

## Neuartige LIB-Elektrolyte und deren Auswirkungen auf die Prozesstechnik

Michael Schulz

Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffprozessierung (IAM-WPT)



KIT - Universität des Saarlandes, Saarbrücken und nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft

3 06.12.2011

M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Karlsruher Institut für Technologie

- 2009: Zusammenschluss von Forschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe
- Eine der größten Forschungs- und Lehrinrichtungen weltweit



Studierende  
**8.893**  
Mitarbeiter  
**373**  
Professoren  
**674**  
Millionen Euro Jahresbudget



2 06.12.2011

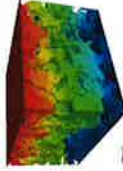
M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Li-Ionen Batterieforschung am KIT

Anodenmaterialien



Charakterisierung / Modellierung



Leistungsdichte



Energiedichte

Zuverlässigkeit

Sicherheit

Geklogte

Lebensdauer

Kosten

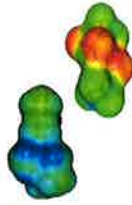
Kathodenmaterialien



Beschichtungstechnik



Elektrolyt



Systemaufbau



3 06.12.2011

M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Lithium-Ionen Batterie - Arbeitsgebiete des IAM-WPT

Entwicklung von Hochleistungs-/Hochenergie-Batterien auf Lithium-Ionen-Basis für Automotive und stationäre Anwendungen



Materialien

Charakterisierung

Kathode

Anode

Elektrodenfertigung

Elektrolyt

Grenzflächenanalytik

+

Elektrochemie

+

Korrosion

Systemaufbau

4 06.12.2011

M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Projekte und Kooperationen des IAM-WPT

- Konjunkturpaket II - Verbund Süd
- HGF-Initiative
- HGF-Portfolio
- BMWi - CompetenceE
- Institut für Technfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS)
- Institut für Nanotechnologie (INT)
- Institut für Angewandte Materialien – Werkstoff- und Biomechanik (IAM-WBM)
- Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffprozessertechnik (IAM-WPT) Abteilung Keramik

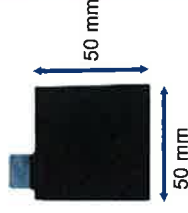
## Elektrolytforschung am IAM-WPT – Zielsetzung

- Anwendungsorientiert
  - Thermische Stabilität
  - Umweltverträglichkeit
  - Recyclingmöglichkeiten
  - Mischbarkeit mit Leitsalzen
  - org. Lösungsmitteln
  - Polymeren
  - Elektrochemische Eigenschaften
  - Leitfähigkeit
  - Elektrochemisches Stabilitätsfenster (ECW)
  - Elektrochemische Performance
- Prozessierung
- Grundlagenorientiert
  - Struktur-Eigenschaftsbeziehungen
    - Fließverhalten
    - Leitfähigkeit
  - Phasenverhalten
    - Heterogene Systeme
    - Thermodynamik
  - Grenzflächenverhalten
    - Benetzung
    - Kompatibilität (XPS, ToF-SIMS)
  - Einfluss von Verunreinigungen
    - Wasser

## Elektrolytforschung am IAM-WPT – Materialfokus

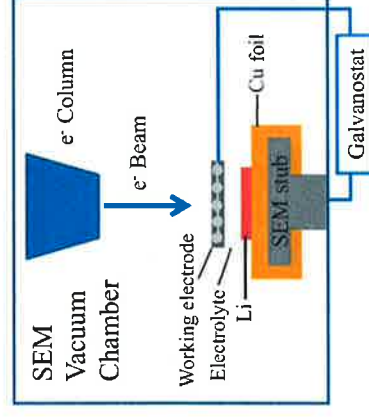
- Kathode: NMC, LiFePO<sub>4</sub>, LMO bzw. Hochvoltspinelle
- Anode: Graphit, Lithium, LTO
- Zelltypen: Swagelok®, Knopf-, Pouchbag-Zellen

- Sicherheit
- Hochenergie
- Ionic Liquid-basierte Systeme
- Füllstoffe
- Gel-Elektrolyte



## Elektrolyte für in-situ SEM Analytik

Kooperation mit IAM-WBM, INT



D. Chen, S. Indris, M. Schulz, R. Mönig, J. Power Sources 196 (2011) 6382

## Herausforderung für neue Elektrolytssysteme - Kostenbetrachtung

- Derzeitige Kosten für Elektrolyt 16 – 25 €/kg
- Anteil Elektrolyt an Gesamtherstellungskosten einer Zelle ca. 3%
- Gewichtsanteil in der Zelle: 15-20 wt%
- Elektrolyt ist eine der teureren Komponenten
- Zielkosten müssen im selben Bereich liegen
- Welche Kosten können ggf. auf Zell/Batterieebene durch neuartige Elektrolyte eingespart werden?



