

## Endbericht zum DBU-Förderprojekt – AZ-39339

Projekttitle: Hocheffiziente, kostengünstige und langlebige Natrium-Ionen-Batteriezellen

Aktenzeichen: AZ-39339

Projektträger: Nacelle GmbH

Förderzeitraum: April 2024 – Juni 2025 (verkürzt)

Laufzeit: 14 Monate

Bearbeitete Arbeitspakete: 1 bis 7 (7 nur teilweise)

## 1. Projektziel

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines industriell skalierbaren Prototyps einer Natrium-Ionen-Batteriezelle mit hoher Energiedichte (Zielwert: 180 Wh/kg), langer Lebensdauer und niedrigem CO<sub>2</sub>-Fußabdruck. Besonderes Augenmerk lag auf der Verwendung von Preußisch-Weiß-Analoga als Kathodenmaterial und einem eigens entwickelten Hartkohlenstoff aus Natriumlignosulfonat als nachhaltige Anode. Darüber hinaus sollte durch eine leitfähige Polymerbeschichtung die Lebensdauer und Prozessierbarkeit des Kathodenmaterials verbessert werden.

## 2. Projektverlauf und erreichte Meilensteine

### Arbeitspaket 1 – Erweiterung des Syntheselabors

Zu Beginn des Projekts wurde das bestehende Labor der Nacelle GmbH umfassend für die Entwicklung und Verarbeitung von Kathodenmaterialien und die Zellfertigung erweitert. Ziel war die Ausstattung mit den notwendigen Geräten zur Durchführung von Synthese, Elektrodenherstellung und Zellassemblierung im Labormaßstab.

Hierzu wurden folgende Geräte beschafft und in Betrieb genommen:

- Synthese und Handhabung:
  - Vakuum-Mischer für homogene Elektrodenslurries



Abb.1 Vakuummischer für Batterieslurries

- Tischabzug zur sicheren Verarbeitung chemischer Komponenten



Abb.2 Tischabzug mit Elektrodenbeschichtungsgerät

- Elektrodenfertigung:
  - Elektrodenbeschichtungsmaschine (für Slurry Coating auf Metallfolien)

- Elektroden-Kalandrier-Maschine (zur Verdichtung der aktiven Schicht)
- Batterie-Elektrodenschneider-Stanzmaschine

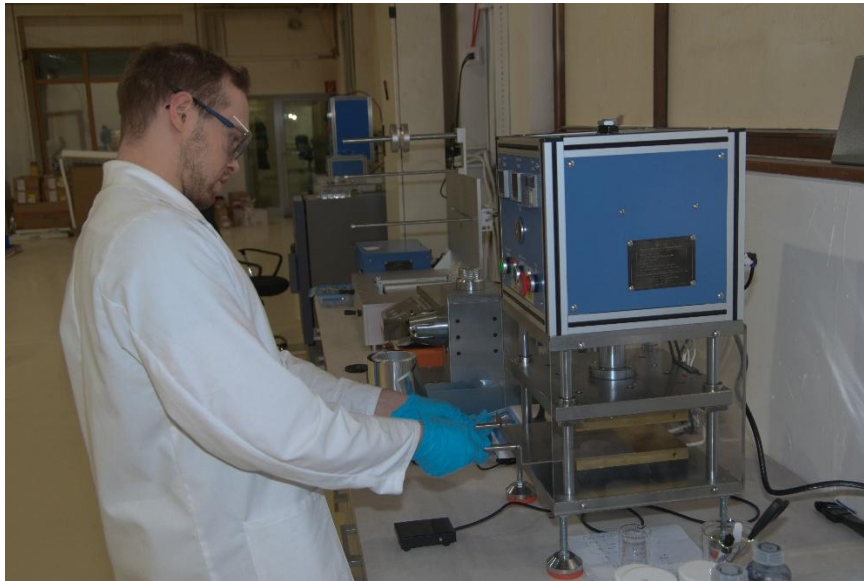


Abb.3 Geräte für die Herstellung von Pouchzellen

- Zellausbaubereich:
  - Glovebox zur Zellmontage unter Inertgasatmosphäre



Abb.4 Ar-Glovebox für die Herstellung von Natrium-Ionen-Batterien

- Batterie-Stapelmaschine für Pouchzellen
- Batterie-Heißsiegelmaschine und Versiegelungs-Heißpresse
- Batterie-Endversiegelungsmaschine für Pouch-Zellen
- Batteriebeutel-Formmaschine für Zellgehäuse
- Stanzmaschine und Versiegelmaschine für Coin-Zellen

Der Aufbau der Laborinfrastruktur erwies sich als sehr zeitintensiv. Insbesondere die Integration der komplexen Geräte zur Pouchzellenfertigung erforderte eine längere Einarbeitungszeit. Die Bestimmung geeigneter Parameter für das Coating sowie das Zusammenspiel der Prozessschritte – vom Slurry über die Kalandrierung bis zur Stapelung und Versiegelung – stellte einen zentralen Lernprozess dar.

In dieser frühen Phase des Projekts wurden zunächst Referenzmaterialien (insbesondere Preußisch Weiß) verarbeitet, um reproduzierbare Zellausbaueinheiten und Messungen zu ermöglichen. Die verwendeten PW-Materialien zeigten ein elektrochemisches Verhalten, das weitgehend den aus der Literatur bekannten Eigenschaften entsprach. Dadurch konnte eine solide Vergleichsbasis geschaffen werden, auf der spätere eigene Syntheserisultate eingeordnet werden konnten. Insbesondere hatte sich dabei auch wieder gezeigt, dass Mangan-haltiges PW eben sehr hohe Spannungen an der Zelle aufzeigt, aber gleichzeitig auch sehr schnell die Kapazität verliert.

## Arbeitspaket 2 – Aufbau Elektropolymerisiervorrichtung

Im Rahmen von Arbeitspaket 2 wurde eine Vorrichtung zur Elektropolymerisation elektrisch leitfähiger Polymere auf Batteriekathodenmaterialien aufgebaut und in Betrieb genommen. Ziel war es, die in Arbeitspaket 1 gefertigten Elektroden (z. B. Preußisch Weiß auf Aluminiumfolie) mit einer dünnen, konformen Schutzschicht aus leitfähigem Polymer zu versehen, um deren Hydrolyseempfindlichkeit zu reduzieren und die Zyklierbarkeit zu erhöhen.



