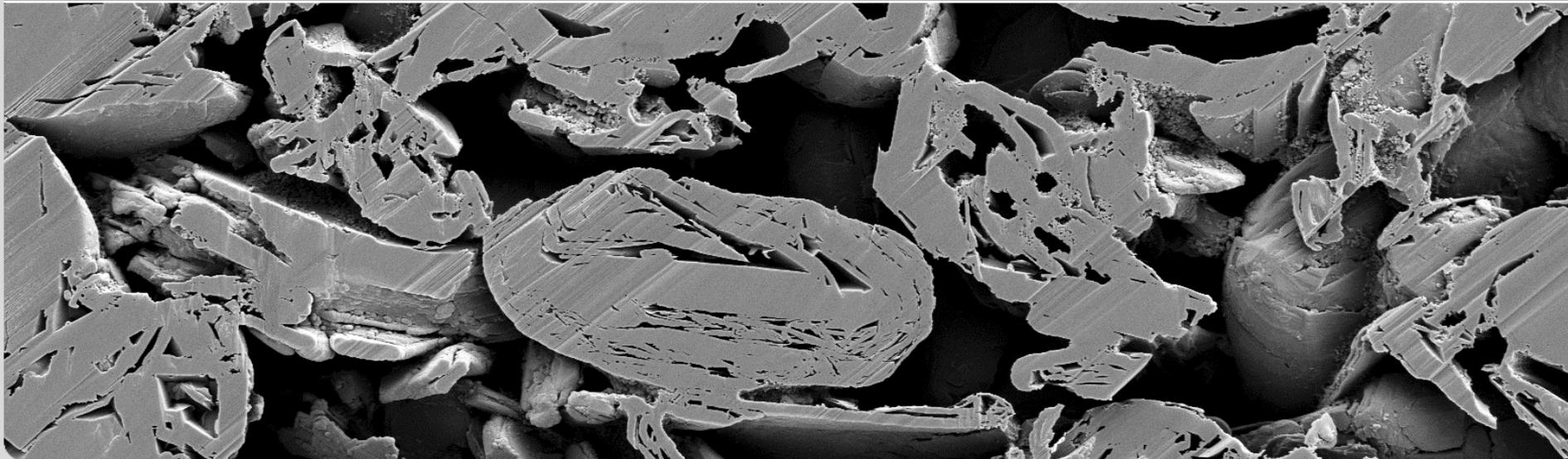


Neue Ansätze zur Charakterisierung von Graphitanoden für Lithium-Ionen Batterien

M. Müller, W. Bauer,
L. Pfaffmann, F. Scheiba,
M. Baunach, S. Jaiser, P. Scharfer

IAM-KWT *Keramische Werkstoffe und Technologien*
IAM-ESS *Energiespeichersysteme*
Institut für Thermische Verfahrenstechnik – Thin Film Technology

Institut für Angewandte Materialien IAM-KWT



Motivation

Prozess: Mischen – Beschichten – **Trocknen** – Kalandrieren

„Gefüge“: Morphologie und Verteilung der aktiven und inaktiven Materialien.

Eigenschaften: Haftfestigkeit, Leitfähigkeit, **Energie-/Leistungsdichte**, **Zyklusbeständigkeit**.

- tieferes Verständnis der Zusammenhänge um leistungsfähigere und günstigere Batterien herstellen zu können!



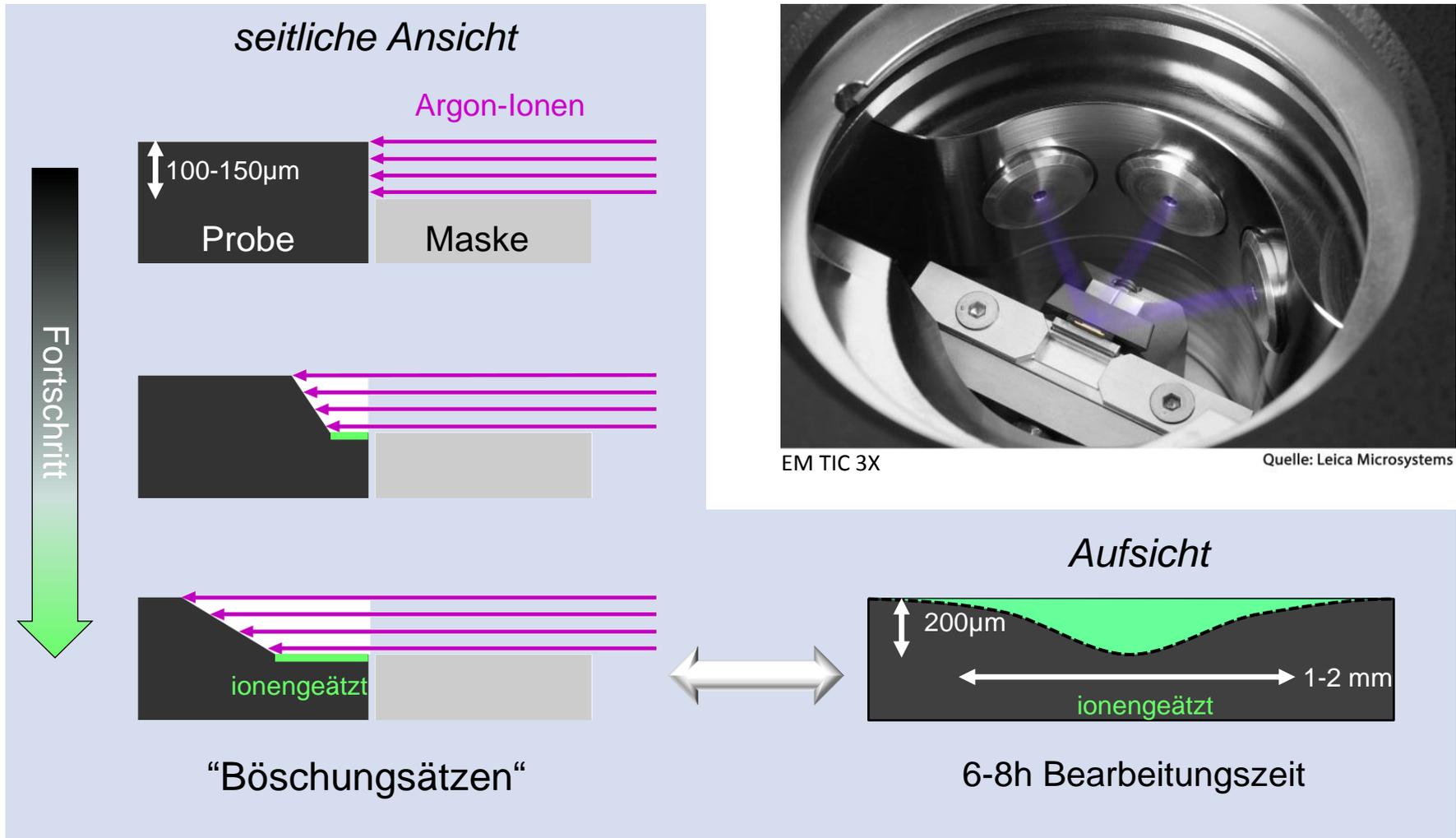
Ansatz

- verbesserte Beschreibung des Elektrodenaufbaus (*Graphitanoden*).
 - Mikrostruktur des Graphits (gerundet, plättchenförmig),
 - Porosität, Porenradien,
 - Verteilung von Ruß und **Binder**.

