

Michaela Scharfegger

**Elektrodenverarbeitung von lithiierten Materialien unter
Verwendung eines neuartigen Binder/Lösungsmittel Systems**

Masterarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades einer/s Diplom-Ingenieurin/Diplom-
Ingenieurs

der Studienrichtung Technische Chemie
eingereicht an der

Technischen Universität Graz
Zusammenarbeit mit Varta Micro Innovation GmbH

Dipl.-Ing. Dr.techn. Koller Stefan
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am ...23.9.2010.....



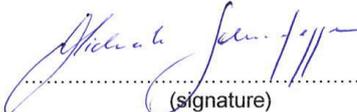
.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....23.9.2010.....
date



.....
(signature)

DANKSAGUNG

Ich möchte mich auf diesem Weg besonders bei meinen Betreuern, Dipl.-Ing. Harald Kren (Mitarbeiter der VMI GmbH) und Dipl.-Ing. Dr.techn. Stefan Koller (Geschäftsführer der VMI GmbH), sowie Andrea Droisner (Mitarbeiterin VMI GmbH) für die hervorragenden Betreuung im Rahmen meiner Masterarbeit bedanken.

Weiters bedanke ich mich herzlich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Lithium Power Group (LPG), für die gute Unterstützung bei allfälligen Fragen und Hilfestellungen bei jeglichen praktischen und theoretischen Problemen.

Für die Finanzierung meiner Masterarbeit danke ich der Firma Varta Micro Innovation GmbH und des Weiteren möchte ich mich bei der Technischen Universität Graz und dem Institut für Chemische Technologien von Materialien (ICTM) für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Natürlich möchte ich mich auch bei den Universitätsmitarbeitern des Institutes ICTM, welche für logistische, bürokratische und andere allfällige Aufgaben zuständig sind für die ausgezeichnete Betreuung bedanken.

Abschließend möchte ich mich noch bei allen Personen bedanken, die mich auf meinem Weg durch das Studium begleitet und unterstützt haben.

DANKE

Elektrodenverarbeitung von lithiierten Materialien unter Verwendung eines neuartigen Binder/Lösungsmittel Systems

Auf Grund der immer knapper werdenden Erdölreserven und des zunehmenden gesellschaftlichen Interesses an nachhaltiger Energiewirtschaft nimmt der Sektor Energiespeicherung einen immer höheren Stellenwert ein. Die Lithium-Ionen Batterie stellt innerhalb dieses aufstrebenden Gebietes ein, vor allem bei energieintensiven Anwendungen, konkurrenzloses elektrochemisches Speichermedium dar. Um diese Vormachtstellung zu sichern wird vor allem im Bereich neuer Aktivmaterialien für Lithium-Ionen Batterien intensiv geforscht.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde eines dieser neuen Aktivmaterialien synthetisiert und mittels Slurrytechnik erstmalig zu industrienahen Elektroden verarbeitet. Auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit und Reaktivität dieses Aktivmaterials musste ein für diese Materialien geeignetes Binder/Lösungsmittel System entwickelt werden. Das entwickelte, neuartige System wurde des Weiteren für einen Einsatz im Bereich von Kathodenmaterialien erfolgreich getestet.

Electrode Processing of Lithiated Electrode Materials using a Novel Binder/Solvent System

Due to decreasing fossil fuel reserves as well as rising public interests in sustainable energy economics, the sector of energy storage gains more and more importance. Within this upcoming field lithium-ion batteries represent the most powerful electrochemical storage system, especially for high-energy applications. In order to hold this supremacy, intensive research work on the development of new active materials for lithium-ion batteries takes place.

Within this master thesis one of these new active materials was synthesized and processed in an electrode by using the slurry technique. For electrode fabrication of this highly hydrolyses sensitive and reactive active material a new binder/solvent system was developed. This new binder/solvent system was also successfully tested for cathode materials.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung.....	1
2. Allgemein.....	4
2.1. Historischer Hintergrund der Lithium-Ionen Batterie.....	6
2.2. Kinetik.....	7
2.2.1. Entlade/Ladeprozesse ⁽⁶⁾	7
2.2.1. Zellspannung ⁽⁷⁾ ⁽⁶⁾	8
2.2.2. Strom-Spannungskennlinie	10
3. Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie.....	13
3.1. Aktive Bestandteile	14
3.1.1. Positive Aktivmaterialien	14
3.1.1.1. Lithiumcobaltoxide LiCoO_2	15
3.1.1.2. Lithiummanganspinelle LiMn_2O_4	16
3.1.1.3. Lithiumnickeloxid LiNiO_2	17
3.1.1.4. Gemischte Schichtoxide $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$	17
3.1.1.5. Lithiumeisenphosphat LiFePO_4	17
3.1.2. Negative Aktivmaterialien	18
3.1.2.1. Kohlenstoffbasierende Insertionsmaterialien	23
3.1.2.2. Lithium Legierungen.....	24
3.1.2.2.1. Partikelgröße	25
3.1.2.2.2. Komposite	25
3.1.2.3. Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	26
3.1.2.4. Lithium Übergangsmetallnitride $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$	26
3.2. Elektrolyte.....	27
3.3. Separatoren.....	28
3.4. Stromsammler/Batteriegehäuse.....	28
3.5. Sicherheit	29
4. Experimenteller Teil	30
4.1. Beschreibung der angewendeten Messgeräte	32
4.1.1. Zyklovoltammetrie (CV)	32
4.1.2. Sekundärelektronenmikroskop SEM.....	32
4.1.3. Röntgenbeugungsanalyse (X-Ray Diffraktometrie XRD).....	33
4.1.4. Konstantstromzyklisierung (CCC).....	34

4.1.5.	Messzellensetup für CV und CCC	34
4.2.	Elektrodenpräparation des $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ Aktivmaterialies mittels Slurrytechnik	36
4.2.1.	Synthese der Aktivmaterialien	36
4.2.2.	Elektrodenpräparation	43
4.2.2.1.	Herstellung der Elektrodenslurries	45
4.2.3.	Elektrochemische Charakterisierung der hergestellten $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ Anoden mittels Zyklovoltammetrie.....	46
4.2.3.1.	Messparameter	46
4.2.4.	Zusammenfassung der Herstellung und Charakterisierung des Aktivmaterials $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$	54
4.3.	Bewertung des neuartigen Bindersystems Oppanol B 200/Toluol.....	57
4.3.1.	Beschreibung des Binder Oppanol B 200 ⁽⁵⁴⁾	57
4.3.2.	Herstellung der Oppanol B 200/Toluol Lösung.....	60
4.3.3.	LiCoO_2 Elektrodenpräparation mittels standardmäßigem Verfahren	60
4.3.4.	LiCoO_2 Elektrodenpräparation mit neuartigen Binder/Lösungsmittel System Oppanol B 200/Toluol	62
4.3.5.	Auswertung und Vergleich der hergestellten LiCoO_2 Kathoden	65
4.3.5.1.	Ermittlung des optimalen Binderanteils in den LiCoO_2 Kathoden	65
4.3.6.	Vergleich und Bewertung des neuartigen Bindersystems mit dem standardmäßigen Bindersystem	73
4.3.7.	Zusammenfassung des Kathodenkapitels	88
	Begriffserklärung	90
	Literaturverzeichnis.....	91
	Abbildungsverzeichnis	94
	Tabellenverzeichnis	97

1 EINLEITUNG

In den letzten Jahren machte die Lithium-Ionen Batterie im Vergleich zu anderen elektrochemischen Speichersystemen eine außerordentlich rasante Entwicklung durch. Trotz immer neuer Erkenntnisse und erfolgreicher Forschungsergebnisse bietet dieses Energiespeichersystem weitere, große Entwicklungsmöglichkeiten.

Die rasante Entwicklung ist vor allem darauf zurückzuführen, dass es eine immer stärkere Nachfrage an portablen Geräten, wie Mobiltelefonen, digital Kameras, Laptops etc... gibt. Gerade im portablen Bereich können andere Batteriesysteme nicht wirklich mit Lithium-Ionen Batterien konkurrieren, da sich diese auf Grund ihrer hohen Energie und Leistungsdichten perfekt für diesen Bereich eignen.

Bevor es zu einer Vormachtstellung der Lithium-Ionen Batterie im portablen elektronischen Bereich kam, spielte der Nickel-Cadmium bzw. Nickel-Metallhydrid Akkumulator eine wichtige Rolle in diesen. Dies änderte sich aber nach der Kommerzialisierung der Lithium-Ionen Batterie im Jahre 1990 rasch. Zuvor nahmen die Nickel-Cadmium Batterie mit 30% und Nickel-Metallhydrid Batterien mit 20% Marktanteil eine beachtliche Stellung im Batterienmarkt ein. Nach 1990 stieg die Nachfrage für Lithium-Ionen Batterien drastisch an, so dass deren Anteil im Jahr 1999 50% des japanischen Marktes und im Jahre 2005 70% des gesamten Marktes ausmachte. In Summe vervielfachte sich die Marktgröße für sämtliche Ausführungsformen von Lithium-Ionen Batterien zwischen 1990 und 2005 um das Fünffache. ⁽¹⁾

Diese signifikante Entwicklung zeigt, im Vergleich zum Nickel-Cadmium und Nickel-Metallhydrid Akkumulator, das hohe Potential des Lithium-Ionen Akkumulators durch die hohe Energie und Leistungsdichte dieses Batteriesystems, sowie dessen geringen Wartungsaufwand. Dieser entsteht durch Vermeidung des Memory Effektes, der beim Nickel Cadmium Akkumulator auftritt. ⁽²⁾

Durch die hohen Leistungs- bzw. Energiedichten, welche mittels der Lithium-Ionen Batterie erzielt werden können, wurde man in jüngster Vergangenheit auf potentielle Anwendungen im Bereich von stationären, sowie Automotive Batteriesystemen aufmerksam. Als Beispiele für diese Anwendungen seien an dieser Stelle elektrische Fahrzeuge, „Uninterrupted Power Supply“ sowie mobile Roboter genannt. ⁽²⁾

Gerade im Bereich von Elektrofahrzeugen ist die Lithium-Ionen Batterie in Hinblick auf die Kombination eines Elektromotors mit einem Batteriesystem auf Grund ihrer hohen Leistungs- und Energiedichte konkurrenzlos und stellt somit einen umweltschonende, nachhaltige Alternative zu den herkömmlichen, mittels Verbrennungsmotor betriebenen, Fahrzeugen dar. Vor allem in Hinsicht auf die immer knapper werdenden Erdölreserven und den immer

stärker werdenden Auswirkungen der menschlich hervorgerufenen Umweltverschmutzung ist es von enormer Wichtigkeit das Potential von Lithium-Ionen Batterien durch intensive Forschungstätigkeiten zu forcieren. ⁽³⁾

Den beachtlichen Leistungs- und Energiedichten der Lithium-Ionen Batterien stehen durch die hohe gespeicherte Energiemenge in einem kleinen Volumen gewisse Sicherheitsrisiken entgegen. Diese Sicherheitsproblematik, nicht zuletzt auf Grund des in Lithium-Ionen Batterien verwendeten organischen Elektrolytsolvens, spielte bereits bei der Kommerzialisierung eine wichtige Rolle. An dieser Stelle sei jedoch betont, dass intensive Forschungstätigkeit in diesem Bereich bereits hervorragende Sicherheitsmechanismen sowie deutlich sicherere Materialien hervorbrachte, welche eine relativ bedenkenlose Anwendung der Lithium-Ionen Batterien in der Gesellschaft gewährleisten.

Ein beträchtliches Problem, sowie aktuell eines der am intensivsten beforschten Themen innerhalb der Lithium-Ionen Forschung ist die Alterung dieses Batteriesystems. Das Alterungsverhalten von Lithium-Ionen Batterien ist im Vergleich zu anderen Batteriesystemen wie NiCd- bzw. NiMH-Batterien zwar deutlich schwächer ausgeprägt, jedoch bedürfen die zuvor genannten neuen Anwendungen von Lithium-Ionen Batterien einer Lebensdauer, die selbst die derzeitigen Lebensdauergrenze von Lithium-Ionen Batterien übersteigen.

Unter Alterungsverhalten versteht man den Kapazitätsverlust wie Leistungsverlust der Batterie nach einer gewissen Anzahl von Lade-/Entladezyklen bzw. auch einer längeren Lagerung. Dieser Kapazitätsverlust mit fortwährendem Betrieb einer Batterie resultiert auf Grund mehrerer Ursachen, wie zum Beispiel der Volumenzunahme durch unvollständig desolvatisierte Interkalate an der negativen Elektrode, durch Strukturänderung bei zu hoher Delithierung an der positiven Elektrode, durch Elektrolytzersetzung bei der Bildung der notwendigen Solid Electrolyte Interphase (SEI), durch die Bildung von Dendriten sowie einigen weiteren Ursachen.

Wie schon erwähnt kommt es zu einer laufenden Weiter- und Neuentwicklung im Bereich der positiven sowie negativen Aktivmassen sowie des Elektrolyten und trotzdem stößt die Lithium-Ionen Technik immer wieder schnell an ihren Grenzen, vor allem in den Bereichen Größe, Leistung und Langlebigkeit von Lithium-Ionen Batterien. ⁽⁴⁾

Die Thematik Langlebigkeit bzw. die Unterdrückung von Alterungserscheinungen stellt eine der Aufgabenstellungen dieser Diplomarbeit dar. Hinsichtlich der Vermeidung von Kapazitätsverlusten mit fortwährenden Betrieb von Lithium-Ionen Batterien wird weltweit intensiv an neuen Aktivmaterialien bzw. der Verbesserung von bestehenden Aktivmaterialien, sowie neuen Elektrolytkomponenten geforscht. Einen der Hauptgründe für Zellalterung stellt der Verlust von mobilem, reversibel in Anode bzw. Kathode speicherbaren Lithium-Ionen dar. ⁽⁵⁾

Diesem Effekt kann dadurch entgegengewirkt werden, indem innerhalb der Zelle ein zusätzlicher Lithiumpool generiert wird, welcher die, bei der Fertigung der Zelle in der Kathode gespeicherten, mobilen Lithium-Ionen ergänzt. Durch diesen erweiterten Lithiumpool ist es möglich Alterungserscheinungen, welche auf dem Verlust von mobilen Lithium beruhen hinaus zu zögern.

Zu diesem Zweck soll das Anodenaktivmaterial nach Stand der Technik durch ein bereits bekanntes Aktivmaterial ergänzt werden. Dieses Material ist in der Lage, innerhalb des ersten Delithierungsprozesses mehr Lithium-Ionen auszulagern als es in den folgenden Zyklen speichern kann.

Dieses Material, welches in der vorliegenden Diplomarbeit noch detailliert diskutiert wird, fungiert somit als anodenseitiges Lithiumspendermaterial. Der wissenschaftliche Neuwert der Arbeit ist darin begründet, dass es bisher nicht möglich war dieses Lithiumspendermaterial auf Grund des hydrolyseempfindlichen Charakters in Slurrytechnik zu prozessieren. Auch der Begriff Slurrytechnik wird an späterer Stelle detailliert vorgestellt, beschreibt im Wesentlichen jedoch den Fertigungsprozess von Elektroden nach Stand der Technik. Um das zuvor beschriebene Lithiumspendermaterial nutzbar zu machen, erfolgt eine Adaptierung dieses Prozesses hinsichtlich des verwendeten Binder/Lösungsmittel Gemisches. Im Zuge dieser Forschung konnte das bisher nicht prozessierbare Lithiumspendermaterial erfolgreich mittels Slurrytechnik verarbeitet werden. Es wurde des Weiteren gefunden, dass sich dieses neuartige Binder/Lösungsmittel Gemisch auch hervorragend für die Prozessierung von weiteren, heute gebräuchlichen Aktivmaterialien eignet.

2 ALLGEMEIN

Eine Batterie ist ein elektrochemisches Energiespeichersystem, das die in ihr gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandelt. Eine Batterie besteht eigentlich aus mehreren in Serie oder Parallel geschalteten Einzelsystemen. Diese Einzelsysteme sind elektrochemische Zellen, welche als Galvanisches Element bezeichnet werden. ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ Heute werden jedoch auch einzelne Galvanische Elemente als Batterie bezeichnet.

Je nach Arbeitsprinzip unterteilt man die elektrochemischen Zellen in drei Gruppen.

Primäre Zellen beruhen auf einer nicht reversiblen, elektrochemischen Reaktion und sind somit nicht wiederaufladbar. Ein Beispiel für eine primäre Zelle ist das Leclanché Element.

Sekundäre Zellen, welche auch als Akkumulatoren bezeichnet werden, sind im Gegensatz zu primären Zellen wiederaufladbar. Dies ist nur auf Grund einer reversiblen elektrochemischen Reaktion in der Zelle möglich.

Brennstoffzellen arbeiten im Gegensatz zu sekundären Zellen nicht in einem geschlossenen System, sondern in einem offenen System in dem ständig Reaktanten zu- und abgeführt werden. Dabei wird meist Wasserstoff und Sauerstoff/Luft zugeführt und das entstehende Wasser abgeführt. ⁽⁶⁾ ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾

Wie eingangs bereits kurz erklärt wurde, wandelt eine elektrochemische Zelle chemische Energie in elektrische Energie um. Im Grunde ist der dadurch erhaltene, elektrische Strom ein Strom von Elektronen, die durch elektrochemische Prozesse an einer Elektrode erzeugt werden und über den äußeren Verbraucherstromkreis zur anderen, Elektronen verbrauchenden Elektrode transportiert werden. Im Gegensatz zum Elektronenstrom wird die Ladung zwischen positiver und negativer Elektrode mittels positiven bzw. negativen Ionen im Elektrolyten transportiert. Eine allgemeine Darstellung einer elektrochemischen Zelle zeigt die Abbildung 1.

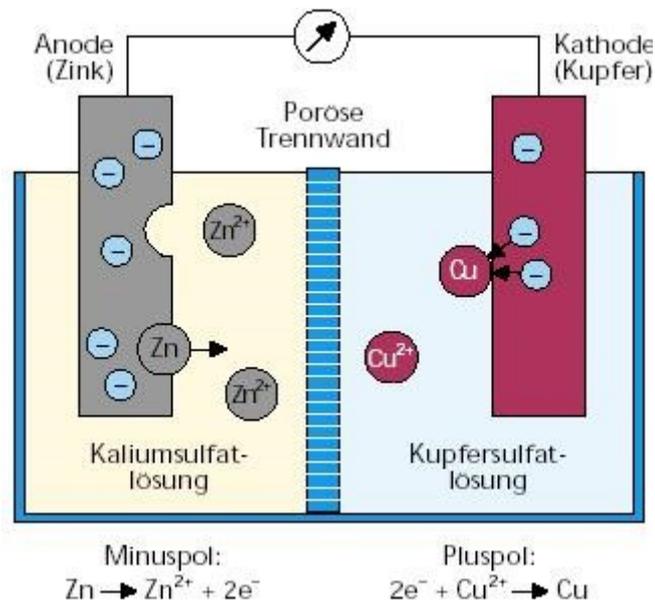


Abbildung 1: Galvanische Zelle⁽¹⁰⁾

Die elektrochemische Zelle setzt sich aus zwei Elektroden zusammen, die in einen Elektrolyten eintauchen und über einen äußeren Verbraucherstromkreis verbunden sind. Eine räumliche Trennung der Elektrodenräume wird mittels eines ionenleitfähigen Separators erreicht, welcher die Elektroden elektrisch voneinander isolieren muss. Als negative Elektrode wird die Elektrode bezeichnet, welche im Bezug auf die Gegenelektrode ein negativeres Redoxpotential aufweist. An ihr findet beim Entladen ein Oxidationsprozess statt, resultierend in einem Freisetzen von Elektronen. An der positiven Elektroden findet gleichzeitig ein Reduktionsprozess statt, der die gleiche Menge an Elektronen wieder verbraucht. In Summe setzt sich die energieliefernde Reaktion aus diesen zwei Teilreaktionen zusammen, welche räumlich getrennt, aber dennoch miteinander gekoppelt sind.

Bei wiederaufladbaren Zellen kommt es auf Grund der an den Elektroden abwechselnd stattfindenden Reduktions- bzw. Oxidationsprozesse zu reversiblen Lade- und Entladezyklen.⁽⁷⁾⁽¹¹⁾

2.1 Historischer Hintergrund der Lithium-Ionen Batterie

Den Grundstein der Forschung an Lithium-Ionen Batterien setzte die primäre Lithium Batterie, die als Anode metallisches Lithium nutzte. Die Kommerzialisierung dieser primären Lithium Batterie erfolgte zwischen 1973 und 1976 und nutzte als Kathode Kohlenstofffluoride $(CF)_m$ und als Anode metallisches Lithium.

In den Folgejahren der Kommerzialisierung dieser zylindrischen $Li/(CF)_m$ Batterie wurden weitere primäre Lithium Batteriesysteme mit unterschiedlichen Kathodenmaterialien wie z.B. MnO_2 , $SOCl_2$, FeS_2 , CuO entwickelt und in den Batteriemarkt eingeführt. Anwendung fanden diese Batterien damals vor allem im medizinischen und militärischen Bereich.

Es folgte eine intensive Forschung daran primäre Lithium Batterien zu einer wiederaufladbaren Batterien weiterzuentwickeln, was in den frühen 1980er auch gelang. Diese sekundäre Lithium Batterie beinhaltete zu diesem Zeitpunkt metallisches Lithium als negative Elektrode. Als positive Elektrode setzte man Materialien ein, die eine Interkalation (reversible Aufnahme und Abgabe von Lithium) oder eine topochemische Reaktion mit Lithium eingehen konnten. Die damals verwendeten Materialien waren vor allem Sulfide (z.B. CuS , NiS , SiS_2 , MnS), Selenide (z.B. $NbSe_2$, $NbSe_3$), Sulfospinelle (z.B. $CuCo_2S_4$), Übergangsmetalloxide (z.B. V_2O_5 , MoO_2), organische Verbindungen und andere (z.B. PbF_2 , PbO).⁽¹⁾

Im Jahre 1989 kam es zur ersten Kommerzialisierung einer wiederaufladbaren Lithium Batterie, bei der MoS_2 als positive Elektrode und metallisches Lithium als negative Elektrode genutzt wurde. Da diese Systeme metallisches Lithium als negatives Aktivmaterial verwendeten, erfolgte im Sommer 1989 ein Unfall, in dem ein Mobiltelefon während der Verwendung Feuer fing. Dieser Unfall wurde auf einen inneren Kurzschluss zurückgeführt, welcher durch Kontakt von Dendriten, die an der Anodenoberfläche gebildet werden, mit der Kathode verursacht wurde. Die Auswirkungen auf Forschung und Entwicklung im Bereich Lithium Batterien auf Grund diesen Vorfalles waren, dass nahezu alle Forschungen und Entwicklungen von Lithium Batterien, welche metallisches Lithium als negatives Aktivmaterial verwendeten, auf Grund des hohen Sicherheitsrisikos gestoppt wurden. Als Konsequenz davon entwickelte im Februar 1990, Sony Energytec eine sichere wiederaufladbare Batterie, die als Lithium-Ionen Batterie bezeichnet wurde. Anstatt von metallischen Lithium für die negative Elektrode wurde ein kohlenstoffbasierendes Material genutzt, als positive Elektrode wurde Lithiumcobaltoxid eingesetzt und als Elektrolyt wurde ein organisches Solvent mit Leitsalz verwendet. In dieser Batterie erfolgte während der Lade- und Entladezyklen eine Insertion bzw. Extraktion von Lithium-Ionen sowohl an der positiven wie auch an der negativen Elektrode.

Durch den Verzicht auf metallisches Lithium konnte die Formation von Lithiumdendriten verhindert werden und somit auch dieser Aspekt des Sicherheitsrisikos gesenkt werden. ⁽¹⁾

2.2 Kinetik

2.2.1 Entlade/Ladeprozesse ⁽⁶⁾

Während des Entladungsschritts wird das negative Aktivmaterial oxidiert und es kommt zur Freisetzung von Elektronen am selbigen. Zeitgleich werden Elektronen vom positiven Aktivmaterial aufgenommen, wobei dieses gleichzeitig reduziert wird. Der Elektronenstrom wird über einen externen Verbraucherkreislauf, der beide Elektroden verbindet, transportiert. Dieser Elektronenstrom wird durch einen, innerhalb des Elektrolyten stattfindenden, Ionenstrom zwischen den Elektroden ausgeglichen. Der Massentransport zwischen den Elektroden kann mittels des ersten Faraday'schen Gesetz beschrieben werden. ⁽¹²⁾

$$m = \frac{M}{z \cdot F} * I * t \quad [\text{Eq 1}]$$

$$Q = I * t \quad [\text{Eq 2}]$$

*m ...aktive Masse; M ...molare Masse; z ...Anzahl der ausgetauschten Elektronen;
F ... Faraday Konstante 96485 C mol⁻¹; Q...elektrische Ladung; I...elektrischer Strom;
t...Zeit*

Faraday bemerkte außerdem, dass bei verschiedenen Elektrodenreaktionen und bei gleicher Menge an Ladung, das Verhältnis der reagierenden Massen gleich dem Verhältnis der äquivalenten Massen ist, was zum zweiten Faraday'schen Gesetz führte.

$$\frac{m_A}{m_B} = \left(\frac{M_A |z_B|}{M_B |z_A|} \right) \quad [\text{Eq 3}]$$

m_A...aktive Masse (Komponente A); M_A...molare Masse(Komponente A); z_A...Anzahl der ausgetauschten Elektronen (Komponente A)

m_B...aktive Masse (Komponente B); M_B...molare Masse(Komponente B); z_B...Anzahl der ausgetauschten Elektronen (Komponente B)

Damit ein Ladeprozess entstehen kann muss die elektrochemische Reaktion reversibel sein, was beim Ladeprozess im Allgemeinen dazu führt, dass die Ionen an der negativen Elektrode reduziert und an der positiven Elektrode oxidiert werden. In primären Zellen ist diese Reversibilität der Reaktion nicht gegeben. Es sollte an solchen Systemen nie ein Ladevorgang durchgeführt werden, da die Möglichkeit besteht, dass es zu elektrochemischen Nebenreaktionen, wie zum Beispiel der Zersetzung des Elektrolyten kommt, was wiederum bis zu einer explosionsartigen Reaktion ausarten kann. ⁽¹³⁾

2.2.1 Zellspannung ^{(7) (6)}

In einer galvanischen Zelle ist es nicht möglich die einzelnen Elektrodenpotentiale zu bestimmen, denn es kann lediglich die Differenz zwischen dem positiven und negativen Elektrodenpotential bestimmt werden. Für die Bestimmung der Potentialdifferenz muss sich ein elektrochemisches Gleichgewicht (GGW) an den Phasengrenzen Elektrode/Elektrolyt einstellen. Die Zellspannung im Gleichgewicht (offene Zellspannung) bzw. die Potentialdifferenz unter Gleichgewichtsbedingungen, wird mit folgender Gleichung bestimmt.

$$\Delta\varepsilon_{00} = E^0_{(positive\ Elektrode)} - E^0_{(negative\ Elektrode)} \quad [\text{Eq 4}]$$

$\Delta\varepsilon_{00}$... Zellspannung im GGW; $E^0_{(positive\ Elektrode)}$...Standard Potential der positiven Elektrode; $E^0_{(negative\ Elektrode)}$...Standard Potential der negativen Elektrode

Ein Gleichgewichtszustand zwischen zwei Elektroden ist dann vorhanden, wenn nach außen hin kein Strom fließt.

Die Zellspannung kann in einer elektrochemischen Zelle entweder während dem Entladen und Laden zwischen den Polen gemessen werden, oder direkt mit Hilfe der thermodynamischen Daten der Zellreaktion. Die zwei Werte können sich auf Grund von Inhibierungen im Gleichgewichtszustand oder durch Seitenreaktion bei Messung der Zellspannung zwischen den Polen geringfügig unterscheiden.

Wie soeben erwähnt kann die Zellspannung auch über die thermodynamischen Daten der Batterie ermittelt werden. Als Grundlage hierfür wird die Gibbs-Helmholtz Reaktion herangezogen.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\text{Eq 5}]$$

ΔG ... freie Reaktionsenergie (nutzbare elektrische Energie); ΔH ... theoretisch verfügbare Enthalpie; T ... Temperatur; ΔS ... Entropie

Die Enthalpie ΔH und das Produkt aus Temperatur und Entropie $T\Delta S$, beschreiben im Allgemeinen die Menge an Energie, welche reversibel während der Reaktion verbraucht bzw. erhalten wird.

Um mittels freier Energie ΔG die Zellspannung ermitteln zu können müssen bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Die Zellreaktion muss reversibel pro umgewandelter Formeleinheit sein und der erzeugte Strom muss infinit klein gehalten werden, damit die Zellspannung gleich der Zellspannung im Gleichgewicht ist. Außerdem darf, damit folgende Gleichung gültig ist, kein Konzentrationsgradient im Elektrolyten entstehen.⁽⁶⁾

$$\Delta G = -z * F * \Delta \varepsilon_0 \quad [\text{Eq 6}]$$

$\Delta \varepsilon_0$... Zellspannung

Jegliche Weiterentwicklungen im Bereich der Lithium-Ionen Batterie sind darauf fokussiert die freie Energie, somit die nutzbare elektrische Energie zu verbessern. Sämtliche Verbesserung des Betriebssystems der Batterie, durch Kapazitätserhöhungen jeglicher Art, haben dem zufolge das Resultat einer Verbesserung der freien Energie.

Für die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Zellspannung im Gleichgewicht kann die Nernst Gleichung verwendet werden.⁽¹⁴⁾

$$\Delta \varepsilon_0 = \Delta \varepsilon_{00} + \frac{RT}{zF} * \sum v_i * \ln c_i \quad [\text{Eq 7}]$$

R ... Gaskonstante; v_i ... stöchiometrischer Faktor (Komponenten i);
 c_i ... Konzentration (Komponenten i)

Für eine Metallionenelektrode gilt die folgende Nernst Gleichung:

$$\Delta\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon_{00} + \frac{RT}{zF} * \ln\left(\frac{c_{Me^{2+}}}{c_{Me}}\right) \quad [\text{Eq 8}]$$

$c_{Me^{2+}}$...Konzentration der Metallionen; c_{Me} ...Konzentration des Metalls

Diese Gleichung findet vor allem für Konzentrationsberechnung Anwendung.

2.2.2 Strom-Spannungskennlinie

Ein wichtiges Instrument für die Charakterisierung einer elektrochemischen Zelle ist die Strom-Spannungskurve, welche sich durch die Auftragung der Zellspannung gegen den Entladungsstrom ergibt.

Die elektrische Leistung, welche eine Batterie zu einem bestimmten Zeitpunkt liefert, ist das Produkt des erhaltenen Stromes I mit der Zellspannung der Batterie.

$$P = U * I \quad [\text{Eq 9}]$$

P ...Spezifische Leistung (Wkg^{-1}); Leistungsdichte (Wl^{-1}), U ...Spannung

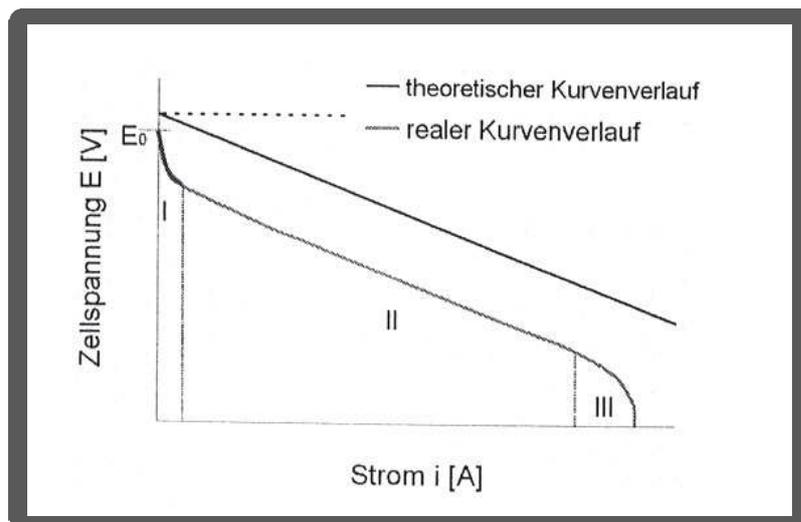


Abbildung 2: Strom-Spannungskennlinie ⁽¹⁵⁾

Wie in Abbildung 2 dargestellt kommt es zu einer Abweichungen der theoretischen und der experimentellen Strom-Spannungskennlinie. Diese Abweichung wird durch Überspannungen hervorgerufen. Überspannungen sind die Differenzen der praktischer Potentiale der Halbzellen von den theoretischen. Diese Abweichungen zur theoretischen Spannung entstehen durch bestimmte Einflüsse, die limitierend auf die Reaktionen an der Phasengrenze wirken, was eine Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit zu Folge hat.

$$\eta = E - E_0 \quad [\text{Eq 10}]$$

η ...Überspannung; E ...Zellspannung; E_0 ...Zellspannung im GGW

Bei niedrigen Stromdichten, somit den in Abbildung 2 dargestellten Bereich I, wird die Abweichung der praktischen zur idealen Kennlinie durch Durchtritts-, Reaktionsüberspannungen, interne Ströme und Mischpotentiale verursacht. Im Bereich II der Strom-Spannungskennlinie kommt es zu einem linearen Spannungsabfall, wobei dieser ohmsche Spannungsverlust den Elektrolytwiderstand und den Widerständen im System zugeschrieben werden kann. Der Spannungsabfall im Bereich III kann den Diffusionsüberspannungen zugeordnet werden.