Abb.5 Vorrichtung für die Herstellung von PEDOT:NaCl per Elektropolymerisation beschichteten Elektroden

Die Vorrichtung wurde als Tauchbad aus PMMA-Platten konstruiert. Als Elektrolyt kam ein Gemisch aus Acetonitril und Wasser in variabler Zusammensetzung (20–80 % bis 80–20 %) zum Einsatz. Zur Elektropolymerisation wurde EDOT (3,4-Ethylenedioxythiophen) als Monomer verwendet, ergänzt um ein Natriumsalz als Dotiermittel (NaCl). Die Konzentrationen des EDOT und der Natriumsalze lagen im Bereich von 0,02 M bis 0,2 M, mit optimalen Resultaten bei ca. 0,075 M. Optional wurde ein Phosphatpuffer zur Einstellung eines pH-Werts von 6,8 hinzugegeben, um stabile Bedingungen im Elektrolyt zu schaffen.

Als Gegenelektrode diente ein Titan-Streckmetall, beschichtet mit einer 20–80  $\mu\text{m}$  dicken Platinauflage, um eine hohe chemische Beständigkeit bei gleichzeitig guter Stromverteilung sicherzustellen.

In einem ersten Schritt wurden Metallelektroden mit EDOT-basierten Beschichtungen versehen, um die Prozessparameter zu verifizieren. Anschließend erfolgte die Beschichtung auf PW-basierten Aktivmaterialien, die bereits kalandriert und vorgetrocknet waren.

Die entscheidende Erkenntnis im weiteren Verlauf war die Identifikation geeigneter Spannungsfenster für die gezielte Steuerung der Schichtdicke. Eine zykovoltammetrische Analyse zeigte, dass bei ca. 0,8 V (vs. Gegenelektrode) die Initialbeschichtung startet, während weitere Schichtbildung primär bei 0,6 V erfolgt. Um eine gleichmäßige, ultradünne Beschichtung der Partikeloberfläche ohne übermäßige Schichtdicke zu erreichen, wurde ein gepulster Spannungsbetrieb implementiert. Dabei wurde das System wechselweise mit 0 V und 0,89 V beaufschlagt. Dieses Verfahren stellte sicher, dass vorrangig eine initiale, flächendeckende Polymerisierung erfolgte, ohne inaktive Polymermassen zu erzeugen.

Der Elektrolyt konnte mehrfach verwendet werden, wobei die Reaktanden regelmäßig nachdosiert wurden. Eine Rückgewinnung des Lösungsmittels durch Destillation nach Sättigung mit Wasser war grundsätzlich vorgesehen, um langfristig einen geschlossenen Materialkreislauf zu ermöglichen.

Die im Rahmen dieses Arbeitspakets aufgebaute Anlage legte die Basis für alle nachfolgenden Beschichtungsprozesse im Projektverlauf. Sie erwies sich als skalierbar und stabil im Betrieb, und erlaubte eine kontrollierte, wiederholbare Erzeugung funktionaler Schutzschichten auf empfindlichen Kathodenmaterialien.

Das Verfahren selbst zeigte allerdings nicht den gewünschten Erfolg. Die Alterung des Materials war zwar besser im Vergleich zum undotierten Material, jedoch blieb es hinter den Erwartungen zurück. Die „Rate-Performance“ war auch deutlich niedriger, d.h. die Schichtdicken waren dann schlussendlich doch zu hoch, während das Material selbst nicht gut genug geschützt war. Aus Arbeitspaket 3 wussten wir mittlerweile allerdings, dass das Material für die optimale Alterung bereits vorher quervernetzt mit PEDOT synthetisiert wurde.

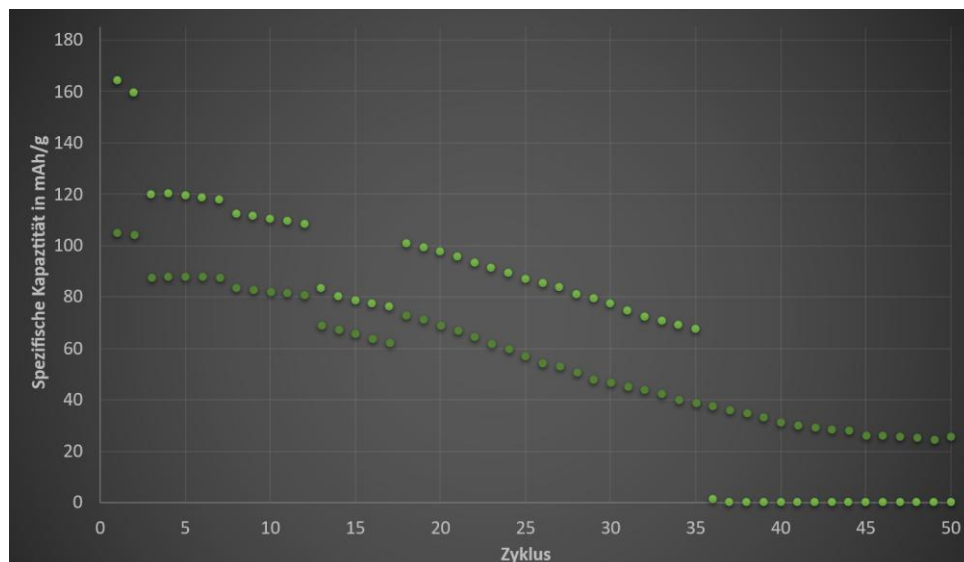


Abb.5 Hellgrün ist eine unbeschichtete, dunkelgrün eine beschichtete Mn-PW Kathoden-Halbzelle. Durch das Pedot wird die Leitfähigkeit besser (besseres

Verhalten bei 2C), jedoch ist die Grundkapazität geringer und die Haltbarkeit ist ähnlich.

### Arbeitspaket 3 – Kathodenmaterialsynthese

Im Rahmen von Arbeitspaket 3 wurde die Synthese des Kathodenmaterials  $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Preußisch Weiß, PW) unter Laborbedingungen durchgeführt und systematisch weiterentwickelt. Die Reaktionen erfolgten in einem 3-Liter-Reaktor innerhalb einer Inertgas-Glovebox, um die Materialqualität und die Reproduzierbarkeit zu sichern.

