

---

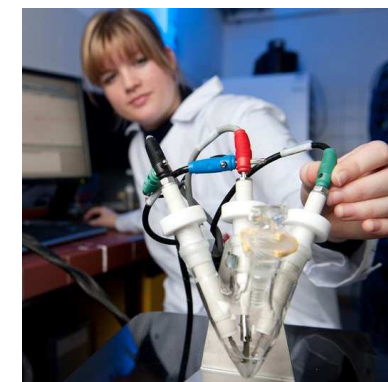
# Hybridpolymere und ihre Anwendung in Lithium-Ionen-Akkumulatoren

Workshop Elektrochemie, Materials Valley e. V., 24.01.13 in Hanau

Christine Brinkmann, Andreas Bittner, Henning Lormann

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg

---



# Inhalt

- Fraunhofer ISC im Überblick
- Hybridpolymer-Elektrolyte
  - Synthese
  - Eigenschaften
- Glas/Polymer-Komposite
- Core Shell Beschichtungen

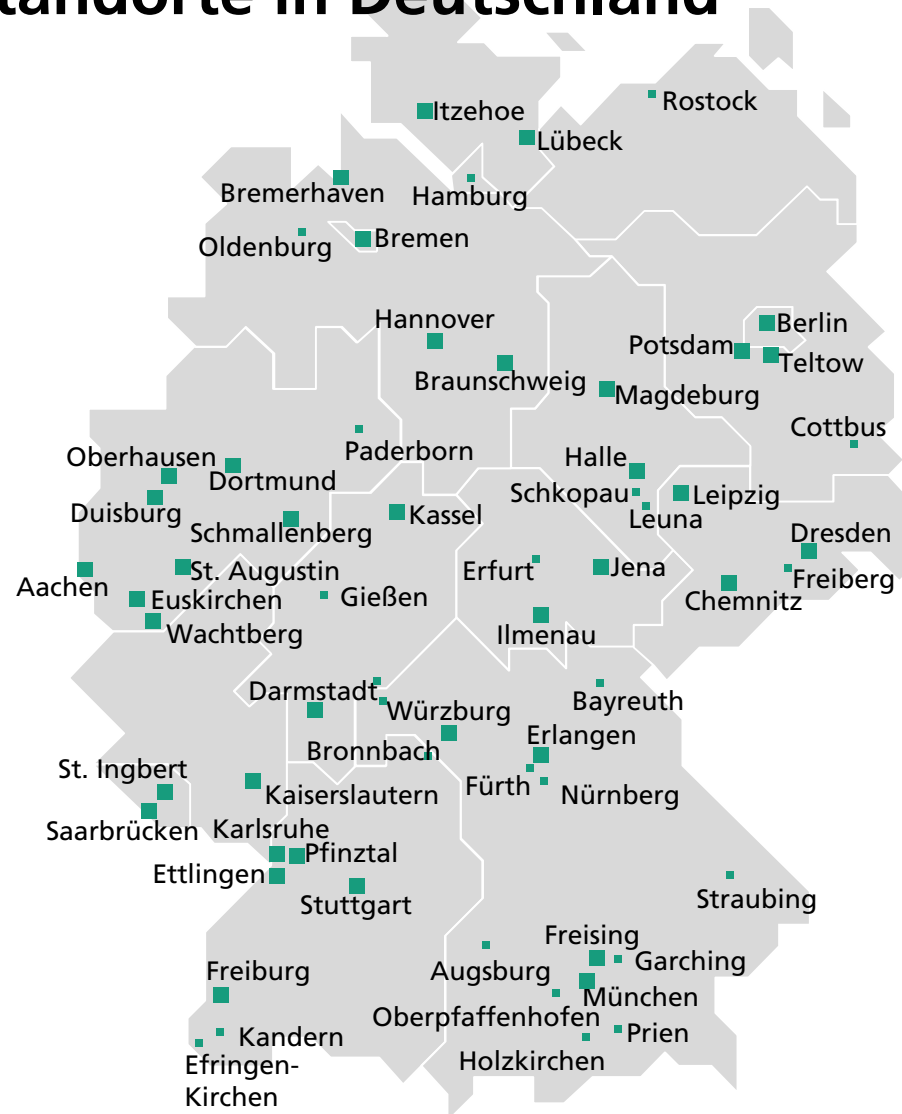
# Inhalt

- Fraunhofer ISC im Überblick
- Hybridpolymer-Elektrolyte
  - Synthese
  - Eigenschaften
- Glas/Polymer-Komposite
- Core Shell Beschichtungen

# Fraunhofer-Gesellschaft Standorte in Deutschland

- 60 Institute
- mehr als 20 000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter
- 1,8 Mrd € Forschungsvolumen jährlich, davon 1,5 Mrd € im Leistungsbereich Vertragsforschung

- Institute und Einrichtungen
- weitere Standorte



# Fraunhofer-Gesellschaft Bayerische Standorte

Fraunhofer ISC  
3x in Bayern  
1x in Baden-Württemberg  
1x in Hessen seit 29.6.2012



- Institute und Einrichtungen
- weitere Standorte

# Fraunhofer ISC – das Forschungsunternehmen

- 18,5 Mio € Budget
  - 13,3 Mio € aus Auftragsforschung +
  - 5,2 Mio € aus institutioneller Förderung
- Rund 315 Mitarbeiter
- ca. 320 Projekte in 2011 erfolgreich umgesetzt  
(plus etwa 900 Kleinaufträge)
- 25 Patente in 2011 angemeldet
- mehr als 200 wissenschaftliche Kooperationen national und international
- 4 Standorte: Würzburg, Bronnbach, Bayreuth, Alzenau/Hanau

# Fraunhofer ISC – Zukunft aus Tradition

»Es ist ein unendlich Kreuz  
ein gut Glas zu machen«  
(Zeichen der DGG)



- 1926: Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung
  - Neue Impulse für die Glas-, Keramik- und Baustoffindustrie im Deutschland des Versailler Vertrags
- 1952: Max-Planck-Institut für Silikatforschung
  - Wiedergründung nach dem Krieg
  - Wichtige wissenschaftliche Beiträge zu Verständnis und Entwicklung von Gläsern und Glaskeramiken
- 1971: Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC
  - Aufnahme in die Fraunhofer-Gesellschaft, Namensänderung
  - Weiterer Ausbau der industrienahen Forschung in den Bereichen Glas, Keramik und Gips, Entwicklung neuer Werkstoffe

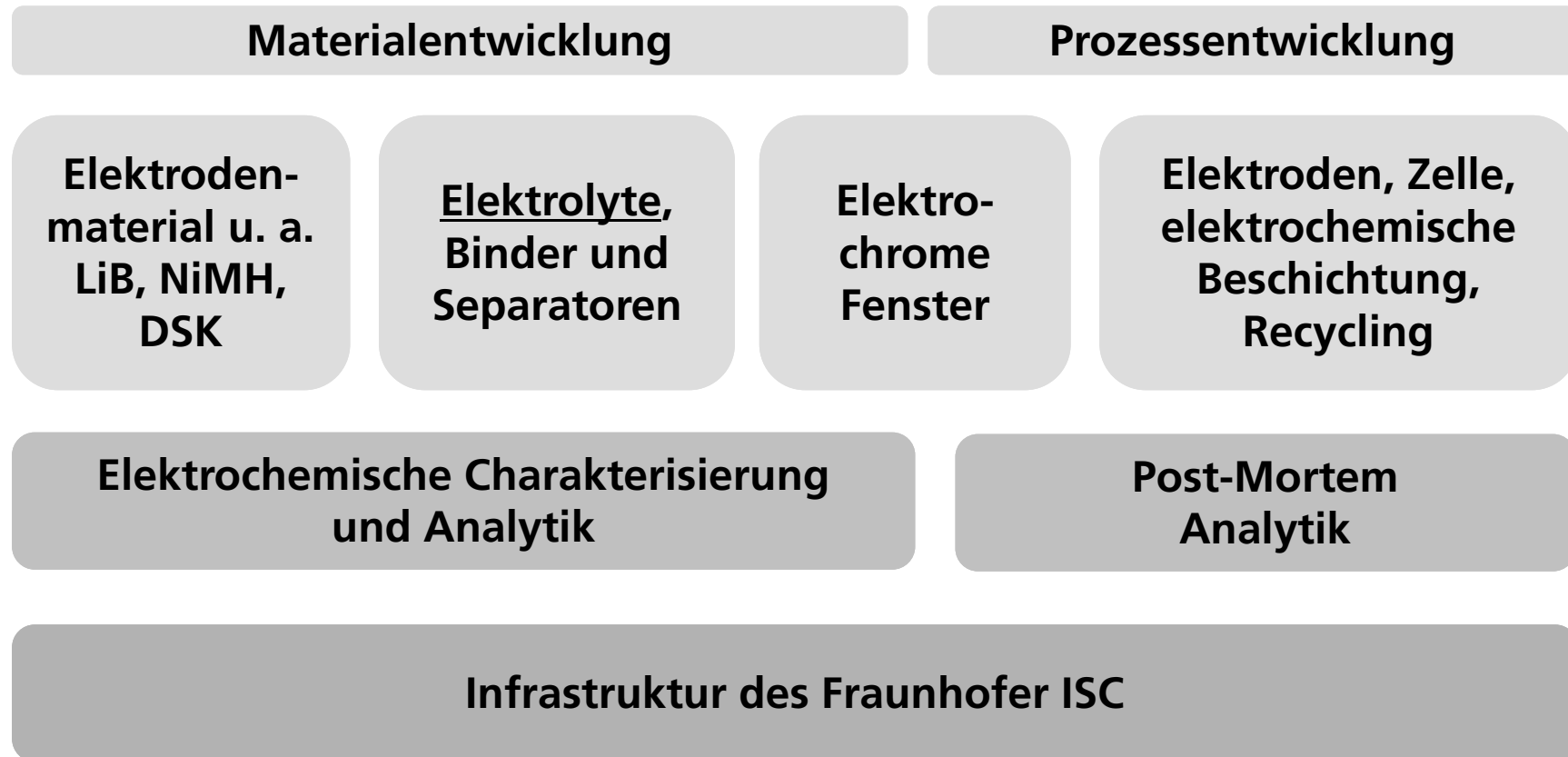
heute: International aufgestellter Innovationstreiber,  
kundennah an vier Standorten,  
zwei Projektgruppen als Keimzellen neuer  
Institute, eine davon bereits als Fraunhofer-  
Zentrum etabliert



Bilder: Max-Planck-Gesellschaft, Fraunhofer ISC, Zaha Hadid Architects Ltd.

