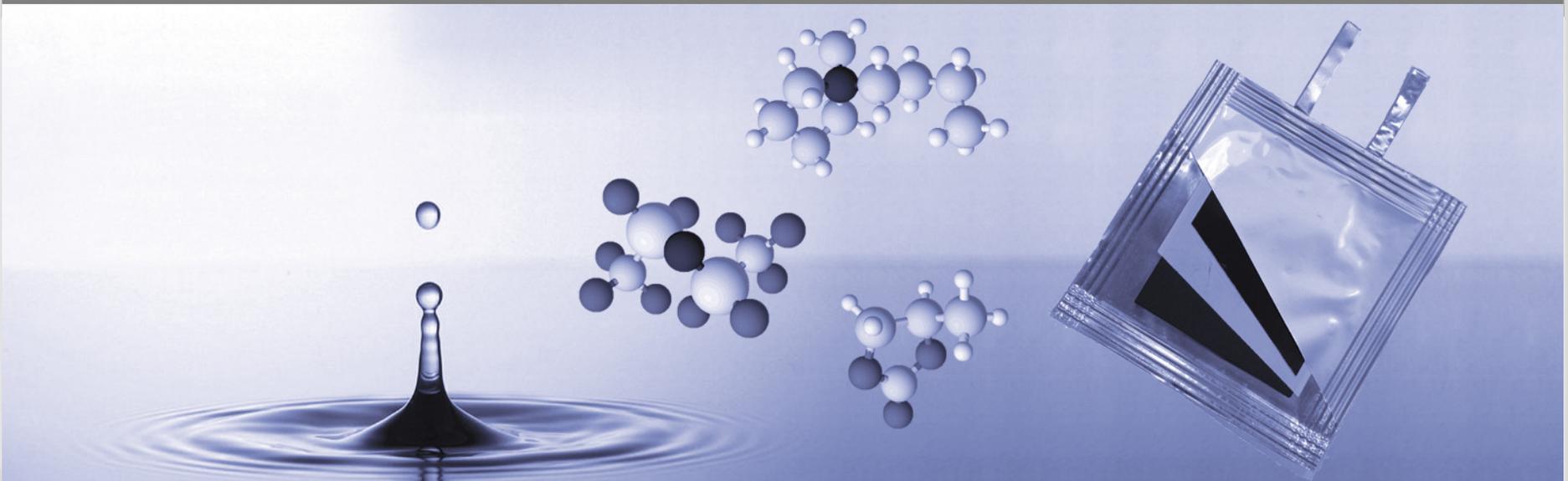


Elektrolyte für Li-Ionen Zellen auf Basis von Polymeren und keramischen Partikeln

10. Battery Experts Forum
Aschaffenburg, April 2016

Dr. Andreas Hofmann

Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffkunde

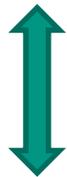


Überblick

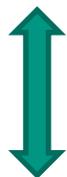
- Elektrolytforschung am KIT für Li-Ionen-Zellen
- Elektrolyte in der Lithium-Ionen-Zelle
- Separatoren
- Gelpolymerelektrolyte
- Füllstoffe in Gelpolymerelektrolyten

Elektrolytforschung am KIT

Ziele und Fragestellungen



Forschungsschwerpunkte



Systeme

Hochvolt-Elektrolyte

Verbesserte Sicherheit

Grenzflächen-Analytik

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Struktur-Wirkungs-Beziehungen

Ionische Flüssigkeiten und alternative Lösungsmittel

Verträglichkeit mit Zellbestandteilen

Additive und Leitsalze

Elektrolytformulierung

Flüssig-elektrolyte

Gelpolymer-elektrolyte

Neue Materialien

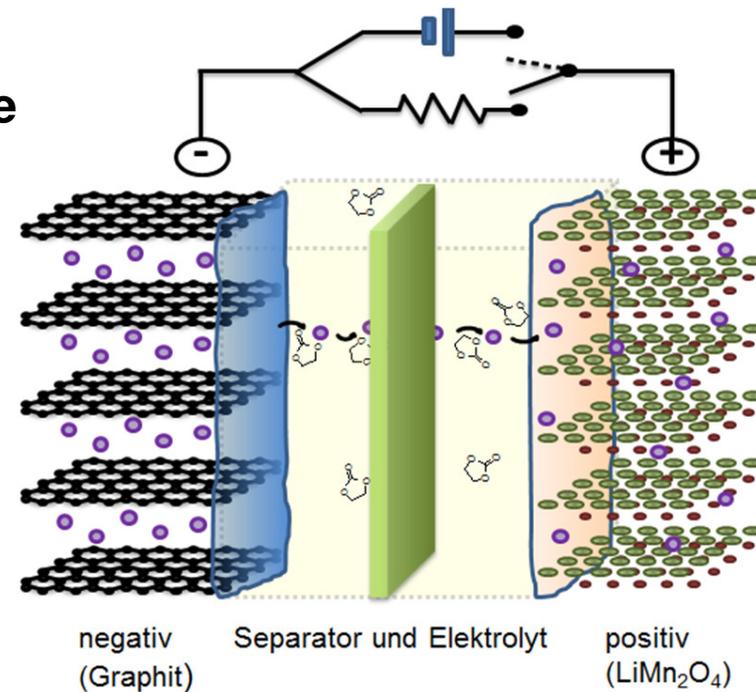
Der Elektrolyt in der Li-Ionen-Zelle

“Chemische Verbindungen, die im festen Zustand Ionenkristalle bilden und in geschmolzener Form oder in Lösung in Ionen dissoziiert vorliegen” *

„**Feste**, flüssige oder **gelartige** chemische Substanzen, die Ionen aufnehmen, abgeben und in hinreichendem Maße transportieren können.“ **