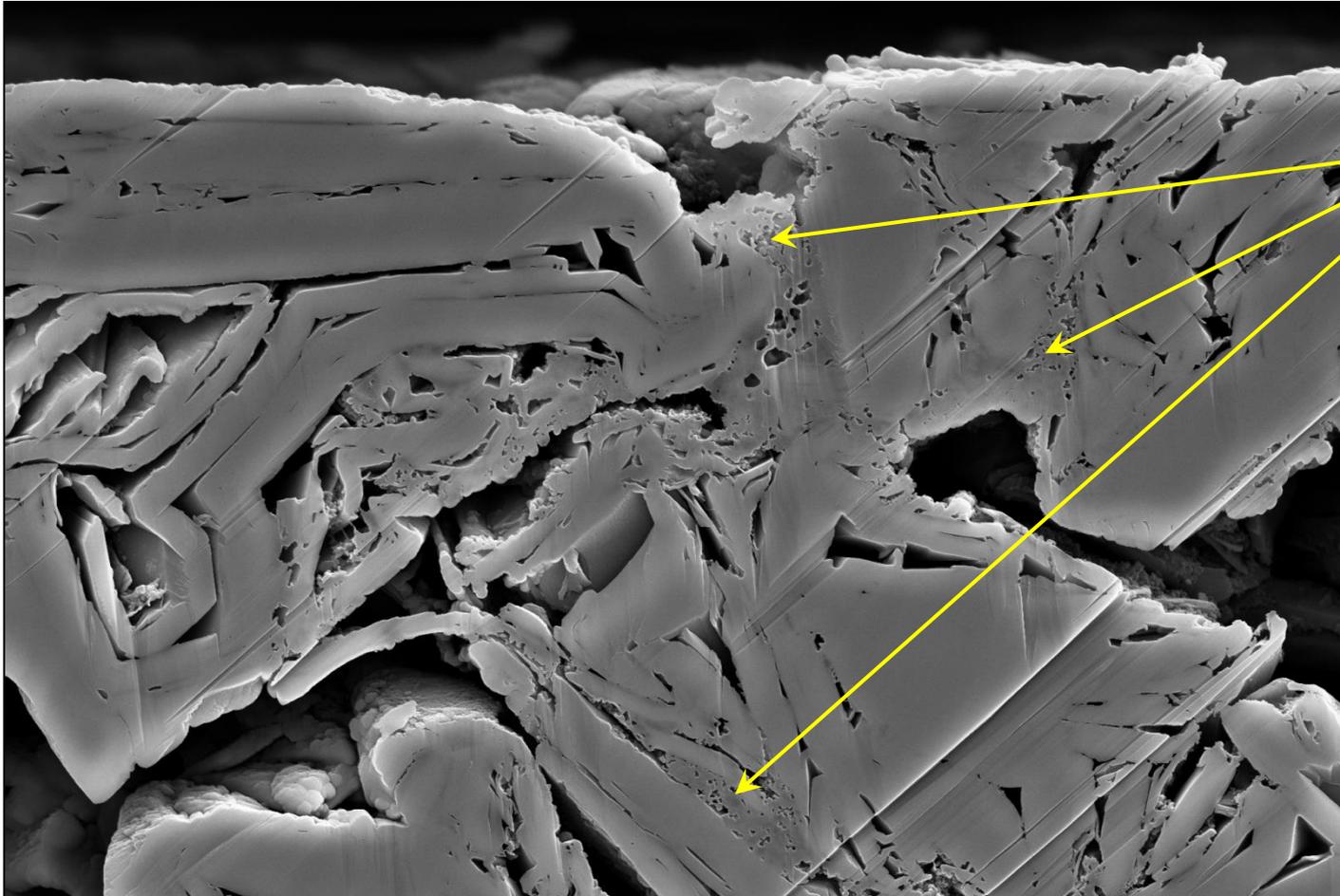
Methoden

- Präparation – (nahezu) artefaktfreie Herstellung von Querschnitten mittels **Ionenätzen**.
- Analyse – spektroskopische Verfahren (**EDX**, XPS).

Prinzip Ionenätzen



Aufbau Graphitanode



Ruß/Binder-
Brücken zw.
Graphitpartikeln

Elektrodenschicht
(ca. 80µm)

