

Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen

Jörg Kaiser^{1,*}, Valentin Wenzel², Hermann Nirschl², Boris Bitsch³, Norbert Willenbacher³, Michael Baunach⁴, Marcel Schmitt⁴, Stefan Jaiser⁴, Philip Scharfer⁴ und Wilhelm Schabel⁴

DOI: 10.1002/cite.201300085

Die Elektromobilität und die Speicherung regenerativ erzeugter elektrischer Energie stellen hohe Anforderungen an die Leistung und Kosten von Lithiumionenzellen. Sie erfordern ein tiefgreifendes Verständnis über die Materialeigenschaften der Rohstoffe und die verfahrenstechnischen Prozesse zur Herstellung der Elektroden. Zahlreiche Parameter müssen in der Produktentwicklung und späteren Produktion gemessen und gesteuert werden, um gezielt spezifische Zelleigenschaften einzustellen und gleichzeitig das Verständnis für einen stabilen Fertigungsprozess zu etablieren.

Schlagwörter: Batterien, Dispergieren, Elektrochemie, Mischtechnik, Schichten

Eingegangen: 13 Juni 2013; *revidiert:* 19 November 2013; *akzeptiert:* 26 Januar 2014

Process and Product Development of Electrodes for Lithium-Ion Cells

Electromobility and storage of renewable electrical energy set high demands on the performance and the costs of lithium-ion cells. For the production of electrodes a thorough understanding of raw materials and their processing is required. Numerous process parameters need to be monitored and controlled in the development and series production stages. This is essential for adjusting specific cell properties as well as for establishing a stable electrode production process.

Keywords: Batteries, Coatings, Dispersion, Electrochemistry, Mixing technology

1 Einleitung

Die Li-Ionen-Technologie hat in den vergangenen zwei Jahrzehnten ausgehend vom Konsumentenbereich mit seinen portablen 3 C Anwendungen (*cell phones, portable computers, camcorders*) eine bemerkenswerte Entwicklung hin zu großen Applikationen wie hybrid oder vollelektrisch angetriebenen Fahrzeugen oder stationären Stromspeichern genommen. Getrieben wird diese Entwicklung durch die Verknappung fossiler Rohstoffe und dem Streben, elektrische Energie aus umweltfreundlichen und erneuerbaren Quellen vermehrt zu nutzen. Während bei portablen Anwendungen eine oder wenige Einzelzellen von ca. 1 Ah Kapazität eingesetzt werden, verwenden neue Speicher für hybridangetriebene Fahrzeuge einige Dutzend Zellen mit

bis zu 10 Ah Kapazität oder Speicher für vollelektrisch angetriebene Fahrzeuge wenige hundert Zellen mit 40 Ah Kapazität und mehr, z. B. Daimler S400 mit 35 Zellen à 6,5 Ah und Nisan Leaf mit 192 Zellen à 33 Ah [1]. Zur Speicherung der von Windrädern oder Photovoltaikanlagen erzeugten Energie gehen derzeit sogar Systeme aus mehreren zehntausend Einzelzellen in Betrieb, z. B. A123 Systems West Virginia Wind Farm mit 8 M Wh und über 120 000 Einzelzellen [2].

In diesen neuen Anwendungsfeldern müssen nicht nur auf Zellelevel sondern auch auf Gesamtsystemlevel zahlreiche neue Fragestellungen angegangen werden. Weltweit befinden sich die Märkte in einer Übergangsphase von der Prototypen- und Kleinserienfertigung zur Serienproduktion, aber ein kommerzieller Erfolg hat sich für die Herstel-

¹Dr. Jörg Kaiser (joerg.kaiser@kit.edu), Karlsruher Institut für Technologie, Campus Nord, Projekt Competence-E, Geb. 276, Hermann-von-Helmholtz Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; ²Valentin Wenzel, Prof. Dr. Hermann Nirschl, Karlsruher Institut für Technologie, Campus Süd, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik – Bereich Verfahrenstechnische Maschinen, Geb. 30.70, Straße am Forum 8, 76131 Karlsruhe, Germany; ³Boris Bitsch, Prof. Dr. Norbert Wil-

lenbacher, Karlsruher Institut für Technologie, Campus Süd, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik – Bereich Angewandte Mechanik, Geb. 50.31, Gotthard-Franz-Straße 3, 76131 Karlsruhe, Germany; ⁴Michael Baunach, Marcel Schmitt, Stefan Jaiser, Dr.-Ing. Philip Scharfer, Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel, Karlsruher Institut für Technologie, Campus Süd, Thin Film Technology, Geb. 10.91, Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe, Germany.

ler solcher großformatiger Li-Ionen-Zellen bisher noch nicht einstellen können. Hier gilt es noch eine Reihe produkt- und prozesstechnischer Fragestellungen zu beantworten, bei denen man nur zum Teil auf bisherige Erfahrungen aus dem 3C Bereich zurückgreifen kann. Zwar erfüllen die neueren Zellen in punkto Lebensdauer, Leistung und Sicherheit inzwischen die Anforderungen, die vor wenigen Jahren noch als schwerlich erreichbar eingestuft wurden, doch liegen die aktuellen Hürden für eine breite Kommerzialisierung und Wirtschaftlichkeit verstärkt im Bereich der Herstellkosten und der Prozess-Sachkenntnis. In dieser Arbeit werden daher, abgeleitet vom Anforderungsprofil, exemplarisch der Entwicklungs- und Fertigungsprozess von Elektroden für Li-Ionen-Zellen dargestellt.

Abb. 1 zeigt ein idealisiertes Schema einer Li-Ionen-Zellen-Elektrode. Sie besteht anodenseitig aus einer Kupfer- und kathodenseitig aus einer Aluminiumfolie, die beidseitig mit Aktivmaterial und Hilfsstoffen beschichtet werden. Beim Ladevorgang werden Li-Ionen aus der Kathode ausgelagert, wandern durch einen Elektrolyten zur Anode und werden dort in das Aktivmaterial eingelagert. Die Reaktion ist reversibel und der Li-Ionen-Strom fließt beim Entladen in entgegengesetzter Richtung von der Anode zur Kathode. Für die Funktion beider Elektroden ist es daher erforderlich, dass

(1) die Poren der Elektrodenschicht vollständig mit Elektrolyt gefüllt sind, um Li-Ionen durch die Elektrolytphase an jedes Aktivmaterialpartikel transportieren zu können;

(2) die Aktivmaterialien großflächig und vollständig von Elektrolyt benetzt werden, damit Li-Ionen aus dem Elektrolyt eingelagert bzw. in den Elektrolyt abgegeben werden können und die lokalen Stromdichten auf den Partikeloberflächen niedrig bleiben;

(3) die einzelnen Partikel, von denen insbesondere bei Kathodenmaterialien die intrinsische elektrische Leitfähigkeit schlecht ist, mit der Metallfolie elektrisch kontaktiert werden, um Elektronentransport von oder zu jedem Partikel zu gewährleisten;

(4) die Partikel mit Hilfe von Binderhilfsstoffen sowohl untereinander als auch an die Metallfolie geheftet werden, um die mechanische Integrität der Schicht sicherzustellen;

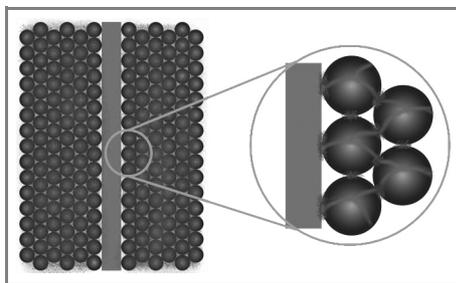


Abbildung 1. Schema einer idealisierten Li-Ionen-Zellen-Elektrode. Die großen Aktivmaterialpartikel sind über einen polymeren Binder untereinander und auf der Substratfolie fixiert. Zusätzlich sorgen Leitpfade aus Ruß für deren elektrische Anbindung an die Substratfolie.

(5) die Beladung mit Aktivmaterial und die Schichtdicke über die gesamte Fläche einheitlich und gleichmäßig eingestellt werden, um spätere Zellausfälle aufgrund lokaler Inhomogenitäten dieser Parameter zu vermeiden.

Punkt 4 gilt zum einen im Hinblick auf die unmittelbare Weiterverarbeitung der Elektrode zu einer Zelle, bei der sie Schneid-, Trocknungs-, Greif- oder Wickelprozessschritte beanspruchen. Punkt 4 zusammen mit Punkt 5 ist zudem besonders im späteren Zellbetrieb relevant, bei dem mehrere 1000 Lade- und Entladezyklen, jeweils verbunden mit Expansion und Kontraktion der Aktivmaterialien durch Ein- und Auslagerung von Lithium, und hohe Temperaturrampen, ausgelöst beispielsweise durch die Selbsterwärmung bei hohen Pulsentladeströmen, die Schichtstrukturen stressen. Im Versagensfall können sich Risse ausbilden, wodurch sich die elektrische Anbindung zur Metallfolie verschlechtert oder ganz verloren gehen kann, einzelne Partikel oder Elektrodenregionen inaktiv werden, Zellkapazität verloren geht und möglicherweise weitere schädigende Folgeprozesse ausgelöst werden.