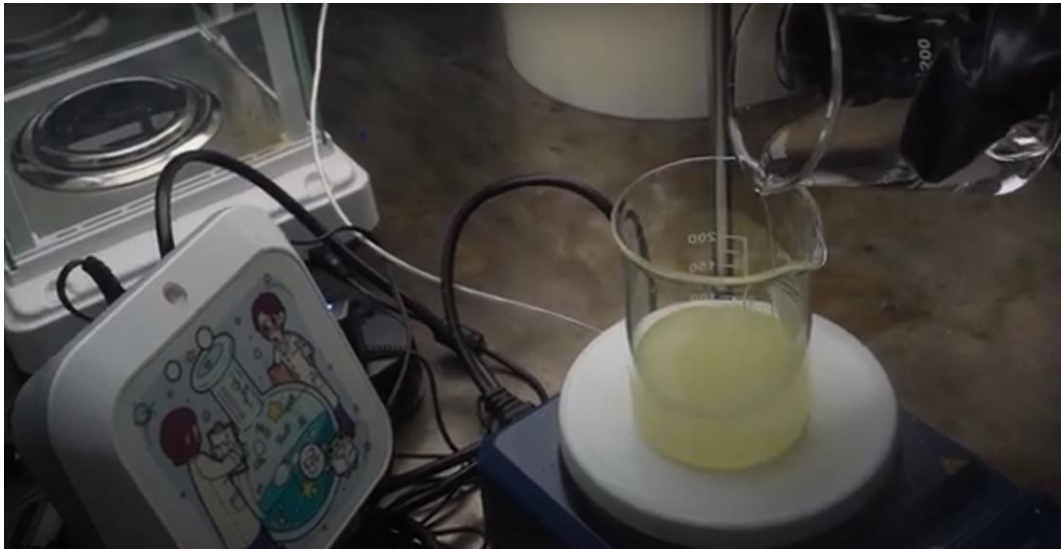


Abb.5 Erste Versuche der Fällungsreaktion in der Glovebox auf einer beheizten Rührplatte. Spätere Versuche wurden mit einer Tropfvorrichtung in größere Behältnisse durchgeführt.

Die Synthese basierte auf einer klassischen Fällungsreaktion in wässrigem Medium, bei der geeignete Vorstufen (z. B.  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{MnCl}_2$ ) mit oder ohne Chelatliganden versetzt wurden. Die erhaltenen Feststoffe wurden mehrfach mit deionisiertem Wasser und abschließend mit Isopropanol gewaschen. Die Trennung erfolgte nach jedem Waschschrift durch Zentrifugation.

Zur Verbesserung der elektrochemischen Stabilität und Leitfähigkeit wurden zwei unterschiedliche Varianten umgesetzt:

- Material 1: unbeschichtetes PW, das nach der Synthese ex-situ mit PEDOT-basierten Polymeren behandelt wurde.
- Material 2: PW, das bereits während der Synthese chemisch mit PEDOT vernetzt und anschließend nochmals beschichtet wurde.

Die chemische Beschichtung von Partikeln erfolgte bevorzugt vor dem Elektrodenauftrag, da direkte elektrochemische oder chemische Polymerisation auf dem Aluminium-Stromableiter zu dessen Korrosion führen kann. Für die Beschichtung wurde das Aktivmaterial in einer Mischung aus Wasser und DMSO dispergiert, der das Monomer EDOT zugesetzt wurde. Anschließend wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine wässrige Lösung eines Oxidationsmittels (z. B.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{FeCl}_3$ ) zugetropft. Die Polymerisation verlief vollständig innerhalb von sechs Stunden. Das Endprodukt – PW-Partikel mit PEDOT:X-Beschichtung ( $X = \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PSS}^-$ ) – wurde zentrifugiert und getrocknet.

Zur Optimierung der PEDOT-Schicht wurden verschiedene Additive und Co-Solventien erprobt:

- DMSO oder PEG zur Förderung der quinoiden PEDOT-Strukturanteile (erhöhte elektronische Leitfähigkeit),
- NaCl zur besseren Löslichkeit und Erhöhung der Polymerkettenlänge (erhöhte Oberflächenabdeckung),
- sowie pH-Stabilisierungsmittel und Pufferlösungen zur besseren Prozesskontrolle.

Um die Leitfähigkeit weiter zu steigern, kamen verschiedene Nachbehandlungen der PEDOT-beschichteten Partikel oder Elektroden zum Einsatz. Diese beinhalteten u. a. Behandlungen in HCl,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Benzolsulfonsäure, DMSO oder PEG zur Entfernung von überschüssigem, nichtleitfähigem PSS und zur Reorganisation der Polymerketten in eine bevorzugte "face-on"-Konfiguration. Zusätzlich wurde eine elektrochemische Konversion von PEDOT:X zu PEDOT:Cl durchgeführt, indem das Potential auf neutral eingestellt und der Elektrolyt gegen eine leicht saure NaCl-Lösung ausgetauscht wurde. Diese Maßnahme erhöhte die elektrochemische Aktivität und reduzierte die passivierenden Anteile in der Polymerhülle.

In einem weiteren Syntheseansatz wurde ein Kompositmaterial aus PW und PEDOT direkt in situ erzeugt. Dabei wurden  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , NaCl,  $\text{MnCl}_2$ , EDOT und geeignete Chelatliganden (u. a. EDTA, Zitronensäure, Natriumcitrat, Na-CMC) in einer wässrigen Lösung gemischt. Während der Reaktion bildeten sich elektrisch leitfähige Sekundärpartikel aus PEDOT-vernetzten PW-Primärpartikeln. Das Verhältnis PEDOT/PW konnte durch gezielte Variation der Reaktandenzusammensetzung (u. a. Austausch von  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  durch  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  sowie Reduktion der EDOT-Menge) gesteuert werden.

Die erhaltenen PEDOT:Y@Na-CAM-Partikel ( $Y = \text{SO}_4$ , Cl, PSS) wurden anschließend mit einem wasserlöslichen Binder (z. B. Na-CMC, Natriumalginat) und ggf. einem Leitmittel (z. B. Leitruß, CNTs, Graphenoxid) in Wasser dispergiert und im Rakelverfahren auf Aluminiumfolien aufgebracht. Die Trocknung erfolgte bei Temperaturen  $> 100^\circ\text{C}$  unter Vakuum, wodurch der Glaspunkt von PEDOT überschritten wurde und sich die leitfähige Morphologie (face-on) ausbilden konnte. Anschließend wurde erneut kalandriert, um die Partikeldichte und die Konnektivität innerhalb der Elektrode weiter zu erhöhen.