Cu-Folie (10µm)
als Stromableiter

2 µm
|

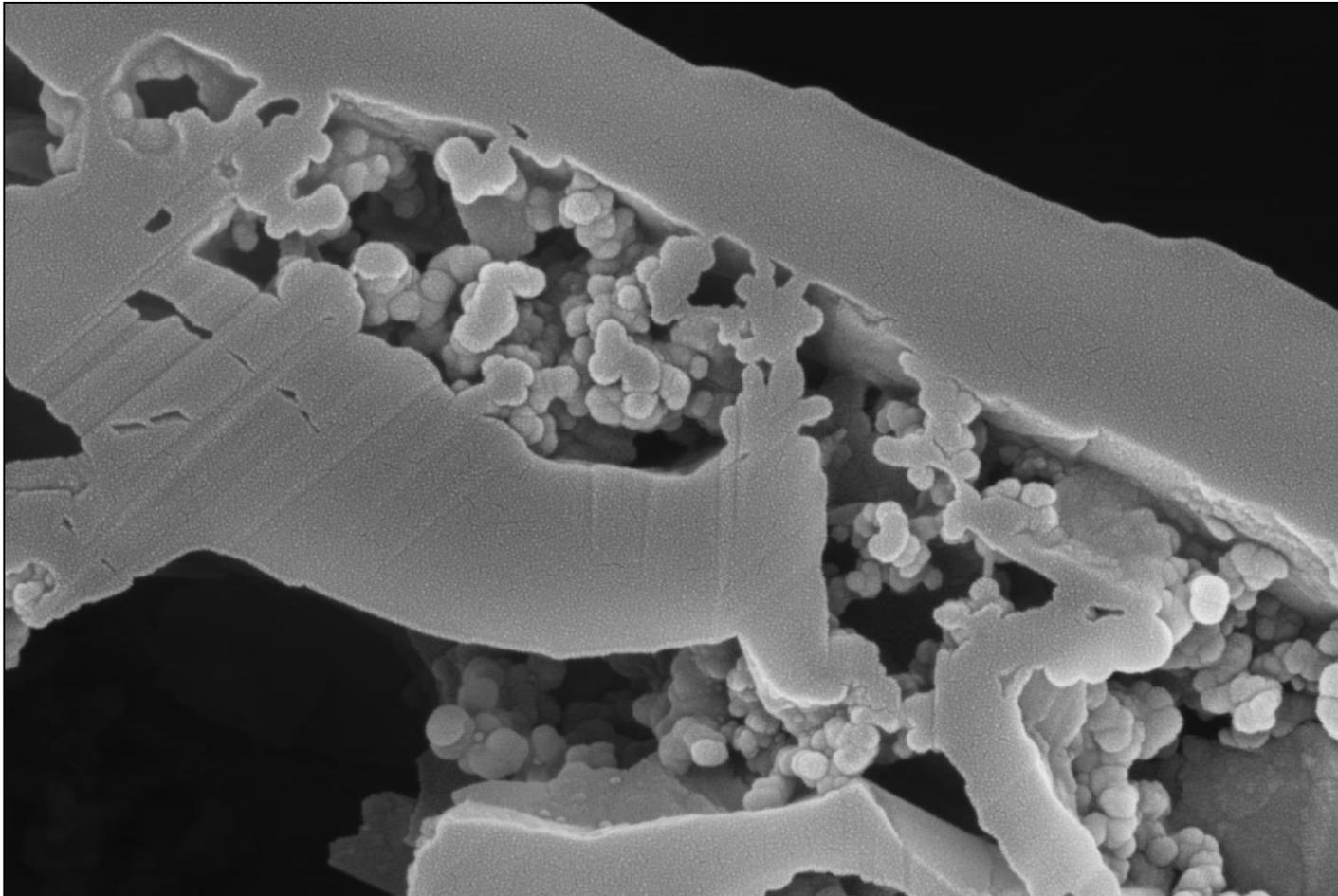
EHT = 10.00 kV
WD = 12.1 mm

Signal A = SE2
Photo No. = 9892

MM38-1 VT kal
Mag = 3.00 K X

IAM-WPT/KER

Aufbau Graphitanode



Ruß
d₅₀ ca. 50-60nm
C65, Imerys

100 nm



EHT = 5.00 kV

WD = 4.5 mm

Signal A = InLens

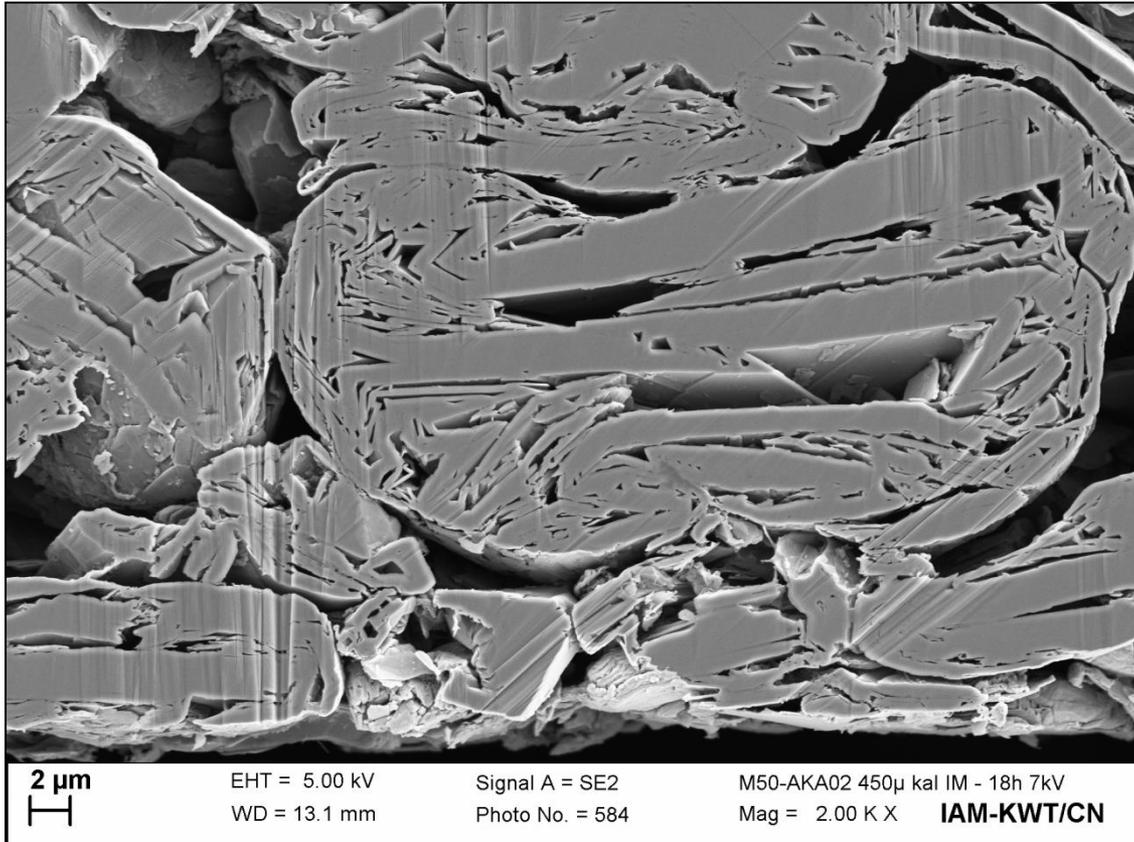
Photo No. = 3841

T24-4 kal, VT

Mag = 50.00 K X

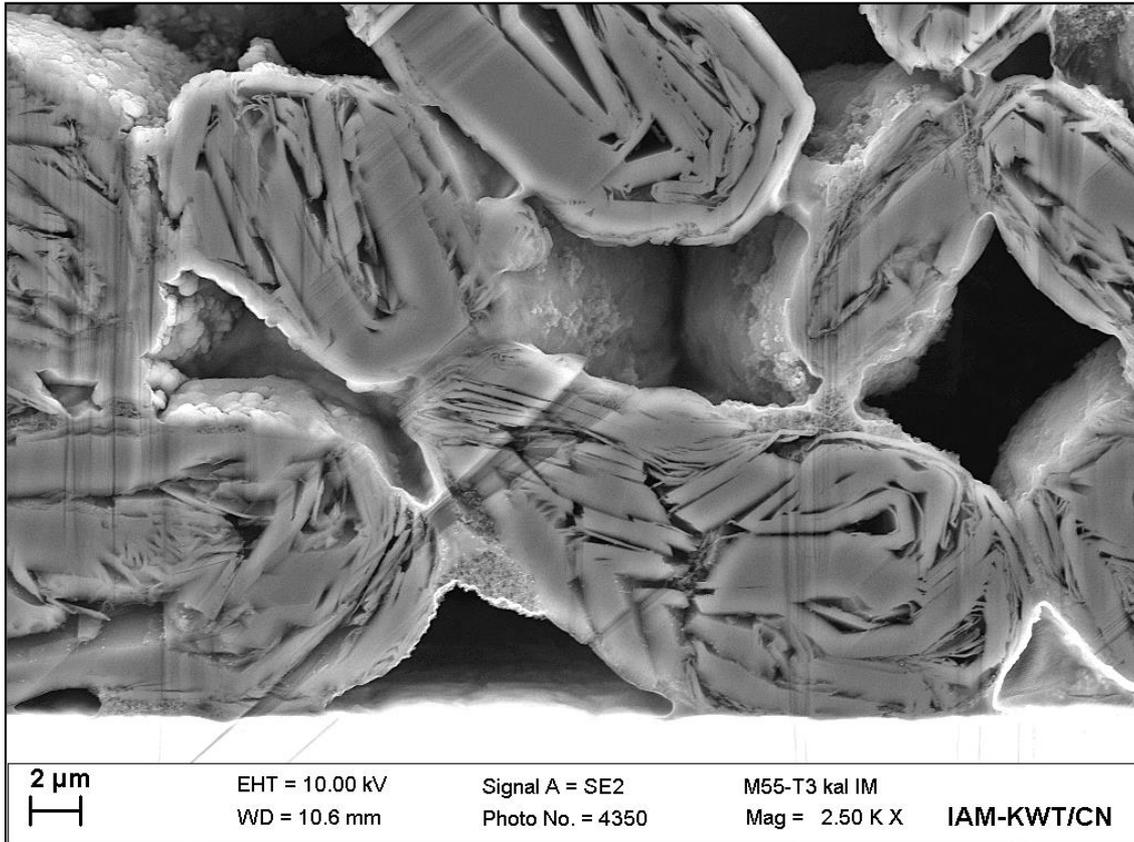
IAM-WPT/KER

Mikrostruktur Anodengraphit



- gerundete Graphitpartikel (SMG-A, Hitachi) durch Faltungsprozesse,
