

Eigenschaften von wässrigen Kathodenpasten für Lithium-Ionen-Batterien

Fatih A. Çetinel, Werner Bauer

INSTITUT FÜR ANGEWANDTE MATERIALIEN – WERKSTOFFPROZESSTECHNIK (IAM-WPT)



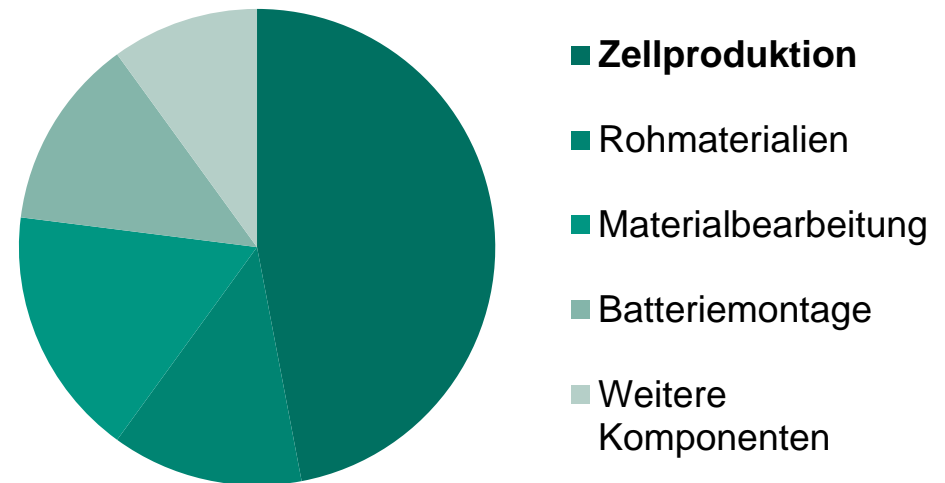
Elektrofahrzeuge



BMW i3

34.950 €

Batteriekosten

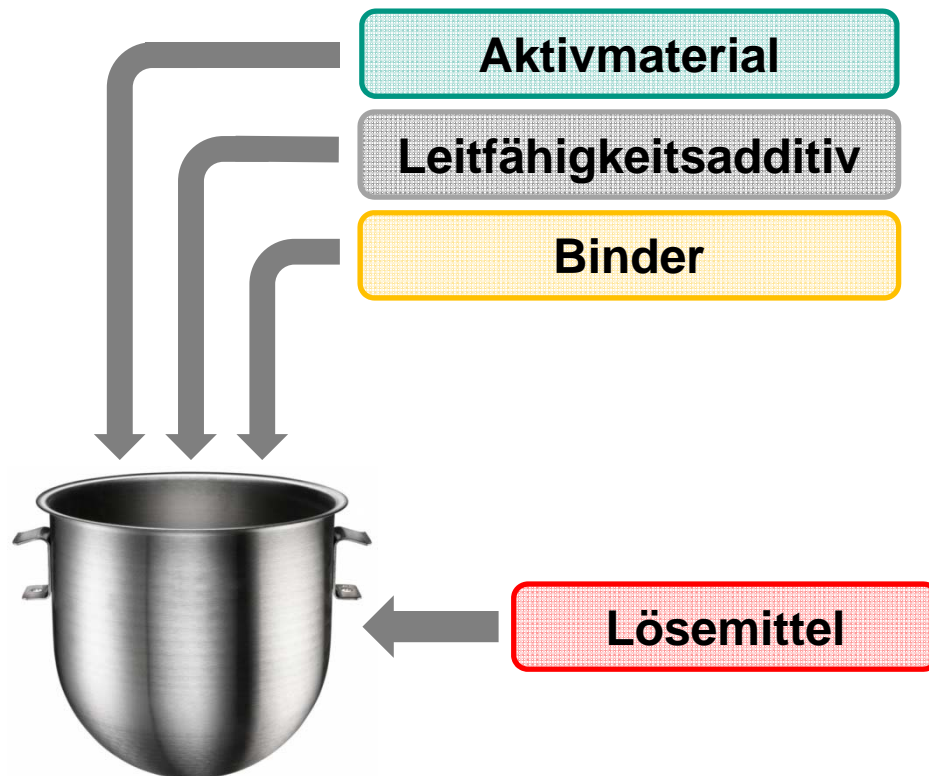


Quelle: Zukunftsfeld Elektromobilität,
Studie Roland Berger + VDMA (2011)

Elektrofahrzeuge sind aufgrund der derzeitigen Batteriekosten noch nicht konkurrenzfähig.

