



## **Abschlußbericht: „Entwicklung einer Kathode für einen Lithium-Eisenphosphat-Akku“**

Aktenzeichen: 27543 - 2112  
Projektbeginn: 1. Juli 2009  
Projektende: 30. Juli 2010  
Berichtszeitraum: Abschlussbericht  
Verfasser: Dr. Detlev Repenning

### **Inhaltsangabe:**

1. Entwicklung und Präparation von Pulvern für modifizierte LFP-Akkus
2. Charakterisierungen, Ergebnisse
3. Untersuchungen an präparierten Rundzellen im Format 38120
4. Ergebnisse zur Literaturrecherche
5. Zusammenfassung

## **1. Entwicklung und Präparation von Pulvern für modifizierte LFP-Akkus**

### **1.1. Einleitung**

Wiederaufladbare Lithiumbatterien (Synonym: Lithium-Sekundärbatterien) gemäß dem heutigen Stand der Technik verwenden ein festes Reduktionsmittel als Anode und ein festes Oxidationsmittel als Kathode. Sowohl die chemischen bzw. elektrochemischen Prozesse an der Anode als auch an der Kathode sind reversibel. Hiermit ist die Voraussetzung zur Wiederaufladbarkeit gegeben.

Bei der Entladung treten aus der Anode Lithium-Ionen aus und in den Elektrolyt über. Gleichzeitig werden aus der Anode Elektronen in den äußeren -elektrischen- Verbraucherkreis abgegeben.

Die Kathode besteht üblicherweise aus einem elektrisch leitenden Akzeptor, der die Li<sup>+</sup> Ionen während des Entladevorgangs reversibel aus dem Elektrolyten aufnimmt und durch Rekombination mit Elektronen aus dem äußeren Leiterkreis elektrisch ladungsneutralisiert.

Beim Entladeprozess fließen also Elektronen aus der Anode in den äußeren Leiterkreis, verrichten dort ggf. Arbeit an einem Verbraucher, beispielsweise einem Elektromotor, und fließen dann in die Kathode zurück, wo sie mit Li<sup>+</sup> Ionen aus dem Elektrolyten elektrisch rekombinieren.

Wiederaufladbare Lithium Ionen-Batterien entsprechend dem Stand der Technik verwenden auf der Anodenseite Kohlenstoff, in dem das Lithium reversibel gebunden ist, sowie eine Lithiumverbindung auf der Kathodenseite (beispielsweise LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub> oder Verbindungen auf Basis von Mangan wie z.B. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, wobei das –Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eine günstige Spinellstruktur aufweist), die eine reversible Beladung mit Lithium in den Gitterzwischenräumen gestattet.

In diesem Falle beschränkt allerdings die geringe Größe des Sauerstoff-Ions das freie, für die Einlagerung von Li<sup>+</sup> Ionen verfügbare Volumen. Dadurch werden die darstellbare Energiedichte der Elektroden und auch die Leitfähigkeit der Struktur für den Li-Ionen-Transport, die vor allem auch für die maximal mögliche Entladegeschwindigkeit maßgeblich ist, signifikant eingeschränkt.

Eine Verbesserung kann durch Ersatz des Sauerstoff-Ions durch ein größeres Schwefel-Ion erzielt werden, wodurch das freie Volumen deutlich vergrößert werden kann. Allerdings sinkt dadurch die Ausgangsspannung der Elementarzelle deutlich.

Eine weitere Verbesserung ergibt sich durch Verwendung von LiFePO<sub>4</sub> als Kathodenmaterial. Durch den Einsatz dieses Materials ergeben sich durch ein weiter vergrößertes verfügbares Volumen für die Einlagerung von Li-Ionen im Zwischengitter weitere Vorteile bezüglich Speicherkapazität und Ionentransportgeschwindigkeit [EP0904607].

LiFePO<sub>4</sub> hat weitere große Vorteile im Vergleich zu den anderen genannten Materialien: Es ist preiswert, umwelttechnisch unbedenklich und im geladenen Zustand thermisch stabil. Die thermische Stabilität ist aufgrund der Struktur besonders hervorzuheben. Die Sauerstoffatome bilden eine hexagonal dichte Struktur (hdp). Die Eisenatome sind dabei in sogenannten "Zickzack-Ketten" als Octahedrons in alternierenden basalen Ebenen angeordnet. Die Lithiumionen besetzen die Oktaederlücken. Die starken kovalenten Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen und den Phosphoratomen zu Phosphationen (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> bewirken eine stärkere Stabilisierung der Struktur als im Vergleich zu den Schichtstrukturen von LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> und LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, in denen die Sauerstoffschichten schwächer gebunden sind. Die ausgeprägte Kovalenz stabilisiert dabei den Antibindungszustand des Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>-Zustandes durch Fe-O-P induktive Effekte.

LiFePO<sub>4</sub> weist eine spezifische Kapazität von 170 mAh/g mit guter Rezyklisierbarkeit auf, mit einer flachen Entladepotentialkurve bei 3,2 bis 3,4 V, je nach Entladebedingung.

Allerdings weisen die Olivinstrukturen den Nachteil äußerst geringer elektrischer Leitfähigkeit und geringer Lithiumdiffusivität auf.

Die maximale Leistungsabgabe einer Zelle bei einem vorgegebenen Maximalstrom hängt von der OCV und der zu diesem Strom gehörigen Überspannung  $U_{\eta}(I)$  ab:

$$U_{\max} = U_{\text{OCV}} - U_{\eta}(I)$$

Eine leistungsfähige Elektrode verfügt demzufolge über ein hohes OCV und eine hohe elektronische Leitfähigkeit. Um die Überspannung  $U_\eta$  möglichst klein zu halten, müssen die Elektroden außerdem über eine hohe ionische Leitfähigkeit verfügen und einen geringen Übergangswiderstand für den Massentransfer an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche aufweisen. Zur Darstellung hoher Maximalströme ist daher auch eine möglichst große spezifische Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche erforderlich.

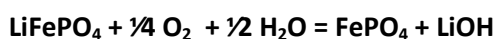
In Bereichen, bei denen am Elektrodenpartikel eine Zweiphasengrenze auftritt, beispielsweise an der Grenze (Fest-) Elektrode / (Flüssig)-Elektrolyt, muss der in der Regel diffusionsgesteuerte, Massentransfer über diese Grenzfläche hinweg schnell genug stattfinden können, um den gewünschten Strom zu liefern bzw. aufrechtzuerhalten. Dieser Mechanismus verringert demzufolge mit zunehmender Stromdichte die Lithiumspeicherfähigkeit der Elektrode bezüglich des praktisch nutzbaren Lithiums.

## 1.2 Problemstellung

Dennoch weisen die Olivinstrukturen den Nachteil äußerst geringer elektrischer Leitfähigkeit und geringer Lithiumdiffusivität auf. Die elektrische Leitfähigkeit liegt bei  $\lambda = 10^{-9}$  bis  $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ . Ein weiterer Nachteil ist in der Tatsache zu suchen, dass die Pulver äußerst feuchte- und sauerstoffempfindlich sind. Mit einer BET-Oberfläche von 6-10  $\text{m}^2/\text{g}$  (Kornverteilung D10 0,7  $\mu\text{m}$ ; D50 4 $\mu\text{m}$ ; D90 10  $\mu\text{m}$ ) nehmen die Pulver unter normaler Auslagerung bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% immerhin bis zu 2000 ppm Feuchtigkeit auf. Hiermit ist unumgänglich, dass die Lagerung und Verarbeitung der Pulver unter extrem trockenen Bedingungen erfolgen muss. Fertigungstechnisch resultieren hieraus große Anstrengungen zur Realisierung dieser Bedingungen.

Selbst in Trockenräumen mit Restfeuchtigkeiten von wenigen ppm ergibt sich dann das weitere Problem der Adsorption von Sauerstoff an den Pulveroberflächen. Sowohl Sauerstoff als auch Feuchtigkeit beschleunigen das Altern der Elektroden.

### **Korrosions- und Alterungsmechanismen hervorgerufen durch Feuchtigkeit und Luft**



**Freisetzung von Fluorid durch Hydrolyse aus  $\text{Li}_2\text{PF}_6$**

Entsprechend zielte die Entwicklung der Pulver darauf ab, sowohl die Leitfähigkeiten zu erhöhen als auch ihre Empfindlichkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen zu minimieren.

Um den Einfluss der Präparationsmethode auf die Eigenschaften kennen zu lernen, wurden unterschiedliche chemische sowie mechanochemische Verfahren eingesetzt.