Sicherheit  
Zellfertigung  
Umweltaspekte

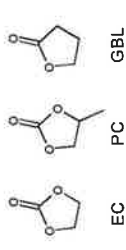


Sicherheit

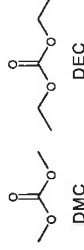
Motivation für neuartige Elektrolyte

## Sicherheit – Materialien im Elektrolyt

- Lösungsmittel mit hoher Permittivität (Lösen des Salzes)



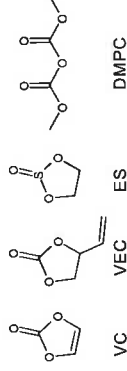
- Lösungsmittel mit geringer Viskosität ( $\text{Li}^+$ -Beweglichkeit)



- Leitsalze

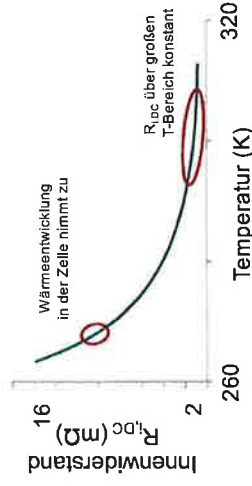
z.B.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  
 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_3$ ,  $\text{LiBOB}$  ...

- Additive (z.B. SEI-Bildner)



## Sicherheit - Einsatzbereich

- Betriebstemperatur der Zelle im wesentlichen festgelegt durch Elektrolytzusammensetzung
  - z.B.  $-10 - 40\text{ }^\circ\text{C} = \Delta 50\text{ K}$
- Innenwiderstand  $R_{i,DC}$  als Maß für die innere Verlustleistung



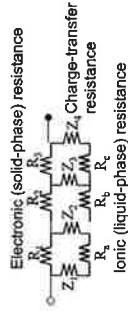
- Wunsch für Automobilindustrie ist  $-30 - 60^\circ\text{C} = \Delta 90\text{ K}$



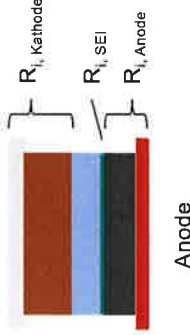
## Innenwiderstand

- Wo entsteht der Innenwiderstand  $R_{i, DC}$ ?
- Reihenschaltung von Widerständen

$$R_{i, DC} = R_{i, Kathode} + R_{i, Anode} + R_{i, SEI} + \dots$$



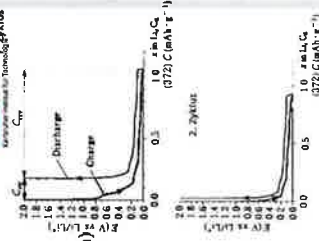
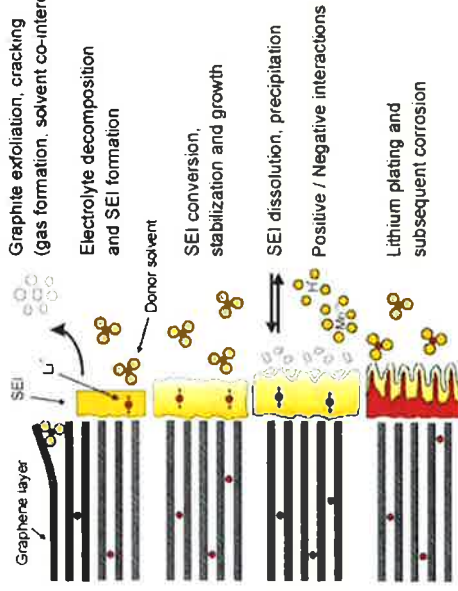
Kathode



Anode

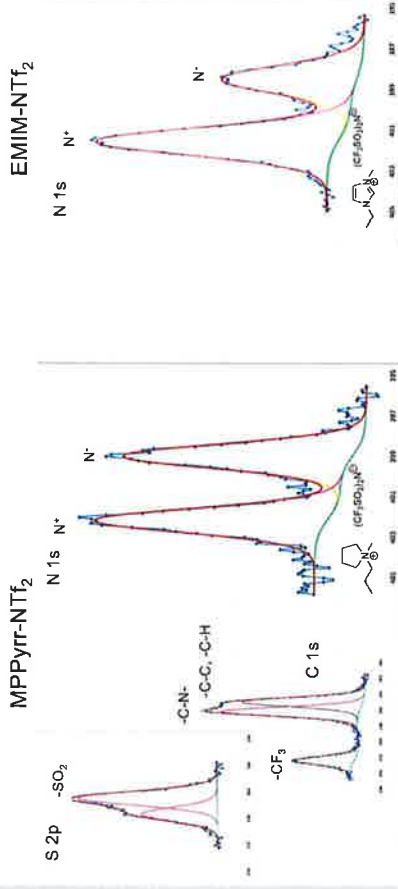
- Transportwiderstände im Partikel
- Transportwiderstand durch SEI = rel. groß  $Li^+$  <sub>fest</sub>  $\rightarrow Li^+$  <sub>flüssig</sub> = SEI Durchdringung
- Transportwiderstand im Elektrolyten (Elektrolytviskosität)  $A = \frac{z^2 e^2 N}{6V \pi r \eta}$

