

Einflüsse der mechanischen Verfahrenstechnik auf die Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien

Boris Bitsch^{1,*}, Norbert Willenbacher¹, Valentin Wenzel², Steffen Schmelzle² und Hermann Nirschl²

DOI: 10.1002/cite.201400093

Mit der Intensivierung der Forschungsaktivitäten im Bereich der Energiespeicher hat die Lithium-Ionen-Batterie zunehmend an Bedeutung gewonnen. Im Herstellungsprozess spielt die Mechanische Verfahrenstechnik eine zentrale Rolle. Sowohl die Zusammensetzung der Elektroden slurries als auch das Dispergierverfahren beeinflussen die Fließeigenschaften der Suspension und die Desagglomeration der feinskaligen Materialien maßgeblich. Wesentlicher Bestandteil der hier vorgestellten Experimente sind die rheologische Charakterisierung der prozessierten Slurries und die Beschreibung der Desagglomeration infolge variierender Spannungszustände während des Herstellungsprozesses. Es wird gezeigt, dass sich die Slurryqualität durch den Zusammenhang zwischen der Viskosität, der Prozessführung und der mechanischen Beanspruchung direkt beeinflussen lässt.

Schlagwörter: Desagglomeration, Dispergieren, Elektroden slurry, Lithium-Ionen-Batterie, Mechanische Verfahrenstechnik, Ruß

Eingegangen: 27. Juni 2014; *akzeptiert:* 16. Dezember 2014

Impact of Mechanical Process Engineering on the Fabrication Process of Electrodes for Lithium Ion Batteries

Due to the intensified research activity in the field of energy storage systems the interest in the lithium ion battery technology has strongly increased. Mechanical process engineering plays a central role in the production process of such batteries. Both, the slurry composition as well as the dispersion process have superior impact on the flow properties and the deagglomeration of nanoscale materials. The here shown results of the executed experiments focus on the rheological characterization of processed slurries and the understanding of deagglomeration processes due to varied stress conditions during the slurry processing. It is shown that the slurry quality can be influenced directly through the processing and the applied mechanical stress.

Keywords: Carbon black, Deagglomeration, Dispersing, Electrode slurry, Lithium ion battery, Mechanical process engineering

1 Einleitung

Die Energiewende mit dem Ziel einer nachhaltigen, klimaschonenden und sicheren Versorgung mit elektrischer Ener-

gie ist eines der aktuell bestimmenden Themen in Politik und Wirtschaft. Dabei besteht die große Herausforderung den Anteil an erneuerbaren Energien zu erhöhen, um unabhängiger von fossilen, klimaschädlichen Brennstoffen oder Nuklearenergie zu werden. Mit höher werdendem Anteil regenerativer Energien wird es allerdings zunehmend schwieriger eine ausreichende Versorgungssicherheit zu gewährleisten [1], da die Produktion von Strom aus Sonne und Wind zeitlich stark fluktuieren kann. Als technische Lösung dieser Problemstellung bieten sich effiziente Energiespeichertechnologien an, wodurch große Produktions- bzw. Verbrauchsüberschüsse mithilfe einer dynamischen Zwischenspeicherung kompensiert werden können. Hierbei gewinnen vor allem elektrochemische Speicher immer mehr

¹Boris Bitsch (boris.bitsch@kit.edu), Prof. Norbert Willenbacher, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Angewandte Mechanik, Gotthard-Franz-Straße 3, 76131 Karlsruhe, Deutschland; ²Valentin Wenzel, Steffen Schmelzle, Prof. Hermann Nirschl, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Verfahrenstechnische Maschinen, Straße am Forum 8, 76131 Karlsruhe, Deutschland.

an Bedeutung. Aufgrund der sehr hohen spezifischen Energie- und Leistungsdichte sind Lithium-Ionen-Batterien sehr gut als stationäre Energiespeicher geeignet [2]. Allerdings stellen sowohl der hohe Preis der Ausgangsmaterialien als auch das aufwendige Fertigungsverfahren einen enormen Kostenfaktor dar, weswegen neben der Entwicklung neuer, günstiger Aktivmaterialien auch die Optimierung der Herstellungsverfahren zur Kostensenkung beitragen sollte. Hierbei ist aufgrund der Komplexität der Verfahrenskette eine prozessübergreifende Herangehensweise unabdingbar.

Bei der Prozessierung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien (s. Abb. 1) werden zunächst die Aktivmaterialpartikel zusammen mit einem Lösemittel und Additiven zu einem homogenen Slurry verarbeitet. Dieser Slurry wird anschließend auf eine metallische Trägerfolie beschichtet und getrocknet. Im nächsten Schritt wird die Porosität der trockenen Elektrode durch Kalandrierung eingestellt. Anschließend werden einzelne Elektroden herausgestanzt und zusammen mit einer Gegenelektrode und einem Separator zur Zelle verbaut, die dann mit Elektrolytflüssigkeit befüllt wird.

Außer durch die Wahl des eingesetzten Aktivmaterials, des Lösemittels und der übrigen Rezepturbestandteile (Leitruß, Binder, Verdicker) lassen sich die Elektroden-eigenschaften maßgeblich durch die verfahrenstechnischen Prozessschritte bei der Herstellung des Elektroden-slurries beeinflussen. Sowohl die eingesetzte Misch- und Dispergiertechnik als auch das Beschichtungs- und Trocknungsverfahren beeinflussen direkt die Eigenschaften der hergestellten Elektroden, wie Morphologie, Haftfähigkeit, Schichtdicke und Porosität. Nicht nur aus der Sicht der mechanischen Verfahrenstechnik, sondern auch prozessübergreifend ist dem Slurry eine zentrale Rolle zuzuordnen. Einerseits hängen die Fließeigenschaften und die Homogenität des Slurries direkt von der verwendeten Rezeptur, dem eingesetzten Mischaggregat sowie der Vorgehensweise beim Mischprozess ab. Andererseits sind die Fließeigenschaften, die Homogenität und die Sedimentationsstabilität des Slurries essentielle Größen für den nachgeschalteten Beschichtungsvorgang.