Dieses Arbeitspaket legte die Grundlage für die elektrochemische Evaluierung in den folgenden Abschnitten. Insbesondere die in situ erzeugten Kompositmaterialien zeigten ein vielversprechendes Potenzial hinsichtlich verbesserter Zyklierbarkeit, elektrischer Leitfähigkeit und hydrolytischer Stabilität im Vergleich zu unbeschichtetem PW.

## Arbeitspaket 4 – Beschichtung der Kathode

Im Fokus von Arbeitspaket 4 stand die funktionale Beschichtung des Kathodenmaterials zur Erhöhung der elektrochemischen Stabilität und Leitfähigkeit sowie zur Verbesserung der Handhabung während der Verarbeitung. Dabei wurde auf die in Arbeitspaket 3 hergestellten Preußisch-Weiß-Materialien, insbesondere Mn-basierte PW-Phasen, zurückgegriffen.

Nach ersten Tests mit verschiedenen Beschichtungstypen kristallisierte sich PEDOT:Cl als das vielversprechendste leitfähige Polymer heraus. Die ex-situ Beschichtung von PW-Pulver mit PEDOT:Cl – entweder nachträglich oder bereits in Kombination mit der Synthese – zeigte deutliche Vorteile in der elektrochemischen Performance. Die zusätzliche Quervernetzung der Primärpartikel während der Synthese in Anwesenheit von EDOT erwies sich als besonders effektiv und wurde gegenüber reiner Nachbeschichtung bevorzugt.

Für die nachträgliche Beschichtung kam ein einfaches Dip-Coating-Verfahren zum Einsatz, bei dem das Aktivmaterial in einer oxidativen Lösung polymerisiert wurde. Die Beschichtung erfolgte ausschließlich auf Pulverbasis, nicht auf bereits beschichteten Elektroden, da die elektrochemische Beschichtung (siehe AP2) keinen signifikanten Leistungsgewinn brachte, aber deutlich aufwendiger und kostenintensiver war.

Im Hinblick auf die Lager- und Verarbeitungsstabilität in Umgebungsluft zeigte die PEDOT-Beschichtung zwar keine signifikante Verbesserung gegenüber Hydrolyse, jedoch erwies sich dieser Prozess als reversibel: Nach kurzfristiger Exposition konnte das Material durch eine Vakuumtrocknung vollständig regeneriert werden. Somit bleibt das Ziel – eine Verarbeitung in normaler Atmosphäre ohne Trockenraum – weiterhin realistisch erreichbar.

Zur Elektrodenerstellung wurde die Rakelmethode verwendet. Pro Beschichtungsdurchgang konnten Schichtdicken von bis zu 8 mg/cm<sup>2</sup> realisiert werden. Für höhere Beladungen wurden zwei aufeinanderfolgende Beschichtungen aufgetragen.

In der Slurry-Formulierung kamen unterschiedliche Binder- und Lösungsmittelsysteme zum Einsatz:

1. Klassisches System: NMP:PVDF:Leitruß:PW – gut verarbeitbar, homogene Slurry, schnelle Trocknung möglich.
2. Wässrige Variante: H<sub>2</sub>O:Natriumalginat:Leitruß:PW – zwar ökologisch vorteilhaft, jedoch deutlich schwerer zu dispergieren, mit erhöhter Tendenz zur Entmischung.

Bei der Verarbeitung war ein hoher Feststoffanteil in der Slurry sowie eine rasche Trocknung entscheidend, um eine möglichst homogene, porenarme und mechanisch stabile Elektrode zu erhalten. Ein langsames Trocknen führte häufig zu sichtbarer Phasentrennung, ungleichmäßiger Verteilung des Aktivmaterials und schlechterer Reproduzierbarkeit.



Abb.6 Zerkleinerung des fertigen filtrierten und gewaschenen Pulvers mit einem Mörser.

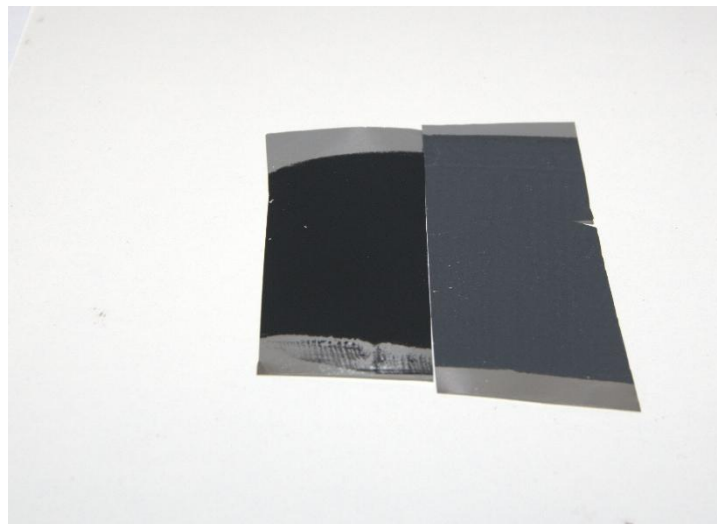


Abb.7 Fertig beschichtete Anode (links) und Kathode (rechts).

Die in diesem Arbeitspaket entwickelten Verfahren ermöglichten es, dicke Kathodenschichten mit hoher Masseladung herzustellen, die mechanisch stabil und

elektrochemisch funktionsfähig waren. Die gewonnenen Erkenntnisse bildeten die Grundlage für die in Arbeitspaket 5 durchgeführten Leistungsanalysen.

## Arbeitspaket 5 – Screening Kathodenmaterial

In Arbeitspaket 5 wurde die elektrochemische Performance der hergestellten Kathodenmaterialien systematisch getestet. Ziel war es, aus den in AP3 und AP4 entwickelten Varianten die geeignetsten Materialien hinsichtlich Leitfähigkeit, Zyklierverhalten und Belastbarkeit zu identifizieren.



Abb.8 Aufbau der CR2032 Knopfzellen für das Kathodenscreening.

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden vorrangig an Knopfzellen (CR2032) durchgeführt, die in der Glovebox assembliert und anschließend auf einem definierten Zyklierprotokoll getestet wurden. Gegen Ende des Arbeitspakets wurden zusätzlich erste Pouchzellen mit denselben Aktivmaterialien gefertigt, um die Übertragbarkeit auf größere Zellformate zu untersuchen.