- innere Porosität (Anteil offene/geschlossene Porosität?).

Mikrostruktur Anodengraphit

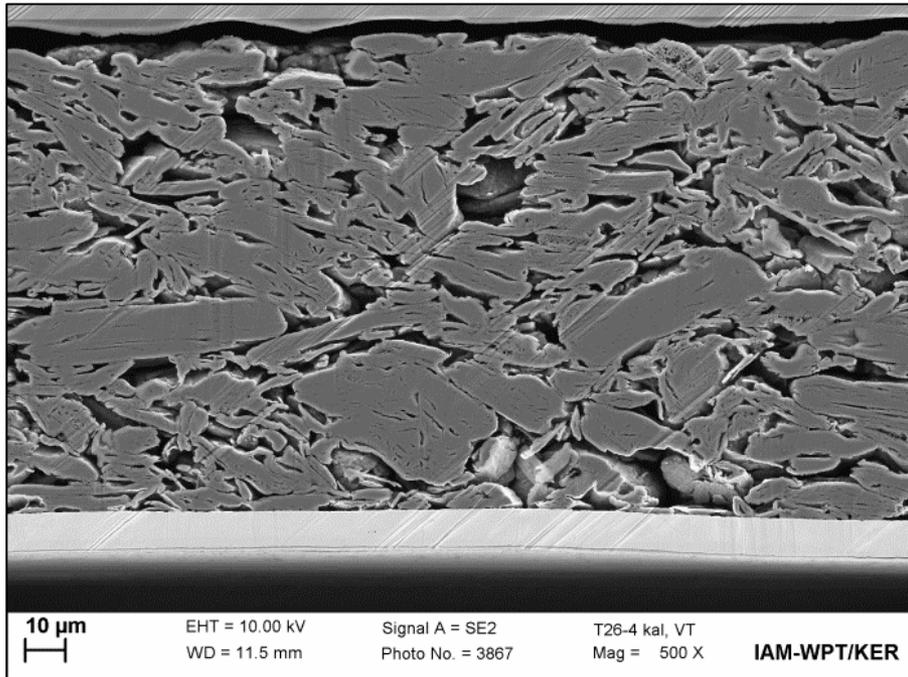


- gerundete Graphitpartikel (Naturgraphit 1P1, HC Carbon),
- Optimierung von Mahlprozessen.

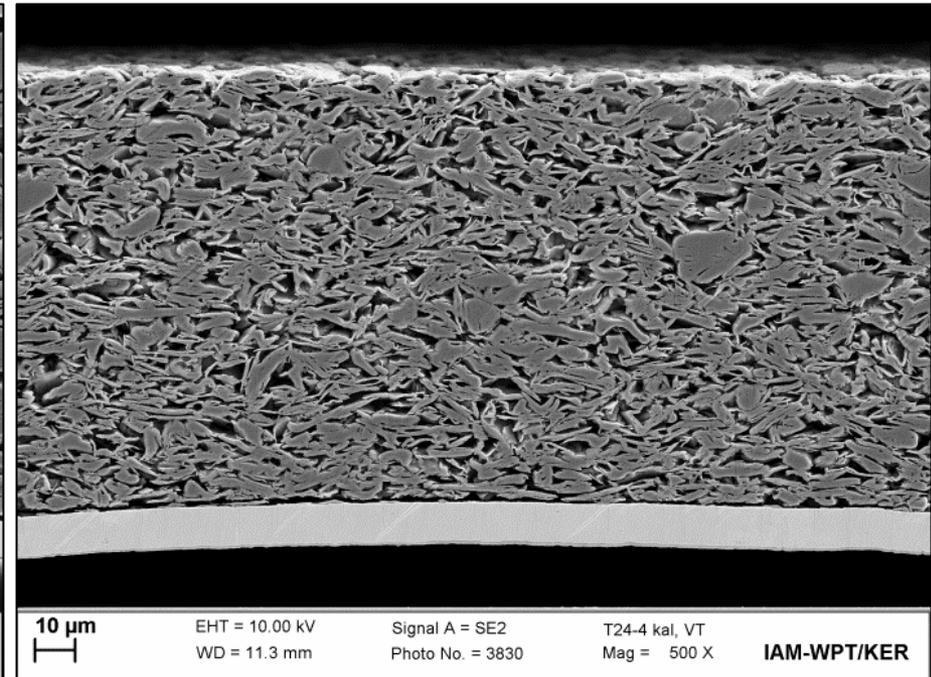
Aufbau Graphitanode

- Einfluss der Partikelgröße auf die Porosität der Elektroden-schicht

$d_{50} \geq 20\mu\text{m}$



$d_{50} \leq 10\mu\text{m}$



- synthetischer Graphit (Versuchscharge, SGL Carbon),
- Optimierung von Mahlprozessen.