Im Rahmen dieser Untersuchungen werden Wechselwirkung zwischen den Fließeigenschaften, der Slurryzusam-

ensetzung und der Prozessführung detailliert betrachtet. Während des Dispergierens gilt es die Feststoffe homogen im Lösungsmittel zu verteilen und vorhandene Agglomerate mindestens auf Größenordnungen der Aktivmaterialpartikel (ca. 5–20 µm) zu zerkleinern. Agglomerate in der Größenordnung des Nassfilms (ca. 150–300 µm) stellen ein Ausschusskriterium dar, da diese eine flächige, gleichmäßige Kalandrierung der Schicht verhindern und zu Schäden am Kalandrierer führen können. In der industriellen Zellproduktion müssen Agglomerate mittels eines Nassfilters vor dem Eintritt in den Beschichtungsapparat aufwendig abgetrennt werden [4, 5].

Im vorliegenden Artikel werden folgende zentrale Fragestellungen diskutiert:

- 1) Welchen Einfluss hat die Zusammensetzung auf die Rheologie von Slurries?
- 2) Werden die Fließeigenschaften von Slurries durch das Dispergiervfahren beeinflusst?
- 3) Wie lässt sich die Desagglomerationswirkung durch die Zusammensetzung der Slurries oder Prozessparameter beeinflussen?
- 4) Welcher der eingesetzten Feststoffe liegt in Form großer Agglomeratstrukturen vor?

2 Theorie

Die Aufbereitung der pulverförmigen Ausgangsmaterialien zu einem verarbeitungsfähigen Elektroden-slurry steht im Fokus unterschiedlicher Forschungsaktivitäten [6–8]. Das prozessorientierte Mischen und Dispergieren ist nicht nur für die Desagglomeration feinskaliger Produkte von Bedeutung, sondern auch für die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle. Hierdurch werden die sich ausbildenden Leitungsbahnen innerhalb einer Elektrode sowie die Schichtmorphologie beeinflusst. Um diesen Einfluss genauer beschreiben zu können, ist eine detaillierte Kenntnis der Vorgänge und Prozesse beim Mischen von Nöten. Je nach Apparat, Drehzahl, Mischergeometrie, Zusammensetzung oder Mischgutviskosität ergeben sich unterschiedliche Mischbedingungen, die für die Dispergierung der Materialien sorgen. Unterschiedliche Slurry- und Mischeigenschaf-

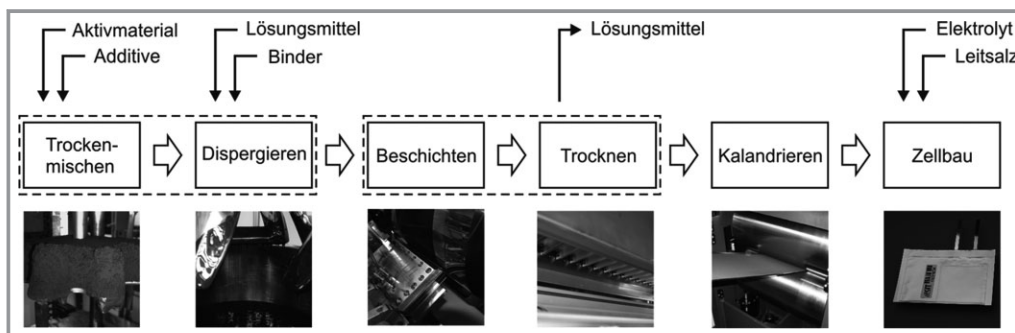


Abbildung 1. Verfahrenskette bei der Herstellung von Elektroden für Li-Ionen-Batterien nach [3].

ten bewirken wiederum eine Variation der sich ausbildenden Strömung im Mischaggregat. In der Misch- und Rührtechnik wird das Strömungsverhalten durch die Rührer-Reynoldszahl (Gl. (1)) beschrieben. Nimmt die Reynoldszahl einen Wert größer als 10^4 an, liegt eine turbulente Strömung vor.

$$\text{Re}_{\text{Rührer}} = \frac{n_{\text{R}} d_{\text{R}}^2 \rho_{\text{F}}}{\eta_{\text{F}}} \quad (1)$$

Rumpf führte bereits 1959 bzw. 1965 [9, 10] eine Systematik für die bei der Zerkleinerung wirkenden Partikelbeanspruchungen ein. Demzufolge können beim Mischen und Dispergieren im Wesentlichen folgende Mechanismen unterschieden werden, die zu einer Veränderung des Partikelkollektives führen: Zum einen ergeben sich Beanspruchungen durch das Mischwerkzeug, Einbauten oder durch die Partikel untereinander, die in Form von Druck, Scherung und/oder Prall auftreten. Zum anderen wirken Kräfte und Spannungen auf die Partikel, die vom umgebenden Medium erzeugt werden (Scherströmungen und Turbulenzfelder). Allerdings hängt deren Wirkung stark von den strömungsbedingten Kräften und der Massenträgheit der Partikel ab. Dieses Verhältnis kann mithilfe der dimensionslosen Kennzahl nach Stokes beschrieben werden (Gl. (2)).

$$\text{St} = \frac{x_{\text{P}}^2 \rho_{\text{P}} \pi n_{\text{R}}}{18 \eta_{\text{F}}} \quad (2)$$

Solange die Stokeszahl viel kleiner eins ist (und die Strömung laminar) kann davon ausgegangen werden, dass die Partikelträgheit gegenüber dem Strömungswiderstand zu vernachlässigen ist. Dies bedeutet wiederum, dass die Partikel der Strömung folgen und eine Prallbeanspruchung ausgeschlossen werden kann. Aus Tab. 1 geht hervor, dass für den hier untersuchten Prozess von einer laminaren Strömung

Tabelle 1. Rührer-Reynoldszahl- und Stokeszahl-Abschätzung für die gewählten Mischbedingungen und eingesetzten Stoffe.

Parameter bzw. dimensionslose Kennzahl	Wert
$x_{\text{Partikel}} (x_{\text{P}})$	2 – 15 μm
$n_{\text{Rührer}} (n_{\text{r}})$	400 – 5000 min^{-1}
$d_{\text{Rührer}} (d_{\text{R}})$	57 mm
$\rho_{\text{Fluid}} (\rho_{\text{F}})$	$\approx 1,1 \text{ g cm}^{-3}$
$\rho_{\text{Partikel}} (\rho_{\text{P}})$	$\approx 1,8 \text{ g cm}^{-3}$
$\eta_{\text{Fluid}} (\eta_{\text{F}})$	$\approx 10 - 100 \text{ Pa s}$
$\text{Re}_{\text{Rührer}}$	0,2 – 40
St	$1 \cdot 10^{-10} - 6 \cdot 10^{-7}$

ausgegangen werden kann, bei der die strömungsbedingten Kräfte dominieren.