### Zelltest-Protokoll

Die getesteten Zellen durchliefen folgendes Lade-/Entladeprotokoll:

Formierung: 2 Zyklen bei 0,1 C (10h pro Lade- und Entladevorgang)

Strombelastungstest: je 5 Zyklen bei 0,2 C, 0,5 C, 1 C und 2 C

Langzeitzyklisierung: 500 Zyklen bei 1 C (1h pro Lade- und Entladevorgang)

Dieses Verfahren erlaubte sowohl die Ermittlung der spezifischen Kapazität als Funktion der Stromdichte (Rate Capability) als auch eine belastbare Aussage zur Zyklenstabilität und Alterungsrate. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den getesteten Materialvarianten.

Typisch für die Zyklierung (hier gezeigt anhand einer 0,1C Zyklus Kurve) sind die 3 verschiedenen Plateaus beim Entladevorgang, insbesondere das erste Plateau ist für uns interessant und direkt durch die Substitution von Fe mit Mn für die erhöhte Zellspannung verantwortlich.

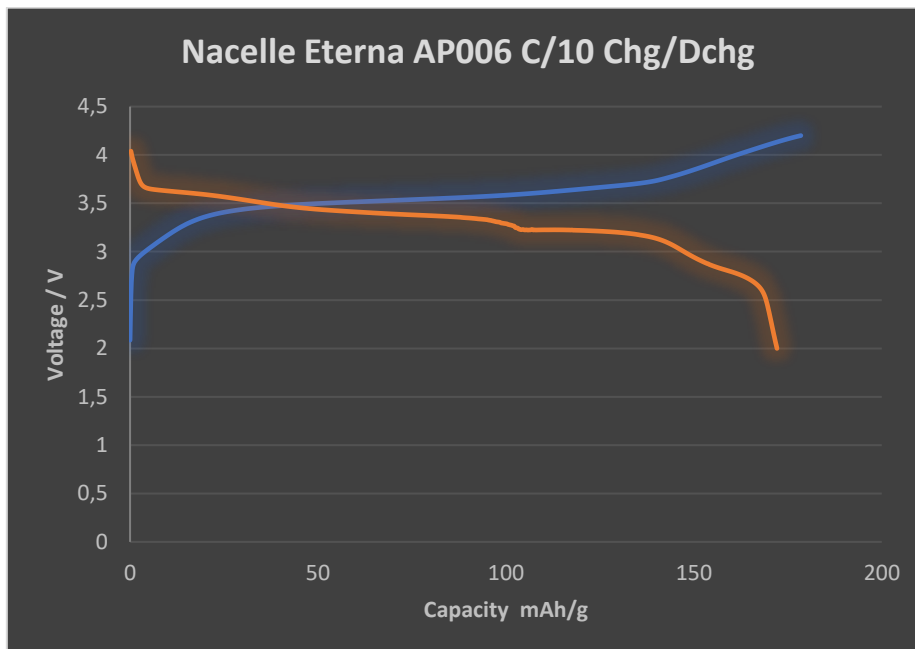


Abb.8 Typische Lade-/Entladekurve für quervernetztes und beschichtetes PW: Man sieht insbesondere bei der Entladekurve drei Plateaus, die für verschiedene Entladevorgänge bei PW stehen, insbesondere der erste, hohe Spannungsbereich ist aufgrund der Mn-Dotierung des PW.

Die mit PEDOT:Cl beschichteten PW-Materialien zeigten gegenüber unbeschichtetem Material eine signifikant verbesserte Zyklierbarkeit, insbesondere im Bereich >100 Zyklen bei 1 C. Auch bei höheren Entladeraten blieb die spezifische Kapazität besser erhalten. Die Daten zeigten konsistent, dass sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die mechanische Partikelbindung durch die Polymerbeschichtung verbessert wurden.

## Reproduzierbarkeit und Optimierung

Zu Beginn des Arbeitspakets zeigten sich deutliche Schwankungen zwischen einzelnen Testzellen, was insbesondere auf Unterschiede in der Beschichtungsqualität, Trocknungsgeschwindigkeit und Kalandrierung zurückzuführen war. Diese Faktoren hatten erheblichen Einfluss auf die Elektrodenstruktur (z. B. Porosität, Kontaktwiderstände) und somit auf die Messergebnisse.

Durch systematische Optimierungen im Elektrodenprozess (z. B. standardisierte Kalandrierparameter, kontrollierte Trocknung, festgelegte Slurryviskosität) konnte die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse deutlich verbessert werden. Gegen Ende des Arbeitspakets lag die Standardabweichung der Zyklisierungsergebnisse bei identischen Zellen unter 5 %, womit eine aussagekräftige Bewertung der Materialleistung möglich war.

Mit Abschluss dieses Arbeitspakets standen mehrere beschichtete PW-Varianten mit guter Performance, hoher Zyklenstabilität und ausreichend reproduzierbarer Herstellung zur Verfügung. Diese Materialien wurden anschließend in AP6 für Upscaling-Versuche priorisiert.