## Innenwiderstand – SEI-Bildung und -Zersetzung



## SEI-Untersuchung - Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

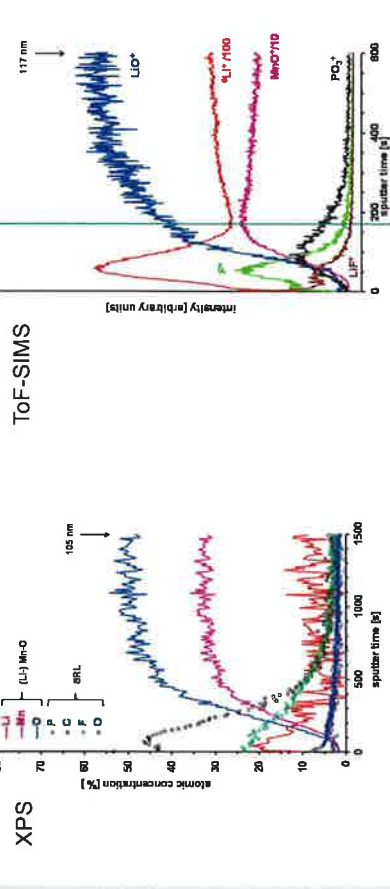
- Elementzusammensetzung und chem. Umgebung
- Ortsauflösung ca. 30  $\mu m$



Kooperation mit M. Bruns, IAM-WPT

## SEI-Untersuchung – ToF-SIMS Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie

- Oberflächenanalytik
- Hohe Ortsauflösung (ca. 1  $\mu m$ )



Sputter depth profiles of an as deposited Li-Mn-O thin film after electrochemical cycling

Kooperation mit M. Bruns, IAM-WPT

## Sicherheit - Temperatureinfluss

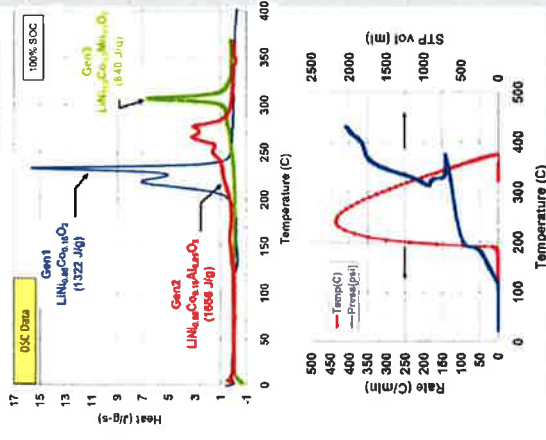
- Verdampfen des Elektrolyten
- Reaktion mit der Anode (SEI)
- SEI Zerstörung < 160°C unter Gasbildung
- Reduktion an lithiiertem Graphit
- Kathodenzersetzung > 190°C
- unter Sauerstoffzersetzung
- Oxidation des Elektrolyten
- Zersetzung des Elektrolyten > 450°C
- Selbstentzündung der Elektrolytdämpfe

- $E_{\text{therm}} \approx 3 \times E_{\text{el}}$
- Temperaturen bis 1000°C
- Gasentwicklung ca. 2-3 l/Ah @ RT
- Starke Volumenexpansion

Quelle: P. Roth, Battery Safety Consulting Inc.

17 05.12.2011

M. Schulz, 5. Battery School 2011



## Sicherheit - Überladung

- Li-Polymer-Zelle
- 650mAh/g
- Laderate 6C
- Temp. vor Aufblähen: ca. 100°C
- C/NMC-Zelle mit LP30 Elektrolyt
- 66 mAh/g
- Laderate 25C
- Temp. vor Aufblähen: ca. 120°C



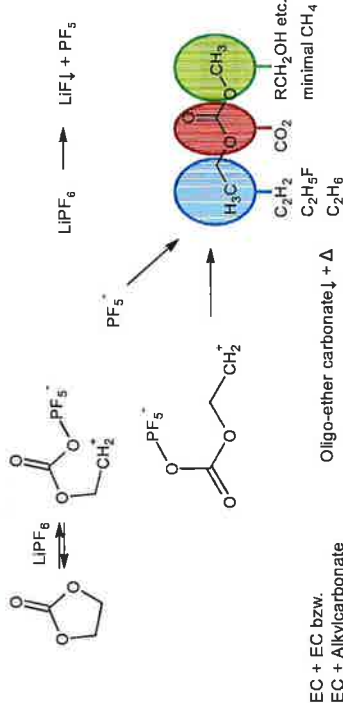
18 05.12.2011

M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Sicherheit - Elektrolytzersetzung