### 1.3 Pulverpräparation

In der Literatur finden sich sehr unterschiedliche Möglichkeiten, Lithium-Eisen-(II)-phosphat herzustellen. Sie lassen sich grob in drei Kategorien aufteilen, nämlich in:

#### 1.3.1 Fällungsreaktionen,

die im wesentlichen Eisen-Ammoniumsulfat, Ammoniumdihydrogenphosphat und Lithiumjodid mit Wasserstoffperoxid einsetzen. Nach Fällung, Filtration und Suspension in Acetonitril wird das Produkt getrocknet, gegläht und unter Zusatz von Kohlenstoff (SuperP; MMM Carbon) und dem Binder (PVDF) weiterverarbeitet.

Mit dieser Methode wurden einzelne Pulver hergestellt und charakterisiert. Die Einhaltung des pH- Wertes ist essentiell. Der pH-Wert übt einen großen Einfluss auf die Phasenbildung unterschiedlicher Phosphatverbindungen aus.

In Bild 2 sind die Phasen und Fe<sup>III</sup> - Löslichkeiten der wasserreichen Eisenphosphatverbindungen gezeigt.

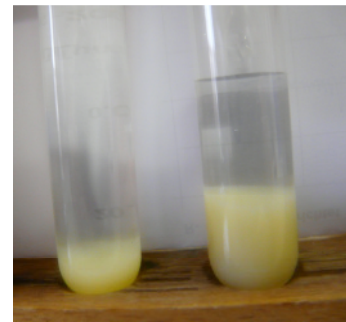
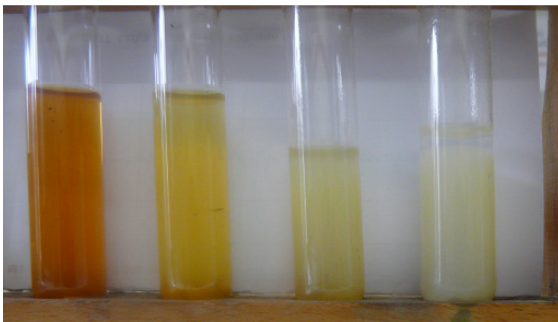


Bild 1: pH- abhängige Fällungsreihe von Eisenphosphat

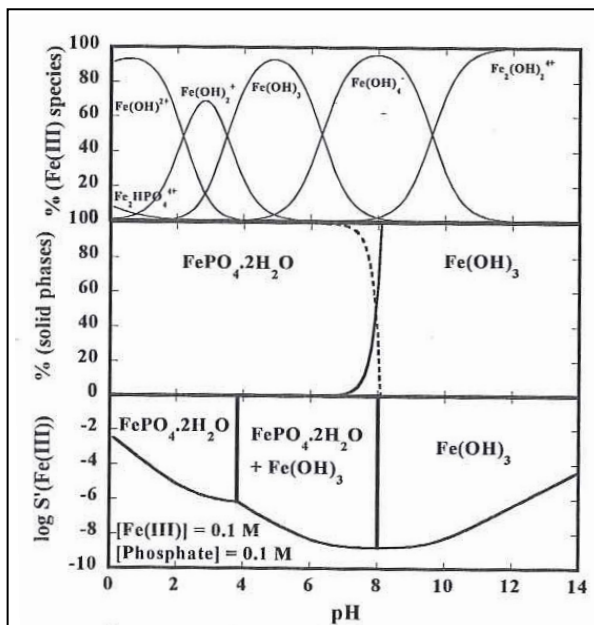


Bild 2: Fe<sup>III</sup> – Löslichkeiten und die Ausbildung von Fe<sup>III</sup> – Hydroxiden von wasserhaltigen Eisenphosphaten

Literatur: C.Masquelier, P. Reale, J. Electrochem. Soc., 149(8),1037 (2002)

Ein weiterer Ansatz geht von den Ausgangssubstanzen Eisen-(II)-sulfat, konz. HCl und Diammoniumhydrogenphosphat aus. Die Präparation ist aufwändig und erfordert wie die oben genannte Synthese sehr viele Einzelschritte, um ein sauberes phasenreines Pulver zu erhalten. Außerdem konterkariert der Einsatz konzentrierter Salzsäure Aspekte umweltorientierter Arbeitsweisen und stellt hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit aller Gerätschaften. Es zeigte sich, wie bei dem vorherigen- Ansatz, eine hohe Empfindlichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Pulverfarben variieren zwischen braun über gelb bis hin zu weiß. Die Verfärbungen weisen auf die Bildung von Eisenhydroxiden hin, die sich, wie das Phasendiagramm verlangt, bei pH-Werten oberhalb 7 bilden



Bilder 3-6: Eisenphosphate mit unterschiedlichen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - Gehalten gemäß Gesetzmäßigkeit aus Bild 2

### 1.3.2 „Templat-chemische“ Synthesen

Templat-chemische Synthesen ermöglichen die Herstellung von Nanopulvern, deren Korngrößen zwischen 10 und 100 nm gezielt eingestellt werden können. In der Regel werden als Ausgangssubstanzen die Alkoholate der Metalle, Ammoniumhydrogenphosphate und beispielsweise Polyethylenglycol als Templatmolekül eingesetzt. Der Syntheseweg wurde aus Kostengründen nicht weiter verfolgt, obgleich hausintern viele Erfahrungen mit templat-chemischen Synthesen vorliegen.

### 1.3.3 Trockene, mechanische Misch- und Sinterverfahren

Bei den trockenen Verfahren werden geeignete Ausgangspulver im stöchiometrischen Verhältnis der gewünschten Produkte gemischt und in Mixern, Kugelmøhlen, Vibrationsanlagen o.ä. intensiv vermischt und gegebenenfalls bereits zur Reaktion gebracht. Der Vorteil dieser Verfahren liegt in ihrer Einfachheit und einer vergleichsweise geringen notwendigen Anlagenausstattung. Werden diese Verfahren hochenergetisch ausgeführt, ergeben sich die weiteren Vorteile, dass hiermit Stoffsynthesen ermöglicht werden, die im Nasschemischen nicht möglich sind. Die mechanochemische Synthese stellt eine neue Möglichkeit dar, Festkörperreaktionen auch außerhalb der Gleichgewichtszustände durchzuführen. Für das Projekt wurden planetare Kugelmøhlen mit vier Mahlbechern verwendet. Die Mahlbecher werden um zwei Achsen mit hoher Geschwindigkeit gegenläufig gedreht. Die sich in den Mahlbechern befindlichen Kugeln aus Zirkoniumdioxid bewegen sich auf räumlich ausgedehnten mehrdimensionalen Bahnen und übertragen durch Reibung, Stöße und Scherungen die Energie auf das Mahlgut. Hierdurch wird es möglich, auf nicht thermischem Wege Stoffe zur Reaktion zu bringen. Gleichzeitig werden die eingesetzten Edukte zu kleineren Partikeln gemahlen, die Größenordnungen in der Nanometerskalierung erreichen können.

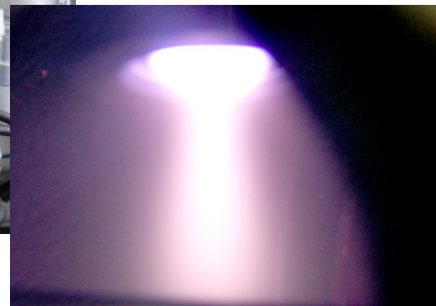
### 1.3.4 Plasmaphysikalische und plasmachemische Synthesen

Diese Möglichkeit zur Pulverbehandlung ist bislang in der Literatur noch nicht beschrieben, insbesondere die Variante, die in unserem Hause angewendet wird. Die Plasmen können auf unterschiedliche Weise erzeugt werden. Für das Projekt standen hausintern die Möglichkeiten zur Verfügung, induktiv und kapazitiv ein gekoppelte Plasmen zu erzeugen, oder die Plasmen mit Hilfe eines Mikrowellengenerators zu generieren. Die ersten beiden Methoden werden vorzugsweise unter Hochvakuumbedingungen ( $p < 1 \text{ Pa}$ ) durchgeführt. Die Mikrowellen-Plasmen können im Druckbereich zwischen 1 Pa bis hin zu Atmosphärendruck erzeugt werden. Der Vorteil dieser im Remote genutzten Plasmen liegt in ihrer stabilen Ausdehnung und in der Ausbildung eines Nicht-Gleichgewichtsplasmas mit hoher Elektronenenergie und geringer Gastemperatur. Hiermit sind die Voraussetzungen zu einer gezielten, energiereichen Pulverbehandlung gegeben (hohe Boltzmann-temperatur:  $\epsilon = kT_b$ ). Je nach Gasart und Gasgemisch ist es möglich, die Pulver zu reinigen, zu aktivieren, unter bestimmten Randbedingungen zu dotieren, oder aus dem Gas direkt kohlenstoffhaltige Schichten abzuscheiden. Für das Projekt wurde eine im Haus entwickelte und aufgebaute Anlage verwendet, die nebeneinander die Möglichkeit bietet, alle genannten Plasmaerzeugungsverfahren einzusetzen und darüber hinaus auch gleichzeitig Metalle reaktiv abzuscheiden. In Bild 7 ist die Anlage abgebildet.



