen Rissen. Die Ergebnisse weisen somit auf eine geringere Zugfestigkeit und Duktilität der galvanisch abgeschiedenen Folie gegenüber der kommerziellen Referenz hin. Aufgrund der begrenzten Anzahl gültiger Messungen ist diese Bewertung jedoch als vorläufig anzusehen.

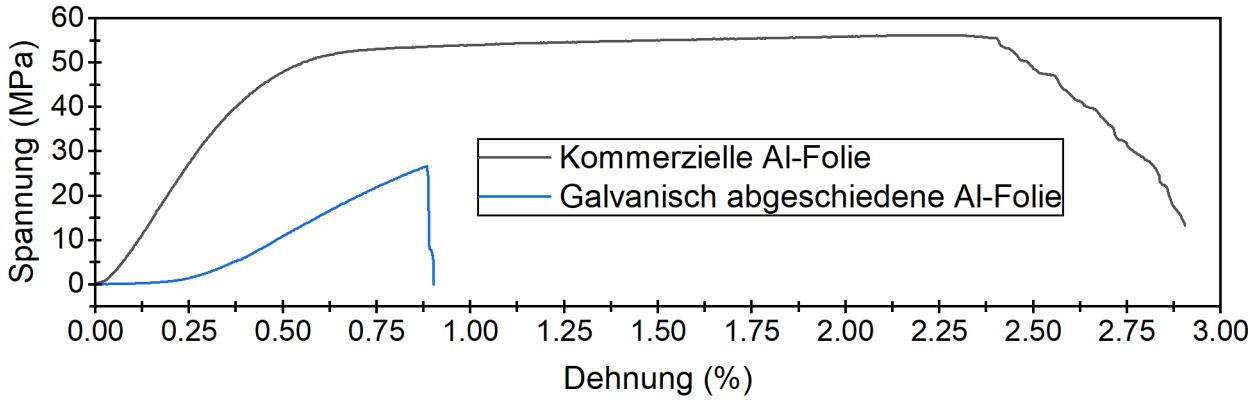


Abbildung 44: Technische Spannungs-Dehnungs-Kurven der kommerziellen und der galvanisch abgeschiedenen Al-Folie. Die galvanisch abgeschiedene Folie zeigt gegenüber der kommerziellen Referenz eine geringere maximale Spannung und Bruchdehnung.

1.4.3 Partikelcharakterisierung

Funktionalisierung von NCA mit Kohlenstoff (c-NCA): Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der NCA-Partikel wurde durch eine Kohlenstofffunktionalisierung erreicht (Abbildung 34). Abbildung 45a zeigt den Versuchsaufbau zur Bestimmun des elektrischen Widerstands von NCA- und c-NCA-Partikeln. Die Messungen wurden Raumtemperatur durchgeführt und zeigen eine Verringerung des Widerstands von c-NCA im Vergleich zu NCA. Als endgültiger Widerstandswert ist der Mittelwert aus drei Messungen je Probe angegeben. Darüber hinaus zeigt die Röntgendiffraktometrie der beiden Proben, dargestellt in Abbildung 45b (NCA) und 45c (c-NCA), dass sich die Schichtstruktur des NCA, d. h. der α-$NaFeO_2$-Typ, durch den Temperaturschritt bei 600 °C (Abschnitt 1.8) nicht verändert.