Die Herstellung solcher Schichten folgt der in Abb. 2 dargestellten Prozesskette. Sie beginnt mit der Auswahl der drei Komponenten Aktivmaterial, Leitadditiv und Binder für Anode und Kathode in Hinblick auf Energiedichte, Stromtragfähigkeit (Leistungsdichte), Langzeitstabilität, Sicherheit und Kosten der späteren Zelle. Die drei Rohstoffe müssen für die spätere, innerhalb der Schicht gewünschte Verteilung in geeigneter Weise zunächst vermischt (Schritt I) und zu einem Slurry dispergiert werden (Schritt II). Im folgenden Beschichtungsvorgang bestimmt die Kontrolle der rheologischen Eigenschaften des Slurry die Qualität der Schicht und ihre Prozessierbarkeit sowohl beim Auftragen auf die Metallfolie (Schritt III) als auch beim Verdampfen des Lösungsmittels im Trocknungsschritt (Schritt IV). Danach wird die Schicht durch Kalandrieren kompaktiert (Schritt V), wodurch einerseits der interpartikuläre Kontakt und damit der elektrische Widerstand verbessert sowie andererseits die volumetrische Energiedichte durch Verkleinern des freien Porenvolumens erhöht werden. Abschließend wird die Elektrode in Li-Ionen-Zellen verbaut (Schritt VI) und vermessen. Diese sechs Prozessschritte werden im Folgenden eingehend beleuchtet.

Es ist ersichtlich, dass dieser mehrstufige Herstellungsprozess Wissen aus verschiedenen Disziplinen erfordert, wie (i) Mechanische Verfahrenstechnik für die Prozessschritte Trockenmischen und Dispergieren in Verbindung mit rheologischer Charakterisierung, (ii) thermische Verfahrenstechnik für die Prozessschritte Beschichten, Trocknen und Kalandrieren und (iii) und Maschinenbau und Elektrochemie für die Prozessschritte Zellbau und Zellcharakterisierung. Ziel ist es, die oben genannten Prozessschritte in seriennahen Produktionsumgebungen zu verstehen, zu beherrschen und qualitätsrelevante Parameter entlang der Prozesskette zu optimieren. Eine industrielle Produktionsanlage für Elektroden für Li-Ionen-Zellen wird entwickelt und bis Ende 2014 in Betrieb genommen. Die Produktions-

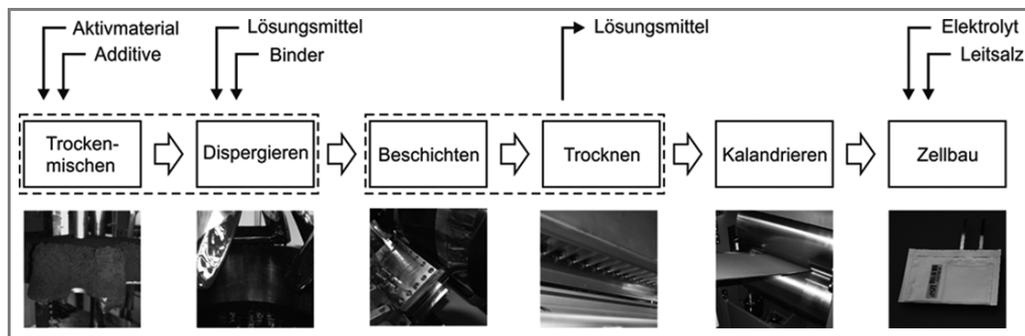


Abbildung 2. Prozesskette für die Herstellung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen.

anlage und der Prozess verfügen über eine Jahreskapazität von 100 000 Li-Ionen-Zellen à 20 Ah und dienen der Optimierung des Stands der Technik sowie der Validierung von neuartigen, serientauglichen Fertigungsprozessen für Li-Ionen-Zellen.

2 Schritt I/II: Mischen und Dispergieren

Das Verteilen und Homogenisieren feinputikulärer Systeme stellt eine große Herausforderung in der Misch- und Dispergiertechnik dar. Speziell, wenn bei der Beanspruchung Materialeigenschaften wie die Partikelgröße, die Oberflächeneigenschaften oder die Morphologie so verändert werden, dass es zu einer irreversiblen Materialschädigung kommt. Zum Teil ist, wie in [3] beschrieben, das Verändern von Materialeigenschaften durch einen spezifischen Energieeintrag gewünscht. Im Fall der Untersuchungen zur Herstellung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen sind sie sogar von entscheidender Bedeutung, weswegen der Zusammenhang der Beanspruchungsmechanismen und -intensitäten mit den Produkteigenschaften hier im Fokus steht. Die Produkteigenschaften beschränken sich nicht nur auf die der fertigen Zelle (Leistung und Lebensdauer), sondern z. B. auch auf die der Verarbeitbarkeit des Slurry in den nachfolgenden Prozessschritten, speziell bei Schritt III und IV. Eine wichtige Eigenschaft hierfür ist das viskoelastische Verhalten der Slurries. Die beim Mischen und Dispergieren wirkenden Beanspruchungen tragen folglich dazu bei, gewünschte und für die Verarbeitung wichtige Produkt- und Materialeigenschaften zu erzielen.

Aufgrund des Einsatzes von verschiedenen Materialien und Additiven sind die Verfahren zur Herstellung der jeweiligen Elektrode zu unterscheiden.

2.1 Kathode

Eine Kathode besteht aus einem intrinsisch schlecht elektrisch leitendem Aktivmaterial wie z. B. Li/Ni-Oxid, Li/Mn-Oxid, Li/Co-Oxid oder Li/Fe-Phosphat sowie einer Reihe von Additiven. Wichtigstes Additiv zur Herstellung der elektrischen Leitfähigkeit ist Ruß, dessen Einfluss und Auswir-

kung auf die Leistung einer Zelle in [4–6] untersucht und beschrieben wird.

Auf Seiten der Kathode verfolgt man den Ansatz, durch gezielte mechanische Beanspruchung eine Modifikation der Materialien (Aktivmaterial und Ruß) zu erzielen, aus der später eine bessere Leistung der Zelle resultiert. Während des Mischprozesses wird das Leitfähigkeitsadditiv Ruß simultan desagglomeriert, zerkleinert und dispergiert. Zum einen kann hierdurch der elektrische Anschluss der Aktivmaterialien optimiert, zum anderen durch Schaffung zusätzlicher Leitungsbahnen die elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Elektroden-schicht verbessert werden.

Wie dies technisch umzusetzen ist, ist Bestandteil verschiedener Arbeiten [7, 8]. Wichtig ist herauszuarbeiten, wie das Ruß-Netzwerk zu strukturieren ist. Möglich sind sehr viele Varianten und Formen. Eine ist die möglichst homogene Verteilung der großen Ruß-Agglomerate zwischen den Aktivmaterialien ohne den Ruß in kleinere Aggregate oder seine Primärpartikel aufzuschließen. Eine andere ist das Zerkleinern und Dispergieren der Ruß-Agglomerate, so dass nur noch kleine Aggregate oder Primärpartikel vorhanden sind und diese in Wechselwirkung mit der Aktivmaterialoberfläche stehen. Ein drittes Szenario ist die Beschichtung der Aktivmaterialien mit Ruß.

Dass dies mit verschiedenen Beanspruchungsmechanismen, -intensitäten und Verfahrensweisen möglich ist, zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 3. Hier wurden unterschiedlich prozessierte Slurries aus einem Li/Ni/Mn/Co-Oxid (NMC), einem Polyvinylidenfluorid (PVDF) Binder, einem Graphit und Ruß auf ein Substrat aufgebracht, anschließend getrocknet und dann für die Aufnahme präpariert. Zu erkennen sind unterschiedliche Dispergierungszustände des Rußes. Oben links (Aggregat A) sind die großen Ruß-Flocken noch deutlich zu erkennen. Oben rechts (Aggregat B) hingegen ist zu erkennen, dass der Ruß stark auf die Oberfläche aufgebracht ist und sich in den Vertiefungen der Aktivkomponente befindet. Auf den beiden unteren Bildern (Aggregat C und D) ist der Ruß deutlich in seiner Beschaffenheit verändert. Es ist stark desaggregiert und liegt auf der Aktivmaterialoberfläche auf. Diese Aufnahmen zeigen, dass durch den Einsatz verschiedener Apparate und Verfahren signifikante Unterschiede in der Strukturierung und Verteilung der Ruß Partikel erzeugt

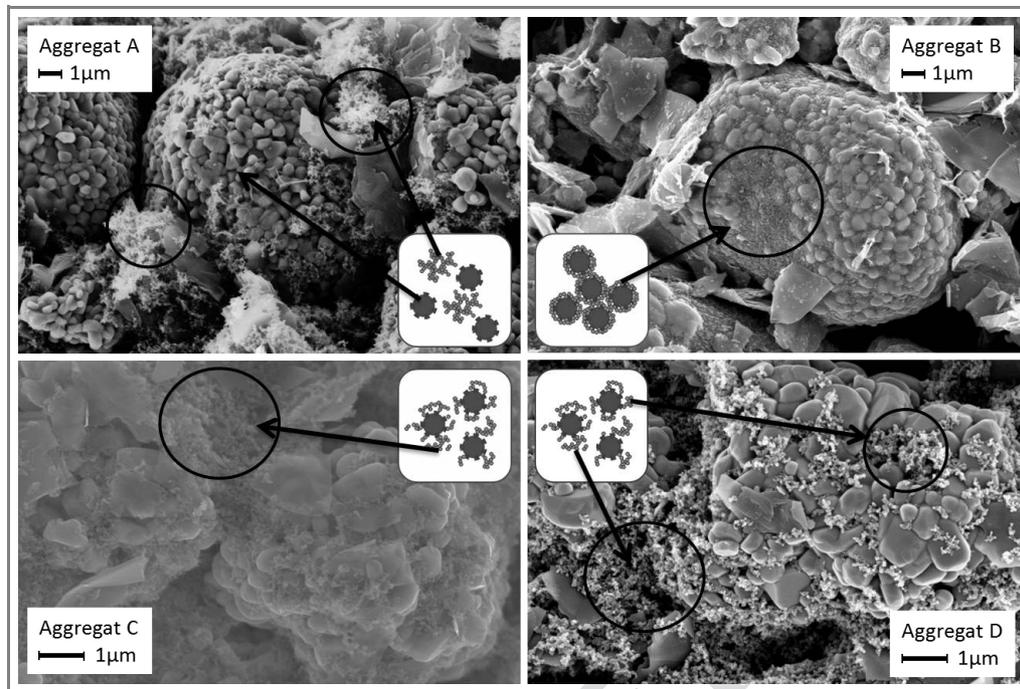


Abbildung 3. Raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen verschieden prozessierter Kathoden.

werden können. Dieser Einfluss auf mögliche Charakterisierungs- und Analysemethoden bis hin zur Zelleistung ist Bestandteil weiterer Untersuchungen.