Ein anderes wichtiges Instrument für die Charakterisierung eines Batteriesystems ist die Entlade- bzw. Ladekurve, wobei die Zellspannung gegen die Entlade- bzw. Ladekapazität aufgetragen wird. Bei einer idealen Batterie würde nach dem Verbrauch der gespeicherten Energie, die Zellspannung in einem Schritt gegen Null abfallen.

Das Produkt der Kapazität der Elektrodenmaterialien und der Spannung bezogen auf deren Masse, ist die spezifische Energie der Batterie. Vor allem in Hinsicht auf den Bereich der mobilen Anwendungen ist man stark bemüht die spezifische Energie der Batterien zu erhöhen.

Eine der wichtigsten Kenngrößen einer Batterie ist die Kapazität (Ah). Die Kapazität ist die Anzahl der Elektronen, die eine Zelle fähig ist zu speichern bzw. abzugeben. Die Zahl der aufgenommen oder abgegebenen Elektronen pro Masseneinheit wird als spezifische Ladung (Ah/kg), pro Volumeneinheit als Ladungsdichte (Ah/l) bezeichnet.

Eine weitere, zur Beschreibung der Batteriecharakteristika wichtige Größe, stellt die *Effizienz* der Batterie dar, welche sich auf zwei Arten beschreiben lässt.

$$q_{Ah} = \frac{Q_{discharge}}{Q_{charge}} \quad [\text{Eq 11}]$$

q_{Ah} ...Coulometrische Effizienz (Ladungseffizienz); $Q_{discharge}$...Ladung die von Akkumulator erzeugt wird; Q_{charge} ... Ladung die benötigt wird den Akkumulator zu laden

$$q_{Wh} = q_{Ah} * \frac{\bar{U}_{discharge}}{\bar{U}_{charge}} \quad [\text{Eq 12}]$$

q_{Wh} ...Energieeffizienz; $\bar{U}_{discharge}$...Klemmspannung (Entladevorgang);
 \bar{U}_{charge} ... Klemmspannung (Ladevorgang)

Die in einer Batterie enthaltene Energie wird durch folgende Formel beschrieben.

$$W = \int_{t_1}^{t_2} U(t) * I(t) * dt \quad [\text{Eq 13}]$$

Wobei die spezifische Energie, die Energie pro Masseneinheit und die Energiedichte, die Energie pro Volumeneinheit beschreibt.

Die *Lebensdauer* einer Batterie gibt Auskunft über das Verhalten der Batterie im Betrieb. Die Anzahl der Zyklen einer Batterie sind ein Indikator dafür wie oft sie geladen und entladen werden kann ohne dass eine bestimmte Mindestkapazität erreicht wird.

3 AUFBAU EINER LITHIUM-IONEN BATTERIE

Die Bestandteile der Lithium-Ionen Batterie kann man in aktive und inaktive Bestandteile unterteilen. Dabei sind aktive Bestandteile im Gegensatz zu inaktiven Bestandteilen direkt am elektrochemischen Prozess beteiligt. Das positive und negative Aktivmaterial zählen zu den aktiven Bestandteilen der Batterie. Somit zählen die Bestandteile, wie das Gehäuse der Batterie, Separator, Elektrolyt, Stromableiter usw., zu den inaktiven Teilen der Batterie, da sie nicht aktiv in den elektrochemischen Prozess eingreifen.



Abbildung 3: Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie ⁽⁵⁸⁾

Die Abbildung 4 stellt die innerhalb einer Lithium-Ionen Batterie ablaufenden, elektrochemischen Prozesse graphisch dar.

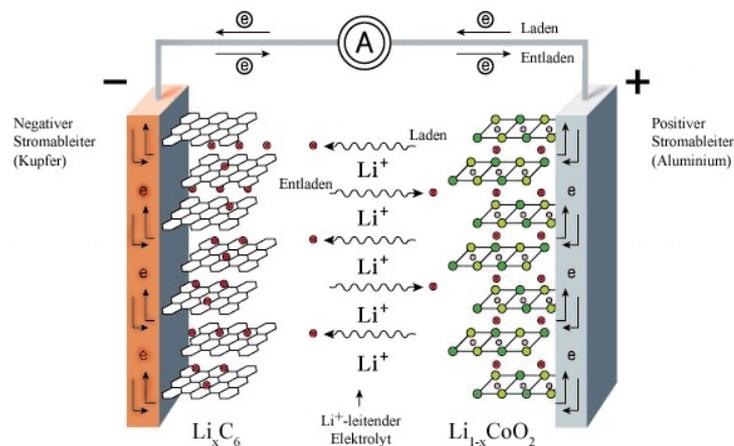


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle ⁽³⁾

3.1 Aktive Bestandteile

Zellpotential, Kapazität und Energiedichte einer Batterie sind stark von den intrinsischen Eigenschaften der positiven und negativen Elektrode abhängig. Des Weiteren sind Zyklenstabilität, Betriebszeit und Sicherheit einer Batterie abhängig von der Natur, sowie der Stabilität der Elektroden, des Elektrolyten, deren Grenzfläche und der Stabilität des Elektrodenmaterials. ⁽⁴⁾

3.1.1 Positive Aktivmaterialien

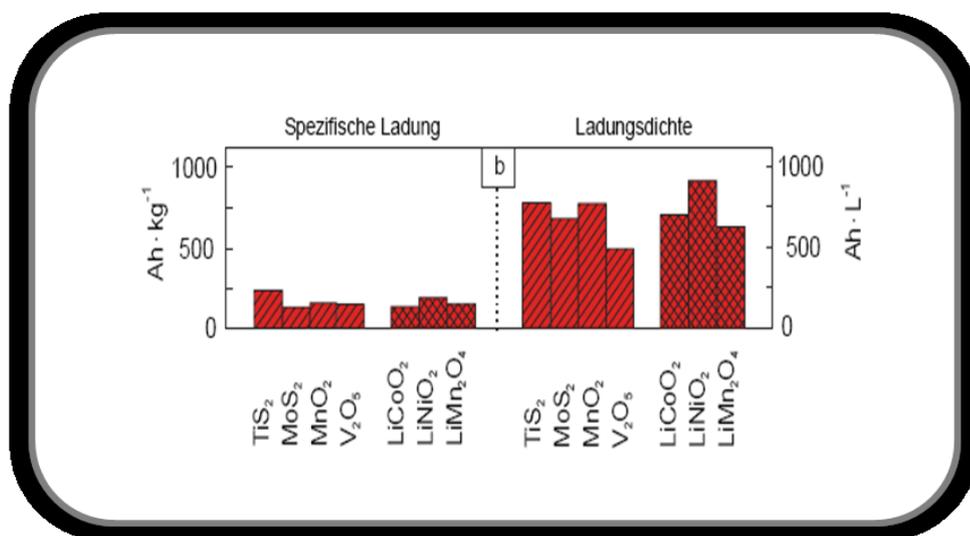


Abbildung 5: Spezifische Ladungen und Ladungsdichten von positiven Aktivmaterialien ⁽⁷⁾

In den Anfängen von sekundären Lithium Batterien wurde als negatives Elektrodenmaterial metallisches Lithium genutzt, was eine nahezu unendliche Lithiumquelle in der Zelle darstellte. Aus Sicherheitsgründen werden aktuell nicht mehr metallisches Lithium, sondern zur Interkalation von Lithium-Ionen befähigte Materialien verwendet. Diese Materialien können Lithium-Ionen reversibel abgeben und aufnehmen. Als negative Elektrodenmaterialien werden Materialien verwendet, die keine Lithium-Ionen beinhalten. Aus diesem Grund muss das positive Elektrodenmaterial im ersten Ladeschritt als Lithiumquelle fungieren.

Im Falle eines lithiumfreien, positiven Elektrodenmaterials muss dieses im ersten Entladezyklus mit einer negativen Elektrode kombiniert werden, die dann als Lithiumquelle verwendet werden kann. Die Elektrodenperformance der positiven Elektrode ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, Morphologie und Kristallstruktur der elektroaktiven

Partikel. Es wird bei der positiven Elektrode eine Erhöhung der Packungsdichte, eine Erniedrigung der aktiven Oberfläche der Elektrolyt/Elektroden-Phase und eine Reduktion der Transportdistanz im Festkörper angestrebt. ⁽⁴⁾

Die Klassifizierung der Kathodenmaterialien erfolgt einerseits nach ihren Lithium-Insertionsmechanismen, wobei hier 1D, 2D und 3D Materialien unterschieden werden, sowie andererseits nach dem Spannungsbereich in dem diese arbeiten. Dabei unterscheidet man 3, 4 und 5-Volt Materialien. ⁽¹⁶⁾

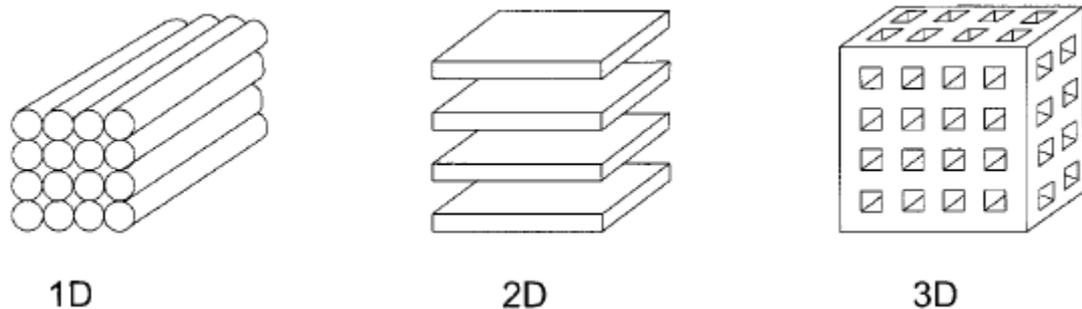


Abbildung 6: Struktureller Aufbau von 1, 2 und 3D positiven Wirtsmaterialien ⁽¹⁷⁾

3.1.1.1 Lithiumcobaltoxide LiCoO_2

Lithiumcobaltoxid hat eine schichtartige Kristallstruktur und arbeitet in einem Spannungsbereich von 3,5-4,3 Volt (gegenüber Lithium). Das Material zeichnet sich durch eine gute Zyklenstabilität (über 500 Zyklen mit 80-90% Kapazitätsretention), gute Strukturstabilität, moderate Energiedichte und eine geringe Selbstentladung aus. Dem steht mit $140 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ eine relativ mäßige gravimetrische Kapazität gegenüber. Trotz einiger Nachteile dieses Materials wird LiCoO_2 überwiegend in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt. Nachteilig sind vor allem die Sicherheitsprobleme bedingt durch Überladung der Zelle, da diese zu starker Delithierung des Materials und dadurch verbundenen irreversiblen Strukturänderungen und Sauerstoffentwicklung führt. Des Weiteren stellen die zu berücksichtigenden Ressourcenprobleme von Kobalt und damit verbundene, hohe Preisschwankungen Nachteile dar. ⁽⁴⁾⁽¹⁶⁾

3.1.1.2 Lithiummanganspinelle LiMn_2O_4

Durch die hohen Kosten von LiCoO_2 wird intensiv nach alternativen, positiven Elektrodenmaterialien gesucht, wobei eine solche Alternative das Lithiummanganoxid darstellt. ⁽¹⁸⁾ LiMn_2O_4 hat einen spinellartigen Strukturaufbau, liefert eine Zellspannung von 4 Volt ⁽¹⁹⁾ und ermöglicht eine spezifische Ladung von $100\text{-}120 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$. Durch die dreidimensionale Struktur hat LiMn_2O_4 eine bessere Aufnahmefähigkeit für Lithium als Lithiumcobaltoxid. Außerdem ist das Material deutlich billiger als LiCoO_2 und hat durch die Spinellstruktur eine hohe Strukturstabilität. Nachteile des Materials sind die relativ niedrige praktische Kapazität, sowie die hohe Sensibilität gegenüber Überladung und Tiefentladung. Bei Potentialen von unter 3 V kommt es zu irreversiblen Strukturänderungen, während Potentiale von über 4,4 V zur Freisetzung von Mn^{2+} -Ionen führen, die in weiterer Folge durch Plattierung auf der negativen Elektrode die SEI vergiften. Des Weiteren ist das Material nicht mit dem LiPF_6 Leitsalz kompatibel ^{(20) (4)}

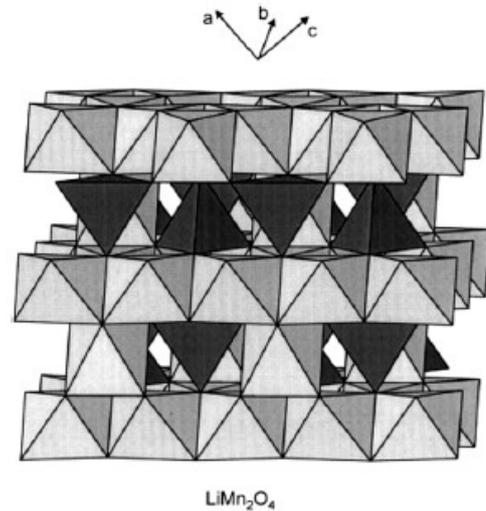


Abbildung 7: Dreidimensionale Kristallstruktur von LiMn_2O_4 ⁽¹⁷⁾

3.1.1.3 Lithiumnickeloxid LiNiO_2

Sowohl Lithiumcobaltoxid als auch Lithiumnickeloxid haben eine $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Struktur. Die Synthese von LiNiO_2 ist schwieriger als die von LiCoO_2 , aber dennoch bringt dieses Material einige Vorteile mit sich. Diese sind zum Beispiel die höhere Verfügbarkeit an natürlichen Ressourcen, die niedrigeren Kosten des Materials,^{(21) (22) (23) (24)} sowie die höhere Kapazität von LiNiO_2 gegenüber LiCoO_2 . Der Nachteil des Materials liegt darin, dass es eine exotherme Reaktion mit den Elektrolyten

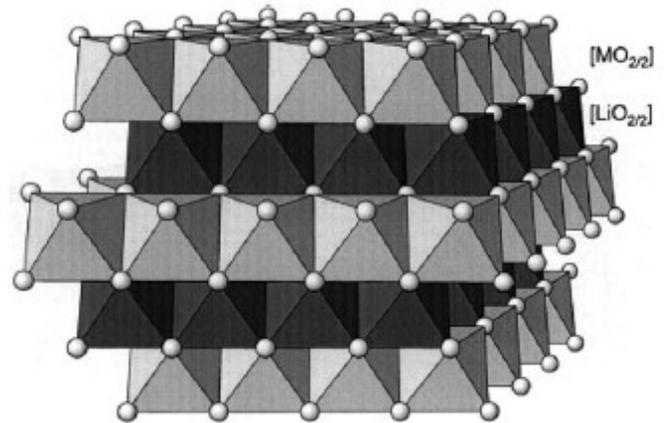


Abbildung 8: Zweidimensionale Kristallstruktur von LiMO_2 des $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Typs⁽¹⁷⁾

eingehen kann, mit dem ein Zusammenbruch der LiNiO_2 Struktur sowie gravierende Sicherheitsprobleme auf Grund der Sauerstoffentwicklung einher gehen.⁽⁴⁾

3.1.1.4 Gemischte Schichtoxide $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$

Vorteile dieses Materials gegenüber des kommerziell verwendeten LiCoO_2 sind vor allem die niedrigeren Kosten, die durch die Senkung des Kobaltgehaltes erreicht werden, die höhere spezifische Kapazität und die bessere Widerstandsfähigkeit gegen Überladung.^{(16) (4)}

3.1.1.5 Lithiumeisenphosphat LiFePO_4

Lithiumeisenphosphat hat eine dreidimensionale phospho-olivin Struktur. Gegenüber Lithiumcobaltoxid hat es den Vorteil, dass es zu keiner Sauerstoffentwicklung durch Überladung kommen kann. Des Weiteren besitzt das Material eine gute Zyklenstabilität und eine hohe Lebensdauer und zeichnet sich durch geringe Kosten der Ausgangsmaterialien aus. Die Hauptprobleme sind die schlechte Elektronenleitfähigkeit und die relativ geringe Energiedichte dieses Materials. Anwendung findet LiFePO_4 überwiegend in großdimensionierten Zellen und aufgrund der ausgezeichneten Sicherheit im biomedizinischen Bereich.^{(16) (4)}

3.1.2 Negative Aktivmaterialien

Im Gegensatz zu der positiven Elektrode ist bei der negativen Elektrode ein niedriges Redoxpotential erwünscht, was metallisches Lithium mit $-3,045\text{V}^{(6)(25)}$ (gegen die Normalwasserstoffelektrode) hervorragend erfüllt. Wie bei der positiven Elektrode wird auch bei der negativen Elektrode eine hohe Kapazität pro Masseneinheit und Volumen angestrebt. Auch dies wird wiederum durch metallisches Lithium mit einer spezifischen Ladung von $3,862\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ⁽⁶⁾⁽²⁵⁾ und einer Ladungsdichte von $2062\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁽²⁵⁾ erfüllt.

Aktivmaterial	Gewicht / g mol^{-1}	Ladungs- äquivalent	Äquivalent- masse / $\text{g mol}^{-1} \text{F}^{-1}$ ^b	Spezifische Ladung / Ah kg^{-1}	Elektroden- potential / V ^c	Batterie (Beispiel)
Pb	207,20 ^a	2	103,60	259	-0,13	Pb-PbO ₂
Cd	112,42 ^a	2	56,21	477	-0,40	Ni-Cd
LaNi ₅ H ₈ (MH ^d)	438,40 ^a	6	73,07	366,7	±0,00	Ni-MH
Zn	65,38 ^a	2	32,69	820	-0,76	Zn-MnO ₂
Li	6,94 ^a	1	6,94	3862	-3,05	Li-MnO ₂
Na	22,94 ^a	1	22,99	1168	-2,71	Na-NiCl ₂

^a Daten beziehen sich auf das geladene Aktivmaterial. Eventuelle aktive Elektrolytmassen, z.B. H₂SO₄ im Bleiakku oder H₂O im Ni-Cd-Akku, sowie alle inaktiven Massen sind nicht berücksichtigt. ^b F = Faradaykonstante = 96485 As mol⁻¹ (As = Amperesekunde). ^c im Gleichgewicht, unter Standardbedingungen, gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode. ^d Metallhydrid.

Abbildung 9: Negative Aktivmaterialien von unterschiedlichen Batteriesystemen ⁽⁷⁾

Diese Eigenschaften kann metallisches Lithium, wie in Abbildung 9 beim Vergleich von negativen Elektroden unterschiedlicher Batterien gezeigt, exzellent erfüllen. Aus diesen Gründen wird metallisches Lithium schon seit 1980 als Anodenmaterial in primären Lithium Batterien eingesetzt. ⁽²⁶⁾

Der Einsatz von metallischen Lithium in Sekundärbatterien, kann auf Grund der niedrigen Zyklenstabilität und des hohen Sicherheitsrisikos nicht befürwortet werden. Dieses Sicherheitsproblem wird vor allem durch interne Kurzschlüsse verursacht. Der Grund dafür sind an der Oberfläche des metallischen Lithium, durch nadelförmige Abscheidung von Lithium-Ionen beim Ladevorgang, entstehende Lithiumdendrite. Die Spitzen dieser Lithiumdendrite stellen in den folgenden Ladezyklen die bevorzugte Region für die neuerliche Abscheidung von Lithium-Ionen dar. Somit „wachsen“ diese Dendriten durch wiederholtes Zyklieren von der Anodenoberfläche zur Kathode und führen zu einem internen Kurzschluss.

Des Weiteren können sich diese Lithiumdendrite beim Entladevorgang wieder von der Anodenoberfläche ablösen und werden so von der Anode elektrisch isoliert. Dieses isolierte Lithium nimmt nicht mehr am elektrochemischen Prozess teil und wird daher auch als totes Lithium bezeichnet. (27) (28) (29)

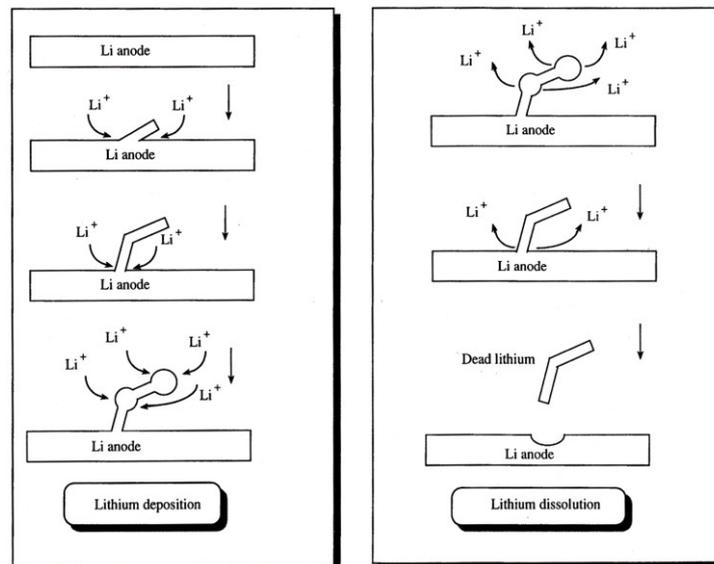


Abbildung 10: Lithiumablagerung und -ablösung⁽⁶⁾

Auf Grund dieser Probleme mussten Alternativen für das metallische Lithium als negatives Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen Batterien gefunden werden.

Eine Alternative wurde im Bereich von Lithium-Ionen-Einlagerungsmaterialien gefunden, da es in diesen sogenannten Interkalationsverbindungen idealerweise zu einer elektrochemischen Einlagerung von Lithium-Ionen in die Wirtssubstanz kommt, ohne dass diese Einlagerung die Struktur des Wirtsmaterials zerstört. Bei der Einlagerung der Ionen in das Wirtsgitter, welches zum Beispiel eine Schicht-, Röhren- oder Käfigstruktur aufweisen kann, kommt es in den meisten Fällen zu einer Volumenzunahme. Die Interkalation der Lithium-Ionen und die dazu gehörige Elektronenreaktion findet nur dann statt, wenn das Potential der Metallionen höher als das Potential des Wirtes ist, und somit eine entsprechende Triebkraft vorliegt. Die Ionen können sich 1-, 2- oder 3-dimensional einlagern, wobei es während der Einlagerung bzw. Auslagerung zu einer gleichzeitigen reduktiven bzw. oxidativen Polarisation des Wirtsgitters im Elektrolyten kommt. Diese Ionen-/Elektronentransfers sind meistens reversibel, wobei durch diesen Vorgang das Wirtsmaterial zu einem Mischleiter wird, der des Öfteren bessere elektronische Leitfähigkeit als das Ausgangsmaterial aufweist.⁽⁷⁾

Die Gastionen im Wirtsgitter weisen vor allem in Schichtstrukturen hohe Beweglichkeit auf, wobei es durch die gleichzeitige Aufnahme von Elektronen in das Wirtsgitter zu einer Neutralisierung der Ionen im Wirtsmaterial kommt. Durch die niedrigere Lithium-Aktivität der Einlagerungsverbindungen gegenüber dem metallischen Lithium kommt es je nach Ladezustand zu einer Verschiebung des Elektrodenpotentials, hin zu weniger negativen Werten. In Lithium Legierungen, wo die viel kleineren Lithium-Ionen und nicht Lithium Atome wie in metallischem Lithium vorliegen, können gleiche bzw. sogar höhere äquivalente Ladungsdichten als bei der Verwendung von metallischen Lithium als Anodenmaterial erzielt werden.⁽¹⁵⁾⁽⁷⁾

Somit sind Lithium Legierungen für die Anwendung von negativen Elektroden gegenüber anderen Einlagerungsverbindungen theoretisch vorteilhafter. Da es aber zu Struktur- und Volumenänderung (100-300%) während der Lithium-Ionen Interkalation bei diesen Materialien kommt, ist der Einsatz zur Zeit nur bedingt, in Form von Kompositen realisierbar. Diese Volumenvergrößerung kommt durch die Aufnahme der großen Lithiummengen zustande und ist für die geringe Zyklenstabilität dieser Materialien verantwortlich.⁽⁷⁾

Aus diesen Gründen kommen im kommerziellen Bereich überwiegend LiC_n -Einlagerungsverbindungen zum Einsatz, auch wenn diese eine geringere spezifische Ladung von theoretisch $372 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ ⁽⁶⁾, im Vergleich zu Lithium Legierungen, wie zum Beispiel von $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ mit theoretisch $4200 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$, aufweisen.

Die Vorteile von LiC_n -Verbindungen liegen in der hervorragenden Zyklen- (über 1000) und Strukturstabilität. Diese gute Zyklen- bzw. Strukturstabilität wird vor allem durch die Art der Lithium-Ionen Aufnahme unterstützt, da der schichtartig aufgebaute graphitische Kohlenstoff nur ein Lithium-Ion je 6 Kohlenstoffatome innerhalb der Schichten aufnimmt und es nur zu einer ~10%igen Volumenänderung kommt.⁽⁷⁾

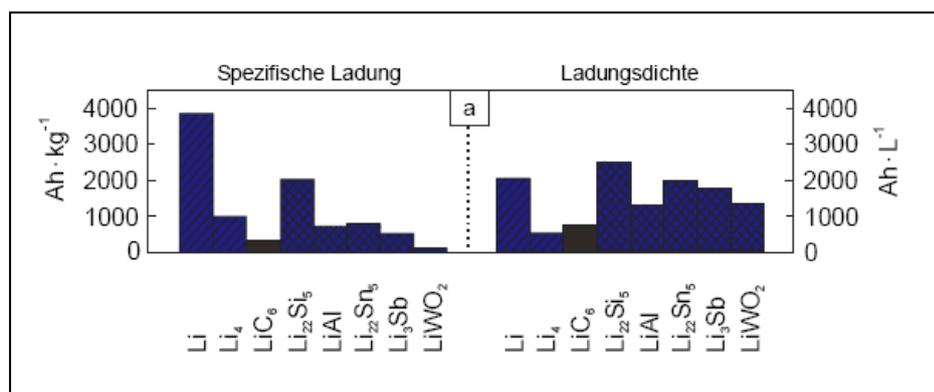


Abbildung 11: Spezifische Ladung und Ladungsdichten von negativen Aktivmaterialien⁽⁷⁾

LiC_n -Einlagerungsverbindungen, metallisches Lithium und Lithium Legierungen haben gemeinsam, dass sie in den verwendeten organischen Elektrolyten instabil sind. In geeigneten, organischen Elektrolyten wird das Aktivmaterial jedoch durch die Ausbildung einer elektronisch isolierenden, aber Lithium-Ionen-leitenden Deckschicht aus Elektrolytzersetzungsprodukten gegenüber Korrosion im Elektrolyten geschützt. Diese Deckschicht wird auch als SEI („Solid Electrolyte Interphase“) bezeichnet und ist in Abbildung 12 dargestellt.

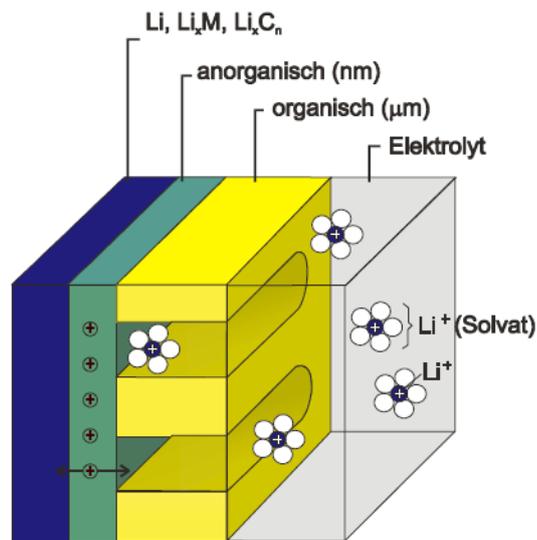


Abbildung 12: Schematische Darstellung der "Solid Electrolyte Interphase" auf Lithium in organischen Elektrolyten ⁽⁷⁾

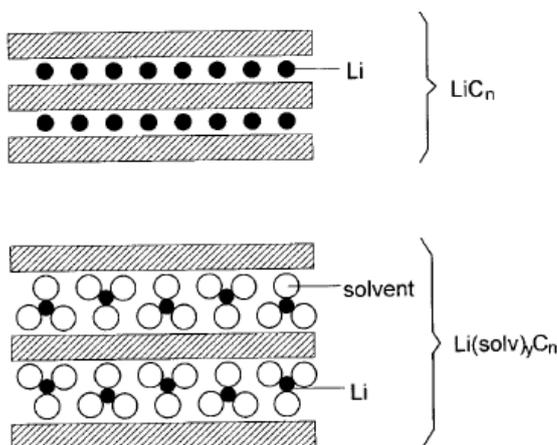


Abbildung 13: Schematische Darstellung von binären LiC_n - und ternären $\text{Li(solvent)}_y\text{C}_n\text{LiC}_n$ -Einlagerungsverbindungen ^{(59) (6)}

Die SEI setzt sich aus organischen (Polymere und Oligomere) und anorganischen (Li_2CO_3 , LiF) Elektrolytzersetzungsprodukten zusammen. Die schützende Deckschicht an der Elektrodenoberfläche hat im Falle von LiC_n -Einlagerungsverbindungen nicht nur die Aufgabe die negative Elektrode vor weiterer Korrosion im Elektrolyten zu schützen, sondern sie verhindert auch, dass es zu einer Einlagerung von solvatisierten Lithium Ionen kommt.

Diese solvatisierten Lithium-Ionen

Interkalationen haben starke Volumen- und Strukturänderung in der Schichtstruktur der LiC_n -Verbindung zur Folge (siehe Abbildung 13). Die Aufgabe der SEI ist das idealerweise vollständige Abstreifen der Solvathülle der solvatisierten Lithium-Ionen. Diese Solvathülle ist ein Art Käfig von Gegenionen bzw. Leitsalzmolekülen, welche das Lithium-Ion während dem Transport im Elektrolyten, umhüllen. ^{(7) (15)}

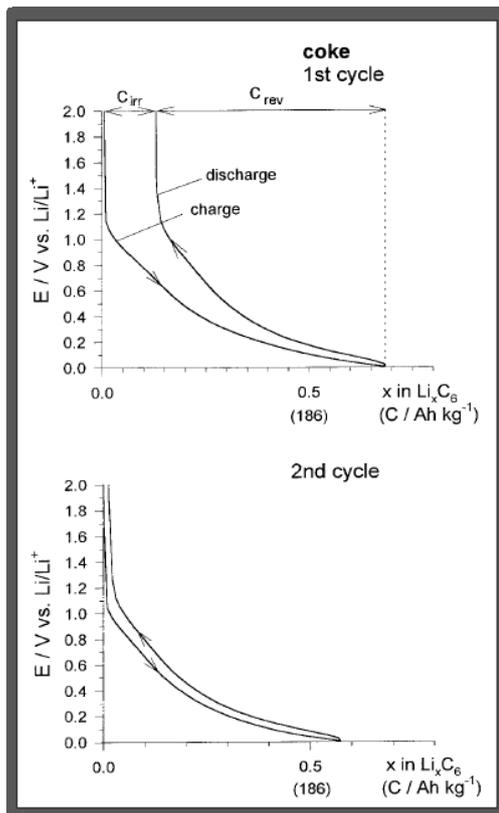


Abbildung 14: Erster und zweiter Zyklus einer Konstantstrom Lade/Entladekurve von Hard Carbon in einem $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ -Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat Elektrolyten (C_{irr} =irreversible spezifische Ladung, C_{rev} =reversible spezifische Ladung) ^{(60) (6)}

Da es bei der Bildung der SEI zu einem irreversiblen Lithium- und Elektrolytverbrauch kommt, bezeichnet man die dafür benötigte Ladung als „irreversible Kapazität“. Da kohlenstoffbasierende Aktivmaterialien im delithiierten Zustand eingesetzt werden, kommt es im Zuge des ersten Ladezyklus zur Bildung der SEI, wobei die positive Elektrode dabei als Lithiumquelle fungiert. Dabei kann bis zu einem Drittel der Nennkapazität der Batterie durch die Ausbildung der SEI in den ersten Zyklen verloren gehen.