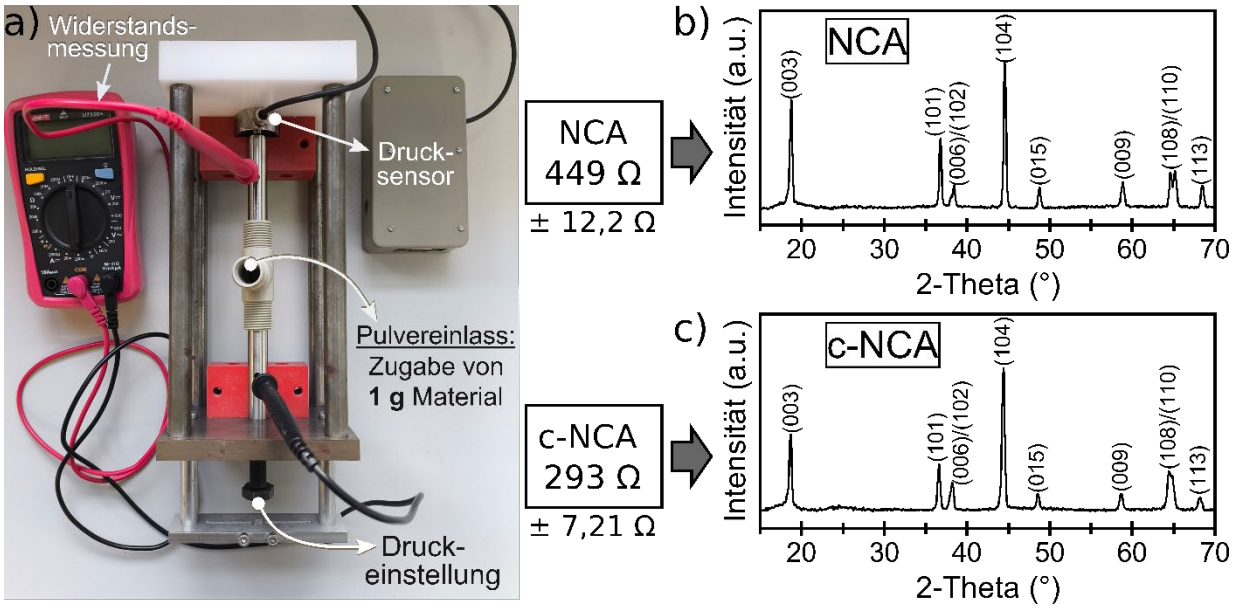


Abbildung 45: (a) Versuchsaufbau zur Messung des elektrischen Widerstands komprimierter Pulver. (b) Elektrischer Widerstand von NCA und kohlenstofffunktionalisiertem NCA (c-NCA) in Abhängigkeit des aufgebrachten Drucks. (c) XRD-Diffraktogramme von NCA und c-NCA nach der Kohlenstofffunktionalisierung, die den Erhalt der α-$NaFeO_2$-Schichtstruktur zeigen.

1.11 Arbeitspaket 6: Zellziklierungen und EIS

Die elektrochemische Aktivität der galvanisch abgeschiedenen Al/NCA- (Abbildung 41, Probe **IV**) und Al/c-NCA-Kompositelektroden (Abbildung 41, Probe **V**) wurde in Li-Halbzellen mit derselben Zellkonfiguration wie

in Abbildung 42 untersucht. Die Kompositschichten dienten direkt als Arbeitselektroden, während Lithiummetall sowohl als Gegen- als auch als Referenzelektrode verwendet wurde. Für die Al/NCA-Elektrode wurde 1 M $LiPF_6$ in EC/DEC (1:1 v/v) als Elektrolyt und ein Glasfaserseparator verwendet. Nach dem Zusammenbau wurden die Zellen zunächst 10 h bei Leerlaufbedingungen (OCP) belassen. Diese Ruhephase fördert das Eindringen des Elektrolyten in die Kompositstruktur und verbessert die ionische Zugänglichkeit der eingebetteten Partikel. Anschließend wurden galvanostatische Lade-/Entlademessungen zwischen 2,50 und 4,20 V vs. Li/Li^+ mit konstanten Strömen von 1,5 µA für die Al/NCA-Elektrode und 0,5 µA für die Al/c-NCA-Elektrode durchgeführt.

