



CarboPower

Projektrahmendaten

Projektteam:

VARTA Microbattery GmbH, Future Carbon GmbH, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

Projektlaufzeit: 01.02.2009 – 31.01.2012

Förderkennzeichen: 03X0049

Projektleitung: Dr. David Ensling, VARTA Microbattery GmbH

Projektbeschreibung

Im Projekt CarboPower wurden Carbon-Nanotubes (CNT) als elektrisches Leitmaterial evaluiert mit dem Ziel dieses neuartige nano-Material in einer neuen Generation von Lithium-Ionen-Hochleistungsbatterien einzusetzen und damit den ‚klassischen‘ Leitrüß zu ersetzen.

Die CNT verfügen prinzipiell über eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit und sind damit deutlich besser als herkömmliche Ruße. Durch Ersetzen des Leitrüßanteils (1 - 2%) durch geringere Mengen an CNTs (0.5 – 0.75%) lässt sich der Anteil an Aktivmaterial erhöhen und somit die Energiedichte der Batterie steigern. Carbon-Nanotubes sind von ihrer Struktur her prinzipiell vorteilhafter als Ruße, da sie sehr elastisch und ‚anschmiegsam‘ sind, verbinden sie sich besser als Ruße mit den eigentlichen Aktivmaterialien (Lithium-Kobalt-Oxid auf der Kathode und Interkalations-Graphit an der Anode). Während der kristallographischen Volumenschübe der Aktivmaterialien während der Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen (Lade und Entladevorgänge) koppeln sich CNT nicht stark ab, wodurch eine hohe Zyklenfestigkeit erreicht wird. Eine Herausforderung stellt allerdings die Homogenisierung der Pasten und Elektroden dar. Hier ist weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf sowohl bei der Herstellung von Dispersionen als auch bei den Elektrodenherstellprozessen notwendig. Für die Umsetzung des Vorhabens werden bereits vordispergierte CNT-Suspensionen von Future Carbon in den Batteriemassen eingesetzt und nicht CNT Pulver.

Stand der Wissenschaft und Technik zu Beginn des Vorhabens

In Elektroden für Lithium-Ionenbatterien werden in der Regel oberflächenreiche Ruße und Graphite mit guter elektronischer Leitfähigkeit eingesetzt. Diese Zusätze verbessern die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode durch Ausbildung eines kontinuierlichen leitfähigen Netzwerks zwischen den Partikeln des Aktivmaterials und dem Ableiter (Metallfolien). Die homogene Verteilung von Leitfähigkeitszusatz und Aktivmaterial in der Elektroden-schicht ist ein sehr wichtiger Faktor, da diese Massenausnutzung, Polarisation und Degradation des Aktivmaterials wesentlich mitbestimmt. Die Art und Menge des Leitzusatzes sollte individuell auf Aktivmaterial, Binder und Elektrode angepasst werden.

Die üblicherweise verwendeten Leitruße haben zwar einen verhältnismäßig geringen Preis und sind etablierte Batteriematerialien, haben allerdings gravierende Nachteile: zum einen müssen die Ruße zu 1-2% in den Elektroden eingesetzt werden, zum anderen sind sie beim Ansetzen der Beschichtungsmasse sehr schwierig zu handhaben. Elektroden mit 1-2% Ruß-Anteil sind sehr schwer zu verdichten, da sich Ruße sehr schwer komprimieren lassen. Zudem ist der Ruß eine Art „Totmaterial“. Der eincompoundierte Ruß dekontaktiert auch mikroskopisch leicht vom Aktivmaterial bzw. dem Kollektor während dem Laden und Entladen, wobei die Zyklenfestigkeit der Batterie stark abnimmt, was für den Kunden Verringerung der Laufzeit bedeutet.

Außerdem trägt der Leitfähigkeitsruß auf der Anodenseite zum irreversiblen Kapazitätsverlust bei. Dieser Verlust muss bei der Balancierung der Zelle durch einen Überschuss an Kathodenmaterial LiCoO_2 kompensiert werden.