- LiPF<sub>6</sub> katalysiert die Lösungsmittelzersetzung

EC setzt Wärme und Gase frei Alkylcarbonate setzen vorwiegend Gase frei



EC + EC bzw.  
EC + Alkylcarbonate  
Oligo-ether carbonate  
PEO↓ + n CO<sub>2</sub>↑

Quelle: P. Roth, Battery Safety Consulting Inc.

19 05.12.2011

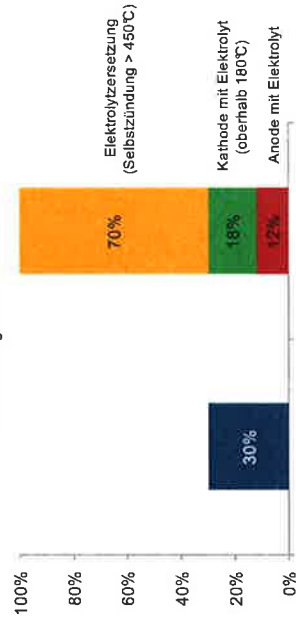
M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Sicherheit - Energiefreisetzung

Elektrische Energie und Zersetzungsenergie

$$E_{\text{chem}} \approx E_{\text{therm}} >> E_{\text{el}}$$

E<sub>zersetzung</sub> ist bedeutend



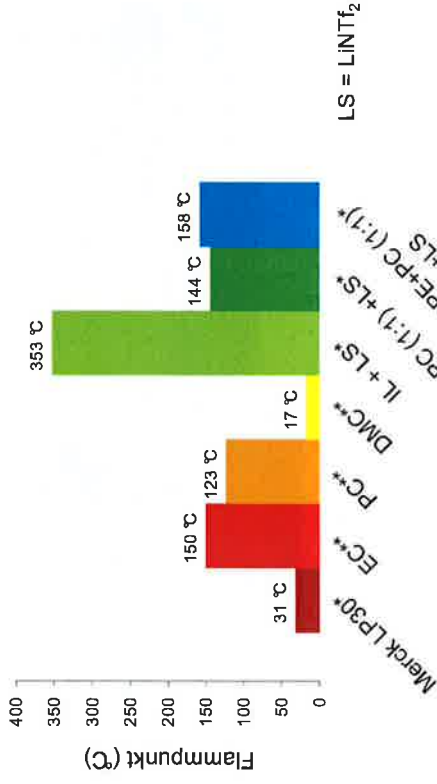
Elektrische Energie gespeichert in der Zelle  
Thermische Energie freigesetzt durch geeignete Stimulation

Quelle: P. Roth, Battery Safety Consulting Inc.

20 05.12.2011

M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Sicherheit – Flammpunkte Ionic Liquid basierte Elektrolyte



\* Messwert nach ASTM D 6450 Miniflash FLPH, Grabner Instruments  
\*\* Herstellerangaben

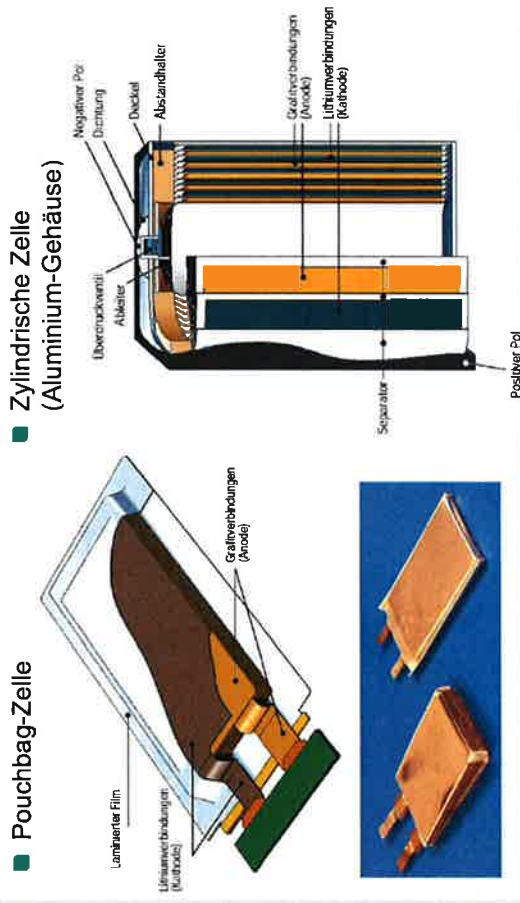
## Sicherheit - Schutzmaßnahmen

- Zusatz von Flammschutzzusätzen als Additive
  - Phosphate, Phosphazene, Phosphide als Radikalfänger
  - Negativer Einfluss Zellperformance
  - Nicht stabil mit allen Kathodenmaterialien
  - Langzeitstabilität unklar
- Schutz vor Überladung / Überhitzung auf Zellebene (PTC-Elemente)
- Sicherheitsmechanismen auf Batterieebene (Gehäuse, BMS)
- Inertgasfüllung des Batteriegehäuses
- ...