Abbildung 46 zeigt den zeitlichen Potentialverlauf beider Kompositelektroden. Während der anfänglichen 10-stündigen OCP-Phase stieg das Zellpotential von etwa 2,1 auf 2,4 V an, was auf eine fortschreitende Stabilisierung der elektrochemischen Grenzflächen nach dem Zellaufbau hinweist. Nach dieser Stabilisierungsphase zeigten beide Elektroden reproduzierbare Potentialänderungen während zweier aufeinanderfolgender galvanostatischer Lade-/Entladezyklen. Die in den ersten Zyklen ermittelten Coulomb-Wirkungsgrade blieben jedoch niedrig (Tabelle 11).

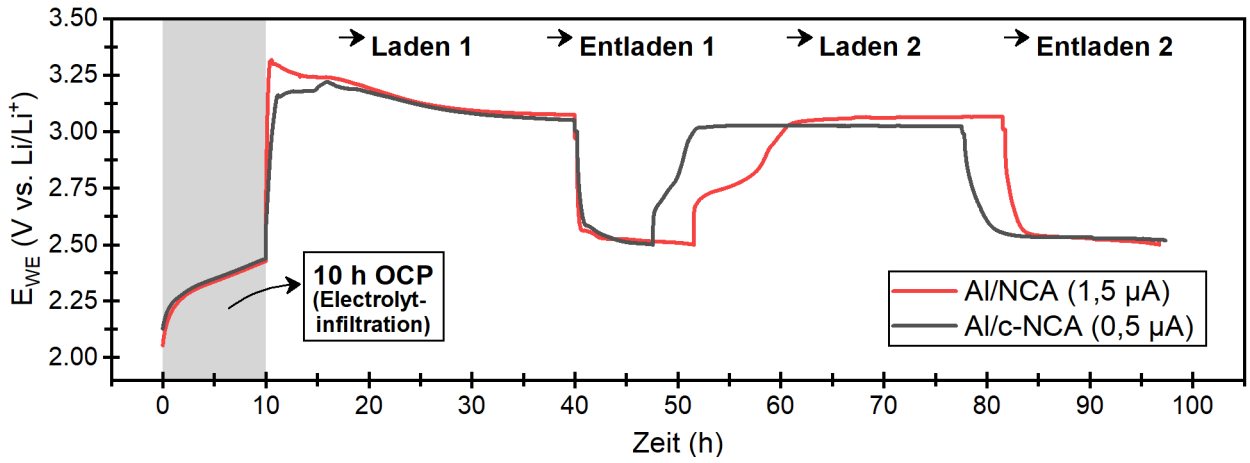


Tabelle 11: Ladung, Entladekapazität und Coulomb-Wirkungsgrad der Kompositelektroden

Probe	Zyklus	Ladung (mAh)	Entladung (mAh)	Coulomb-Wirkungsgrad (%)
Al/NCA	1	0,0448	0,0171	**38,2**
Al/NCA	2	0,0448	0,0225	**50,3**
Al/c-NCA	1	0,0150	0,0037	**24,6**
Al/c-NCA	2	0,0150	0,0098	**65,0**

Die relativ niedrigen Coulomb-Wirkungsgrade zeigen, dass ein erheblicher Anteil der eingebrachten Ladung durch irreversible Prozesse verbraucht wurde, die höchstwahrscheinlich mit Nebenreaktionen an den Grenzflächen sowie dem geringen Aktivmaterialanteil der Kompositelektroden (0,5–1 Gew.-%) zusammenhängen. Die geringen Entladekapazitäten zeigen, dass ein höherer Aktivmaterialanteil erforderlich ist, bevor das Potenzial dieser Elektrodenarchitektur ausgeschöpft werden kann.

