

LABO

4/2022

April 2022

Fit for Lab



IM FOKUS:

■ PARTIKEL-
ANALYSE

■ PROBEN-
VORBEREITUNG

■ RÜCKSTANDSANALYTIK
IN LEBENSMITTELN

Batterieforschung

Partikelgrößen in Kathodenmaterial bestimmen



Bild: malp/stock.adobe.com

Mit der fortschreitenden Entwicklung neuer Energieformen, insbesondere für die Fahrzeugindustrie und intelligente tragbare Geräte, hat die Erforschung und Herstellung von Kathodenmaterialien für Lithiumbatterien inzwischen weltweite Aufmerksamkeit erlangt. Zu den wichtigsten Forschungsbereichen gehört die Entwicklung von Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien mit hoher Kapazität, langer Lebensdauer, hoher Sicherheit und Leistung. Statistiken zufolge war Anfang Januar 2021 die Produktion von Lithium-Ionen-Batterien in der Fahrzeugindustrie voll ausgelastet, und die Bestellungen zum Jahresende schnellten in die Höhe. Dies wiederum

führte zu einer Verknappung der dafür notwendigen Rohstoffe, insbesondere bei der Versorgung mit Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien.

Zu den Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien gehören im Wesentlichen Lithiumeisenphosphat, Lithiumkobaltoxid, Lithiumcarbonat und ternäre Materialien mit hohem Nickelgehalt. Die Partikelgröße und die Größenverteilung von Kathodenmaterial-Partikeln wirken sich direkt auf die Lade- und Entladeleistung dieser Batterien aus. Daher ist es bei der Entwicklung und Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien von entscheidender Bedeutung, die Partikelgrößenverteilung der Kathodenmaterialien zu bestimmen.



Bild 1: Laserbeugungs-Messgerät Bettersizer 2600 mit Nass- und Trockendispersiereinheit. Bild: Bettersize

und E. Die durchschnittliche Partikelgröße von Lithiumeisenphosphat hat einen großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften von Lithium-Ionen-Batterien: Kleine Partikel können die spezifische Oberfläche der elektrochemisch aktiven Materialien in Lithium-Ionen-Batterien vergrößern und den Diffusionsweg der Lithium-Ionen in der Batterie verkürzen, was die elektrochemische Reaktivität der Batterien fördert [1].

Lithiumeisenphosphat ist ein häufig verwendetes Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien. Seine Partikelgrößenverteilung bestimmt die Verarbeitungs- und Anwendungsleistung von Lithiumeisenphosphat in Lithium-Ionen-Batterien. Für die im Folgenden beschriebenen Messungen wurde das Partikelgrößenmessgerät Bettersizer 2600 (Bild 1) verwendet, um die Partikelgrößenverteilungen von fünf Lithiumeisenphosphat-Proben zu bestimmen.

Ist die Partikelgröße von Lithiumeisenphosphat jedoch zu klein, können die Partikel leicht agglomerieren. Dies führt zu einer Abnahme der Elektronenleitfähigkeit und des Festphasendiffusionskoeffizienten, was wiederum den Innenwiderstand der Lithium-Ionen-Batterien erhöht. Unter dem Einfluss eines hohen Innenwiderstands wird ein Teil des elektrischen Stroms in Wärmeenergie umgewandelt. Dies resultiert in einem erheblichen Wärmeverlust in der Lithium-Ionen-Batterie, was sich letztendlich negativ auf die Kapazität und die Entladeleistung der Batterie auswirkt.

Auswertung der Messungen

Nach Angaben eines Herstellers von Lithiumeisenphosphat liegen die meisten D50-Werte von Lithiumeisenphosphat-Produkten im Bereich von 1–2,5 μm . Es hat sich herausgestellt, dass die elektrochemischen Eigenschaften in diesem Größenbereich am besten sind, da so die effektive Entladeleistung der Lithium-Ionen-Batterie am besten ist. Liegen die D50-Werte im Bereich von 3,5–8 μm (wie bei den Proben D und E), führt dies zu einem hohen Innenwiderstand und zu ungünstigen elektrochemischen Eigenschaften. Diese wiederum verringern die Lebensdauer, die nutzbare Kapazität, die Lade- und Entladeraten sowie die Sicherheit der Lithium-Ionen-Batterie.

Bild 2 zeigt die Partikelgrößenverteilungen von fünf verschiedenen Proben Lithiumeisenphosphat (A – E), in der Tabelle sind die D10-, D50- und D90-Werte der jeweiligen Materialien aufgeführt. (Diese Werte besagen, dass 10%, 50% bzw. 90% der Partikel kleiner sind als die hier angegebene jeweilige Partikelgröße.) Wie in Bild 2 zu sehen ist, waren die durchschnittlichen Partikelgrößen von Lithiumeisenphosphat A, B und C viel kleiner als die durchschnittlichen Partikelgrößen der Proben D