Dementsprechend wäre es wünschenswert durch das Einbringen einer Lithiumquelle in das negative Aktivmaterial diesen Kapazitätsverlust in den ersten Zyklen zu kompensieren. Als Lithiumquelle könnte $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}$) benutzt werden, welches als Kompositmaterial in eine entsprechende Elektrode eingebracht wird. Dieses Material könnte als Lithium Donator in den ersten Zyklen fungieren und dennoch reversibel Lithium-Ionen mit einer Kapazität von bis zu $300 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ aufnehmen bzw. abgeben.

3.1.2.1 Kohlenstoffbasierende Insertionsmaterialien

Wie schon mehrmals in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, werden in kommerziellen Lithium-Ionen Batterien hauptsächlich kohlenstoffbasierende negative Elektroden eingesetzt. Gründe hierfür sind vor allem die hohe Strukturstabilität, die hohe spezifische Ladung sowie das stark negative Redoxpotential. Bei der Einführung der Lithium-Ionen Batterie im Jahre 1990 wurden noch niederkristalline, auf Kohlenstoff basierende Materialien verwendet, doch mit der Nachfrage für längere Betriebszeiten und Kompatibilität wurden diese mehr und mehr durch graphitische Kohlenstoffmaterialien ersetzt.

Dieser graphitische Kohlenstoff hat zumeist einen hexagonalen Schichtstrukturaufbau der C-Atome. Bei der Interkalation in das graphitische Material kommt es zu einer Einlagerung der Lithium-Ionen zwischen den Schichten, wobei bei vollständiger Lithiierung eine theoretische

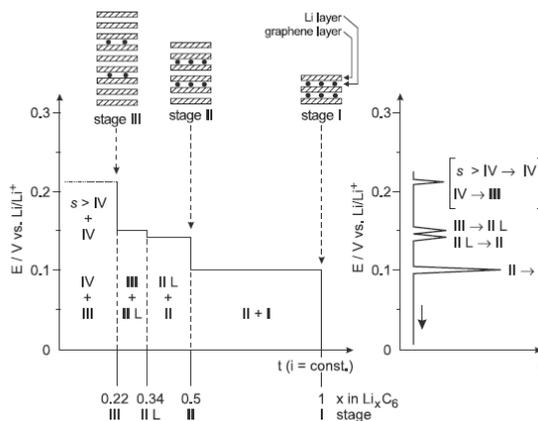


Abbildung 16: Li^+ Einlagerung zwischen den Schichten ⁽¹⁷⁾

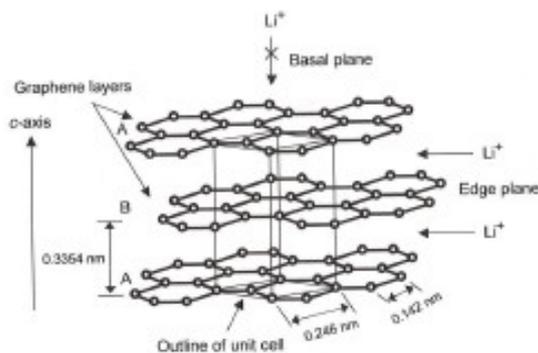


Abbildung 15: Kristallstruktur von hexagonalem Graphit ⁽²⁹⁾

Verbindung von LiC_6 mit einer spezifische Ladung von $372 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ entsteht. ⁽⁴⁾ Dabei erfolgt die Füllung der Schichten, wie Abbildung 16 zeigt, nicht gleichzeitig, sondern es kommt zu einer stufenweisen Füllung.

Bei den Modifikationen des Kohlenstoffs unterscheidet man im Allgemeinen zwischen Diamanten, welche aus sp^3 -hybridisierten Kohlenwasserstoffen bestehen und Graphiten, die aus sp^2 -hybridisierten Kohlenwasserstoffen bestehen. Interessant für negative Elektrodenmaterialien sind die Gruppe der Graphite, welche in einer Schichtstruktur aufgebaut sind. Diese Schichten bestehen aus hexagonal angeordneten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomplatten. Diese werden durch schwache Van der Waals Kräfte zusammen gehalten wodurch sich ein ABAB Stapelfolge entlang der c-Achse ergibt, was Abbildung 15 zeigt. ⁽²⁹⁾

Es kann zwischen graphitischen Kohlenstoffmaterialien, welche in natürlichen und synthetischen Graphiten eingeteilt sind, sowie nicht graphitischen Kohlenstoffmaterialien, eingeteilt in weiche und harte Kohlenstoffmaterialien sogenannte „Soft“ und „Hard Carbons“,

unterschieden werden. Künstlich hergestellte Graphitmaterialien (carbon black, aktivierter Kohlenstoff, Kohlenstofffasern und Koks) sind mehr oder weniger ungeordnet und haben einige Defekte in ihrer Stapelstruktur.

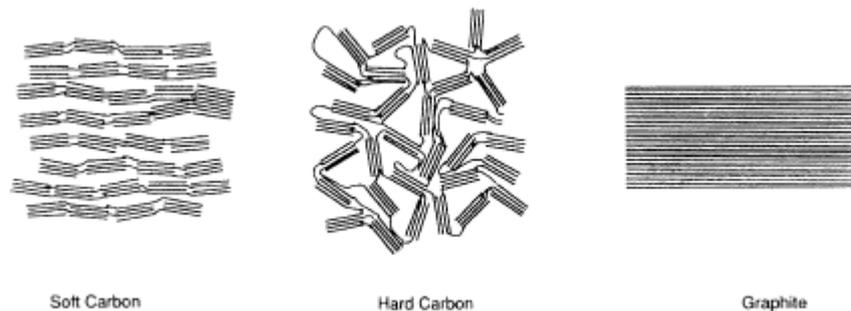


Abbildung 17: Struktureller Aufbau von Soft Carbons, Hard Carbons und Graphite ⁽⁶⁴⁾

Kohlenstoffbasierende Materialien, welche bei niedrigen Temperaturen behandelt wurden besitzen eine amorphe Struktur und man unterteilt sie in die graphitisierbare „soft carbons“ und in die nicht graphitisierbare „hard carbons“.

„Soft carbons“ bestehen aus kleinen Kristalliten die nahezu alle in die gleiche Richtung ausgerichtet sind, während diese Kristalliten in „hard carbons“ keine einheitliche Ausrichtung haben und stark untereinander vernetzt sind. Da mit steigender Kristallinität bei „Soft Carbons“, gleichbedeutend mit dem Grad der Graphitisierung, es zu einer Senkung der Kapazität kommt, ist dies gerade bei der synthetischen Herstellung von Kohlenstoffmaterialien ein wichtiger Herstellungsparameter. ⁽¹⁷⁾

3.1.2.2 Lithium Legierungen

Legierungen von Lithium mit Aluminium, Zinn oder Silizium haben, wie Abbildung 11 zeigt, eine signifikant höhere Insertionskapazität als kommerziell genutzte Graphite. Diese höhere Insertionskapazität gegenüber Lithium-Ionen bringt aber auch den Nachteil mit sich, dass es zu einer starken Volumenänderung während der Insertion bzw. Extraktion der Lithium-Ionen kommt. Die meisten Metalle zeigen eine Expansionsrate von über 100%, wobei Graphit eine Expansionsrate von lediglich ca. 10% und Lithiumtitanat überhaupt keine Volumenänderung zeigt. Die starke Änderung im Volumen und Struktur der Legierung führt innerhalb der ersten Zyklen zu einem hohen mechanischen Stress nicht nur in den Aktivmaterialpartikel selbst, sondern auch zwischen Aktivmaterial und Stromsammler, resultierend in einer Rissbildung

bis hin zur Pulverisierung der Legierung. In Summe führt dies zum Verlust des Kontaktes zwischen Elektrodenmaterial und Stromsammler. Um das zu verhindern wurde in den letzten Jahren intensiv daran gearbeitet mit Hilfe des Designs bzw. Herstellungsverfahren die irreversiblen Volumenänderungen der Lithium Legierungen zu kompensieren. Grundsätzlich bieten sich dabei zwei Möglichkeiten der Regulierung der Volumenexpansion an: einerseits durch Reduktion der Partikelgröße sowie andererseits die Verwendung von Kompositmaterialien.⁽³⁰⁾

3.1.2.2.1 Partikelgröße

Durch die Reduktion der Partikelgröße des Aktivmaterials in den Nanobereich ist es möglich die Zyklenstabilität zu erhöhen, was auf die kleinere absolute Volumenexpansion und die dadurch geminderte Pulverisierung zurückzuführen ist. Allerdings erfolgt dadurch auch eine Erhöhung der reaktiven Oberfläche, wodurch mehr Ladung für die Bildung der SEI benötigt wird, was wiederum zu einem erhöhten irreversiblen Kapazitätsverlust führt. Dem gegenüber steht eine Erhöhung der Reaktionskinetik. In der Praxis kann diese Dimensionsminimierung der Reaktionsphase für Bulkmaterialien mittels Dünnschichttechnik realisiert werden.^{(30) (16)}

3.1.2.2.2 Komposite

Die Kompositmethode zur Regulierung der Volumenexpansion in Lithium Legierungen beruht darauf, dass nur eines der Komposite als aktives Material genutzt wird und das andere als ein Art Puffer für die Volumenexpansion fungiert. Eine Realisierung wird durch Komposite mit einem aktiven Material wie zum Beispiel Zinn, Aluminium und Silizium, welches in eine inaktive Matrix eingebettet wird, ermöglicht. Intermetallische Verbindungen wie zum Beispiel Sn_2Co , Sn_2Fe und SnSb gehören zu diesen Kompositverbindungen, wobei im Falle von Sn_2Fe , das Zinn bei der Lithium-Ionen Insertion eine Li-Sn Legierung ausbildet und gleichzeitig kleine Eisenkörner gebildet werden, welche die inaktive Matrix darstellen. SnSb Verbindung arbeiten auf dem Prinzip von unterschiedlichen Potentialen. Es gibt Komposite die aus Multiphasen zusammengesetzt sind, wobei ein solches Beispiel Silizium oder Cadmium eingebettet in $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ Matrix darstellt. Dabei wird in einem Potentialbereich gearbeitet in dem die $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ Matrix nicht reaktiv ist. Des Weiteren gibt es Multiphasen Legierungen die auf unterschiedlichen Lithium Reaktivitäten beruhen. Sehr vielversprechend sind Nanokomposite, wie zum Beispiel ein nanodisperser Si/C Komposit.^{(30) (16)}

3.1.2.3 Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Ein weiteres Material, das als negatives Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien genutzt werden kann, ist Lithiumtitanat. Vorteile dieses Materials sind die hohe Leistungsdichte und Temperaturstabilität. Den Nachteil stellt die relativ geringe Kapazität dar, die im Vergleich zu Graphit-basierenden Anoden nur halb so groß ist. ⁽³²⁾

3.1.2.4 Lithium-Übergangsmetallnitride $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$

Um eine fortwährende Verbesserung der Lithium-Ionen-Batterien zu gewährleisten wird an vielversprechenden neuen Elektrodenmaterialien geforscht. Ein solches vielversprechendes, negatives Elektrodenmaterial stellen Lithium-Übergangsmetallnitride dar, wobei als Übergangsmetall vor allem Co, Cu und Ni erforscht wurden. Das Material verspricht hohe, stabile und reversible Kapazität. Zum Beispiel zeigt, dass mit Abstand am meisten erforschte Material $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ eine spezifische Kapazität von $900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, was über das Doppelte der spezifischen Kapazität der kommerziell eingesetzten kohlenstoffbasierenden Anodenmaterialien ist. Nachteile dieser Materialien sind vor allem die mangelnde Zyklenstabilität und die starke Hydrolyseempfindlichkeit, was die Verarbeitung dieses Materials zu einer Elektrode erschwert. ^{(33) (34)}

Lithiumnitrid ist ein guter Lithium-Ionenleiter, welcher sich aus Schichten von $\text{Li}_2^{1+}\text{N}^{3-}$ mit Li^{1+} Ionen zwischen den Schichten zusammensetzt. Dieses Lithiumnitrid kann ein ternäres Lithium-Übergangsmetallsystem mit Cu, Co und Ni bilden, indem die Lithium-Ionen zwischen den Li_2N -Schichten des Li_3N durch die jeweiligen Metallionen substituiert werden. ⁽³⁴⁾

Da dieses Material schon lithiiert ist könnte es auch mit unlithiierten Kathodenmaterialien kombiniert werden und somit als Lithiumquelle im Batteriesystem fungieren.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit wäre der Einsatz als Kompensator für den irreversiblen Kapazitätsverlust in den ersten Zyklen von z.B. siliziumbasierenden Elektroden.

3.2 Elektrolyte

Der Elektrolyt, in den die zwei Elektroden eintauchen, fungiert grundsätzlich als Elektronenbarriere und Ionenleiter. Wichtiger Parameter für einen Elektrolyten ist eine hohe elektrochemische Stabilität in einem relativ breitem Potentialfenster.

Es kann zwischen flüssigen und festen Elektrolyten unterschieden werden. Im kommerziellen Bereich werden überwiegend nur flüssige Elektrolyte eingesetzt, da feste Elektrolyte bzw. Polymerelektrolyte trotz großer Bemühung, die Leitfähigkeit von flüssigen Elektrolyten bei weitem nicht erreichen können. Doch die Forschung konzentriert sich in jüngster Zeit nicht mehr strikt auf feste Elektrolyte, sondern zunehmend auf Gelelektrolyte, welche eine Mischung aus festen und flüssigen Elektrolyten darstellen. Ein Gelelektrolyt besteht im Grunde aus einem porösen Festkörper, dessen Poren mit einem flüssigen Elektrolyten gefüllt sind. Dieser breitet sich in den Poren aus und lässt somit das feste Material aufquellen. Diese Art von Elektrolyten verbindet die positiven Eigenschaften von flüssigen Elektrolyten, wie gute Leitfähigkeit, mit den positiven Eigenschaften von festen Elektrolyten.^{(35) (36)} Durch die Immobilisierung des flüssigen Elektrolyten soll ein Auslaufen bei der Beschädigung des Zellgehäuses verhindert werden, da das Leitsalz an der Luft Flusssäure bilden kann.⁽¹⁵⁾

Im Allgemeinen bestehen flüssige Elektrolyte aus zwei Hauptkomponenten, dem organischen Solvent und einen Leitsalz, wobei beide für eine zufriedenstellende Leitfähigkeit und ausreichende elektrochemische Stabilität im verwendeten elektrochemischen System verantwortlich sind. Ein weiterer, wichtiger Bestandteil eines Elektrolyten sind zusätzliche Additive, die zum Beispiel unterstützend bei der SEI Bildung wirken können.

Zum Großteil werden in Flüssigelektrolytmischungen zyklische Ester, wie zum Beispiel Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC), sowie lineare Ester, wie zum Beispiel Diethylencarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC), eingesetzt. Als Leitsalz wird vorwiegend Lithiumtetrafluorophosphat LiPF_6 verwendet.⁽³⁷⁾

Flüssige Elektrolyte müssen die Eigenschaft besitzen, in einem weitem Temperaturbereich flüssig zu bleiben.

Die Lösungsmittelgemische bestehen grundsätzlich aus einer Komponente mit einer hohen Dielektrizitätskonstante, was bei zyklischen Estern meist der Fall ist, und einer Komponente mit niedriger Viskosität, gegeben bei linearen Estern, um die hohe Viskosität der ersteren Komponente zu kompensieren und somit eine hohe Ionen Mobilität zu gewährleisten.

Ein sehr junges Forschungsgebiet im Bereich der Elektrolyte sind ionische Flüssigkeiten. Diese bestehen aus einer Mischung von Salzen die unter 100°C und nicht selten unter Raumtemperatur im geschmolzen Aggregatzustand vorliegen. Ionische Flüssigkeiten zeigen eine gute ionische Leitfähigkeit, einen vernachlässigbaren Dampfdruck und eine hohe elektrochemische wie auch thermische Stabilität.⁽³⁷⁾

3.3 Seperatoren

Der Seperator hat die Aufgabe den Kontakt zwischen positiver und negativer Elektrode zu verhindern und liegt dementsprechend zwischen den Elektroden. Im Allgemeinen besteht ein Seperator aus einem porösen Material, welches eine gute Ionenleitfähigkeit aufweist, aber elektronisch isolierend ist und zusätzlich eine gute elektrochemische Stabilität besitzt. Solche Eigenschaften sind vor allem bei Polymeren, wie zum Beispiel Polyethylen (PE) und -propylen (PP), gegeben, die auch überwiegend als Seperatormaterialien eingesetzt werden.

Seperatoren sind nicht nur für die Aufnahme des flüssigen Elektrolyten verantwortlich, sie sollen auch internen Kurzschlüsse, bedingt durch Dendriten, entgegenwirken. Außerdem stellen gewisse, spezielle Seperatoren eine Schutzfunktion der Zelle bei Überhitzung dar, in dem sie beim Erreichen einer bestimmten Temperatur schmelzen, dadurch die Poren verschließen und somit einen „Thermal Runaway“ verhindern.^{(15) (38) (39)}

Diese speziellen Seperatoren sind mehrschichtig aus PE und PP aufgebaut, wobei die unterschiedlichen Schmelzpunkte dieser Materialien ausgenutzt werden. Während der Kunststoff mit niedrigeren Schmelzpunkt schmilzt und die Poren durch Volumenverteilung verschließt, behält der Kunststoff mit höheren Schmelzpunkt die Form und verhindert somit elektronischen Kontakt.

3.4 Stromsammler/Batteriegehäuse

Die Stromsammler stehen im direkten Kontakt mit den Elektroden, sie sind elektronisch leitend und über den äußeren elektronischen Verbraucherkreislauf mit dem jeweiligen Stromsammler der Gegenelektrode verbunden. Sie haben die Funktion die zu bzw. abgeführten Elektronen der Redoxprozesse an den Elektroden aufzunehmen bzw. abzugeben und fungieren somit als Elektronensammler. Für die negative Elektrode wird allgemein Kupfer und für die positive Elektrode Aluminium als Stromsammlermaterial verwendet⁽⁴¹⁾, wobei das Aluminium nur durch Passivierung, durch Fluorierung mittels LiPF_6 in Potentialen von größer 3 V (gegen Li/Li^+) stabil ist.

Das Batteriegehäuse einer elektrochemischen Zelle muss auf jeden Fall das Auslaufen des Elektrolyten verhindern, außerdem muss es thermisch, elektrochemisch, chemisch und mechanisch stabil sein. Sowohl Stromsammler wie auch das Batteriegehäuse sind keine aktiven Komponenten der Batterie und somit nicht aktiv am elektrochemischen Prozess beteiligt. Aus diesen Grund wird auch versucht das Gewicht und Volumen der inaktiven

Komponenten der Batterie, bei noch zufriedenstellender Stabilität, so gering wie möglich zu halten.

3.5 Sicherheit

Durch die hohe Energiedichte und hohe Reaktivität der Komponenten in einer Lithium-Ionen Batterie wird auf Schutzmechanismen ein hohes Augenmerk gelegt. Jede kommerzielle Batterie durchläuft eine Reihe von Sicherheitstest, in denen sie nicht nur auf ihr elektrochemisches Verhalten getestet wird, sondern auch auf ihr Verhalten gegenüber Feuer, Hitze und mechanische Belastbarkeit geprüft wird. ⁽⁷⁾

Das Sicherheitsrisiko bei kleinen Batteriesystemen, wie sie in Laptops, Kameras und Mobiltelefone eingesetzt werden ist beim heutigen Stand der Technik minimal. Bei großen, bis in den kAh-Bereich reichenden Batteriesystemen für den mobilen Gebrauch ist die Anwendung noch immer mit einem hohen Sicherheitsrisiko verbunden und dementsprechend muss an komplexen internen und externen Sicherheitsmechanismen gearbeitet werden.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

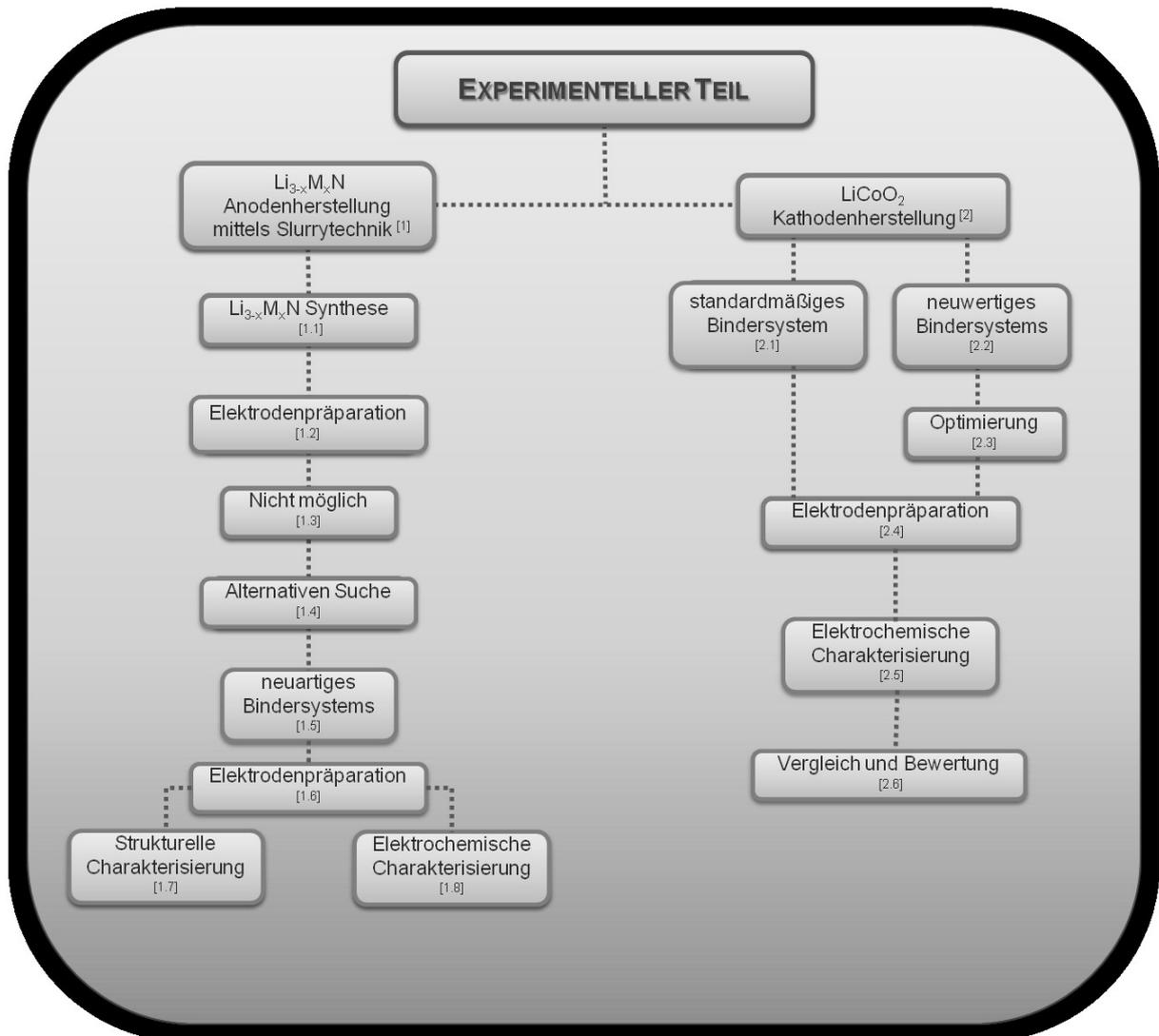


Abbildung 18: Fließschema des experimentellen Teiles der Masterarbeit

Tabelle 1: Beschreibung des Fließschema $\rightarrow Li_{3-x}M_xN$

Der erste Abschnitt des experimentellen Teiles beschäftigt sich mit der Synthese von $Li_{3-x}M_xN$ Materialien und der anschließenden Verarbeitung dieser Materialien zu eine Elektrode mittels Slurrytechnik	
[1.1]	Synthese der Aktivmaterialien $Li_{2.6}Co_{0.4}N$, $Li_{2.6}Co_{0.46}Cu_{0.4}N$ und $Li_{2.61}Cu_{0.39}N$
[1.2]	Verarbeitung der synthetisierten Aktivmaterialien mittels Slurrytechnik und standardmäßigen Bindersystem PVdF/NMP
[1.3]	Auf Grund der Reaktion des Aktivmaterialies mit dem Lösungsmittel NMP, kann die standardmäßige Slurryverarbeitung nicht durchgeführt werden
[1.4]	Alternatives Binder/Lösungsmittel Gemisch wird gesucht
[1.5]	Das neuartige Bindersystem Oppanol B 200/Toluol wurde gefunden
[1.6]	Verarbeitung der Aktivmaterialien zu einer Elektrode mit Hilfe des neuen Bindersystems
[1.7]	Strukturelle Charakterisierung der Elektroden mit XRD und SEM
[1.8]	Elektrochemische Charakterisierung der Elektroden mit zykl voltammetrischen Messungen und Konstantstromzyklisierungen

Tabelle 2: Beschreibung des Fließschema \rightarrow neuwertiges Bindersystem

Der zweite Abschnitt des experimentellen Teiles beschäftigt sich mit der Herstellung von $LiCoO_2$ Kathoden mit dem neuen Bindersystem Oppanol B 200/Toluol und dem standardmäßigen Bindersystems PVdF/NMP und der anschließenden, qualitativen Bewertung des neuen Bindersystem	
[2.1]	Elektrodenlurryverarbeitung mit standardmäßigem Bindersystem PVdF/NMP
[2.2]	Elektrodenlurryverarbeitung mit neuartigem Bindersystem Oppanol B 200/Toluol
[2.3]	Auf Grund von Haftungsprobleme der Aktivschicht, müssen Optimierungsprozesse eingeleitet werden um die Haftung zu verbessern
[2.4]	Verarbeitung der hergestellten Elektrodenlurries zu Elektroden
[2.5]	Elektrochemische Charakterisierung der Elektroden mit zykl voltammetrischen Messungen und Konstantstromzyklisierungen
[2.6]	Vergleich der Elektroden die mit dem standardmäßigen Bindersystem und mit dem neuartigen Bindersystem hergestellt wurden und anschließende Bewertung der Qualität des neuen Bindersystems

4.1. Beschreibung der angewendeten Messgeräte

4.1.1. Zyklovoltammetrie (CV)

Bei der Zyklovoltammetrie, auch Dreieckspannungsmethode genannt, handelt es sich um eine elektrochemische Messmethode, die der Untersuchung von Mechanismen und kinetischen Phänomenen von Elektrodenreaktionen dient. Die Messanordnung besteht aus einer Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode, welche über einen Elektrolyten im ionenleitenden Kontakt zueinander stehen. Die Änderung des Potentials der Arbeitselektrode wird durch Anlegen einer Spannung zwischen Gegen- und Arbeitselektrode erzielt, wobei die Referenzelektrode als Bezugspunkt für die Potentialänderung dient. Die Geschwindigkeit der Änderung des Potentials wird als Spannungsvorschub (V/s) bezeichnet. Entsprechend des durchlaufenden Potentials treten an der Arbeitselektrode elektrochemische Reaktionen auf und führen zu einem Stromfluss, der sich im Form von Peaks im Zyklovoltammogramm manifestiert. Die Form dieser Peaks gibt Aufschluss über die Art und Kinetik der elektrochemischen Reaktion, sowie über auftretende Phasenübergänge bei der Lithiierung und Delithiierung des Aktivmaterials. ^{(42) (43)}

Bei den zykvoltammetrischen Messungen im Rahmen dieser Masterarbeit wurde sowohl für die Gegen-, als auch für die Referenzelektrode metallisches Lithium verwendet.

4.1.2. Sekundärelektronenmikroskop SEM

Das SEM gehört im Allgemeinen zu den Elektronenmikroskopen, welche im Gegensatz zu den Lichtmikroskopen nicht mit einem Lichtsondenn sondern mittels Elektronenstrahl arbeiten, um dadurch eine höhere Auflösung zu erreichen. Das Elektronenmikroskop bietet die Möglichkeit Auskunft über die Topographie (Oberfläche der Probe), die Morphologie (Größe und Gestalt der Probe), die Zusammensetzung und die kristallographischen Eigenschaften der zu vermessenden Probe zu erhalten. Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass durch Erhitzen einer Elektronenquelle Elektronen emittiert werden. Der dadurch erzeugte

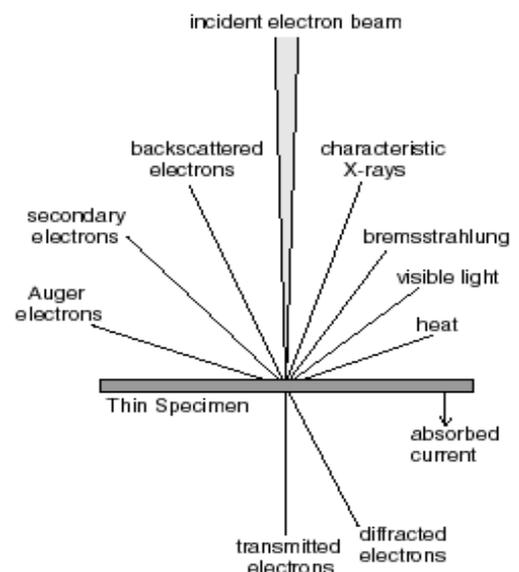


Abbildung 19: Auftretende Signale bei der Charakterisierung einer Probe mittels REM ⁽⁴⁴⁾

Elektronenstrom wird mit Hilfe eines elektrischen Feldes in Richtung Probe beschleunigt und mittels magnetischer Spule bzw. Linse zu einem dünnen, monochromatisch fokussierten Strahl gebündelt. Der ganze Prozess wird unter Hochvakuum durchgeführt. Beim Auftreffen des primären Elektronenstrahles auf die zu untersuchende Probe kann es zu mehreren Interaktionen bzw. Signalen kommen, wie Abbildung 18 schematisch darstellt. Im Falle eines Sekundärelektronenmikroskopes werden für die Charakterisierung der Probe die erzeugten, sekundären Elektronen für die Bildgebung genutzt. ⁽⁴⁴⁾

4.1.3. Röntgenbeugungsanalyse (X-Ray Diffraktometrie XRD)

XRD ist eine für die Strukturuntersuchung an kristallinen Stoffen standardmäßig angewendete Messmethode. Das Prinzip beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlung an geordneten Strukturen. Die Röntgenbeugung an einem Kristallgitter kann mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung beschrieben werden.

$$n\lambda = 2d * \sin \theta \quad [\text{Eq 15}]$$

n...ganzzahliges Vielfaches, λ ...Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahl mit der die Probe bestrahlt wird, d ...Abstand der Netzebenen, θ ... Glanzwinkel bzw. Einfallswinkel (Winkel zur Netzebene)

Die Gleichung beschreibt die Bedingung bei denen konstruktive Interferenz auftritt. Es kommt nur dann zu einer konstruktiven Interferenz zweier, an zwei Netzebenen mit dem Abstand d gebeugten Röntgenstrahlen, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist.

Die gebräuchlichste Methode für vielkristalline Proben ist das Debye-Scherrer Verfahren. Man erhält aus der XRD-Analyse ein für jede Substanz charakteristisches Beugungsbild, und kann mit Hilfe dessen auf die Zusammensetzung und Struktur der Probe schließen. ⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾

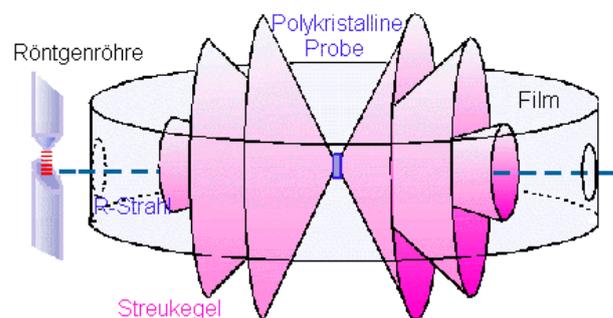


Abbildung 20: Versuchsanordnung bei einem Debye-Scherrer-Verfahren

4.1.4. Konstantstromzyklisierung (CCC)

Die Konstantstromzyklisierung ist eine galvanostatische Messmethode, deren Prinzip auf dem erzwingen eines konstanten Stromflusses zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode und der Messung der dafür benötigten Spannung als Funktion der Zeit beruht. Zur Bestimmung der absoluten Potentiallage der Elektroden können Messungen gegen eine Referenzelektrode durchgeführt werden. Die Bedingungen der Zyklisierung variieren von einem Aktivmaterial zum anderen, da die unterschiedlichen Aktivmaterialien in unterschiedlichen Potentialbereichen stabil sind. Im Allgemeinen wird aber die Zelle beim Ladeschritt mit einer bestimmten C-Rate, bis zu einer gewünschten Spannung geladen. Diese Spannung wird auch Cut-off-Spannung genannt. Nach dem Erreichen der Cut-off-Spannung erfolgt der Entladungsschritt der Zelle bei konstanter C-Rate.