2 Verwendung der Zuwendung

- FE 1: Hochschule Aalen

wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):
2025
- **wissenschaftliche Mitarbeiterin Wassima El Mofid:** 3,21328 PM
- **wissenschaftliche Mitarbeiterin Lena Meixner**: 5,32 PM

2026
- **wissenschaftliche Mitarbeiterin Lena Meixner:** 2,1 PM

Übriges Fachpersonal (Einzelansatz A.2 des Finanzierungsplans): keine

* Hilfskräfte (Einzelansatz A.3 des Finanzierungsplans):
2025
- **wissenschaftlicher Mitarbeiter Max Braungardt:** 0,7 PM
- **studentische Hilfskraft Lea Berghänel:** 2,47062 PM
- **studentische Hilfskraft Luis Bösnecker:** 0,588345 PM

* Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):
2025
- **1 Vakuumschrank, Memmert / Vakuumschrank VO29:** 7338,61€

* Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): keine Ausgaben

- FE 2: Technische Universität Ilmenau

wissenschaftliche Mitarbeiterin Mejia Chueca, Maria del Carmen: 6 PM für 2025 (01.03.2025 bis 31.12.2025; 0,6 Personenmonate ab. März bis Juni, 0,5 Personenmonate Juli-August, 0,65 Personenmonate ab September bis Dezember)
wissenschaftliche Mitarbeiterin Abdi, Azadeh: 0,75 PM für 2025 (01.01.2025-28.2.2025; 0,5 Personenmonate im Januar und 0,25 Personenmonate in Februar)
wissenschaftliche Mitarbeiterin Mejia Chueca, Maria del Carmen: 1,95 PM für 2026 (1.1.2026-31.3.2026, 0,65 Personenmonate je Monat)
*
Übriges Fachpersonal (Einzelansatz A.2 des Finanzierungsplans):
Technische Mitarbeiter Weidner, Andreas: 4,5 PM für 2025 (1.1.2025 bis 31.12.2025, 0,375 Personenmonate je Monat)

* Hilfskräfte (Einzelansatz A.3 des Finanzierungsplans): keine Ausgaben
* Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans): keine Ausgaben
* Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans): keine Ausgaben

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

- FE 1: Hochschule Aalen

Alle durchgeführten Arbeiten waren notwendig, ausreichend und angemessen, um die Projektziele zu erreichen. Im Schwerpunkt wurden die Prozessbedingungen für die Aluminiumabscheidung aus dem $AlCl_3$/[EMIm]Cl-Elektrolyten sowie für die Herstellung freistehender Aluminium- und Kompositfolien auf planaren und rotierenden Substraten systematisch untersucht und optimiert. Zur Verbesserung des Einbauverhaltens der Batterieaktivmaterialien wurden unterschiedliche Ansätze zur Funktionalisierung von NCA, insbesondere mit $LiAlH_4$ und Polypyrrol, untersucht und die Auswirkungen auf Partikelmorphologie und Einbauverhalten charakterisiert. Ergänzend wurden Versuche mit metallischen Nickelpartikeln durchgeführt, um den Einfluss der Partikelleitfähigkeit auf das Schichtwachstum und die Kompositgalvanoformung zu bewerten. Die hergestellten Schichten und Folien wurden mittels licht- und rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen, EDX, Röntgendiffraktometrie sowie weiteren materialanalytischen Methoden charakterisiert. Abschließend wurde die elektrochemische Funktion ausgewählter KGF-Kathoden in Halbzellen untersucht und anhand von Kapazität, Zyklierverhalten und Coulomb-Wirkungsgrad bewertet.

- FE 2: Technische Universität Ilmenau

Alle durchgeführten Arbeiten waren notwendig, ausreichend und geeignet, um die Projektziele zu erreichen. Es wurden experimentelle Versuche und Optimierungen des Versuchsaufbaus durchgeführt, um eine freistehende Aluminiumfolie zu erhalten und den Anteil an NMC, NCA sowie anderen Arten von funktionalisierten Partikeln zu erhöhen, die gemeinsam abgeschieden werden konnten. Die Leistungsfähigkeit der so abgeschiedenen Folien wurde in einer Knopfzellenkonfiguration unter Lade- und Entladeprotokollen überprüft. Zudem wurden mechanische Tests durchgeführt, um die Eigenschaften der abgeschiedenen Folien zu untersuchen. Der Einfluss der Elektrolyttemperatur sowie der Einfluss der Art der Beschichtung (Gleichstrombeschichtung, Pulse Plating oder Reverse Pulse Plating) wurden systematisch untersucht, um die Qualität und die Leistungsfähigkeit der aufgebrachten Al-Verbundbeschichtung zu verbessern.