Bedeutung des Binders

- Zusammenhalt der Elektroden-schicht (Kohäsion),
- Haftung am Stromableiter (Adhäsion),
- Abfangen der Volumenänderungen während des Zyklierens.

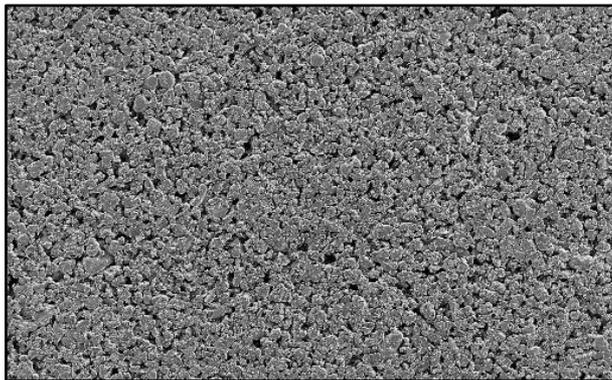
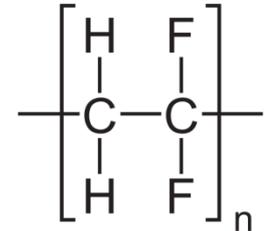
Trocknung ↔ Binderverteilung

- unter wirtschaftlichen Aspekten hohe Trocknungsraten (Konvektiv-, IR-...) wünschenswert (Beschichtungsgeschwindigkeit, Trocknergröße).
- hohe Trocknungsraten = **Bindermigration**
 - *Verarmung* am Stromableiter → Haftungs- u. Kontaktierungsprobleme.
 - *Überschuss* an Oberfläche → Porenverschluss, Diffusionsbarrieren.

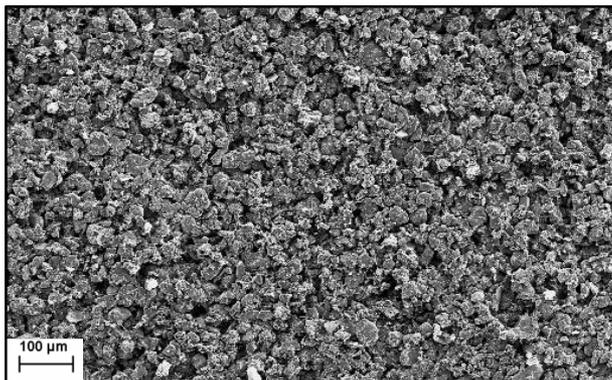
Bestimmung der Binderverteilung mittels EDX

PVDF Polyvinyliden(di)fluorid

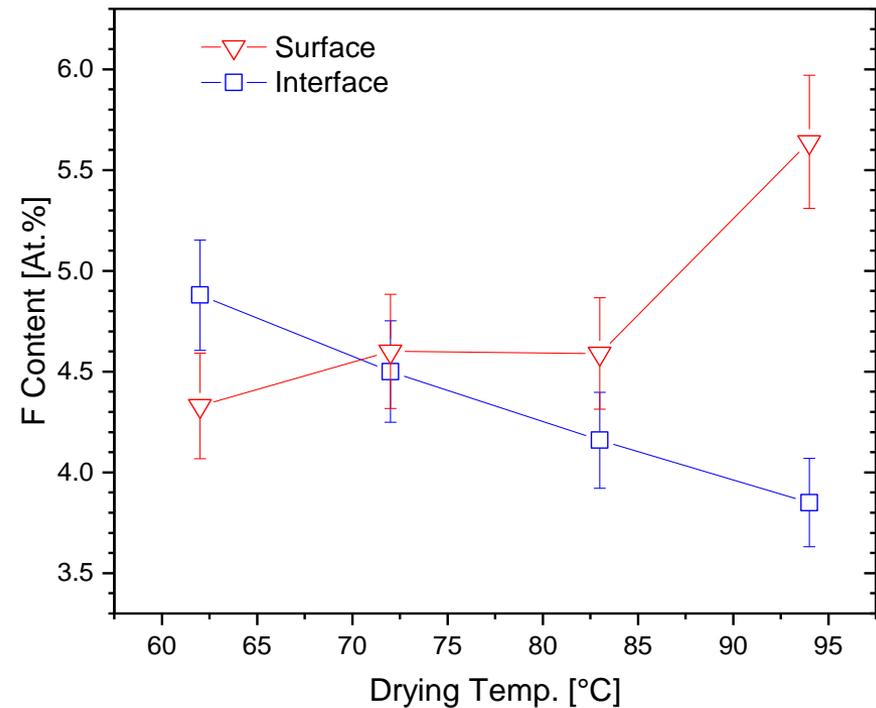
- Fluor ermöglicht Binder-Detektion in Gegenwart von Graphit mittels EDX (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy).