Ausgehend von diesen Überlegungen kann für die Betrachtung der Slurry-Herstellung das Schubspannungsmodell von Rumpf und Raasch für hochviskose laminare Strömungen angewendet werden [11]. Dieses Modell besagt, dass die für den Agglomerataufbruch ursächliche, von der Strömung übertragene Schubspannung τ für sphärische Agglomerate in laminarer Strömung direkt proportional zum Produkt der Viskosität des umgebenden Fluids η_{Fluid} und der von der Strömung erzeugten Scherrate $\dot{\gamma}$ ist (Gl. (3)).

$$\tau \sim \eta_{\text{Fluid}} \dot{\gamma} \quad (3)$$

Die Anwendbarkeit bzw. Gültigkeit des gewählten Modells zur Beschreibung des Desagglomerationsmechanismus wird im Folgenden durch die gewählte Versuchsführung bei der Slurry-Herstellung gezeigt.

3 Experimentelle Vorgehensweise

3.1 Materialien

Bei den untersuchten Elektrodenslurries handelt es sich um wässrige Anodensuspensionen. Die Hauptfeststoff- bzw. Aktivkomponente ist ein kommerziell erhältlicher, synthetischer, sphärischer Graphit (China Steel Chemical Corporation, Kaohsiung, Taiwan) mit einer volumenbasierten mittleren Partikelgröße von $7,8 \mu\text{m}$. Als zusätzliches Leitfähigkeitsadditiv dient ein synthetischer Ruß (Super C65, Imerys Graphite & Carbon, Bodio, Schweiz), dessen Primärpartikel ca. 30 – 50 nm groß sind. Diese liegen jedoch in aggregierter Form vor (millimetergroße Agglomerate vor der Dispergierung) [12]. Darüber hinaus wird wasserlösliche Carboxymethylcellulose (CMC, Daicel Corporation, Osaka, Japan) mit einer mittleren Molmasse von $1\,400\,000 - 1\,500\,000 \text{ g mol}^{-1}$ als Rheologie-Additiv und Bindemittel eingesetzt [13, 14]. Prozessübergreifend ist der Carboxymethylcellulose eine besondere Bedeutung zuzuordnen. Einerseits löst sich CMC in Wasser, wodurch die Viskosität der fluiden Phase beeinflusst wird. Während des Dispergierens von Graphit und Ruß liegt CMC demnach nicht als Feststoff vor. Andererseits findet sich das Rheologie-Additiv, nach Beendigung des Trocknungsvorgangs als fester Bestandteil in der fertigen Elektrodenschicht wieder. Demzufolge ist aus gesamtprozesstechnischer Sicht die Carboxymethylcellulose als Feststoff zu behandeln.

Die massebezogenen prozentualen Feststoffanteile von Graphit:Ruß:CMC sind mit 95,4:2:2,6 in alle Versuchen konstant, wobei der finale Feststoffvolumenanteil im Slurry zwischen 15 und 25 % variiert wird. Im Folgenden wird als Gesamtfeststoffanteil der aufaddierte Anteil von Graphit, Ruß und CMC bezeichnet.

3.2 Slurryherstellung

In Gl. (3) ist der Zusammenhang zwischen auf die Partikel wirkender Schubspannung, der Viskosität des umgebenden Mediums sowie der durch die Strömung erzeugten Scherrate beschrieben. Die Gültigkeit dieses Zusammenhangs soll im Rahmen dieses Beitrags für die Elektrodenslurryprozessierung überprüft werden. Dem Ansatz von Gl. (3) folgend lassen sich unterschiedliche Aufbereitungsszenarien für die Slurryherstellung ableiten: Sowohl die Fluidviskosität als auch die Scherrate im Mischprozess haben direkte Auswirkung auf den Desagglomerationsgrad. Die Variation der Scherrate lässt sich durch Veränderung der Drehzahl des Mischaggregats realisieren. Für die Untersuchungen zum Einfluss der Lösemittelviskosität wird die Slurryzusammensetzung konstant gehalten, um die Vergleichbarkeit der Untersuchungen zu gewährleisten. Alternative Lösemittel oder zusätzliche Additive werden nicht verwendet. Die Viskosität der flüssigen Phase wird somit ausschließlich durch den Anteil der in Wasser löslichen CMC-Komponente beeinflusst. Die vollständige Lösung der Cellulose in destilliertem Wasser erfolgt stets mithilfe eines Propellerrührers vor Zugabe der übrigen Feststoffe. Für Versuche bei denen eine hohe Lösemittelviskosität zu Beginn der Mischaufgabe realisiert werden soll, wird zunächst auf eine Teilmenge des zuzugebenden destillierten Wassers verzichtet und diese Menge erst im weiteren Verlauf schrittweise zu dosiert. Im Folgenden wird dieses Vorgehen als Dispergiervfahren A bezeichnet. Mit dem reduzierten Wasseranteil in den ersten Zeitschritten der Dispergierung geht neben einer höheren Cellulosekonzentration auch eine Erhöhung der Gesamtfeststoffkonzentration (Graphit, Ruß und CMC) einher. Als Alternative zu Dispergiervfahren A werden bei Dispergiervfahren B sämtliche Komponenten bereits zu Beginn in der finalen Konzentration vorgelegt. Entsprechend ist die Fluidviskosität niedriger und ändert sich im Laufe der Dispergierung nicht. Eine vergleichende Gegenüberstellung der sich ergebenden Gesamtfeststoffkonzentration im Slurry in Abhängigkeit der Dispergierzeit ist in Abb. 2 gezeigt.

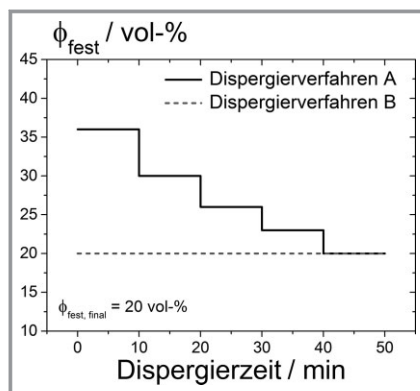


Abbildung 2. Feststoffkonzentration über der Dispergierzeit für Dispergiervfahren A und B zur Prozessierung eines Slurries mit 20 Vol.-% finaler Feststoffkonzentration.