Die C-Rate stellt die Ladungs- bzw. Entladungsrate einer Batterie dar. Eine C-Rate von 1 bedeutet, dass die gesamte Ladung der Batterie in 1 Stunde transferiert wird. Bei einer C-Rate von 0,1 kann nur 10% der gesamten Ladung in einer Stunde transferiert werden und 100% werden somit erst nach 10 Stunden erreicht. Wenn eine Zelle eine Nennkapazität von 300 mAh hat, benötigt sie eine Stromstärke von 0,3 A um einen 100%igen Ladungstransfer in einer Stunde durchzuführen, was einer C-Rate von 1 entspricht. Dementsprechend benötigt man die fünffache Stromstärke ($0,3\text{A} \cdot 5 = 1,5\text{A}$), um den 100% Ladungstransfer in 12 Minuten durchzuführen, was einer C-Rate von 5 entspricht. ⁽⁴⁷⁾

4.1.5. Messzellensetup für CV und CCC

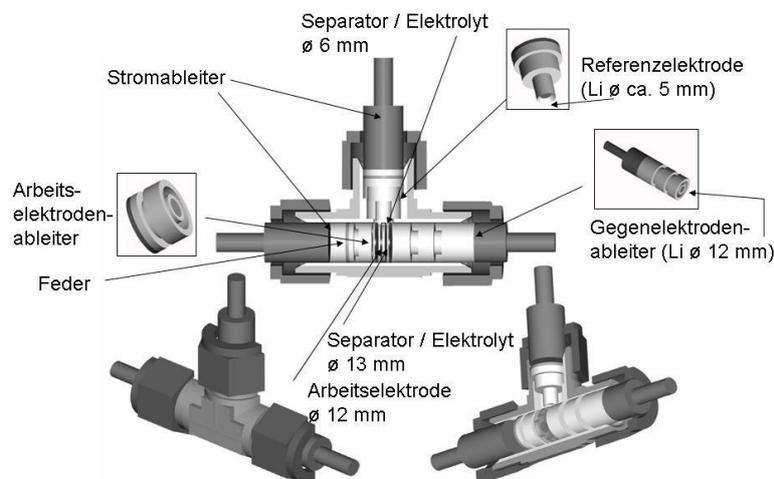


Abbildung 21: Darstellung des Messzellensetup Typ: Swagelok[®] ⁽³⁾

Die Abbildung 19 zeigt den Aufbau einer Messzelle vom Typ Swagelok®. Die zykl voltammetrischen Messungen und Konstantstromzyklisierungen wurden mit diesem Messzellentyp durchgeführt. Der Zusammenbau der Messzelle erfolgte in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre, mit einem Sauerstoff- und einen Wassergehalt von ≤ 1 ppm.

Tabelle 3: Beschreibung der einzelnen Bestandteile der Messzelle Typ Swagelok®

Bestandteile	Material	Funktion
Stromableiter	Edelstahl	Ableitung des Stroms
Gegenelektrodenableiter	Edelstahl; vordere Hälfte wird mit Polypropylen ummantelt	Unterstützung der Elektrolyten Abschirmung; Verhinderung von Mischpotentialbildung
Arbeitselektrodenableiter	Edelstahl; Ummantelung mittels Polypropylen	Zwischen Stromableiter und Arbeitselektrodenableiter sitzt eine Feder; zur Gewährleistung einer möglichst kompakte Messanordnung
Schutzfolie an der Innenseite der Zelle	Mylar®-Folie (PET 75 μ m)	Isolierung zum Gehäuse
Seperator (zw. Arbeits- und Gegenelektrode)	6*Freudenberg-Vliese FS2190 (Polypropylen, 230 μ m); Durchmesser 12mm	Träger des Elektrolytreservoir
Seperator (Referenz)	3*Freudenberg-Vliese FS2190 (Polypropylen, 230 μ m); Durchmesser 5mm	Träger des Elektrolytreservoir
Elektrolytlösung	EC/DEC (3:7); 1M LiPF ₆	Lithium-Ionen Transport
Celgard	Celgard 2400 (Polypropylen, 25 μ m); Durchmesser 13mm	Platzierung zwischen Elektrode und Seperator; Unterbindung des Dendritenwachstum → Verhinderung eines internen Kurzschlusses

4.2. Elektrodenpräparation des $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ Aktivmaterialies mittels Slurrytechnik

4.2.1. Synthese der Aktivmaterialien

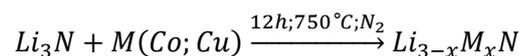
Folgende Aktivmaterialien wurden im Rahmen dieser Masterarbeit synthetisiert.

- $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ ($\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,4}\text{N}$)
- $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ ($\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$)
- $\text{Li}_{3-x-y}\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{N}$ ($\text{Li}_{2,6}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{N}$)

Die Synthese erfolgte in der in Abbildung 22 dargestellten Apparatur.



Abbildung 22: Apparatur zur Synthese der Aktivmaterialien



Für die Synthese wurde Lithiumnitrid Li_3N und das jeweilige Übergangsmetall (Co, Cu) in den gewünschten stöchiometrischen Mengen eingewogen und zu einer homogenen Mischung mittels Mörser vermischt. Da die Materialien hydrolyseempfindlich und stark reaktiv sind, wurden die Arbeitsschritte in einer Glovebox unter Argonatmosphäre durchgeführt. Nach dem Vermengen der einzelnen Komponenten wird der Ansatz mittels Presse zu einem Pellet verpresst und anschließend vorsichtig unter Luftausschluss in die, in Abbildung 22 dargestellte, Apparatur überführt.

Die Apparatur besteht aus einem Ofen mit dazugehörigem Steuerelement und einer Stickstoffeinheit, welche die Durchführung der Reaktion unter Stickstoffatmosphäre ermöglicht. Nach dem Überführen des Pellets in das Ofenrohr, welches mit einem Stickstoffstrom geflutet wird, wird der Ofen auf 750°C erhitzt. Das Aufheizen des Ofens erfolgt mit 10°C pro Minute. Die Reaktion dauert ca. 12 Stunden. Nach dem Beenden der

Reaktion wird der Pellet vorsichtig aus dem Ofenrohr in die Glovebox überführt, in welcher der Pellet anschließend mittels eines Achatmörser zerkleinert wird und das Produkt, um möglichst feine Partikel zu erhalten, nochmals mittels Kugelmühle vermahlen wird. Nach dem Mahlvorgang kann das Produkt zu einem Elektrodenslurry verarbeitet werden.

4.2.1.1. Bestätigung der erfolgreichen Synthese durch strukturelle Charakterisierung der hergestellten Proben mittels XRD-Analyse und ergänzende EDX-Messung

Um die erfolgreiche Durchführung der Synthese zu bestätigen, wurden die hergestellten Aktivmaterialproben mittels XRD vermessen, um so Informationen über die Struktur der Proben zu erhalten. Die Messung wurde vor und nach der Prozessoptimierung durchgeführt. Die Herstellung des Aktivmaterials erfolgte vor der Prozessoptimierung nicht vollständig unter Luftausschluss und das synthetisierte Material wurde nur mittels Achatmörser vermahlen und nicht, wie nach der Prozessoptimierung, mittels Kugelmühle.

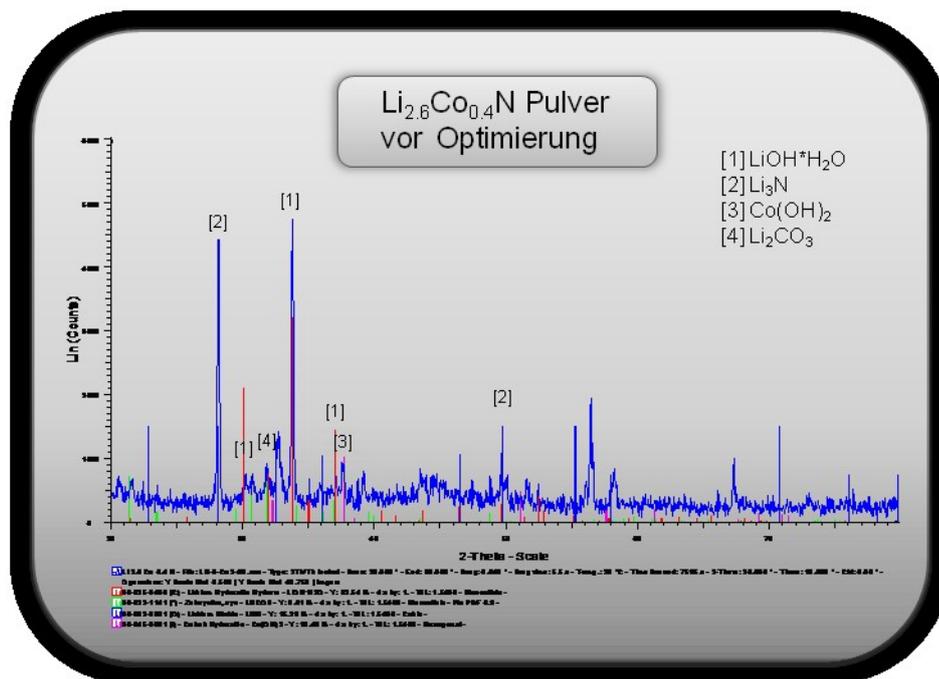


Abbildung 23: XRD Spektrum des $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Pulvers vor der Prozessoptimierung

Auf Grund des hohen Verunreinigungsgrades der Probe mit Hydrolyse-, Zersetzungs- und Verunreinigungsprodukten wie z.B. Li_2CO_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ und LiN_3 , kann keine Bewertung über den Erfolg der Synthese getroffen werden.

Da diese Probe vor der Prozessoptimierung vermessen wurde und die Messung ungeschützt an der Luft durchgeführt wurde, kann der hohe Verunreinigungsgrad der Probe zum Teil auf diese Prozessdefizite zurückgeführt werden.

Damit eine eindeutige Aussage über den Syntheserfolg getroffen werden konnte, wurde nach der Prozessoptimierung eine weitere XRD-Messung durchgeführt. Es wurde, um eine etwaige Zersetzung und/oder Reaktion der Probe während der Messung so gut wie möglich zu verhindern, die Probe mittels XRD-Folie umhüllt (siehe Tabelle 4)

Tabelle 4: Beschreibung der XRD-Folie

SPECTRO-FILM™ X-RAY THIN-FILM	
Markenname	MICRO-PLUS MYLAR®
Material	Polyester
Dicke [µm]	1,5

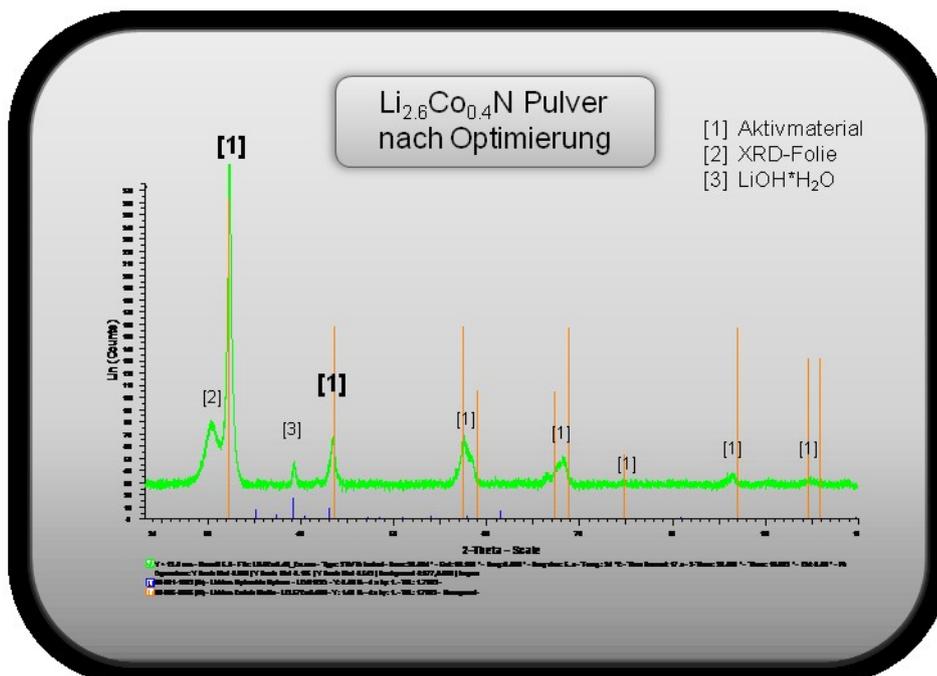


Abbildung 24: XRD Spektrum des Li_{2.6}Co_{0.4}N Pulvers nach der Prozessoptimierung

Die Peaks des XRD Spektrums des Li_{2.6}Co_{0.4}N Pulvers nach der Prozessoptimierung können erfolgreich einer Li_{2.6}Co_{0.4}N Verbindung zugeordnet werden. Somit kann der Erfolg der Aktivmaterialsynthese bestätigt werden. Außerdem wurde eine geringe Menge an Lithiumhydroxidhydrat LiOH*H₂O in der Probe lokalisiert, welches durch Hydrolyse des

Aktivmaterials gebildet wurde. Der Zeitpunkt der Hydrolyse kann nicht eindeutig festgestellt werden, da ein Luftkontakt der Probe sowohl während der Herstellung, als auch bei der Verarbeitung und Messung im Bereich des Möglichen liegt.

Zusätzlich zur XRD Messung wurde eine Vermessung der Probe mittels EDX durchgeführt, um Auskunft über die Elementverteilung der Probe zu erhalten.

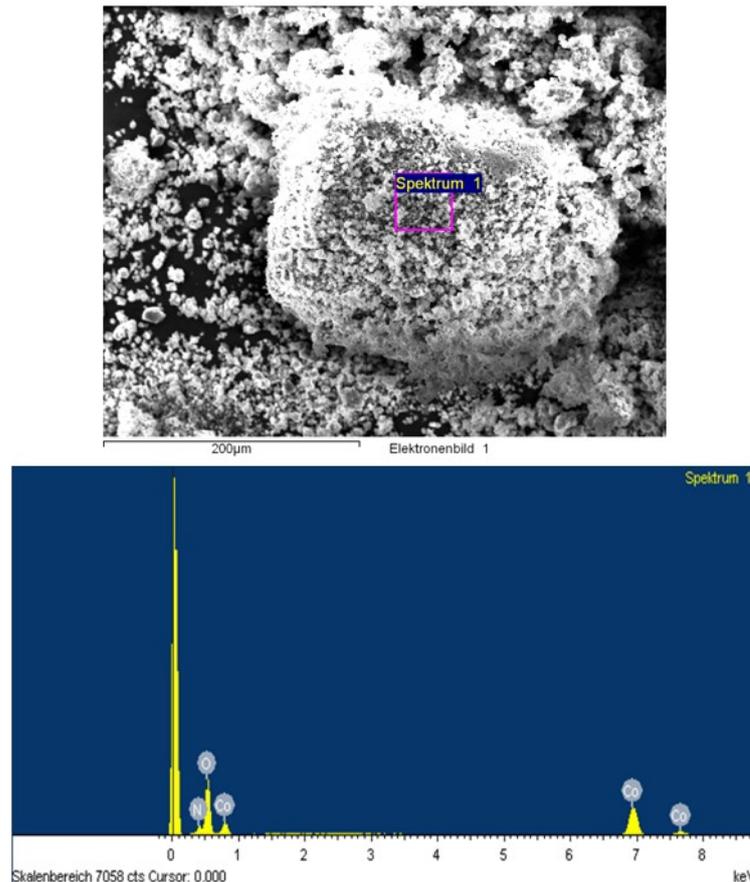


Abbildung 25: EDX Spektrum eines $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Pulvers nach dem Optimierungsprozesses

Die EDX Messung zeigt, dass die gewünschten Elemente Li, Co und N vorhanden sind. Das zusätzliche Element O kann durch einen kurzen Luftkontakt der Probe, bei der Überführung in das Messgerät, erklärt werden. Durch den Luftkontakt kann sich eine Oxidschicht an der Elektrodenoberfläche bilden.

Um eine weitere Bestätigung der erfolgreichen $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ Synthese zu erhalten, wurde zusätzlich die $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ Probe mit Hilfe von XRD strukturell charakterisiert und eine weitere EDX Messung durchgeführt.

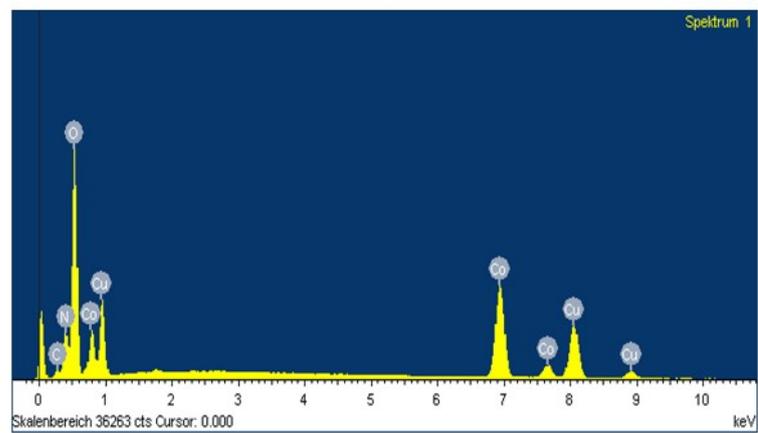
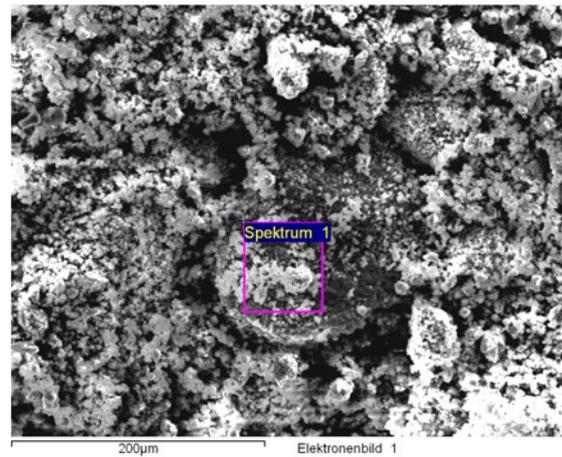


Abbildung 26: EDX Messung des $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ Pulver nach dem Optimierungsprozesses

Die EDX Messung zeigt auch in diesem Fall, dass, bis auf Sauerstoff, nur die gewünschten Elemente Li, Co, Cu und N in der Probe vorhanden sind. Das Vorhandensein von Sauerstoff wird wieder auf eine gewisse Passivierung der Elektrodenoberfläche zurückgeführt.

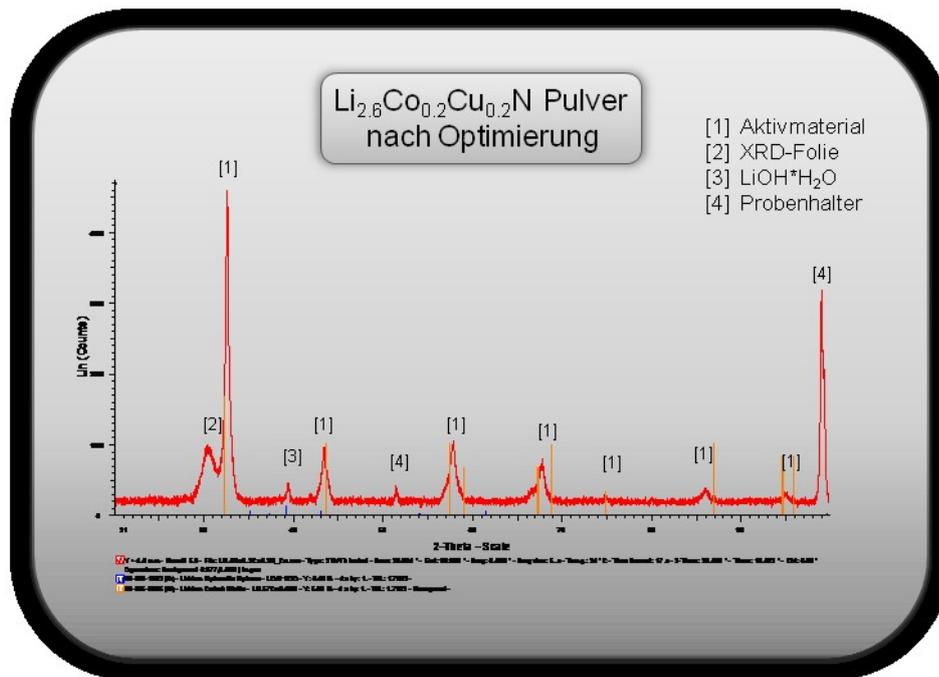


Abbildung 27: XRD Spektrum der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ Probe nach Prozessoptimierung

Mittels XRD-Analyse kann das Probenmaterial als $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ identifiziert werden, wobei zusätzlich in der Probe Lithiumhydroxidhydrat ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) und Lithiumhydroxid (LiOH) detektiert werden konnte. Auch diese Synthese wurde somit erfolgreich durchgeführt.

Um eine Aussage über die Qualität der mittels Slurrytechnik und dem neuen Bindersystem Oppanol B 200/Toluol hergestellten Elektroden treffen zu können, wurde eine $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Elektrode mittels XRD vermessen.

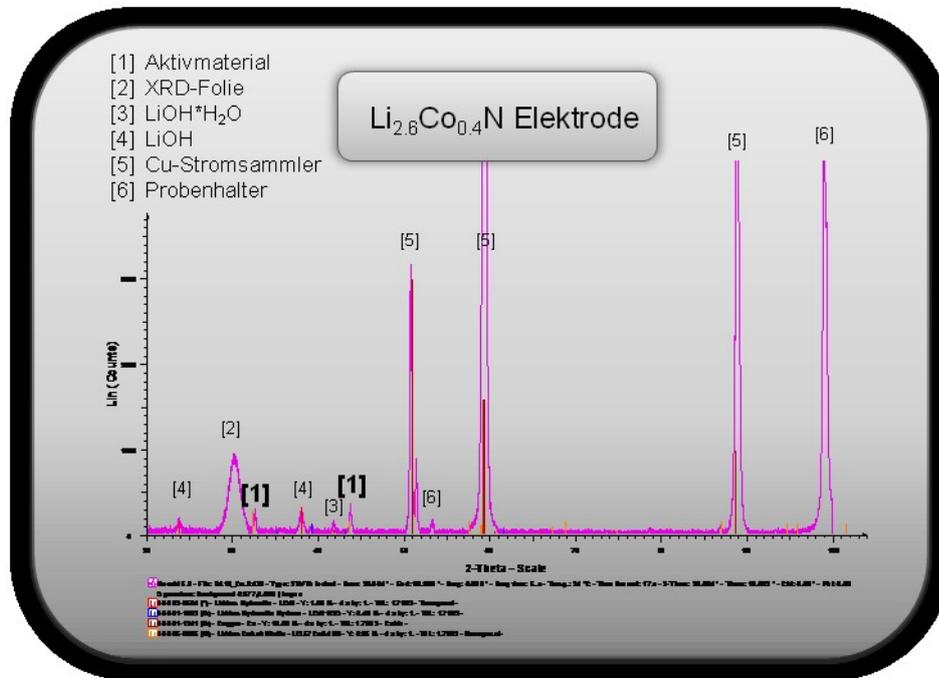


Abbildung 28: XRD Spektrum einer mittels neuen Bindersystem Oppanol B 200/Toluol und Slurrytechnik hergestellte $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Elektrode

Die Messung ergab, dass in der Elektrode nur noch eine geringe Menge des elektrochemisch aktiven Materials $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ (Vergleiche Peaks [1] der Abbildung 24 mit den entsprechenden Peaks in Abbildung 28) detektierbar ist. Hauptsächlich konnten nur noch Hydrolyseprodukte wie $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und LiOH festgestellt werden. Dieses Ergebnis erklärt auch die, in den anschließenden Kapiteln diskutierte, geringe elektrochemische Aktivität der vermessenen Elektroden. Anscheinend kam es während eines Prozessschrittes oder während der Messung zu einer Hydrolyse des Aktivmaterialies. Es kann durch mehrere Ursachen zur Hydrolyse gekommen sein, beginnend von nicht vollständig wasserfreien Slurrybestandteilen (z.B. Leitfähigkeitsadditive) bis hin zum Luftkontakt der Elektroden während des Trockenvorgangs an der Trocknungsstation. Außerdem kann es während der Messung, trotz schützender XRD-Folie, zur Hydrolyse gekommen sein. Die verwendete XRD-Folie kann nur bedingt den Luftausschluss gewährleisten.

Zusätzlich liefert uns dieses Ergebnis die Information, dass es nicht zu einer Zersetzung des Lösungsmittels Toluol durch das Aktivmaterial kam, da keine Zersetzungsprodukte detektiert werden, was die Anwendung des neuen Bindersystem für reaktive Aktivmaterialien bestätigt.

4.2.2. Elektrodenpräparation

Da das hergestellte Anodenmaterial stark hydrolyseempfindlich ist und es mit dem Standard Slurryherstellungsverfahren, bei dem NMP als Lösungsmittel und PVdF als Binder verwendet wird, nicht verarbeitbar ist, musste ein alternatives Binder/Lösungsmittel Gemisch für die Slurryherstellung gefunden werden. Dafür wurde im Zuge dieser Masterarbeit eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Lösungsmitteln gestartet, deren Ziel es war, ein Lösungsmittel zu finden welches gegenüber dem Aktivmaterial nicht reaktiv ist. Außerdem sollte das Aktivmaterial eine gute Dispergierbarkeit und der Binder eine gute Löslichkeit im Lösungsmittel zeigen. Die Versuchsreihe wird in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Versuchsreihe mit unterschiedlichen Lösungsmittel und Binder

Binder	Lösungsmittel	Ergebnis
PVdF	N-Methyl-2-pyrrolidon	Aktivmaterial reagiert mit NMP → Bildung von NH ₃
PVdF	1,3-Dioxolan	Binder löst sich nicht
PVdF	Ethylenglykolbutylether	Binder löst sich nicht
PVdF	2-Methyltetrahydrofurananhydrid	Binder löst sich nicht
PVdF	THF	Slurry konnte auf Grund fehlender Dispergierfähigkeit nicht gerakelt werden
PVdF	n-Hexan	Binder löst sich nicht
PVdF	Aceton	Aktivmaterial reagiert mit β-H des Aceton
Oppanol B 200 (Polyisobutene)	Toluol	Erfolgreiche Verarbeitung und Charakterisierung

Bei Verwendung von NMP als Lösungsmittel zur Slurryherstellung kommt es bei Kontakt mit dem reaktiven Aktivmaterial zur Zersetzung des Lösungsmittels und Bildung von Ammoniak. Die Zersetzung des Lösungsmittels durch das Aktivmaterial konnte durch die fehlende elektrochemische Aktivität der hergestellten Elektroden bestätigt werden. Aceton und THF kamen als Lösungsmittel auch nicht in Frage, da sich der Elektrodenslurry nicht auf die

Kupferfolie rakeln ließ. Dies lässt sich auf eine nicht vollständige Dispergierbarkeit des Aktivmaterials im Lösungsmittel zurückführen.

Wie in Tabelle 5 ersichtlich wird, konnte sich der Binder in den zusätzlich gelisteten Lösungsmitteln nicht lösen und daher konnten auch diese Lösungsmittel nicht zur Slurryherstellung genutzt werden, da ein homogenes Binder/Lösungsmittel Gemisch essentiell für eine erfolgreiche Verarbeitung ist.

Nach dem Beenden der ersten Versuchsreihe stellte sich heraus, dass es mit PVdF als Binder und den Lösungsmitteln die in Tabelle 5 aufgelistet sind nicht möglich ist das hergestellte Aktivmaterial zu verarbeiten.

Daher wurde im Rahmen dieser Masterarbeit eine zweite Versuchsreihe mit dem Ziel gestartet, ein geeignetes Binder/Lösungsmittel System für die Slurryverarbeitung des stark reaktiven Aktivmaterials zu finden. Kriterien für ein geeignetes Binder/Lösungsmittel Gemisch sind eine gute Stabilität des Lösungsmittels, um Reaktionen mit dem Aktivmaterial zu unterbinden und eine gute Dispergierbarkeit des Aktivmaterials im Binder/Lösungsmittel Gemisch. Außerdem ist es für eine erfolgreiche Verarbeitung unbedingt notwendig, dass sich der Binder problemlos im Lösungsmittel lösen lässt und das Gemisch eine gewisse Viskosität besitzt.

Da die Lösungsmittel, welche die nötige Stabilität gegenüber dem Aktivmaterial zeigen, mit dem Standardbinder PVdF nicht kompatibel sind, musste der Focus hinsichtlich des Binders auf einen neuen Binder gelegt werden. Unter nicht kompatibel ist in diesem Fall eine zu geringe bzw. keine Löslichkeit des Binders im Lösungsmittel zu verstehen. Wie in Tabelle 6 dargestellt, konnte der neue Binder in Form des Polyisobutentypen Oppanol B 200 gefunden werden. Als Lösungsmittel mit der ausreichenden Stabilität gegenüber dem Aktivmaterial und guter Löslichkeit des Binders konnte Toluol identifiziert werden.

Tabelle 6: Versuchsreihe 2

Binder	Lösungsmittel	Ergebnis
Oppanol B 200 (Polyisobutene)	Toluol	Erfolgreiche Verarbeitung und Charakterisierung
SBR	Toluol	Bindersystem wurde erfolgreich hergestellt

Nach Beenden der zweiten Versuchsreihe wurde der Beschluss gefasst, dass das 1 Gew.-% Binder/Lösungsmittelgemisch Oppanol B 200/Toluol für die Herstellung eines Anodenslurry geeignet ist.

Es folgte die Präparation der Elektrodenslurries mit dem neuartigen Bindersystem Oppanol B 200/Toluol und die anschließende Elektrodenverarbeitung und Einbau der hergestellten Elektroden in eine Swagelok® Zelle.

Die Herstellung der Slurries, Beschichtung der Kupferfolie, Stanzen der Elektroden, Trocknung der Elektroden und Zusammenbau der Swagelok® Zellen wird unter völligem Luftabschluss in der Glovebox durchgeführt.

4.2.2.1. Herstellung der Elektrodenslurries

Tabelle 7: Slurryzusammensetzung der Anoden

Reagenzien	Zusammensetzung [%]
Oppanol B 200	10
CNT/Ruß	10
$\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$	80
Lösungsmittel	Toluol

Die Reagenzien, welche in Tabelle 7 dargestellt sind, werden nach der Reihenfolge ihrer Auflistung mittels Laborwaage eingewogen und mit Hilfe eines Magnetrührers im Lösungsmittel zu einer homogenen, dickflüssigen Masse verrührt. Der Rührvorgang wird, um eine völlig homogene Mischung zu gewährleisten, über Nacht durchgeführt.

Nach Beendigung des Rührvorganges wird der erzeugte Slurry vorsichtig auf eine Kupferfolie, welche einerseits als Träger des Aktivmaterials und andererseits als Stromsammelring fungiert, aufgerollt. Da die Beschichtung der Kupferfolie, um einen völligen Luftabschluss zu gewährleisten, in einer Glovebox vorgenommen wird, konnte keine exakte Nassfilmdicke erzielt werden. Nach dem Auftragen des Elektrodenslurry auf die Kupferfolie wird diese einige Tage in der Glovebox getrocknet, um danach das Stanzen der Elektroden sauber vornehmen zu können.

Für die Elektrodenstanzen wird ein Stanzeisen mit einem Durchmesser von 12mm verwendet. Um zu garantieren, dass die Elektrode vor dem Einbau in eine Swagelok® Zelle nahezu völlig wasserfrei ist, werden die Elektroden nach dem Stanzen nochmals auf einer Trocknungsstation unter Vakuum (10^{-2} mbar) über Nacht getrocknet.

Nach diesem letzten Arbeitsschritt können die Elektroden in eine Zelle Typ Swagelok® eingebaut werden.

4.2.3. Elektrochemische Charakterisierung der hergestellten $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ Anoden mittels Zyklovoltammetrie

4.2.3.1. Messparameter

Mit folgenden Parametern wurden die zykovoltammetrische Messungen der $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ Elektroden durchgeführt.