4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Die Projektergebnisse zeigen, dass elektrochemische Abscheideverfahren grundsätzlich zur Herstellung funktionaler Batterieelektroden genutzt werden können. Für deutsche KMU ist dies besonders relevant, da vorhandene Kompetenzen aus Galvano-, Oberflächen-, Chemie- und Anlagenbautechnik direkt auf Anwendungen der Batteriefertigung übertragen werden können.

Für Galvanik- und Beschichtungsunternehmen liefern die Arbeiten konkrete Erkenntnisse zum Einbau von Aktivmaterialpartikeln in metallische Schichten, zur Partikelfunktionalisierung sowie zu geeigneten Prozessbedingungen der Kompositgalvanoformung. Die Untersuchungen zur elektrochemischen Aluminiumabscheidung erweitern diesen Ansatz gezielt in Richtung kathodentypischer Stromableitermaterialien und eröffnen zusätzliche Entwicklungsmöglichkeiten für aluminium-basierte Kompositelektroden. Für Chemieunternehmen ergeben sich daraus Ansatzpunkte für angepasste Elektrolyte und Additive, für Anlagenbauer für geeignete Beschichtungszellen, Elektrolytführung, Partikelbewegung und perspektivisch kontinuierliche Prozesse. Besonders wertvoll für KMU ist die Identifikation technischer Grenzen bei Aktivmaterialbeladung, Homogenität, Abscheidegeschwindigkeit, Schichtqualität und elektrochemischer Leistungsfähigkeit. Dieses Wissen reduziert Entwicklungsrisiken und vermeidet kostenintensive Wiederholungen ungeeigneter Ansätze.

Der innovative Beitrag liegt in der Übertragung galvanotechnischer Verfahren auf die Batterieelektrodenfertigung. Perspektivisch können Stromableiter und aktive Elektrodenstruktur in einem Prozess erzeugt und einzelne Schritte der konventionellen Slurry-Beschichtung, Trocknung und Nachbehandlung reduziert werden. Eine direkte Serienreife wurde noch nicht erreicht; die erarbeiteten Prozessfenster, Materialkenntnisse und identifizierten Entwicklungsgrenzen schaffen jedoch eine belastbare Grundlage für weiterführende industrielle und institutionelle Entwicklungs- und Skalierungsarbeiten.

5 Wissenstransfer in die Wirtschaft

Neben regelmäßigen Treffen des projektbegleitenden Ausschusses, in denen alle Ergebnisse im Verlauf des Projektes vorgestellt und mit Vertretern der Wirtschaft diskutiert und eingeordnet wurden, fanden auch außerhalb dieser Treffen Beratungen und bilaterale Diskussionen statt. Durch die Teilnahme an verschiedenen Konferenzen wurden und werden weiterhin die wichtigsten Ergebnisse einem Fachpublikum aus Wissenschaft und Industrie vorgestellt. Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens werden darüber hinaus im Schlussbericht dargestellt. Die einzelnen Transfermaßnahmen finden sich in Abschnitt 6.