Lithium-Salz + **Matrix** + Additive

- Ermöglichen Li-Ionentransport zwischen den Elektroden
- Grundlage für Stromtransport im äußeren Leiter
- Bildet Grenzschichten aus (“*solid electrolyte interface*”)
- Wechselwirken mit allen Komponenten in der Zelle



Separator in der Li-Ionen Zelle

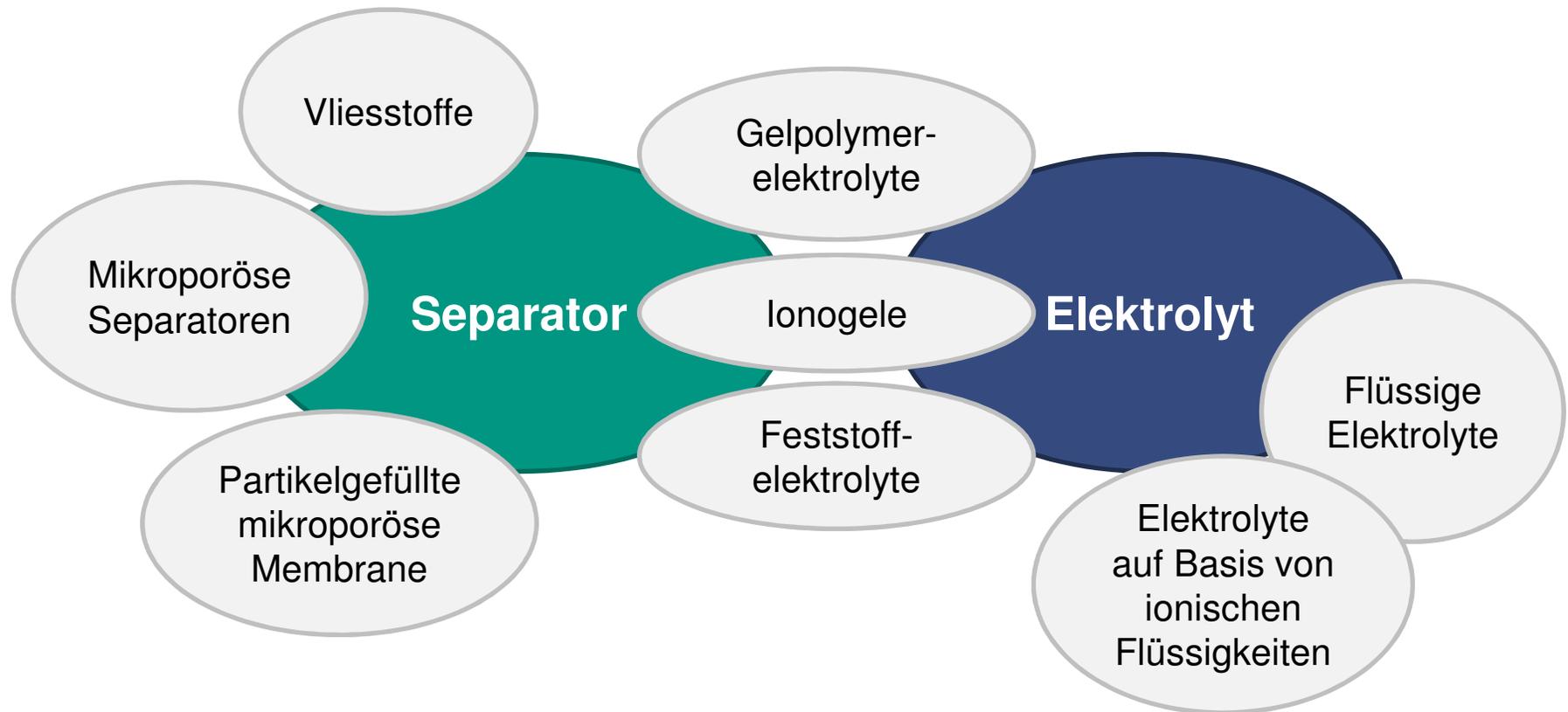
Separator...

- ...schützt vor internem Kurzschluss
- ...ermöglicht einen Li^+ -Transport durch die poröse Membran hindurch

Grobe Einteilung in 4 Klassen (ein- oder mehrlagig):

- Mikroporöse Separatoren (*microporous membranes*)
- Vliesstoffe (*nonwoven mats*)
- Komposit-Separatoren (*composite materials*)
- Gelpolymerelektrolyte (*gel polymer electrolytes*)

Separator oder Elektrolyt, oder beides?



Separator - Eigenschaften

Eigenschaft	Zielwerte	Anmerkungen
Benetzbarkeit	Komplette Benetzung mit Elektrolyten	
Chemische Stabilität	Ausreichend stabil für lange Zeit	
Dicke	< 40 μm	Typische Werte: 20-25 μm
Dimensionsstabilität	Kein Aufwellen	
Luftdurchlässigkeit	25 s/100 cm^3 / 25.4 μm	~ Elektrischen Widerstand für gegebene Morphologie
Mechanische Durchstoßfestigkeit	> 300 g / 25.4 μm	
Permeabilität	< 11	MacMullin no.
Porengröße	< 1 μm	
Porosität	40 – 70%	
Reinheit	< 50 ppm H_2O	
Schmelzbereich	> 120 $^{\circ}\text{C}$	
Thermische Stabilität	< 5% Schrumpfung nach 60 min bei 90 $^{\circ}\text{C}$	
Verdrehung/Asymmetrie	< 2 mm/m	
Verkaufspreis	< 1 \$ / m^2	
Zugfestigkeit	< 2% Versatz bei 1000 psi / 68.948 bar	