Tabelle 8: Messparameter der Zyklovoltammetrischen Messung von $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ Anoden

Vorschubgeschwindigkeit	30 $\mu\text{A/s}$
Anfangspotential	2V
Umkehrpotential	0V
Endpotential	2V
Zyklusanzahl	5

Zyklovoltammogramm und SEM Aufnahme des $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Aktivmaterialies

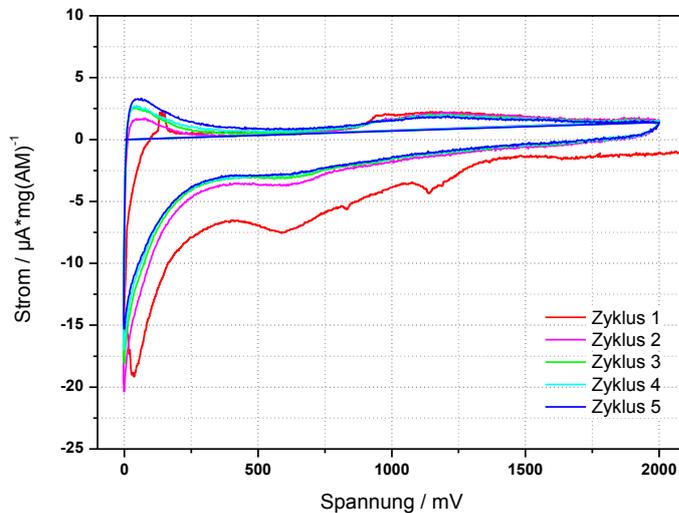


Abbildung 30: Zyklovoltammogramm einer $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode

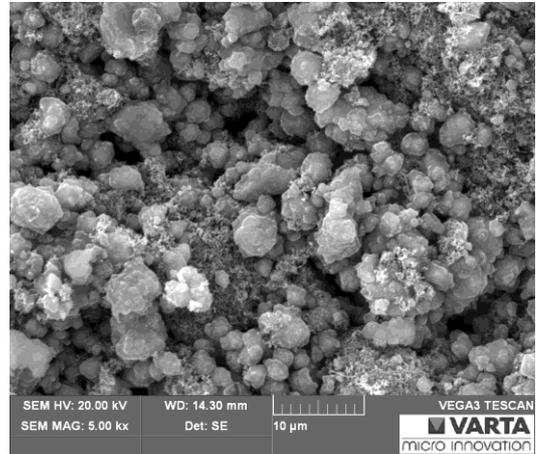


Abbildung 29: SEM Aufnahme von $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$

Tabelle 9: Zyklovoltammogramm Auswertung der $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode

Elektrolyt: EC:DEC 3:7 1M LiPF_6	Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
Elektroden- gewicht [mg]: 0,84	1.	102	25
	2.	54	26
	3.	47	27
	4.	44	28
	5.	42	29

In Abbildung 29 ist die $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode bei 5000facher Vergrößerung dargestellt. Man kann eine gute homogene Vermischung von Leitfähigkeitsadditiv (CNT/Ruß), Binder (Oppanol B 200) und Aktivmaterial erkennen, was wiederum für eine gute Elektrodenperformance wichtig ist. Trotz dieser homogenen Mischung des Elektrodenmaterials, zeigt das Aktivmaterial nicht die gewünschte elektrochemische Aktivität.

Im Allgemeinen kann eine zu niedrige elektrochemisch Aktivität einer Elektrode durch mehrere Faktoren erklärt werden; wie zum Beispiel durch zu geringe Leitfähigkeit der Aktivschicht, durch eine zu geringe Porosität der Elektrode, durch das Agglomerieren von Partikel oder eine nicht homogene Partikelverteilung in der Elektrode. Es gibt keine Beschreibung eines eindeutigen Wertes der spezifischen Kapazität des Materials in der

Literatur, vielmehr wird ein Bereich von $480\text{-}760\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ angegeben. ⁽⁴⁸⁾ ⁽⁴⁹⁾ ⁽⁵⁰⁾ ⁽⁵¹⁾ ⁽⁵²⁾ Bei diesen Kapazitätsbestimmungen wurden nie Elektroden mit Slurrytechnik verarbeitet. Das Aktivmaterial wurde zu einem Pellet verpresst und anschließend in Form einer Massenelektrode elektrochemisch charakterisiert.

Da die Lade bzw. Entladekapazitäten, des im Rahmen dieser Masterarbeit hergestellten $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Aktivmaterialies, nur circa ein Zehntel des niedrigsten in der Literatur verzeichneten Kapazitätswertes betragen, kann man davon ausgehen, dass die erhaltenen Kapazitäten viel zu gering für dieses Aktivmaterial sind. Ein weiterer Beweis für eine nicht optimale Elektrodenperformance wird durch Vergleich der Flächen von Entlade- und Ladekurven erhalten. Die Fläche der Ladekurve ist signifikant größer als die der Entladekurve, was bedeutet, dass es zu einer höheren Lithium-Ionen Einlagerung als Auslagerung in die Aktivmaterialmatrix gekommen ist. Dies hat eine negative Auswirkung auf die Reversibilität der Elektrode, was in Form von zu niedrigen Reversibilitätswerten sichtbar wird.

Die niedrige elektrochemische Aktivität und schlechte Elektrodenperformance der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode wird durch den niedrigen, elektrochemisch aktiven Partikelanteil und den hohen Verunreinigungsgrad mit Hydrolyseprodukten in der Elektrode hervorgerufen, was in Kapitel 4.2.1.1 noch näher diskutiert wird. Durch die Reduktion der Hydrolyseprodukte während des Einlagerungsvorganges, zeigen die Anoden beim Lithieren eine höhere Kapazität als beim anschließenden Delithieren der Anoden.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden zusätzlich die Aktivmaterialien $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$ und $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ synthetisiert und elektrochemisch charakterisiert.

Zyklovoltammogramm und SEM Aufnahme des $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$ Aktivmaterials

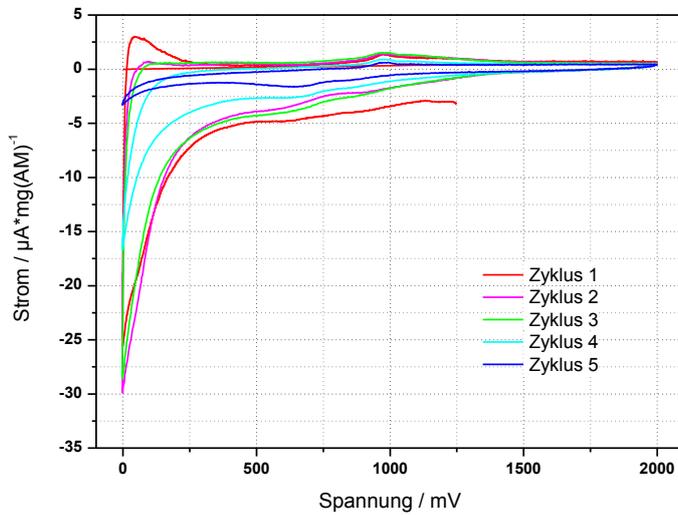


Abbildung 32: Zyklovoltammogramm einer $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$ Anode

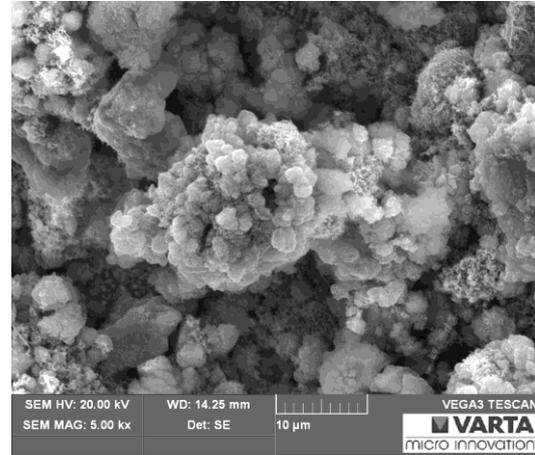


Abbildung 31: SEM Aufnahme der $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$ Anode

Tabelle 10: Zyklovoltammogramm Auswertung der $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$ Anode

<u>Elektrolyt:</u> EC:DEC 3:7 1M LiPF_6	<u>Ladepkapazität</u> [mAh·g ⁻¹]	<u>Entladekapazität</u> [mAh·g ⁻¹]	<u>Reversibilität</u> [%]	
<u>Elektroden-</u> <u>gewicht [mg]:</u> 2,08	1.	79	18	23
	2.	67	15	22
	3.	65	14	22
	4.	45	7	15
	5.	19	4	24

Zyklovoltammogramm und SEM Aufnahme des $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{N}$ Aktivmaterialies

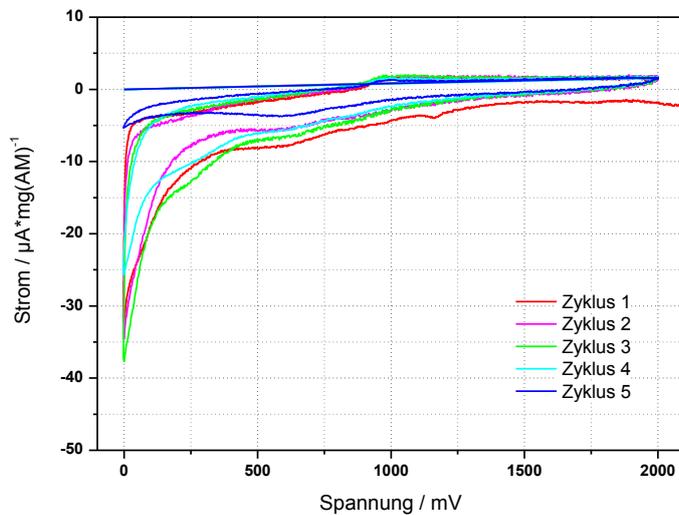


Abbildung 34: Zyklovoltammogramm einer $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{N}$ Anode

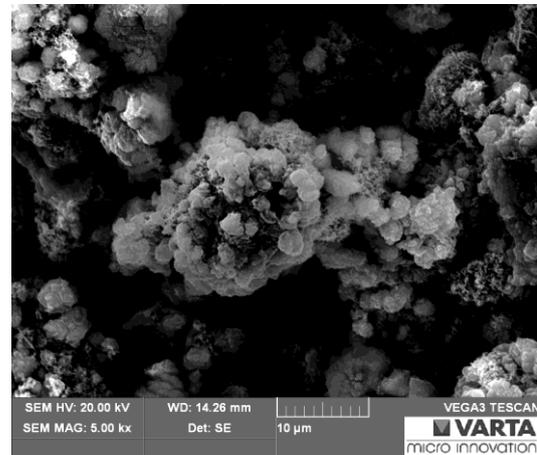


Abbildung 33: SEM Aufnahme der $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{N}$ Anode

Tabelle 11: Zyklovoltammogramm Auswertung der $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{N}$ Anode

Elektrolyt: EC:DEC 3:7 1M LiPF ₆	Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]		Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
Elektroden- gewicht [mg]: 1,01	1.	141	16	11
	2.	103	18	17
	3.	120	19	16
	4.	97	16	16
	5.	42	14	33

Sowohl die $\text{Li}_{2,61}\text{Cu}_{0,39}\text{N}$ als auch die $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{N}$ Anode zeigen eine schlechtere Elektrodenperformance als die $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode. Dies ist bei dem Vergleich der Lade- und Entladekapazitäten, wie auch bei dem Vergleich der Reversibilitäten der Anoden untereinander ersichtlich. Bei näherer Betrachtung der Zyklovoltammogramme (CV) der drei Anoden bemerkt man, dass nur im Falle der $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode eine annähernde Konvergenz der Lade/Entladekurven in den fünf Zyklen erhalten bleibt. Sowohl bei der $\text{Li}_{2,61}\text{Cu}_{0,39}\text{N}$ als auch der $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{N}$ Anode kommt es nach jedem Zyklus zu einer starken Abnahme der Peakflächen, was gleichbedeutend mit der Abnahme der Lade- und Entladekapazitäten ist. In der Literatur werden, wie schon im Falle des $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Aktivmaterialies, für die Aktivmaterialien $\text{Li}_{2,61}\text{Cu}_{0,39}\text{N}$ und $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{N}$ nur spezifische Kapazitätsbereiche und

keine eindeutigen spezifischen Kapazitätswerte angegeben. Für das Aktivmaterial $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ wird ein spezifischer Kapazitätsbereich von $450\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1(50)}$ bis zu $650\text{-}800\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1(51)}$ angegeben. Auch in diesen Literaturreferenzen wurden Masseelektroden vermessen.

Der Vergleich der erhaltenen Kapazitäten der synthetisierten $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ Anode mit dem geringsten Literaturwert, lässt die Aussage zu, dass die Höhe der erhaltenen Kapazitätswerte offensichtlich zu niedrig ist.

Für das $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ Aktivmaterial gibt die Literatur einen spezifischen Kapazitätsbereich von $700\text{-}900\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1(53)}$ an, wobei auch hier mit Masseelektroden gearbeitet wurde.

Da alle Anoden eine zu geringe elektrochemische Aktivität aufwiesen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Versuch, in dem man den Leitfähigkeitsadditivanteil einer $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode erhöhte, durchgeführt. Ziel des Versuches war eine verbesserte Leitfähigkeit der Anode zu erreichen, da eine geringe elektrochemische Aktivität einer Elektrode durch eine niedrige Leitfähigkeit verursacht werden kann.

Aus diesem Grund wurde ein Elektrodenslurry mit folgender Zusammensetzung hergestellt.

Tabelle 12: Slurryzusammensetzung mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil

Reagenzien	Zusammensetzung [%]
Oppanol B 200	10
CNT/Ruß	50
$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	40

Zyklovoltammogramm und SEM Aufnahme des $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil

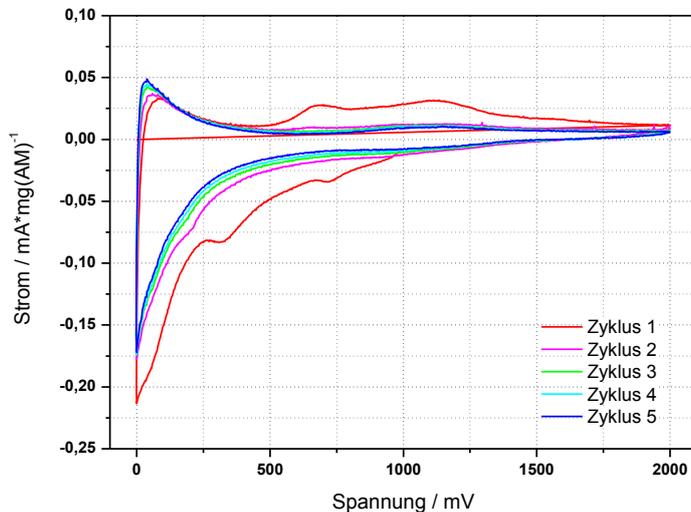


Abbildung 36: Zyklovoltammogramm eine $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil

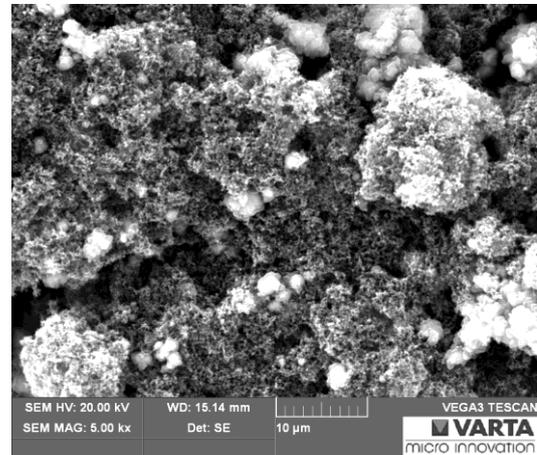


Abbildung 35: SEM Aufnahme der $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil

Tabelle 13: Zyklovoltammogramm Auswertung der $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil

<u>Elektrolyt:</u> EC:DEC 3:7 1M LiPF_6	Ladekapazität [mAh·g ⁻¹]		Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
<u>Elektroden-</u> <u>gewicht [mg]:</u> 0,84	1.	631	375	59
	2.	450	230	51
	3.	393	216	55
	4.	369	213	58
	5.	343	209	61

Durch die Erhöhung des Leitfähigkeitsadditivanteiles konnte eine Erhöhung der Entlade- und Ladekapazitäten erreicht werden und auch die Reversibilität der $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Anode verbessert werden. Somit wurde die Vermutung einer zu niedrigen Leitfähigkeit der hergestellten Anoden bestätigt.

Als Leitfähigkeitsadditive wurde eine Mischung aus Carbon Nanotubes (CNT) und Ruß verwendet. Diese CNTs haben eine fadenartige Form und sind bei näherer Betrachtung der Abbildung 35 auch gut ersichtlich.

Die Erhöhung des Leitfähigkeitsadditivanteiles führte zu einer Versprödung der Slurrschicht auf der Kupferfolie, was das Stanzen der Elektroden erheblich erschwerte, bzw. nahezu unmöglich machte. Es konnte nur eine einzige verwertbare Elektrode gestanzt werden. Die Versprödung der Elektrodenoberfläche wird in Abbildung 37 ersichtlich. Deutlich ersichtlich ist die starke Rissbildung an der Elektrodenoberfläche nach der zykl voltammetrischen Messung. Diese Rissbildung ist bei der Elektrode mit geringerem Leitfähigkeitsadditivanteil nicht ersichtlich und somit liegt die Vermutung nahe, dass diese Rissbildung durch die, zuvor beschriebene Erhöhung des Leitfähigkeitsadditivanteiles verursacht wurde.

Durch die hohe Oberfläche der Leitfähigkeitsadditive kommt es im Elektroden-slurry zu einer Adsorption des Binders bzw. des Lösungsmittels auf diesen Leitfähigkeitsadditiven, was bei anschließenden Trockenvorgängen zu Bildung von Rissen in der Aktivschicht führen kann.

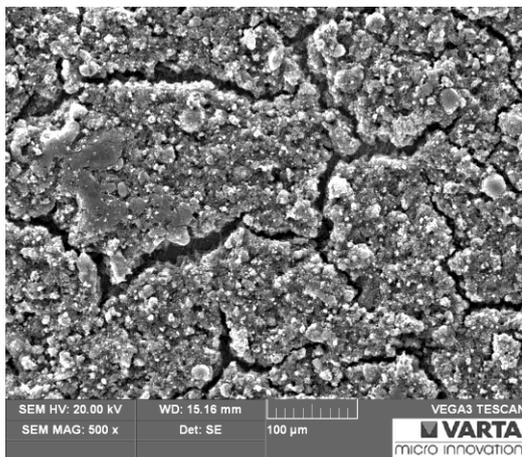


Abbildung 37: SEM Bild der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil nach der Zykl voltammetrischen Messung

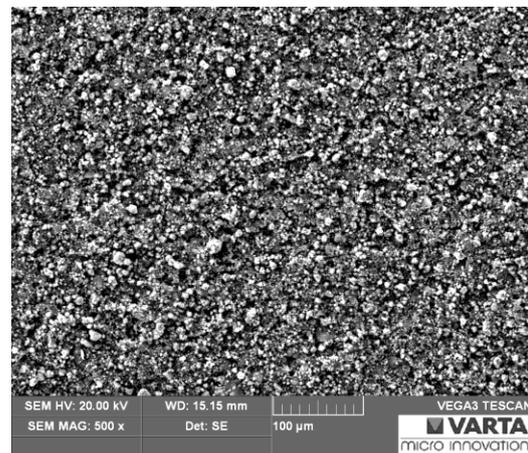


Abbildung 38: SEM Bild der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode ohne erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil nach der Zykl voltammetrischen Messung

4.2.4. Zusammenfassung der Herstellung und Charakterisierung des Aktivmaterials $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$

Im Rahmen dieses Kapitels wurden folgende Aktivmaterialien synthetisiert, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ und $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$. Die erfolgreiche Synthese wurde durch die anschließende strukturelle Charakterisierung der Aktivmaterialien mittels XRD bestätigt.

Es war nicht möglich das Aktivmaterial mittels standardmäßiger Slurrytechnik zu einer Elektrode zu verarbeiten, da das reaktive Aktivmaterial das klassisch verwendete Lösungsmittel NMP reduktiv zersetzte. Auf Grund dieser Zersetzungsreaktion musste ein alternatives Binder/Lösungsmittel System entwickelt werden, welches nicht mit dem Aktivmaterial reagieren konnte.

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde ein alternatives, neuartiges Binder/Lösungsmittel System in Form von Oppanol B 200/Toluol entwickelt.

Da sämtliche Arbeitsschritte durch die starke Hydrolyseempfindlichkeit des Aktivmaterialies unter Luftabschluss durchgeführt werden mussten, konnte keine ideale Prozessierung erreicht werden. Schuld an der nicht idealen Prozessierung ist vor allem das fehlende Equipment für die Herstellung von Elektroden unter Luftabschluss, was speziell in Hinsicht auf die Herstellung des Elektrodenslurry und auf den Rakelprozess zu improvisierten, nicht optimalen Verarbeitungstechniken führte.

Die elektrochemischen Daten über die mit dem neuen Binder/Lösungsmittel Gemisch verarbeiteten Elektroden zeigen, dass die verarbeiteten Elektroden eine zu niedrige elektrochemische Aktivität besitzen. Diese niedrige elektrochemische Aktivität der Elektroden demonstriert, dass es zu einer nicht optimalen Prozessierung der Elektroden kam.

Durch Optimierung der Prozesskette könnte eine Verbesserung der Elektrodenperformance erreicht werden, was vor allem die kontinuierliche Rührung des Elektrodenslurry und eine ununterbrochene Führung der Prozesskette unter Inertgas betrifft. Durch ein kontinuierliches Ausführen betreffender Prozessschritte unter Inertgas könnten jegliche Zersetzungs- und Hydrolysevorgänge des Aktivmaterialies durch Luftkontakt verhindert werden.

Bei dem Vergleich der elektrochemischen Daten der synthetisierten Aktivmaterialien konnte zusätzlich festgestellt werden, dass das Aktivmaterial $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ gegenüber den Aktivmaterialien $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$ und $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ eine bessere Kinetik, höhere Kapazität und bessere Reversibilität zeigt. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass das Aktivmaterial $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ am geeignetsten für die Elektrodenherstellung mittels Slurrytechnik ist.

Daher wurde auch dieses Aktivmaterial für eine weitere Optimierung ausgewählt. Bei diesem Versuch wurde der Anteil an Leitfähigkeitsadditiven erhöht, um so die Leitfähigkeit der Elektrode zu verbessern und letztlich eine Erhöhung der elektrochemischen Aktivität zu erreichen.

Das Resultat dieses Versuches stellte eine Verbesserung der Kapazität und Reversibilität dar und somit kann davon ausgegangen werden, dass das verwendete Aktivmaterial eine ungenügende Leitfähigkeit besitzt. Da die Erhöhung des Leitfähigkeitsadditivanteiles die Verarbeitung der Elektrode durch Versprödung der Aktivschicht nahezu unmöglich macht, ist eine Erhöhung des Anteils an Leitfähigkeitsadditiven im Slurry keine geeignete Alternative für die Verbesserung der Leitfähigkeit der Elektrode.

Eine Alternative für die Steigerung der Leitfähigkeit könnte die Beimengung des Leitfähigkeitsadditivs während eines früheren Vermahlungsschrittes sein. Das in diesem Prozessschritt noch pulverartige Aktivmaterial kann sich dadurch homogen mit den beigemengten Leitfähigkeitsadditiven vermischen und dadurch mit Leitfähigkeitsadditiven umhüllte Aktivmaterialpartikel ausbilden. So könnte bei normalem Leitfähigkeitsadditivanteil eine Erhöhung der Leitfähigkeit erreicht werden.

Ein weiterer Optimierungsansatz könnte eine Senkung der Partikelgröße sein. Die Senkung der durchschnittlichen Partikelgröße hat eine positive Auswirkung auf die Elektrodenperformance. Diese Auswirkung der Senkung der durchschnittlichen Partikelgröße einer Elektrode wird in Abbildung 39 graphisch dargestellt. Die Abbildung zeigt den Vergleich der Elektrodenperformance zweier Lithiumtitanat Elektroden, wobei eine Elektrode die durchschnittliche Partikelgröße von $2\mu\text{m}$ und die andere eine durchschnittliche Partikelgröße von 100nm hat.

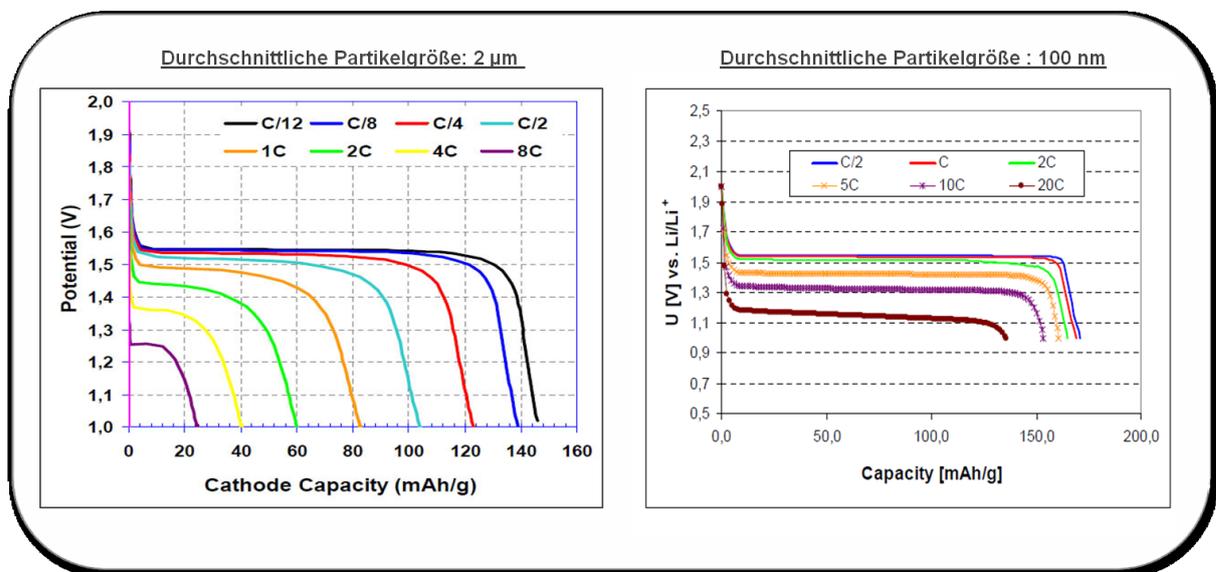


Abbildung 39: Vergleich der Elektrodenperformance bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von $2\mu\text{m}$ und 100nm (Südchemie)

Die Anwendung des Aktivmaterialies im kommerziellen Bereich erscheint zu diesem Zeitpunkt nicht sinnvoll, da eine wirtschaftliche Prozessierung des Aktivmaterials zu Elektroden schwierig realisierbar ist. Die Prozessschritte müssten unter Luftabschluss, genauer gesagt unter Inertgas Atmosphäre, durchgeführt werden, was wiederum zu einem erheblichen Kostenaufwand im Bereich des Engineering führt.

4.3. Bewertung des neuartigen Bindersystems Oppanol B 200/Toluol

Wie schon in Kapitel 4.2 beschrieben wurde, musste im Rahmen dieser Masterarbeit auf Grund der hohen Reaktivität des synthetisierten Aktivmaterials eine Alternative für das standardmäßig verwendete Binder/Lösungsmittel System PVdF/NMP gefunden werden. Die Suche konnte erfolgreich durch die Entwicklung des neuartigen Binder/Lösungsmittel Gemisches Oppanol B 200/Toluol beendet werden. Das Lösungsmittel Toluol ist auf Grund seiner hohen chemischen Stabilität ein geeignetes Lösungsmittel für sehr reaktive Aktivmaterialien. Oppanol B 200 zeigt seinerseits eine hervorragende Löslichkeit in Toluol, was wiederum essentiell für eine gute Elektrodenprozessierbarkeit ist.

Durch das neuartige Bindersystem kann, auf Grund der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel in der Elektrodenprozessierung, eine homogenere Partikelverteilung durch das Umschließen der einzelnen Partikel mit Toluol erreicht werden. Da Kathoden im Allgemeinen eine schlechte Leitfähigkeit besitzen, kann eine homogenere Partikelverteilung eine bessere Leitfähigkeit erzeugen, was eine zukünftige, erfolgreiche Anwendung des neuartigen Bindersystems in diesem Bereich erwarten lässt.

Im folgenden Kapitel wird das elektrochemische Verhalten von Lithiumcobaltoxid Kathoden, welche mit dem neuartigen Bindersystem Oppanol B 200/Toluol hergestellt wurden, ermittelt und anschließend bewertet. Die Bewertung umfasst die positiven wie auch negativen Auswirkungen des neuartigen Bindersystems auf das elektrochemische Verhalten der Elektroden. Durch den Vergleich der elektrochemischen Elektrodenperformance von den mit neuartigen Bindersystem sowie den mit standardmäßigen Bindersystem hergestellten LiCoO_2 Kathoden können die positiven und auch negativen Auswirkung des neuartigen Bindersystem auf die Elektroden beurteilt werden.

4.3.1. Beschreibung des Binder Oppanol B 200⁽⁵⁴⁾

Oppanol[®] B 200 ist ein Polyisobuten mit unterschiedlichen relativen Molekularmassen in höheren Molekularmassenbereichen. Abhängig vom relativen Molekulargewicht zeigen die Oppanol B Typen Kaltfließigenschaften und auf Grund der Kettenverwirrungen ist das molekulare Netzwerk der Oppanol B Typen mit hohen Molekulargewichten ähnlich dem eines vernetzten Naturkautschuks. Dadurch, dass dieses Netzwerk nicht durch chemische Bindungen zusammengehalten wird, kommt es bei Dauerbelastung zu Kettenverwirrungen. Bei eben dieser, fortwährenden Belastung hat hochmolekulares Oppanol B die Eigenschaften einer Flüssigkeit, was bedeutet, dass es plastische Deformierungen eingeht. Oppanol B kann in aliphatischen, aromatischen, zyklischen und halogenierten

Kohlenwasserstoffen gelöst werden. In Alkoholen, Ether, Ester und Ketonen kommt es zu einer Quellung dieses Produktes, wobei das Ausmaß der Quellung abhängig von der Kohlenwasserstoffkettenlänge des Lösungsmittels ist.

Die folgende Tabelle listet die Stabilität von Oppanol B gegenüber unterschiedlichste Reagenzien auf.

Tabelle 14: Stabilität von Oppanol B gegenüber unterschiedlichsten Reagenzien

stabil bei RT	Zersetzung < 80°C	nicht stabil
Salzsäure	konz. Schwefelsäure	flüssige Chloride
Schwefelsäure	konz. Salpetersäure	gasförmige Chloride
Phosphorsäure		flüssige Bromide
Chlorsulfonsäure		gasförmige Bromide
Phenolsulfonsäure		
Naphthalensulfonsäure		
Ameisensäure		
Essigsäure		
Ammoniak		
Kalilauge		
Natronlauge		

Die Oppanol B Typen haben einen Aschegehalt von unter 100 ppm und einen Schwermetallanteil von unter 3 ppm (ausgenommen Eisen). Generell ist ein hoher Eisenanteil für die Anwendung im Bereich der Lithium-Ionen Batterie problematisch, da Eisen einen Giftstoff für die SEI (Solid Electrolyte Interphase) darstellt.

Bei Einwirkung von Hitze, Sauerstoff, Scherkräften und UV-Strahlung kann es zu einer Zersetzung des Polyisobutens kommen, was eine Verringerung des durchschnittlichen Molekulargewichtes verursacht.

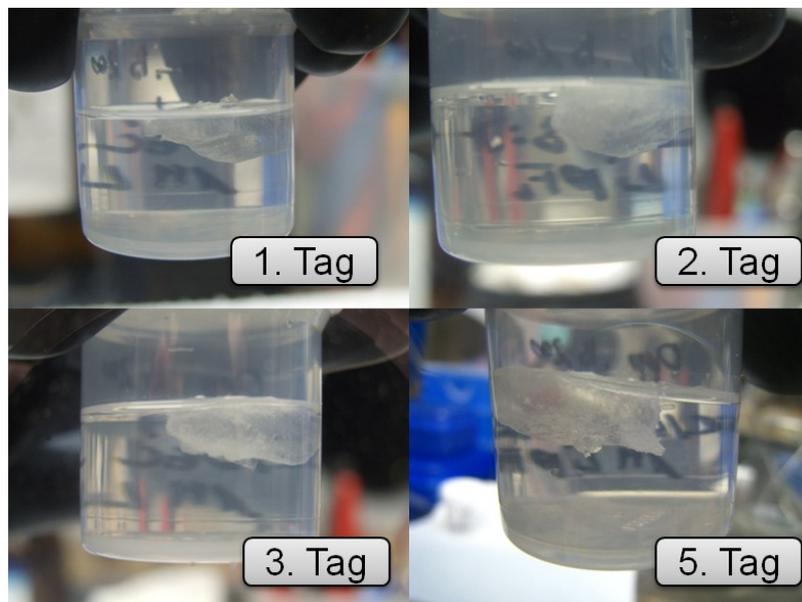
Einsatz findet dieses Produkt überwiegend als Klebstoff und Dichtstoff.