© Fraunhofer

# Zentrum für Angewandte Elektrochemie

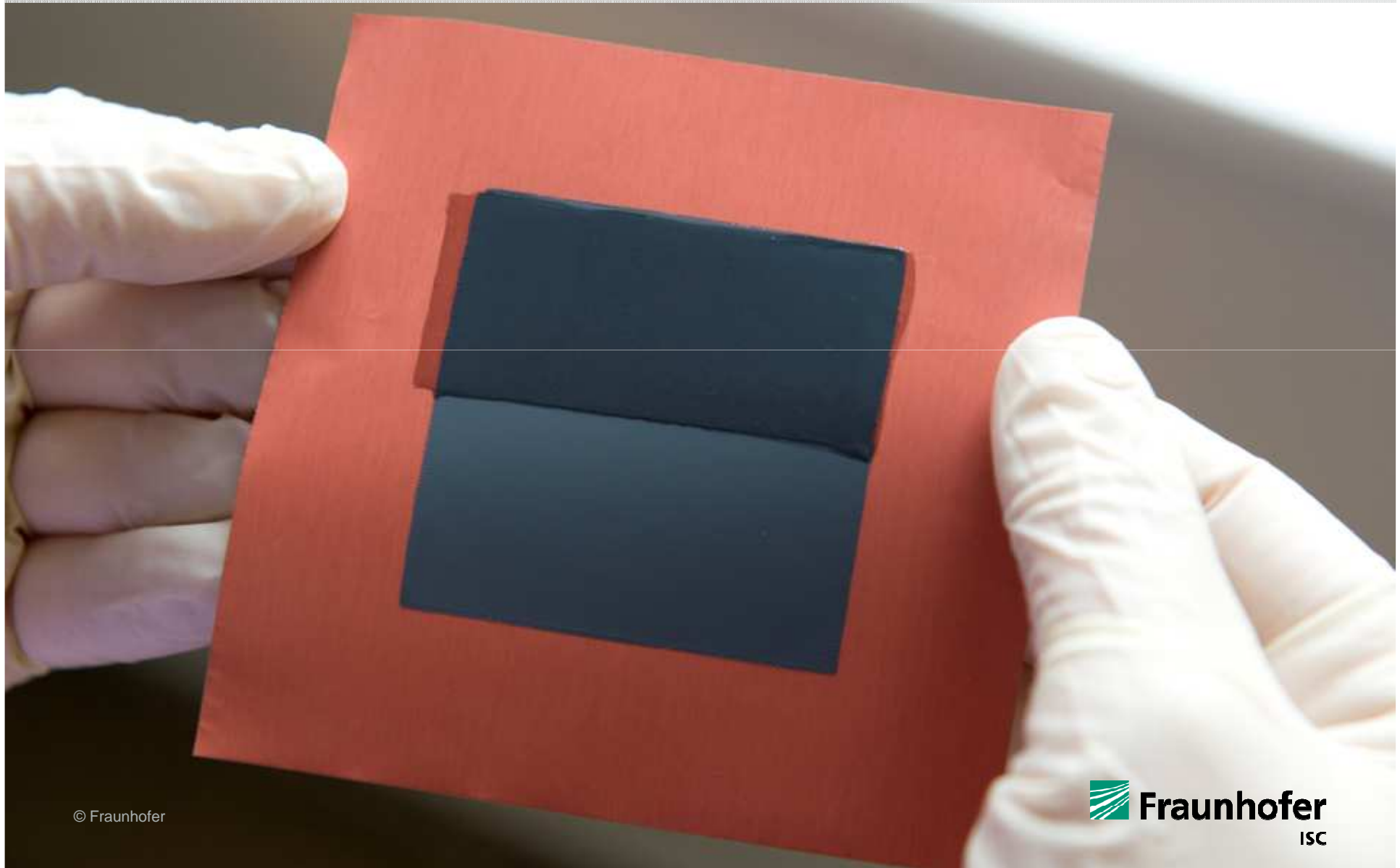




# Elektrodenentwicklung: Material und Oberflächenmodifikationen



# Innovative Elektrolyte



# Glasantwicklung für Li-Ionenbatterien

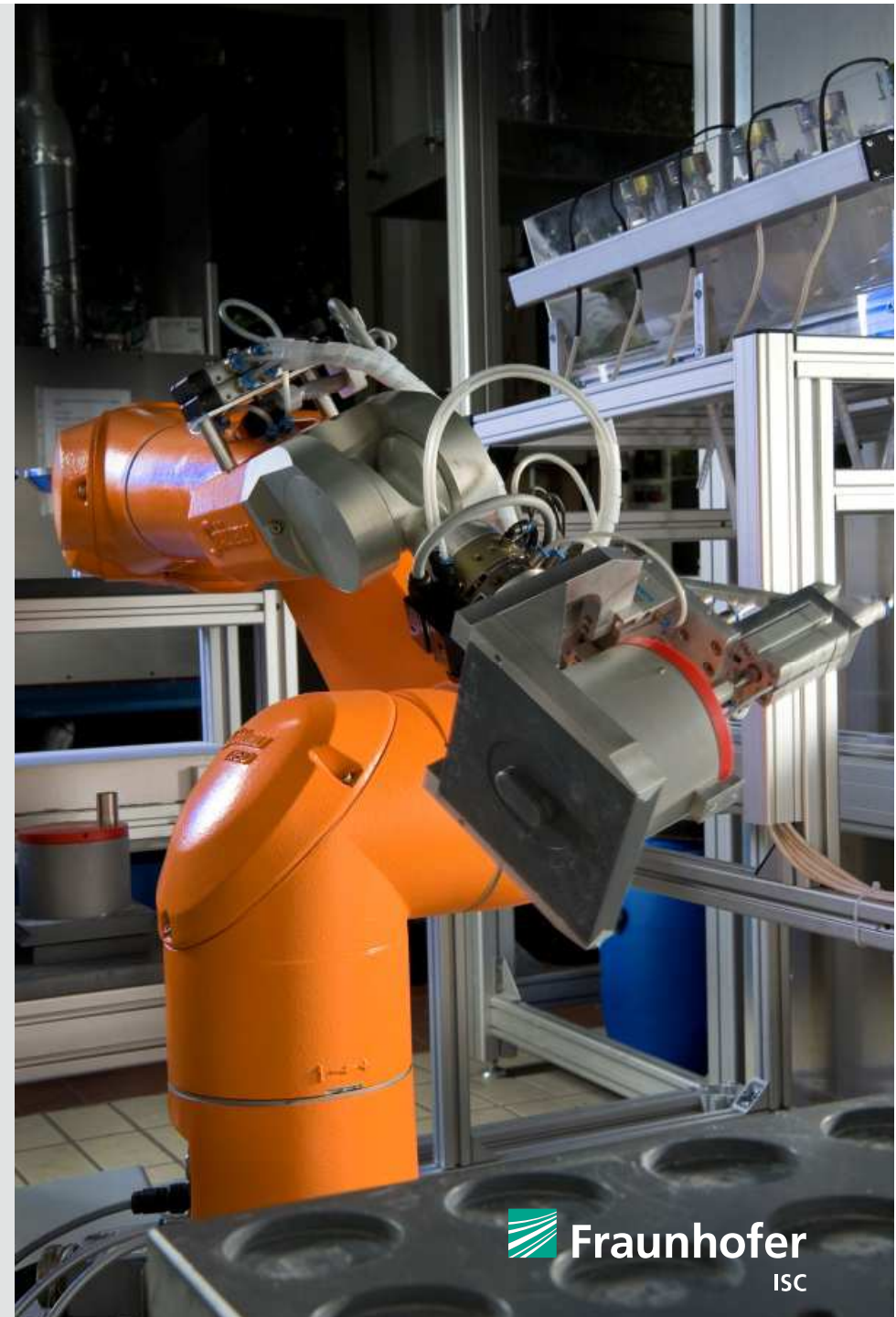
## Vollautomatisches Glasscreening

- Datenbankselektion von Gläsern
- 16 Gläser / Tag
- Glascharakterisierung

Breites Materialfenster

Überwiegend Phosphate und  
Chalkogenide

Entwicklung alternativer Gläser  
und Batteriekonzepte

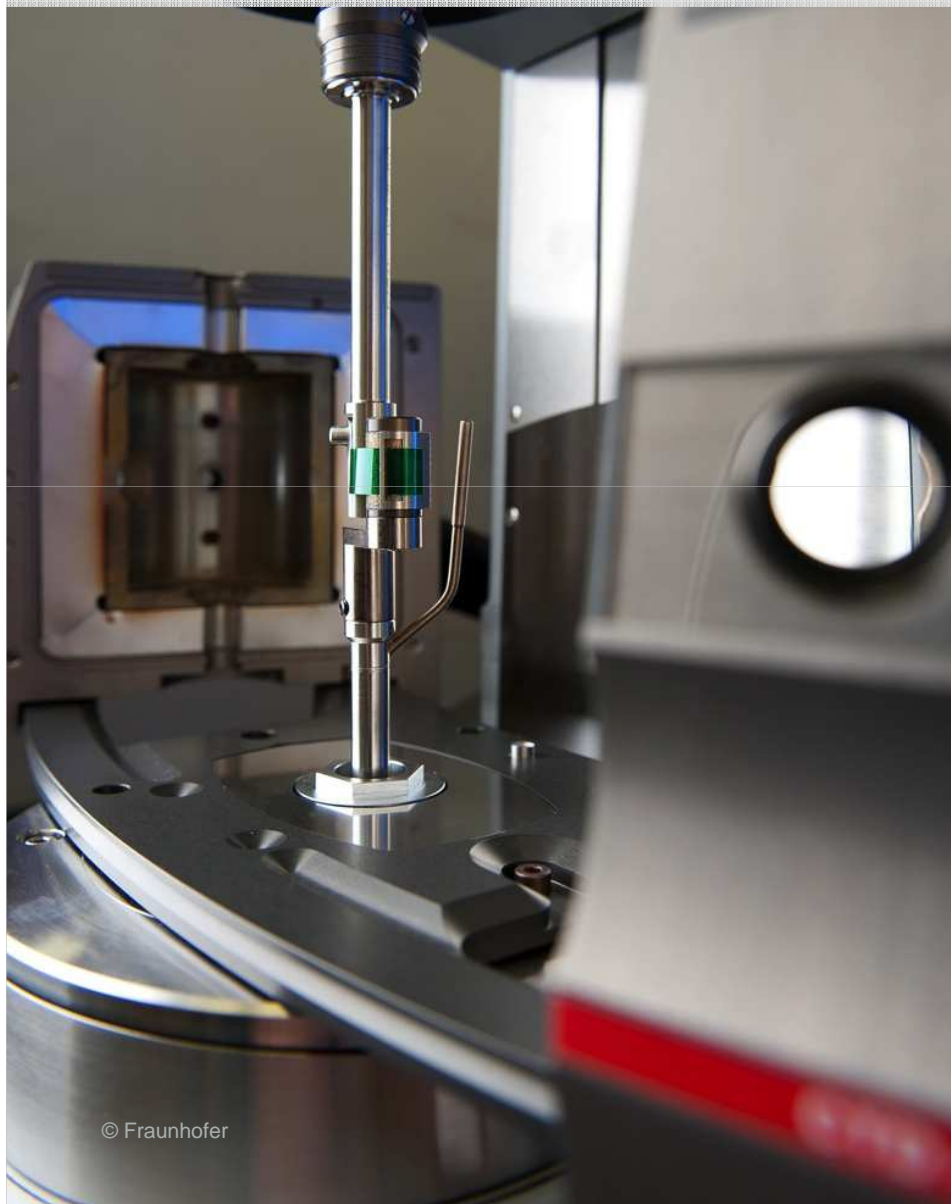


# Prozessierung

- Halbautomatischer Siebdruck
- Beliebige Formen und Materialien
- Flächen bis DIN A4
- Doppelseitig



# Vielseitige Analysemethoden



© Fraunhofer

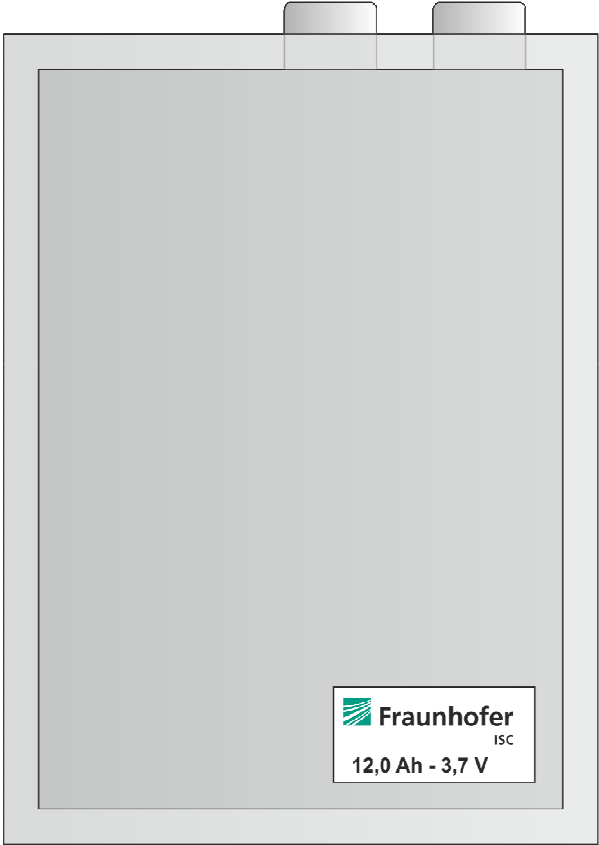
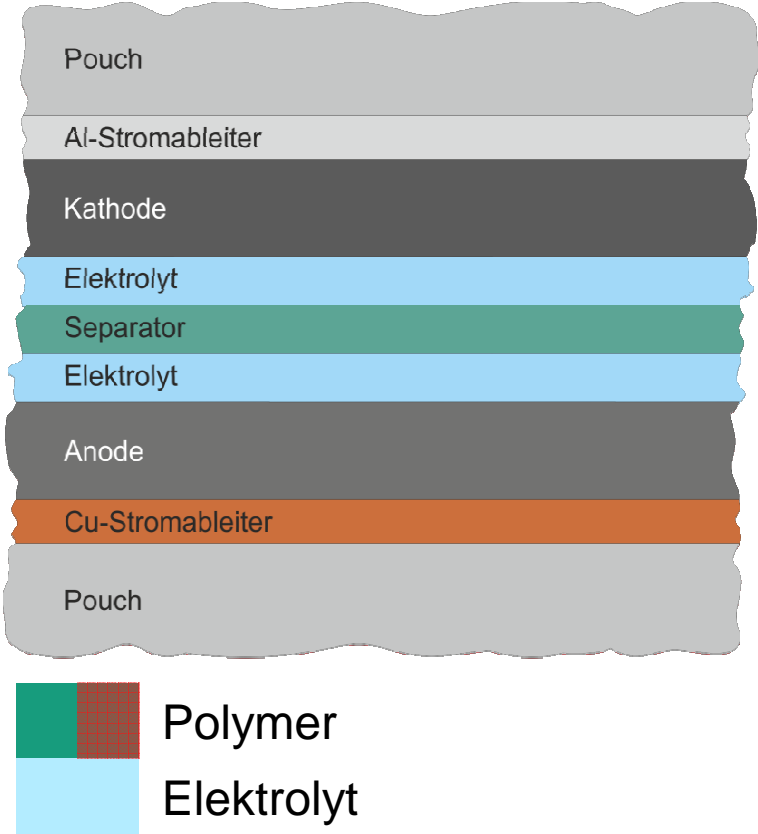


 **Fraunhofer**  
ISC

# Inhalt

- Fraunhofer ISC im Überblick