Zur Herstellung der Slurries dient ein Labordissolver (Dispermat AE03-C1, VMA Getzmann, Reichshof, Deutschland) mit einer klassischen Dissolverscheibe (Scheibenrührer, gezahnt, Durchmesser: 57 mm) als Mischwerkzeug. Die Drehzahl der Dissolverscheibe wurde bei den Versuchen zwischen 400, 1400, 2400 und 5000 min^{-1} variiert, wobei der Innendurchmesser des Mischgutbehälters 68 mm beträgt.

3.3 Charakterisierung der Elektrodenslurries

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Suspensionen wird ein schubspannungsgesteuertes Rotationsrheometer (RheoStress 1, Thermo Scientific, Karlsruhe, Deutschland) mit einer Platte-Platte-Geometrie (Durchmesser: 35 mm, Plattenabstand: 1 mm) eingesetzt. Viskositätsfunktionen werden durch die Vorgabe von Schubspannungsrampen ermittelt (Startwert: zwischen 0,5 und 5,0 Pa; Endwert: 500 Pa bzw. 5000 Pa; Messdauer: 300 s).

Des Weiteren werden definierte Probenmengen (je 20g) der prozessierten Elektrodenslurries mit destilliertem Wasser verdünnt und im Slurry vorhandene, sehr große Agglomerate mittels eines Rundloch-Siebs (Maschenweite: 250 μm) abgetrennt. Die Trockenmasse der auf diese Weise herausgefilterten Agglomerate wird nach Trocknung ermittelt. Das getrocknete Grobgut einer Siebung wird auf einer Aluminiumschale (Durchmesser: 75 mm) gesammelt und abfotografiert. Die entstandenen Bilder werden anschließend mittels Bildauswertung verglichen, so dass qualitative Aussagen bezüglich vorhandener Agglomerate getroffen werden können.

Mithilfe eines Rakelbeschichters (Rakelspalt: 300 μm , ZUA 2000, Zehntner GmbH, Sissach, Schweiz) werden anschließend 60 mm breite Nassfilme der Slurries auf eine 10 μm starke Kupferfolie beschichtet und 20 Minuten bei 130 $^{\circ}\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Um zusätzliche Informationen bezüglich der Agglomeratstrukturen zu erhalten, kommen Makroskopaufnahmen und die Rasterelektronenmikroskopie (REM, Hitachi S-4500, Krefeld, Germany) zum Einsatz.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss des Dispergiervfahrens auf die Fließeigenschaften der Slurries

Während der Dispergierung nach Herstellverfahren A wird sowohl der Gesamtfeststoffanteil im Slurry (Graphit, Ruß und CMC), wie auch der im Wasser gelöste CMC-Anteil durch schrittweises Verdünnen bis zum Erreichen der finalen Slurryzusammensetzung abgesenkt. Zur rheologischen Charakterisierung der einzelnen Prozessschritte dieses Herstellverfahrens wird jeweils für jede Verdünnungsstufe nach zehnminütiger Dispergierung eine Slurryprobe entnommen und scherrheologisch vermessen. Darüber hinaus werden

reine CMC-Wasser-Lösungen mit entsprechender Konzentration hergestellt und auf gleiche Weise scherrheologisch untersucht. In Abb. 3a sind die Viskositätsfunktionen für die Slurryzusammensetzungen der einzelnen Dispergierschritte nach Herstellverfahren A gezeigt. Die Slurryproben zeichnen sich allesamt durch ein signifikantes Viskositätsplateau im Bereich niedriger Scherraten aus, was im Folgenden als Nullviskosität bezeichnet wird. Darüber hinaus zeigen alle Slurries, unabhängig vom Feststoffgehalt, strukturviskoses Verhalten, d.h. eine deutliche Abnahme der Viskosität bei steigender Scherrate. Das Viskositätsniveau korreliert, wie für Suspensionen zu erwarten ist mit dem Feststoffgehalt [15].

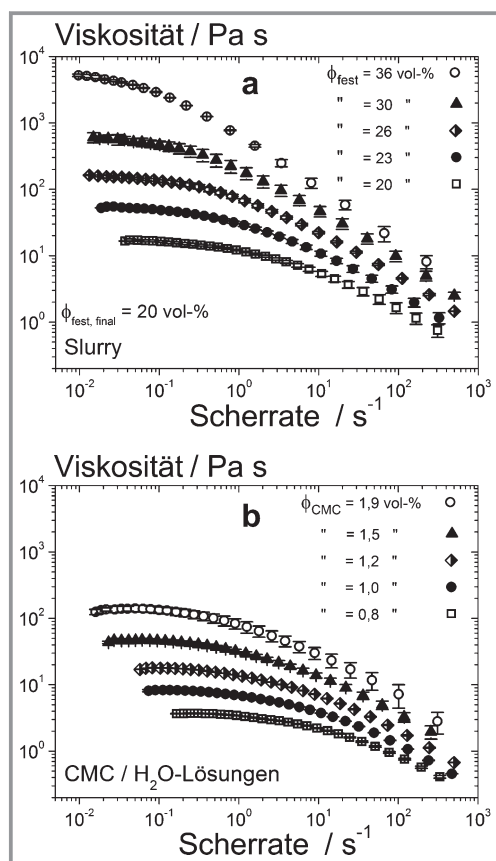


Abbildung 3. a) Viskositätsfunktionen des Slurries für die einzelnen Dispergierschritte bei Dispergiervorgang A mit einem finalen Gesamtfeststoffanteil von 20 Vol.-%; b) Viskositätsfunktionen der CMC-Wasser-Lösungen für die einzelnen Dispergierschritte bei Verfahren A.