Bild 7: Technikumsanlage zur Plasmabehandlung der Pulver

unten: Mikrowellenplasma



In den Anlagen sind die Pulver auf einem Vibrationstisch gelagert und können zur Behandlung gezielt „hochgestäubt“ werden. Die Experimente zeigen, dass einerseits durch die Vibrationen die Pulver ständig und effektiv gewendet werden und andererseits sich die oberen Lagen je nach Korngröße millimeterweise anheben.

## 2 Ergebnisse und Charakterisierungen

### 2.1 Pulver aus Fällungsreaktionen

Es zeigte sich relativ schnell, dass die oben beschriebenen und durchgeführten Fällungsreaktionen einen relativ hohen Aufwand bei der Filtration, Waschung, Trocknung und Glühung erfordern. Wie oben beschrieben, ist es von größter Wichtigkeit die pH-Werte zur Fällung exakt einzuhalten. Die Bilder 1 und 2 zeigen die Verfärbungen bei unterschiedlichen pH- Werten und verdeutlichen die genannte Empfindlichkeit. Einzelne Pulver wurden hinsichtlich ihrer Kapazitäten mehr aus Demonstrationszwecken denn aus Gründen der Weiterverfolgung vermessen.

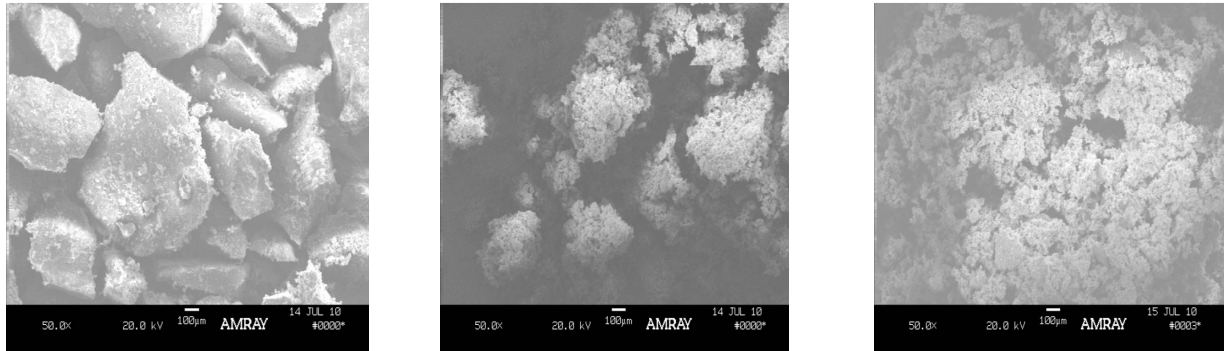
Mit den Pulvern wurden nach Aufbereitung mit PVDF und Kohlenstoff Kapazitätswerte zwischen 95 und 135 mAh/g gemessen. Diese Ergebnisse sollen an dieser Stelle nicht weiter kommentiert werden.

### 2.2 Mechanochemische Synthesen

#### 2.2.1 Präparation

Für die mechanochemische Synthese wurden als Ausgangsstoffe Eisen(II)-oxalat, Diammoniumhydrogenphosphat, Kohlenstoff („Acetylenblack“) und Lithiumcarbonat (99,5% „battery grade“) als Mastersubstanzen eingesetzt. Wahlweise wurden Citratsalze als Reduktionsmittel,

Ammoniumnitrat zur Dotierung u.a.m. eingesetzt. Die Pulver wurden unterschiedlich lang und mit unterschiedlichen Umdrehungszahlen der Mühlen gemahlen. Die Umdrehungszahlen wurden zwischen 100 und 250 rpm gewählt. Nach der mechanochemischen Synthese erfolgte eine thermische Nachbehandlung bis 700<sup>0</sup> C unter Argon (Reinheitsgrad 99,5%) und 5% Wasserstoff. Die so erzeugten Pulver wurden nach der thermischen Auslagerung zunächst mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht, um die Korngrößenverteilung zu bestimmen. Die Bilder 8 bis 10 zeigen typische Morphologien nach unterschiedlichen Mahlzeiten, aber gleichen thermischen Nachbehandlungsbedingungen.



Bilder 8- 10: Pulver vor dem Mahlen bzw. nach 2 und 4 Stunden Mahlzeit

Das Diagramm 1 verdeutlicht die Abhängigkeit der mittleren Korngröße von der Mahlzeit

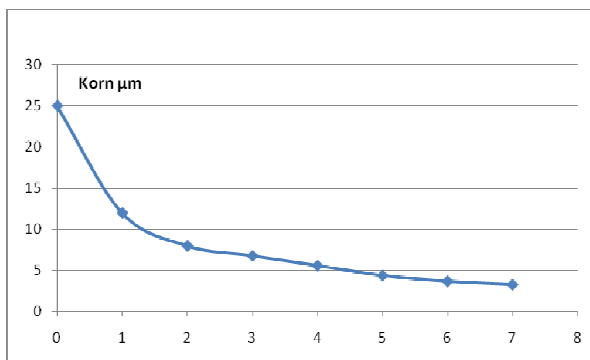


Diagramm 1: Abhängigkeit der mittleren Korngröße von der Mahlzeit (h)

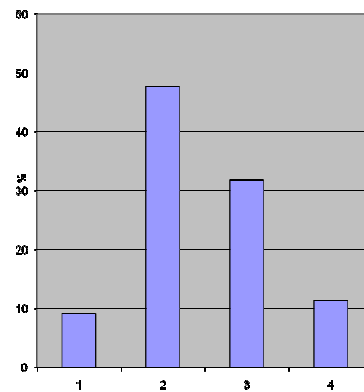


Diagramm 2: Klassen der Korngrößenverteilung

Im Diagramm 2 ist die typische Korngrößenverteilung nach 7 h Mahlzeit dargestellt. Das Verhältnis von Mahlkörpern und Pulver betrug 10:1, die mittlere Umdrehungsgeschwindigkeit der Mühlen lag bei 100 bis 250 rpm.



**Die typischen Pulvermerkmale vor der Behandlung stellen sich exemplarisch wie folgt dar:**

Eigenschaft	Pulver 1 4h	Pulver 2 1h	Pulver 3 2h
Korngrößenverteilung			
D10	0,7	2,3	1,7
D50	4,2	12	6,9
D90	9,6	25	16,2
Dichte der präparierten Elektrode gcm <sup>-3</sup>	1,36	1,20	1,28
Spez. Oberfläche m <sup>2</sup> /g	6,6- 9	-	-
Anteil C in m%	8-10	8-10	8-10
Anteil PVDF in m %	10	10	10
Spez. Leitfähigkeit in S cm <sup>-1</sup>	4,5 x 10 <sup>-10</sup>	5-6 x 10 <sup>-10</sup>	5-6 x 10 <sup>-10</sup>
Spez- Oberflächenenergie mNm	➤ 40	➤ 40	➤ 40
Kapazität in mAh/g			
bei i=0,1C	156	150	149
i=5C	149	112	126
Wassergehalt nach 168h Lagerung unter Raumbedingungen	1850 ppm	1250 ppm	1445 ppm

### **Plasmaphysikalische Nachbehandlung**

Ein Teil des Pulvers wurde für die elektrochemische Charakterisierung benutzt, während die andere Hälfte für die oben beschriebene plasmaphysikalische bzw.-chemische Nachbehandlung verwendet wurde. Für diesen Zweck wurden ca. 50- 100 g des Pulvers auf einer flachen Porzellanschale in der Vakuumanlage positioniert und wie beschrieben der Behandlung unterzogen. Es wird an dieser Stelle darauf verzichtet, die exakte Evaluierung der Plasmabedingungen zu beschreiben. Letztendlich wurde das Pulver bevorzugt im Druckbereich einer Kombination aus Drehschieber- und Roots-pumpe, nämlich zwischen p = 10 und 100 Pa behandelt.