Separatorhersteller

Hersteller	Marke	Polymermaterial (ohne Beschichtung)	Technik
Asahi KASEI	HIPORE	PE	biaxially oriented
Celgard	Celgard	PP, PE, PP/PE/PP	uniaxially oriented
Electrovaya/Litarion	Separion	PET	nonwoven
ENTEK	Entek	PE	biaxially oriented
Freudenberg		polyester	nonwoven
Toray, ExxonMobil Chemical/ Tonen	SETELA	PE, PE, PE/PP	biaxially oriented
Treofan	TreoPore	PP	biaxially oriented
SK innovation	CCS Separator	PE	biaxially oriented
UBE	UPORE	PP, PE, PP/PE/PP	uniaxially oriented



Hauptsächlicher Einsatz von Polyolefinseparatoren

Häufig eingesetzte Polymere

Polymer	Abk.	Vorteile	Nachteile
Poly(ethylen) Poly(propylen)	PE PP	<ul style="list-style-type: none"> • Gute chemische Beständigkeit • Erprobt • Stand der Technik • Relativ kostengünstig 	<ul style="list-style-type: none"> • Thermische Stabilität • Sicherheit • Schrumpfen bei höheren Temperaturen • Schlechte Benetzbarkeit
Poly(acrylonitril)	PAN	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Benetzbarkeit 	<ul style="list-style-type: none"> • Schlechte mechanische Stabilität in Kontakt mit Elektrolytlösungsmittel
Poly(ethylenoxid)	PEO	<ul style="list-style-type: none"> • Lithiumsalz in PEO • Bei höheren Temperaturen 	<ul style="list-style-type: none"> • Schmelzpunkt: 60-70 °C • Schlechte Ionenleitfähigkeit
Poly(methylacrylate) Poly(methylmethacrylate)	PMA PMMA	<ul style="list-style-type: none"> • In-situ-Polymerisation • Hohe elektrochemische Stabilität 	<ul style="list-style-type: none"> • Schlechte mechanische Stabilität in Kontakt mit Elektrolytlösungsmittel
Poly(vinylidendifluorid) co-Polymere, z.B. HFP	PVdF	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Polarität • Gute Benetzbarkeit • Verwendung in Elektroden • Hohe chemische Stabilität 	<ul style="list-style-type: none"> • Enthält Spuren von HF • Schlechte mechanische Stabilität in Kontakt mit Elektrolytlösungsmittel • Schmelzpunkt ~ 135 °C

Einteilung Polymerelektrolyte

- Single Polymer Electrolytes (SPE)
 - Polymerelektrolyt bestehend aus einem Polymer und Elektrolytlösungsmittel

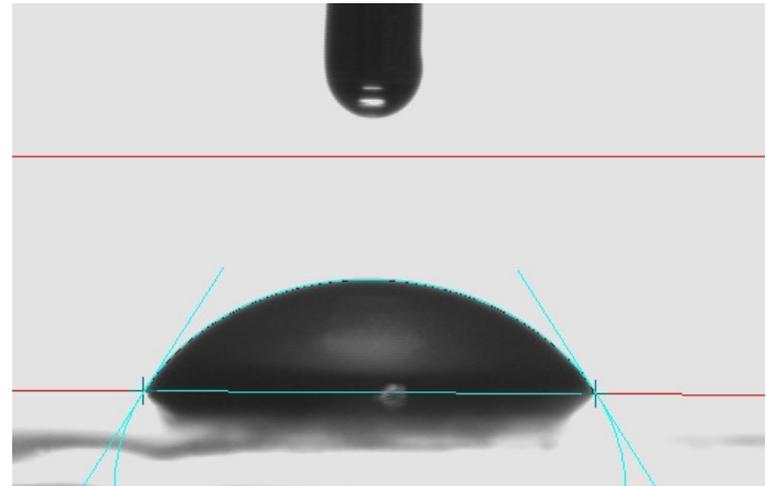
- Polymer Blend Electrolytes (PBE)
 - Ergänzung der Eigenschaften hinsichtlich mechanischer Stabilität und Elektrolytaufnahme (z.B. Mehrlagen-Separatoren, Co-Polymere)

- Composite Polymer Electrolytes (CPE)
 - Zusatz von nanopartikulären Füllstoffen
 - Verbesserung der thermischen und mechanischen Stabilität
 - Einfluss des Füllstoffs auf die elektrochemischen Eigenschaften (abhängig von Füllstoff)
 - Beschichtung ändert **Dicke, Porosität und Innenwiderstand**

Wechselwirkung Elektrolyt-Separator

Standard für Messung:

- Messung unter wasserfreien Bedingungen
- Tropfen an der Kanüle langsam aufnehmen
- Kontaktwinkel nach kurzer Kontaktzeit (10 s)
- Mindestens 10 Tropfenmessungen pro Material