6 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

6.1 Durchgeführte Transfermaßnahmen (vom Projektstart bis zum Projektende)

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Ort/Datum/Zeitraum
Projektbegleitender Ausschuss (PA)	Kontinuierliche Diskussion des Stands der Arbeiten und der erzielten Ergebnisse durch die Mitglieder des PA	Präsentation von Ergebnissen und Festlegung weiteres Vorgehen	1) In-presence Aalen (Kick-off) + online, 06.12.2022, 10:00-14:00 2) Online, 04.07.2023, 10:00-14:00 3) TU Ilmenau + online 31.1.2024, 10:00-14:00. 4) Hochschule Aalen+ online, 04.12.2024, 10:00-13:00 5) TU Ilmenau + online, 18.7.2025, 10:00-14:00 6) Abschlussmeeting online, 5.2.2026, 13:00-15:00
Beratung	Information und Beratung interessierter Unternehmen (außerhalb des PA) durch beide FS	fortlaufend	fortlaufend
Akademische Ausbildung	- Anbieten von Themen für Studien-, Bachelor- und Masterarbeiten - Darstellung der Methoden und Projektergebnisse in Vorlesungen	Studiengänge Werkstoffwissenschaft Elektrochemie und Galvanotechnik an der TU Ilmenau	fortlaufend
Publikation im Internet	Kurzdarstellung des Projekts	Homepage der HSAA	Aalen, März 2023
Vortrag auf den Internationale Tagungen	Vortrag: “Composite Electroforming from Ionic Liquids for Energy Applications”, T. Soergel, P. Scherzl, M. Kaupp, W. El Mofid, M. D. C. Mejia Chueca, M. Stich, A. Ispas, and A. Bund	Eingeladene Vortrag bei dem 243rd ECS Meeting	Boston, MA USA: 28.05.-2.06.2023
Akademische Ausbildung	Forschungsmaster MSc. Phillip Scherzl	„Beitrag zur Kompositgalvanoformung aluminiumbasierter Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien	Verteidigung: Juni/2023
Wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften	Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse und Darstellung der Anwendung: „Electroforming as a Novel One-Step Manufacturing Method of Structured Aluminum Foil Current Collectors for Lithium-Ion Batteries“, Phillip Scherzl, Michael	*Batteries* (MDPI) **2023**, *9*(8), 422; https://doi.org/10.3390/batteries9080422	12.08.2023:

	Kaupp, Wassima El Mofid and Timo Sörgel		
Publikation auf Konferenzen/ Fachausschüssen	Vortrag: „Kompositgalvanoformung ultraleistungsdichter Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien“, Michael Kaupp, Phillip Scherzl, Dr. Wassima El Mofid, Prof. Dr. Timo Sörgel Vortrag: „Galvanoformung von Aluminium- und Aluminium-Komposit-Folien“, Phillip Scherzl, Timo Sörgel	ZVO Wissenstransfer anlässlich der zentralen Vortragsveranstaltung des Zentralverbands Oberflächentechnik e.V. (ZVO) Oberflächentagen (als Dachverband zur Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e. V. (DGO)	2 Vorträge Berlin, Deutschland, 13.-15. 09.2023
Publikation in Fachzeitschriften	Kurzdarstellung des Projekts	ZVOreport	Ausgabe 5 | November 2023, Seite 76 Ausgabe 5 | November 2024, Seite 77
Vortrag auf den Internationale Tagungen	Vortrag: “Studying electrodeposition processes in room temperature molten salts using voltammetry coupled with in-situ microgravimetry” Andreas Bund, Rene Böttcher, Anna Endrikat, Adriana Ispas	Keynote Vortrag bei MS 12 2023 Joint Symposium on Molten Salts	Kyoto, Japan, 12.-16-11-2023
Akademische Ausbildung	BSc. Arbeit Andreas Winter an der TU Ilmenau	„Electrochemical Nucleation and Growth of Aluminum in an AlCl3-[EMIm]Cl Ionic Liquid containing Nickel Nanoparticles”	Verteidigung: 29.11.2023
Wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften	„Galvanoformung von Aluminiumfolien – Teil 1 – Experimentelle Arbeiten: Elektrolytansatz und Galvanoformung mit planarem Substrat„ Phillip Scherzl, Michael Kaupp, Timo Sörgel	Galvanotechnik - Fachzeitschrift	21.02.2024
Wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften	„Galvanoformung von Aluminiumfolien – Teil 2 – Galvanoformung mit rotierendem Substrat, Ergebnisse, Diskussion, Zusammenfassung und Ausblick„ Phillip Scherzl, Michael Kaupp, Timo Sörgel	Galvanotechnik - Fachzeitschrift	20.03.2024