In Abb. 3b sind die Viskositätskurven in Abhängigkeit von der Scherrate für CMC-Wasser-Lösungen gezeigt, die der jeweiligen Zusammensetzung für die einzelnen Dispergierschritte entsprechen. Diese Verdickerlösungen stellen aus fluidmechanischer Betrachtung die flüssige Phase dar, die die unlöslichen Graphit- und Rußpartikel umgibt. Hierbei wird angenommen, dass Cellulose nicht an der Partikeloberfläche adsorbiert wird. Aufgrund der Cellulosekonzentration lassen sich sämtliche untersuchte CMC-Wasser-

Lösungen als halbverdünnte Polymerlösungen einstufen und zeichnen sich durch ein Nullviskositätsplateau und leicht strukturviskoses Verhalten aus [16]. Mit sinkender CMC-Konzentration liegt auch das Viskositätsniveau dieser Lösungen niedriger. Sowohl die Strukturviskosität der reinen CMC-Wasser-Lösungen als auch die der Slurries lässt sich durch die Ausbildung eines Netzwerks ineinander verschlaufte Cellulose-Polymerketten in den halbverdünnten wässrigen Lösungen erklären. Beim Vergleich der Viskositätsfunktionen der Slurries mit den Fließkurven der reinen CMC-Wasser-Lösungen fällt auf, dass ein stärkerer Anstieg in der Nullviskosität für die Slurries mit steigendem Gesamtfeststoffgehalt zu beobachten ist. Dieser erhöhte Viskositätsanstieg für die Slurries geht auf die überlagerte Zunahme von Cellulose und unlöslichen Partikeln zurück. Infolge dessen steigen auch die Partikel-Wechselwirkungen in der Suspension.

Die Nullviskosität der Slurries nimmt über den gesamten Mischprozess stufenweise um über zwei Dekaden ab und auch die Nullviskosität der Flüssigphase fällt um über eine Dekade. Vergleicht man dieses Mischvorgehen mit Verfahren B, bei dem die finale Slurryrezeptur direkt vorgelegt wird, so ist offensichtlich, dass bei Verfahren A deutlich erhöhte Slurry- und Flüssigphasenviskositäten in den ersten Dispergierschritten durchlaufen werden. Den in Abschn. 2 getroffenen Überlegungen folgend, sollte die Desagglomerationswirkung bei Dispergiervorgang B entsprechend schlechter sein.

In Abb. 4 sind die Viskositätsfunktionen der fertig prozessierten Slurries für drei unterschiedliche Gesamtfeststoffanteile gezeigt, wobei jeweils das Dispergiervorgehen variiert wurde. Wie zu erwarten ist, zeigen alle Suspensionen scherverdünnendes Fließen und mit steigender Feststoffkonzentration liegt das Viskositätsniveau höher. Es fällt darüber hinaus auf, dass für Proben, die unterschiedlich prozessiert wurden, im Rahmen der Messgenauigkeit keinerlei Unterschied in Bezug auf die Viskositätsfunktion zu erkennen ist. Offensichtlich hat das Vorgehen bei der Slurrydispergierung hier keinen messbaren Einfluss auf die scherrheologischen Eigenschaften der Suspensionen.

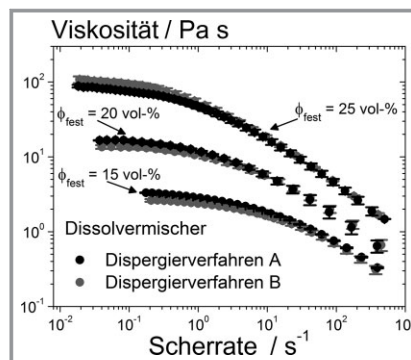


Abbildung 4. Viskositätsfunktionen der Slurries mit 15, 20 und 25 Vol.-% Feststoffgehalt hergestellt nach Dispergiervorgang A (schrittweises Verdünnen) bzw. Dispergiervorgang B (direktes Vorlegen).

4.2 Zusammenhang zwischen Dispergiereparametern und Anteil an Agglomeraten im Slurry

Auch wenn scherrheologisch keine Unterschiede festzustellen sind, beeinflusst das Dispergierverfahren die Desagglomeration der Partikelstrukturen im Slurry und somit direkt die Eigenschaften der Elektroden-schicht. Slurries mit hohem Anteil an großen Agglomerate führen zu nicht verwertbaren Schichten und bedeuten somit ein großes Risiko für erhöhte Produktionskosten aufgrund von Ausschuss. Die in Abb. 5 dargestellten Makroskopaufnahmen zeigen qualitativ den Unterschied einer agglomeratfreien Schicht im linken und einer mit Agglomeraten dicht bedeckten Elektroden-schicht im rechten Bild. Beide Schichten stammen von Elektroden-slurries mit 20 Vol.-% Feststoffanteil, wobei die Schicht im Bild links nach Dispergierverfahren A und die Schicht im rechten Bild nach Verfahren B prozessiert wurde.

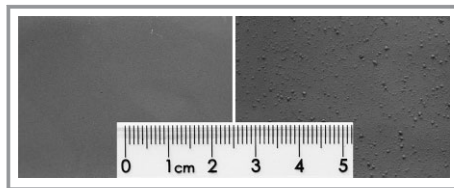


Abbildung 5. Makroskopaufnahmen zweier Elektroden-schichten basierend auf Slurries gleicher Rezeptur nach Dispergierverfahren A (links) und Verfahren B (rechts).

Um agglomeratfreie, homogene Slurries und damit fehlerfreie Elektroden-schichten herzustellen, muss dem Modell von Raasch folgend während des Dispergierens die von der Strömung übertragene Schubspannung einen für die jeweiligen Agglomerate charakteristischen Grenzwert überschreiten, um existierende Haftkräfte bzw. -mechanismen zu überwinden. Die auf die Partikel und Agglomerate wirkende Schubspannung lässt sich nach Gl. (3) durch die Fluid-

viskosität und die von der Strömung erzeugte Scherrate direkt beeinflussen. Mit zunehmender Fluidviskosität können höhere Schubspannungen auf das Mischgut übertragen werden, so dass bei gleichbleibender Prozesszeit weniger Agglomerate im Slurry zu erwarten sind. Gleiches gilt für die Scherrate. Mit Erhöhung der Drehzahl nimmt die Scherrate und dadurch bedingt die resultierende Schubspannung sowie die Beanspruchungshäufigkeit zu. Da die Scherratenverteilung im Dissolvermischer schwer zu quantifizieren ist, können keine absoluten Werte bezüglich der zum Dispergieren und Desagglomerieren erforderlichen Spannungen errechnet werden. Daher werden die Unterschiede zwischen den Dispergierverfahren anhand der Agglomeratanteile in den prozessierten Slurries qualitativ verglichen.

