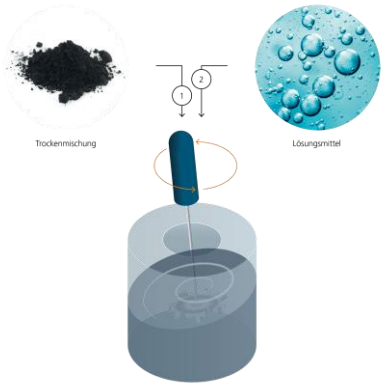
Elektrodenproduktion – Stand der Technik

www.b3-bayern.de – nur zum Eigengebrauch

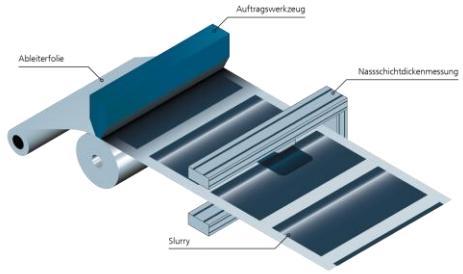
© Fraunhofer IGCV

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

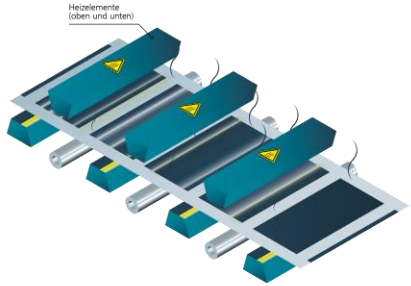
Prozesskette Elektrodenherstellung



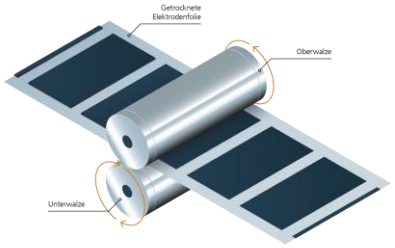
Mischen



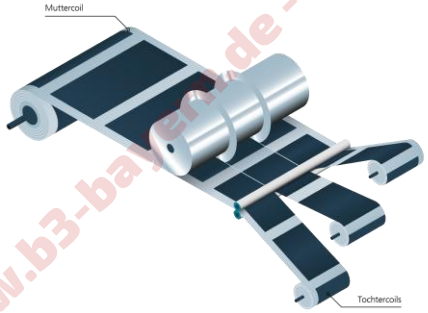
Beschichten



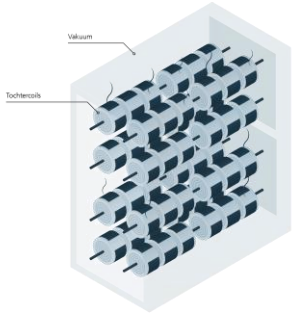
Trocknen



Kalandrieren



Slitting



Vakuumtrocknen

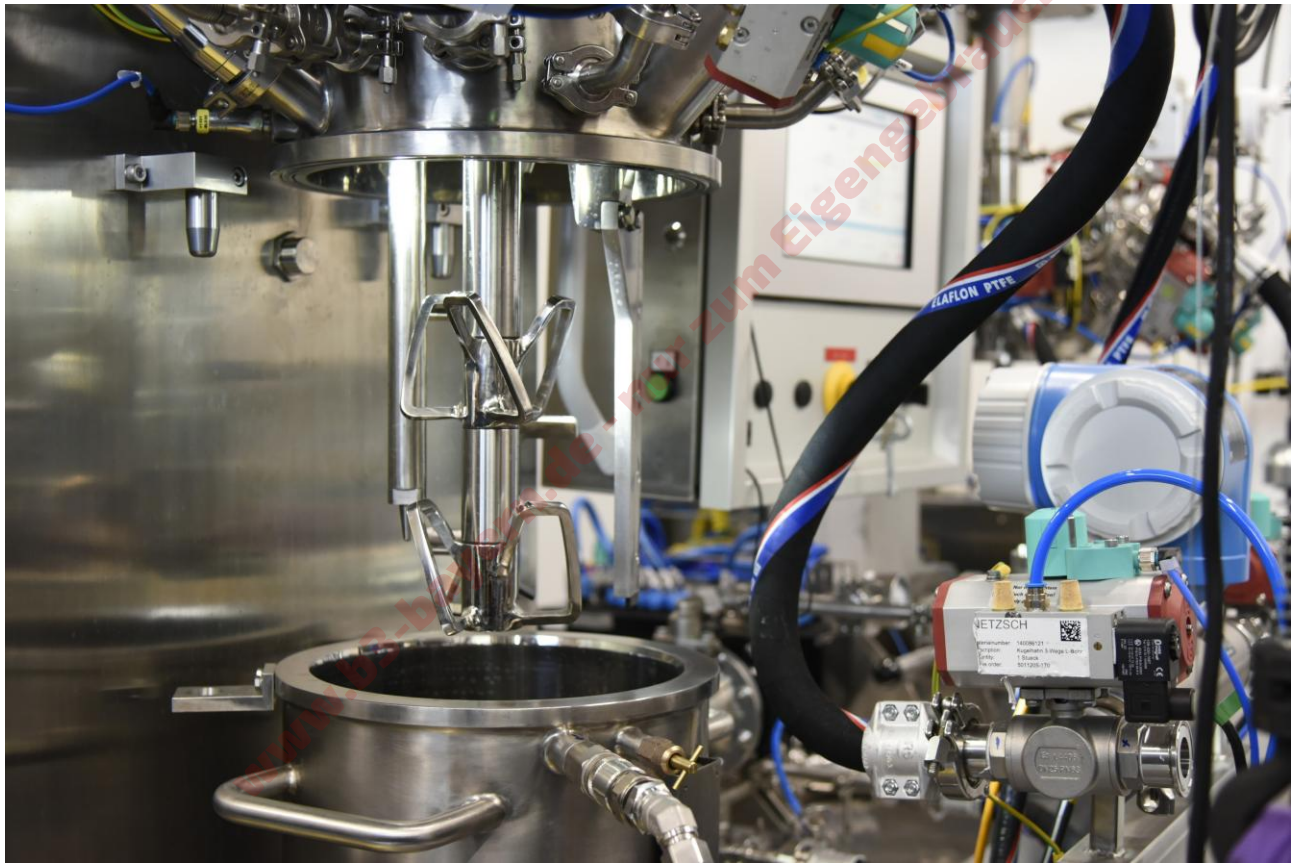
www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