## Pulvermerkmale nach der plasmaphysikalischen/-chemischen Behandlung

P = 1250 Pa; verwendete Gase: Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

Eigenschaft	Pulver 1 4h	Pulver 2	Pulver 3
Korngrößenverteilung			
D10	0,7	2,3	1,7
D50	4,2	12	6,9
D90	9,6	25	16,2
Dichte der präparierten Elektrode gcm <sup>-3</sup>	1,8	1,20	1,28
Spez. Oberfläche m <sup>2</sup> /g	6,6- 9	-	-
Anteil C in m%	8-10	8-10	8-10
Anteil PVDF in m %	10	10	10
Spez. Leitfähigkeit in S cm <sup>-1</sup>	8 x 10 <sup>-8</sup>	8 x 10 <sup>-9</sup>	-
Spez- Oberflächenenergie	< 28	< 28	< 28
Kapazität in mAh/g bei			
i=0,1C	168		
i=5C	156	-	-
Wassergehalt nach 168h Lagerung unter Raumbedingungen	285 ± 35	195 ± 30	240 ± 32

### Die Tabellen verdeutlichen mehrere wichtige Aspekte:

1. Bereits mit der mechanochemischen Synthese werden Pulver mit Eigenschaften erzeugt, die sich mit den besten Pulvern des Benchmarks messen können
2. Allerdings neigen die Pulver zu einer starken Wasseraufnahme, die zwischen 500 und 2000 ppm je nach Körnung liegen.
3. Nach der Plasmabehandlung wird die Oberflächenenergie auf Werte unterhalb 28 mNm<sup>-1</sup> abgesenkt. Entsprechend liegt der Wasseranteil des Pulvers selbst nach längerer Auslagerung an Luft unter 300 ppm.
4. Die intrinsische Leitfähigkeit der Pulver kann um eine Größenordnung gesteigert werden.

Wie in den Diagrammen exemplarisch mit den Pulvern 1 dargestellt ist, spiegeln sich diese positiven Eigenschaften in den Kapazitäts-Zylenkurven wieder. Auffällig sind besonders die Unterschiede der plasmabehandelten Pulver im Vergleich zu den unbehandelten Pulvern bei höheren Temperaturen. Diese sind darauf zurückzuführen, dass durch die geringere Wasseraufnahme die Degradation der Pulver geringer ist.

Für die Untersuchungen wurde das primär erstellte Pulver mit 10 wt% Kohlenstoff und 5 wt% PVDF gemischt und für 2 Stunden mit NMP zu einer homogenen Masse aufgeschlämmt. Das Pulver wurde auf eine Aluminiumfolie aufgebracht und bei 100<sup>0</sup> C für 12 h getrocknet. Die finale Schichtdicke des Pulvers lag bei 50±5 µm und die Dichte zwischen  $\sigma = 1,81 \pm 0,08 \text{ gcm}^{-3}$ .

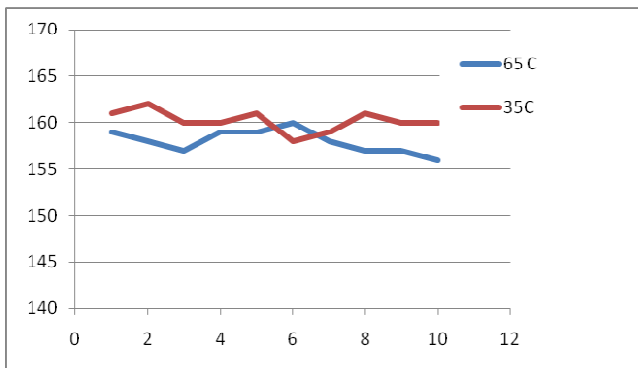


Diagramm 3 :  
Alterungsverhalten plasmaphysikalisch modifizierter Pulver bei den Auslagerungstemperaturen  $T = 35^{\circ} \text{ C}$  und  $T = 65^{\circ} \text{ C}$

### 3 Nachuntersuchung und Erkenntnisse zu belasteten Zellen im 38120 er Format

Neben der Herstellung des wesentlich verbesserten Pulvers ist die gleichmäßige Herstellung der Elektroden der Schlüsselfaktor für die spätere Leistungsfähigkeit der Einzelzelle in einem Akkupack.

Die Herstellung der Elektroden erfolgt, indem das aktive Pulver – wie oben bei der Präparation für die Laborzelle beschrieben- in einem Rührkessel mit dem Binder, mit Kohlenstoff und NMP vermischt und 60 min gerührt wird. Die so gewonnene Aufschlämmung wird in einem Rakel auf eine 30 µm Aluminiumfolie aufgetragen. In einer nachfolgenden Ofenheizstrecke wird die kalandrierte Schicht getrocknet und dann folgend in einem zweiten Kalandrierwerk auf die gewünschte Schichtdicke und –dichte verdichtet. Die so auf den Kollektor aufgebrachte Elektrode wird in einer insgesamt 14 Schritte umfassenden Prozessfolge mit den anderen Zellkomponenten zur endgültigen Zelle zusammengefügt. Sowohl die eigentliche Elektrodenherstellung als auch die nachfolgenden Prozessschritte beinhalten kritische Produktionseinflussparameter, die das gesamte Zellverhalten wesentlich bestimmen.

Für die Elektrode selbst sind die homogene Schichtdicken und –dichteverteilungen kritische Einflussparameter. Weiterhin sind als Einflussgrößen die Korngrößenverteilung, die Einkapselung mit dem Kohlenstoff, die gleichmäßige Benetzung mit dem PVDF u.a.m. zu nennen. Um die Wirkung der einzelnen Parameter kennenzulernen, wurden Zellen im Format 38120 verbaut und unterschiedlichen Lastzyklen unterworfen. Als Ausgangspulver wurde das Pulver Nr. 1 in Tabelle 1 gewählt, also dasjenige mit einer mittleren Korngröße von  $d = 4,2 \text{ µm}$ . Die Schichtdicke betrug beidseitig 50-60 µm und die Dichte wurde mit  $1,80 \text{ g/cm}^{-3}$  gewählt. Hieraus ergibt sich eine

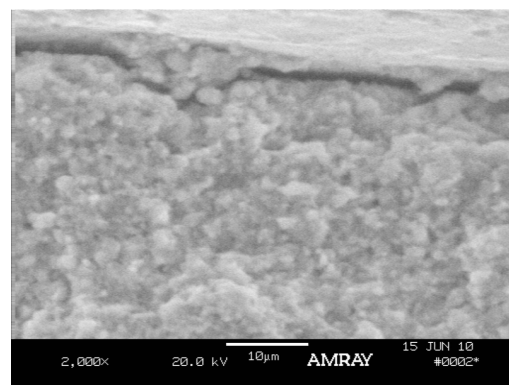
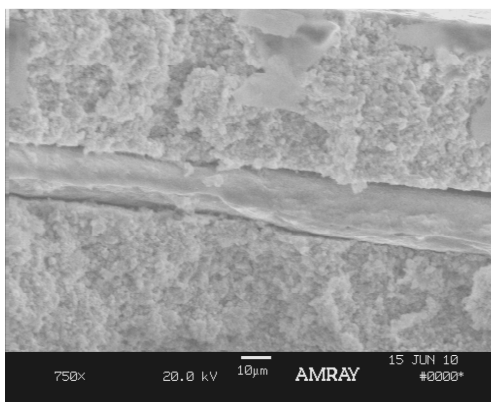
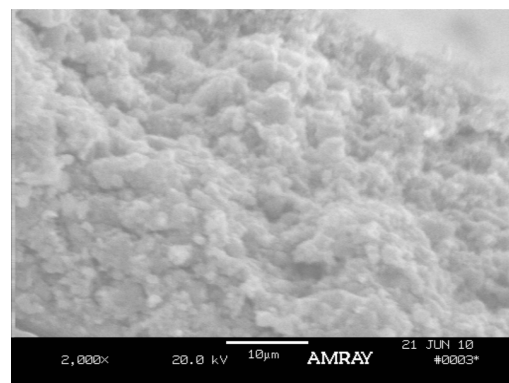
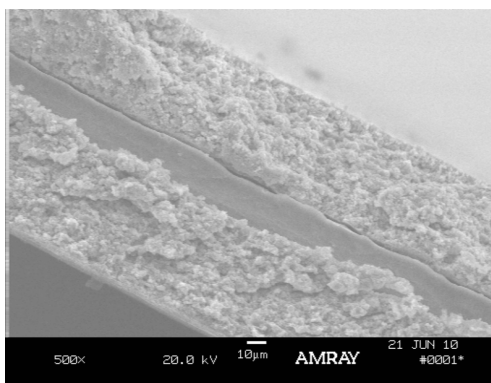
spezifische Kapazität von  $C_v = 288 \text{ mAh/cm}^3$  und bei einer Gesamtfläche der Elektrode von  $F = 3515 \text{ cm}^2$  errechnet sich eine Gesamtkapazität von  $C = 10,1 \text{ Ah}$ .