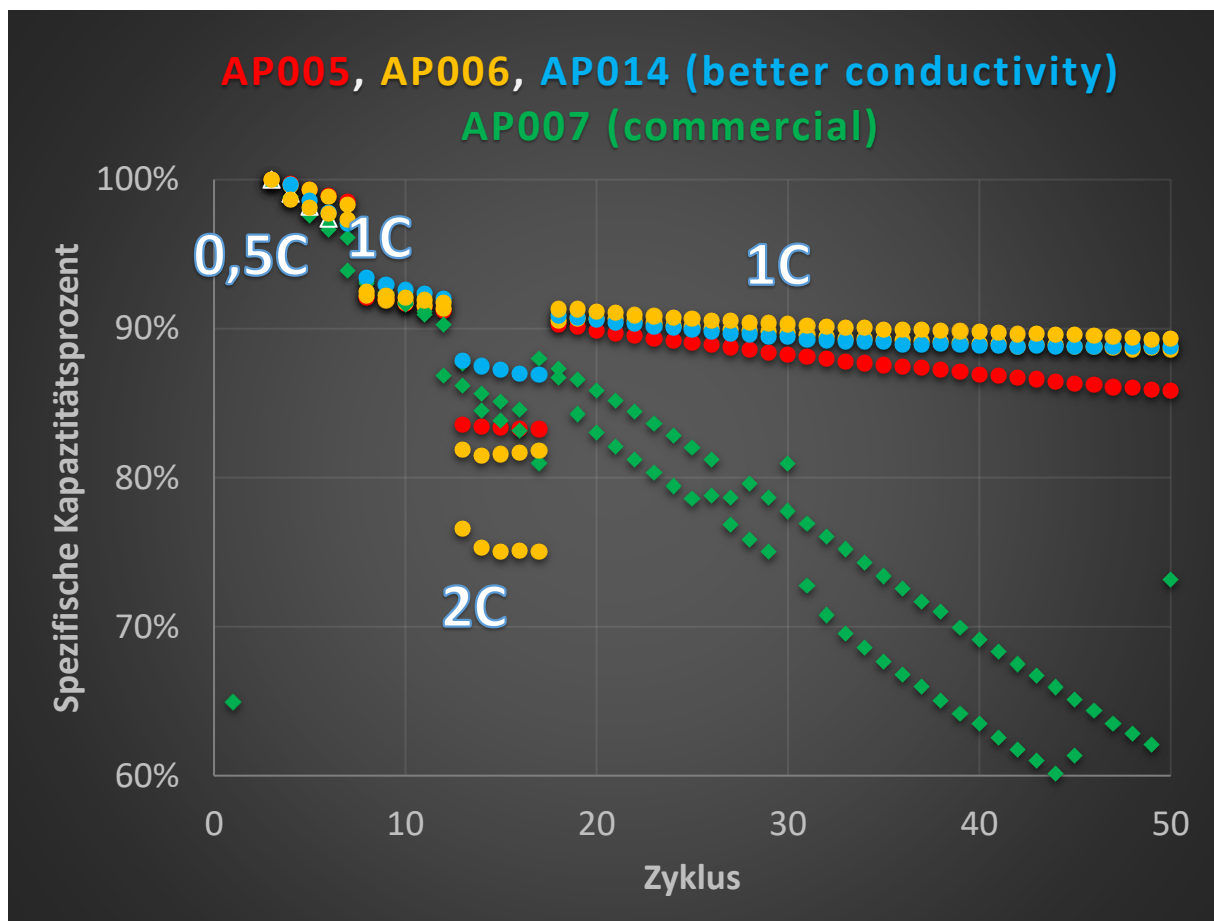


Abb.9 Hier sehen wir ein Vergleich der Optimierungsschritte unserer PW Kathode: In grün ein kommerziell erhältliches Mn-dotiertes Material. In rot, unser PW, welches nur mit PEDOT beschichtet wurde. Gelb und blau wurden beide zuerst bei der Synthese mit PEDOT quervernetzt und anschließend

beschichtet. Das Material AP014 in blau hat dabei eine dünnere Endbeschichtung bekommen, und wurde beim Kathodenbau kalandriert.

Während der Messung mit einem Neware Batterienzyklisierer befanden sich die Zellen in einem Temperaturschrank, der die Zellen konstant bei 20°C oder bei beliebigen anderen Temperaturen von -20°C bis +50°C halten konnte. Die hier gezeigten Daten wurden alle bei 20°C aufgezeichnet.



Abb.10 Messung der Knopfzellen im Klimaschrank.

## Arbeitspaket 6 – Upscaling Kathodenmaterial

Nach erfolgreicher Materialentwicklung im Labormaßstab wurde im Rahmen von Arbeitspaket 6 die Synthese auf größere Volumina übertragen, um eine praxisrelevante Menge an Kathodenmaterial für weiterführende Zelltests (AP7) herstellen zu können. Ziel war es, sowohl die chemische Reproduzierbarkeit als auch die technischen Grenzen des Produktionsprozesses auszuloten und dabei die Materialqualität aufrechtzuerhalten.

Die Skalierung erfolgte bis zu einem Reaktorvolumen von 3 Litern, was eine Chargenproduktion von etwa 300 g Aktivmaterial ermöglichte. Zur Anpassung an das erhöhte Volumen wurde das Peripheriegerät, insbesondere die Zentrifuge, erweitert. Es kam eine Anlage mit vier Zentrifugenkammern à 0,7 l Volumen zum Einsatz, wodurch die sedimentierten Partikel effizient in einem einzigen Arbeitsgang abgetrennt und gewaschen werden konnten. Durch die parallele Verarbeitung wurde der Zeitaufwand gegenüber dem Labormaßstab deutlich reduziert.



Abb.11 Zentrifuge für Probenröhrchen von 32x10ml, 12x50ml, 4x400ml und 4x700ml

Der Upscaling-Prozess verlief ohne wesentliche Änderungen der Reaktionsführung. Dies zeigte, dass die ursprüngliche Prozessführung robust und übertragbar war. Auch die Homogenität und Morphologie der Partikel sowie die elektrochemisch relevante Polymerbeschichtung mit PEDOT konnten erhalten bleiben. Die Verarbeitung im größeren Maßstab führte zu einer Verringerung der Mahl- und Trocknungsverluste, da sich das Verhältnis zwischen Reaktorvolumen und Kontaktflächen verbesserte. Die Trocknung erfolgte weiterhin über standardisierte Bedingungen (Schranktrocknung > 100 °C), bei der keine qualitativen Unterschiede festgestellt wurden.

Trotz der grundsätzlichen Übertragbarkeit wurden im Rahmen des Upscalings gezielt prozessbegleitende Messungen durchgeführt, um Optimierungspotenzial bei der Rohstoffausnutzung zu identifizieren. So wurde festgestellt, dass in früheren, kleinvolumigen Ansätzen nicht der gesamte Mangananteil erfolgreich in die PW-Kristallstruktur eingebaut wurde. Durch Anpassung des pH-Werts, Reaktandenverhältnisses und Rührkinetik konnte der Mn-Einbaugrad signifikant verbessert werden, was sich in einer homogeneren Elementverteilung und verbesserten Zellperformance widerspiegelte.

Die Produktion erfolgte im diskontinuierlichen Batch-Modus, was aufgrund der mehrstufigen Wasch- und Zentrifugierprozesse derzeit am praktikabelsten war. Für eine spätere industrielle Umsetzung ist auf Basis der aktuellen Prozessdaten auch ein kontinuierlicher Betrieb mit Durchlaufzentrifugen, Inline-Mischern und präziser Dosiertechnik denkbar. Die im Projekt generierten Prozessdaten liefern hierfür eine belastbare Grundlage.

Mit Abschluss dieses Arbeitspakets stand reproduzierbares, hochqualitatives Kathodenmaterial in ausreichender Menge für die Assemblierung und das elektrochemische Screening von Vollzellen zur Verfügung.