- Hybridpolymer-Elektrolyte
  - Synthese
  - Eigenschaften
- Glas/Polymer-Komposite
- Core Shell Beschichtungen

# Grundlagen Polymerelektrolyte



# Grundlagen Polymerelektrolyte

## (Gel)Polymer-Separator



 Polymer  
Elektrolyt

## Polymer-Separator





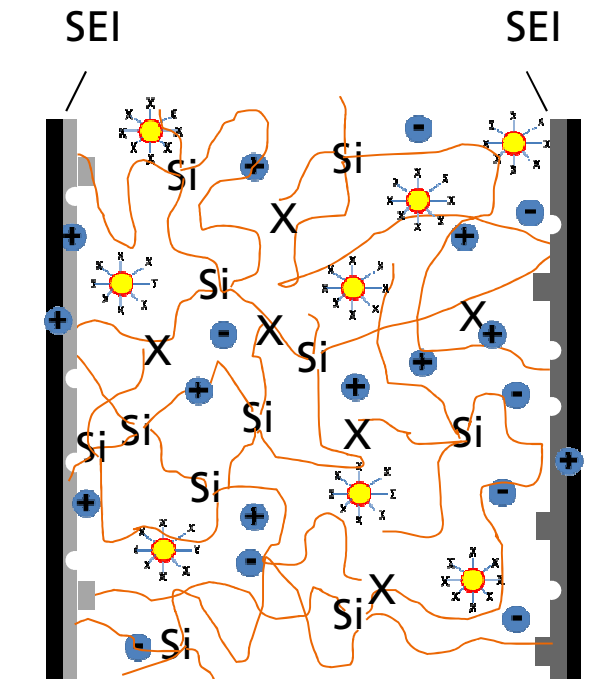
# Anforderungen an den Elektrolyten

»Es ist ein unendlich Kreuz  
ein gut Glas zu machen«  
(Zeichen der DGG)



- Hohe ionische Leitfähigkeit
  - Hohe thermische und elektrochemische Stabilität
  - Sicherheit
  
  - Günstige Ausgangsmaterialien
  - Einfaches Upscaling
  - Möglichkeit der wirtschaftlichen, industriellen Verarbeitung
  
  - Für LiS und LiO<sub>2</sub>: Kompatibilität mit Li-Anode
- ➔ **Vielzahl unterschiedlicher, teilweise gegensätzlicher Eigenschaften**

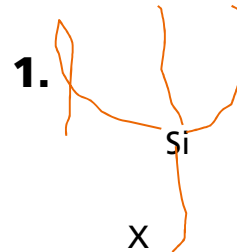
# Die Mischung macht's: Hybridpolymer-Elektrolyt