2.2 Anode

Im Gegensatz zu der Kathode ist das primäre Ziel bei der Anode nicht die Ausbildung eines Ruß-Netzwerks kombiniert mit der Sicherstellung des elektrischen Anschlusses der Aktivkomponente. Grund hierfür ist die bereits ausreichend vorhandene elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials Graphit. Beim Misch- und Dispergiervorgang der Anode ist vielmehr die Materialbeständigkeit unter mechanischer Beanspruchung zu berücksichtigen. Auf Seiten der Anode wird bereits auf den Einsatz gesundheitsschädlicher und umweltgefährdender organischer Lösungsmittel verzichtet und auf wasserbasierende Systeme zurückgegriffen. Einige der eingesetzten Komponenten weisen eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Scherung auf, wie zum Beispiel der Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, *styrene butadiene rubber*), welcher als Binder dem Elektrodenslurry beigelegt wird. Die Kenntnis über die mechanische und thermische Stabilität der eingesetzten Materialien ist sehr wichtig. Diese beeinflusst die Reihenfolge und die Misch- und Dispergiertaufgabe stark und macht eine materialspezifische Anpassung erforderlich. Eine falsche Verfahrensweise verbunden mit einer irreversiblen Materialschädigung resultiert unmittelbar in einem Leistungsverlust der Zelle.

3 Slurrycharakterisierung

Die Fließ- und Verarbeitungseigenschaften von Slurries zur Herstellung von Elektrodenschichten für Li-Ionen-Zellen sind entscheidend für die Beurteilung des verfahrenstechnischen Gesamtprozesses. Man ist einerseits bestrebt, den Lösungsmittelgehalt in den Slurries gering einzustellen, um Rohstoffkosten für Lösungsmittel und Prozesskosten im Trocknungsschritt niedrig zu halten, benötigt aber andererseits eine Mindestfließfähigkeit, um die Slurries in den Beschichtungsapparaturen verarbeiten zu können und um eingetragene Luftblasen durch Entgasen zu entfernen.

Aus rheologischen Daten lassen sich Aussagen zur Güte des Misch- und Dispergiervorganges ableiten. Folgende Parameter haben großen Einfluss auf das Fließverhalten der aus einem Lösemittel, mehreren Feststoffkomponenten und verschiedenen Additiven bestehenden Suspensionen:

- (i) die Art und Mengenverhältnisse von Lösemittel, Aktivmaterial, Leitfähigkeitsadditiven, Bindemittel und Rheologie-Additiven;
- (ii) die eingesetzte Misch- und Dispergiertechnik (Mischprinzip, Mischgeometrie);
- (iii) die Vorgehensweise beim Mischen: Energieeintrag, Dauer und Sequenzierung des Mischprozesses [9, 10].

Darüber hinaus ermöglicht die Bestimmung rheologischer Größen wie beispielsweise der scherratenabhängigen Viskositätsfunktion die Beurteilung der Elektrodenslurries hinsichtlich des Verarbeitungsverhaltens beim Einsatz unterschiedlicher Beschichtungsstechniken. Bei Verwendung eines einfachen Rakelbeschichters treten beim Auftrag der Slurries auf die Ableiterfolie Scherraten von

unter 100 s^{-1} auf, wohingegen bei der Siebdrucktechnik bzw. in Schlitzgießern Scherraten von bis zu 1000 s^{-1} bzw. über $10\,000 \text{ s}^{-1}$ erreicht werden. In Abb. 4 sind exemplarisch die Viskositätsfunktionen eines wasserbasierten Anodenslurry und eines N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) basierten Kathodenslurry in einem sehr weiten Scherratenbereich gezeigt. Die Viskositäten im niedrigen Scherratenbereich wurden mithilfe eines Rotationsrheometers bestimmt (Thermo Scientific, Platte-Platte-Geometrie, Durchmesser: 35 mm), wohingegen im hohen Scherratenbereich ein Kapillarrheometer zum Einsatz kam (Goettfert, Runddüsengeometrie, Länge: 20 mm, Durchmesser: 0,5 mm). Die beiden untersuchten Suspensionen zeigen eine Schernullviskosität, d. h. einen konstanten Viskositätswert im Bereich niedriger Scherraten, wobei das Viskositätsplateau des Anodenslurry deutlich über der Nullviskosität des Kathodenslurry liegt. Die Nullviskosität bestimmt einerseits das Sedimentationsverhalten der Slurries während der Lagerung, andererseits die Konturtreue z. B. am Rand einer Beschichtung oder das Entnetzen an Substratfehlstellen. In all diesen Fällen ist eine hohe Nullviskosität vorteilhaft. Die Viskositäten der beiden hier untersuchten Slurries nehmen mit steigender Beanspruchung, d. h. bei steigenden Scherraten, deutlich ab, was als scherverdünnendes oder strukturviskoses Verhalten bezeichnet wird und ein typisches Charakteristikum von Suspensionen mit entweder sehr hoher Partikelkonzentration oder attraktiven Partikelwechselwirkungen ist. Im Scherratenbereich zwischen 10^2 und 10^4 s^{-1} besitzen beide Slurries jedoch ähnliche Viskositätswerte. In industriellen Anwendungen kommen häufig Schlitzgießer zum Einsatz, da sie sehr hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten ermöglichen. Dementsprechend treten im Schlitzgießer hohe Scherraten auf und die Kenntnis der Slurryviskosität bei hoher Scherbeanspruchung ist unabdingbar.

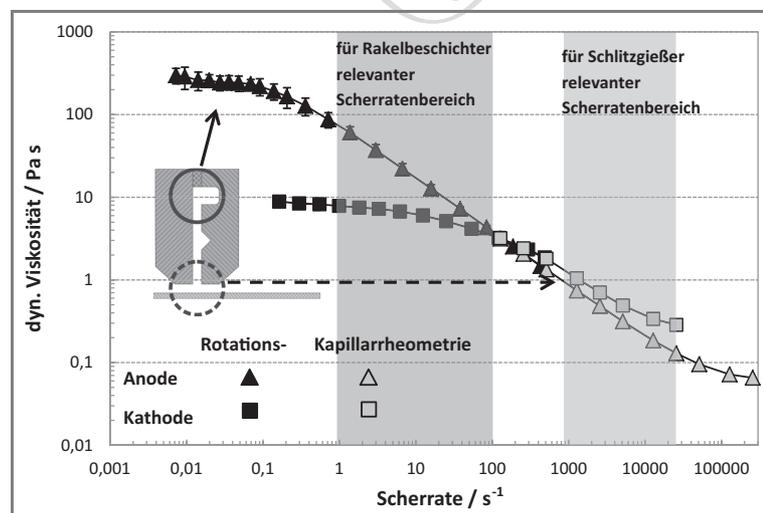


Abbildung 4. Viskositätsfunktion einer wasserbasierten Anode und einer NMP-basierten Kathode als Funktion der Scherrate bestimmt jeweils durch Rotations- und Kapillarrheometrie. Schematisch dargestellt ist zudem der Beschichtungskopf eines Schlitzgießers. Die Pfeile zeigen die Scherraten an, die in verschiedenen Bereichen dieses Aggregates auftreten.

Ein weiterer, speziell für die Slurryhandhabung, wichtiger Einflussfaktor ist die Lagerstabilität. So kommt es besonders bei NMP-basierten Elektrodenslurries häufig zur Entmischung durch Feststoffsedimentation, weswegen die Suspensionen bereits direkt nach dem Herstellschritt im Beschichter zu verarbeiten oder durch Rühren stabil zu halten sind. Wird ein dispergierter Slurry allerdings für mehrere Stunden in Ruhe gelagert, so kommt es neben der Sedimentation zudem zu einem Alterungseffekt. Wie in Abb. 5 am Beispiel eines Kathodenslurry gezeigt, führt eine Lagerung zwischen 20 und 48 h zu einer um etwa 50 % erhöhten Schernullviskosität im Vergleich zu einem frischen Slurry. Im Bereich hoher Scherraten hat die Alterung allerdings keinen Einfluss auf die Slurryviskosität. Dieses Phänomen ist vermutlich auf Strukturänderungen auf partikulärer Ebene zurückzuführen, die bei hohen Scherbeanspruchungen wieder zerstört werden.

In Suspensionen können unter Scherung Normalspannungen auftreten, die mit modernen Rotationsrheometern messbar sind. Darüber hinaus erlauben die Schwingungs- und Dehnrheologie die Bestimmung weiterer rheologischer Kenngrößen wie den frequenzabhängigen komplexen Schubmodul oder die Dehnaviskosität. Die Bedeutung dieser Stoffgrößen für die Herstellung von Elektrodenschichten für Li-Ionen-Zellen ist Gegenstand weitergehender Untersuchungen.