Oberseite
kalandriert

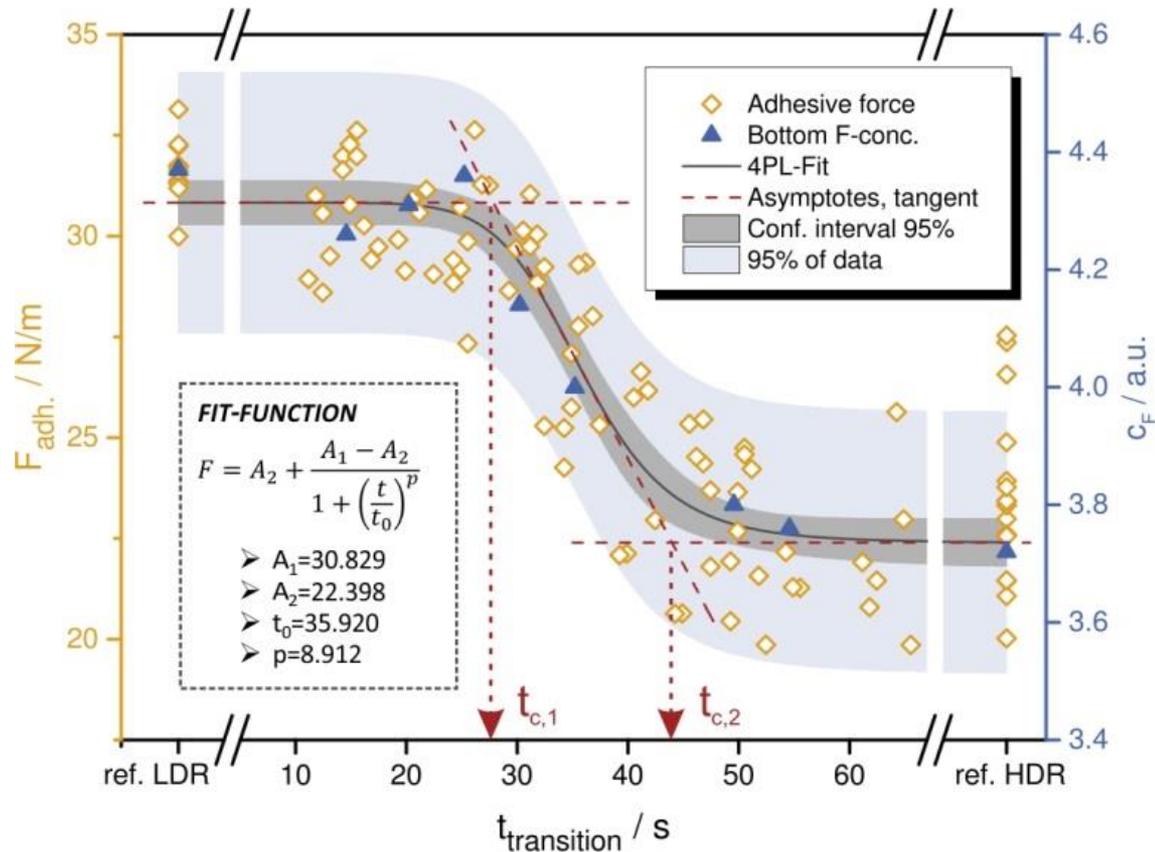


Unterseite
nach Abzug
Cu-Folie



relative Quantifizierung

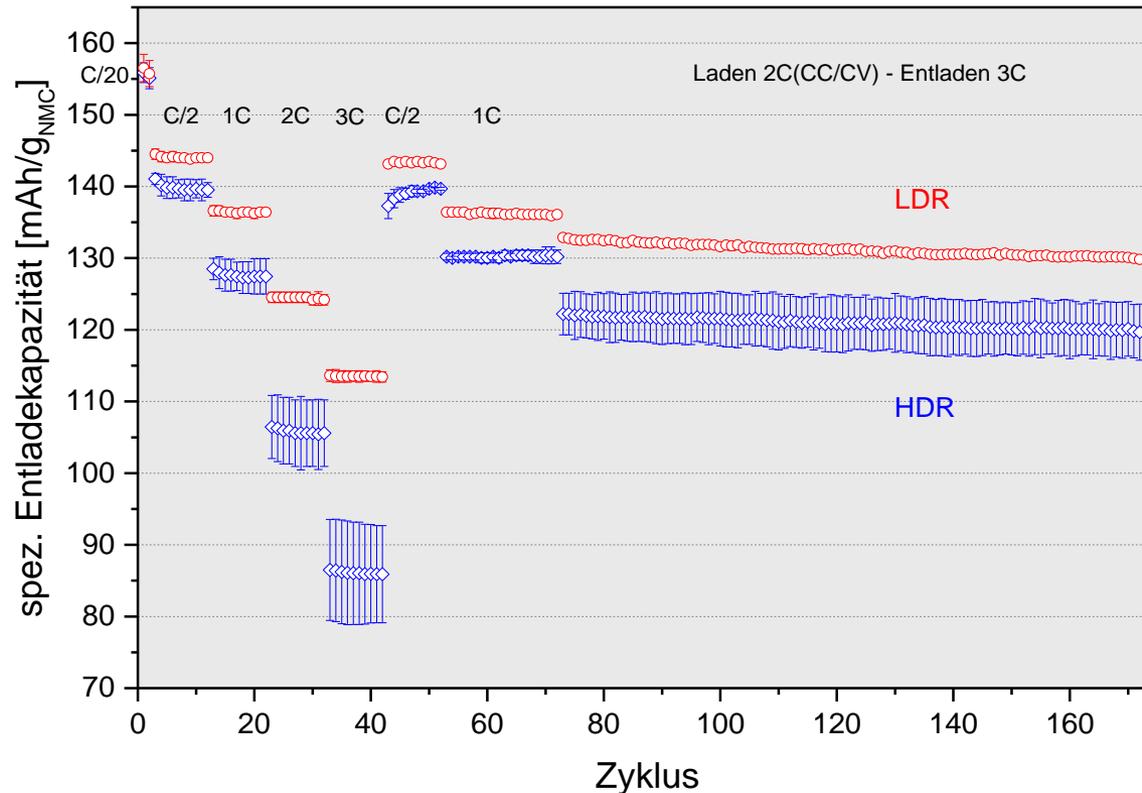
Beschreibung der Bindermigration



S. Jaiser et al., J. Power Sources 318 (2016) 210-219

Bedeutung Bindermigration für Elektrochemie

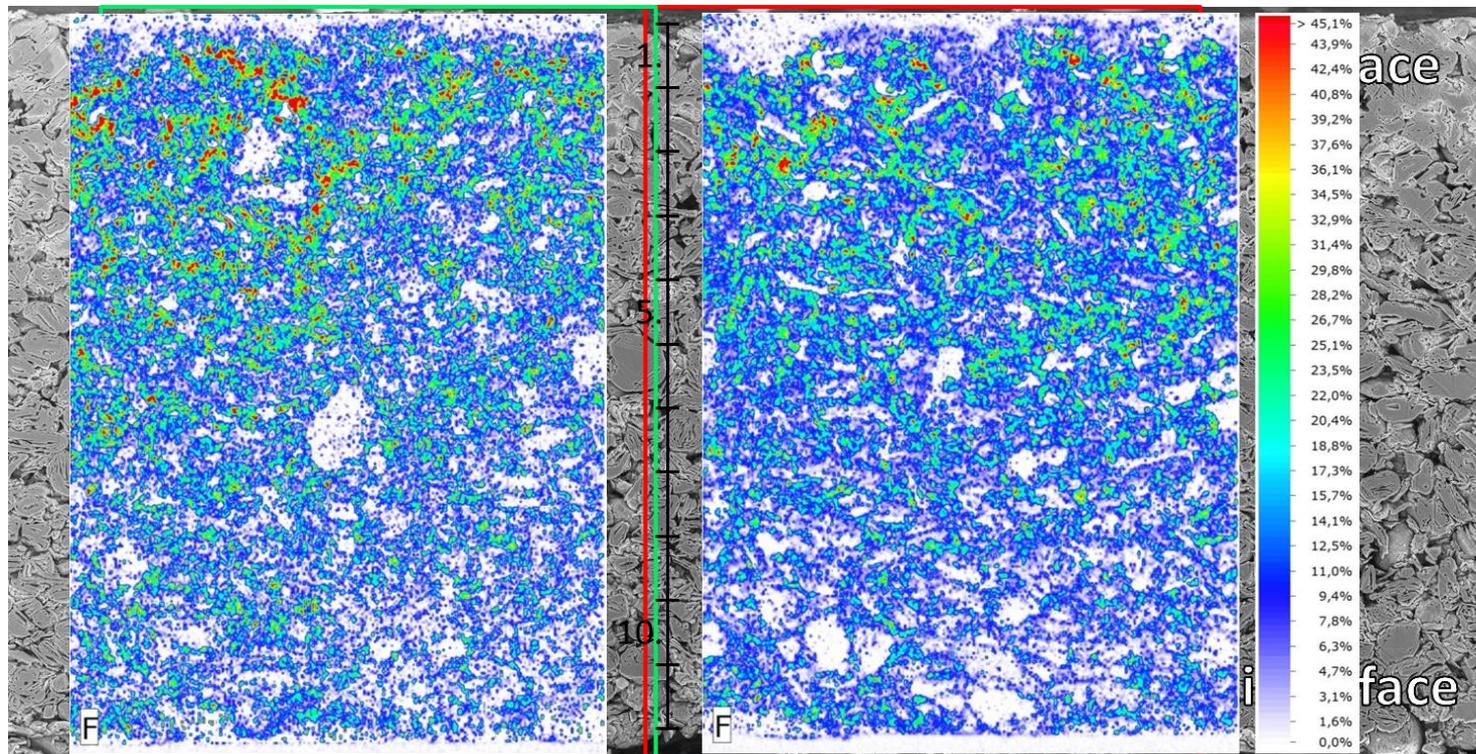
Einfluss Trocknungsbedingung Graphitanode



- Zyklentests (3.0 - 4.2V) in 5x5 cm² Pouchzellen, NMC Kathoden.
- Bindermigration führt zu Verschlechterung der Zellperformance!