Anode

Kathode

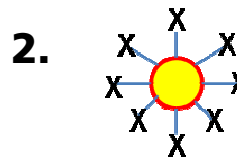
- + Li<sup>+</sup>
- Anion



Organisches Polymer: Ionische Leitfähigkeit

Anorganisches Polymer: Amorpher Charakter, Stabilität

➔ Hybridpolymer-Elektrolyt



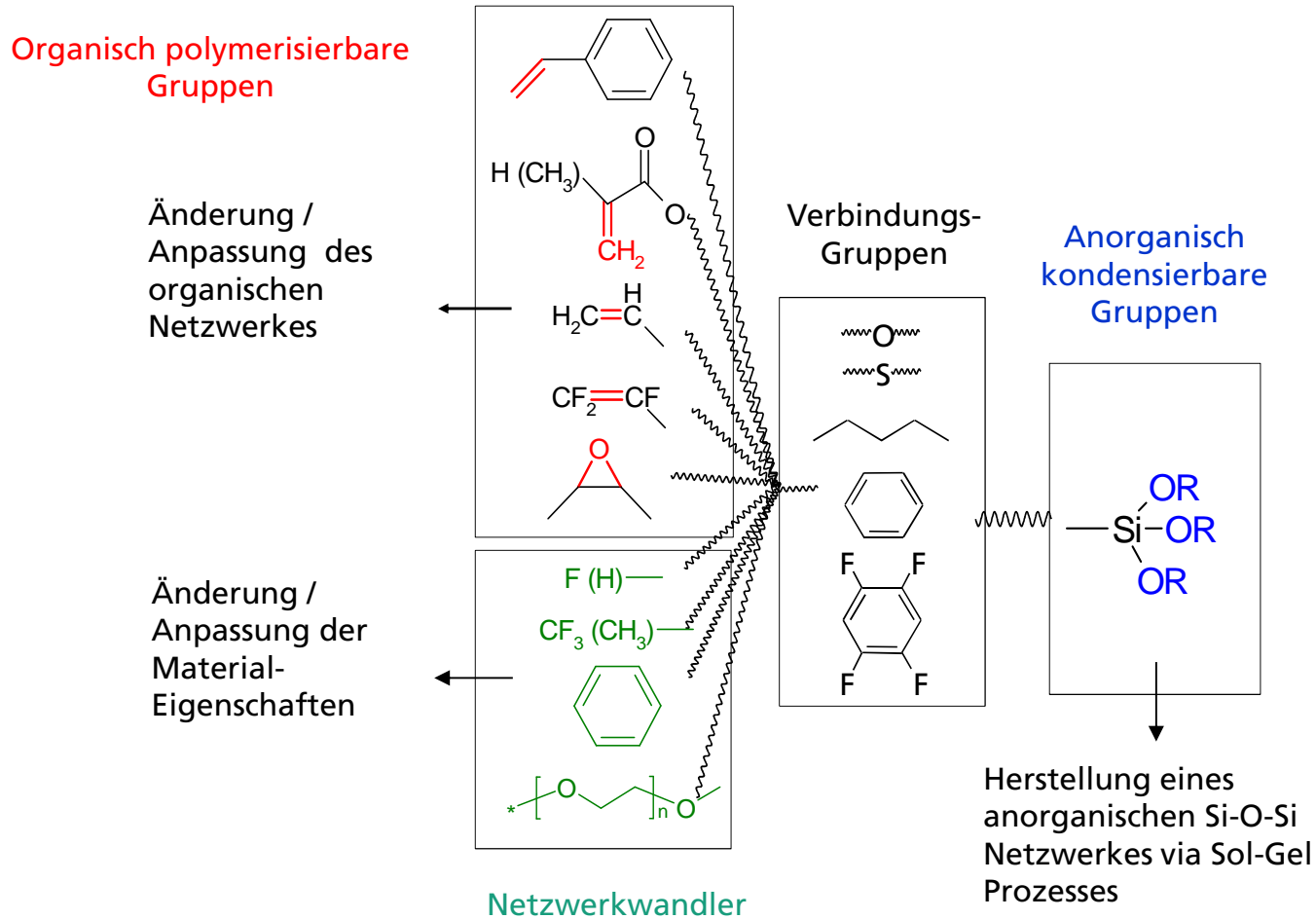
**Funktionalisierte Partikel:** Verbesserte Überföhrungszahl und mechanische + elektrochemische Eigenschaften

3. **SEI Bildner**

■ Anode: Kompatibilität Anode

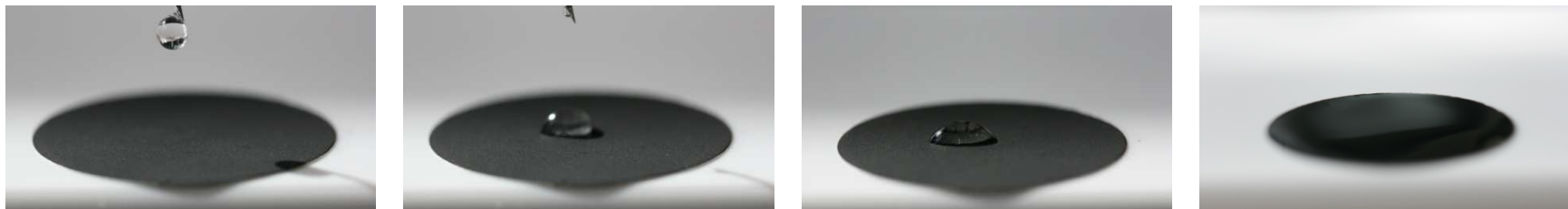
■ Kathode: Hochvoltstabilität

# Hybridpolymer-Elektrolyte: Die Bausteine



# Hybridpolymer-Elektrolyte: 5 Stufen zur fertigen Zelle

1. Synthese der Vorstufen, Verknüpfung der Si-Gruppen (Anorg. Netzwerk)
2. Einarbeitung des Leitsalzes, ggf. Partikel und Additive (Glovebox)
3. Zugabe Initiator
4. Aufbringen auf Elektrode
5. Thermische Aushärtung (Organisches Netzwerk)

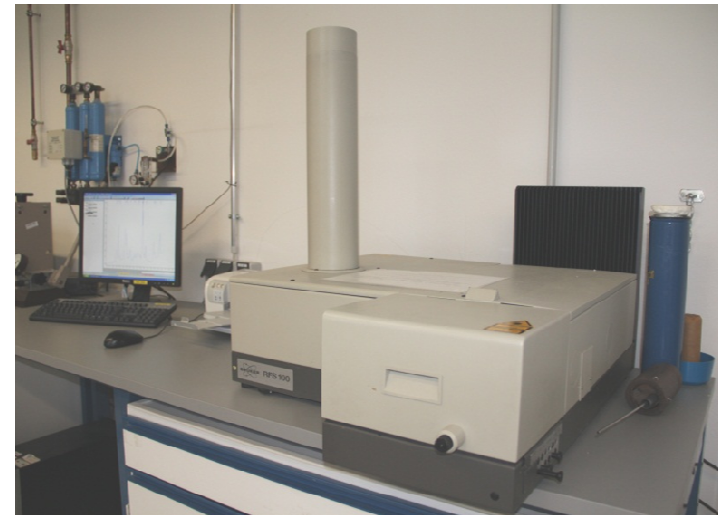
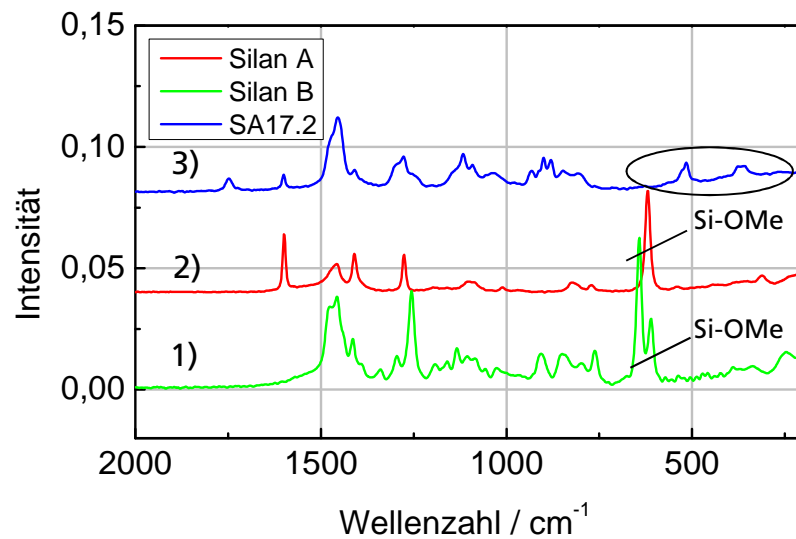