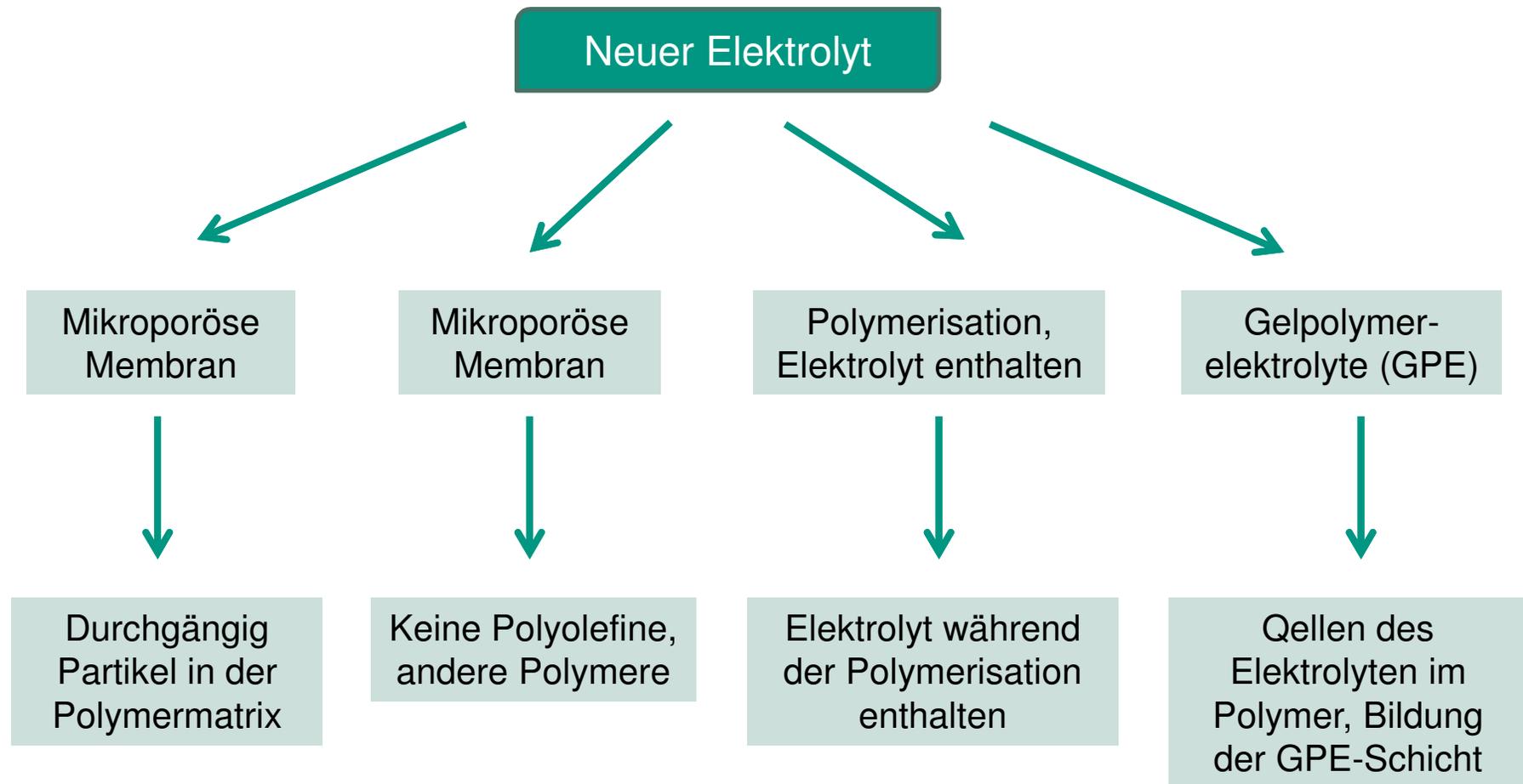
Kommerzielle Separatoren

- Kontaktwinkel der Referenzprobe (EC/DMC) nach 10 s zwischen **$8\pm 1^\circ$ und $59\pm 1^\circ$** in Abhängigkeit des Separators (ausgewählte Separatoren und Lösungsmittel)
- Kontaktwinkel der Elektrolytlösungsmittel zwischen **5° und 117°** (ausgewählte Separatoren)
- Keramische Partikel reduzieren Kontaktwinkel (polare Lösungsmittel) signifikant, z.B. von 53° auf 10°
- Kontaktwinkel abhängig von der Porosität des Separators



Benetzung von Polyolefinseparatoren kann bei neuen Elektrolytmischungen Probleme bereiten

Alternative Möglichkeiten



Acrylatbasierte Gelpolymerelektrolyte

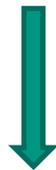
Ethylencarbonat, Propylencarbonat

Ionische Flüssigkeit

Methylmethacrylat +
Triethylenglycoldimethacrylat

Thermischer Radikalstarter

Leitsalz: LiTFSI



Gelpolymerelektrolyt (GPE)

Acrylatbasierte GPE

- Alle Komponenten vor der Polymerisation enthalten
- Thermische Polymerisation
- Leitfähigkeit des GPE bei 25 °C etwa $1 - 2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
- Spannungsstabilität (Pt|Li):
4.2 – 4.5 V vs. Li/Li⁺ ($> 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
5.0 – 5.5 V vs. Li/Li⁺ ($> 500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
- Betrieb einer Zelle (NMC|Li) bei niedrigen C-Raten möglich



Einflussgrößen auf die Eigenschaften der GPE* (z.B. Acrylat-basierte GPE*)

Prozessierung/Rheologie:

- Lösungsmittel-Anteil
- Anteil Ionische Flüssigkeit
- Leitsalz-Anteil
- Polymer-Anteil
- Art der Lösungsmittel
- Art der ionischen Flüssigkeit
- Art des Leitsalzes
- Art des Polymers/Copolymers
- Verarbeitungs-/Prozesstemperatur
- Art des Starters (UV-/thermisch)
- UV-Starterkonzentration
- Art der Additive

Leitfähigkeit:

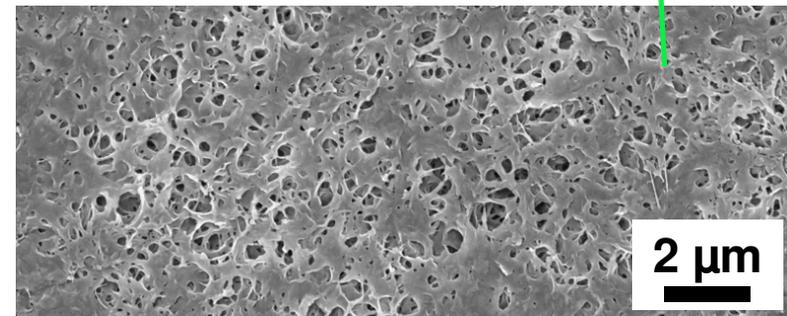
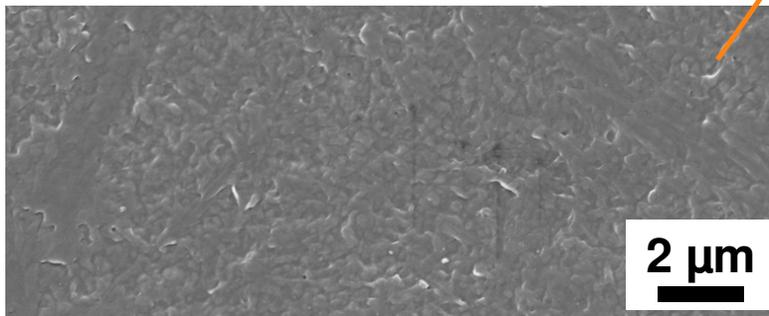
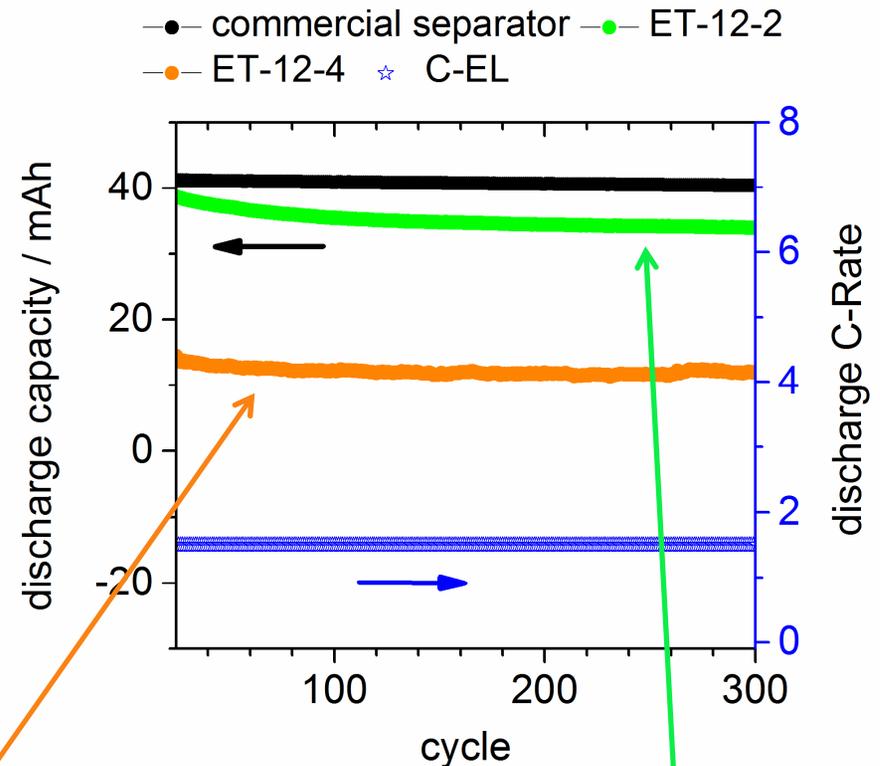
- Lösungsmittel-Anteil
- Anteil Ionische Flüssigkeit
- Leitsalz-Anteil
- Polymer-Anteil
- Art der Lösungsmittel
- Art der ionischen Flüssigkeit
- Art des Leitsalzes
- Art des Polymers/Copolymers
- UV-Starterkonzentration
- Art der Starter
- Art der Additive

rot: Bestimmung der Eigenschaften durch das Verhältnis der Einzelkomponenten zueinander
grün: Bestimmung der Eigenschaften durch die Art der Einzelkomponenten
schwarz: Geringer Einfluss

* GPE = Gelpolymerelektrolyt

PVdF-HFP basierte mikroporöse Membrane

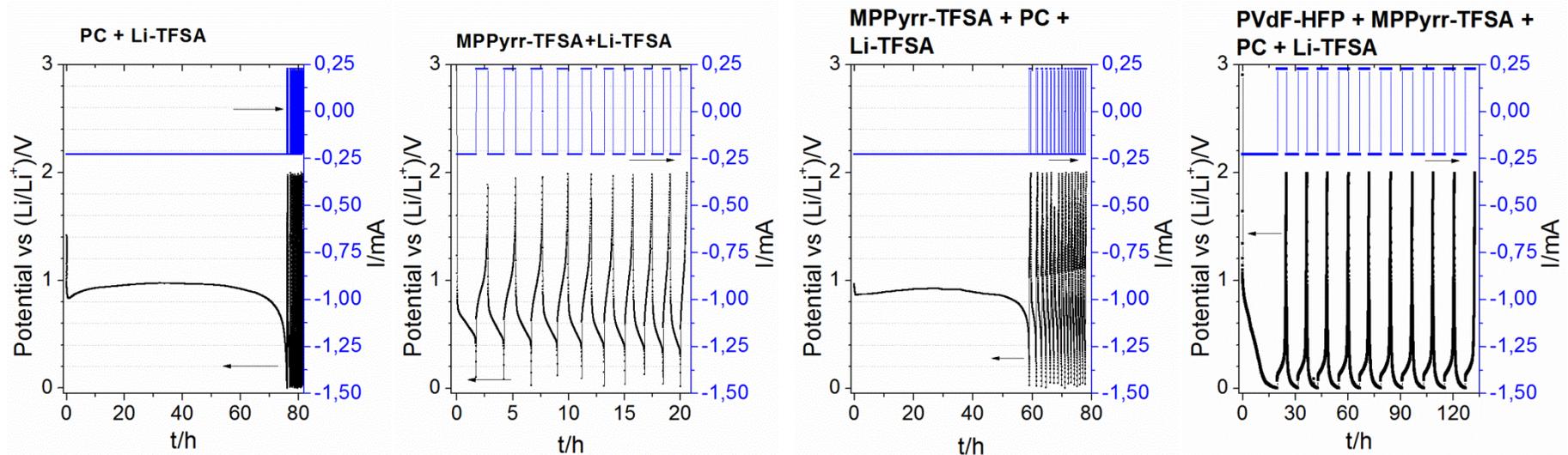
- Herstellung mikroporöser Membranen
- Bau von Pouch-Zellen (NMC gegen C; Nominalkapazität : 44 mAh)
- Erfolgreiche Elektrolytaufnahme (EC/DMC + 1M LiPF₆)
- Lithiumbeweglichkeit durch die Membran
- Vergleich mit kommerziellem Separator
- Parameter: T = 26 °C, 1.5C Entladerate
- Korrelation zwischen Mikroporosität, Luftdurchlässigkeit und Zellverhalten möglich