Die Zellproduktion umfasst ca. 50% der Fertigungskosten einer Batterie.
→ Ansatzpunkt für Kosteneinsparung

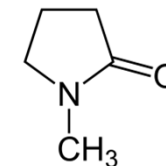
Elektrodenpasten – Der Klassiker



Li-Metalloxid oder Graphit

Ruß

Polyvinylfluoriden (PVDF)



N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)



Seit 2011 auf der SVHC-Kandidatenliste
(Substances of Very High Concern)

Kostenfaktor NMP

Reinheit



Arbeitsschutz



Ex-Schutz



Entsorgung



Anode



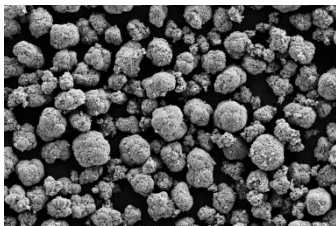
Wässrige
Aufbereitung



Kathode

Wässrige Aufbereitung

- Der Einsatz wässriger Pasten stellt einen massiven Eingriff in die Prozesskette dar und führt zu veränderten Elektrodeneigenschaften.



Werkstoffe



Mischen



Beschichtung



Kalandrieren



Elektrode

Aktivmaterial

Fließverhalten

Benetzung

Porenstruktur

Hafffestigkeit

Binder

Stabilität

Trocknung

Verdichtung

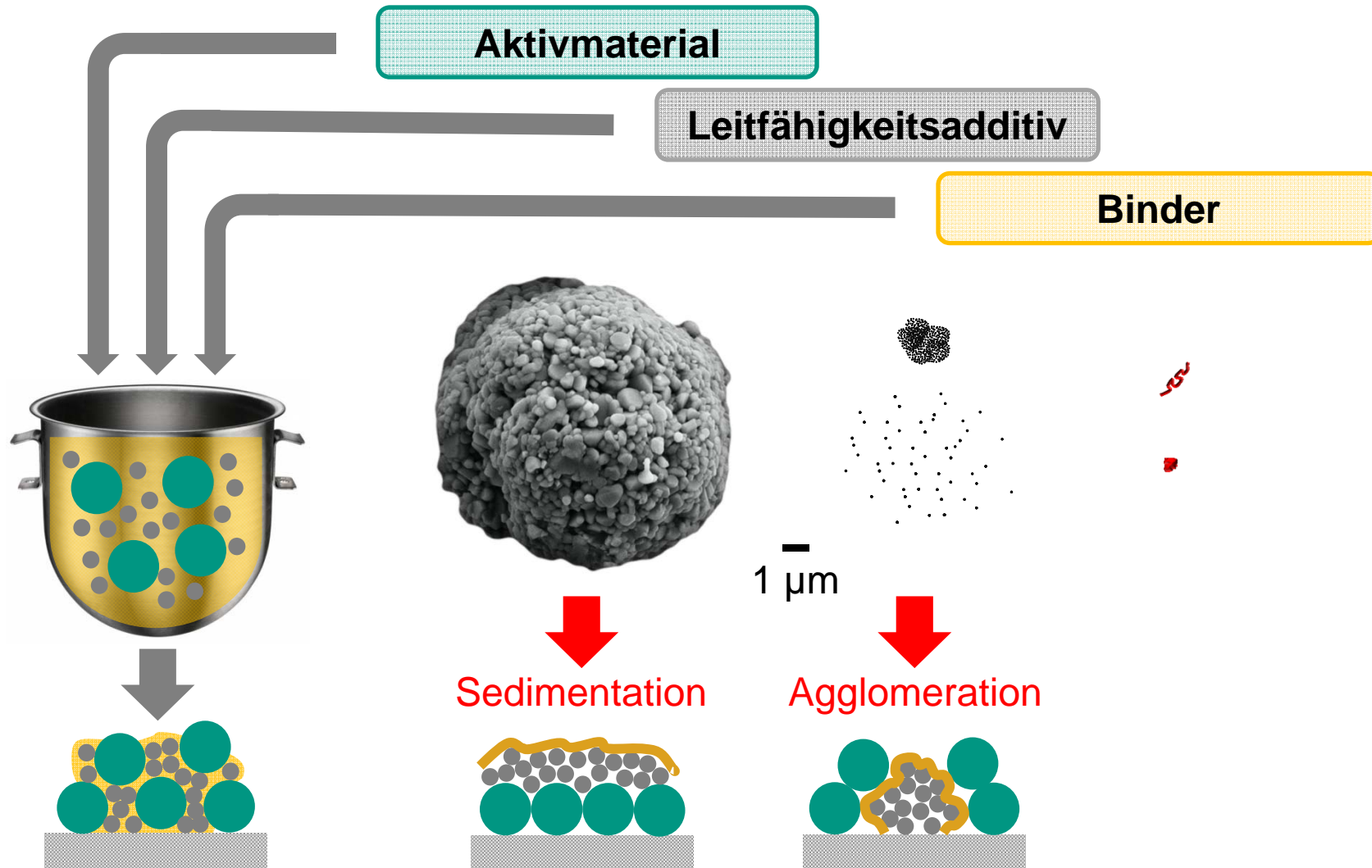
Kapazität

Additive

Leistung

Lebensdauer

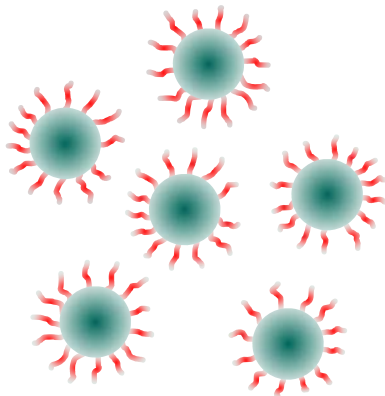
Pastenstabilität



Stabilisierung von Pasten

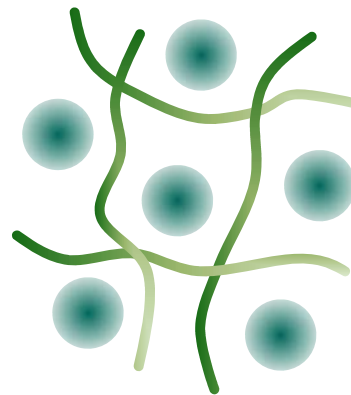
- Vermeidung von Agglomeration oder Sedimentation

Sterische Stabilisierung



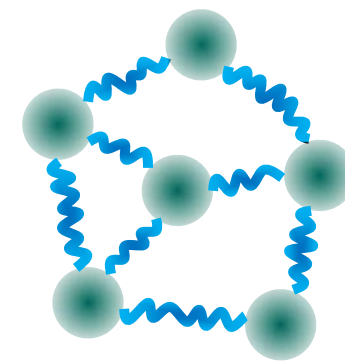
- Entropische Abstoßung
- Stabilisierung von Kolloiden
- Keine Sedimentationsprävention bei großen Partikeln

Verdickung



- Nichtassoziative Verdicker
- Kinetische Hemmung der Partikelbewegung
- Verzögerte Agglomeration oder Sedimentation

Gelbildung



- Attraktive Wechselwirkung
- Partikelimmobilisierung
- Sedimentations- und Agglomerations-suppression