© Fraunhofer IGCV

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Mischen



www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

© Fraunhofer IGCV

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Was wird gemischt?

Aktivmaterial

- Dienen der Energiespeicherung
- Kathode: v.a. Metalloxide wie NMC oder LFP
- Anode: v.a. graphitischer Kohlenstoff
- Möglichst hoher Anteil, um hohe Kapazität zu ermöglichen

Leitadditive

- Erhöhen die elektrische Leitfähigkeit
- V.a. kohlenstoffbasierte Leitadditive wie Leitruß
- Massenanteil 1 – 5 %

Bindemittel

- Erhöhen die mechanische Stabilität und damit die Lebensdauer
- Auf wasser- oder lösemittelbasis z.b. SBR oder PVDF
- Massenanteil 2 – 5 %

Lösungsmittel

- Viskosität der Elektrodenpaste
- Kathode: organische Lösungsmittel z.B. NMP
- Graphitanode: NMP oder deionisiertes Wasser
- NMP ist entzündbar und toxisch und die Verwendung von Wasser wäre von Vorteil

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

NMC: Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid **LFP**: Lithium-Eisenphosphat **SBR**: Styrol-Butadien-Kautschuk **PVDF**: Polyvinylidenfluorid **NMP**: N-Methyl-2-pyrrolidon

Bryntesen et al. 2021

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Qualitäts- und Prozessparameter

Qualitätsparameter

- Homogenität des Slurrys
- Agglomeratgröße und -struktur
- Blasenfreiheit
- Reinheit (Fremdkörpergehalt)
- Rheologie insb. Viskosität
- Dichte

Prozessparameter

- Mischdauer (20 min – 6 std)
- Umdrehungsgeschwindigkeit
- Temperatur (20 – 40 °C)
- Atmosphäre im Mischer (Schutzgas oder Vakuum)
- Atmosphäre am Aufstellort (Reinraum oder keine Anforderung)
- Mischgerät