=> Zusätzliche Kosten

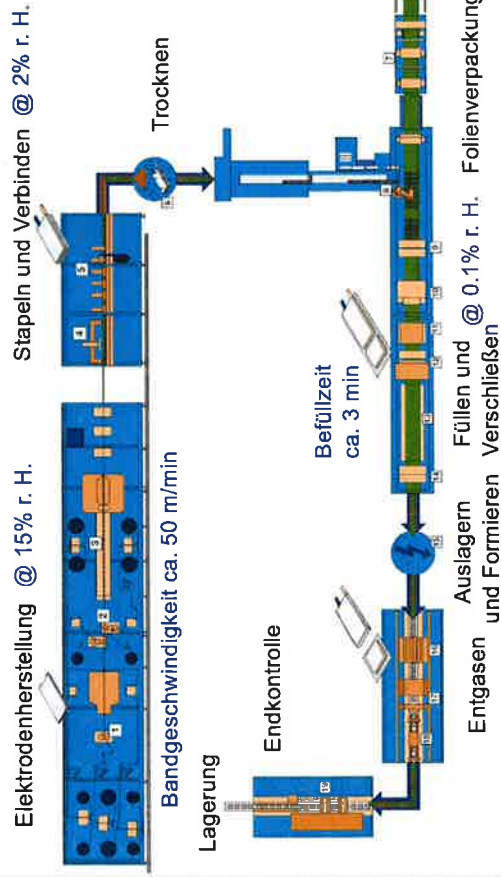
## Herstellung von Batteriezellen

## Zellherstellung - Zellformate

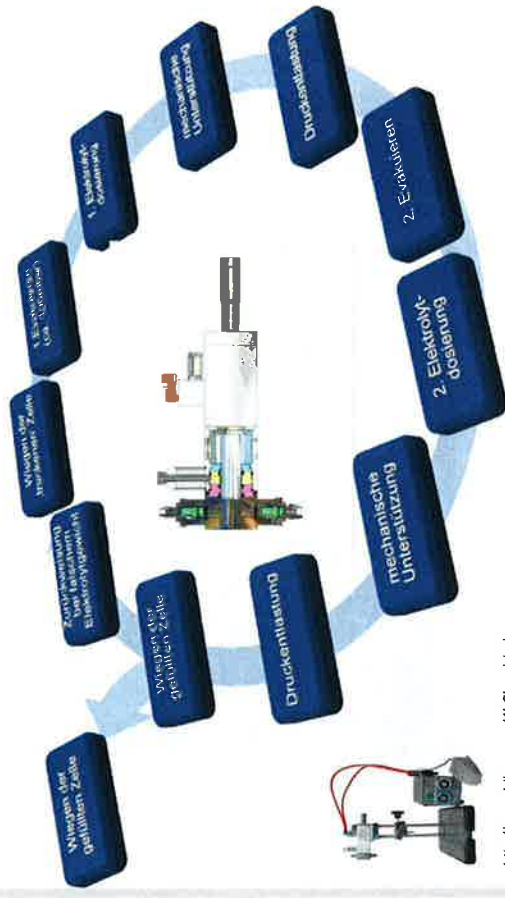




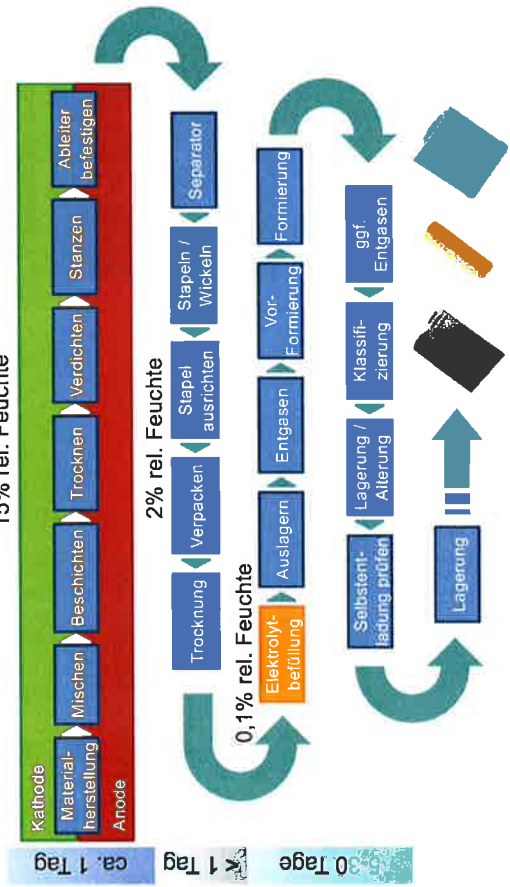
## Zellherstellung - Überblick



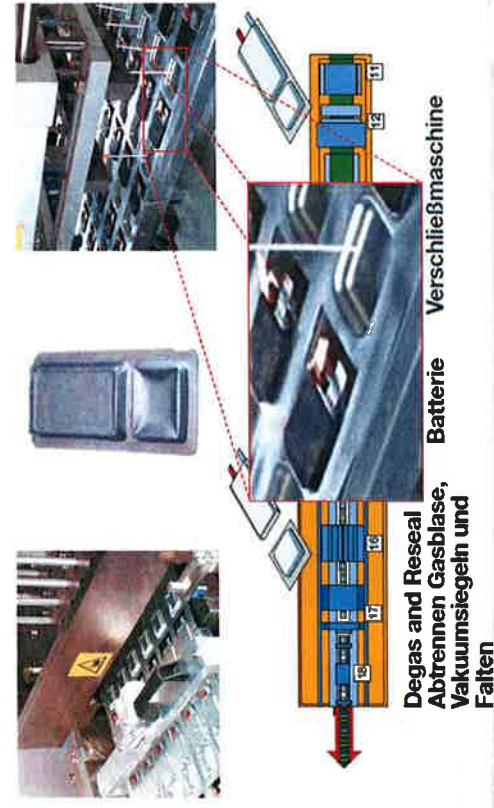
## Zellherstellung - Elektrolyteinbringung



## Zellherstellung - Überblick



## Zellherstellung - Verschließen

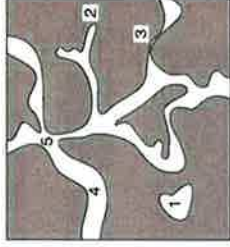


## Porosität

$$\text{Porosität} = \frac{\text{Porenvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}}$$

- offene Poren sind untereinander verbunden
- geschlossene Porenräume sind voneinander getrennt
- Porosität und Porenstruktur beeinflussen

- Festigkeit
- mechanische Eigenschaften