Untersuchung Binderverteilung (EDX)

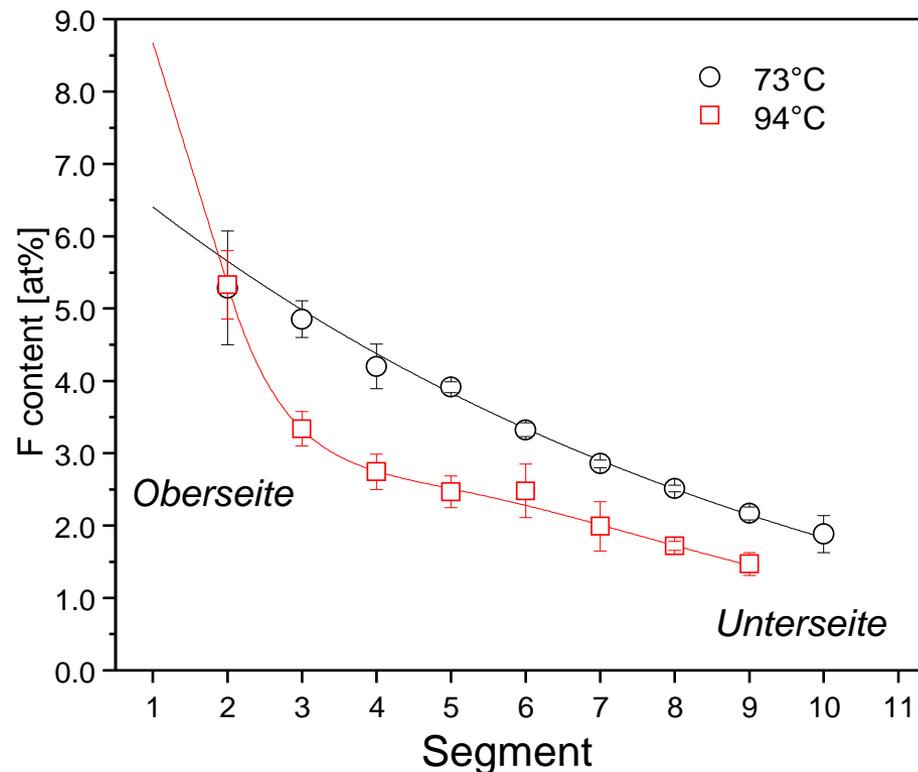
- Verlauf der Binderverteilung über die Schichtdicke?
 - „normale“ Elektroden (50-70 μm) = wenige Partikellagen (Statistik?)
 - Querschnitte an dicken Elektroden (ca. 400 μm) \rightarrow Fluor-Mapping



L. Pfaffmann, IAM-ESS

Untersuchung Binderverteilung (EDX)

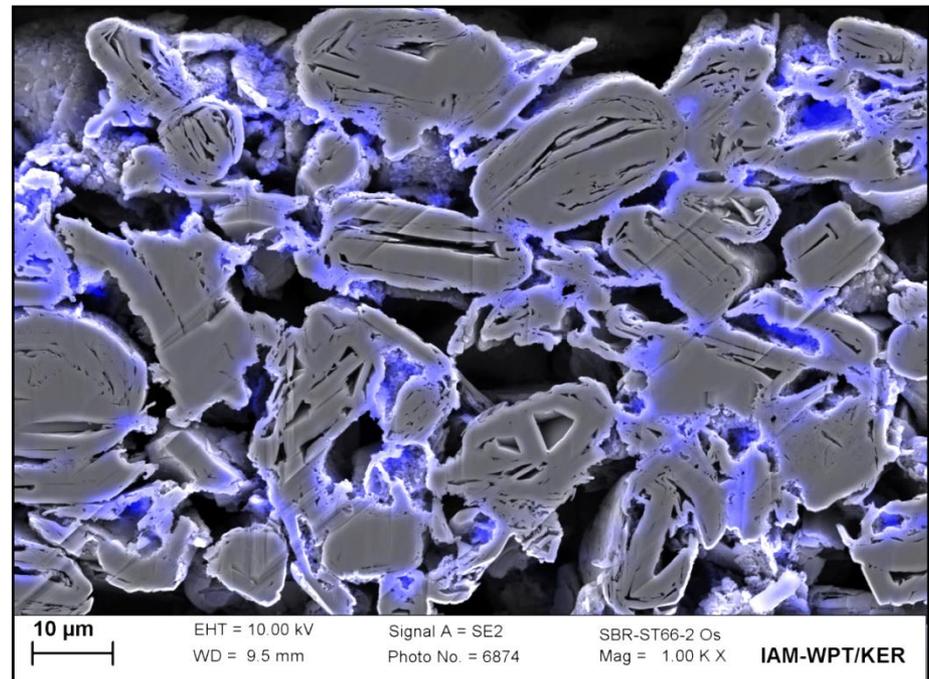
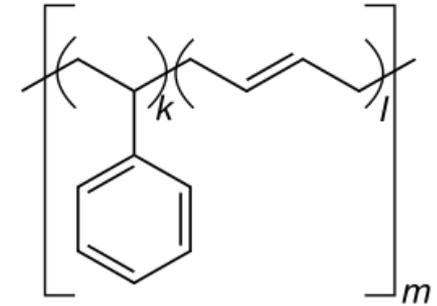
- Verlauf der Binderverteilung über die Schichtdicke?
 - Quantitative Auswertung