Der Innenwiderstand der Elektroden ist vergleichsweise hoch. Dadurch können verschiedene wichtige Funktionen von der Batterie nicht übernommen werden. Dazu gehören:

- Entladung mit hohen Strömen. Pulsentladung. Dieses ist z.B. beim Blitzen mit dem Photo-Handy und bei Power-Tools wichtig.
- Laden mit hohen Strömen. Das wird bei Anwendungen mit kurzen Ladezeiten benötigt, z.B. Energy-Harvesting aus Piezo- und Schock/Vibrations-Quellen, Rückspeicherung von Bremsenergie beim HEV

Um diese Funktion zu erfüllen, müsste der Batterie ein Supercapacitor parallel geschaltet werden. Der Supercapacitor hat mit ca. 0,25 Wh/g eine um etwa 2 Zehnerpotenzen geringere Energiedichte als die Batterie. Er kommt also als einzige Energiequelle nicht in Frage, ist aber in der Lage, auf Grund seines geringen Innenwiderstands sehr hohe Ströme zu liefern und aufzunehmen.

Die Parallelschaltung von Batterie und Supercap erfüllt also die oben genannten Bedingungen der Hochstromtauglichkeit. Allerdings werden durch den zugeschalteten Supercap das Gesamtvolumen und das Gewicht deutlich erhöht. Auch sind die zusätzlichen Kosten für den Supercap zu berücksichtigen.

Stand der Wissenschaft und Technik zu Ende des Vorhabens

Eleganter erscheint da die Möglichkeit, die Batterie selbst im Punkt Innenwiderstand zu verbessern. Dadurch hätte man die oben beschriebenen Anforderungen mit der Batterie selbst, also ohne zusätzliche Komponenten erfüllt. Um diese Absenkung des Innenwiderstands zu erreichen, wurde dem Leitgerüst der Elektroden CNT hinzugefügt, bzw. der bisherige Leitvermittler (herkömmlicher Leitruß) durch CNT ersetzt.

Von dem Ersatz herkömmlicher Leitruße durch CNT wurden folgende Vorteile erwartet:

| Erwartung vor Projektbeginn | Stand nach Projektende |
|---|---|
| Erhöhung der Querleitfähigkeit der Elektroden (d.h. höhere Strombelastbarkeit der Zellen) | Es konnten generell mit weniger CNT-Einsatz bessere Leitfähigkeiten erreicht werden als mit herkömmlichen Additiven |
| Bessere Verdichtung der Elektroden (d.h. höhere Energiedichte ohne Leistungsverlust) | Das Verdichtungsverhalten konnte nicht verbessert werden, allerdings wurde es auch nicht merklich verschlechtert. |
| Verringerung der irreversiblen Anfangsverluste | Auch die Formationsverluste konnten nicht minimiert werden (bei einer Graphit-Anode verschlechterte sich die Situation stark) |
| Verbesserung des Degradationsverhaltens und Verbesserung der Lagerstabilität bei höheren Temperaturen | Die Langzeitstabilität der Kathoden konnte bei hohen Temperaturen verbessert werden. |
| Höhere Prozess- und Qualitätssicherheit bei der Elektrodenbeschichtung | Die Prozess- und Qualitätssicherheit wurde nicht verbessert. CNT erfordern neue Prozessierungsrouten der Elektroden, deren Optimierung den Rahmen des Projekts gesprengt hätte. |
| Einsparung von organischen Lösungsmitteln im Beschichtungsprozess | Der Lösungsmittelbedarf konnte nicht gesenkt werden. Die hohe Oberfläche der CNT erfordert ebenso wie bei den Rußen hohe Lösungsmittelmengen. |
| - / - | Im Bereich Langzeitstabilität wurden die Erwartungen jedoch deutlich übertroffen. Bei Lade-/ Entladezyklen über sehr lange Zeiträume wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. |

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sehr gute Ergebnisse in Bezug auf Strombelastbarkeit und Langzeitstabilität erreicht wurden. Die Energiedichte konnte hingegen nur in engen Grenzen gesteigert werden.

Problematisch ist die Prozessierbarkeit der CNT-haltigen Pasten. Hier sind noch grundlegende Untersuchungen zum rheologischen Verhalten des Systems erforderlich, um im industriellen Produktionsmaßstab Prozesssicherheit zu gewährleisten.