→ Fließgrenze

Binder für wässrige Systeme

- **Carboxymethylcellulose** [Loeffler et al., J. Power Sources 248 (2014) 915-922]
- **Styrol-Butadien-Kautschuk** [Li et al., J. Power Sources 220 (2012) 413-421]
- **Fluor-Acryl-Copolymer** [Wu et al., Electrochim. Acta 114 (2013) 1–6]
- **PAA** [Ui et al., J Power Sources 247 (2014) 981-990]
- **Alginat** [Kovalenko et al., Science 334 (2011) 75–79]
- **Carboxymethylchitosan** [Yue et al., J. Power Sources 247 (2014) 327–331]
- **Gelatine** [Sun et al., Electrochim. Acta 53 (2008) 7084–7088]
- **Water-soluble elastomer binder** [Guerfi et al., J. Power Sources 163 (2007) 1047–1052]
- **Nafion** [Garsuch et al., J. Electrochem. Soc. 155 (2008) A721–A724]
- **PBA/PA** [Lee et al., J. Power Sources 173 (2007) 985–989]
- **Xanthan** [J. Li et al., J. Colloid Interf. Sci. 405 (2013) 118–124]

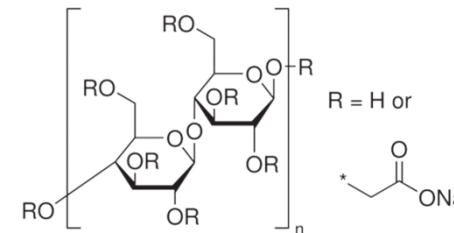
Binder für wässrige Systeme

- **Carboxymethylcellulose** [Loeffler et al., J. Power Sources 248 (2014) 915-922]
- **Styrol-Butadien-Kautschuk** [Li et al., J. Power Sources 220 (2012) 413-421]
- **Fluor-Acryl-Copolymer** [Wu et al., Electrochim. Acta 114 (2013) 1–6]
- **PAA** [Ui et al., J Power Sources 247 (2014) 981-990]
- **Alginat** [Kovalenko et al., Science 334 (2011) 75–79]
- **Carboxymethylchitosan** [Yue et al., J. Power Sources 247 (2014) 327–331]
- **Gelatine** [Sun et al., Electrochim. Acta 53 (2008) 7084–7088]
- **Water-soluble elastomer binder** [Guerfi et al., J. Power Sources 163 (2007) 1047–1052]
- **Nafion** [Garsuch et al., J. Electrochem. Soc. 155 (2008) A721–A724]
- **PBA/PA** [Lee et al., J. Power Sources 173 (2007) 985–989]
- **Xanthan** [J. Li et al., J. Colloid Interf. Sci. 405 (2013) 118–124]