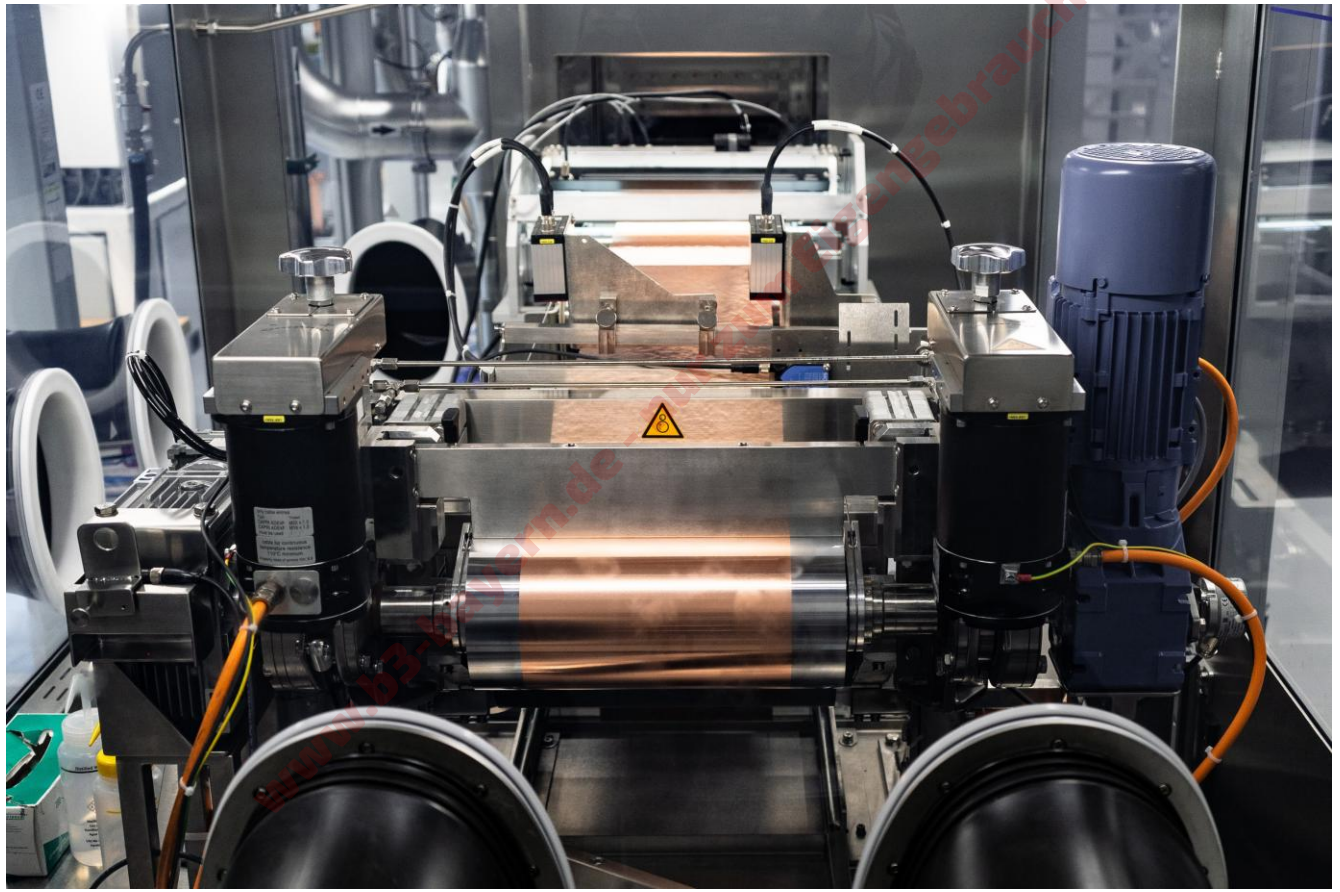
www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Heimes et al. 2023; Reynolds et al. 2021

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Beschichten



© Fraunhofer IGCV

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

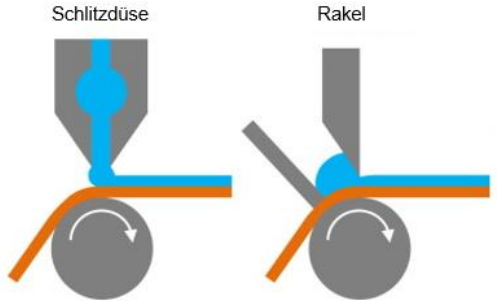
Schichtauftragsverfahren

Schlitzdüse

- Vordosiertes Verfahren
- Pumpe führt Slurry zur Schlitzdüse, die die Masse auf die Ableiterfolie aufträgt.
- Die Durchflussmenge bestimmt die Beschichtungsdicke.
- Gängigstes Auftragsverfahren im Industriemaßstab
- Beschichtungsbreiten: bis zu 4 m
- Beschichtungsdicken: dreistellige Mikrometer
- Auftragsgeschwindigkeit: 10 – 30 m/min
- Sehr homogene Beschichtung

Rakel

- Selbstdosierendes Verfahren
- Slurry wird manuell oder mittels Pumpe einem Reservoir zugeführt.
- Der Spalt zwischen Rakel und Ableiterfolie bestimmt die Beschichtungsdicke.
- Üblich im Labormaßstab



Technologiealternativen: Spritzbeschichtung, 3D-Druck

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Reynolds et al. 2021; Grant et al. 2022

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Qualitäts- und Prozessparameter

Qualitätsparameter

- Schichtdicke
- Schichtdickengenauigkeit
- Homogenität
- Oberflächenqualität (Lunker, Partikel) / Defektfreiheit
- Adhäsion

Prozessparameter

- Beschichtungsart
- Spaltbreite des Auftragswerkzeug
- Pumpenleistung
- Beschichtungsgeschwindigkeit
- Folienvorspannung
- Temperatur

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Heimes et al. 2023; Reynolds et al. 2021

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Fertigungsanlage IGCV

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

© Fraunhofer IGCV

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Trocknungsverfahren

Konvektionstrocknung

- Trocknung mittels zugeführter Heißluft.
- Besteht i.d.R. aus mehreren individuell einstellbaren Heizabschnitten.
- Höhere Trocknungsgeschwindigkeiten werden durch längere Trocknungsanlagen erreicht, wodurch der Platzbedarf der Anlagen steigt.