- Volumenstabilität
- Permeabilität
- Flüssigkeitsaufnahme
- Dauerhaftigkeit



- geschlossene Poren
- Sackporen
- Flaschenhals
- Durchgehende Pore
- Verzweigung

## Zellherstellung Elektrolyteinbringung - Einfluss der Elektrodenneigenschaften

- Porosität
  - vorwiegend offene Porosität
  - Porenradius i.d.R. < 1 µm
  - 30 – 50 vol%
- Benetzungsverhalten
  - Oberflächenenergie => Kontaktwinkel
  - Mikrostruktur
- Quellverhalten des Binders im Elektrolyten
- ...



Ableiterfolie (Aluminium)

## Zellherstellung – Elektrodenneigenschaften

Stabilität der Schicht



Haftvermögen

Verteilung und Morphologie der Leitfähigkeitszusätze



Anode

Partikel-morphologie

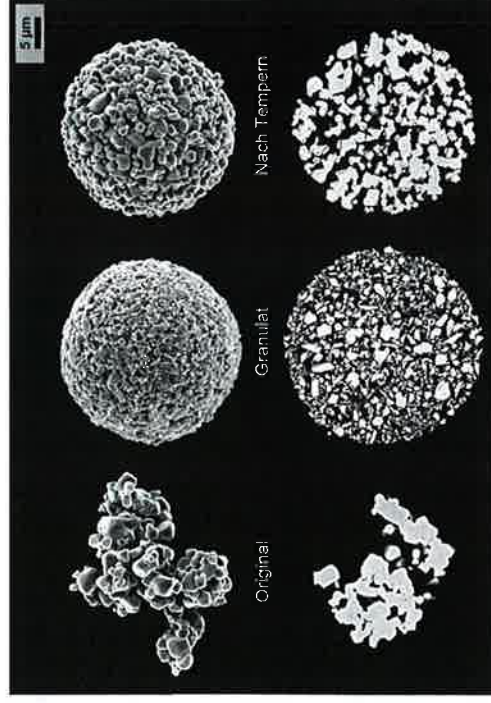
Leitfähigkeit und Haftung zwischen den Partikeln