Akademische Ausbildung	Forschungsmaster MSc. Michael Kaupp	„Kompositgalvanoformung von Kathoden für Lithium-Ionen-Batterien mit Aluminiummatrix“	Verteidigung: April/2024
Posterpräsentation auf Nationaler Tagung	Poster: „Die Herstellung von ultraleistungsdichten Kathoden mit Aluminiummatrix für Lithium-Ionen-Batterien durch Kompositgalvanoformung (KGF)“, Lena Meixner, Michael Kaupp, Timo Sörgel	Posterpräsentation bei dem Batterieforum Deutschland 2025	Berlin, Deutschland, 21.-23.01.2025
Publikation auf Konferenzen/ Fachausschüssen	Vortrag: „Funktionalisierung von Interkalationspartikeln für die Kompositgalvanoformung (KGF): Neue Ansätze für Batteriekathoden mit Aluminiummatrix“, Lena Meixner, Michael Kaupp, Wassima El Mofid, Timo Sörgel	ZVO Wissenstransfer anlässlich der zentralen Vortragsveranstaltung des Zentralverbands Oberflächentechnik e.V. (ZVO) Oberflächentagen (als Dachverband zur Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e. V. (DGO)	Berlin, Deutschland, 24.-26. 09.2025
Posterpräsentation auf Nationaler Tagung	Poster: „Galvanoformung von Batteriekathoden(komponenten) aus Aluminium“, Lena Meixner, Luis Bösnecker, Timo Sörgel	Posterpräsentation bei dem Batterieforum Deutschland 2026	Berlin, Deutschland, 20.-22.01.2026
Vortrag auf den Internationale Tagungen	Vortrag: „Electrodeposition of Aluminum/Particles Composites from AlCl3:[Emim]Cl Ionic Liquid for Li-Ion Batteries Applications”, M. D. C. Mejia Chueca, M. Stich, G. L. Lucero Lucas, R. J. De La Cruz, C. Mattea, A. Ispas, and A. Bund	Vortrag bei dem 249th ECS Meeting	Seattle, WA USA, 24.05.–28.05. 2026
Vortrag auf den Nationale Tagungen	Vortrag: “Nachhaltige Prozesse in der elektrochemischen Oberflächentechnik“, Andreas Winter, Maria del Carmen Mejia Chueca, Christoph Baumer, Donya Ahmadkhaniha, Caterina Zanella und Andreas Bund	Vortrag bei Ulmer Gespräch 2026	Ulm, Deutschland, 20-21.05. 2026

6.2 Geplante Transfermaßnahmen (nach Projektende)

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Ort/Datum/Zeitraum
Publikation im Internet	Kurzdarstellung der Projektergebnisse	auf der Homepage der HSAA und der TU Ilmenau	HSAA: ab 2026 TUIL: ab 2026
Wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften	Wissenschaftliche Veröffentlichung der Projektergebnisse, insbesondere zum Einfluss von Toluol auf die Al-Nukleation und das Schichtwachstum sowie zur Funktionalisierung von NCA-Partikeln mit Kohlenstoff und Nickel für Al-basierte Kompositkathoden.	Im Bereich Batterietechnologie und Galvanotechnik, insbesondere zwei geplante Veröffentlichungen im ECS Advances: 1- Effect of Toluene on the Nucleation and Growth of Aluminum Electrodeposited from Chloroaluminate Ionic Liquids. 2- Carbon and Nickel Functionalization of NCA Particles for Electrochemically Deposited Aluminum-Based Composite Cathodes.	ab 2027
Vortrag oder Poster auf den ZVO Oberflächentagen	Wissenstransfer anlässlich der zentralen Vortragsveranstaltung des Zentralverbands Oberflächentechnik e.V. (ZVO) als Dachverband zur Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e. V. (DGO)	Präsentation von Ergebnissen	Ab 2027
Vortrag auf dem Ulmer Gespräch	Wissenschaftliche Tagung, organisiert vom Fachausschuss Forschung der DGO	Präsentation von Ergebnissen	Ab 2027, je nach Vortragsprogramm
Internationale Batterie-Tagungen	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projekts	Präsentation von Ergebnissen	ab 2027
Akademische Ausbildung	MSc. Arbeit Renzo Jesus De la Cruz Aquije an der TU Ilmenau	Study of Aluminum Electrodeposition and Nucleation from $AlCl_3$:[EMIm]Cl (1.5:1) Ionic Liquid in Presence of Modified NCA Particles for Potential Li-Ion Battery Applications	März-Sep. 2026