Lasertrocknung

+ Laser können gezielt Elektrode trocknen ohne Wärmeverlust an die Umgebung.
+ Hohe Intensitäten könnten zu kürzeren Trocknungszeiten führen.
- Herausforderungen z.B.:
  - Energieinput auf kleiner Fläche (Elektrodenschäden)
  - Energieeffizienz

Infrarottrocknung

+ Höhere Trocknungsgeschwindigkeiten
+ Erhöhte Effizienz
- Herausforderungen z.B.:
  - Elektrodenschäden bei zu hohen Intensitäten
  - Zusätzliches Abluftsystem notwendig, durch fehlenden Luftstrom.

Induktionstrocknung

- Der Wärmeeintrag in die Beschichtung erfolgt von „unten“.
+ Schneller Wärmeeintrag
- Herausforderungen:
  - Die sehr dünne Elektrodenfolie bewegt sich im Luftzug leicht auf & ab. Induktionstrocknung ist empfindlich ggü. Distanzänderungen zw. Spule & Elektrode.
  - Stahlgehäuse im Trockner wird auch vom elektromagnetischen Feld beeinflusst: niedrigere Effizienz.

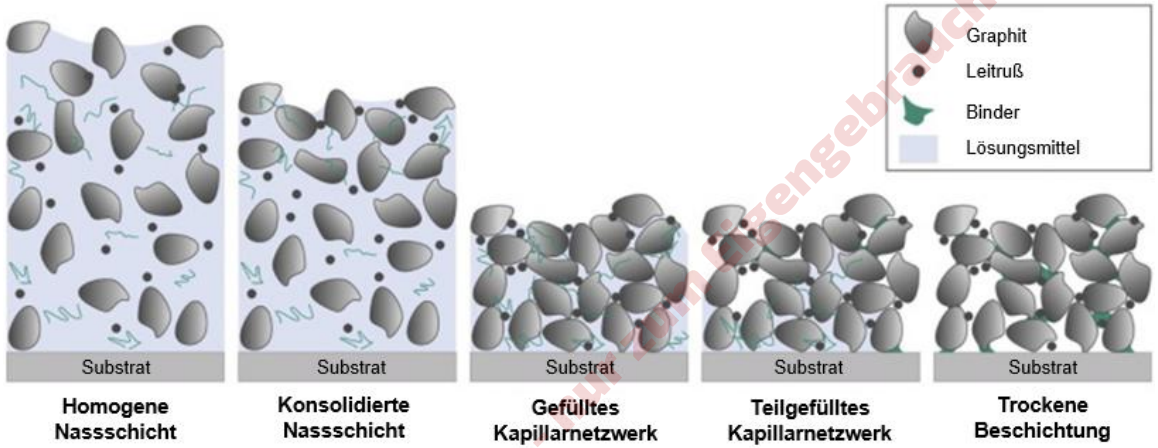
www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Von Horstig et al. 2022; Neb et al. 2022

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Trocknungsmechanismus



- Der Lösungsmittelentzug erfolgt in 3 Stufen: freie Oberflächenverdunstung, kapillarer Fluidtransport und Dampfdiffusion.
- Ein höherer Energieeintrag führt zu einer stärkeren Verdampfung und größeren Lösungsmittelmassenströmen.
- Additive (Leitruß und Binder) können durch große Fluidkräfte in Richtung Beschichtungsoberfläche transportiert werden -> inhomogene Verteilung der Additive / reduzierte Qualität.
- Zum Ende des Trocknungsprozess können Risse in der Beschichtung durch Kapillardruck, in den sich leerenden Poren entstehen. Höhere Trocknungstemperaturen fördern die Rissbildung.

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Klemens et al. 2022; Bryntesen et al. 2023

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Qualitäts- und Prozessparameter

Qualitätsparameter

- Adhäsion zwischen Beschichtung und Substrat
- Elektrodendicke
- Restfeuchte
- Porosität / Porenstruktur
- Oberflächenbeschaffenheit (Risse etc.) / Defektfreiheit
- Homogenität innerhalb der Beschichtung

Prozessparameter

- Trocknertyp
- Trocknungsgeschwindigkeit (35 – 80 m/min)
- Trocknungsdauer
- Trocknungsstrecke (bis zu 100 m)
- Temperaturprofil in den Trocknerzonen (50 – 160 °C)
- Folienvorspannung
- Abluft / Luftstrom