Verarbeitung der flüssigen Vorstufe für die Anbindung an die Elektrode

# Charakterisierung: Raman-Spektroskopie

Konstruktion des anorganischen Netzwerkes über

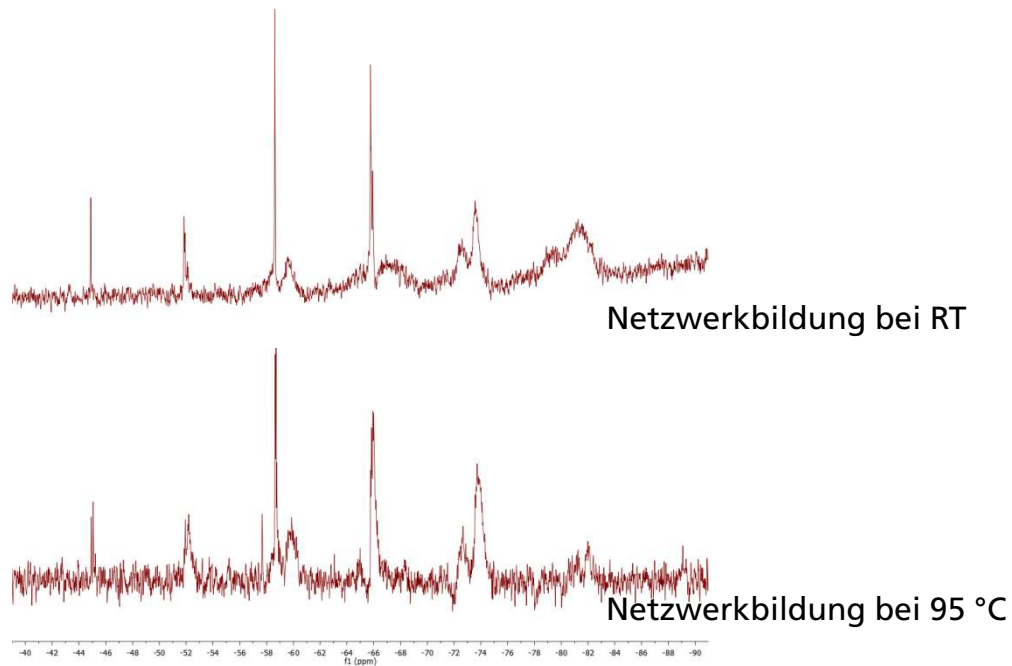
1. Hydrolyse
2. Kondensation



# Charakterisierung: $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ -NMR Spektroskopie

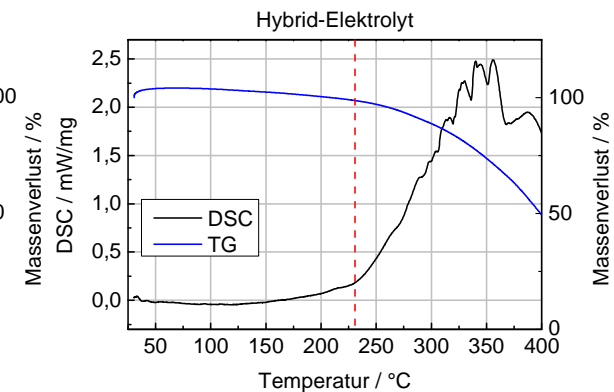
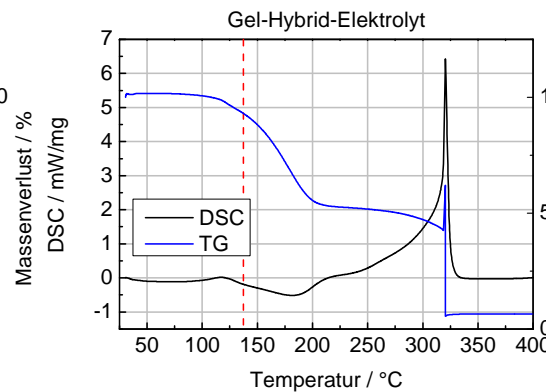
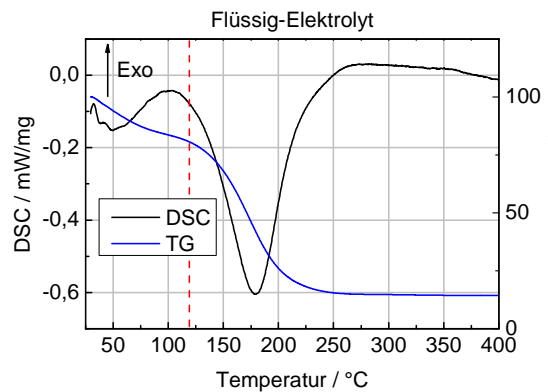
Konstruktion des anorganischen Netzwerkes über

1. Hydrolyse
2. Kondensation



# Charakterisierung: Thermische Untersuchungen

## DSC-TG unter synthetischer Luft

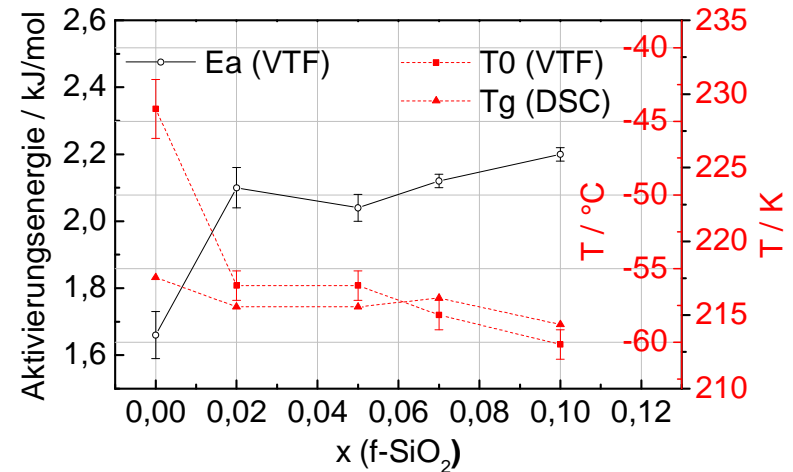
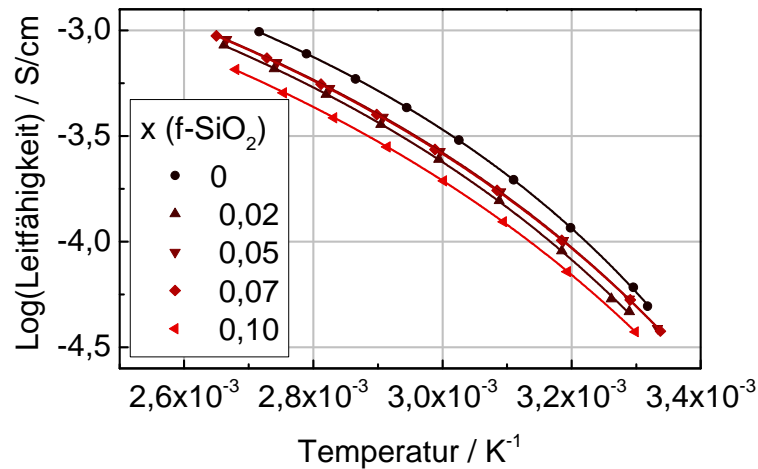


Elektrolyt	Zersetzung
Flüssig	120 °C
Gel-Hybrid	138 °C
Hybridpolymer	230 °C



Hohe thermische Stabilität  
und Indiz einer  
**verbesserten Sicherheit**

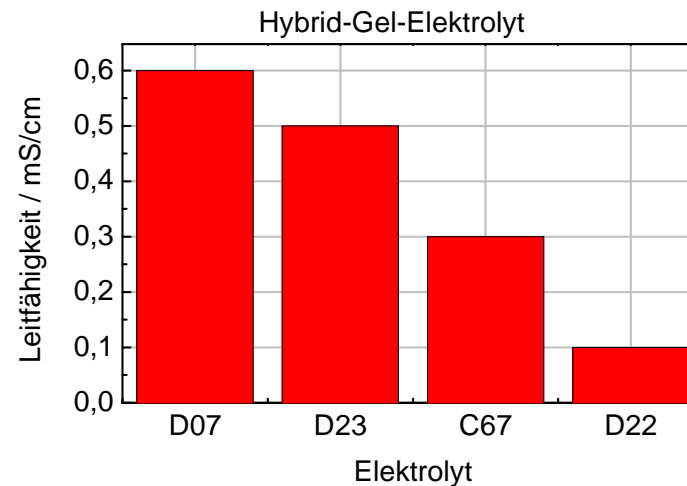
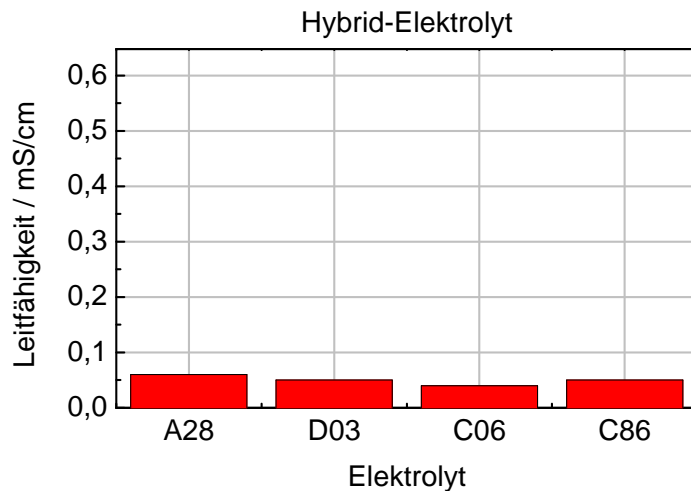
# Impedanz-Spektroskopie



- Bestimmung der Leitfähigkeit in einer 2-Elektroden Zelle mit symmetrischen polierten Stahlelektroden
- Ermittlung in Abhängigkeit des Füllstoff-Gehalts:
  - Aktivierungsenergie
  - VT-Temperatur
  - Glastemperatur



# Impedanz-Spektroskopie



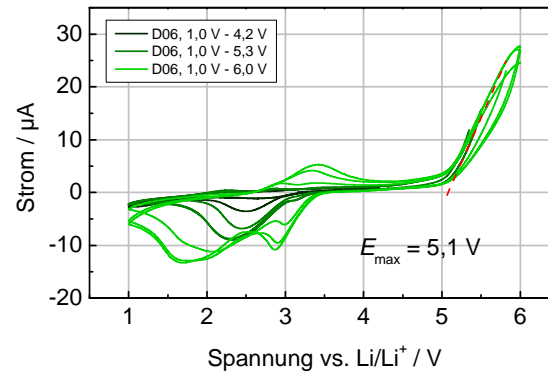
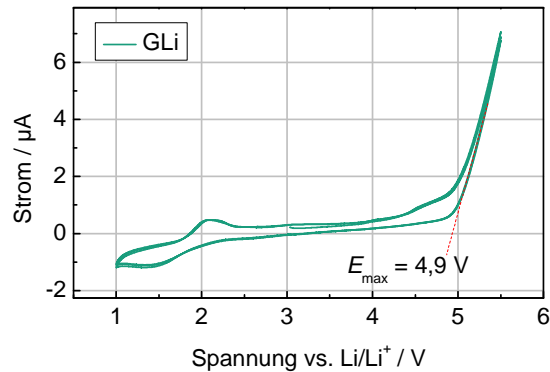
Hybridpolymer-Elektrolyt:  $\sigma = 6 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$