Die in Abb. 6a dargestellten Fotografien zeigen Siebrückstände von fertig prozessierten Elektroden-slurries (jeweils 20 g Slurry). Setzt man die von den Siebrückständen eingenommene Fläche ins Verhältnis zur Grundfläche der Aluschälchen, lässt sich der Anteil an Agglomeraten qualitativ anhand der Flächenbelegung verglichen. Es wurden zum einen Slurries mit drei unterschiedlichen Gesamtfeststoffanteilen jeweils nach Verfahren A und B prozessiert und entsprechend auf Agglomerate untersucht. Zum anderen wurde für den Slurry mit 20 Vol.-% Feststoff die Drehzahl variiert, wobei die komplette Rezeptur direkt vorgelegt wurde (Verfahren B).

Beim Vergleich der Dispergierverfahren in Abb. 6a ist die Flächenbelegung der Agglomerate in Abhängigkeit vom Gesamtfeststoffanteil im Slurry gezeigt. Es fällt zunächst auf, dass für das Dispergierverfahren A, bei dem während des Prozessierens relativ hohe Fluidviskositäten erreicht werden, unabhängig vom Gesamtfeststoffgehalt der Slurries stets ein sehr guter Agglomerataufbruch erreicht wird. Demgegenüber gelingt eine nahezu vollständige Desagglomeration bei Dispergierverfahren B nur, wenn der Feststoffgehalt im Slurry am höchsten bzw. der Lösemittelanteil

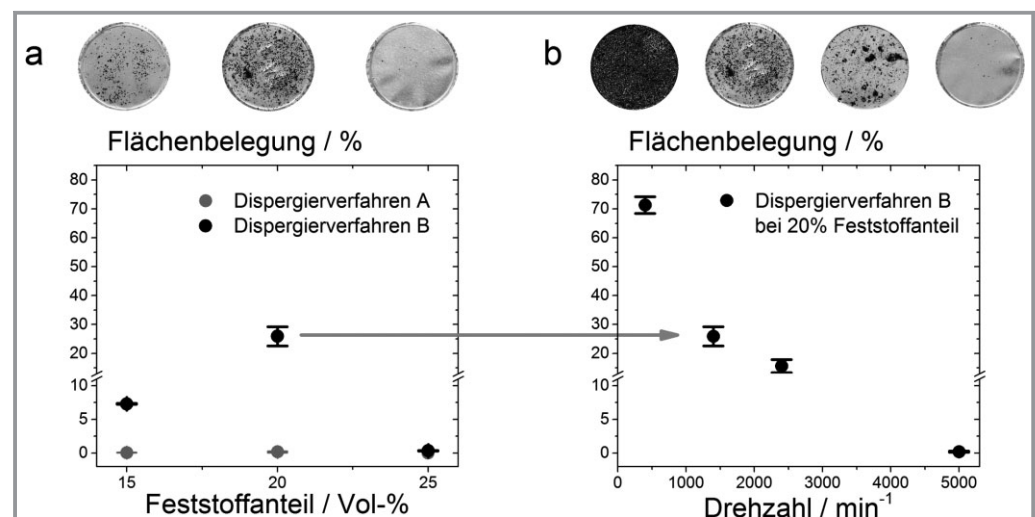


Abbildung 6. Qualitativer Vergleich der Agglomeratanteile anhand optischer Bildauswertung bei Variation a) des Feststoffanteils und b) der Drehzahl.

am niedrigsten ist. Bei Verfahren B wird für den mittleren Feststoffanteil die größte Flächenbelegung mit Agglomeraten gefunden und für den niedrigsten Feststoffgehalt aufgrund der geringeren Feststoffmenge eine etwas niedrigere Flächenbelegung nachgewiesen. Dieser Befund lässt sich damit erklären, dass bei Dispergiervorgängen A aufgrund des schrittweisen Verdünnens die Viskosität und dadurch die übertragbaren Schubspannungen zunächst sehr hoch sind und schrittweise reduziert werden. So werden während der ersten Verdünnungsstufen die höchsten Schubspannungen auf die Agglomerate übertragen, so dass eine vollständige Desagglomeration stattfinden kann. Bei Dispergiervorgängen B genügen die übertragenen Spannungen nur für die Probe mit dem höchstem Gesamtfeststoffanteil (25 Vol.-%), um vorhandene Agglomerate vollständig zu dispergieren.

In Abb. 6b ist die Flächenbelegung von Agglomeraten für Slurries mit 20 Vol.-% Feststoffgehalt, die nach Verfahren B hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Dissolverdrehzahl dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Drehzahl bei sonst gleichen Prozessbedingungen die Anzahl an Agglomeraten sinkt. Bei der höchsten Drehzahl von 5000 min^{-1} ist die Desagglomeration nahezu vollständig. Dieses Ergebnis lässt sich folgendermaßen erklären: Als Folge einer gesteigerten Drehzahl erhöht sich die Scherrate während der Dispergierung und somit auch die auf die Agglomerate übertragene Schubspannung. Allerdings ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass aufgrund der Scherverdünnung die auf die Agglomerate wirkende Schubspannung nicht proportional zur Scherratenerhöhung zunimmt. Parallel zur Erhöhung der Drehzahl nimmt bei gleich bleibender Prozesszeit allerdings auch die Beanspruchungshäufigkeit zu. Die Abnahme an Agglomeraten mit höherer Drehzahl ist das Ergebnis einer häufigeren Beanspruchung der Agglomerate bei erhöhter Schubspannung.