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

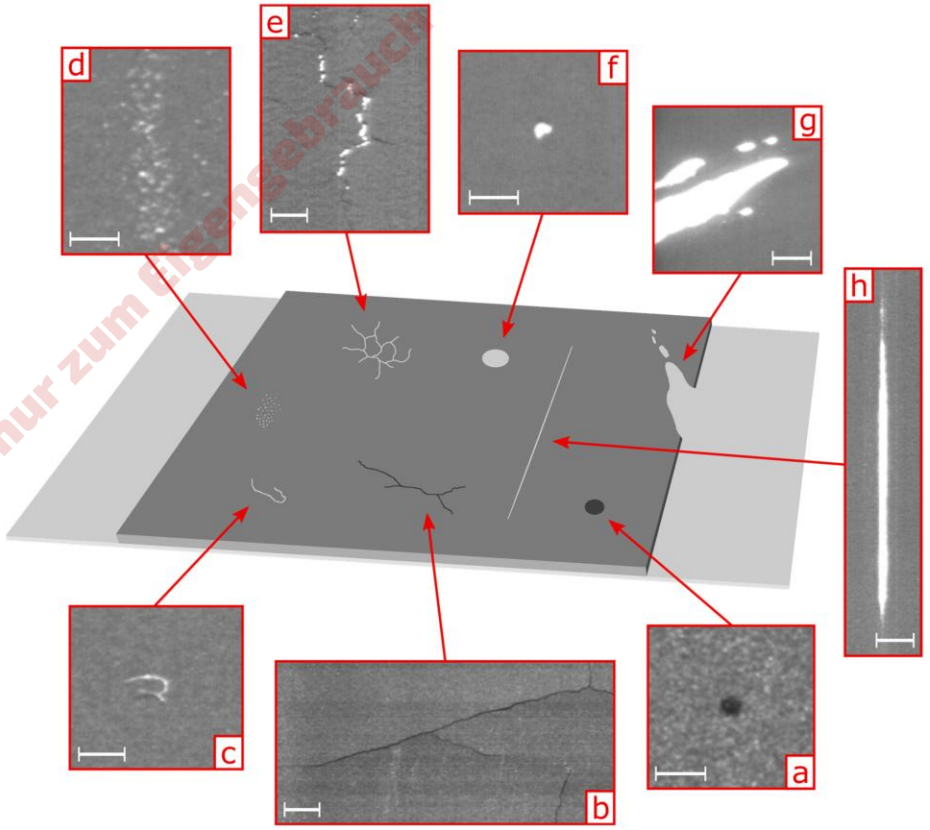
Heimes et al. 2023; Reynolds et al. 2021

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Fehlerbilder Beschichten und Trocknen

- a) Agglomerat
- b) Riss
- c) Verunreinigung
- d) Mini-Kompression
- e) Trockenriss
- f) Nadelloch
- g) Slip
- h) Liniendefekt



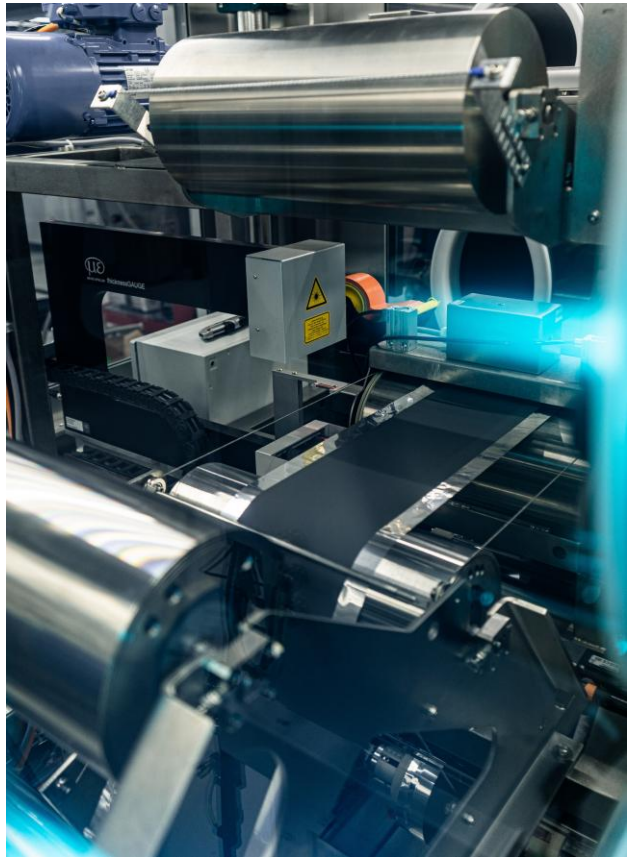
www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Schoo et al. 2023