## Arbeitspaket 7 – Screening Vollzellen

Im abschließenden Arbeitspaket wurden die in den vorangegangenen Paketen entwickelten Materialien in Vollzellen getestet, um ihre reale Leistungsfähigkeit im Gesamtsystem zu evaluieren. Ziel war es, die Funktionalität und Lebensdauer unter praxisnahen Bedingungen zu validieren.

Zunächst kamen Knopfzellen (CR2032) zum Einsatz, die in kontrollierter Umgebung in der Glovebox assembliert wurden. In diesen Zellen wurden ausschließlich die vielversprechendsten Kathodenmaterialien verwendet – insbesondere das quervernetzte, PEDOT-beschichtete Preußisch-Weiß-Material, das in AP3–5 entwickelt worden war. Als Anodenmaterialien kamen sowohl kommerziell erhältlicher Hard Carbon als auch selbstbeschichtete Varianten zum Einsatz, um potenzielle Materialsynergien zu untersuchen.

Im weiteren Verlauf wurden auch erste Pouchzellen gefertigt, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf größere Zellformate zu untersuchen. Die Assemblierung gestaltete sich jedoch herausfordernd: Insbesondere Leckageprobleme bei den Pouchzellen führten zunächst zu Inhomogenitäten und frühem Zellversagen. Die Ursachen konnten gegen Projektende identifiziert und behoben werden (u. a. durch verbesserte Versiegelungsparameter), jedoch blieb nur ein begrenztes Zeitfenster für Tests mit stabilen Pouchzellen.

Die elektrochemischen Testergebnisse der Vollzellen zeigten, dass das Zusammenspiel aus beschichteter Kathode und Hard Carbon Anode prinzipiell funktionierte, jedoch waren Degradationsprozesse auf Anodenseite ein dominierender Alterungsfaktor. Ein wesentlicher Punkt war dabei der Verlust an Natrium-Ionen, der nur unzureichend durch überschüssigen Elektrolyten kompensiert werden konnte. Dies führte bei längerem Zyklieren zu Kapazitätsverlusten und instabiler Zellspannung.

Die gewonnenen Erkenntnisse legen nahe, dass insbesondere die Anodenseite sowie das Na-Balancing und Elektrolytmanagement entscheidend für die Langzeitstabilität sind. In einem möglichen Folgeprojekt müssten diese Punkte gezielt adressiert werden – etwa durch Pre-Sodiiierung der Anode, Additive im Elektrolyten oder optimierte Zellgeometrien mit kontrolliertem Na-Überschuss.

Trotz dieser Limitierungen konnte im Rahmen des Projekts gezeigt werden, dass das entwickelte Kathodenmaterial in Kombination mit geeigneten Zellkomponenten grundsätzlich vollzellentauglich ist. Die Ergebnisse bilden eine wertvolle Grundlage für weiterführende Entwicklungen hin zu skalierbaren, kostengünstigen und langlebigen Natrium-Ionen-Batteriezellen.

Aufgrund der hohen Prozesskomplexität, insbesondere bei Pouch-Zellen, war es innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr möglich, über erste Prototypen hinauszugehen. Dennoch wurde mit dem Abschluss dieses Arbeitspakets die technische Infrastruktur geschaffen, um alle nachfolgenden Entwicklungsarbeiten eigenständig durchführen zu können.

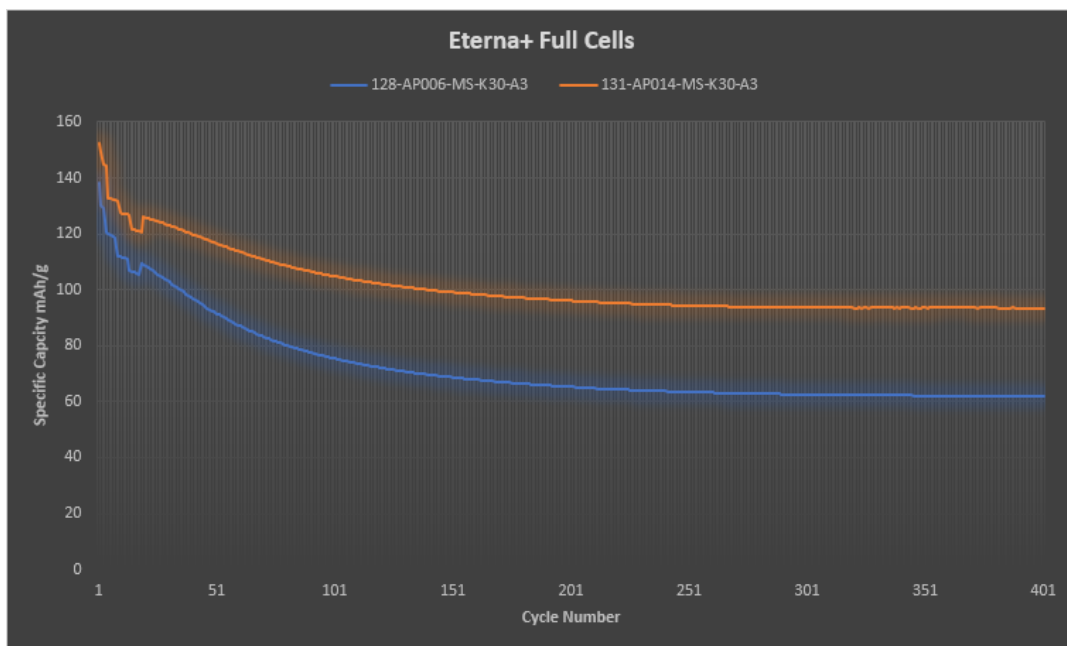


Abb.12 Lebensdauer von Vollzellen mit dem beschichteten und quervernetzten PW-Material, hier wieder mit AP006 und AP014. Im Vergleich zu den Halbzellen sehen wir ein schlechteres Stabilitätsverhalten, weswegen wir denken, dass die Schichtdicke der Anode im Vergleich zur Kathode zu groß war, und langfristig zuwenig Natrium an der Kathode ankam.

### 3. Fazit

Das Projekt "Nacelle" konnte trotz seiner vorzeitigen Beendigung wesentliche Fortschritte im Bereich der Natrium-Ionen-Technologie erzielen. Mit der Entwicklung und Optimierung von PEDOT-beschichteten Preußisch-Weiß-Kathoden wurde eine innovative Materialplattform geschaffen, die sowohl hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit als auch Zyklenstabilität vielversprechende Ergebnisse zeigte.