4.3 Detaillierte Betrachtung der vorhandenen Agglomerate und deren Zusammensetzung

Zur Bestimmung aus welchen Feststoffkomponenten die Agglomeratstrukturen im Slurry aufgebaut sind, wurden zunächst Schichten, wie in Abb. 5 makroskopisch gezeigt, mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. In Abb. 7a ist exemplarisch ein Agglomerat, wie es typischerweise in nicht ausreichend desagglomerierten Slurries vorkommt, im trockenen Film bei 50-facher Vergrößerung gezeigt. Die Abmaße des Agglomerats zeigen anschaulich, dass die Homogenität der Beschichtung stark gestört ist. Bei 1500-facher Vergrößerung (s. Abb. 7b) fällt zudem auf, dass Rußstrukturen aus nanoskaligen Einzelpartikeln das Gerüst

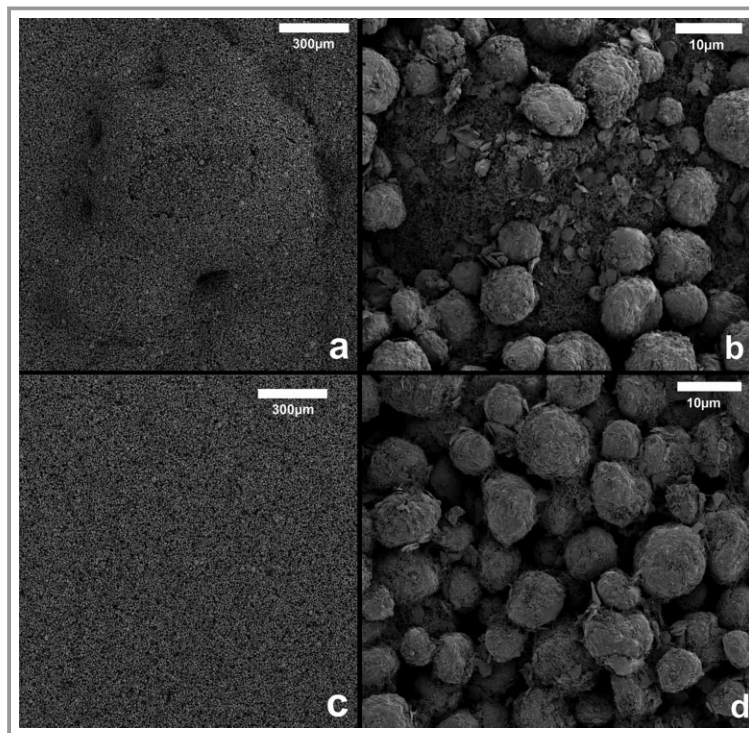


Abbildung 7. REM-Aufnahmen trockener Anodenschichten: Agglomerat in Schicht basierend auf Slurry nach Herstellungsverfahren B bei a) 50-facher und b) 1500-facher Vergrößerung. Homogene Schicht ohne Agglomerate aus Slurry nach Herstellungsverfahren A bei c) 50-facher und d) 1500-facher Vergrößerung.

des in diesem Fall über einen Millimeter großen Agglomerats bilden. Die etwas heller dargestellten, sphärischen Graphitpartikel liegen dagegen nicht agglomeriert vor, sondern lagern sich allenfalls in der offenporigen Agglomeratstruktur ein.

In Abb. 7c ist die homogene Oberfläche einer Schicht basierend auf einer sehr gut desagglomerierten Slurryprobe nach Verfahren A gezeigt. In der Detailaufnahme (Abb. 7d) fällt zudem auf, dass der Ruß in weniger als $10 \mu\text{m}$ große Strukturen zerkleinert wurde und relativ homogen in der Schicht verteilt vorliegt.

Des Weiteren wurden REM-Bilder von abgesiebten und getrockneten Agglomeraten aufgenommen. In Abb. 8a ist ein solches Agglomerat bei 300-facher Vergrößerung gezeigt. Wie Abb. 8b veranschaulicht, sind die offen- und hochporösen Agglomerate aus flockenartigen Rußstrukturen aufgebaut.

5 Fazit

Im Rahmen dieses Beitrags wurde der Einfluss der Lösemittelviskosität sowie der Scherrate auf die Desagglomeration von Rußstrukturen während der Anodenslurry-Dispergierung in einem Dissolvmischer untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass mittels scherrheologischer Mes-

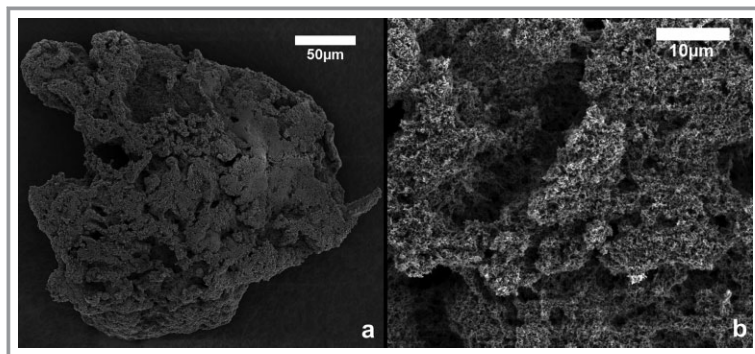


Abbildung 8. REM-Aufnahmen eines abgetrennten und getrockneten Agglomerats bei a) 300-facher Vergrößerung und b) 1500-facher Vergrößerung.

sungen bei den hier hergestellten Slurries keine Bewertung der Slurryqualität hinsichtlich des Desagglomerationsgrads möglich ist, da die massenbezogenen Agglomeratanteile sehr klein sind. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass sowohl die Lösemittelviskosität als auch die Scherrate großen Einfluss auf die Desagglomerationswirkung haben. Unter Berücksichtigung der Fluideigenschaften und Mischbedingungen ist anhand der strömungsbeschreibenden, dimensionslosen Kennzahlen anzunehmen, dass die vorliegende Scherströmung die Dispergierung dominiert. Qualitativ kann für das eingesetzte Stoffsystem die Dispergierung mithilfe des Zusammenhangs nach Raasch (Gl. (3)) beschrieben werden.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen sind für die praktische Anwendung verschiedene Strategien zur Gewährleistung einer vollständigen Desagglomeration großer Agglomerate denkbar. Es konnte gezeigt werden, dass der Ruß als Leitfähigkeitsadditiv die Hauptkomponente der gefundenen Agglomerate bildet. Denkbar wäre somit eine Reduzierung des Rußanteils, was allerdings die elektrische Leitfähigkeit der Schicht und somit direkt die Zelleigenschaften beeinflussen würde und nur bis zu einem gewissen Maß sinnvoll ist.