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Fertigungsanlage IGCV



www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

© Fraunhofer IGCV

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

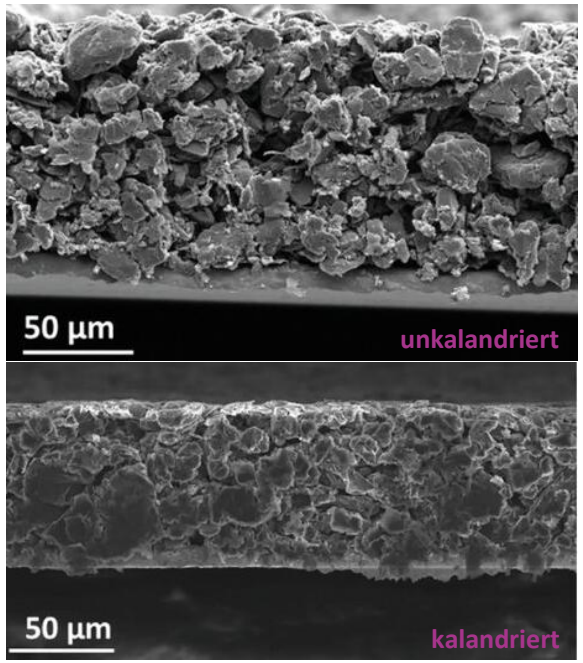
Verdichten der Elektroden

- Beim Verdichten verringert sich der Abstand zwischen den Partikeln und Hohlräume werden reduziert.
- Es kommt zu einer Umordnung der Partikel.
- Die Porosität wird von ca. 50 – 70% auf 20 – 40% gesenkt.

\+ Verbessert: volumetrische Energiedichte, Ratenfähigkeit, Zyklen- und strukturelle Stabilität

\+ Die Adhäsion zwischen Aktivmaterial, Leitzusatz, Binder und Ableiter wird erhöht.
  - Die elektrische Leitfähigkeit zwischen den Partikeln steigt.

– Eine zu geringe Porosität verschlechtert die Diffusion des Elektrolyts innerhalb der Elektrode.
  - Die ionische Leitfähigkeit sinkt.



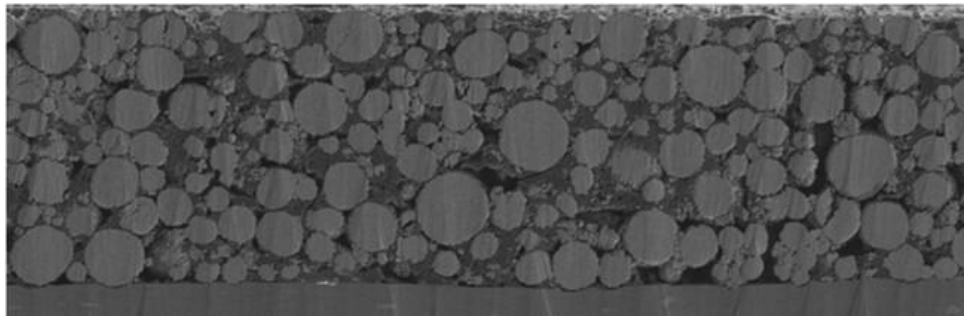
Für jeden Elektrodentyp muss die optimale Balance zwischen Verdichtung und Porosität gefunden werden.

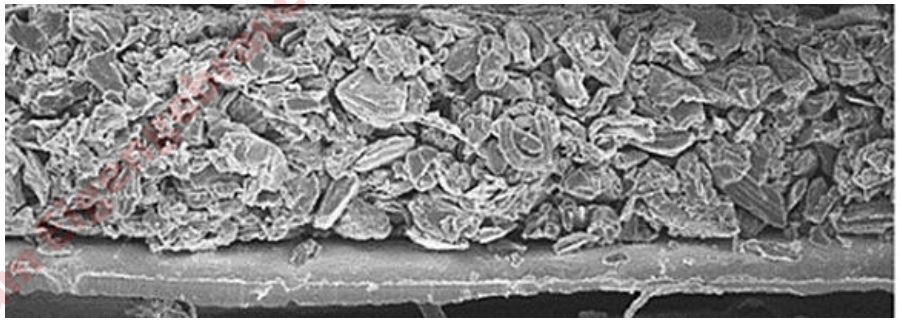
Abdollahifar et al. 2023

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Materialeinfluss beim Kalandrieren





Kathode

- Sphärische Partikelform
- Dichte von NMC: 4,65 g/cm³
- Harte Partikel

Anode

- Flockige Partikelform
- Dichte von Graphit: 2,26 g/cm³

Die Kathode zeigt einen höheren Widerstand gegen Verdichtung auf als die Anode. Bei gleicher Verdichtung muss für die Kathode eine höhere Linienlast eingesetzt werden.