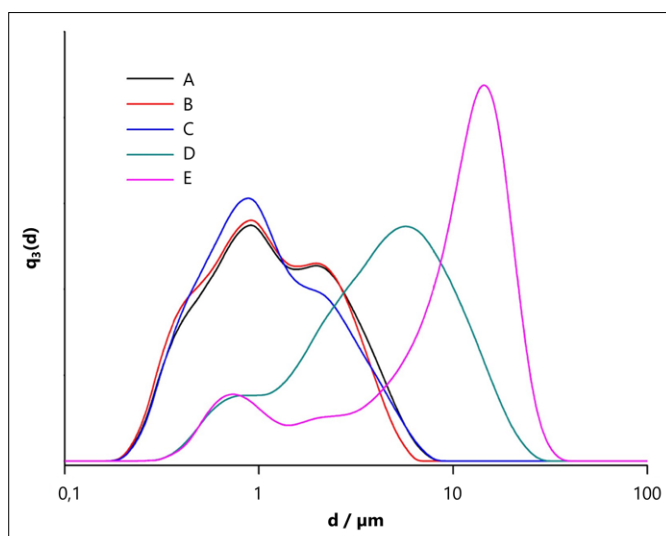


Bild 2: Partikelgrößenverteilung der fünf untersuchten Proben Lithiumeisenphosphat (A–E). Bild: Bettersize

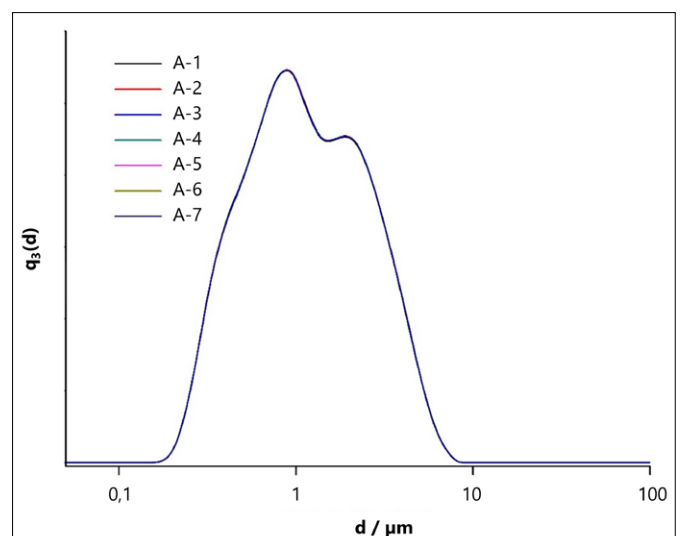


Bild 3: Ergebnisse von sieben Partikelgrößenmessungen an Probe A. Bild: Bettersize

Probe	D10 / μm	D50 / μm	D90 / μm
A	0,388	1,057	3,126
B	0,370	0,991	2,790
C	0,387	0,956	2,970
D	0,973	4,228	11,150
E	0,985	10,190	18,330

Charakteristische Partikelgrößenwerte der fünf untersuchten Proben Lithiumeisenphosphat (A – E).

Wie die in der Tabelle aufgeführten Werte zeigen, beträgt die durchschnittliche Teilchengröße der Proben A, B und C etwa $1\mu\text{m}$, während die durchschnittliche Teilchengröße von D und E zwischen $4\mu\text{m}$ und $10\mu\text{m}$ liegt. Bei Probe E „verschlechtern“ die zu großen Partikel den Festphasendiffusionskoeffizienten der Lithiumionen in den aktiven Materialien, was einen erhöhten Innenwiderstand und eine verringerte effektive Ladung nach sich zieht.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu untersuchen, wurden sieben Vergleichsmessungen an Probe A durchgeführt. Wie aus Bild 3 hervorgeht, zeigen die Mehrfachmessungen eine sehr gute Übereinstimmung: Die Reproduzierbarkeit liegt für D10, D50 und D90 bei 0,13 %, 0,07 % bzw. 0,09 % und damit weit unter den Anforderungen der ISO 13320 [2].

Zusammenfassung

Die Partikelgrößenverteilung der Kathodenmaterialien von Lithium-Ionen-Batterien ist entscheidend für die Leistung einer Batterie. Für ein bestimmtes Anodenmaterial und eine definierte Batteriezellengröße sollte die Partikelgrößenverteilung des Kathodenmaterials angepasst werden, um die Leistung von Lithiumbatterien zu

verbessern. Damit eine hohe Speicherkapazität, Haltbarkeit und Sicherheit erreicht werden können, müssen die Partikelgrößenverteilungen der Kathodenmaterialien für Lithiumbatterien genau überprüft werden. Hier konnte gezeigt werden, dass die Laserbeugungs-Partikelgrößenmessung eine geeignete Methode ist, mit der Batteriehersteller und Forschende in der Materialentwicklung die Partikelgrößenverteilung von Elektrodenmaterialien bestimmen und so bewerten können.

Literatur

- [1] *Battery materials for ultrafast charging and discharging*, B. Kang, G. Ceder, *Nature*, Vol. 458
 [2] *ISO 13320 (2009) Particle size analysis – Laser diffraction methods*.

AUTOREN

Fangfang Zhang

Battersize Instruments Ltd.

Dr. Frederik Schleife

3P Instruments GmbH & Co. KG, Odelzhausen

Tel.: 08134/9324-0

info@3P-instruments.com

www.3P-instruments.com