+ Flüssigelektrolyt:  $\sigma = 6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$

- + Füllstoffe:
- gleichbleibende Leitfähigkeit
  - Verbesserung mech. Eigenschaften
  - Verbesserung Überführungszahl

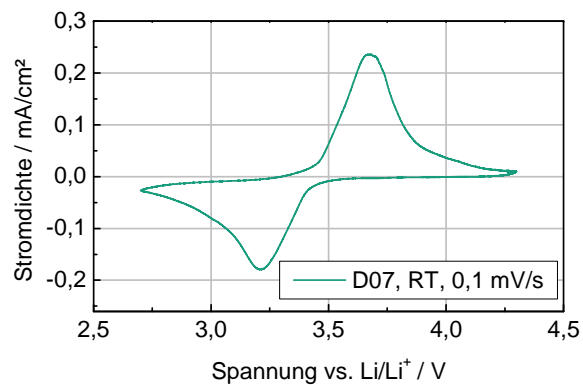
# Zyklische Voltammetrie

## 1. Arbeitselektrode Platin, poliert



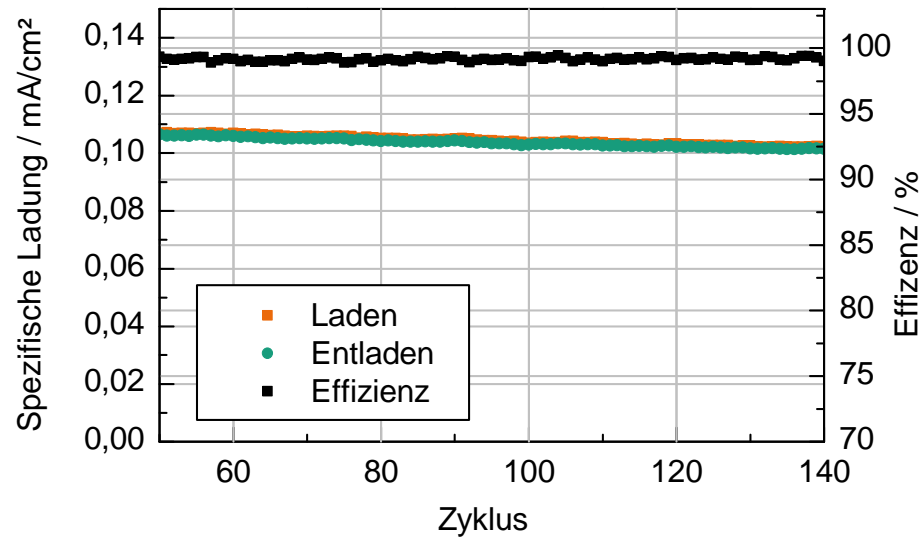
- Spannungsfenster
- Reproduzierbarkeit

## 2. Batterie-Elektroden in Halbzellen Aufbau



- Test der Kompatibilität
- Stabilität in Zyklisierungsversuchen

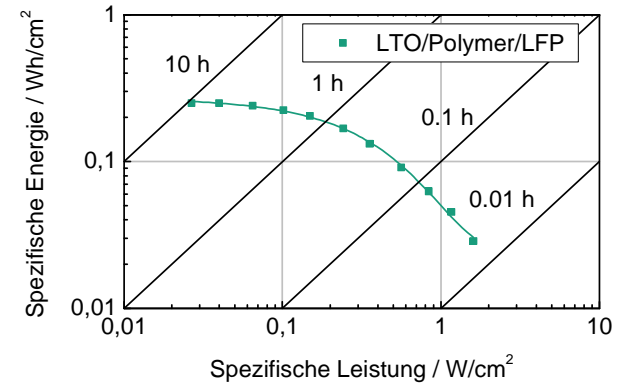
# Zyklische Voltammetrie



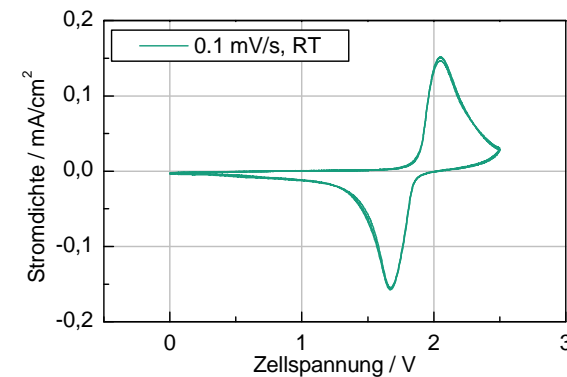
Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> | Polymer BO17 | LiFePO<sub>4</sub>

Hohe Zyklenstabilität, Effizienz > 99 %  
(Galvanostatisches Laden CCCV, 2C  
Vollzyklen, Raumtemperatur)

## Hohe Laderate bis 10C



## Hohe Reversibilität



# Inhalt

- Fraunhofer ISC im Überblick
- Hybridpolymer-Elektrolyte
  - Synthese
  - Eigenschaften
- **Glas/Polymer-Komposite**
- Core Shell Beschichtungen