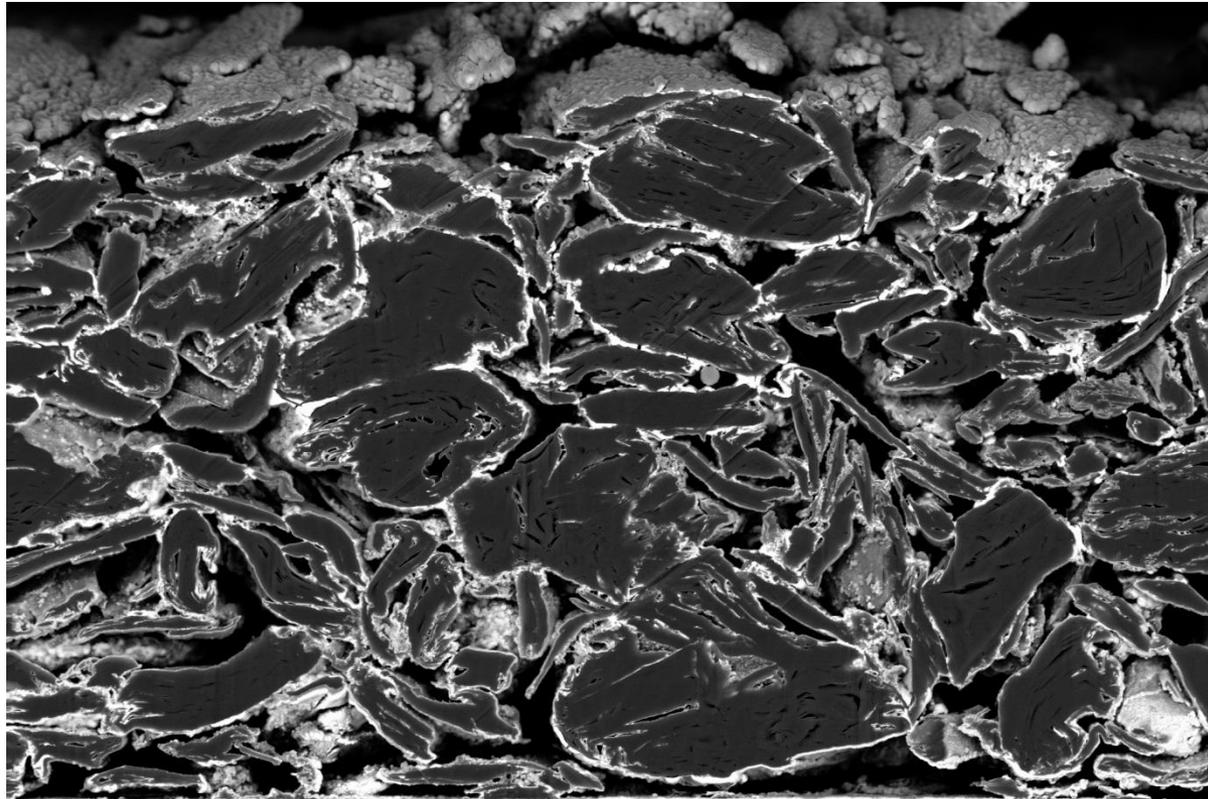
Bestimmung der Binderverteilung mittels EDX

SBR *styrene-butadiene rubber*

- Fehlende Unterscheidbarkeit zu Graphit/Ruß.
- Doppelbindung der Butadien-Einheit ist reaktiv.
- Umsetzung mit OsO_4 (Gasphase) *IAM-ESS*
 - Ankopplung Os an SBR,
 - EDX möglich!



Os-Staining zur Bestimmung der Lithium-Verteilung



10 μm ————	EHT = 10.00 kV WD = 4.6 mm	Signal A = AsB Photo No. = 3620	T26-2 10% SOC 18h OsO4 Mag = 1.00 K X IAM-WPT/KER
----------------	-------------------------------	------------------------------------	---

■ Graphitanode mit 10% SOC → OsO₄-Behandlung → Ionenätzen.

■ Os markiert Li-reiche Bereiche.

L. Pfaffmann et al., J. Power Sources 307 (2016) 762-771

Zusammenfassung Bindercharakterisierung

- **PVDF-Binder** in Graphitanoden lässt sich mit EDX gut detektieren.
- **Bindermigration** in Abhängigkeit der Trocknungsbedingungen ist zuverlässig nachweisbar.
- **SBR-Binder** deutlich schwieriger zu detektieren:
 - OsO_4 markiert Doppelbindung in SBR; 4-8 At% Os bez. Binder, *aber nur 2-3 wt.% SBR in der Schicht!*
 - 0.4 - 1.0 at.% Os auf **Ober-** bzw. **Unterseite** in Abhängigkeit der Trocknungsbedingen.
 - Binderverteilung an **Querschnitten** zumindest qualitativ nachweisbar.

Zusammenfassung

- **Ionenätzen** erlaubt detailliertere Charakterisierung der Elektroden.
- **EDX** kann unter geeigneten Randbedingungen quantitative Aussagen zur Schichthomogenität liefern.
- **Trocknungsbedingungen** sind für Binderverteilung und Elektroden-eigenschaften von großer Bedeutung.

Ausblick

- Übertragung der Bindercharakterisierung auf **Kathoden** (NMC, LFP,...)
- PVDF-Quantifizierung mittels EDX wegen **Peak-Überlagerung** von Mn, Co, Fe mit F schwierig.
- Erste Untersuchungen mit **XPS** sind vielversprechend.
- Welche Faktoren steuern **Ruß-Verteilung**?