Die Zellen wurden mit einem Entladestrom von  $i = 5$  bis  $10C$  insgesamt 10 mal voll zyklisiert. Die typischen Entladekurven sind in den Bildern 16 und 17 dargestellt. Weiterhin wurden zwei so hergestellte parallel geschaltete Zellen mit  $i = 3C$  belastet und mittels Thermokamera während der Entladezeit thermisch aufgezeichnet.

### 3.1 Elektroden

#### 3.1.1 Elektroden - Querschliffansichten

In den Bildern 10 -13 sind die präparierten Elektroden im Querschliff dargestellt. Gut zu erkennen ist die  $20 \mu\text{m}$  dicke Aluminiumfolie und die jeweils  $40 \mu\text{m}$  dicken aktiven Elektroden aus modifiziertem Lithium- Eisenphosphat. Gut erkennbar sind auch die durchschnittlich  $4-5 \mu\text{m}$  großen Körner. Zwischen aktiver Elektrodenmasse und Kollektorfolie scheint ein Spalt zu sein. Dieser ist jedoch präparationsbedingt. Insgesamt ist festzustellen, dass Kornverteilung und Verdichtung der Elektroden über die Dicke und gesamte Länge der Elektrode sehr gleichmäßig sind. An wenigen Stellen der Elektroden konnten Bereiche mit einer amorphen, glasartigen Struktur heraus präpariert werden. Dies ist in dem Bild 14 dargestellt. Die Ursache, die zur Ausbildung dieser Morphologie geführt hat, konnte nicht vollständig geklärt werden. SNMS Analysen weisen auf eine Phasenzusammensetzung im Übergang  $\text{LiFePO}_4 + \varepsilon\text{-LiPO}_4$  zu  $\text{LiPO}_4 + \text{Fe(OH)}_2$  hin.



Bilder 10-13: Querschliffpräparationen von Kathoden

Die Bilder 10-13 zeigen Querschliffpräparationen nach Belastung mit  $i = 10\text{ C}$  und 10 Zyklen. Die Zellen haben sich während der Zyklen auf  $T = 58\text{--}63^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Mit den hohen Belastungszyklen hat sich ihre Anfangskapazität von  $C = 9,2\text{ Ah}$  auf  $C = 8,6\text{ Ah}$  verringert. Die Kurven hierzu sind in den Darstellungen 16-17 wiedergegeben. Auffällig ist in Bild 15 die weiße Knospenbildung an der Oberfläche der Elektrode, die entlang der gesamten aufgewickelten  $370\text{ cm}$  langen Elektrode in kleinen ca.  $2\text{--}3\text{ cm}^2$  großen Flächen immer wieder gefunden wurde. Die SNMS Analyse weist hierzu eindeutig Korrosionsprodukte aus Aluminiumoxid und möglicherweise aus Aluminiumhydroxid aus. Die Hydroxide weisen auf mögliches Restwasser in der Zelle hin. Die Gesamtbelegung mit den Korrosionsprodukten liegt zwischen  $1\text{--}2\%$  der gesamten Elektrodenoberfläche. Eine weitere Auffälligkeit ist in Bild 13 dargestellt: Auf einer Länge von mehreren Millimetern werden lateral in der Elektrodenoberfläche Risse präpariert, die sich flächenmässig unterhalb der Elektrodenoberfläche ausdehnen.

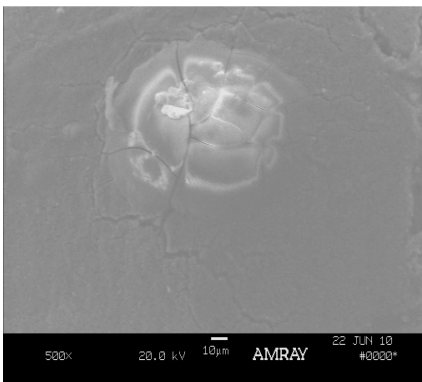


Bild 14: Elektrode mit hot spot

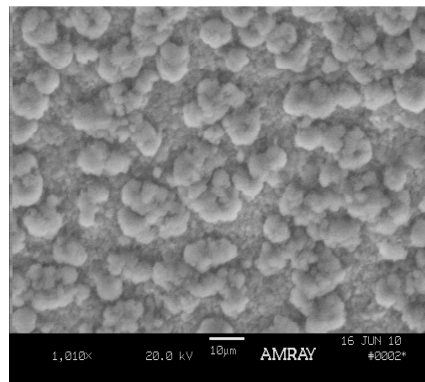


Bild 15: LiOH- Knospenbildung

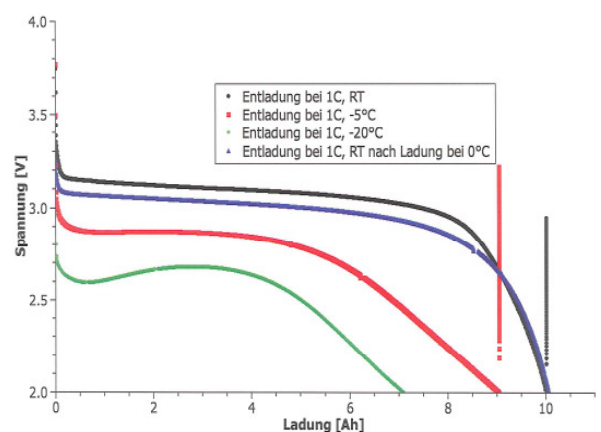
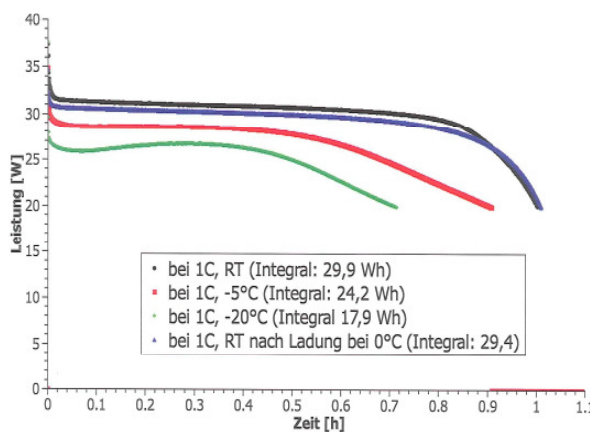


Bild 16 und 17: Entladungskurve der Zellen bei unterschiedlichen Temperaturen

### 3.1.2 Reaktionsverteilung entlang der Elektrode

Von besonderem Interesse ist die Reaktionsverteilung über die gesamte Elektrode im Zellformat 38120. Die aktive Elektrodenfläche beträgt 370 cm x 9,5 cm. Die Zelle wurde mehrmals mit  $i = 10C$  hochbelastet. Die Elementzusammensetzungen wurden auf der Kathodenseite in 5 Längenabschnitten von je 92,5 cm und in 3 Höhenabschnitten von je 31 mm nach den Belastungen gemessen. In dem Bild 25 sind die Messstellen veranschaulicht