NMC: Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid

Meyer et al. 2017; Lee et al. 2020; Bauermann et al. 2023

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Qualitäts- und Prozessparameter

Qualitätsparameter

- Porosität
- Elektrodendicke
- Adhäsion des Materials auf der Folie
- Oberflächenreinheit
- Defektfreiheit
- Poren- / Materialstruktur

Prozessparameter

- Spaltbreite
- Folienvorspannung
- Walzentemperatur (50 – 250 °C)
- Walzenmaterial
- Liniendruck (bis zu 2.500 N/mm)
- Kalandergeschwindigkeit (60 – 100 m/min)

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Heimes et al. 2023; Reynolds et al. 2021

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

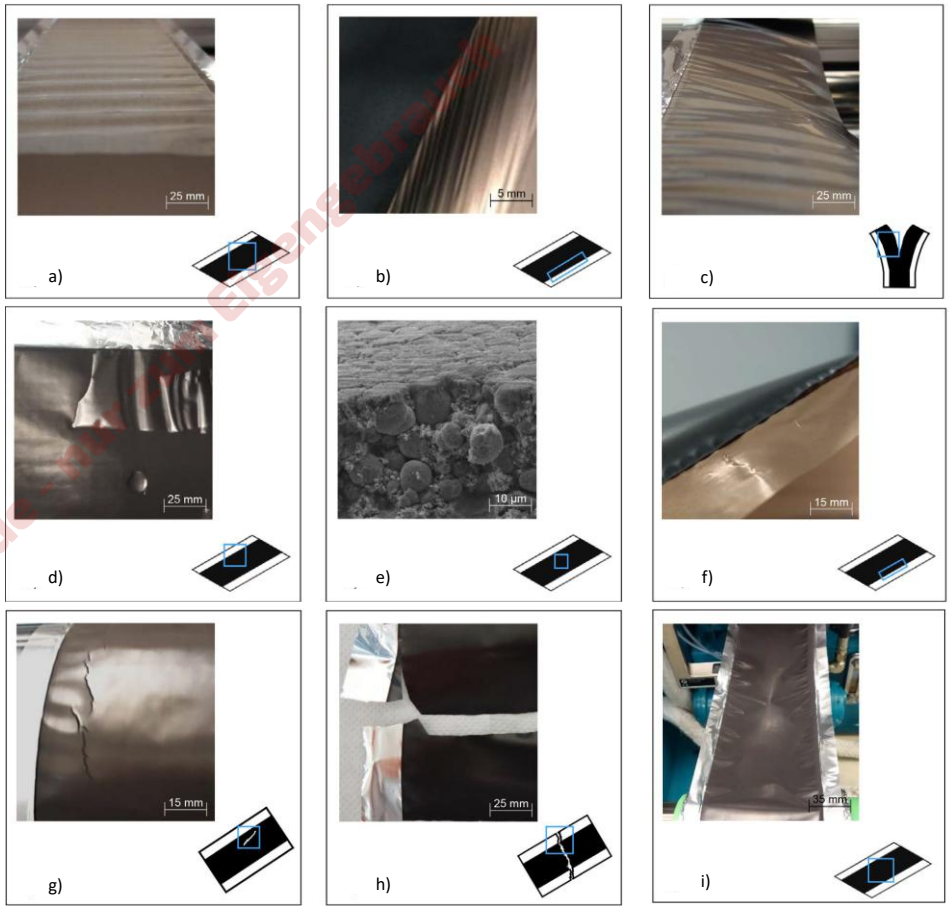
www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Fehlerbilder Kalandrieren

Geometrische Defekte

Strukturelle Defekte

Mechanische Defekte



www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

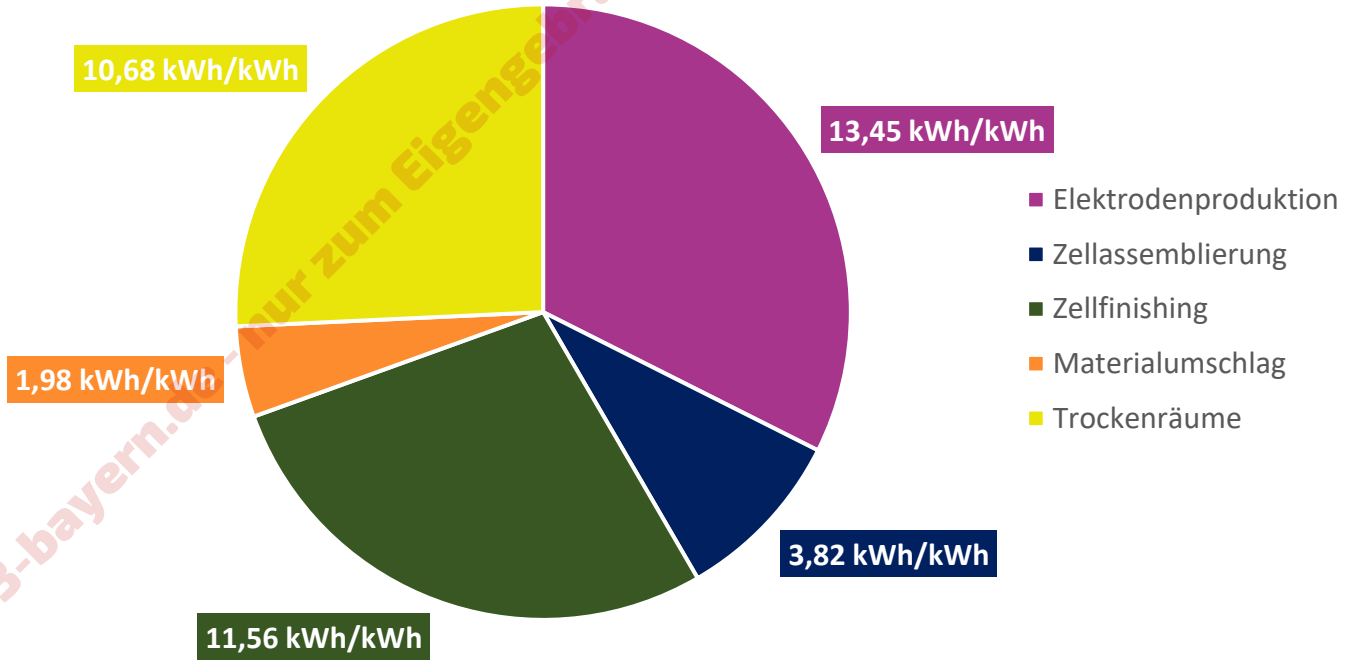
Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Energiebedarf Elektrodenproduktion