Weitere Informationen über die Eigenschaften dieses Polyisobutens, mit dem im Rahmen dieser Masterarbeit gearbeitet wurde, findet man in Tabelle 15.

Tabelle 15: Eigenschaften von Oppanol B

Eigenschaften	
Staudinger Index [cm^3g^{-1}]	551-661
Fließzeit [s]	123,9-135,9
relative Molekularmasse M_n	$4 \cdot 10^6$
relative Molekularmasse M_v	600000
Glasübergangstemperatur T_g [$^{\circ}\text{C}$]	-61
Dichte bei 20°C [gcm^{-3}]	0,92
Spezifische Wärme c [$\text{kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$]	2
Thermischer Koeffizient von kubischer Expansion bei 23°C [K^{-1}]	$6,3 \cdot 10^{-4}$
Thermische Leitfähigkeit [$\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$]	0,19
Brechungsindex n_D^{20}	1,51
Dielektrizitätskonstante ϵ_r (50Hz, 23°C) DIN 53483	2,2
dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ (50Hz, 23°C)	$\leq 5 \cdot 10^{-4}$
spezifischer Durchgangswiderstand [Ωcm]	10^{16}
Wasserdampf Permetationskoeffizient [$\text{gm}^{-1}\text{h}^{-1}\text{mbar}^{-1}$]	$2,5 \cdot 10^{-7}$

Um die Stabilität des neuen Binders mit dem angewendeten Elektrolyten EC/DEC 3:7 1 M LiPF_6 zu testen wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem in den Elektrolyten eine geringe Menge Oppanol B 200 für fünf Tage eingebracht wurde.

Abbildung 40: Stabilität des Binders im Elektrolyten EC/DEC 3:7 1M LiPF_6

Das Resultat des Versuches ergab, dass keine offensichtliche Änderung der Struktur bzw. des Aussehens des Binders nach den fünf Tagen im Elektrolyten erfolgte und es lediglich zu einer leichten Quellung kam. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es zu keiner Zersetzung oder anderen Reaktion des Binders mit dem Elektrolyten kommt und einer Anwendung des neuem Binder mit diesem Elektrolyten nichts im Wege steht.

4.3.2. Herstellung der Oppanol B 200/Toluol Lösung

Um eine geeignete Binder/Lösungsmittel Lösung für die Präparation des Elektroden-slurry herzustellen, wurden 1 Gew.-% Oppanol B 200 mit Hilfe eines KPG-Rührers in Toluol gelöst. Die Tabelle 16 gibt Auskunft über das verwendete Lösungsmittel Toluol.

Tabelle 16: Informationen über verwendetes Lösungsmittel Toluol

Toluol	
Reinheit [%]	99.9
Dichte [gml ⁻¹]	0.866
Brechungsindex n_D^{20}	1.496
AnalaR NORMAPUR	
VWR [®] BDH PROLABO [®]	

4.3.3. LiCoO₂ Elektrodenpräparation mittels standardmäßigem Verfahren

Das standardmäßige Slurryherstellungsverfahren verwendet PVdF (Kynar 761) als Binder und NMP als Lösungsmittel. Weitere Informationen über diese Produkte findet man in Tabelle 17 und Tabelle 18.

Tabelle 17: Produktinformation des verwendeten Binders Polyvinylidenfluorid

Polyvinylidenfluorid (PVdF)	
Produktname	E05/0079 Kynar 761
Hersteller	CREAVIS Gesellschaft für Technologie und Innovation GmbH D-45764 Marl
Art des Polymers	Thermoplast
Dichte [gcm ⁻³]	1,76-1,78 ⁽⁵⁵⁾
Schmelzpunkt [°C]	175 ⁽⁵⁶⁾ , 178 ⁽⁵⁷⁾

Tabelle 18: Produktinformation des standardmäßig verwendeten Lösungsmittels NMP

1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP) CHROMASOLV®Plus, for HPLC	
Hersteller	ALDRICH®Chemistry
Reinheit [%]	≥99
Dichte [gcm ³]	1,028

Für die Herstellung des LiCoO₂ Kathodenslurry wurde zuerst der Binder vollständig im Lösungsmittel gelöst und anschließend der hergestellten Binderlösung das Leitfähigkeitsadditiv im Form des CNT/Ruß Gemisches und das LiCoO₂ Pulver beigemischt. Der Slurry wurde über Nacht unter Zuhilfenahme eines Magnetrührers verrührt.

Für die Slurryherstellung wurde folgende Reagenzienzusammensetzung verwendet.

Tabelle 19: LiCoO₂ Kathodenslurryzusammensetzung

Reagenzien	Zusammensetzung [%]
Kynar 761	5
CNT/Ruß	7
LiCoO ₂ (HC17) _{neu}	88
Lösungsmittel	NMP

Die Viskosität des Slurry wurde per Hand durch Beimengung einer bestimmten Menge an NMP eingestellt. Nach der Viskositätseinstellung wurde der homogene Kathodenslurry, auf eine Aluminiumfolie aufgerakelt.

Die Aluminiumfolie muss vor dem Rakelschritt geätzt werden, da sich durch Luftkontakt an ihrer Oberfläche eine Passivierungsschicht ausbildet, welche eine optimale Haftung des Elektrodenslurrys verschlechtert bzw. verhindert. Die Entfernung der Passivierungsschicht wird mit Hilfe eines Ätzbades erreicht. Dieses Ätzbad besteht aus einer 5 Gew.-% Kaliumhydroxid (KOH) Lösung. Nach dem Ätzbildung im KOH Bad wird die Aluminiumfolie gründlich getrocknet, damit anschließend der Elektrodenslurry auf die Aluminiumfolie aufgetragen werden kann.

Die beschichtete Aluminiumfolie wurde zum Trocknen in einen Trockenschrank überführt. Nach der vollständigen Trocknung wurden die Elektroden mittels Stanzeisen gestanzt. Um eine bessere Aktivschichthaftung an der Aluminiumoberfläche und im Allgemeinen eine kompaktere Elektrode zu erhalten, wurde die beschichtete Aluminiumfolie vor der Elektrodenstanzung kalandriert. Die gefertigten Elektroden werden anschließend an einer Trocknungsstation getrocknet, um jeglichen Wassergehalt an der Elektrode zu beseitigen

und somit eine, durch zu hohen Wassergehalt verschlechterte, Elektrodenperformance zu verhindern. Nach dem Wiegen und erneuter Trocknung der Elektroden erfolgt das Verbauen dieser in der Glovebox unter Argonatmosphäre in Swagelok® Zellen.

4.3.4. LiCoO₂ Elektrodenpräparation mit neuartigen Binder/Lösungsmittel System Oppanol B 200/Toluol

Für die Elektrodenpräparation mit dem neuartigen Binder/Lösungsmittel System wurden die identen Verarbeitungsschritte zur Slurryherstellung, die in Kapitel 4.3.3 beschrieben werden, durchgeführt. Statt dem Lösungsmittel NMP wurde Toluol und statt dem Binder Kynar 761 wurde eine 1 Gew.-% Oppanol B 200/Toluol Lösung verwendet.

Da noch keine Literaturangaben zu diesem neuartigen Binder/Lösungsmittel System existieren, musste als erstes die optimale Slurryzusammensetzung ermittelt werden. Dazu wurde ein Screening mit mehreren Slurries durchgeführt, welche jeweils unterschiedliche Binderanteile hatten. Das Ziel dieses Screening war, die Höhe des Binderanteiles für einen optimalen Slurry zu finden. Folgende Slurries wurden hergestellt.

Tabelle 20: LiCoO₂ Kathodenslurryzusammensetzung mit unterschiedlichen Binderanteilen

Slurry 1- Zusammensetzung		Slurry 2- Zusammensetzung		Slurry 3- Zusammensetzung	
Reagenzien	[%]	Reagenzien	[%]	Reagenzien	[%]
Oppanol B 200	5	Oppanol B 200	10	Oppanol B 200	3
CNT/Ruß	7	CNT/Ruß	10	CNT/Ruß	7
LiCoO ₂ (HC17)	88	LiCoO ₂ (HC17)	80	LiCoO ₂ (HC17)	90

Die Slurryherstellung konnte ohne Probleme durchgeführt werden. Nach dem Trockenvorgang der beschichteten Aluminiumfolien mit Slurry 1, 2 und 3 sowie dem anschließenden Kalandrieren, wurde eine gewisse Haftungsproblematik der Aktivschicht auf der Aluminiumfolie ersichtlich. Diese Haftungsproblematik ist in Abbildung 41 dargestellt und erforderte einen Optimierungsvorgang.

Zum Beispiel konnte durch die Änderung der Kalandrierstärke von 0,5 (Elektrodendicke von 60µm) auf 0,25 Giro (Elektrodendicke von 50µm) eine deutliche Verbesserung der Haftung erreicht werden.

Es wird vermutet, dass das Haftproblem der Aktivschicht an der Aluminiumoberfläche vor allem durch den hydrophoben Charakter des Elektrodenslurrys und den hydrophilen Charakter der Aluminiumfolie verursacht wird. Durch Verwendung von Toluol als Lösungsmittel wird dieses Verhalten noch verstärkt. Das Problem könnte durch Senkung des hydrophilen Charakters der Aluminiumoberfläche mittels Carboncoating gemindert bzw. verhindert werden.

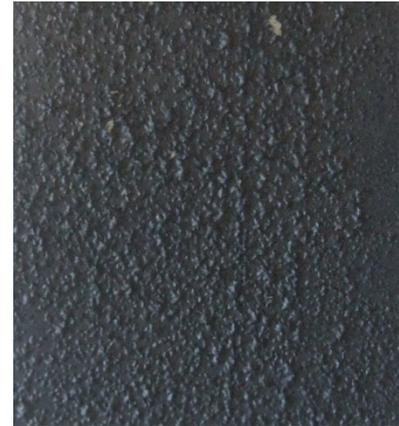


Abbildung 41: Mit Slurry 2 beschichtete Al-Folie nach dem Kalandriervorgang

Da keine mit Kohlenstoff geprimte Folie zur Verfügung stand, wurden andere Optimierungsmöglichkeiten durchgeführt, um eine verbesserte Haftung der Aktivschicht an der Aluminiumfolie zu erhalten. Dazu zählen eine Verkürzung der Trocknungszeit der Aluminiumfolie nach dem Ätzbad, um so die Bildung einer Passivierungsschicht an der Aluminiumoberfläche während der Trocknungszeit zu mindern.

Da die Haftung der Aktivschicht auch unmittelbar von der Rauigkeit der Aluminiumoberfläche abhängig ist, und beim Ätzen der Aluminiumfolie nicht nur die Passivierungsschicht an der Aluminiumoberfläche entfernt, sondern auch die Rauigkeit der Folie erhöht wird, wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Ätzbädern durchgeführt. Die Rauigkeit der geätzten Folien wurde optisch mit Hilfe von SEM Bildern untersucht.

Tabelle 21: Liste der Ätzbäder des Ätzversuches

Reagenz	Konzentration [Gew.-%]
KOH	5
NaOH	5
LiOH	5

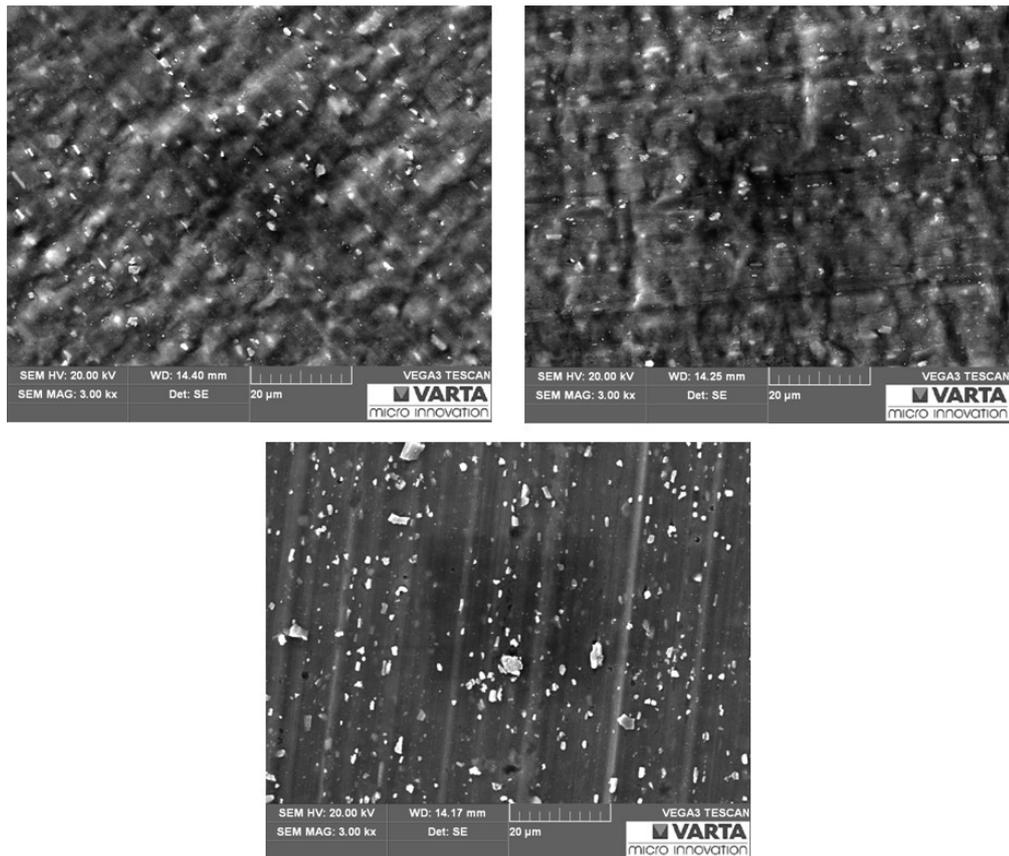


Abbildung 42: SEM Bilder der Aluminiumfolie nach dem Ätzbad in 5 Gew.-% NaOH (oben links); 5 Gew.-% LiOH (oben rechts) und 5 Gew.-%KOH (unten)

Der optische Vergleich der geätzten Folien zeigt, dass die Aluminiumfolie nach dem 5 Gew.-% Kaliumhydroxid (KOH) Bad die geringste Rauigkeit aufweist. Es kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob die Aluminiumfolie nach dem Bad in der 5 Gew.-% Lithiumhydroxid (LiOH) oder nach dem 5 Gew.-% Natriumhydroxid (NaOH) Bad eine höhere Rauigkeit besitzt.

Fazit des Ätzversuches ist, dass das 5 Gew.-% KOH Bad die schlechtesten Ätzeigenschaften besitzt und dass die 5 Gew.-% LiOH und 5 Gew.-% NaOH Lösungen weitgehend idente Ätzeigenschaften besitzen. Somit könnte eine Haftoptimierung durch Verwendung eines LiOH oder NaOH Ätzbades an Stelle des KOH Ätzbades erreicht werden.

4.3.5. Auswertung und Vergleich der hergestellten LiCoO₂ Kathoden

Es wurden folgende Elektroden elektrochemisch charakterisiert.

Tabelle 22: Hergestellte und elektrochemisch vermessene LiCoO₂ Kathoden

	Elektrodenbezeichnung	Nassfilmstärke [μm]	Bindersystem	Binder [%]
1.	LCO_1_5%kyn_150	150	Kynar 761/NMP	5
2.	LCO_2_5%kyn_80	80	Kynar 761/NMP	5
3.	LCO_1_10%opp_150	150	Oppanol/Toluol	10
4.	LCO_1_5%opp_150	150	Oppanol/Toluol	5
5.	LCO_2_5%opp_120	120	Oppanol/Toluol	5
6.	LCO_1_3%opp_150	150	Oppanol/Toluol	3
7.	LCO_3_5%opp_100	100	Oppanol/Toluol	5

Um eine Bewertung über die Qualität des neuen Bindersystems treffen zu können, wurde das elektrochemische Verhalten der Elektroden, die mit dem neuen Bindersystem hergestellt wurden (Elektroden 3-6), mit den Elektroden, die mit dem Standard Bindersystem hergestellt wurden (Elektroden 1-2), verglichen. Außerdem wurden die Elektroden 3-6 auch untereinander verglichen, um so den idealen Binderanteil zu ermitteln.

4.3.5.1. Ermittlung des optimalen Binderanteils in den LiCoO₂ Kathoden

Die zu vergleichenden LiCoO₂ Kathoden, welche mit dem neuartigen Oppanol B 200/Toluol Bindersystem hergestellt wurden, haben folgende Binderanteile:

Tabelle 23: Binderanteil der zuvergleichenden LiCoO₂ Elektroden

	Elektrodenbezeichnung	Binder [%]
1.	LCO_1_3%opp_150	10
2.	LCO_1_5%opp_120	5
3.	LCO_1_10%opp_150	3

Um einen aussagekräftigen Vergleich zu erhalten wurden Elektroden mit ähnlichen Elektrodengewichten für den Vergleich ausgewählt.

LiCoO₂ Kathode mit 10% Binderanteil auf Basis des Oppanol B 200/Toluol Systems

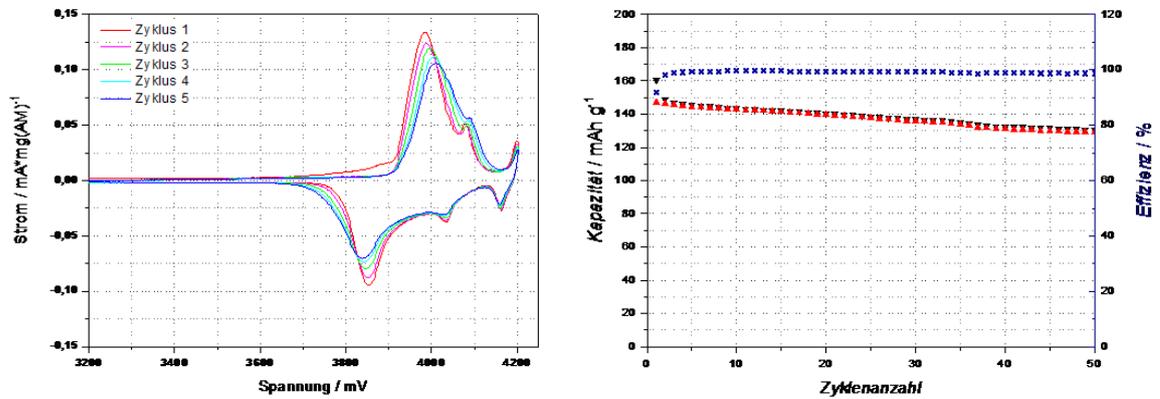


Abbildung 43: Zykelvoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode

LCO_1_10%opp_150

Tabelle 24: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode

LCO_1_10%opp_150

Elektrolyt: EC:DEC 3:7 1M LiPF ₆	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]		Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
Elektroden- gewicht [mg]: 3,82	1.	210	148	71
	2.	149	146	98
	3.	147	145	99
	4.	145	143	99
	5.	144	143	99

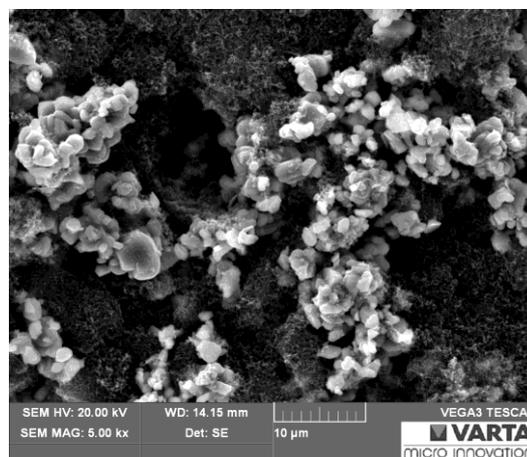


Abbildung 44: SEM von LCO_1_10%opp_150

LiCoO₂ Kathode mit 5 % Binderanteil auf Basis des Oppanol B 200/Toluol Systems

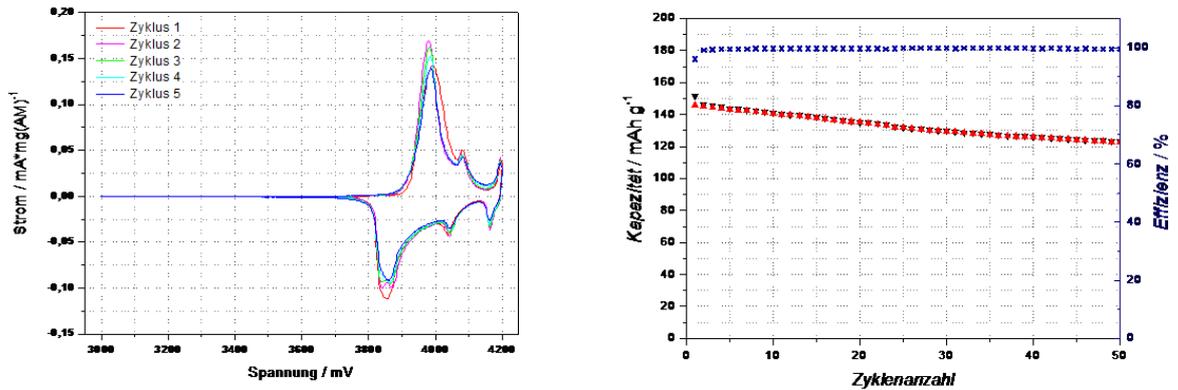


Abbildung 45: Zyklovoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode
LCO_2_5%opp_120

Tabelle 25: Entlade/Ladekapazitäten und Reversibilitäten der Kathode
LCO_2_5%opp_120

Elektrolyt: EC:DEC 3:7 1M LiPF ₆	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]		Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
Elektroden- gewicht [mg]: 3,07	1.	146	143	98
	2.	144	142	99
	3.	142	141	99
	4.	139	137	99
	5.	134	132	99

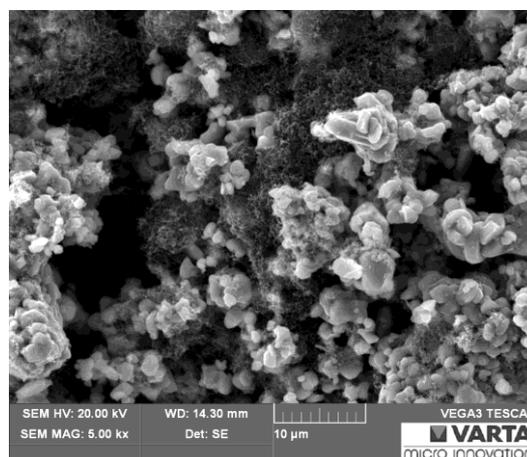


Abbildung 46: SEM von LCO_2_5%opp_120

LiCoO₂ Kathode mit 3 % Binderanteil auf Basis des Oppanol B 200/Toluol Systems

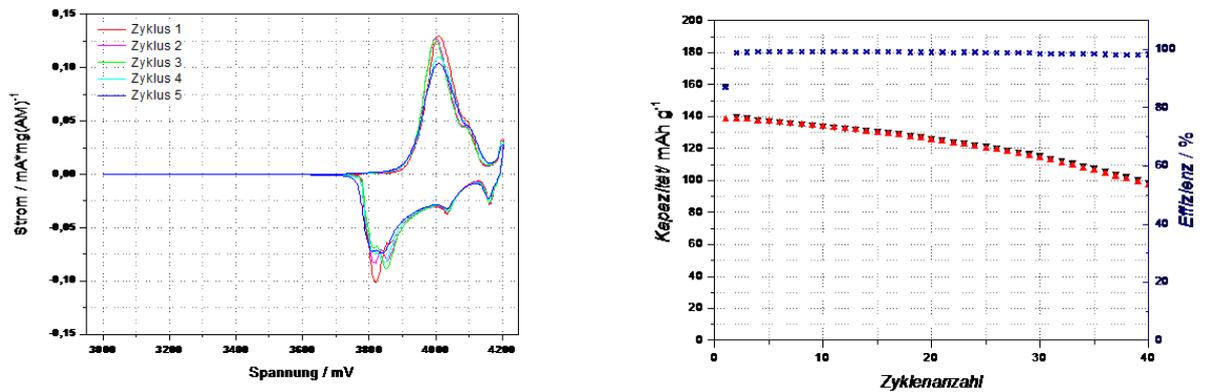


Abbildung 47: Voltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode
LCO_1_3%opp_150

Tabelle 26: Entlade/Ladekapazitäten und Reversibilitäten der Kathode
LCO_1_3%opp_150

Elektrolyt: EC:DEC 3:7 1M LiPF ₆	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]		Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
Elektroden- gewicht [mg]: 4,86	1.	148	143	97
	2.	145	141	97
	3.	145	142	98
	4.	142	138	97
	5.	141	138	98

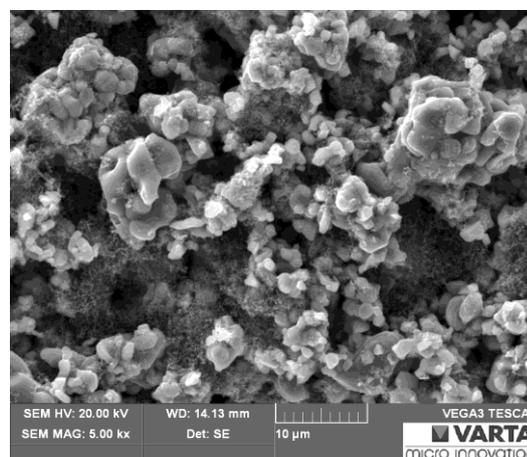


Abbildung 48: SEM Bild von LCO_1_3%opp_150

Die Gegenüberstellung der Entlade- bzw. Ladekapazitäten der Kathoden mit 10, 5 und 3% Binderanteil zeigt, dass hier kein signifikanter Unterschied zwischen den Kathoden festgestellt werden kann. Abgesehen von kleinen Ausreißern, welche vermutlich auf Messfehler zurückzuführen sind, liegen alle Kapazitäten im Bereich der theoretischen Kapazität einer LiCoO_2 Kathode von $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, entsprechend einer Delithierung bis zu einer Grenzstöchiometrie von $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$.

Tabelle 27: Vergleich der Entlade- und Ladekapazitäten der zuvergleichenden Kathoden

LCO_1_10%opp_150		LCO_2_5%opp_120		LCO_1_3%opp_150	
Entladen [mAh·g ⁻¹]	Laden [mAh·g ⁻¹]	Entladen [mAh·g ⁻¹]	Laden [mAh·g ⁻¹]	Entladen [mAh·g ⁻¹]	Laden [mAh·g ⁻¹]
210	148	146	143	148	143
149	146	144	142	145	141
147	145	142	141	145	142
145	143	139	137	142	138
144	143	134	132	141	138

Nach dem ersten Zyklus erreichen die Kathoden Reversibilitätswerte im Bereich von 99%. Der zu geringe Reversibilitätswert im ersten Zyklus wird durch einen irreversiblen Kapazitätsverlust im ersten Lade- bzw. Entladevorgang verursacht.

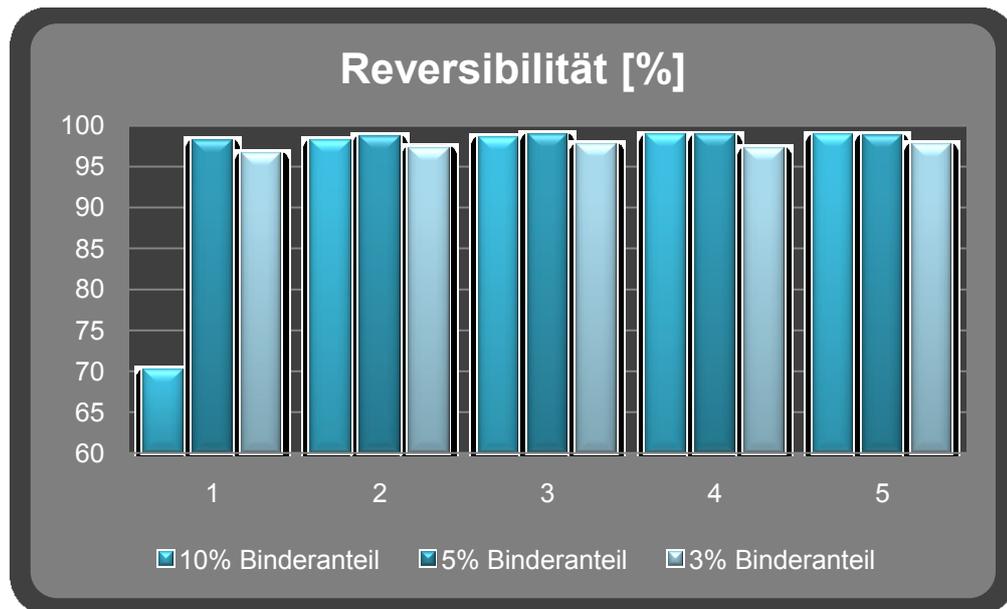


Abbildung 49: Darstellung der Reversibilitäten (Tabelle 28) in einem Säulendiagramm

Tabelle 28: Reversibilitätsvergleich

Reversibilität [%]			
Zyklus	LCO_1_10%opp_150	LCO_2_5%opp_120	LCO_1_3%opp_150
1	70	98	97
2	98	99	97
3	99	99	98
4	99	99	97
5	99	99	98

Nach dem Vergleich der Reversibilität kristallisiert sich ein Trend hinsichtlich der Elektroden mit 5% und 10% Binderanteil gegenüber der Elektrode mit 3% heraus, da die Elektrode mit 3% Binderanteil deutlich niedrigere Reversibilität aufweist. Die Kathode LCO_1_10%opp_150 zeigt im ersten Zyklus ein sehr geringe Reversibilität, was durch die hohe Entladekapazität von $210 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ im ersten Zyklus verursacht wird. Dieser hohe Wert kann auf parasitäre Reaktion bei der ersten Delithierung im Potentialbereich von 3700-3900 mV zurück geführt werden, die jedoch nicht näher identifiziert wurde.

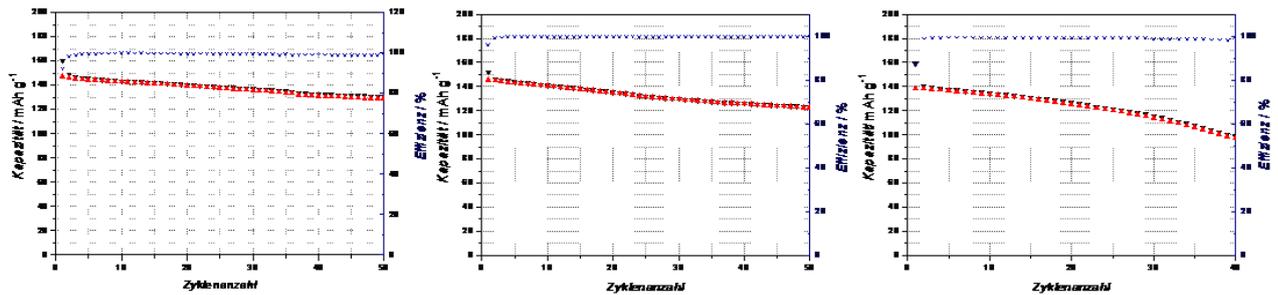


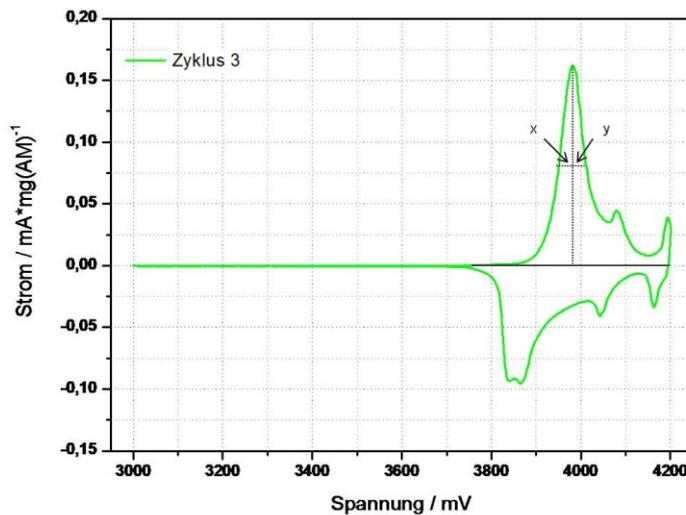
Abbildung 50: Konstantstromzyklisierungsvergleich der Kathoden mit 3, 5 und 10% Binderanteil

Die Konstantstromzyklisierung (CCC) der Kathode mit 3% Binderanteil zeigt, dass es schon nach wenigen Zyklen zu einem Kapazitätsabfall kommt. Im Gegensatz dazu zeigen die Konstantstromzyklisierungen der Kathoden mit 5% bzw. 10% Binderanteil Entlade- bzw. Ladekurven mit einem mäßigen Abfall der Kapazitäten bei höheren Zykluszahlen.