4 Schritt III: Beschichten

Für die nasschemische Applikation der Elektrodenslurries auf die Ableiterfolien stellt das Schlitzgussverfahren den aktuellen Stand der Technik dar [11]. Dieses vordosierte Beschichtungsverfahren erlaubt sehr präzise und homogene Beschichtungen, deren charakteristische Abmessungen

wie Beschichtungsbreite und Nassfilmdicke durch justierbare Größen wie Schlitzgießerbreite, Slurryvolumenstrom und Bahngeschwindigkeit einstellbar sind [12, 13]. Das bis zum eigentlichen Filmauftrag geschlossene und totaumarmer System ermöglicht den Einsatz von Beschichtungsfluiden in einem weiten Viskositätsbereich. Sowohl hochviskose Elektrodenslurries als auch reine Lösemittel werden durch einen definierten Druckverlust in der Schlitzdüse homogen über die Beschichtungsbreite verteilt und laminar als Film auf ein Trägersubstrat aufgebracht. Die erforderliche Homogenität der Querverteilung der zugeführten Beschichtungsmasse stellt hohe Anforderungen an die Fertigungsgenauigkeit des Beschichtungswerkzeuges. Entscheidend für den homogenen Filmauftrag ist ein stabil benetzendes Beschichtungsreservoir zwischen Düse und Substrat. Die Stabilität der benetzenden Menisken in Bandrichtung ist dabei maßgeblich für die Oberflächenqualität des Nassfilms [14–17]. Die

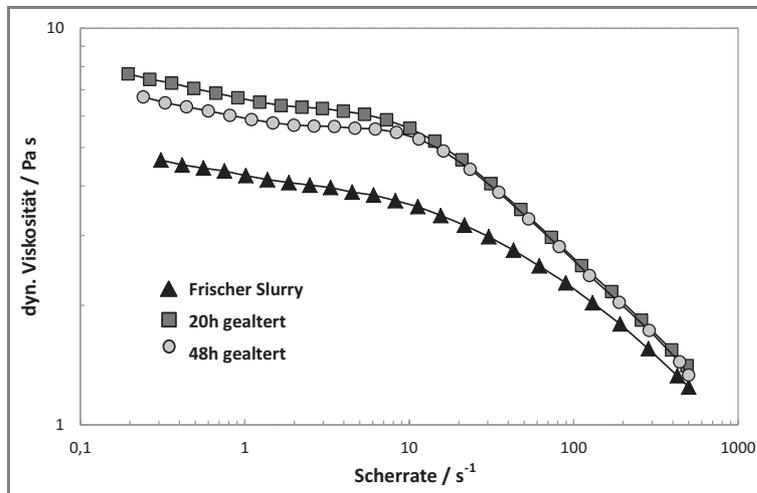


Abbildung 5. Einfluss der Alterung auf die Viskositätsfunktion eines NMP-basierenden Kathodenschlurries.

seitlich begrenzenden Menisken sind dagegen für die Form der Beschichtungsänder verantwortlich. Neben dem einlagigen Auftrag ist durch geeignete Lippen- und Düsendesigns auch das simultane Aufbringen mehrerer Filme möglich [12]. Durch diesen mehrlagigen Auftrag können nicht nur Investitionskosten eingespart, sondern vielmehr filmmorphologische Parameter besser eingestellt werden, was auf Produktseite neue Freiheitsgrade generiert.

Die gezielte Forschung am eigentlichen Beschichtungsschritt erfolgt an einem flexiblen, hochpräzisen und schwingungsabsorbierenden Beschichtungsmodul. Zur quantitativen Untersuchung der Beschichtung stehen diverse Möglichkeiten zur Verfügung. So kann die Form der Menisken zwischen Düse und Substrat mit Hilfe hochauflösender Kamerasysteme in situ untersucht werden. Pulsationen und Schwingungen werden daraufhin mit Störungsquellen, aber auch numerischen Strömungssimulationen abgeglichen. Der ausgebildete Film wird direkt im Anschluss an die erfolgte Beschichtung durch einen 3D-Triangulationslasersensor untersucht. Die Profil-Messungen liefern dabei nicht nur Informationen über die Nassfilmdicke, sondern erlauben auch Onlinemessungen der Randprofile, der Filmhomogenität und der Start-, bzw. Stoppkanten bei intermittierender Beschichtung oder bei Beschichtungsunterbrechungen.

Die Qualität der applizierten Nassfilme lässt sich durch die Kenntnis des entsprechenden Prozessfensters verbessern. Die theoretische Obergrenze dieses Fensters stellt zum einen die minimale Nassfilmdicke, beziehungsweise die maximale Beschichtungsgeschwindigkeit des zu beschichtenden Substrats dar. Diese Mindestflußmenge wird in der Theorie durch verschiedene Viskokapillarmodelle (VCM) beschrieben

[14, 15, 18–21]. Demnach ist der Beschichtungsprozess stabil, wenn die Kapillarkräfte, die das Beschichtungsfluid im Spalt zwischen Schlitzdüse und Substrat halten, größer sind als die viskosen Kräfte, die in Richtung des bewegten Substrats wirken. Sind die viskosen Kräfte größer als die stabilisierenden Kapillarkräfte, kommt es zu Fehlstellen durch Längsstreifen in der Beschichtung. Mit steigender Beschichtungsgeschwindigkeit destabilisiert zusätzlich die vom Substrat mitgeschleppte Luft die Menisken im Beschichtungsspalt. Dabei kommt es zu Lufteinschlüssen im Film, die charakteristische Defekterscheinungen quer zur Beschichtungsrichtung hervorrufen.

Auf Basis der experimentell bestimmten Beschichtungsfenster konnten bereits homogene Elektrodenfilme bei Geschwindigkeiten von mehr als 100 m min^{-1} defektfrei beschichtet werden [22]. Die Innengeometrie der verwendeten

Schlitzdüse wurde im Vorfeld mithilfe numerischer Strömungssimulationen optimiert.

Um eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Betriebspunkte und Kathodenschlurries zu gewährleisten, wird das Prozessfenster dimensionslos mit der Kapillarzahl Ca

$$Ca = (u\eta)/\sigma \quad (1)$$

über dem Verhältnis von Spaltweite zu Nassfilmdicke

$$G^* = G/H \quad (2)$$

dargestellt (s. Abb. 6). In Gl. (1) und (2) ist u die Beschichtungsgeschwindigkeit in m s^{-1} , η die dynamische Viskosität

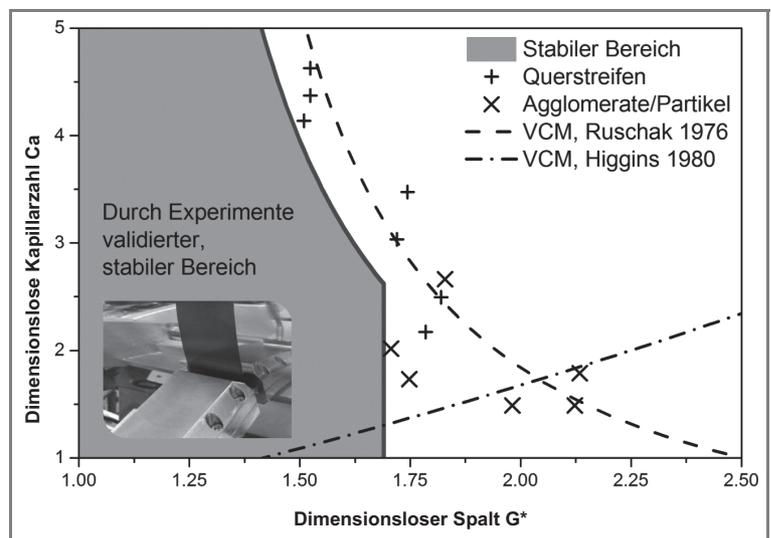


Abbildung 6. Prozessfenster für NMP- und wasserbasierte Elektrodenbeschlämme bei einem Beschichtungsspalt von $127 \mu\text{m}$, sowie theoretische Beschichtungsgrenzen [15, 21].

in Pa s, σ die Oberflächenspannung in N m^{-1} , G die Spaltweite zwischen Schlitzdüsenlippe und Substrat in m und H die Nassfilmdicke unmittelbar nach dem Filmauftrag in m .

Aus den Messdaten, wie auch aus numerischen Simulationen geht hervor, dass für Beschichtungen für Li-Ionen-Zellen bei Umgebungsbedingungen und hohen Auftragsgeschwindigkeiten Luftdurchbrüche (Beschichtungsfehler quer zur Beschichtung) das dominierende Defektkriterium sind.

Die in Abb. 6 eingetragenen Datenreihen für die Viskokapillarmodelle nach Ruschak, bzw. Higgins markieren den erwarteten Stabilitätsbereich mit Längsstreifen als charakteristischen Defekt. In den Experimenten wurde diese Grenze jedoch nicht erreicht und es treten schon bei niedrigeren Kapillarzahlen bzw. einem niedrigen Wert von G^* Filmdefekte in Form von Querstreifen auf. Bei hohen Werten für G^* – was bei konstanter Spaltweite sehr dünnen Elektrodenfilmen entspricht – können daneben auch Agglomerate und größere Partikel im Slurry zu Streifen in der Filmoberfläche führen [20]. Zunehmend in den Fokus rückt die Ausweitung dieser Prozessfenster auf den bereits erwähnten mehrlagigen Auftrag, welcher, aufgrund der komplexeren Hydrodynamik, neue Parameter in den Prozess einbringt [23] und in laufenden Projekten untersucht wird.