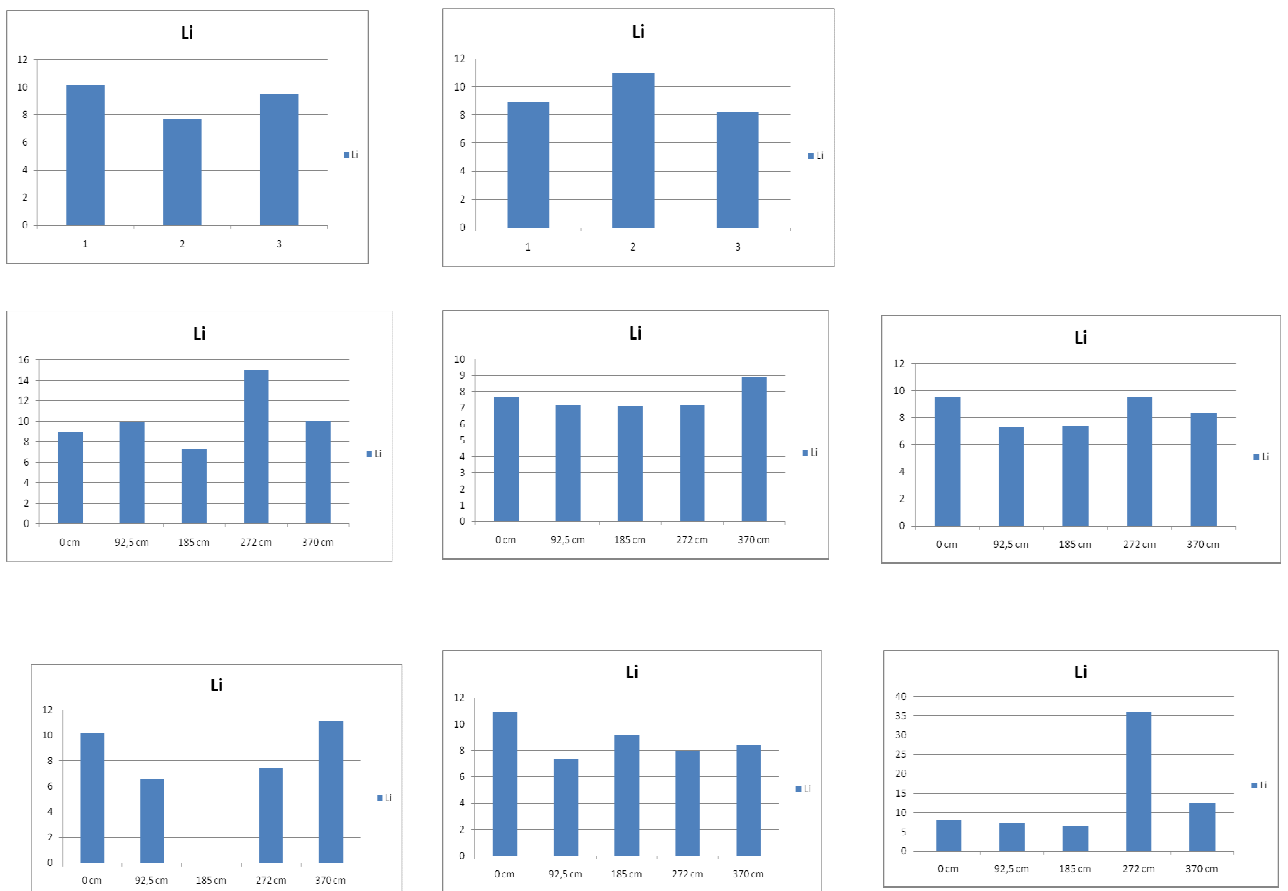


Bild 17-24: Lithium- Verteilungen auf der Elektrode nach den Belastungszyklen; alle Angaben auf der y-Achse sind in At%

Zur besseren Überschaubarkeit ist nur der Lithiumgehalt in Atomprozent dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die Zelle vom inneren Kern nach außen leicht graduell reagiert. Im mittleren Bereich der Elektrode ist offensichtlich der Reaktionsverlauf deutlich homogener als im äußeren Bereich der Elektroden. Hier werden Unterschiede bis zu 4 At% im Lithiumgehalt gemessen. Auffällig ist das letzte Bild in der Folge: Dort wird in der Position 276 (mm) ein Lithiumgehalt von 35 At% nachgewiesen. Dieses ist der Bereich, an dem die oben beschriebenen Lithiumhydroxide analysiert wurden.

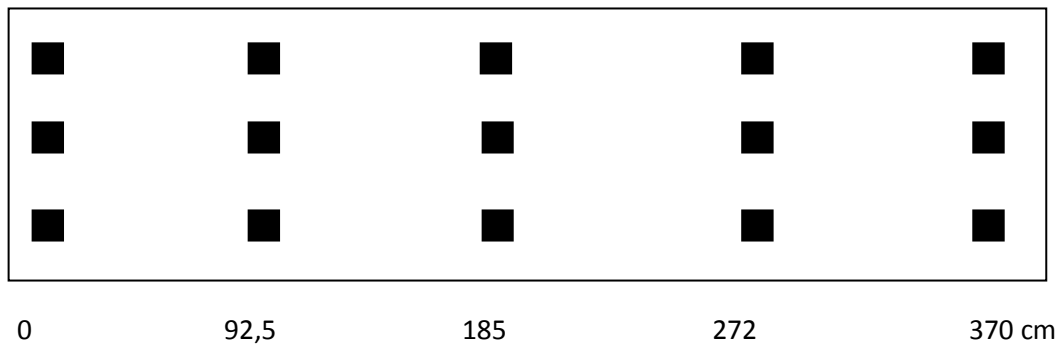


Bild 25: SNMS Messpositionen für Lithiumverteilung auf der Kathode

Die oben gezeigten Ergebnisse stellen eine exemplarische Momentaufnahme dar. Mit weiteren vermessenen Zellen wiederholt sich im Prinzip das Bild: Der graduelle Reaktionscharakter stellt sich unter Hochbelastung bei allen Zellen ein und die „Spotreaktionen“ werden an sehr unterschiedlichen Stellen beobachtet.

### 3.1.3 Thermische Auswertungen

Um das Reaktionsgeschehen in den Zellen besser zu verstehen wurden parallelgeschaltete Zellen mit  $i = 3C$  belastet und deren Temperaturverhalten mit einer Thermokamera verfolgt. Parallel hierzu wurden die Ströme der beiden Zellen aufgezeichnet. Die spezifischen Daten der parallelgeschalteten Zellen sind:

**Zelle 1:**  $R_i = 1,97 \text{ m}\Omega$   $C = 8,67 \text{ Ah}$

**Zelle 2:**  $R_i = 2,51 \text{ m}\Omega$   $C = 8,71 \text{ Ah}$

$i = 10C$

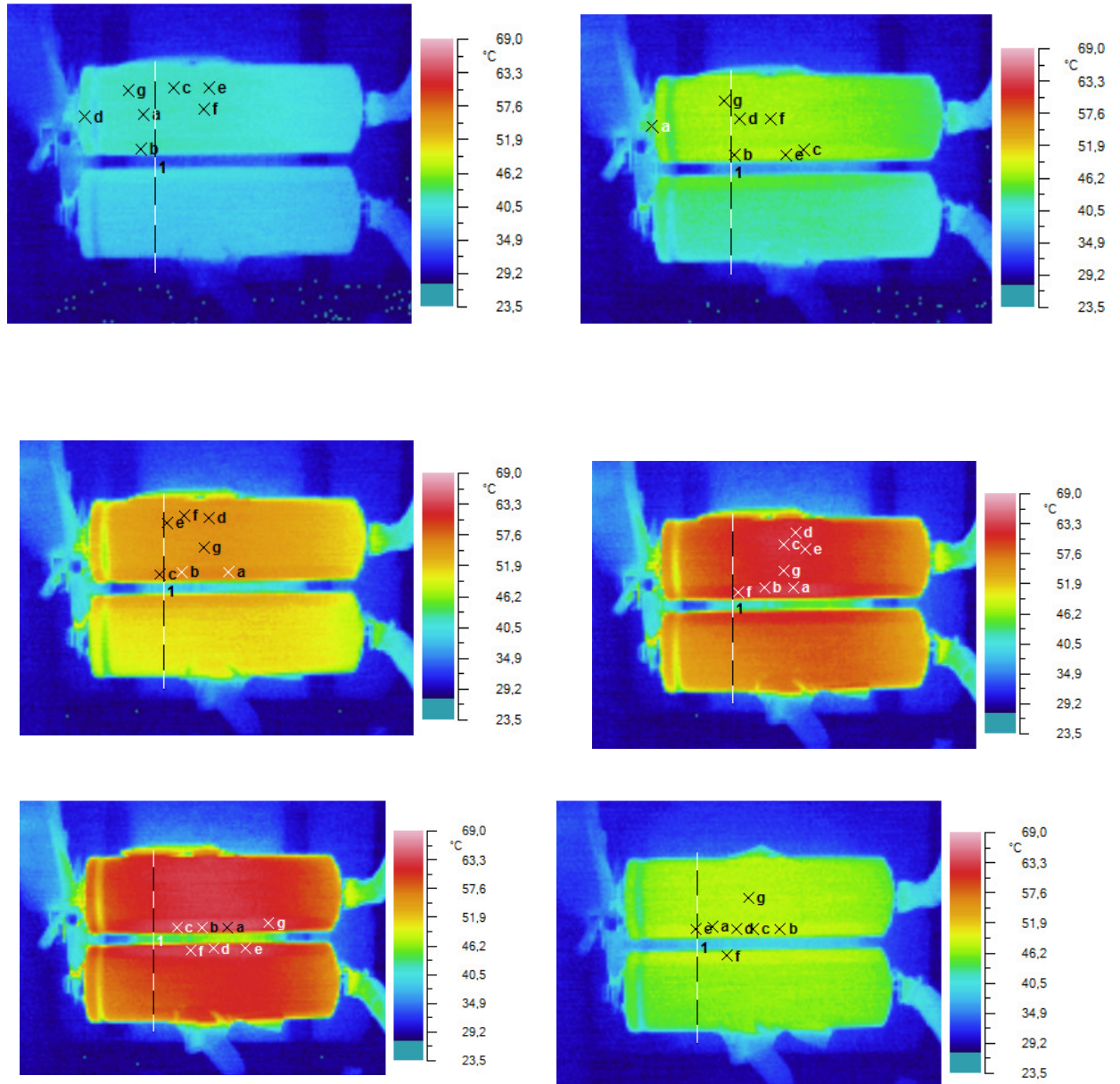
In der Bildfolge 26 ff sind die Temperaturverläufe der Zellen gezeigt. Interessant sind hierbei zwei beobachtete Temperatureffekte:

1. Die Zelle erwärmt sich zunächst am stärksten am Pluspol und gleicht sich dann mit zunehmender Entladung über das gesamte Volumen mit einzelnen Temperaturspitzen aus.
2. Die maximalen Temperaturspitzen wandern unregelmäßig über die gesamte Zelloberfläche. Dieses weist innerhalb der Zelle auf ungleichmäßig ablaufende elektrochemische Vorgänge hin, die sich schnell innerhalb von Sekunden lateral ausgleichen.

Die Ursache hierfür liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in einer nicht homogenen Elektrodemorphologie, hervorgerufen durch die Streuung der Korngrößen sowie durch die unterschiedlichen Verdichtungen einzelner Elektrodenbereiche. Gedeckt werden die thermischen Ergebnisse durch die oben dargestellten Analysen hinsichtlich der Elementverteilungen und den in Rasterbildern gezeigten aufgeschmolzenen „Spots“. Weiterhin wurden entlang der Oberflächen –wie in

Bild 27 dargestellt-die Dichteverteilung kartographiert. Durchschnittlich wird eine Anodendichte von  $1,81 \text{ g/cm}^3$  gemessen.

Die Abweichungen von der mittleren Dichte liegen bei  $\Delta d = \pm 12\%$ .



Bilder 26 ff : Thermische Aufheizung zwei parallel geschalteter Zellen im zeitlichen Verlauf mit  $i = 20\text{C}$ ; das letzte Bild zeigt die Zellen in der Abkühlphase.



1,82	1,79	1,82
1,82	1,78	1,86

Bild 27: Dichteverteilung des Kathodenmaterials auf dem Kollektor

#### 4. Literaturrecherche zu LiFePO<sub>4</sub>

##### 4.1 Patentsituation

Über den Einsatz von LiFePO<sub>4</sub> als Elektrodenmaterial für Lithium-Ionen-Akkumulatoren wurde zuerst 1996 von Akshaya Padhi aus der Gruppe von John Goodenough an der University of Texas in Austin berichtet. ("LiFePO<sub>4</sub>: A Novel Cathode Material for Rechargeable Batteries", A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Electrochemical Society Meeting Abstracts, **96-1**, May, 1996, pp 73)

Hieraus hervorgegangen sind auch die grundlegenden Patentanmeldungen zu diesem Thema: US5910382A „Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries“, (Anmeldedatum 21.04.1997) und US6514640B1 „Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries „, (Anmeldedatum 24.12.1997 ).

Im Patent US5910328A wird eine Kathode mit der Zusammensetzung LiMPO<sub>4</sub> beschrieben, wobei M ein Nebengruppenelement der 4. Periode oder eine Kombination dieser Elemente darstellt. Das Patent US6514640B1 wurde um einige Elemente und Elementkombinationen erweitert, beschränkt sich aber auf eine Olivin-Struktur.

1997 erwirbt Hydro-Québec eine exklusive Lizenz an diesen Rechten.

Arbeiten an der Université de Montréal an C-LiFePO<sub>4</sub> führen 2001 zur Gründung der kanadischen Firma Phostech.

Süd Chemie meldet 2003 ein Patent über einen nasschemischen Prozess zur Herstellung von LiFePO<sub>4</sub> an ([DE000010353266A1](#)). Phostech hingegen arbeitet an einem Schmelzprozess ([CA000002550496A1](#)).

2004 startet Phostech die Kommerzialisierung ihres mittels Schmelzprozess hergestellten LiFePO<sub>4</sub> und Süd Chemie startet eine Pilotfertigung mittel nasschemischem Prozess.

Noch im gleichen Jahr kommt es zur Kooperation der beiden Firmen, die 2005 zu einer Beteiligung von Süd Chemie an Phostech führt.

Ab 2008 ist Phostech eine 100%ige Tochterfirma von Südchemie.

In Patentstreitigkeiten in den USA in den Jahren 2005 und 2006 vertrat Hydro-Québec die Meinung alle LiFePO<sub>4</sub>-haltigen Batterien würden ihre US Patente 5910382 und 6514640 verletzen.

Am 7. April 2006 entschied der District Court of Massachusetts in einem Präzedenzfall, dass dies nicht für  $\text{LiFePO}_4$  zutrifft, das eine andere Kristallstruktur oder eine andere Zusammensetzung aufweist.

Am 9. Dezember 2008 hat das Europäische Patentamt das 1997 von Dr. Goodenough angemeldete Patent EP0904607 "CATHODE MATERIALS FOR SECONDARY (RECHARGEABLE) LITHIUM BATTERIES" aufgehoben.

Am 12. Mai 2009 hat das US-Patentamt nach einer Wiederholungsprüfung das Patent US6514640 nach einigen Änderungen als patentfähig erklärt. Hierauf stützt sich der in den USA aktuell andauernde Patentstreit von Hydro-Quebec gegen Valence Technology und A123Systems.

## 1.2 Literatur

Insgesamt findet man unter den Stichworten „ $\text{LiFePO}_4$ “ und „lithium iron phosphate“ über 1000 Patente, die sich mit der Herstellung und dem Einsatz als Elektrodenmaterial befassen.

Auch im Bereich der wissenschaftlichen Publikationen findet man, mit jährlich steigender Häufigkeit, unzählige Arbeiten über Variationen in der Herstellung wie zum Beispiel:

„Preparation of  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material for lithium ion batteries by a citric acid complex method“, Masashi Higuchi, Kaori Uchida, Keiichi Katayama, and Yasuo Azuma, *Key Engineering Materials Vol. 320 (2006) pp 259-262*.

„Synthesis and Characterization of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiTi}_0.01\text{Fe}_0.99\text{PO}_4$  Cathode Materials“, G. X. Wang, S. Bewlay, S. A. Needham, H. K. Liu, R. S. Liu, V. A. Drozd, J.-F. Lee, und J. M. Chend, *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, ,1 A25-A31 (2006)

“Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  Nanoparticles in Polyol Medium and their Electrochemical Properties”

Dong-Han Kim und Jaekook Kim, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9, 9, A439-A442 (2006).

“Nonaqueous Sol-Gel Synthesis of High-Performance  $\text{LiFePO}_4$ “, Jingsi Yang und Jun John, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7-12, A515-A518 (2004).

“ $\text{LiFePO}_4$  doped with ions prepared by co-precipitation method“, J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang, *Materials Letters* 59, 2361 – 2365 (2005).

“Simple and fast synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ -C composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating“, Min-Sang Song<sup>a</sup>, Yong-Mook Kang<sup>b</sup>, Jin-Ho Kima, Hyun-Seok Kima, Dong-Yung Kima, Hyuk-Sang Kwon, Jai-Young Lee, *Journal of Power Sources* 166, 260–265 (2007).

### Grundlegende Arbeiten zur Struktur (zum Beispiel) :

“Phase Diagram of  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ “, J. L. Dodd, R. Yazami und B. Fultz, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9, 3, A151-A155 (2006).