Auf Grund der erhaltenen Informationen kann gezeigt werden, dass die Kathode mit 3% Binderanteil ein schlechteres elektrochemisches Verhalten als die Kathoden mit 5% und 10% Binderanteil hat. Es scheint, dass ein Binderanteil von 3% für eine gute Elektrodenperformance zu gering ist, was auf eine zu geringe Bindefähigkeit bzw. einen zu geringen Kontakt der Elektrodenpartikel zurückzuführen ist.

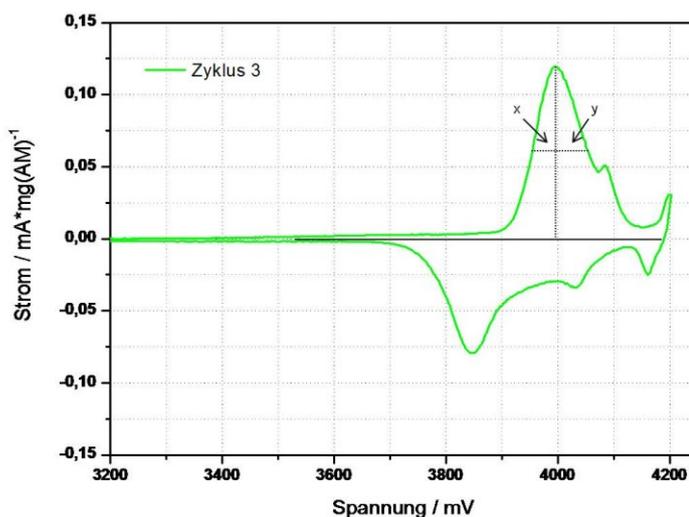
Da es noch nicht möglich ist mit den erhaltenen Informationen eindeutig zu bewerten, ob die Kathode mit 5% oder 10% eine bessere Elektrodenperformance liefert, muss eine zusätzliche Betrachtung der Zyklovoltammogramme der Kathoden durchgeführt werden, um so Informationen über die Elektrodenkinetiken zu erhalten.

Um zu bestimmen ob die Elektroden eine gute oder schlechte Elektrodenkinetik haben, wird vom höchsten Punkt des Auslagerungspeaks im Zyklovoltammogramm eine Normale auf die x-Achse gezogen. Diese Normale wird halbiert und die erhaltenen Schenkel x und y werden anschließend dividiert. Der erhaltene x/y Quotient gibt Auskunft über die Elektrodenkinetik. Bei einem x/y Quotient von 1 liegt eine ideale Elektrodenkinetik vor.



$$\frac{x}{y} = 1$$

Abbildung 51: Dritter Zyklus der zykvoltammetrischen Messung von Kathode mit 5% Binderanteil



$$\frac{x}{y} = 0,63$$

Abbildung 52: 3 Zyklus der zykvoltammetrischen Messung von Kathode mit 10% Binderanteil

Der x/y Quotient der Kathode mit 5% Binderanteil hat einen Wert von 1, was zur Annahme führt, dass diese Elektrode eine nahezu ideale Kinetik besitzt. Die Kathode mit 10% Binderanteil verfügt nur über einen x/y Quotienten von 0,625. Dieser Quotient weist auf eine relativ schlechte Elektrodenkinetik hin. Eine gute Elektrodenkinetik wird vor allem durch einen ungehinderten Lithium-Ionen Transport in und aus dem Wirtsgitter bewirkt, was unter anderem nur möglich ist, wenn die Elektrode eine optimale Zusammensetzung von Leitfähigkeitsadditiv, Binder und Aktivmaterial besitzt.

Bei der Betrachtung aller erhaltenen Informationen kann die Kathodenzusammensetzung mit 5% Binderanteil als optimal für die Herstellung von LiCoO₂ Kathoden mittels des neuartigen Bindersystems erachtet werden.

Auch in kommerzieller Hinsicht ist ein geringer Binderanteil von Vorteil und die Batterieforschung versucht ebenfalls beharrlich den Binderanteil in den Elektroden unter Beibehaltung der Elektrodeneigenschaften, zu senken. Um ein neues Bindersystem kommerziell zu vermarkten, muss schon bei niedrigen Binderanteil gute Bindereigenschaften geliefert werden. Dies wird vom neuartigen Bindersystem Oppanol B 200/Toluol erfüllt.

4.3.6. Vergleich und Bewertung des neuartigen Bindersystems mit dem standardmäßigen Bindersystem

Die Bewertung und der Vergleich des neuen Bindersystems Oppanol B 200/Toluol mit dem standardmäßigen Bindersystem PVdF/NMP wurde mit folgenden LiCoO₂ Kathoden durchgeführt.

Tabelle 29: Auflistung der verwendeten LiCoO₂ Kathoden

Elektrodenbezeichnung	Bindersystem	Binderanteil [%]	Nassfilmdicke [μm]
LCO_1_5%kyn_150	Kynar 761/NMP	5	150
LCO_2_5%kyn_80	Kynar 761/NMP	5	80
LCO_1_5%opp_150	Oppanol B 200/Toluol	5	150
LCO_2_5%opp_120	Oppanol B 200/Toluol	5	120

Für die Bewertung des neuen Bindersystems wurden die Zyklovoltammogramme und Konstantstromzyklisierungen der Kathoden verglichen und bewertet, um so Auskunft über die Qualität des neuen Bindersystems gegenüber dem Standard Bindersystem zu erhalten. Die Elektroden wurden mit folgenden Slurryzusammensetzungen hergestellt.

Tabelle 30: Slurryzusammensetzung der standardmäßig hergestellten Kathode

Reagenzien	Zusammensetzung [%]
Kynar 761	5
CNT/Ruß	7
LiCoO ₂ (HC17) _{neu}	88
Lösungsmittel	NMP

Tabelle 31: Slurryzusammensetzung der mit neuartigem Bindersystem hergestellten Kathoden

Reagenzien	Zusammensetzung [%]
Oppanol B 200	5
CNT/Ruß	7
LiCoO ₂ (HC17) _{neu}	88
Lösungsmittel	Toluol

LiCoO₂ Kathode mit 5% Binderanteil des PVdF/Kynar Systems und einer Nassfilmdicke von 150µm

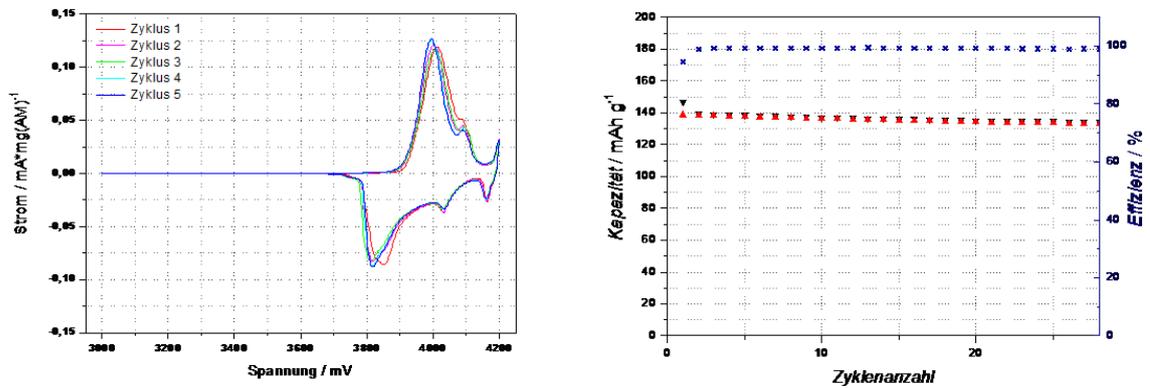


Abbildung 53: Zyklovoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode
LCO_1_5%kyn_150

Tabelle 32: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode
LCO_1_5%kyn_150

Elektrolyt: EC:DEC 3:7 1M LiPF ₆	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]		Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
	1.	136	134	99
	2.	134	133	99
Elektroden- gewicht [mg]: 5,72	3.	133	133	100
	4.	133	132	100
	5.	132	132	100

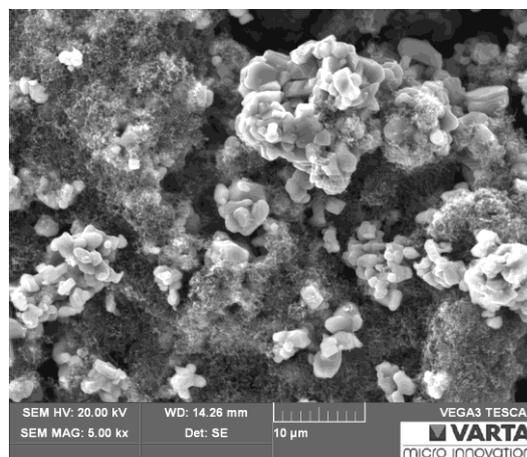


Abbildung 54: SEM von LCO_1_5%kyn_150

LiCoO₂ Kathode mit 5% Binderanteil des PVdF/Kynar Systems und einer Nassfilmdicke von 80µm

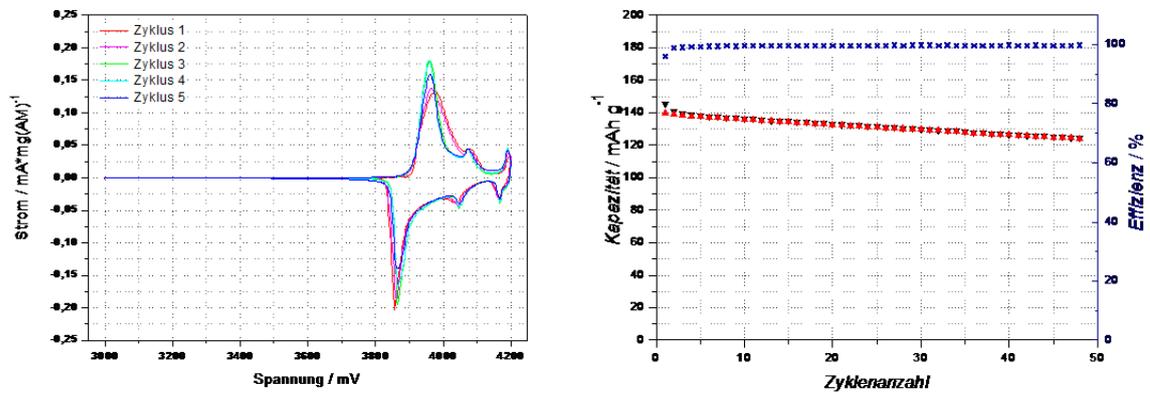


Abbildung 55. Zykelvoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode
LCO_2_5%kyn_80

Tabelle 33: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode
LCO_1_5%kyn_80

Elektrolyt: EC:DEC 3:7 1M LiPF ₆	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]		Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
	1.	149	148	99
	2.	147	146	99
Elektroden- gewicht [mg]: 2,21	3.	145	144	99
	4.	143	142	100
	5.	139	138	100

LiCoO₂ Kathode mit 5% Binderanteil des Oppanol B 200/Toluol Systems und einer Nassfilmdicke von 150 μm

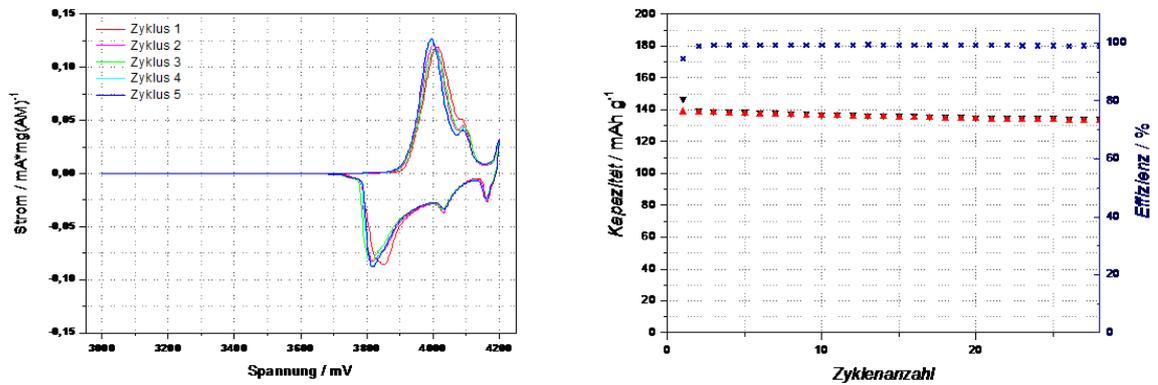


Abbildung 56: Zykl voltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode
LCO_1_5%opp_150

Tabelle 34: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode
LCO_1_5%opp_150

Elektrolyt: EC:DEC 3:7 1M LiPF ₆	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]		Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
Elektroden- gewicht [mg]: 6,65	1.	153	150	98
	2.	150	148	98
	3.	148	146	99
	4.	146	145	99
	5.	145	144	100

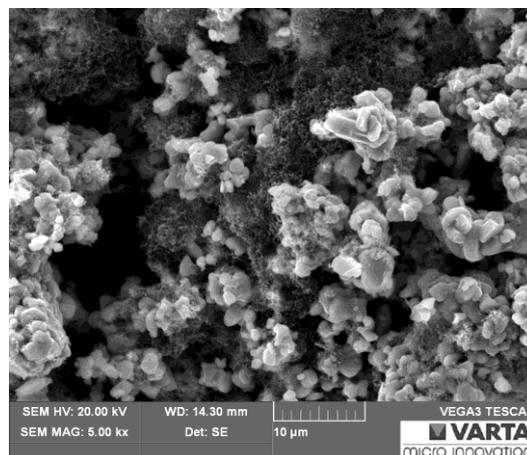


Abbildung 57: SEM von LCO_1_5%opp_150

LiCoO₂ Kathode mit 5% Binderanteil des Oppanol B 200/Toluol Systems und einer Nassfilmdicke von 120 µm

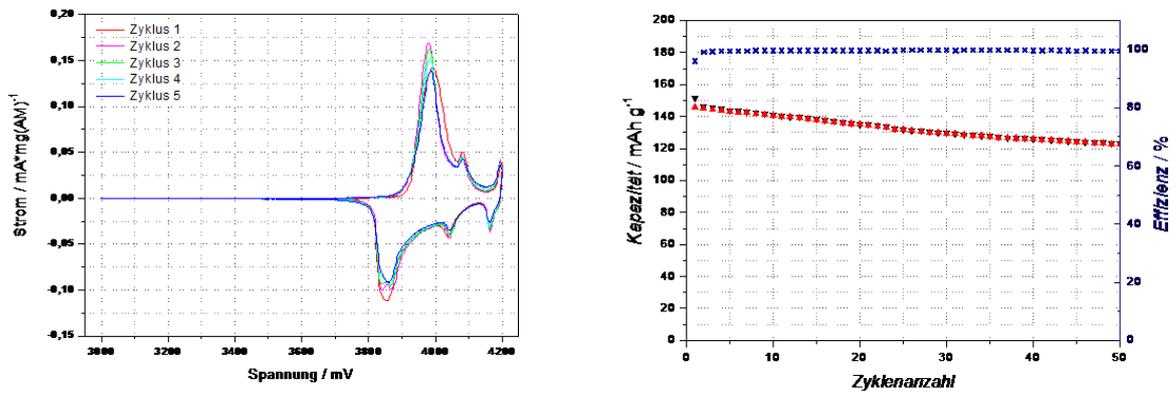


Abbildung 58: Zyklovoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode
LCO_2_5%opp_120

Tabelle 35: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode
LCO_2_5%opp_120

Elektrolyt: EC:DEC 3:7 1M LiPF ₆	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]		Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Reversibilität [%]
Elektroden gewicht [mg]: 3,07	1.	146	143	98
	2.	144	142	99
	3.	142	141	99
	4.	139	137	99
	5.	134	132	99

Die Elektroden mit höherer Nassfilmdicke haben eine sehr hohe Elektrodenbeladung was in weiterer Folge Auswirkungen auf die elektrochemische Elektrodenperformance hat. Diese Auswirkungen zeigen sich bei der Kathode LCO_1_5%opp_150 durch deutliche Kapazitätsverluste mit steigender Zyklenzahl und bei der Kathode LCO_1_5%kyn_150 durch eine niedrige Zyklenzahl. Beide Phänomene können auf Dendritenbildung in der Zelle zurückgeführt werden.

Die Dendritenbildung in der Zelle wird durch die hohe Elektrodenbeladung gefördert, da bei Halbzellen, in denen lithiierte Aktivmaterialien als Kathoden und Lithiummetall als Anoden verwendet werden, eine hohe Elektrodenbeladung zu Problemen führt.

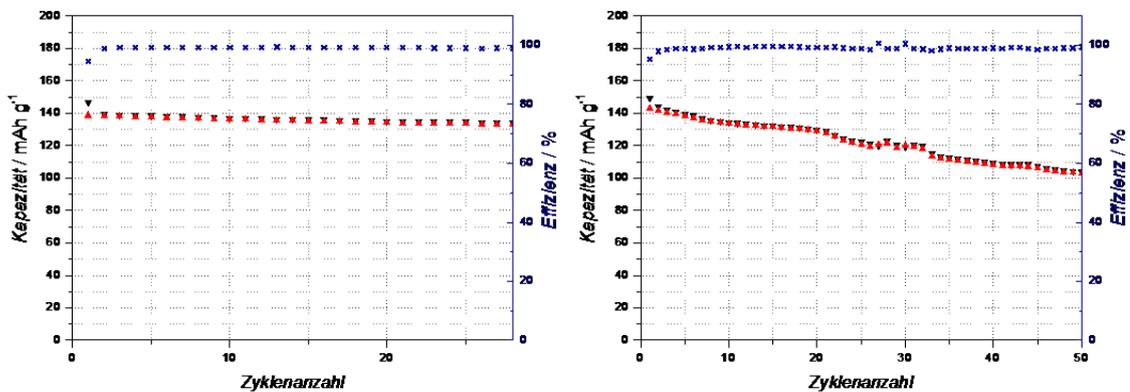


Abbildung 59: Vergleich der Konstantstromzyklisierungen von LCO_1_5%kyn_150 (links) und LCO_1_5%opp_150 (rechts)

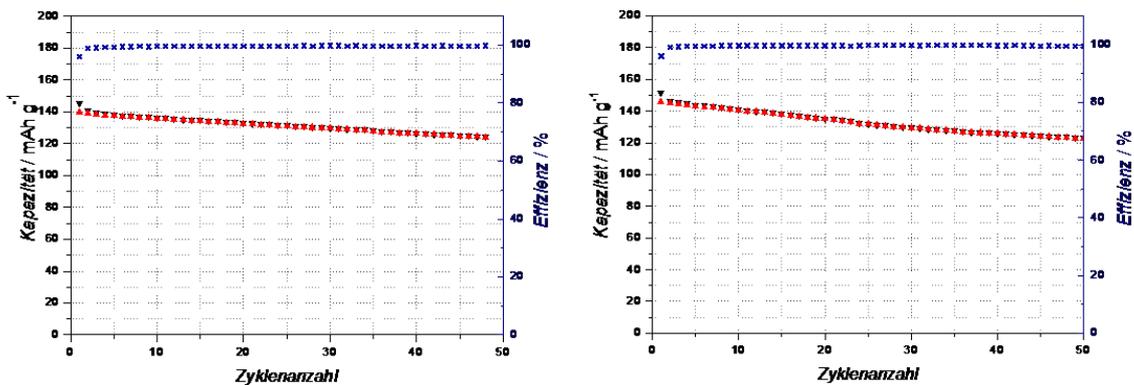


Abbildung 60: Vergleich der Konstantstromzyklisierungen von LCO_2_5%kyn_80 (links) und LCO_2_5%opp_120 (rechts)

Die, bedingt durch die hohe Kapazität der Kathode, große Menge an Lithium-Ionen führt an der metallischen Lithiumgegenelektrode zu einem verstärkten Dendritenwachstum. Dieses Dendritenwachstum an der Anode täuscht in weitere Folge eine deutlich schlechtere Zyklierperformance der Kathode vor.

Tabelle 36: Vergleich der Elektrodenbeladungen bei unterschiedlicher Nassfilmdicke

Elektroden	Nassfilmdicke [μm]	Elektrodenbeladung [mg]
LCO_1_5%kyn_150	150	5,72
LCO_2_5%kyn_80	80	2,21
LCO_1_5%opp_150	150	6,65
LCO_2_5%opp_120	120	3,07

Um das Dendritenwachstum zu mindern muss dementsprechend die Elektrodenbeladung gesenkt werden. Dies kann durch Senkung der Nassfilmdicke bewältigt werden. Die Reduktion der Elektrodenbelegung mit Hilfe der Nassfilmdicke wird in Tabelle 36 dargestellt. Durch diese Reduktion konnte eine Erhöhung der Zyklenanzahl bei den standardmäßig hergestellten Kathoden erreicht werden, was der Vergleich der Konstantstromzyklisierungen von LCO_1_5%kyn_150 (Elektrodenbeladung von 5,72mg) und LCO_2_5%kyn_80 (Elektrodenbeladung von 2,207) zeigt. Diese Messungen sind in Abbildung 61 und Abbildung 62 dargestellt.

Im Falle der Kathoden, die mit dem neuen Bindersystem hergestellt wurden, konnte durch Reduktion der Elektrodenbelegung die Kapazitätsverluste mit steigender Zyklenzahl deutlich reduziert werden.

Zusätzlich kann durch die Senkung der Elektrodenbeladung eine Verbesserung der Elektrodenkinetik erreicht werden, was der Vergleich der x/y Quotienten der Elektroden mit hohen Elektrodenbeladung und der Elektroden mit geringer Elektrodenbeladung zeigt.

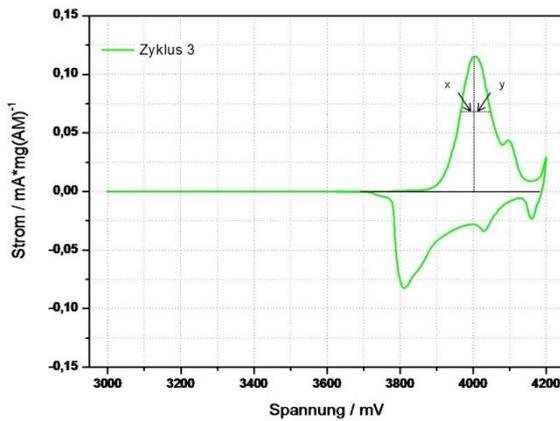


Abbildung 62: 3 Zyklus der zykl voltammetrischen Messung von LCO_1_5%kyn_150

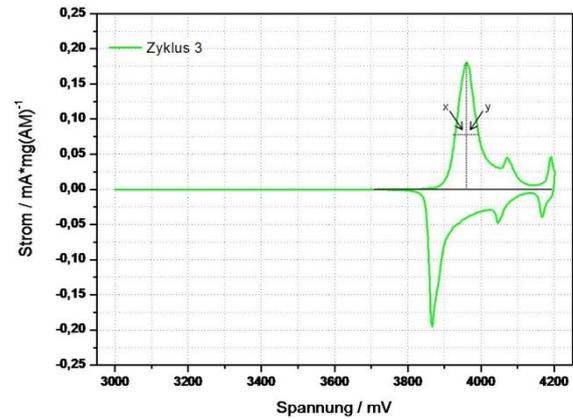


Abbildung 61: 3 Zyklus der zykl voltammetrischen Messung von LCO_2_5%kyn_80

$$\frac{x}{y} = 0,83$$

$$\frac{x}{y} = 1$$

Durch die Senkung des Elektrodengewichtes von 5,72 auf 2,21 mg wird eine Erhöhung des x/y Quotienten der LiCoO_2 Kathoden, welche mit dem standardmäßigen Bindersystem hergestellt wurden, von 0,83 auf 1 erreicht.

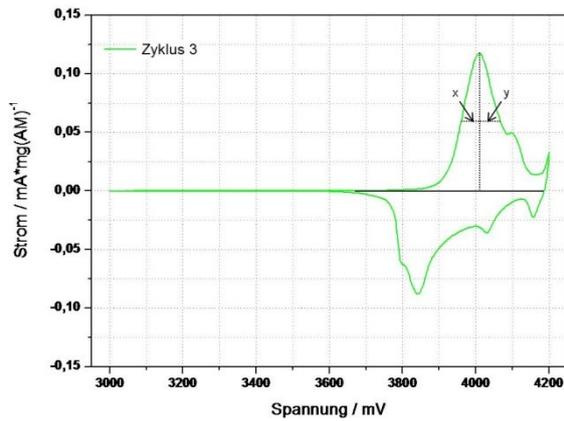


Abbildung 63: 3 Zyklus der
zyklovoltammetrischen Messung von
LCO_1_5%opp_150

$$\frac{x}{y} = 0,83$$

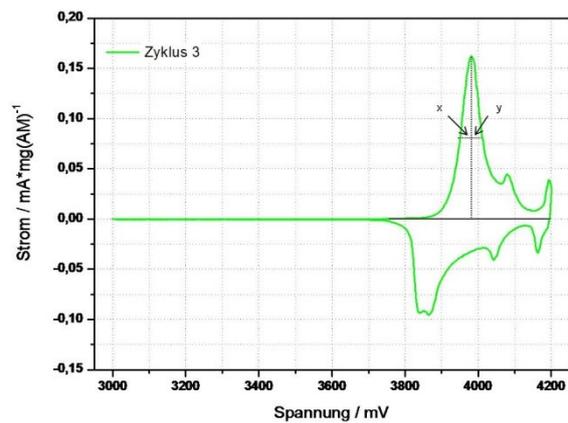


Abbildung 64: 3 Zyklus der
zyklovoltammetrischen Messung von
LCO_2_5%opp_120

$$\frac{x}{y} = 1$$

Auch im Falle der Kathoden, welche mit dem neuartigen Bindersystem hergestellt wurden, bewirkt die Senkung des Elektrodengewichts von 6,65 auf 3,07 mg eine Änderung des x/y Quotienten von 0,83 auf 1.

Somit konnte bei beiden Bindersystemen die Qualität der Elektrodenkinetik deutlich verbessert werden.

Um eine Aussage über die Qualität des neuen Bindersystems treffen zu können, werden an dieser Stelle die Entlade-/Ladepkapazitäten und die Reversibilitäten der Kathoden LCO_1_5%opp_150 und LCO_2_5%opp_120 mit denen der Kathoden LCO_1_5%kyn_150 und LCO_2_5%kyn_80 verglichen.

Tabelle 37: Entlade/Ladepkapazitäten der Kathoden LCO_1_5%kyn_150 und LCO_2_5%kyn_80

LCO_5%kyn_150		LCO_5%kyn_80	
Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]	Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]	Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]
136	134	149	148
134	133	147	146
133	133	145	144
133	132	143	142
132	132	139	138

Die Kathode LCO_1_5%kyn_150 zeigt eine für LiCoO₂ Kathoden etwas zu geringe Entlade- bzw. Ladepkapazität, was auf die zu hohe Elektrodenbeladung zurückzuführen ist.

Tabelle 38: Entlade/Ladepkapazitäten der Kathoden LCO_1_5%opp_150 und LCO_2_5%opp_120

LCO_5%opp_150		LCO_5%opp_120	
Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]	Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]	Entladekapazität [mAh·g ⁻¹]	Ladepkapazität [mAh·g ⁻¹]
153	150	146	143
150	148	144	142
148	146	142	141
146	145	139	137
145	144	134	132

Die LiCoO₂ Kathoden, welche mittels neuartigem Bindersystem hergestellt wurden, zeigen gute Lade/Entladekapazitäten, die im Bereich der theoretischen spezifischen Kapazität von LiCoO₂ Kathoden liegen.

Tabelle 39: Vergleich der Reversibilitäten der Kathoden LCO_1_5%kyn_150, LCO_2_5%kyn_80, LCO_1_5%opp_150 und LCO_2_5%opp_120

Reversibilität [%]			
LCO_1_5%kyn_150	LCO_2_5%kyn_80	LCO_1_5%opp_150	LCO_2_5%opp_120
99	99	98	98
99	99	98	99
100	99	99	99
100	100	99	99
100	100	100	99

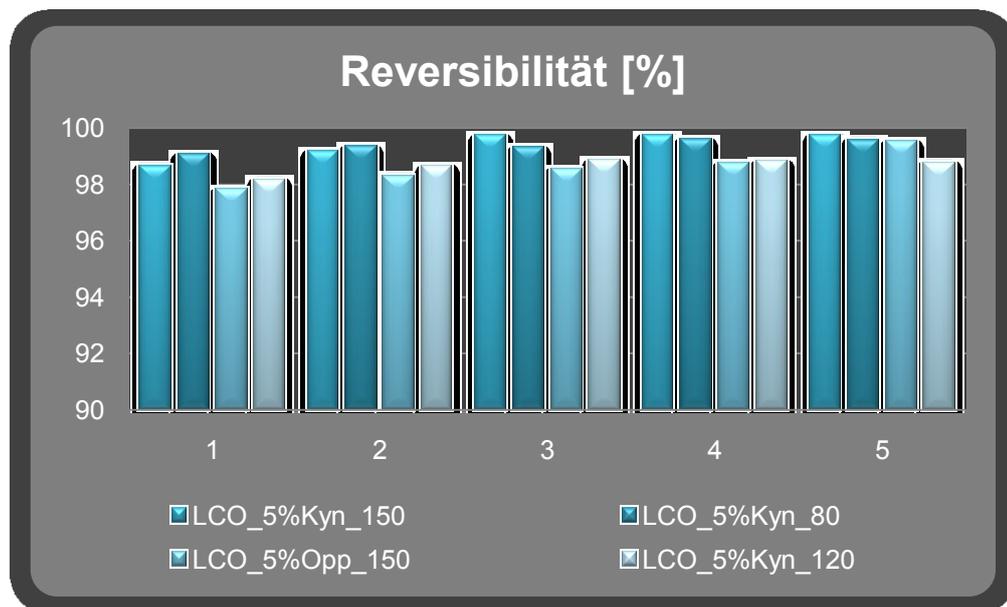


Abbildung 65: Vergleich der Reversibilitäten der Kathoden LCO_1_5%kyn_150, LCO_2_5%kyn_80, LCO_1_5%opp_150 und LCO_2_5%opp_120

Die Reversibilitäten der Kathoden, die mit dem neuartigen Bindersystem verarbeitet wurden, zeigen etwas geringere Reversibilitäten als die Kathoden, welche mittels Standard Bindersystem hergestellt wurden. Eine Erhöhung der Reversibilitäten der Kathoden (neues Bindersystem) könnte durch die Optimierung der Aktivschichthftung an der Aluminiumoberfläche erreicht werden.

Um eine endgültige Bewertung der Qualität des neuen Bindersystems treffen zu können, wird das Ausmaß des Kapazitätsabfalls beim Entladen einer Kathode mit neuem Bindersystem sowie einer Kathode mit standardmäßigem Bindersystem verglichen.

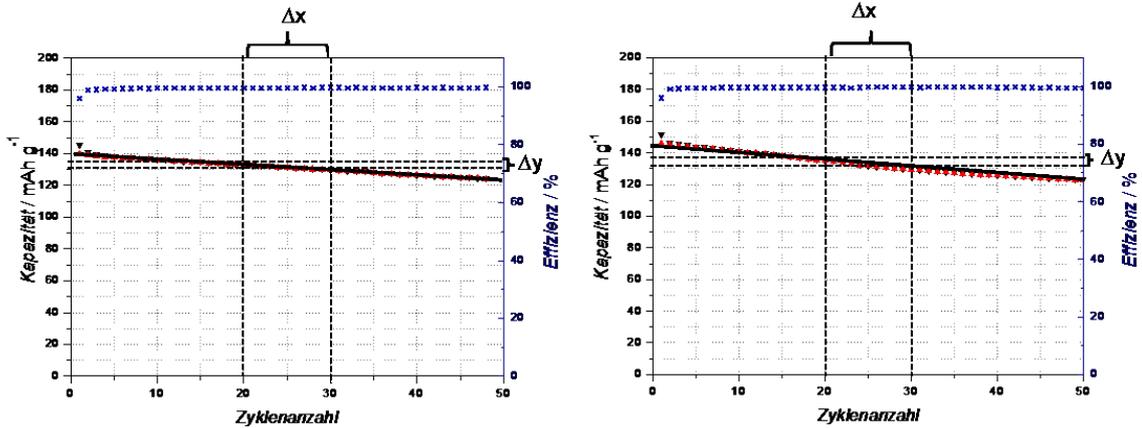


Abbildung 66: Berechnung des Entladekapazitätsabfalls bei Kathode LCO_2_5%kyn_80 (links) und Kathode LCO_2_5%opp_120 (rechts)

Um den Kapazitätsverlust mit steigender Zyklanzahl zu ermitteln wurde entlang der Entladekapazitätswerte eine Tangente angelegt und mit Hilfe der folgenden Formel die Steigung k der Tangente ermittelt.

$$k = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad [\text{Eq 15}]$$

k ...Ausmaß des Entladekapazitätsverlustes

Tabelle 40: Tangentensteigung der Kathoden LCO_2_5%kyn_80 und LCO_2_5%opp_120

Elektrode	Steigung k
LCO_2_5%kyn_80	-0,076
LCO_2_5%opp_120	-0,098

Der Entladekapazitätsverlust der Kathode LCO_2_5%opp_120 (neuartiges Bindersystem) ist vergleichbar mit dem Abfall der Entladekapazität der Kathode LCO_2_5%kyn_80 (standardmäßiges Bindersystem). Somit hat sich auch in diesem Vergleich das neuartige Bindersystem gegenüber dem standardmäßigen Bindersystem bewährt.