Ein weiteres Augenmerk wird auf stationäre Randeffekte bei der Beschichtung gelegt (s. Abb. 7). Die Form der Ränder wird vor allem von den begrenzenden Menisken des der Flüssigkeitsbrücke im Spalt, aber auch von der komplexen Slurryströmung im Randbereich des Auslassschlitzes und des Beschichtungspaltes bestimmt. Der Rand des Nassfilms nimmt dabei keineswegs eine (ideale) Rechteckform an, sondern zeigt häufig weit auslaufende, überhöhte oder auch oszillierende Geometrien. Zu einer kostenintensiven Abtrennung dieser nicht verwertbaren Flächen, kommt die Superposition möglicher Überhöhungen bei der Aufwicklung der Elektrodenmutterrolle oder der Stapelung bei der Zellfertigung. Anodenseitig konnten auf diesem bisher wenig beachteten Gebiet bereits Zusammenhänge zwischen

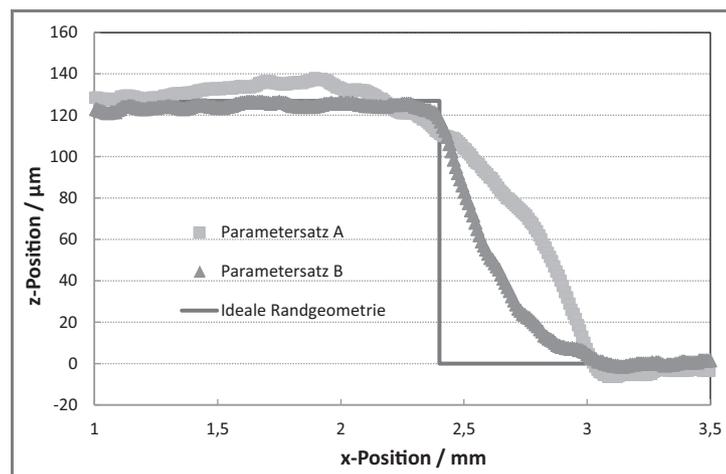


Abbildung 7. Idealisiertes Randprofil, sowie gemessene Nassfilmränder bei unterschiedlichen dynamischen Beschichtungsparametern.

Prozessparametern und Randgeometrien aufgezeigt werden [24, 25] und Überhöhungen durch gezielte Einstellung der Prozessparameter eliminiert werden (s. Abb. 7).

In der Industrie erfolgt der Auftrag des Nassfilms häufig diskontinuierlich, da das Kalandrieren der trockenen Elektrodenschicht in bestimmten Fällen unbeschichtete Abschnitte erfordert. Neben der bereits zuvor erwähnten Kantenform der seitlichen Beschichtungsänder spielen deshalb auch die Start- und Stoppkanten der einzelnen Beschichtungsmuster eine wichtige Rolle. Aufgrund des viskoelastischen, scherverdünnenden und gegebenenfalls auch kompressiblen Charakters der eingesetzten Elektroden slurries kann es beim intermittierenden Beschichten zu unerwünschten Geometrien dieser Kanten kommen. Je nach Verfahrensausführung werden fingerartig auslaufende Stopp- oder stark überhöhte Startkanten beobachtet. Diese Effekte liegen sowohl in den Slurryeigenschaften als auch in der instationären Betriebsweise des intermittierenden Beschichtens begründet und sind Gegenstand aktueller Forschung.

5 Schritt IV: Trocknen

Die Trocknung in der Batteriezellproduktion umfasst zwei voneinander wesentlich verschiedene Prozessschritte. Das Ziel des Trocknungsschrittes, welcher der Beschichtung unmittelbar nachgeschaltet ist, ist die Entfernung des Lösemittels bei vergleichsweise hohen Lösemittelanteilen in der Größenordnung von 40–60 Gew.-% bezogen auf die Gesamtslurrymasse. Mit ihr einhergehen die Ausbildung eines porösen Netzwerkes und die Verfestigung der Elektrodenschicht. Dieser Prozessschritt wird in kontinuierlich betriebenen Rolle-zu-Rolle Großanlagen realisiert. Ein weiterer Trocknungsschritt ist die Nachtrocknung, welche der Zellassemblierung vorgeschaltet ist und die Restfeuchte von Wasser in der bereits kalandrierten Elektrodenschicht bis auf wenige ppm reduziert (s. Schritt VI). Sie erfolgt häufig durch Vakuum- oder Infrarottrocknung, wobei die genaue Kenntnis von Sorptionsgleichgewichten und eine hochauflösende Feuchteanalytik für die Auslegung eine wichtige Rolle spielen.

Bei der Trocknung der unmittelbar zuvor nasschemisch applizierten Elektroden slurries werden in der Regel Prallstrahl trockner eingesetzt. Diese bestehen aus mehreren Elementen, wodurch die Trocknungsbedingungen zonenweise eingestellt werden können und somit Freiheitsgrade für eine Optimierung vorhanden sind. Prallstrahl trockner stellen hohe Wärme- und Stofftransportkoeffizienten zur Verfügung und ermöglichen dadurch hohe Trocknungsraten. In Abb. 8 ist ein Element eines Prallstrahl trockners mit beschichteter Substratfolie schematisch dargestellt. Im industriellen Maßstab sind Beschichtungsgeschwindigkeiten von 20–30 m min^{-1} und Verweilzeiten im Trockner von 1–2 min üblich, was zu ent-

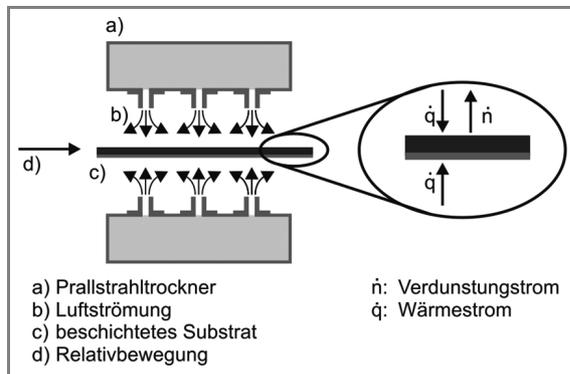


Abbildung 8. Arbeitsweise eines Prallstrahlrockners, in dem der Slurryfilm auf der Folie in der Schwebe haltend und im Durchlauf getrocknet wird.

sprechend langen Trocknern führt und eine Verkürzung der Trocknungszeit unter ökonomischen Gesichtspunkten interessant macht. Höhere Trocknungsgeschwindigkeiten über die Wahl entsprechender Trocknungsbedingungen und deren Variation über die Trocknerlänge sind aber nur in Grenzen möglich, da der Trocknungsschritt entscheidend für die Qualität der trockenen Elektroden-schicht und der daraus aufgebauten Batterie ist. Während der Trocknung erfolgt, unter Verfestigung der Schicht, die Ausbildung der porösen Elektrodenstruktur. Die Trocknung hat dabei entscheidenden Einfluss auf die Verteilung der einzelnen Komponenten. Insbesondere die Binderdistribution ist unter dem Gesichtspunkt der Haftung zwischen den Partikeln und an der Substratfolie für die spätere Leistung der Batterie-zelle von großer Bedeutung. Delamination zwischen Aktivmaterialschicht und Ableiterfolie senkt die Leistungsfähigkeit der Batterie oder hat deren Versagen zur Folge. Ebenso kann das Ablösen einzelner Aktivmaterialpartikel bzw. größerer Aktivmaterialdomänen zu einer deutlichen Verringerung der verfügbaren Zellkapazität führen.

Basis für die Entwicklung eines umfassenden Prozessverständnisses und die Identifikation optimaler Prozessparameter im Spannungsfeld zwischen Produktqualität und kurzen Verweilzeiten im Trockner sind Experimente in diskontinuierlichen Trocknungsapparaturen. Diese ermöglichen die unabhängige Variation der relevanten Einflussgrößen Trocknungsrate und Trocknungstemperatur. Die Trocknungsrate hat dabei direkten Einfluss auf die Kinetik der Strukturausbildung und somit die Elektroden-eigenschaften. Sie hängt zum einen von den Wärme- und Stofftransportbedingungen ab, welche vor allem von den Strömungsbedingungen der Trocknerluft beeinflusst werden, zum anderen von der Trocknungstemperatur über den Dampfdruck des Lösungsmittels. Die Trocknungstemperatur bestimmt darüber hinaus aber auch die physikalischen Stoffsystemeigenschaften des trocknenden Elektroden-slurry, wie die Viskosität, Wechselwirkungskräfte, Diffusionsverhalten und Molekülbeweglichkeit. Für die Prozessentwicklung ist deshalb eine alleinige Beeinflussung des Trocknungsvorgangs über die Einstellung der Temperatur

nicht ausreichend. Zusätzlich bieten Versuche im kleinen Maßstab mit kleinen Materialmengen, aber unter produktionsrelevanten Bedingungen, große Vorteile bei der Optimierung der Zusammensetzung der Beschichtungslurry und in der Materialforschung, vor allem bei der Entwicklung neuer Aktivmaterialien und Elektrodenkonzepte. So kann schon in einem frühen Entwicklungsstadium die Anwendbarkeit im Produktionsprozess untersucht werden.

Ein wichtiger Aspekt ist die Übertragung der Erkenntnisse aus diskontinuierlichen Trocknungsapparaturen auf die kontinuierlich betriebenen Produktionsanlagen. Dies geschieht modellbasiert unter Berücksichtigung der kinetischen und energetischen Einflussgrößen. Wie in Abb. 8 rechts dargestellt, werden kinetische Ansätze zur Beschreibung des Wärmestroms an den trocknenden Film und zur Beschreibung des Verdunstungsstroms benötigt. Dafür müssen die Stoffeigenschaften der im Elektroden-slurry vorhandenen Komponenten, das Phasengleichgewicht für das im Slurry enthaltene Lösungsmittel und die Prozessparameter im Trockner mit hoher Genauigkeit bekannt sein. Für einen verlässlichen Scale-up und reproduzierbare Ergebnisse hat deshalb die Kontrolle und definierte Einstellung von Trocknungsbedingungen eine hohe Bedeutung.

Die im Abschn. 4 vorgestellten Elektroden-schichten werden bislang in einer Rolle-zu-Rolle Anlage im Pilotmaßstab hergestellt. Ein mehrzoniger Prallstrahlrockner ermöglicht die gezielte Einstellung der Temperatur und der gaseitigen Trocknungsbedingungen. Bislang kaum beschrieben ist der tatsächliche Einfluss der einzelnen Trocknungsparameter. Ein Ziel aktueller Forschungsarbeiten ist die möglichst isolierte Betrachtung der einzelnen Trocknungsparameter und deren Auswirkung auf die Schichtstruktur und die Elektrodenleistung. Von Interesse ist dabei beispielsweise die Trennung von Verdunstungsrate und Temperatur, wofür allerdings die genaue Kenntnis der gaseitigen Bedingungen gegeben und deren Einstellung möglich sein muss.