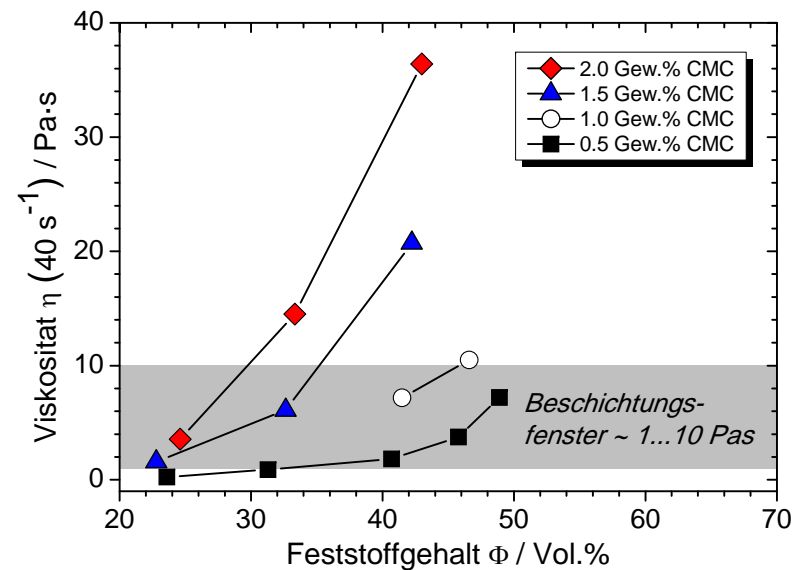
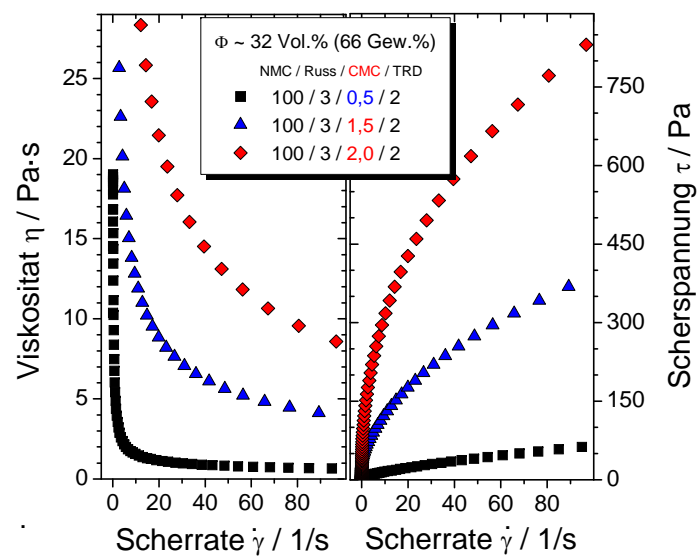
Carboxymethylcellulose (CMC)

Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC)

- Mittleres Molgewicht 300.000 – 500.000 g
- Substitutionsgrad 0,9 – 1,2

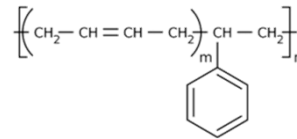


- Dissoziation der Carboxygruppe → Polyelektrolyt
- Gestreckte Konfiguration in geringer Konzentration → Scherverdünnung
- Starke Viskositätserhöhung → Limitierung des Feststoffgehalts

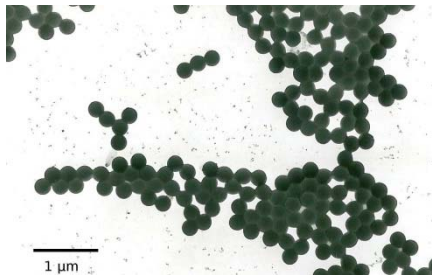
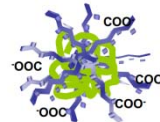


Latexbinder

■ Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

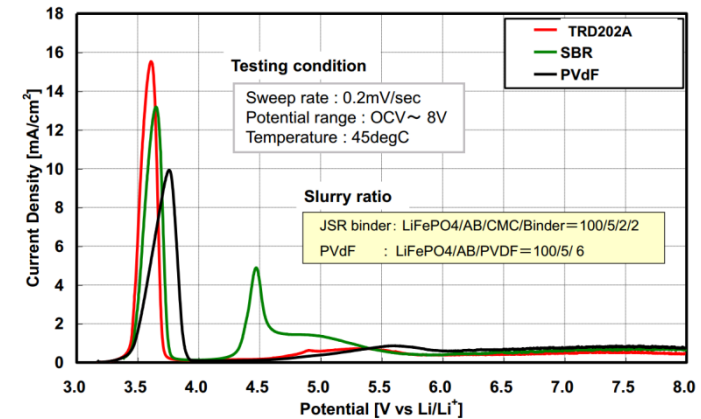


■ Fluor-Acryl-Copolymer (FAC)