PVdF-HFP basierte Gelpolymerelektrolyte

Charakteristika

- Polymer: Poly(vinylidendifluorid-hexafluorpropylen)
- Herstellung der Gelpolymere zusammen mit Elektrolytlösungsmittel
- Lösungsmittel: Ionische Flüssigkeit + organische Carbonate
- Leitsalz: LiTFSI
- $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ gegen Graphit
- Swagelok-Zellen (flüssige Elektrolyte mit Glasfaserseparator)



A. Hofmann et al., *Electrochimica Acta*, 89 (2013) 823-831.

Klassifizierung der Füllstoffe

- **Aktive Füllstoffe**
 - Beeinflussen den Li-Transport
 - Wirken auf die Gesamtleitfähigkeit
 - Verbessern die Lithium-Überführungszahl

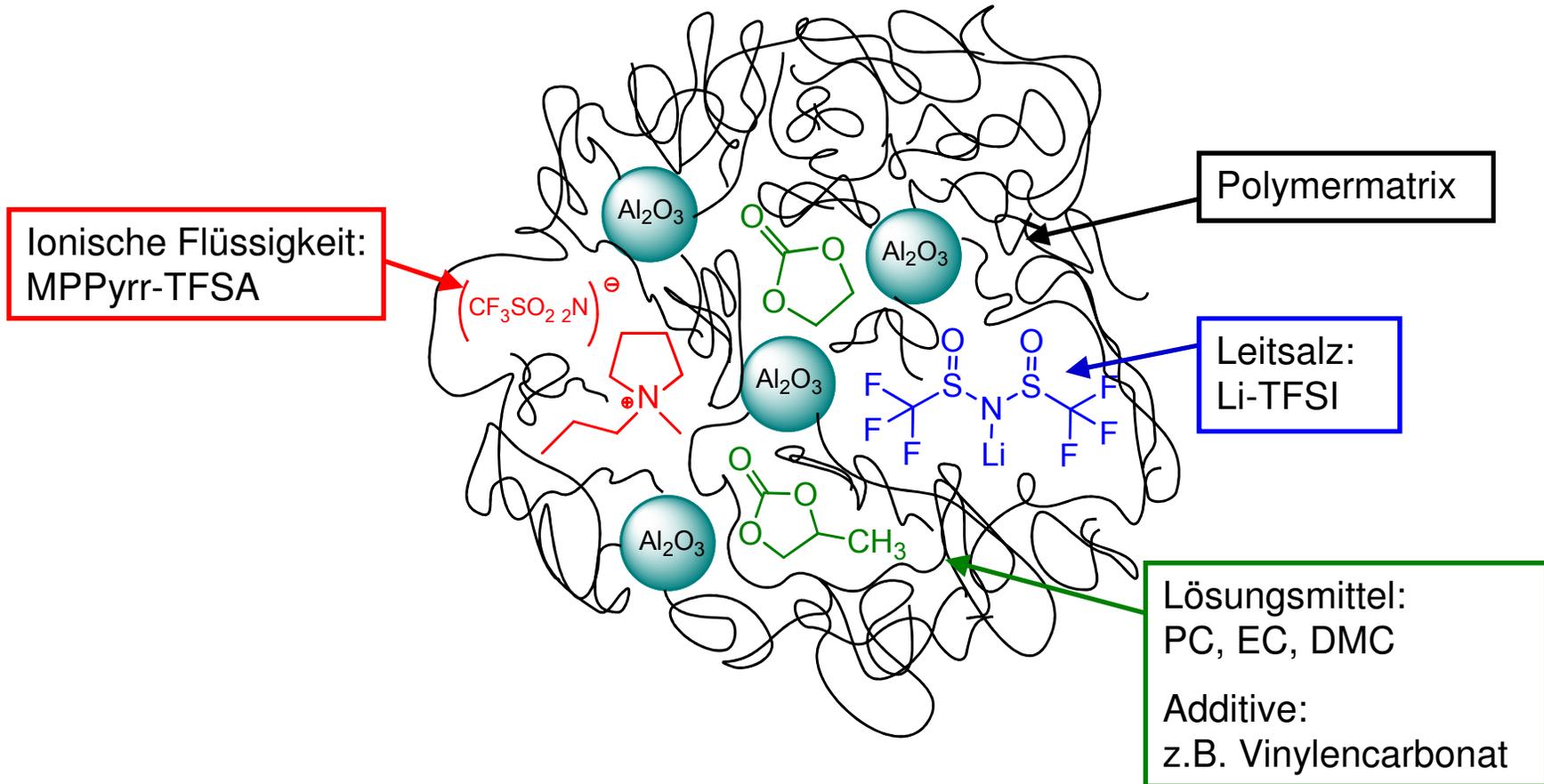
- **Passive Füllstoffe**
 - Keine Beeinflussung des Leitungsmechanismus
 - Positive Effekte auf mechanische Stabilität
 - Verbesserung der Sicherheitseigenschaften