Diese Untersuchungen werden an kleineren, diskontinuierlichen Laboranlagen durchgeführt, welche die in Industrieanlagen herrschenden Bedingungen abbilden. Insbesondere die Homogenität der Trocknung steht dabei im Fokus. Sie stellt aufgrund der vergleichsweise langen Trocknungszeiten bei der Herstellung von Batterieelektroden eine große Herausforderung für den Transfer auf den Labormaßstab dar. Lokale Trocknungsphänomene wie beispielsweise wandernde Trocknungsfronten stören die homogene Trocknung und müssen mitberücksichtigt werden.

Versuchsbegleitend werden theoretische Modelle zur Simulation der Trocknung entwickelt und validiert. Grundlegende Parameter, die zur Beschreibung der Trocknung nötig sind, werden sowohl experimentell als auch theoretisch ermittelt. Als Beispiele seien hier Diffusionskoeffizienten der Lösemittel in der Gasphase, Sorptionsgleichgewichte oder auch Wärmeübergangskoeffizienten an der Phasengrenzfläche während der Trocknung genannt.

Unabdingbar ist die Charakterisierung des Trocknungseinflusses. Versuchsaufbauten zur gravimetrischen In-situ-

Bestimmung des Trocknungsverlaufes erlauben bei bekannten, definierten Randbedingungen eine genauere Betrachtung der einzelnen Trocknungsabschnitte. Mit Hilfe der Mikro-Raman Spektroskopie (MRS) kann das Binder/Lösemittelsystem im Hinblick auf die Ausbildung von Lösemittelkonzentrationsprofilen während des Trocknungsvorganges untersucht werden. Eine große Herausforderung ist die Charakterisierung der für die Haftung der fertigen Elektrode bedeutenden Binderdistribution in der porösen Elektrodenstruktur. Die Raman-Spektroskopie ermöglicht hier mit einem modifizierten Aufbau die Untersuchung eben dieser Verteilung an einer Bruchkante der fertigen Elektrode. Eine weitere Möglichkeit stellt beispielsweise die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) dar, die über Elementanalyse ebenfalls die Belegung der Bruchkante durch verschiedene Komponenten auflösen kann.

6 Schritt V: Kalandrieren und Längsschneiden

Die durch Beschichten und Trocknen des Lösungsmittels erhaltenen Schichten sind zunächst noch verhältnismäßig porös. Zur Erhöhung der volumetrischen Energiedichte und zur Verbesserung der Kontaktierung der Partikel für niedrige elektrische Schichtwiderstände werden die Elektroden schichten mittels Kalandrieren verdichtet, so dass sich freie Porenvolumina in der Größenordnung von 30 % bis 35 % des Schichtvolumens ergeben. Im industriellen Maßstab erfordert dieser Schritt einerseits Linienlasten von bis zu 2000 N mm^{-1} , realisiert durch tonnenschwere Walzen, als auch äußerst hohe Präzision bei Spaltmaß und Rundlaufgenauigkeit. Die Dicken beidseitig beschichteter, kalandrierter Elektroden liegen für automobiler Traktionsanwendungen und stationäre Energiespeicher in der Größenordnung von typischerweise $100 \mu\text{m}$ bis $150 \mu\text{m}$, wobei Toleranzen sowohl beim Kalandrieren als auch beim vorgelagerten Beschichten nur im kleinen einstelligen Mikrometermaßstab akzeptiert werden können. Kommt es zu größeren Abweichungen und treffen bspw. obere Toleranzen bei Kathode und untere Toleranzen bei Anode in der Zelle aufeinander, werden an solchen Stellen Alterungsprozesse im Ladebetrieb beschleunigt. Gerade bei Zellformaten mit großen Anoden- und Kathodenflächen und darüber hinaus Batteriesystemen aus mehreren Dutzend bis vielen tausend solcher Einzelzellen führen lokale Dicken- und Dichteschwankungen im Betrieb zu ungleichmäßiger Belastung und zu einem Auseinanderdriften der Zelleigenschaften. Dies schränkt nicht nur den Nutzungskomfort des Speichers ein (die schwächste Zelle bestimmt die Leistung des Gesamtverbundes), sondern zieht auch erhöhte Ausfallraten nach sich. Im schlimmsten Fall sind Sicherheitsprobleme zu befürchten, weswegen Elektrodenproduzenten die Prozessparameter beim Beschichten und Kalandrieren genau erfassen und regeln. Diese Thematik ist bei kleinen Zellformaten

in 3 C Anwendungen und Zellpacks, die aus nur wenigen solcher Zellen bestehen, deutlich weniger kritisch.

Industriell werden bis zu 2000 m lange Elektrodenrollen in Breiten von bis zu 1000 mm beschichtet, was ein Mehrfaches der Maße der Elektroden aktueller Zellformate ist. Folglich müssen die Elektrodenmutterrollen zu Tochterrollen mit kleineren Breiten von wenigen cm für kleinformatige Zellen für 3 C Anwendungen bis zu einigen 10 cm für großformatige Zellen für industrielle und elektromobile Anwendungen längsgeschnitten werden (*slitting*). Bei der späteren Zellausbaueinheit müssen die Elektrodenblätter oder -wickel neben den mit Aktivmaterial beschichteten Flächen auch über unbeschichtete Flächen blanker Aluminium- bzw. Kupferfolie verfügen, an denen die Stromableiter für die elektrische Anbindung der Zelle angeschweißt werden. Darüber hinaus existieren ggf. ungenutzte Bereiche an den Rändern der Rolle, d. h. dass die Mutterrolle mit mehreren in Maschinenrichtung verlaufenden Bahnen Aktivmaterial beschichtet werden kann und sie beim Längsschneiden sowohl in beschichteten als auch unbeschichteten Bereichen geschnitten wird. Die Dicken für die unbeschichteten Aluminium- und Kupferfolien bewegen sich je nach Elektrodentyp zwischen 10 und $20 \mu\text{m}$, die für die beschichteten Bereiche zwischen 100 und $150 \mu\text{m}$ Gesamtdicke. Zudem sind Kathodenmaterialien wie Eisenphosphat oder Nickel-, Kobalt- und Manganoxide verhältnismäßig hart und abrasiv. Abstumpfende Schneidwerkzeuge führen schnell zu einem schlechten Schnittbild, das frei von Spänen und Abrieb sein muss, die später in der Zelle zu internen Kurzschlüssen durch die teilweise nur $8 \mu\text{m}$ dünnen und weichen Polyolefinseparatoren führen können. Stand der Technik sind daher Klingen aus Keramik und nicht Edelstahl, weil sie einerseits aufgrund ihrer höheren Härte langsamer verschleifen und andererseits vom Schneidwerkzeug abgeriebene Partikel elektrisch nicht leitend sind und selbst keine Kurzschlüsse verursachen können.

7 Schritt VI: Zellbau und Elektrodenvalidierung

Li-Ionen-Zellen werden in Form von sog. Pouchfolienzellen oder Rund- oder prismatischen Hard-Case-Zellen auf dem Markt angeboten [26]. Für jede der drei Bauformen existieren mehrere Produktionstechnologien, auf die an dieser Stelle aber nicht eingegangen werden soll. Aus verfahrenstechnischer Sicht interessant ist allerdings der Trocknungsschritt, bei dem Restfeuchte aus den Elektroden und Separatoren entfernt und auf wenige ppm reduziert werden muss. Hintergrund ist die Verwendung von Lithiumhexafluorophosphat als Leitsalz im Elektrolyten, welches unter Bildung von korrosivem Fluorwasserstoff hydrolysiert. Bereits Spuren von HF schädigen die Materialien in der Zelle und lassen sie vorschnell altern. Der Zellbau erfolgt daher in Trockenräumen, in denen der Wasserpartialdruck

in der Luft auf Taupunkte von -50°C und niedriger minimiert wird.

Diese Restentfeuchtung wird zum Teil kontinuierlich, zum Teil batchweise realisiert. Häufig wird die Elektroden- oder Separatorfolie aufgerollt in Vakuumöfen getrocknet. Die Entfernung der in der fast trockenen Schicht ad-, bzw. im Binder absorbierten Feuchte verläuft nur sehr langsam. Verstärkt wird dies durch die langen Diffusionswege, die durch den aufgewickelten Zustand der Folien bedingt sind. Der Zeit- und Lageraufwand hat dadurch limitierenden Charakter für die gesamte Zellproduktion. Eine Reduktion der Diffusionswege lässt sich durch die Trocknung im abgewickelten Zustand erzielen. Aufgrund der hohen Kosten für größere Vakuumaggregate bietet sich hier der Einsatz von Infrarotdurchlauftrocknern an. Im Gegensatz zur Elektrodenslurrytrocknung, bei welcher insbesondere der erste und zweite Trocknungsabschnitt durchlaufen werden, spielen bei der Elektrodennachtrocknung das Sorptionsgleichgewicht und die Diffusion durch die bereits ausgebildete poröse Struktur eine wichtige Rolle. Um Aussagen über die benötigte Entfeuchtungszeit treffen zu können sind deshalb Sorptionsisothermen nötig, welche die Abhängigkeit der Beladung der zu entfeuchtenden Trockenmasse von den Umgebungsbedingungen, sprich Temperatur, Druck und Luftfeuchte, beschreiben. Restlösemittel kann außerdem im Polymerbinder absorbiert sein.