Ein weiterer Vergleich, des neuartigen Bindersystems mit dem standardmäßig verwendeten Bindersystem kann durch die Gegenüberstellung der jeweiligen Elektrodenkinetiken getätigt werden.

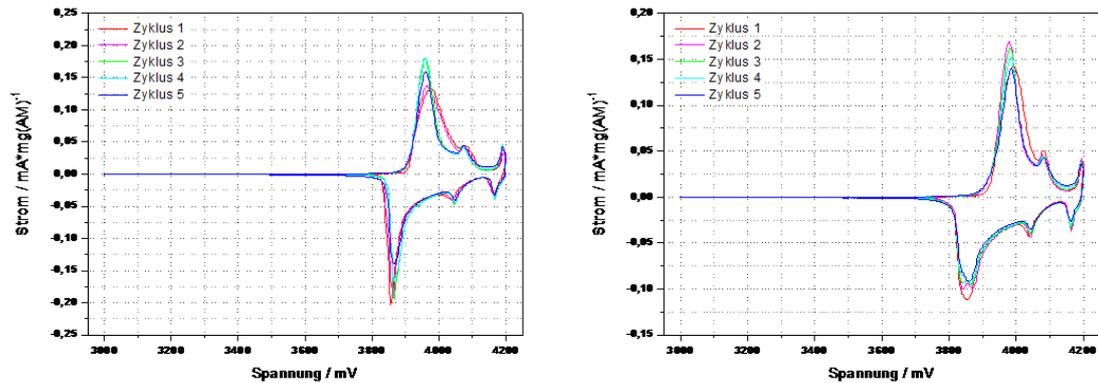


Abbildung 67: Vergleich des Zyklovoltammogramm von LCO_2_5%kyn_80 mit Zyklovoltammogramm von LCO_2_5%opp_120

Sowohl die Kathode LCO_2_5%kyn_80 als auch die Kathode LCO_2_5%opp_120 zeigen eine äußerst gute Elektrodenkinetik, welche durch scharfe und schmale Peaks charakterisiert ist.

Um die Stabilität des neuen Bindersystems gegenüber hohen C-Raten zu testen, wurde ein Ratentest mit einer Elektrode auf Basis des neuartigen Binder/Lösungsmittel Systems durchgeführt. Bei diesem Ratentest wurde die C-Rate der Elektrodenlithiierung bei jedem vierten Zyklus von 2C bis zu einem Wert von 10C gesteigert. Nach jeder Steigerung der C-Rate erfolgten 3 Zyklen bei einer C-Rate von 1. Mithilfe dieser Folgezyklen ist es möglich auf strukturelle Änderungen des Aktivmaterials zurückzuschließen.

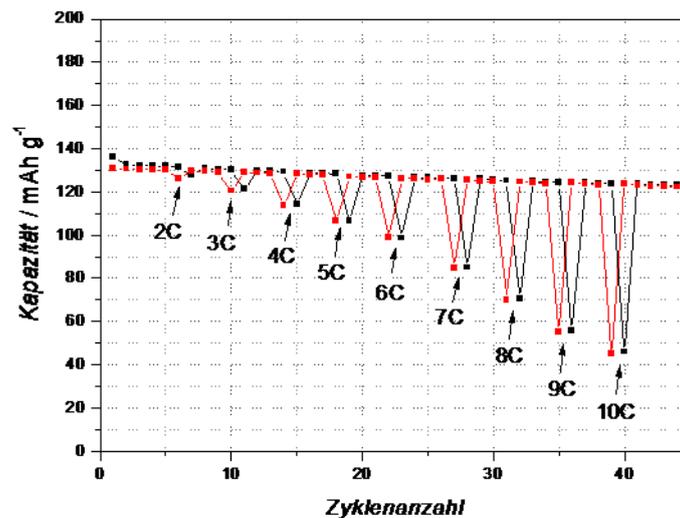


Abbildung 68: C-Ratentest der Kathode LCO_3_5%opp_100

Aus der Abbildung 68 wird ersichtlich, dass die hohen C-Raten keinen signifikanten Einfluss auf die Zyklenstabilität der Elektrode haben.

Auf Grund von Überspannungen kommt es bei den, bei erhöhten C-Raten stattfindenden, Lithierungsschritten zu einer starken Abnahme der Kapazität. Bei einer Lithierungs C-Rate von 4, also eine vollständige Lithierung der Kathode innerhalb von 15 Minuten, kommt es zu einer 10 prozentigen Kapazitätsabnahme.

Nach Zusammenfassung aller Resultate wird festgestellt, dass sich das neuartige Bindersystem Oppanol B 200/Toluol gegenüber dem Standard Bindersystem PVdF/NMP bewährt hat. Trotz der Haftungsprobleme der Aktivschicht an der Aluminiumoberfläche zeigten die hergestellten Elektroden eine gute Elektrodenperformance, was sich vor allem durch eine gute Zyklenstabilität, Reversibilität und Kinetik der Elektroden manifestiert.

4.3.7. Zusammenfassung des Kathodenkapitels

Das Kapitel 4.3.6 beschäftigt sich mit der Bewertung der Qualität des im Kapitel 4.3.4 entwickelten, neuartigen Bindersystems Oppanol B 200/Toluol. Dafür wurden sowohl LiCoO_2 Kathoden mit dem neuartigen als auch mit dem standardmäßigen Bindersystem hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Die elektrochemischen Daten beider Kathodentypen wurden miteinander verglichen, um so die Qualität des neuen Bindersystems zu eruieren.

Fazit dieser Untersuchungen und Vergleiche ist, dass sich das neuartige Bindersystem Oppanol B 200/Toluol gegenüber dem standardmäßigen Bindersystem NMP/Toluol bewähren konnte, auch wenn Haftungsprobleme der Aktivschicht an der Stromsammloberfläche noch gelöst werden müssen.

Dieser Umstand lässt darauf schließen, dass sich das neuartige Bindersystem nach einer erfolgreichen Optimierung der Elektrodenpräparation als kommerziell vermarktbare Bindersystem für Lithium-Ionen Batterien durchsetzen könnte, da, wie in dem Kapitel 4.3.6 gezeigt, das neuartige Bindersystem dem Anspruch von kommerziellen Bindersystemen entspricht.

Zu den Anforderungen für die Anwendung im kommerziellen Bereich zählen in erster Linie die Beibehaltung guter Bindereigenschaften, insbesondere bei einem niedrigen Binderanteil in der Elektrodenzusammensetzung. Der Binder soll weiters keine negative Auswirkung auf das elektrochemische Verhalten der Elektrode haben und muss eine gute chemische bzw. thermische Stabilität besitzen. Im weiteren Sinne sollten hohe Spannungen bzw. C-Raten keine signifikanten Auswirkungen auf den Binder haben und die Verarbeitung des Binders bzw. Binder/Lösungsmittel Systems sollte einfach und schnell vonstattengehen. Idealerweise sollte der Binder zusätzlich gute ökologische Eigenschaften besitzen und die Herstellung des Binders bzw. des Binder/Lösungsmittel Systems mit einem niedrigen Kostenaufwand verbunden sein.

Da für das neuartige Bindersystem nicht das standardmäßige Lösungsmittel NMP sondern Toluol genutzt wird und Toluol eine hohe chemische Stabilität besitzt, besteht die Möglichkeit dieses neuartige Bindersystem auch in Verbindung mit reaktiven Aktivmaterialien einzusetzen. Auch für klassische Kathodenmaterialien stellt das neue Bindersystem eine gute Alternative dar, zumal das Lösungsmittel NMP nach der REACH-Verordnung verboten wurde.

Weiters muss erwähnt werden, dass für die Handhabung des neuartigen Bindersystems keine zusätzlichen Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen. Auch bei der Verarbeitung des neuartigen Bindersystems müssen keine zusätzlichen Maßnahmen getroffen werden, wie zum Beispiel das Treffen von Schutzmaßnahmen in Form der Durchführung der Prozessschritte unter Inertgas auf Grund der hohen Reaktivität des

Bindersystems. Diese einfache und unproblematische Handhabung des neuartigen Bindersystems ist für die kommerzielle Anwendung von hoher Bedeutung, da jegliche zusätzlichen Sicherheitsvorkehrungen bzw. zusätzliche Maßnahmen in Hinsicht auf die Prozessierung einen hohen Kostenaufwand nach sich ziehen.

Wie auf den vorherigen Seiten bereits ausgeführt wurde, kann durch Optimierung der Elektrodenpräparation die schlechte Aktivschichthftung an der Stromsammeloberfläche verbessert werden. Eine Möglichkeit für die Optimierung der Aktivschichthftung wäre das Carboncoating der Stromsammeloberfläche, welches zu einer Senkung des hydrophilen Charakters der Oberfläche führt. Durch deren Minderung, kann die schlechte Kompatibilität der Stromsammeloberfläche mit der Aktivschicht, deren Grund der hohe hydrophobe Charakter des Aktivschichtslurries ist, verbessert werden.

Eine zukünftige Anwendung des neuartigen Bindersystems Oppanol B 200/Toluol wird vor allem in jenen Bereichen angesiedelt sein, welche in Verbindung mit stark reaktiven Aktivschichtmaterialien stehen. Die hohe chemische Stabilität des Lösungsmittels Toluol ist ideal für Aktivmaterialien geeignet, die auf Grund ihrer hohen Reaktivität mit den standardmäßig verwendeten Lösungsmitteln reagieren und diese im schlechtesten Fall zersetzen.

BEGRIFFERKLÄRUNG

CNT	Carbon Nanotube (Kohlenstoffnanoröhren)
CV	Cyclovoltammetrie (Dreiecksspannungsmethode)
CCC	Constant Current Charging (Konstantstromzyklisierung)
SEM	Sekundärelektronenmikroskop
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugungsanalyse)
PVdF (Kynar 761)	Polyvinylidenfluorid → Binder
Oppanol B 200	Polyisobuten → Binder
SEI	Solid Electrolyte Interphase
LCO_1_5%kyn_150	1. LiCoO_2 Kathoden mit 5% Binderanteil des Bindersystems Kynar 761/NMP → verwendete Nassfilmdicke der Aktivschicht von 150 μm
LCO_2_5%kyn_80	2. LiCoO_2 Kathoden mit 5% Binderanteil des Bindersystems Kynar 761/NMP → verwendete Nassfilmdicke der Aktivschicht von 80 μm
LCO_1_5%opp_150	1. LiCoO_2 Kathoden mit 5% Binderanteil des Bindersystems Oppanol B 200/Toluol → verwendete Nassfilmdicke der Aktivschicht von 150 μm
LCO_2_5%opp_120	2. LiCoO_2 Kathoden mit 5% Binderanteil des Bindersystems Oppanol B 200/Toluol → verwendete Nassfilmdicke der Aktivschicht von 120 μm
LCO_3_5%opp_100	3. LiCoO_2 Kathoden mit 5% Binderanteil des Bindersystems Oppanol B 200/Toluol → verwendete Nassfilmdicke der Aktivschicht von 100 μm
LCO_1_10%opp_150	1. LiCoO_2 Kathoden mit 10% Binderanteil des Bindersystems Oppanol B 200/Toluol → verwendete Nassfilmdicke der Aktivschicht von 150 μm
LCO_1_3%opp_150	1. LiCoO_2 Kathoden mit 3% Binderanteil des Bindersystems Oppanol B 200/Toluol → verwendete Nassfilmdicke der Aktivschicht von 150 μm

LITERATURVERZEICHNIS

1. **Yamaki, J.** Secondary Batteries-Lithium, Rechargeable Systems-Lithium-Ion - overview. [book auth.] Jürgen Garche. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Volume 5*. s.l. : Elsevier B.V, 2009, S. 183-186
2. **Buchmann, Isidor.** <http://www.batteryuniversity.com/partone-german.htm>. [Online]
3. **Kren, Harald.** Diplomarbeit Untersuchung von neuartigen Hochspannungselektrolyten in Lithium-Ionen Batterien. 2007. S.6,19
4. **P Kurzweil, K Brandt.** Secondary Batteries- Lithium rechargeable systems - overview. [book auth.] Jürgen Garche. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources-Volume 5*. 2009, S. 14
5. **J. Vetter, P. Novak, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouch.** Journal of Power Sources 147. Elsevier. 2005. S.269–281
6. **Besenhard, Jürgen O.,339-357,25.** *Handbook of Battery Materials*. Germany : WILEY-VCH. 1999. S.339-357,391-392,394,402
7. **Winter, VAss. Dr. Kai-C. Möller Ao.Univ.-Prof. Dr. Martin.** *Script zum Praktikum, Anorganisch-Chemische Technologie*. 2005. S.13-14,21-22,8,32
8. **D.Linden.** Handbook of Batteries, 2nd ed,. New York : McGraw-Hill. 1995
9. **K.Kordes, G.Simander.** Fuel Cells and Their Applications. Weinheim : VCH. 1996
10. http://gsg-physik.de/physik/akkus/d_kap_3.htm. [Online] Januar 26, 2004. [Cited: July 28, 2010.]
11. **H.D.Jaksch.** Batterielexikon. München : Pflaum Verlag, 1993
12. **R.A.Alberty, R.J.Silbey.** Physical Chemistry. New York : John Wiley, 1997
13. **S.C.Levy, P.Bro.** Battery Hazards and Accident Prevention. New York : Plenum, 1994
14. **A.J. Bard, L.R. Faulkner.** Electrochemical Methods. London : John Wiley, 1980
15. **Wallnöfer, Eva.** Fuel Cells and Energy Storage, Grundlagen der Brennstoffzelle. Institut für Technische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik Technische Universität Graz. S.85,88,90
16. **Koller, Stefan.** Lithium Batteries. *CHE.458 Batteries and Super Capacitor*. 2008
17. **M.Winter, J.O. Besenhard, M.E.Spahr, P.Novak.** Advanced Materials, 10, No.10. Weinheim, Deutschland : Wiley-VCH Verlag GmbH. 1998. S.733
18. **T.Saitoh, T.Nohma, M.Takahashi, M.Fujitomo, K.Nishio.** Proc. on New Sealde Rechargeable Batteries and Supercapacitors. 1993. S.355
19. **W.I.F. David, M.M. Thackeray, L.A. Picciotto, J.B. Goodenough.** *J. Solid State Chem.* 67. 1987. S. 316

20. **Walter A. van Schalkwijk, Bruno Sarosati.** *Advances in Lithium-Ion Batteries* New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002. S.64
21. **J.N. Reimers, J.R. Dahn.** *J.Electrochem. Soc.* 139. 1992. S.2091
22. **J.R.Dahn.** *Solid State Ionics* 44. 1990. S.87
23. **R.Kanno, H.Kubo, Y. Kawamoto.** *J.Solid State Chem.* 110. 1994.S.216
24. **T.Ohzuku, A.Ueda, M.Nagayama.** *J. Electrochem.Soc.* 140. 1993. S.1862
25. **M.Inaba, Z. Ogumi.** *IEEE Electr. INSul. M.* 2001. S.6,17
26. **Inaba, M.** Negative Electrodes: Graphite. [book auth.] Jürgen Garche. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol.5.* Elsevier B.V. 2009. S.198
27. **F.C.Laman, K. Brandt.** *J. Power Sources* 24. 1988. S.195
28. **I.Yoshimatsu, T.Hirai, J.Yamaki.** *J. Electrochem. Soc* 135. 1988. S.2422
29. **M. Arakawa, S.Tobishima, Y.Nemoto M.Ichimura, J.Yamaki.** *J. Power Sources* 43-44. 1993. S.27,10
30. **Mochida, I.** *Tansozia no Kagaku, Asakura.* Tokyo : s.n. 1990. S.10
31. **Wang, J Yang and J-I.** *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 5 Vols.* [book auth.] Jürgen Garche. *Negative Electrodes: Lithium Alloys.* Elsevier B.V. 2009. S. 225-236
32. **Yan-Jing Hao, Qiong-Yu Lai , Ji-Zheng Lu, Hong-Li Wang, Yuan-Duan Chen, Xiao-Yang Ji.** *Journal of Power Sources* 158. Elsevier. 2006. S.1358–1364
33. **Yu Liu, Kumi Horikawa, Minako Fujiyosi, Nobuyuki Imanishi, Atsushi Hirano, Yasuo Takeda.** *Electrochimica Acta* 49. 2004. S.3487–3496
34. **Y. Takeda, M. Nishijima, M. Yamahata, K. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto.** *Solid State Ionics* 130. 1999. S.61–69
35. **Ji-Ae Choi, Seung-Min Eo, Douglas R. MacFarlane, Maria Forsyth, Eunhee Cha, Dong-Won Kim.** *Journal of Power Sources* 178. 2008. S.832–836
36. **Xu, K.** *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources Vol. 5.* [book auth.] Jürgen Garche. *Electrolytes: Overview.* : Elsevier B.V. 2009. S. 51-77
37. **T.R. Jow, M.S. Ding, K. Xu, S.S. Zhang, J.L. Allen, K. Amine, G.L. Henriksen.** *Journal of Power Sources* 119–121. 2003. S.343–348
38. **S.Passerini, WA Henderson.** *Electrolytes: Ionic Liquids.* [book auth.] Jürgen Garche. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol.5.* s.l. : Elsevier. 2009. S.356
39. **Tanji, H.** *Seperators.* [book auth.] Jürgen Garche. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol.5.* Elsevie B.V. 2009. S.352,253
40. **Zhang, Sheng Shui.** *Journal of Power Sources* 164. 2007. S.351–364
41. **Seung-Taek Myung, Yusuke Sasaki, Shuhei Sakurada, Yang-Kook Sun, Hitoshi Yashiro.** *Electrochimica Acta* Vol.55, Iss.1.,. 2009. S.288-297
42. **Clausthal, TU.** *Cyclovoltammetrie Praktikum C.* Institut für Physikalische Chemie : s.n. 2007. S.1-2

43. **Carl H. Hamann, Wolf Vielstich.** *Elektrochemie Aufl.3.* s.l. : WILEY-VCH. 1998. S.251-252
44. **Bettina Voutou, Eleni-Chrysanthi Stefanaki, based on the lecture of Dr. Konstantinos Giannakopoulos.** *Electron Microscopy:The Basics. Physics of Advanced Materials Winter School* : s.n. 2008
45. *Vorlesungsmaterial – Mineralanalytik.* TU Dresden / Institut für Geotechnik, Dresden : s.n. 2005
46. **Prof.Dr.H.Cerjak.** Skriptum Material Science 1- An Introduction CHE.515 Werkstoffkunde, Schweißtechnik und spanlose Formgebungsverfahren. S.2-34-35
47. https://secure.vividcluster.crox.net.au/electus/images_uploaded/battglos.pdf. [Online] August 28, 2001
48. **S.Bach, J.P.Pereira-Ramos, J.B.Ducros, P.Willmann.** *Solid State Ionics* 180. 2008. S.231
49. **M.Nishijima, T.Kagohashi, N.Imanishi, Y.Takeda, O.Yamamoto, S.Kondo.** *Solid State Ionics* 83. 1996. S.107
50. **M.Nishijima, T.Kagohashi, Y.Takeda, M.Imanishi, O.Yamamoto.** *J.Power Sources* 68. 1997. S.510
51. **T.Shodai, S.Okada, S.Tobishima, J.Yamaki.** *Solid State Ionics* 86-88. 1996. S.785
52. **T.Shodai, Y.Sakurai, T.Suzuki.** *Solid State Ionics* 122. 1999. S.85
53. **Y.Liu, T.Matsumura, N.Imanishi, T.Ichikawa, A.Hirano, Y.Takeda.** *Electrochemistry Communications* 6. 2004, S.632
54. **BASF.** Technische Information Oppanol B100; Oppanol B150; Oppanol B 200. 2003
55. **AG, Amsler& Frey.** Technisches Datenblatt PVDF Polyvinylidenfluorid. 2003
56. **GmbH, Kern.** Datenblatt PVdF. 2008
57. **GmbH, Jurima.** Datenblatt PVdF
58. <http://gm-volt.com/2008/02/26/lithium-ion-battery-separators/>.gm-volt.com. [Online] 2007. [Cited: Juli 29, 2010.]
59. **J.O.Besenhard, M.Winter.** *Ladungsspeicherung in der Doppelschicht (Ed.: W.Schmickler).* 2.Ulmer Elektrochemische Tage. 1995.S.47
60. **M.Winter, J.O.Besenhard, M.E. Spahr, P.Novak.** *Adv. Mater.,.* 1998
61. **Franklin, R.E.** *Roy. Soc.* A209. London : s.n. S.10,725
62. **M.Nishijima, T.Kagohashi, Y.Takeda, O.Yamamoto.** *J.Power Sources* 68. 1997
63. **Amerongen, G.J. van.** *J.applied Physics* 1. 1946
64. **M.Wakihara.** *Material Science & Engineering, R: Reports* R33. 2001

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Galvanische Zelle ⁽¹⁰⁾	5
Abbildung 2: Strom-Spannungskennlinie ⁽¹⁵⁾	10
Abbildung 3: Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie ⁽⁵⁸⁾	13
Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle ⁽³⁾	13
Abbildung 5: Spezifische Ladungen und Ladungsdichten von positiven Aktivmaterialien ⁽⁷⁾	14
Abbildung 6: Struktureller Aufbau von 1, 2 und 3D positiven Wirtsmaterialien ⁽¹⁷⁾	15
Abbildung 7: Dreidimensionale Kristallstruktur von LiMn_2O_4 ⁽¹⁷⁾	16
Abbildung 8: Zweidimensionale Kristallstruktur von LiMO_2 des $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Typs ⁽¹⁷⁾	17
Abbildung 9: Negative Aktivmaterialien von unterschiedlichen Batteriesystemen ⁽⁷⁾	18
Abbildung 10: Lithiumablagerung und -ablösung ⁽⁶⁾	19
Abbildung 11: Spezifische Ladung und Ladungsdichten von negativen Aktivmaterialien ⁽⁷⁾	20
Abbildung 12: Schematische Darstellung der "Solid Electrolyte Interphase" auf Lithium in organischen Elektrolyten ⁽⁷⁾	21
Abbildung 13: Schematische Darstellung von binären LiC_n - und ternären $\text{Li}(\text{solv})_y\text{C}_n$ LiC_n -Einlagerungsverbindungen ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁾	21
Abbildung 14: Erster und zweiter Zyklus einer Konstantstrom Lade/Entladekurve von HARD CARBON in einen $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ -Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat Elektrolyten (C_{irr} =irreversible spezifische Ladung, C_{rev} =reversible spezifische Ladung) ⁽⁶⁰⁾ ⁽⁶⁾	22
Abbildung 16: Kristallstruktur von hexagonalen Graphit ⁽²⁹⁾	23
Abbildung 15: Li^+ Einlagerung zwischen den Schichten ⁽¹⁷⁾	23
Abbildung 17: Struktureller Aufbau von Soft Carbons, Hard Carbons und Graphite ⁽⁶⁴⁾	24
Abbildung 18: Fließschema des experimentellen Teils der Masterarbeit	30
Abbildung 19: Auftretende Signale bei der Charakterisierung einer Probe mittels REM ⁽⁴⁴⁾	32
Abbildung 1: Versuchsanordnung bei einem Debye-Scherrer-Verfahren	33
Abbildung 21: Darstellung des Messzellensetup Typ: Swagelok [®] ⁽³⁾	34
Abbildung 22: Apparatur zur Synthese der Aktivmaterialien	36
Abbildung 23: XRD Spektrum des $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Pulvers vor der Prozessoptimierung	37
Abbildung 24: XRD Spektrum des $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Pulvers nach der Prozessoptimierung	38
Abbildung 25: EDX Spektrum eines $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ Pulvers nach dem Optimierungsprozesses	39

Abbildung 26: EDX Messung des $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ Pulver nach dem Optimierungsprozesses	40
Abbildung 27: XRD Spektrum der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ Probe nach Prozessoptimierung	41
Abbildung 28: XRD Spektrum einer mittels neuen Bindersystem Oppanol B 200/Toluol und Slurrytechnik hergestellte $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Elektrode	42
Abbildung 30: Zyklovoltammogramm einer $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode	47
Abbildung 29: SEM Aufnahme von $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	47
Abbildung 32: Zyklovoltammogramm einer $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$ Anode.....	49
Abbildung 31: SEM Aufnahme der $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$ Anode	49
Abbildung 34: Zyklovoltammogramm einer $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ Anode	50
Abbildung 33: SEM Aufnahme der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ Anode	50
Abbildung 36: Zyklovoltammogramm einer $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil	52
Abbildung 35: SEM Aufnahme der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil	52
Abbildung 37: SEM Bild der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil nach der Zyklovoltammetrischen Messung	53
Abbildung 38: SEM Bild der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode ohne erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil nach der Zyklovoltammetrischen Messung	53
Abbildung 39: Vergleich der Elektrodenperformance bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von $2\mu\text{m}$ und 100nm (Südchemie)	55
Abbildung 40: Stabilität des Binders im Elektrolyten EC/DEC 3:7 1M LiPF_6	59
Abbildung 41: Mit Slurry 2 beschichtete Al-Folie nach dem Kalandriervorgang	63
Abbildung 42: SEM Bilder der Aluminiumfolie nach dem Ätzbad in 5 Gew.-% NaOH (oben links); 5 Gew.-% LiOH (oben rechts) und 5 Gew.-%KOH (unten).....	64
Abbildung 43: Zyklovoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode LCO_1_10%opp_150	66
Abbildung 44: SEM von LCO_1_10%opp_150	66
Abbildung 45: Zyklovoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode LCO_2_5%opp_120	67
Abbildung 46: SEM von LCO_2_5%opp_120	67
Abbildung 47: Voltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode LCO_1_3%opp_150	68
Abbildung 48: SEM Bild von LCO_1_3%opp_150.....	68
Abbildung 49: Darstellung der Reversibilitäten (Tabelle 28) in einem Säulendiagramm	70
Abbildung 50: Konstantstromzyklisierungsvergleich der Kathoden mit 3, 5 und 10% Binderanteil.....	71

Abbildung 51: Dritter Zyklus der zykelvoltammetrischen Messung von Kathode mit 5% Binderanteil.....	72
Abbildung 52: 3 Zyklus der zykelvoltammetrischen Messung von Kathode mit 10% Binderanteil.....	72
Abbildung 53: Zykelvoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode LCO_1_5%kyn_150.....	75
Abbildung 54: SEM von LCO_1_5%kyn_150.....	75
Abbildung 55: Zykelvoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode LCO_1_5%Kyn_80.....	76
Abbildung 56: Zykelvoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode LCO_1_5%opp_150.....	77
Abbildung 57: SEM von LCO_1_5%opp_150.....	77
Abbildung 58: Zykelvoltammogramm und Konstantstromzyklisierung der Kathode LCO_2_5%opp_120.....	78
Abbildung 59: Vergleich der Konstantstromzyklisierungen von LCO_1_5%kyn_150 (links) und LCO_1_5%opp_150 (rechts).....	79
Abbildung 60: Vergleich der Konstantstromzyklisierungen von LCO_1_5%kyn_80 (links) und LCO_1_5%opp_120 (rechts).....	79
Abbildung 61: 3 Zyklus der zykelvoltammetrischen Messung von LCO_2_5%kyn_80.....	81
Abbildung 62: 3 Zyklus der zykelvoltammetrischen Messung von LCO_1_5%kyn_150.....	81
Abbildung 63: 3 Zyklus der zykelvoltammetrischen Messung von LCO_2_5%opp_120.....	82
Abbildung 64: 3 Zyklus der zykelvoltammetrischen Messung von LCO_1_5%opp_150.....	82
Abbildung 65: Vergleich der Reversibilitäten der Kathoden LCO_1_5%kyn_150, LCO_2_5%kyn_80, LCO_1_5%opp_150 und LCO_2_5%opp_120.....	84
Abbildung 66: Berechnung des Entladekapazitätsabfalls bei Kathode LCO_2_5%kyn_80 (links) und Kathode LCO_2_5%opp_120 (rechts).....	85
Abbildung 67: Vergleich des Zykelvoltammogramm von LCO_2_5%kyn_80 mit Zykelvoltammogramm von LCO_2_5%opp_120.....	86
Abbildung 68: C-Ratentest der Kathode LCO_3_5%opp_100.....	87

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Beschreibung des Fließschema → $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$	31
Tabelle 2: Beschreibung des Fließschema → neuwertiges Bindersystem.....	31
Tabelle 3: Beschreibung der einzelnen Bestandteile der Messzelle Typ Swagelok®	35
Tabelle 4: Beschreibung der XRD-Folie	38
Tabelle 5: Versuchsreihe mit unterschiedlichen Lösungsmittel und Binder	43
Tabelle 6: Versuchsreihe 2	44
Tabelle 7: Slurryzusammensetzung der Anoden.....	45
Tabelle 8: Messparameter der Zyklovoltammetrischen Messung von $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ Anoden.....	46
Tabelle 9: Zyklovoltammogramm Auswertung der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode	47
Tabelle 10: Zyklovoltammogramm Auswertung der $\text{Li}_{2.61}\text{Cu}_{0.39}\text{N}$ Anode.....	49
Tabelle 11: Zyklovoltammogramm Auswertung der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ Anode.....	50
Tabelle 12: Slurryzusammensetzung mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil	51
Tabelle 13: Zyklovoltammogramm Auswertung der $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ Anode mit erhöhten Leitfähigkeitsadditivanteil	52
Tabelle 14: Stabilität von Oppanol B gegenüber unterschiedlichsten Reagenzien	58
Tabelle 15: Eigenschaften von Oppanol B	59
Tabelle 16: Informationen über verwendetes Lösungsmittel Toluol.....	60
Tabelle 17: Produktinformation des verwendeten Binders Polyvinylidenfluorid	60
Tabelle 18: Produktinformation des standardmäßig verwendeten Lösungsmittels NMP.....	61
Tabelle 19: LiCoO_2 Kathodenslurryzusammensetzung	61
Tabelle 20: LiCoO_2 Kathodenslurryzusammensetzung mit unterschiedlichen Binderanteilen.....	62
Tabelle 21: Liste der Ätzbäder des Ätzversuches	63
Tabelle 22: Hergestellte und elektrochemisch vermessene LiCoO_2 Kathoden	65
Tabelle 23: Binderanteil der zuvergleichenden LiCoO_2 Elektroden	65
Tabelle 24: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode LCO_1_10%opp_150	66
Tabelle 25: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode LCO_2_5%opp_120	67
Tabelle 26: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode LCO_1_3%opp_150	68
Tabelle 27: Vergleich der Entlade- und Ladepkapazitäten der zuvergleichenden Kathoden.....	69
Tabelle 28: Reversibilitätsvergleich.....	70

Tabelle 29: Auflistung der verwendeten LiCoO ₂ Kathoden.....	73
Tabelle 30: Slurryzusammensetzung der standardmäßig hergestellten Kathode	74
Tabelle 31: Slurryzusammensetzung der mit neuartigem Bindersystem hergestellten Kathoden.....	74
Tabelle 32: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode LCO_1_5%kyn_150.....	75
Tabelle 33: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode LCO_2_5%kyn_80.....	76
Tabelle 34: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode LCO_1_5%opp_150	77
Tabelle 35: Entlade/Ladepkapazitäten und Reversibilitäten der Kathode LCO_2_5%opp_120	78
Tabelle 36: Vergleich der Elektrodenbeladungen bei unterschiedlicher Nassfilmdicke	80
Tabelle 37: Entlade/Ladepkapazitäten der Kathoden LCO_1_5%Kyn_150 und LCO_2_5%kyn_80.....	83
Tabelle 38: Entlade/Ladepkapazitäten der Kathoden LCO_1_5%Opp_150 und LCO_2_5%opp_120	83
Tabelle 39: Vergleich der Reversibilitäten der Kathoden LCO_1_5%kyn_150, LCO_2_5%kyn_80, LCO_1_5%opp_150 und LCO_2_5%opp_120	84
Tabelle 40: Tangentensteigung der Kathoden LCO_2_5%Kyn_80 und LCO_2_5%opp_120	85