Kathode

Quelle: A. Kwade iPAT, TU Braunschweig @ AABC 2011

## Kathodenmaterial – Morphologie

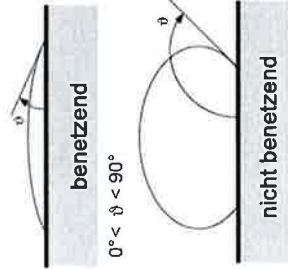


Quelle: M. Schön, LIB-NANO

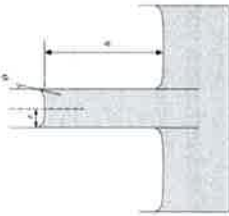


## Benetzungsverhalten – Kontaktwinkel

- Benetzbarkeit eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit in Gegenwart einer dritten Phase (Gas oder Flüssigkeit)
- abhängig von der Oberflächenenergie der drei Phasen
- Zusammenhang mit Kapillarität



$$h = \frac{\rho}{\rho \cdot g} = \frac{2 \cdot \sigma}{r \cdot \rho \cdot g} \cdot \cos \vartheta$$



33 05.12.2011

M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Benetzungsverhalten – Kontaktwinkel

- Tropfenkonturanalyse
  - Verfahrensbeschreibung
  - Verfahrensbeeinflussende Parameter
    - Temperatur
    - Druck
    - Rauigkeit
    - Porosität
  - Kontaktwinkel
  - Oberflächenenergien = Freie Energie Kontaktwinkel



BMIM-NTf<sub>2</sub>



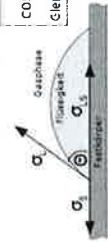
Folienfließen

t = 20 s

Methode des liegenden Tropfens

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_s - \sigma_{sL}}{\sigma_L}$$

Gleichung nach YOUNG



- $\sigma_s$  = Oberflächenenergie des Festkörpers
- $\sigma_L$  = Oberflächenenergie der Flüssigkeit
- $\sigma_{sL}$  = Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper
- $\Theta$  = Kontaktwinkel

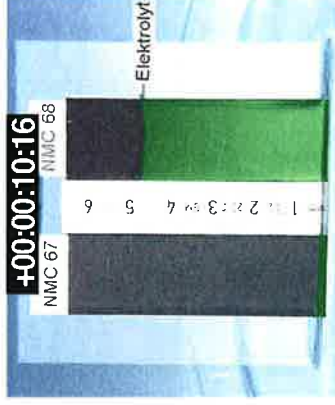
Quelle: Wikipedia

34 05.12.2011

M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Benetzungsverhalten - Mikrostruktur

- Beschleunigung der Elektrolytaufnahme durch geeignete Mikrostrukturierung der Elektroden-schicht
- Ausnutzung des Kapillareffektes
- Ermöglicht Verkürzung und Vereinfachung des Prozessschrittes zur Elektrolytbefüllung
- Patent KIT



[http://www.kit.edu/besuchen/pi\\_2011\\_8233.php](http://www.kit.edu/besuchen/pi_2011_8233.php)

35 05.12.2011

M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Kapillarität und Fließverhalten

- Eindringgeschwindigkeit  $v$  einer Flüssigkeit (laminare Rohrströmung)
- Lösen der Bewegungsgleichung  $F_{\text{Reibung}} = F_{\text{Druck}}$
- Gesetz von Hagen Poiseuille  $\dot{V} = \frac{\pi \cdot \Delta p}{8\eta l} \cdot r^4$
- Zusammenhang zw. Benetzungsgeschwindigkeit und Viskosität (Annahme: laminare Rohrströmung)

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{\sigma \cdot r \cdot \cos \vartheta}{4 \cdot \eta \cdot x}$$

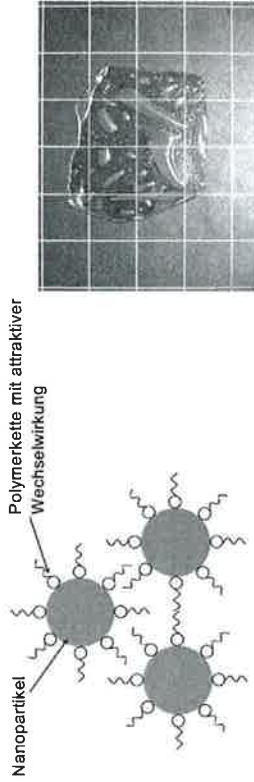
- $v$  = Eindringgeschwindigkeit
- $x$  = Eindringtiefe
- $t$  = Zeit
- $\sigma$  = Oberflächenspannung
- $r$  = Kapillarradius
- $\vartheta$  = Benetzungswinkel
- $\eta$  = Viskosität