- **Nachteile**
 - Zusätzliche Komponente in der Zelle
 - Erhöhung des Gewichts von Inaktivmaterialien (bezüglich der Batteriekapazität; Separator/Elektrolyt/Zelle)
 - Beeinflussung von Prozessparametern
 - Reaktion in der Zelle möglich

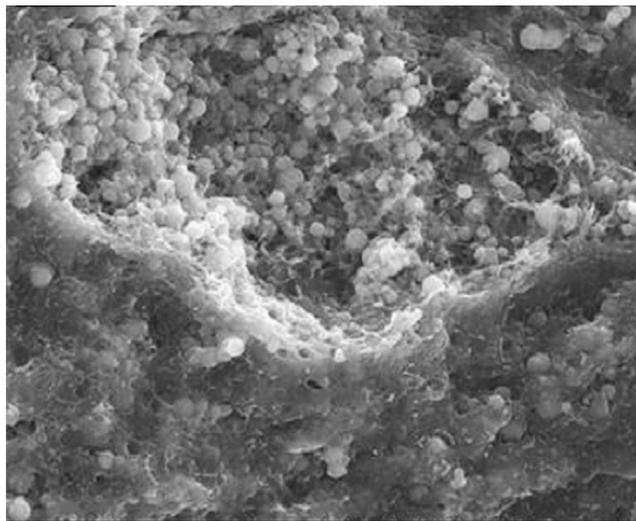
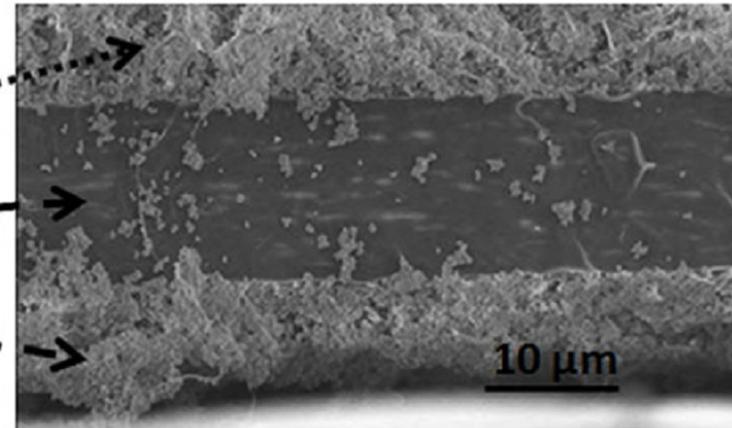
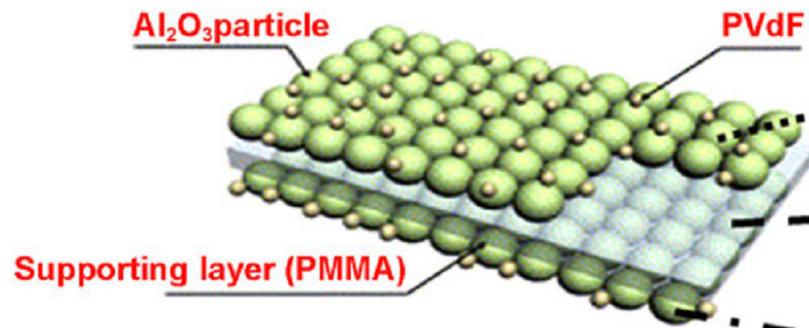
Composite Polymer Electrolytes (CPE)

Füllstoff	Vorteile	Nachteile
Aluminiumoxid	<ul style="list-style-type: none"> • Benetzungsverhalten • Mechanische Stabilität • Sicherheitseigenschaften 	<ul style="list-style-type: none"> • Reduktion an Anode • Relativ teuer • Zunahme der inaktiven Masse
Silicapartikel	<ul style="list-style-type: none"> • Benetzungsverhalten • Mechanische Stabilität • Sicherheitseigenschaften • HF-Fänger 	<ul style="list-style-type: none"> • Gasbildung bei Reaktion mit HF • Zunahme der inaktiven Masse
Titandioxid	<ul style="list-style-type: none"> • Benetzungsverhalten • Mechanische Stabilität • Sicherheitseigenschaften 	<ul style="list-style-type: none"> • Lithiuminterkalation möglich • Deutliche Zunahme der inaktiven Masse
Calciumcarbonat Lithiumcarbonat	<ul style="list-style-type: none"> • Benetzungsverhalten • Mechanische Stabilität • Sicherheitseigenschaften • HF-Fänger 	<ul style="list-style-type: none"> • Gasbildung bei Reaktion mit HF • Zunahme der inaktiven Masse

Füllstoffe im Elektrolyten

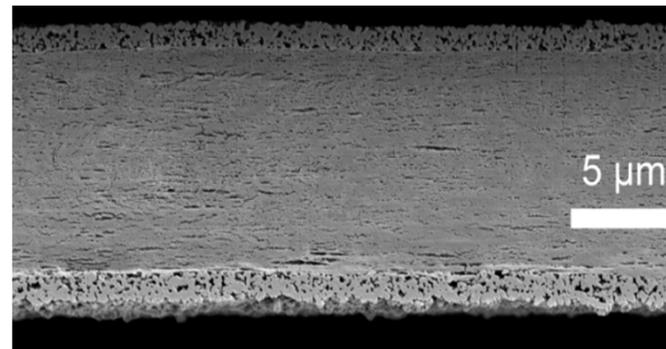


Composite Polymer Electrolytes (CPE)