Zur Gewährleistung hoher Schubspannungen, die auf die Agglomerate während der Dispergierung wirken, ist aus Rezeptursicht ebenso denkbar höhere Cellulose-Anteile in der finalen Slurryzusammensetzung zu realisieren. Offensichtlich korreliert der Anteil an Cellulose direkt mit dem Niveau der Viskositätsfunktion, wobei das scherverdünnende Fließen bei sämtlichen Slurryproben auftritt. Eine Erhöhung des CMC-Gehalts resultiert in höheren Viskositätswerten für die fluide Phase und somit einer besseren Desagglomerationswirkung. Des Weiteren erhöht sich die Haftung der trockenen Schicht durch eine Steigerung des CMC-Anteils. Da mit steigendem Celluloseanteil jedoch zwangsläufig auch der Aktivmaterialanteil in der Schicht und somit die volumetrische Kapazität der Elektrode sinkt, ist es nur bedingt erstrebenswert die Additivanteile in der Elektrode zu erhöhen.

Unabhängig von der Slurryzusammensetzung sind aus prozesstechnischer Sicht die beiden im Rahmen dieser Un-

tersuchungen angewandten Dispergiervverfahren zu vergleichen. Verfahren A, bei dem während der Dispergierung schrittweise Lösemittel zugegeben wurde, zeichnet sich im Vergleich zu Verfahren B unabhängig vom Feststoffanteil im Slurry durch einen besseren Agglomerataufbruch aus. Dieses Vorgehen ließe sich am einfachsten mittels batchweiser Slurryprozessierung umsetzen, wenn man nicht mehrere Mischagregate in Reihe schalten möchte. Allerdings wäre aus Sicht der industriellen Elektrodenfertigung ein kontinuierliches Mischverfahren sicherlich vorteilhaft. Um mittels kontinuierlichen Dispergiervverfahren eine ausreichende Desagglomeration zu erreichen, wäre es denkbar die im Mischaggregat erzeugte mittlere Scherrate zu steigern. Wie die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, ist auf diese Weise ein ausreichender Agglomerataufbruch auch bei Dispergiervverfahren B möglich. In sogenannten Intensivmischern werden beispielsweise erhöhte Scherraten realisiert, weswegen sich beim Einsatz solcher Dispergiermaschinen häufig kürzere Prozesszeiten und eine vereinfachte Prozessführung realisieren lassen.

Die für die Untersuchungen verwendeten Materialien wurden freundlicherweise vom Competence-E Projekt des KIT zur Verfügung gestellt. Dank gilt weiter dem gesamten Teams der Partikelmesstechnik (PMT) am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik.

Formelzeichen

d	[mm]	Durchmesser
n	[min ⁻¹]	Drehzahl
P	[W]	Leistung
x	[µm]	Durchmesser

Griechische Symbole

$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Scherrate
η	[Pa s]	dynamische Viskosität
ρ	[kg m ⁻³]	Dichte
τ	[Pa]	Schubspannung
ϕ	[%]	Volumenanteil

Indizes

F	Fluid (CMC-H ₂ O-Lösung)
fest	Gesamtfeststoff
m	mittel
P	Partikel
R	Rührer
spez	spezifisch

Literatur

- [1] *Connecting the Sun – Solar Photovoltaics on the Road to large-scale Grid Integration*, European Photovoltaic Industry Association, Brüssel **2012**.
- [2] B. Ketterer, U. Karl, D. Möst, S. Ulrich, *Lithium-Ionen Batterien: Stand der Technik und Anwendungspotenzial in Hybrid-, Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeugen*, Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe **2009**.
- [3] J. Kaiser, V. Wenzel, H. Nirschl, B. Bitsch, N. Willenbacher, M. Baunach, M. Schmitt, S. Jaiser, P. Scharfer, W. Schabel, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86* (5), 695 – 706. DOI: 10.1002/cite.201300085
- [4] *Modern Coating and Drying Technology* (Eds: E. D. Cohen, E. B. Gutoff), Wiley VCH, Weinheim **1992**.
- [5] *Lehrbuch der Lacktechnologie* (Eds: T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke), 3rd ed., Vincentz Network, Hannover **2009**.
- [6] H. Bockholt, W. Haselrieder, A. Kwade, *ECS Trans.* **2013**, *50* (26), 25 – 35. DOI: 10.1149/05026.0025ecst
- [7] V. Wenzel, R. S. Moeller, H. Nirschl, *Energy Technol.* **2014**, *2* (2), 176 – 182. DOI: 10.1002/ente.201300091
- [8] G. Lee, J. H. Ryu, W. Han, K. H. Ahn, S. M. Oh, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6049 – 6054. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.101
- [9] H. Rumpf, *Chem. Ing. Tech.* **1959**, *31* (11), 697 – 705. DOI: 10.1002/cite.330311102
- [10] H. Rumpf, *Chem. Ing. Tech.* **1965**, *37* (3), 187 – 202. DOI: 10.1002/cite.330370303
- [11] J. Raasch, *Ph.D. Thesis*, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe **1961**.
- [12] M. E. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone, E. Grivei, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3404 – 3413. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.002
- [13] J. H. Lee, S. Lee, U. Paik, Y. M. Choi, *J. Power Sources* **2005**, *147*, 249 – 255. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.022
- [14] G. T. Kim, S. S. Jeong, M. Joost, E. Rocca, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2187 – 2194. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.080
- [15] *Product Design and Engineering* (Eds: U. Bröckel, W. Meier, G. Wagner), Wiley VCH, Weinheim **2013**.
- [16] A. Benchabane, K. Bekkour, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286*, 1173 – 1180. DOI: 10.1007/s00396-008-1882-2
- [17] *Formulierungstechnik* (Eds: H. Mollet, A. Grubenmann), Wiley VCH, Weinheim **1999**.

DOI: 10.1002/cite.201400093

Einflüsse der mechanischen Verfahrenstechnik auf die Herstellung von Elektroden für Lithium-Ionen Batterien

B. Bitsch*, N. Willenbacher, V. Wenzel, S. Schmelzle, H. Nirschl

Forschungsarbeit: Die Lithium-Ionen-Technik spielt im Rahmen der Energiewende sowohl für die Elektromobilität als auch für die Zwischenspeicherung *grünen* Stroms eine zentrale Rolle. Im Rahmen des Beitrags wird die Wechselwirkung zwischen Rezeptur, Dispergiertechnik und Fließeigenschaften bei der Aufbereitung von wässrigen Elektroden-slurries hinsichtlich der Desagglomeration erörtert.