Die Validierung kalandrierter Anoden und Kathoden erfolgt zum Teil ex situ, schließt aber naturgemäß immer In-situ-Zelltests ein. Ex-situ-Methoden umfassen Messungen zur Haftung der Schichten auf den Metallfolienstraten, zur mechanischen Integrität in Bezug auf Schneidbarkeit und Biegeradien, zur elektrischen Leitfähigkeit, zum Benetzungsverhalten mit Elektrolyt, zur Bestimmung des Porenanteils und der Porengrößenverteilung sowie wie oben erwähnt mikroskopische Methoden in Kombination mit Element-Mapping. In situ werden Elektroden elektrochemisch entweder einzeln in Halbzellen oder gepaart in Vollzellen mit verschiedenen elektrischen und thermischen Belastungsszenarien charakterisiert und gegebenenfalls anschließend einer der eben genannten Ex-situ-Messungen unterzogen. Dabei startet man zunächst für Vorversuche aus Kostengründen mit kleinen Laborzellformaten, muss die abschließende Produktvalidierung aber stets im finalen Zellformat vornehmen. Spätestens hier müssen umfangreiche Sicherheitstestreihen nach verschiedenen internationalen und branchenspezifischen Normen durchgeführt werden [27–30]. Damit vergehen vom Start einer Elektrodenneuentwicklung bis zum Abschluss der Freigabe einer Serienfertigung durchaus Jahre, was sich zum einen im Umfang der durchzuführenden Tests, zum anderen in der Länge der Lebensdauer- und Alterungstests begründet, die für sich schon viele Monate in jeder Entwick-

lungsphase beanspruchen. Diese langen Testzeiten erfordern umfangreiche Infrastrukturen und daher verfügen Entwicklungslabore über viele hundert Testkanäle unterschiedlicher Größe und Temperaturschränke für Tests an den verschiedenen Zellformaten.

Abb. 9 zeigt den Verlauf von Lade- und Entladestrom und Zellspannung während der Formierung einer Laborzelle mit 88 mAh Kapazität, bei der die Zelle im Anschluss an ihrem Zusammenbau die ersten Male elektrisch geladen und entladen wird. Im vorliegenden Fall wird die Zelle im ersten Schritt mit einem Strom von 8,8 mA ausgehend von 0 V auf eine obere Abschaltspannung von 4,2 V aufgeladen. Dabei werden Li-Ionen aus dem Kathodenmaterial (hier NMC) ausgelagert und in den Graphit eingelagert. Der steile Spannungsanstieg auf 3 V innerhalb der ersten Minuten ist verknüpft mit der spezifischen Ladekennlinie von Graphit, dem die Interkalation von nur wenigen Prozent Li bereits zu einer deutlichen Aktivierung verhilft und sich damit verbunden die Zellspannung aufbaut. Es folgt innerhalb von 12 h ein langsamer Spannungsanstieg zwischen 3,0 V und 4,2 V, dem späteren Betriebsfenster der Zelle, welches sich aus der hier gewählten Kombination aus NMC als Kathodenmaterial und Graphit als Anodenmaterial ergibt. Im Zuge des ersten Ladens kommt es zu einer Passivierung der Graphitoberfläche, da der Elektrolyt chemisch reduziert wird und sich eine Deckschicht (SEI, *solid electrolyte interphase*) aus verschiedenen organischen und anorganischen Abbauprodukten ausbildet. In ihr wird ein Teil des Li irreversibel gebunden und steht für den späteren reversiblen Ladungsaustausch zwischen Anode und Kathode beim Laden und Entladen der Zelle nicht mehr zur Verfügung. Zellhersteller sind deswegen bestrebt, diese Verluste durch geeignete, proprietäre Formierungsprozeduren und Elektrolytzusammensetzungen zu minimieren. Nach Erreichen der oberen Spannungsgrenze von 4,2 V bei konstantem

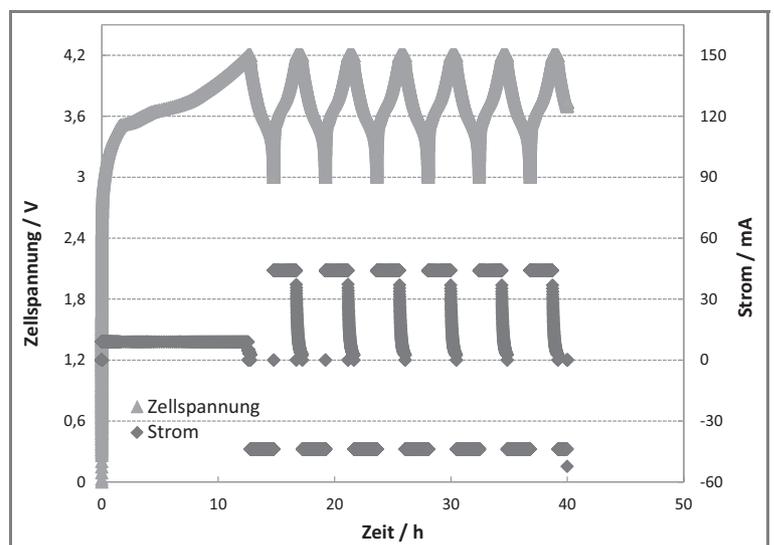


Abbildung 9. Strom- und Spannungsverläufe während der Formierung einer Lithiumionenzelle.

Ladestrom wird die Spannung für einige Minuten konstant gehalten und der Strom in dieser sog. Nachladephase verringert (*constant current/constant voltage* Ladeverfahren). Die Zelle ist an diesem Punkt voll geladen und wird in den folgenden sechs Entlade- und Ladeschritten mit höheren Lade- und Entladeströmen von 44 mA belastet. Neben anderen Parametern werden die in diesen Zyklen geflossenen Ladungsmengen als Qualitätsmerkmale für eine Zelle herangezogen und bewertet. Abschließend wird die Zellspannung auf 3,7 V eingestellt, was einem Ladezustand von 50 % entspricht.

Wie eingangs beschrieben wird die Leistungsfähigkeit einer Elektrode neben den eigentlichen Rohstoffen auch durch deren strukturelle Verteilung in der Elektroden-schicht beeinflusst. Nachdem die Technologie für die Misch-, Dispergier-, Beschichtungs- und Trocknungsschritte etabliert werden konnte, wurde anschließend die quantitative Zusammensetzung der Rezeptur optimiert.

Ein ausgewähltes Beispiel zeigen Tests an vier Anodenchargen aus wässrigen Schlämmen, bei denen der Anteil des Kautschukbinders SBR ausgehend von Rezeptur A hin zu Rezeptur D schrittweise reduziert und die anderen Anteile an Aktivmaterial, Leitruß und Cellulose konstant gehalten wurden. Nach der Formierung wurden diese Zellen 100 Vollzyklen bei 23 °C und ohne Unterbrechung zwischen Laden mit 2 C (30 min Ladezeit) und Entladen mit 3 C (20 min Entladezeit) in einem Schnellalterungstest belastet (Abb. 10). Dieser Test beansprucht unter anderem die Integrität der Anodenschicht durch verhältnismäßig hohe Ströme insofern, als dass durch die schnelle Interkalation beim Laden und Deinterkalation beim Entladen die Graphitpartikel expandieren und kontrahieren, dabei mechanischen Stress auf das sie umgebende Netzwerk aus Binder und Leitruß ausüben und Kontaktabriss und Rissbildung zwischen Graphitpartikeln begünstigen. Wider Erwarten zeigt sich, dass Zellen mit abnehmenden Binder-

anteil in der Anode langsamer an Kapazität einbüßen als Zellen mit hohem Binderanteil, obwohl ein Mehr an Binder die Haftung der Partikel untereinander und auf der Metallfolie besser aufrechterhalten sollte. Zudem laufen die Zellen mit hohem Binderanteil uneinheitlicher und streuen stärker um die dargestellten Kurvenverläufe der Mittelwerte. Die abschließenden Untersuchungen ergaben in diesem Fall, dass die Anodenschichten bei hohem Binderanteil leichter delaminieren, d. h. sich aufgrund von Quellung durch Elektrolyt ausdehnen, von der Metallfolie ablösen und damit den Übergang für elektrischen Strom zwischen Metallfolie und Graphitschicht verschlechtern. Diese Widerstandserhöhung sorgt für höhere Überspannungen in der Zelle bei Strombelastung, damit verbunden schnellerem Erreichen der jeweiligen Spannungsgrenzen bei gleichbleibenden Strömen und in Folge sinkenden Ladungsmengen je Zyklus. Da in Elektrolyten für Li-Ionen-Zellen eine Anzahl verschiedener polarer, aprotischer Solventien und Viskositätsverringere eingesetzt werden, ist die Entwicklung einer Elektrode im Zweifelsfall an eine bestimmte Elektrolytzusammensetzung geknüpft, welche im Nachhinein unter Umständen nur noch eingeschränkt verändert werden darf, um Komplikationen mit Elektrodenrohstoffen aus dem Weg zu gehen.

Neben der deutlichen Verbesserung der Zyklenstabilität ausgehend von Rezeptur A gelang es mit der Rezeptur D auch das Niveau der kommerziellen Referenzanode zu erreichen. Anoden dieses Typs werden derzeit in Zellen in einem elektrifizierten Serienfahrzeug eingesetzt und stellen damit stellvertretend den aktuellen Stand der Technik dar.