# Glasantwicklung für Li-Ionenbatterien

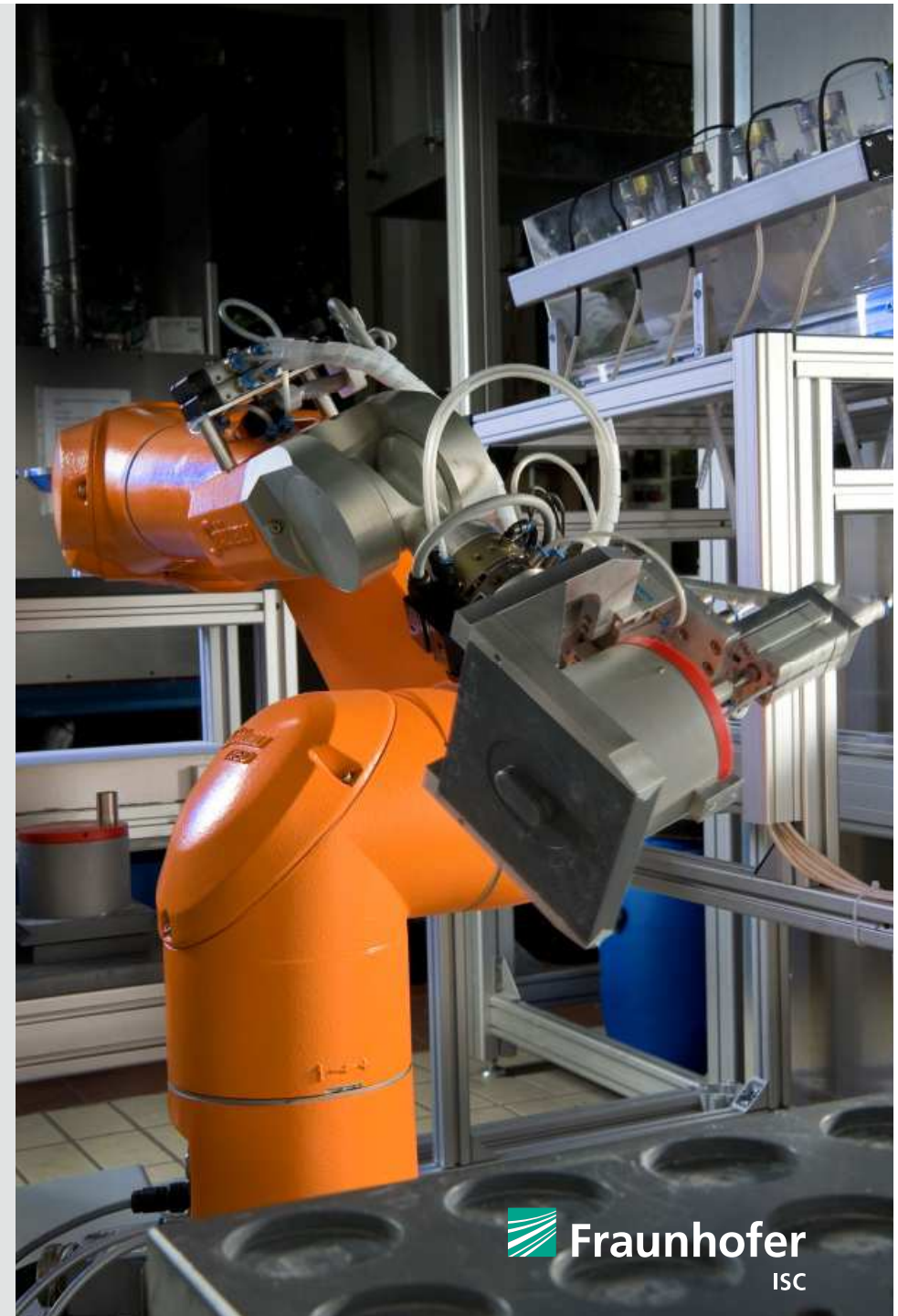
## Vollautomatisches Glasscreening

- Datenbankselektion von Gläsern
- 16 Gläser / Tag
- Glascharakterisierung

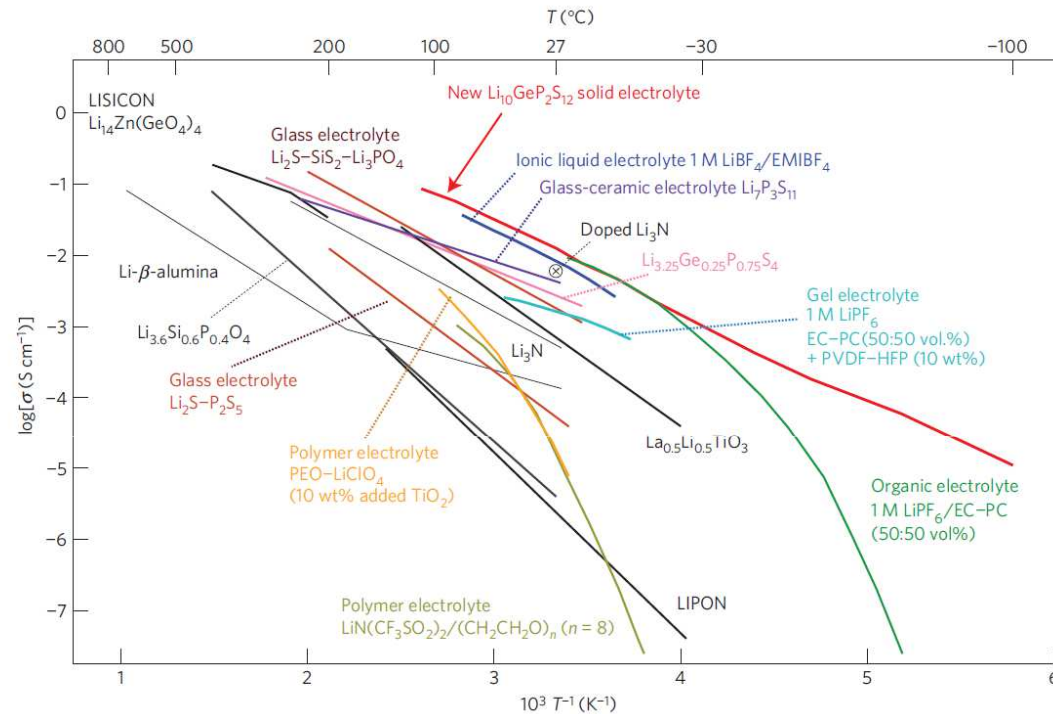
Breites Materialfenster

Überwiegend Phosphate und Chalkogenide

Entwicklung alternativer Gläser und Batteriekonzepte



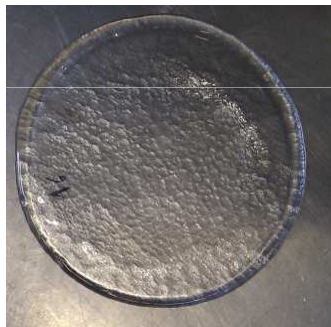
# Lithium-Ionen leitende Gläser & Keramiken



- Anorganische Festkörperionenleiter
  - Hohe ionische Leitfähigkeit
  - Großes Spannungsfenster
  - Für Batterien der nächsten Generationen ( $\text{LiS}$ ,  $\text{LiO}_2$ )

# Lithium-Ionen leitende Gläser & Keramiken

- Anorganische Feststoffelektrolyte:
  - potentiell hohe ionische Leitfähigkeiten
  - sehr hohe elektrochemische Stabilität
  - nicht flammbar



Glas:  $\sigma \sim 10^{-9} \text{ S/cm}$

Keramik:  $\sigma \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$

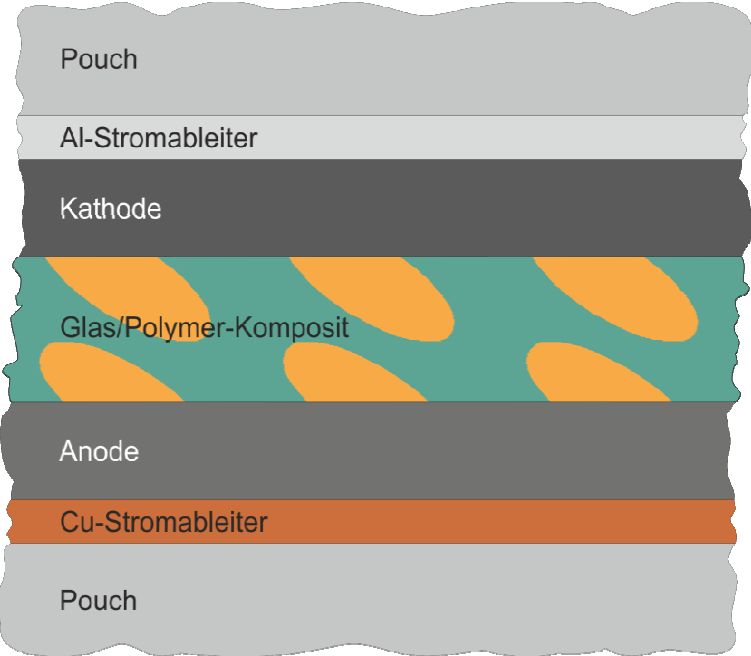
- Leitfähigkeiten abhängig von Kristallisationszeit und -temperatur
- Bis zu  $\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO})_4$ , RT)

# Glas/Polymer-Komposite

## Glas-Separator



## Glas/Polymer-Komposit



 Polymer  
 Glas



# Inhalt

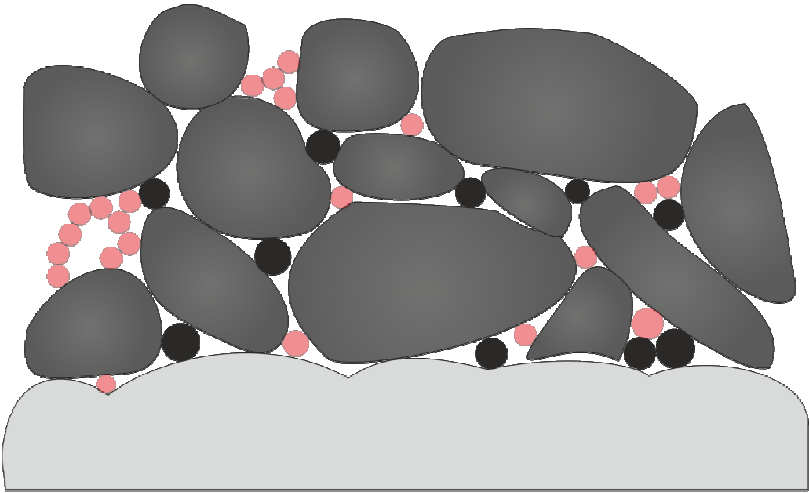
- Fraunhofer ISC im Überblick
- Hybridpolymer-Elektrolyte
  - Synthese
  - Eigenschaften
- Glas/Polymer-Komposite
- Core Shell Beschichtungen