Zur Veranschaulichung sind diese Ergebnisse qualitativ in folgendem Diagramm dargestellt:

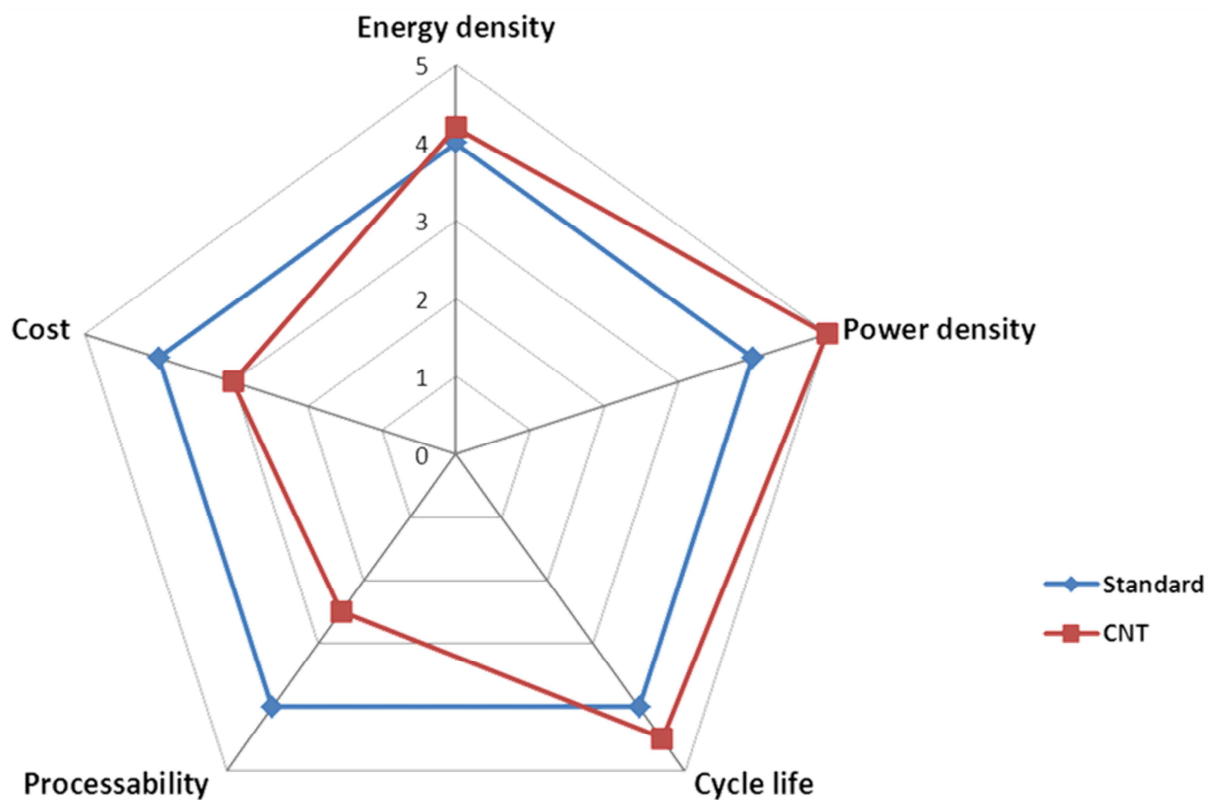


Abb. 1: Vergleich zwischen Standard und CNT modifizierter Elektroden in Lithium Ionen-Zellen im Spinnendiagramm.

Der Einsatz von CNT in Elektroden ist daher vor allem für folgende Anwendungsfelder interessant:

- Power Tools und HEV aufgrund der gesteigerten Leistungsdichte
- Automotive, Energiezwischenspeicher aufgrund der gesteigerten Langzeitstabilität

Es wird zudem erwartet, dass die Verwendung von CNT sich mittelfristig vorteilhaft auf die Erschließung neuer nanostrukturierter Aktivmaterialien wie z.B. Kohlenstoff-/Siliziumkomposite auswirkt.