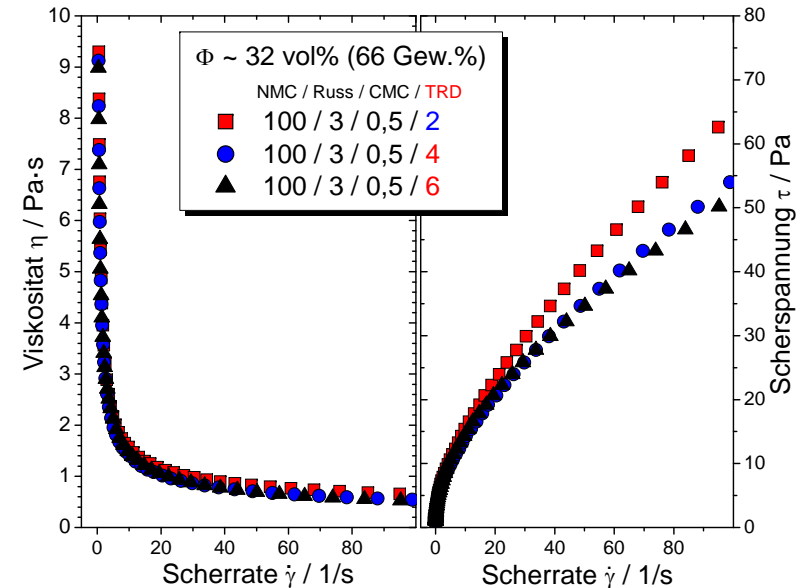


Quelle: Wikipedia

- Partikeldispersion (d = 0,1 - 0,2 μm)
- Geringer rheologischer Einfluss
- Geringe Stabilisierungswirkung
- Kaum Kenntnisse über Oberflächenchemie und Tenside vorhanden

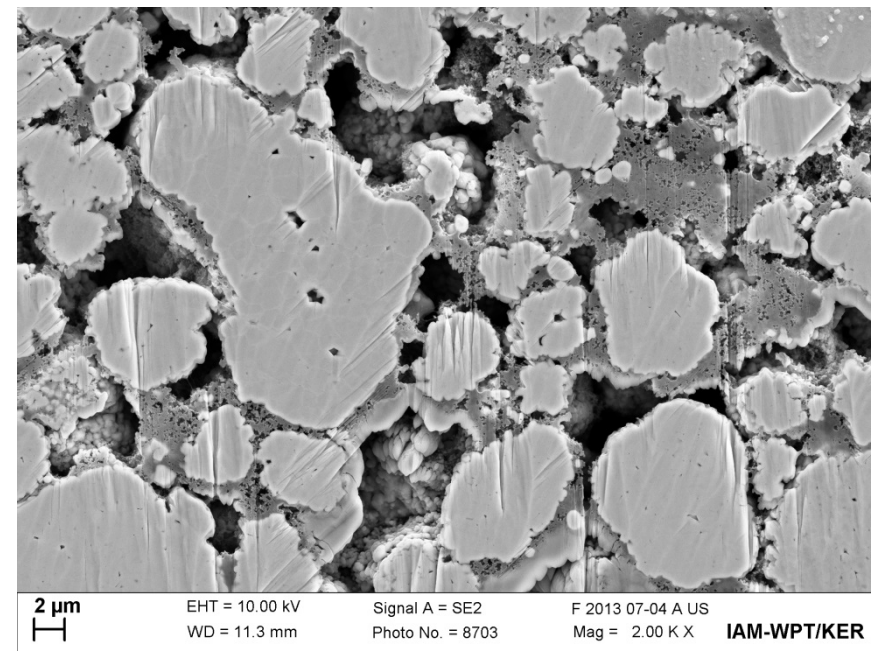
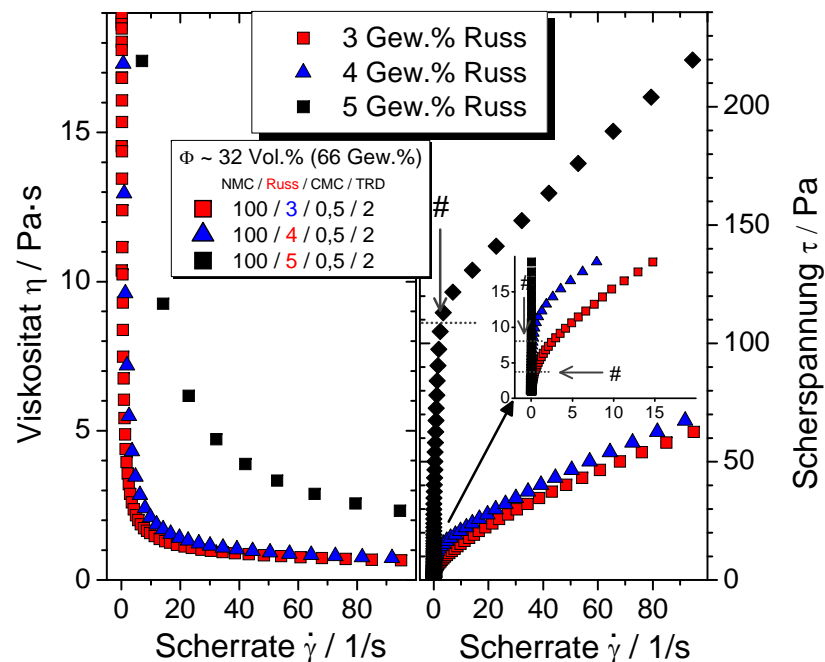