# Hybridpolymer als künstliche SEI

Core-Shell Partikel



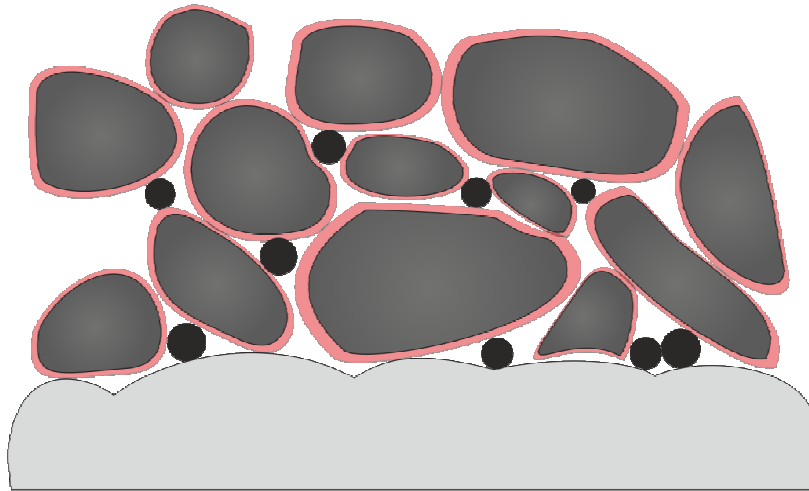
Standard Elektrode



- Binder
- Aktivmaterial
- Leitruß

# Hybridpolymer als künstliche SEI

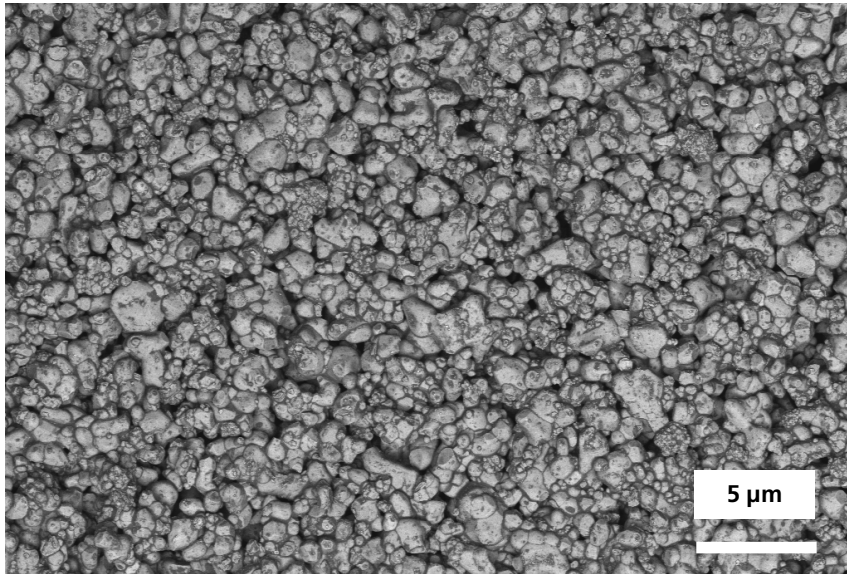
## Core-Shell Partikel



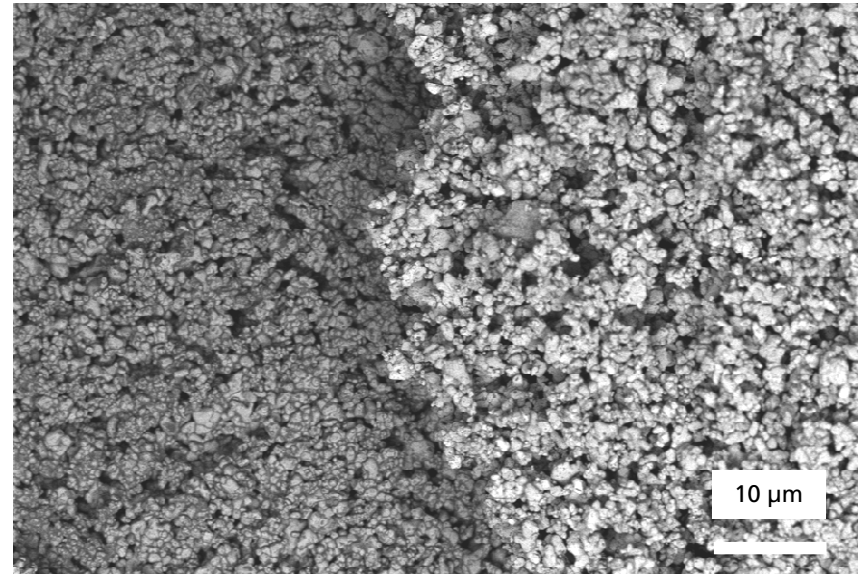
- Schutz des Elektrodenmaterials vor Elektrolyteinwirkung
- Strukturelle Stabilisierung des Elektrodenmaterials
- Verminderter Kapazitätsverlust nach dem ersten Ladevorgang
- Verbesserung der Zyklenfestigkeit
- Ermöglicht hohe Spannungen

# NCM mit Li<sup>+</sup>-leitender Polymerbeschichtung

NCM mit Polymerbeschichtung

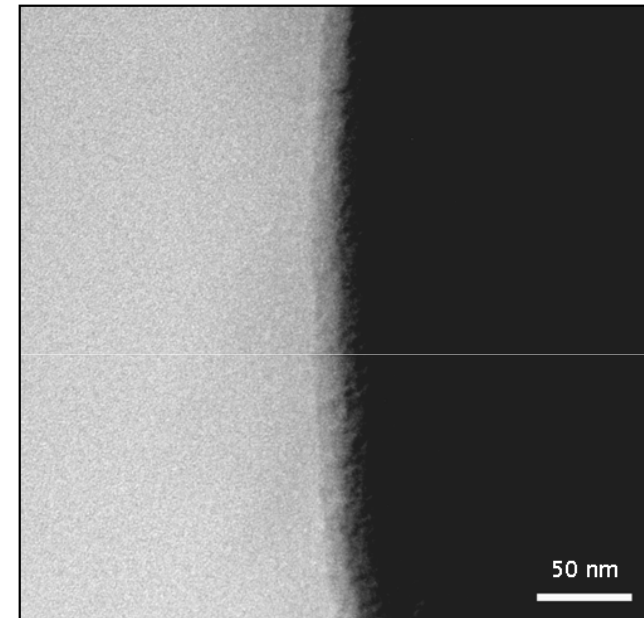
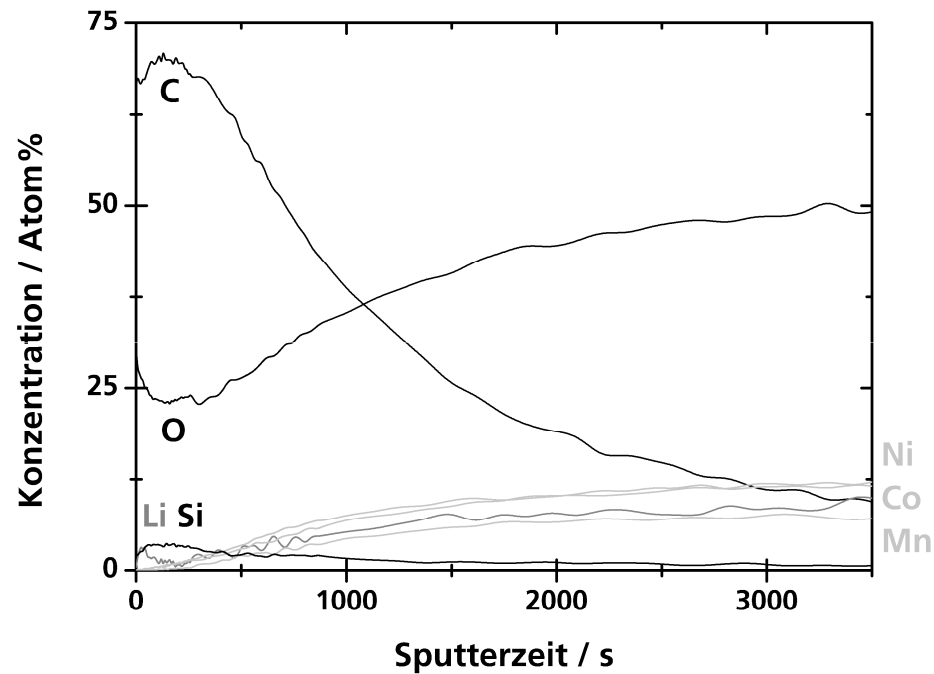


NCM mit Polymerbeschichtung  
(links, unten liegend)  
NCM ohne Beschichtung  
(rechts, aufgestrichen)



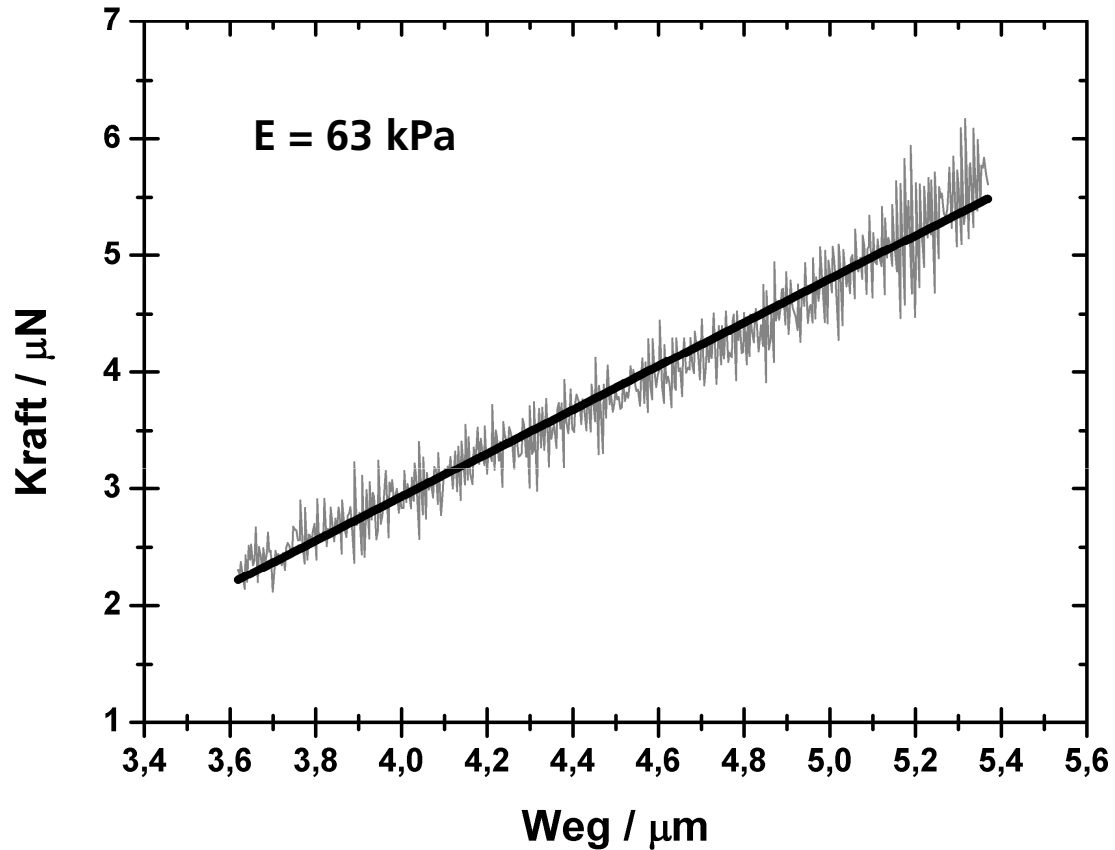
REM deutet auf vollständige Beschichtung mit Hybridpolymer hin

# NCM mit Li<sup>+</sup>-leitender Polymerbeschichtung



**XPS und TEM zeigen vollständige Beschichtung mit Hybridpolymer**

# NCM mit Li<sup>+</sup>-leitender Polymerbeschichtung



Hohe Elastizität, potentiell auch für Siliziumanoden geeignet

# Zusammenfassung

- Hybridpolymer-Elektrolyte
    - Hohe thermische und elektrochemische Stabilität
    - Sicherheit
    - Günstige Ausgangsmaterialien
    - Einfaches Upscaling
    - Möglichkeit der wirtschaftlichen, industriellen Verarbeitung
  - Weitere Verbesserung der Eigenschaften durch
    - Glas/Polymer-Komposite
    - Core Shell Beschichtung
  - **Fraunhofer ISC als Ansprechpartner für**
    - **Materialentwicklung im Bereich LiB, EDLC ...**
    - **Test von Batteriekomponenten und Zellen**
-

Vielen Dank!



**Henning Lormann**

Neunerplatz 2, 97082 Würzburg; Phone: +49 (0)931 4100-519  
henning.lormann@isc.fraunhofer.de

© ZAHA HADID ARCHITECTS