8 Zusammenfassung

Anoden und Kathoden für Li-Ionen-Zellen bestehen aus verschiedenen Komponenten, die aufeinander abgestimmt, ausgesucht und verarbeitet werden müssen. Ziel einer Elektrodenentwicklung ist die Identifikation und Präparation einer komplexen dreidimensionalen Struktur aus Aktivmaterial, Binder, Leitadditiven und Poren, die den Zellen die erwünschten Eigenschaften in Bezug auf Energiedichte, Stromtragfähigkeit und Zyklenstabilität verleiht. Die Prozesskette verläuft vom Mischen der Rohstoffe über das Dispergieren, Beschichten auf Substratfolie, Trocknen bis zum Kalandrieren und endet beim Verbau der Elektroden zu Zellen. Es wurde gezeigt, wie sich verschiedene Parameter jedes einzelnen Prozessschritts auf die Eigenschaften der finalen Elektrode positiv oder negativ auswirken können. Dabei wurde beim Trockenmischen exemplarisch die Bedeutung der Verteilung der feinteiligen Leitadditive in der Pulvermischung aufgezeigt, die für die Ausbildung von elektrischen Leitpfaden in der späteren Schicht eine Rolle spielen. Beim Dispergie-

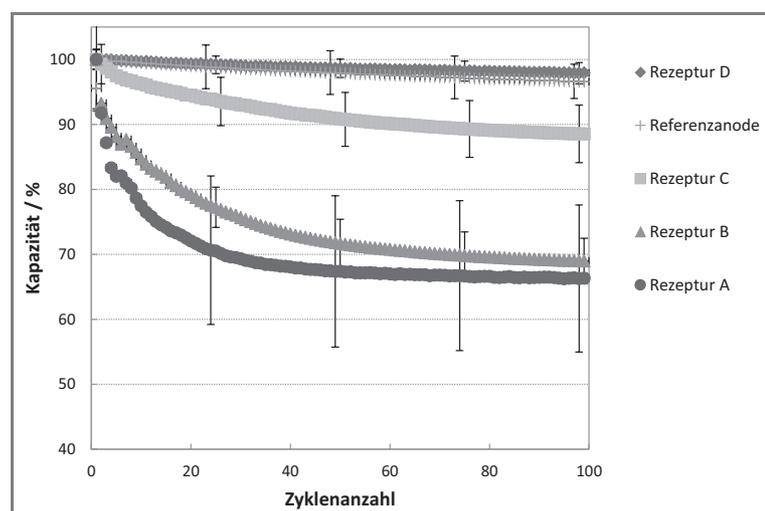


Abbildung 10. Einfluss des Binderanteils auf die Zyklenstabilität von Li-Ionen-Zellen (Laden 2 C, Entladen 3 C). Der Binderanteil nimmt von Rezeptur A zu Rezeptur D ab, wodurch die Zyklenstabilität in diesem Fall verbessert wird.

ren ist die Kenntnis und Kontrolle der rheologischen Eigenschaften der Slurries wichtig, die sowohl für die nachgeschaltete Slurryverarbeitung aber auch als Qualitätskriterium von Bedeutung sind. Beim komplexen Beschichtungsvorgang beeinflussen mehrere Parameter die Verarbeitbarkeit des Slurry und die Qualität des Schichtbildes in der Fläche und an den Kanten. Die Trocknung der Nassfilme erfolgt bei hohen Bahngeschwindigkeiten im Durchlauf durch verschiedene Temperaturzonen, in denen die Trocknungsrate und Ausbildung der Elektrodenstruktur gezielt gesteuert wird. Nach dem Kalandrieren erfolgt der Zellbau, bei dem nicht nur die elektrochemische Zelleistung, sondern wie im hier gezeigten Fall auch die Verträglichkeit der Elektrode mit dem Elektrolyt eine maßgebliche Rolle für die Prozessentwicklung spielt.

Allein die Vielzahl dieser Größen verbietet eine nur empirische Steuerung des Prozesses, da bereits bei kleinen Abweichungen einzelner Parameter mit Einbußen bei der Produktqualität gerechnet werden muss oder die ganze Prozesskette gekippt wird. Geboten ist vielmehr ein mechanistisches Verständnis der Wirkungsweisen einzelner Größen, um einerseits Elektroden Eigenschaften gezielt zu steuern und weiter zu entwickeln und andererseits den Fertigungsprozess verstehen und stabil betreiben zu können. Auf diesem komplexen Themengebiet ist daher die enge Zusammenarbeit verschiedener verfahrenstechnischer und chemischer Disziplinen gefordert.

Die Autoren danken dem Präsidium des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) für die finanzielle Förderung dieser Arbeiten im Rahmen des Projekts Competence-E. Besonderer Dank gilt Dr. A. Gutsch und Dr. O. Wollersheim, Projekt Competence-E des KIT, für stets intensive und fruchtbare Diskussionen. Wir danken zudem Dr. W. Bauer und D. Nötzel vom Institut für Angewandte Materialien – Werkstoffprozessertechnik IAM-WPT des KIT für das Kalandrieren der Versuchsanoden und einen Teil der REM Aufnahmen sowie R. Hahn, J. Schauer und O. Wiegand aus dem Projekt Competence-E für den Bau der Li-Ionen-Zellen und Durchführung elektrischer Tests.

Literatur

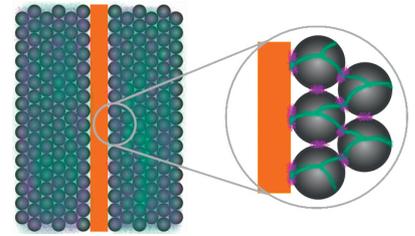
- [1] a) www.greencarcongress.com/2009/06/s400-20090611.html;
b) <http://green.autoblog.com/2010/05/27/details-on-nissan-leaf-battery-pack-including-how-recharging-sp/>
- [2] www.a123systems.com/%20smart-grid-storage.htm
- [3] R. Habermann, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83* (5), 689–698. DOI: 10.1002/cite.201000154
- [4] R. Dominko et al., *Electrochim. Acta* **2003**, *48* (24), 3709–3716. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00522-x
- [5] R. Dominko et al., *J. Power Sources* **2003**, *119*–121, 770–773. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00250-7
- [6] J. Moskon et al., *J. Power Sources* **2007**, *174* (2), 683–688. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.239
- [7] K. M. Kim, W. S. Jeon, I. J. Chung, S. H. Chang, *J. Power Sources* **1999**, *83* (1–2), 108–113. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00281-5
- [8] K. Terashita, K. Miyunami, *Adv. Powder Tech.* **2002**, *13* (2), 201–214. DOI: 10.1163/156855202760166541
- [9] K. M. Kim, W. S. Jeon, I. J. Chung, S. H. Chang, *J. Power Sources* **1999**, *83* (1–2), 108–113. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00281-5
- [10] G. W. Lee et al., *J. Power Sources* **2010**, *195* (18), 6049–6054. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.101
- [11] M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer, Berlin **2009**.
- [12] S. F. Kistler, P. M. Schweizer, *Liquid Film Coating: Scientific Principles and Their Technological Implications*, Chapman and Hall, London **1997**.
- [13] E. D. Cohen, E. B. Gutoff, *Modern Coating and Drying Technology*, John Wiley & Sons, New York **1992**.
- [14] M. S. Carvalho, H. S. Kheshgi, *AIChE J.*, **2000**, *46* (10), 1907–1917. DOI: 10.1002/aic.690461003
- [15] B. G. Higgins, L. E. Scriven, *Chem. Eng. Sci.* **1980**, *35* (3), 673–682. DOI: 10.1016/0009-2509(80)80018-2
- [16] O. Romero, *J. Non-Newton Fluid Mech.* **2004**, *118* (2–3), 137–156. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2004.03.004
- [17] O. Romero, L. E. Scriven, M. S. Carvalho, *J. Non-Newton Fluid Mech.* **2006**, *138* (2–3), 63–75. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2005.11.010
- [18] S. H. Lee et al., *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66* (21), 4953–4959. DOI: 10.1016/j.ces.2011.04.044
- [19] O. Romero et al., *J. Non-Newton Fluid Mech.* **2004**, *118* (2–3), 137–156. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2004.03.004
- [20] M. Schmitt et al., *Chem. Eng. Process.* **2013**, *68*, 32–37. DOI: 10.1016/j.ces.2012.10.011
- [21] K. J. Ruschak, *Chem. Eng. Sci.* **1976** *31* (11), 1057–1060. DOI: 10.1016/0009-2509(76)87026-1
- [22] *Batterieproduktion mit Höchstgeschwindigkeit*, KIT-Presseinformation 008/2013, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe **2013**.
- [23] J. Nam, M. S. Carvalho, *J. Fluid Mech.* **2009**, *631*, 397–417. DOI: 10.1017/S0022112009007022
- [24] T. Dobroth, L. Erwin, *Polymer Eng. Sci.* **1986**, *26* (7), 462–467. DOI: 10.1002/pen.760260704
- [25] M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel, *J. Coating Technol.* **2014**, *11* (1), 57–63. DOI: 10.1007/s11998-013-9498-y
- [26] *Lithium-Ion Batteries*, in *Linden's Handbook of Batteries* (Ed: T. Reddy) 4th ed., McGraw Hill, New York **2011**, Ch. 26.3.
- [27] *Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter*, UN Prüfungshandbuch Teil III, Vereinte Nationen, New York **2009**, Ch. 38.3.
- [28] Norm IEC 62281, *Safety of Primary and Secondary Lithium Cells and Batteries during Transport*, Ed. 2.0, Bundesamt für Sicherheit in der Informationstechnik, Bonn **2012**.
- [29] Norm UL 1642, *Lithium Batteries*, 3rd ed., Underwriter Laboratories, Neu-Isenburg **2012**.
- [30] BATSO 01, *Manual for Evaluation of Energy Systems for Light Electric Vehicles (LEV)*, 3rd ed., Battery Safety Organization e.V., Berlin **2013**.

DOI: 10.1002/cite.201300085

Prozess- und Produktentwicklung von Elektroden für Li-Ionen-Zellen

J. Kaiser, V. Wenzel, H. Nirschl, B. Bitsch, N. Willenbacher, M. Baunach, M. Schmitt,
S. Jaiser, P. Scharfer, W. Schabel*

Die hohen Anforderungen an Li-Ionen-Zellen für neue elektromobile und stationäre Anwendungen erfordern ein genaues Verständnis der Funktionsweise und des Herstellungsprozesses der Elektroden. Diese Arbeit beschreibt detailliert die Verarbeitungsschritte vom pulverförmigen Rohstoff bis zur fertigen Elektrode. ■



WILEY-VCH