Quelle: JSR Corporation



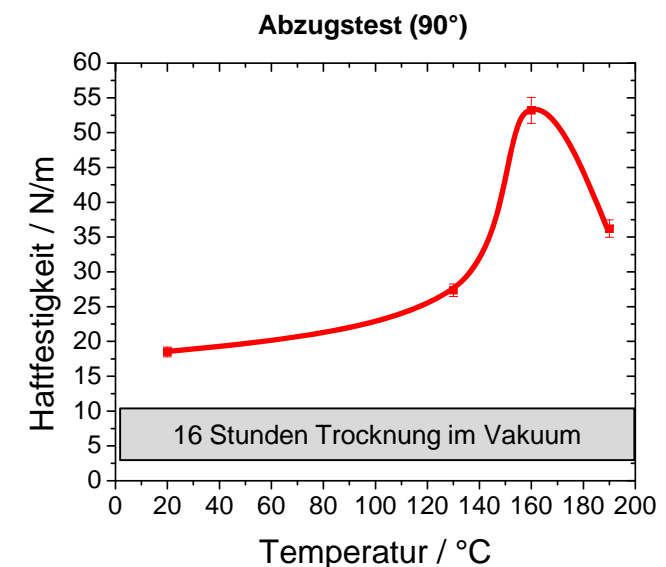
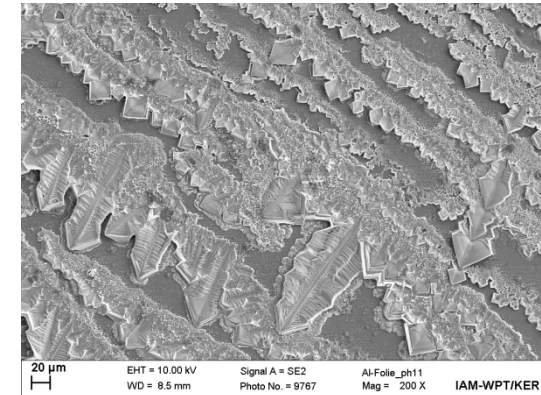
Leitfähigkeitsadditiv

- Stabilisierung der Rußpartikel erfolgt durch die CMC
- Ruß und Aktivmaterial konkurrieren um den Binder
- Präferenz für Ruß → Bildung von Ruß-Binder-Clustern
- Cluster sind verantwortlich für Fließgrenzenentstehung in der Paste (Bridging) und elektrische Leitfähigkeit in der Elektrode (Perkolation)