Die Arbeiten reichten von der Geräte- und Laborinfrastruktur über die Synthese und Modifikation von Aktivmaterialien bis hin zu deren Integration in Halb- und Vollzellen. Die

erfolgreiche Skalierung der Materialherstellung auf ein 3-Liter-Batch-Niveau zeigt das industrielle Potenzial des entwickelten Prozesses.

Besonders hervorzuheben ist die Vielschichtigkeit der entwickelten Methoden: von der in-situ-Polymerisation über chemische Vernetzungsstrategien bis hin zu umfassenden Zelltests mit realitätsnahen Protokollen. Während die Elektropolymerisation als technisches Konzept bestätigt, aber aufgrund des Aufwands nicht weiterverfolgt wurde, erwiesen sich die chemischen PEDOT-Beschichtungen als skalierbar, stabil und wirkungsvoll.

Die Herausforderungen im Bereich der Anode – insbesondere im Hinblick auf Natriumverluste und Alterungsverhalten – wurden klar identifiziert. Die Erkenntnisse aus den Vollzelltests liefern wertvolle Hinweise für die weitere Optimierung der Gesamtzellchemie. Auch die technischen Probleme bei der Pouchzellenfertigung konnten gegen Projektende besser verstanden und teilweise gelöst werden.

Zusammenfassend bietet das Projekt eine fundierte Grundlage für zukünftige Entwicklungen in der kostengünstigen, nachhaltigen und skalierbaren Natrium-Ionen-Technologie. Die erzielten Ergebnisse haben sowohl wissenschaftlichen als auch technologischen Wert und zeigen klare Perspektiven für eine Weiterentwicklung im Rahmen eines Folgeprojekts oder einer industriellen Umsetzung auf.

Trotz des Endes der Nacelle GmbH sind wir in Kontakt mit anderen Akteuren auf dem Markt, um das Kathodenmaterial für die Batterieherstellung in Europa zur Marktreife bringen zu können.

## 4. Ausblick

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse sollen in zukünftige F&E-Projekte überführt werden, insbesondere im Bereich der Zellskalierung und Elektrolytentwicklung. Eine Kooperation mit einem Institut zur vorindustriellen Umsetzung (z. B. ZSW) ist in Vorbereitung. Zudem ist eine Schutzrechtsanmeldung für das Anodenmaterial in Bearbeitung.

Literaturverzeichnis:

1. Reactant Concentration and Aging-Time-Regulated Potassium Manganese Hexacyanoferrate as a Superior Cathode for Sodium-Ion Batteries, Ying Li, et al., ACS Appl. Energy Mater. 2021, 4, 11, 13098–13109, doi: 10.1021/acsaem.1c02750

2. Sodium-Ion Batteries, Philipp Adelhelm and Yong-Sheng Hu, Edt. Maria-Magdalena Titrici, Volume 1&2, 2023, ISBN: 978-3-527-35112-1, Part II, Chapter 6
3. Sodium-Ion Batteries, Philipp Adelhelm and Yong-Sheng Hu, Edt. Maria-Magdalena Titrici, Volume 1&2, 2023, ISBN: 978-3-527-35112-1, Part III, Chapter 9.3.3
4. Low-cost Prussian blue analogues for sodium-ion batteries and other metal-ion batteries, Jia-Qi Huang, et al., Chem. Commun., 2023, 59, 9320-9335, doi: 10.1039/d3cc01548c
5. Defect-free potassium manganese hexacyanoferrate cathode material for high-performance potassium-ion batteries, Leqing Deng, et al., Nat. Commun., 2021, 12, 2167, doi: 10.1038/s41467-021-22499-0
6. *Sodium-Ion Batteries*, **Philipp Adelhelm** and Yong-Sheng Hu, Edt. Maria-Magdalena Titrici, Volume 1&2, **2023**, ISBN: 978-3-527-35112-1, Part IV, Chapters 13
7. *Moisture-driven degradation Pathways in Prussian White Cathode Material for Sodium-Ion Batteries*, **Dickson O. Ojwang**, et al., **2021**, ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, 10054-10063, doi: 10.1021/acsami.0c22032
8. *Effect of Combined Conductive Polymer Binder on the Electrochemical Performance of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries*, **Svetlana N. Eliseeva**, et al., **Energies**, **2020**, 13, 2163, doi: 10.3390/en13092163
9. *Tailoring Electrode-Electrolyte Interfaces in Lithium-Ion Batteries Using Molecularly Engineered Functional Polymers*, **Laisuo Su**, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, **2021**, 13, 9919-9931, doi: 10.1021/acsami.0c270978
10. *Sodium-rich Prussian blue analogue coated by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate as superior cathode for sodium-ion batteries*, **S. A. F. Syed Mohd Fadzil**, et al., Mater. Today Chem., **2023**, 101540, doi: 10.1016/j.mtchem.2023.101540
11. *Elucidation of the Solid Electrolyte Interphase Formation Mechanism in Micro-Mesoporous Hard-Carbon Anodes*, **Hande Alptekin**, Adv. Mater. Interfaces, **2022**, 9, 2101267, doi: 10.1002/admi.202101267
12. *Sodium-Ion Batteries*, **Philipp Adelhelm** and Yong-Sheng Hu, Edt. Maria-Magdalena Titrici, Volume 1&2, **2023**, ISBN: 978-3-527-35112-1, Part IV, Chapters 11
13. *Low-solvation electrolytes for high-voltage sodium-ion batteries*, **Yan Jin**, et al., Nat. Energy **2022**, 7, 718-725, doi: 10.1038/s41560-022-01055-0
14. *Ice-Assisted Synthesis of Highly Crystallized Prussian Blue Analogues for All-Climate and Long-Calendar-Life Sodium Ion Batteries*, **Jian Peng**, et al., Nano Lett., **2022**, 22, 1302-1310, doi: 10.1021/acs.nanolett.1c04492
15. *Research progress of organic liquid electrolyte for sodium ion battery*, **Jia Zhang**, et al., Front. Chem., **2023**, 11, 1253959, doi: 10.3389/fchem.2023.1253959
16. *The prospect and challenges of sodium-ion batteries for low-temperature conditions*, **Meng Wang**, et al., Interdisciplinary Mater., **2022**, 1, 373-395, doi: 10.1002/idm2.12040
17. *Emerging Chemistry for Wide-Temperature Sodium-Ion Batteries*, **Fang Zhang**, et al., Chem. Rev., **2024**, 124, 4778-4821, doi: 10.1021/acs.chemrev.3c00728