“Formation mechanism of  $\text{LiFePO}_4$ /C composite powders investigated by X-ray absorption spectroscopy“, Kuei-Feng Hsua, Shao-Kang Hua, Chinh-Hsiang Chena, Ming-Yao Chenga, Sun-Yuan Tsayb, Tse-

Chuan Choub, Hwo-Shuenn Sheuc, Jyh-Fu Leec, Bing-Joe Hwanga, *Journal of Power Sources* 192, 660–667 (2007).

“Structural and Electrochemical Characterization of Pure LiFePO<sub>4</sub> and Nanocomposite C-LiFePO<sub>4</sub> Cathodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries”, ArunKumar, R. Thomas, N. K. Karan, J. J. Saavedra-Arias, M. K. Singh, S. B. Majumder, M. S. Tomar, und R. S. Katiyar, *Journal of Nanotechnology*, Volume 2009, Article ID 176517.)

Zu deren Änderungen unter Belastung: („Study on dynamics of structural transformation during charge/discharge of LiFePO<sub>4</sub> cathode”, Hao-Hsun Chang, Chun-Chih Chang, Hung-Chun Wub, Mo-Hua Yang, Hwo-Shuenn Sheu, Nae-Lih Wua, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 335–339.)

“Electron Microscopy Study of the LiFePO<sub>4</sub> to FePO<sub>4</sub> Phase Transition”, Guoying Chen, Xiangyun Song und Thomas J. Richardson, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9, 6, A295-A298 (2006).

“Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode”, Venkat Srinivasan und John Newman, *Journal of The Electrochemical Society*, 151, 10, A1517-A1529 (2004).

“Phase Stability Study of Li<sub>1-x</sub>MnPO<sub>4</sub> Cathode for Li Rechargeable Battery”, Sung-Wook Kim, Jongsoon Kim, Hyeokjo Gwon, und Kisuk Kang, *Journal of The Electrochemical Society*, 156, 8, A635-A638 (2009).

oder über die Wechselwirkungen mit anderen Bestandteilen der Batterie

(“Effect of Electrode Parameters on LiFePO<sub>4</sub> Cathodes”, Denis Y. W. Yu, Kazunori Donoue, Takao Inoue, Masahisa Fujimoto und Shin Fujitani, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 5, A835-A839 (2006).)

sind hier eher seltener zu finden.

Literatur zum Thema Oberflächenbehandlung beschränkt sich meist auf die Behandlung von oder mittels Kohlenstoff

(„Effects of Carbon Coatings on Nanocomposite Electrodes for Lithium-Ion Batteries”, H. Liu, L. J. Fu, H. P. Zhang, J. Gao, C. Li, Y. P. Wu und H. Q. Wu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9, 12, A529-A533 (2006).

“Synthesis and Characterization of Carbon-Coated Lithium Transition Metal Phosphates LiMPO<sub>4</sub> (M = Fe, Mn, Co, Ni) Prepared via a Nonaqueous Sol-Gel Route”, Jingsi Yang und Jun John Xu, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 4, A716-A723 (2006).

CA000002506104A1: nasschemische Modifikation von Kohlenstoff in C-LiFePO<sub>4</sub>.)

aber auch zur Beschichtung von  $\text{LiFePO}_4$  sind einige wenige Veröffentlichungen zu finden.

(“Effects of  $\text{TiO}_2$  coating on high-temperature cycle performance of  $\text{LiFePO}_4$ -based lithium-ion batteries”, Hao-Hsun Chang<sup>a</sup>, Chun-Chih Chang<sup>a</sup>, Ching-Yi Sub, Hung-Chun Wub, Mo-Hua Yang<sup>b</sup>, Nae-Lih Wua, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 466–47.

“Enhanced high-temperature cycle performance of  $\text{LiFePO}_4$ /carbon batteries by an ion-sieving metal coating on negative electrode”, Hao-Hsun Chang, Hung-Chun Wub, Nae-Lih Wua, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1823–1826.)

Veröffentlichungen über Oberflächenmodifikationen mittels Plasma, sind kaum zu finden. Hier geht es in erster Linie um den Versuch  $\text{LiFePO}_4$  für Mikrobatterien abzuscheiden (z. B. „Plasma-Induced Low Temperature Crystallization of Lithium Transition-Metal Oxide Thin Films for Lithium Microbatteries“, Chiu, K.-F.; Chen, C. C.; Chiang, M. H.; Ho, W. H., *Journal of the Electrochemical Society* (2010), 157(2), A130-A135.) oder um eine schonende thermische Behandlung mittels Plasma zur Veränderung der Korngrößen (z. B. US 6376027, US 2010/0086851).

Die Behandlung der Anode mittels Plasma (JP002004164934AA:  $\text{NF}_3$ -Plasma, US 5601948: Plasma-Oberflächenbehandlung mittels Sauerstoff, Ammoniak oder Tetrafluorkohlenstoff für Batterien auf Basis von  $\text{SOCl}_2$ -Elektrolyten und WO 2007/037717A1: Plasmabehandlung von Kohlenstoff)

Es gibt auch Arbeiten zur Plasmabehandlung der Metallfolien, die in den Elektroden eingesetzt werden (DE 69632604: Oberflächenbehandlung mittels Sauerstoff, Ozon und Halogenen in einem thermischen Prozess, der auch im Plasma erfolgen kann. oder US 6899918B2: Oberflächenbehandlung mittels Silizium, Germanium oder deren Oxide).

WO 01/39302A1 beschreibt das Aufbringen eines Schutzfilmes aus einem Multilayer aus Polymer, Metall oder Keramik auf eine Lithium-Anode zu dessen Schutz vor Reaktionen mit dem Elektrolyten.

#### 4 Schlussfolgerung und Zusammenfassung

Im Rahmen des geförderten Projektes wurden mehrere grundlegende „Innovationen“ umgesetzt und wichtige Erkenntnisse zur Verbesserung von modifizierten Lithium- Eisenphosphatzellen gewonnen.

- a. Es wurden neue Lithium-Eisenphosphat-Pulversynthesewege evaluiert, die im Produktionsablauf eine wesentlich einfachere Handhabung zulassen und damit eine Vereinfachung des Produktionsprozesses. Hieraus resultiert, dass mit den modifizierten Lithium-Eisenphosphat Elektroden mit etwa 5-10% höherer Kapazität reproduzierbar hergestellt werden können und dass ihre Alterungsempfindlichkeit aufgrund deutlich verminderter Wasser- und Luftaufnahme reduziert wurde. Grundlage hierzu ist ein Produktionsverlauf, der die mechanochemische Herstellung der aktiven Pulver und ihrer plasmaphysikalischen Behandlung beinhaltet.
- b. Mit aus den synthetisierten Pulvern zu Rundzellen verbauten Elektroden wurden umfangreiche thermische und chemische Reaktionskartographien erstellt. Es zeigt sich, dass besonders unter Hochbelastung der Zellen nur 60 - 70 % der Elektrodenoberfläche genutzt wird. Dieses konnte mittels SNMS-Analysen anhand der Lithiumprofile nachgewiesen werden. Außerdem konnten Korrosionsmechanismen und hot spot- Reaktionszentren analysiert und interpretiert werden. Als prakti

sche Konsequenz resultieren hieraus neue Elektrodenherstellmethoden, die eine weitere Erhöhung der Kapazitäten und Erniedrigung der Innenwiderstände erwarten lassen. Ergänzend hierzu haben umfangreiche thermische Untersuchungen wichtige Erkenntnisse zum Temperaturverhalten der Zellen unter Last ermöglicht. Auch diesen Ergebnissen lassen sich neue Strategien zur Elektrodenherstellung ableiten.

**c. Wirtschaftlich- ökologische Aspekte**

Mit der Kombination aus „trockenchemischer Synthese“ und plasmaphysikalischer „Konditionierung“ der Elektrodenpulver ist ein Syntheseweg entwickelt worden, der nicht nur eine Vereinfachung der Abläufe innerhalb der Synthese ermöglicht sondern besonders in der nachfolgenden Verarbeitung der Pulver zu den Elektroden deutlich geringere Aufwendungen zum „Trockenhalten“ der Pulver erfordert. Hiermit ist ein wichtiger Schritt zur Kostensenkung im Herstellprozess von den Ausgangspulvern bis zur Elektrode vollzogen. Unter ökologischen Aspekten stellen diese wirtschaftlichen Randbedingungen einen wichtigen Baustein hin zur elektrochemischen Speichertechnologie dar, mit dem regenerativ erzeugter Strom kostengünstig gespeichert werden kann.