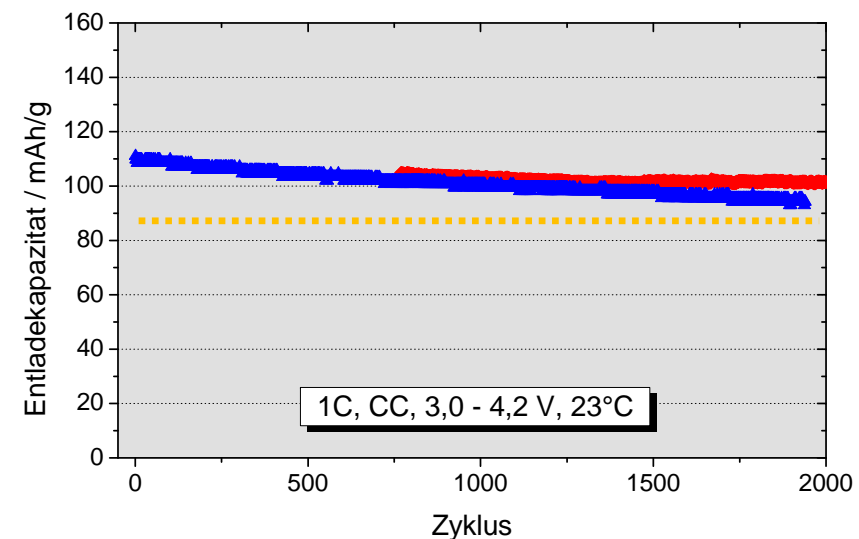
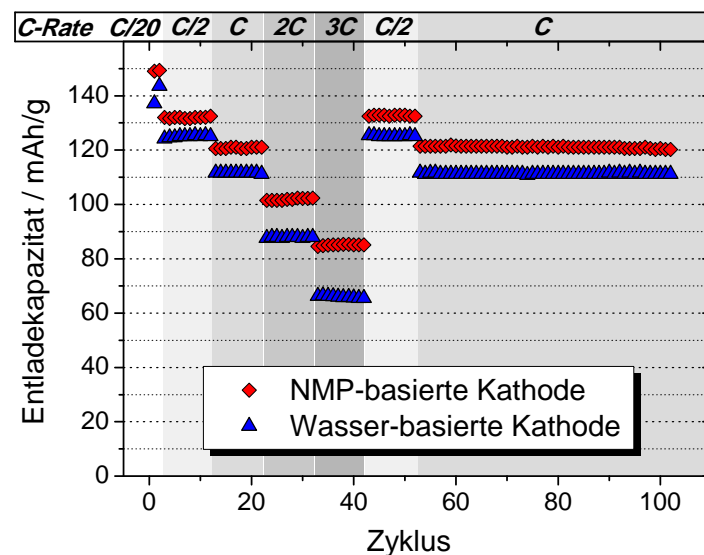
Verarbeitungshinweise

- pH-Wert der Paste beachten
 - Korrosion von Aluminium bei $\text{pH} > 8,5$
 - CMC-Unlöslichkeit bei niedrigen pH-Werten
- Hohe Scherkräfte bei Latexbindern vermeiden
 - Cellulose auflösen
 - Partikel deagglomerieren
 - Latexbinder unterheben
- Zur Vermeidung von Bindermigration zuerst bei reduzierten Temperaturen ($T \ll 100^\circ\text{C}$) trocknen.
- Die Haftfestigkeit der Elektroden kann durch Tempern bei 160°C stark verbessert werden.



Wasserempfindlichkeit von NMC

- Hydrolyse des Kathodenmaterials führt zu Kapazitätsreduzierung [Zhang et al, J. Power Sources 196 (2011) 5102–5108]
- Bildung von Li_2O und LiOH innerhalb weniger Minuten $\xrightarrow{\text{CO}_2} \text{Li}_2\text{CO}_3$
- Lithiumverlust beschränkt sich auf die Oberfläche (ca. 10 nm tief)
- Geringe Beeinträchtigung von Leistung und Zyklenstabilität
- Kathodenmaterialien besitzen unterschiedliche Sensibilität (z.B. LiFePO_4 👍)



Zusammenfassung