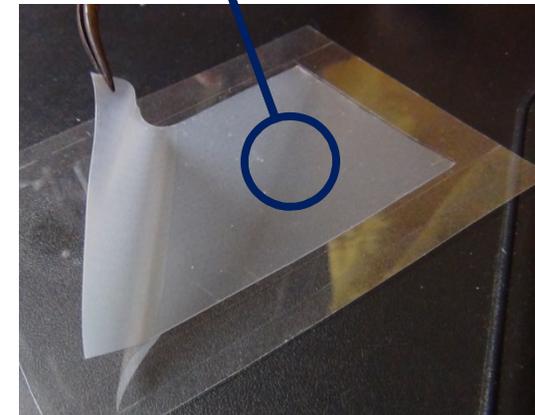
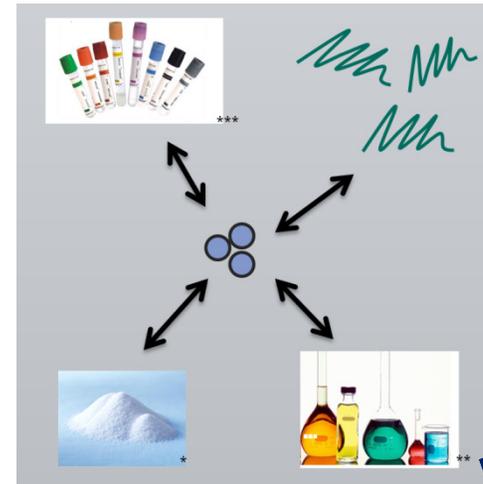
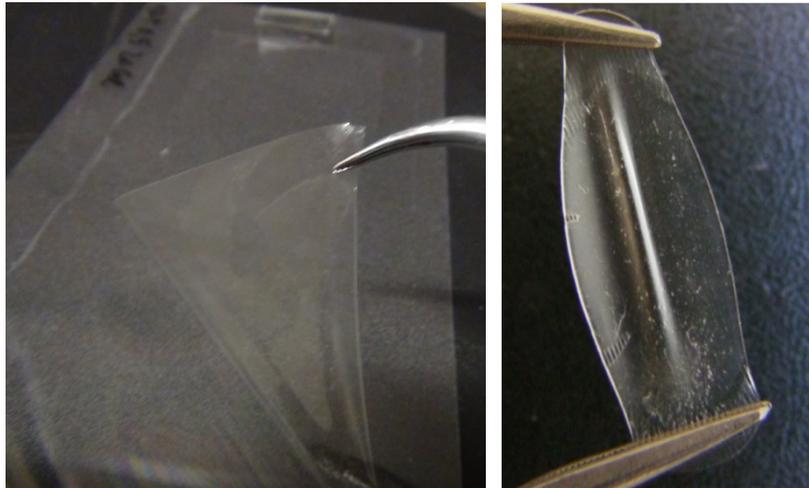
SEM MAG: 6.52 kx DET: SE Detector
HV: 15.0 kV DATE: 05/31/07 10 μm
VAC: HiVac Device: T55135 Vega ©Tescan

PVdF-HFP mit Füllstoffen (Silica) über die gesamte Membran hinweg



- V. Deimede et al. Energy Technology, 2 (2014) 275-283.
M. Osińska et al. Journal of Membrane Science 326 (2009) 582-588.
A. Hofmann et al. International Journal of Molecular Science, 16 (2015) 20258-20276.

Gelpolymerelektrolyte mit Füllstoffen



- Gelpolymerelektrolyte anstelle eines Separators
- Keramische Partikel zur Stabilisierung der Membran und Verbesserung der Lithiumbeweglichkeit
- Membranherstellung/-prozessierung
- Eventuell flüssige Komponenten (Elektrolytlösungsmittel und Additive)

Ionogele

Charakteristika

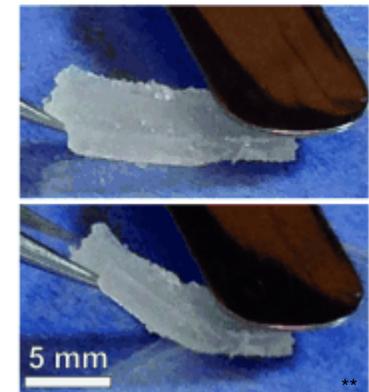
- Ionisches Gel als Elektrolyt/Separator
- Hybridmaterial bestehend aus einer ionischen Flüssigkeit (IL) und einem anorganischen Feststoff (z.B. keramische Nanopartikel)
- Flüssige Phase wird in einer festen Phase gebunden
- Darstellung mittels Sol-Gel-Prozess oder Partikeldispergation

Beispiele

- Silicapartikel (ab 5 Gew.-%) + Ethylmethylimidazolium-TFSI*

Herausforderungen

- Formgebung
- Additive im Elektrolyten, Wasserfreiheit
- Stabilität ohne Separator
- Beschränkungen aufgrund der enthaltenen IL**



* TFSI = Bis(trifluormethansulfonyl)imid

** IL = ionische Flüssigkeit

Fazit: Polymere und Füllstoffe

- Grenze zwischen Elektrolyt und Separator fließend
- Anpassung Elektrolyt – Separator bei jedem Elektrolytssystem nötig
- Es gibt nicht die **eine Membran**, die alle geforderten Eigenschaften erfüllen kann
- Kompromisse bei der Materialauswahl hinsichtlich Einsatzgebiet und Anwendung erforderlich
- Keramische Partikel mit Vor- und Nachteilen
- Unterschiedliche Technologien und Materialien verfügbar
- Kommerzielle Anwendbarkeit oft noch nicht getestet

Danksagung und Kooperationspartner



- Prof. Dr. Thomas Hanemann
- Dr. Michael Schulz
- Dr. Martin Tosoni
- Stephanie Borchers
- Zhengqi Wang
- Eva Thißen
- Nicole Bohn
- Christoph Kaufmann
- Friedrich Wacker
- Katharina Giemza



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Weitere Informationen:

Tel.: +49 (0)721-608-25920

Mail: andreas.hofmann2@kit.edu

Internet: <http://www.iam.kit.edu/wpt/>