36 05.12.2011

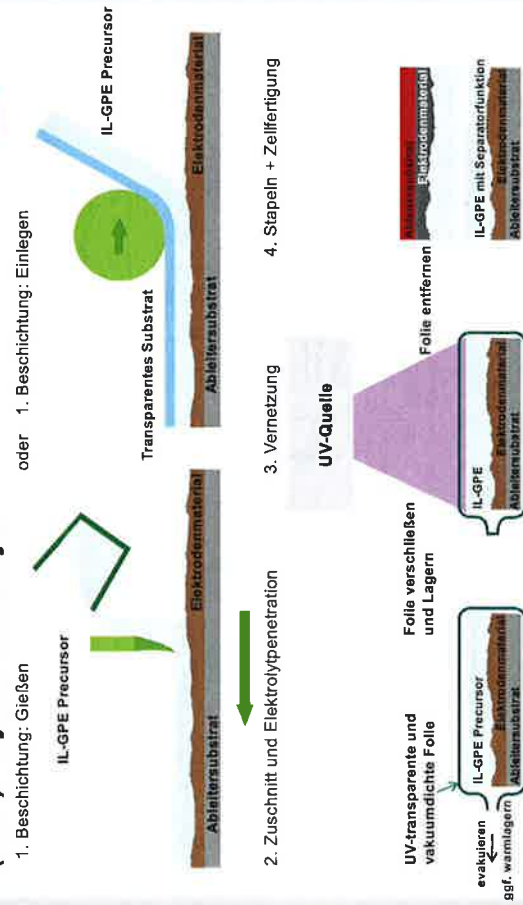
M. Schulz, 5. Battery School 2011

## Fließverhalten - Phasenverhalten

- Nur grundlegende Infos, da zweiter Seminarteil über Polymerelektrolyte
- Gelbildung
  - Polymere -> Quellen -> Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen als Weichmacher zwischen die Polymerketten
  - Nanopartikel -> Netzwerkbildung -> Anhaftung gleichpolarer organischer



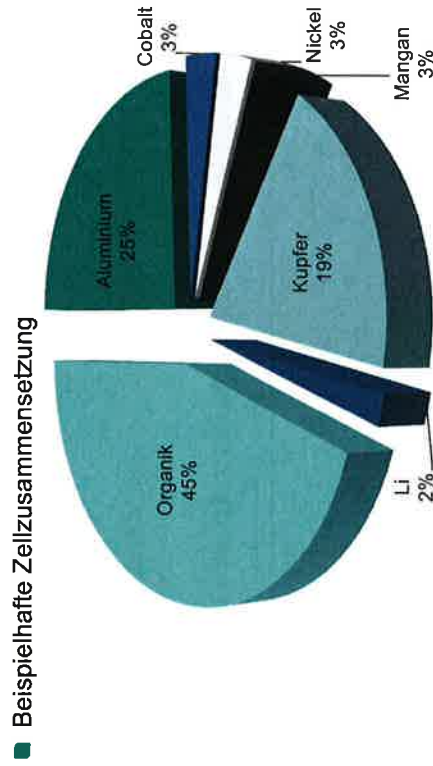
## Elektrolyteinbringung – (Gel-)Polymerelektrolyte



\* Zellfertigungsprozess von Hitachi

## Umweltaspekte

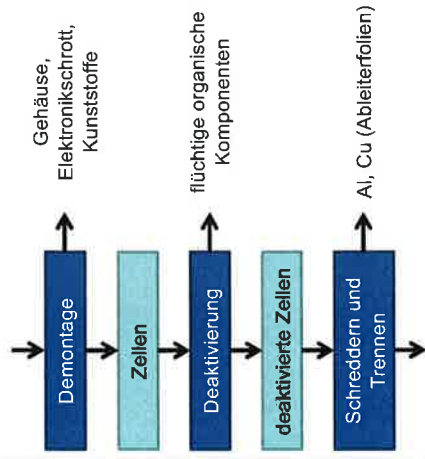
## Recycling



- Davon recyclingfähig: Cobalt, Nickel, Mangan, Kupfer = 25%

Quelle: ACCUREC Recycling GmbH, 2010

## Recycling



Quelle: ACCUREC Recycling GmbH, AABC 2010



dismantled Li-ion Battery pack

## Zusammenfassung

- Sicherheitsgewinn durch Gel-Polymerelektrolyte und Ionic Liquid basierte Elektrolyte
- Ehrliche Wirtschaftlichkeitsbetrachtung notwendig
- Neuartige Elektrolyte erfordern einen harten Eingriff in die Prozessabläufe bei der Zellherstellung (Kosten)
- Fließverhalten ist von entscheidender Bedeutung
- Detailverbesserungen (Pulverkonditionierung, Mikrostrukturierung...) haben hohes Potential
- Möglichkeiten neuartiger Elektrolyte müssen auch auf Zell- und Batterieebene dargestellt werden
- Methoden zum Elektrolytrecycling sollten ebenfalls entwickelt werden

## Zusammenfassung