6.3 Zusätzlich für CORNET-Vorhaben: Ergebniszusammenfassung des internationalen CORNET-Gesamtprojekts und erzielter Mehrwert durch die internationale Zusammenarbeit

7 Literaturverzeichnis

[1] Scherzl, P.; Kaupp, M.; Sörgel, T.: Galvanoformung von Aluminiumfolien – Teil 1 – Experimentelle Arbeiten: Elektrolytansatz und Galvanoformung mit planarem Substrat. Galvanotechnik 115 (2), 2024, S. 149–155.

[2] Scherzl, P.: Galvanoformung von Aluminiumfolien – Teil 2 – Galvanoformung mit rotierendem Substrat, Ergebnisse, Diskussion, Zusammenfassung und Ausblick. *Galvanotechnik* 115 (3), 2024, S. 311–317.

[3] Scherzl, P.; Kaupp, M.; El Mofid, W.; Sörgel, T.: Electroforming as a Novel One-Step Manufacturing Method of Structured Aluminum Foil Current Collectors for Lithium-Ion Batteries. *Batteries* **9** (8), 2023, 422. DOI: 10.3390/batteries9080422.

[4] Z. Chen, Q. Zhang, Q. Liang, “Carbon-Coatings Improve Performance of Li-Ion Battery,” *Nanomaterials* **12** (2022) 1936. DOI: 10.3390/nano12111936.

[5] Z. Liu, Z. Wang, T. Lu, P. Dai, P. Gao, Y. Zhu, “Modification of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ using nanoscale carbon coating,” *Journal of Alloys and Compounds* **763** (2018) 701–710. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.016.

[6] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniak, “Ionic liquids as electrolytes,” *Electrochimica Acta* **51** (2006) 5567–5580. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.

[7] T. Kubo, A. Tanaka, T. Ikenoue, T. Hirato, M. Miyake, “Ionic liquid electrolytes composed of $AlCl_3$ and primary/secondary alkylamine hydrochlorides with varying alkyl chain lengths for Al electrodeposition,” *Electrochimica Acta* **514** (2025) 145647. DOI: 10.1016/j.electacta.2025.145647.

[8] R. Böttcher, A. Ispas, A. Bund, “Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids,” *Electrochemistry Communications* **115** (2020) 106720. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106720.

[9] B. Li, C. Fan, Y. Chen, J. Lou, L. Yan, “Pulse current electrodeposition of Al from an $AlCl_3$-EMIC ionic liquid,” *Electrochimica Acta* **56** (2011) 5478–5482. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.047.

[10] M. Mesbah, S. Yazdani, V. Vitry, “A state-of-the-art review on electrodeposited metal matrix composite coatings: recent innovations and challenges,” *Surface Engineering* **40** (2024) 400–417. DOI: 10.1177/02670844241258703.

[11] V. A. Elterman, P. Yu. Shevelin, L. A. Yolshina, A. V. Borozdin, “Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride,” *Electrochimica Acta* **389** (2021) 138715. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138715.

[12] S. Burkhardt, M. S. Friedrich, J. K. Eckhardt, A. C. Wagner, N. Bohn, J. R. Binder, L. Chen, M. T. Elm, J. Janek, P. J. Klar, “Charge Transport in Single NCM Cathode Active Material Particles for Lithium-Ion Batteries Studied under Well-Defined Contact Conditions,” *ACS Energy Letters* **4** (2019) 2117–2123. DOI: 10.1021/acsenergylett.9b01579.