Die Elektrodenproduktion stellt den energieintensivsten Abschnitt der Zellproduktion dar.

Das liegt v.a. an den Trocknungsschritten nach dem Slitting und dem Beschichten.



www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

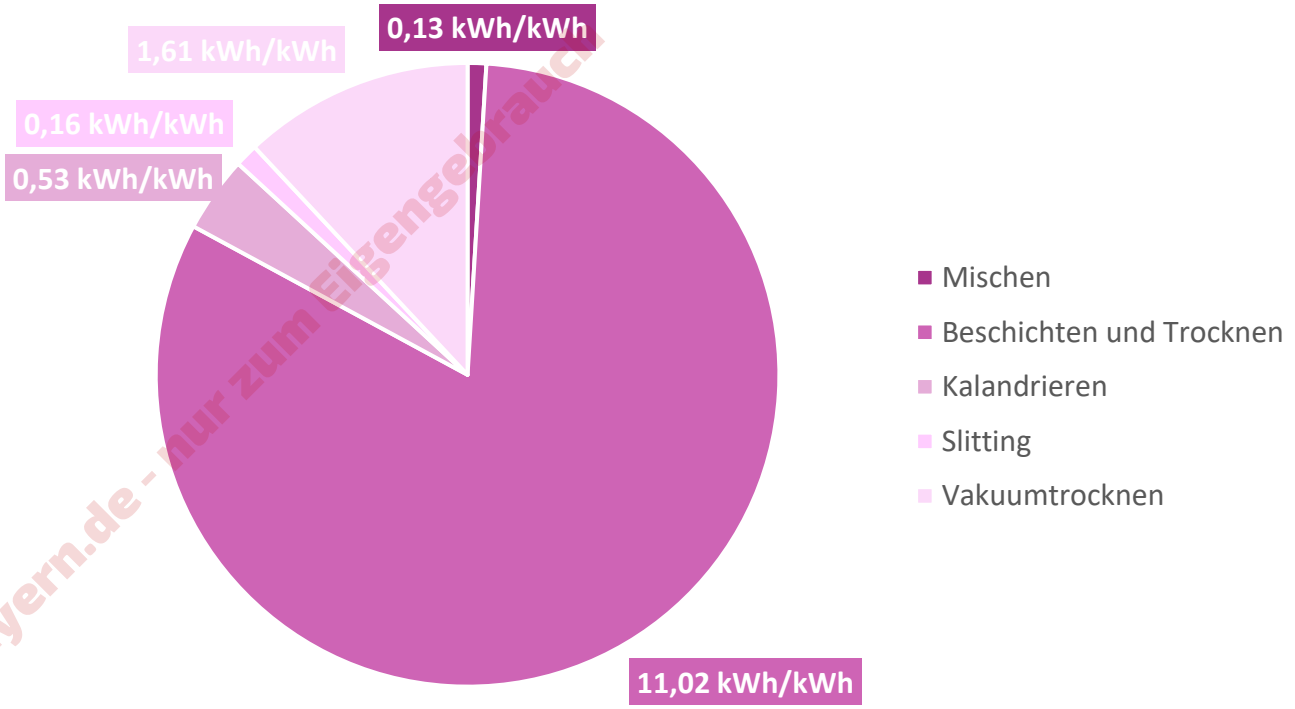
Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Energiebedarf Elektrodenproduktion

Vierköpfige Familie in 140 m²
Haus aus den 2000ern:
Ca. 5.000 kWh/a Strom
Ca. 8.000 kWh/a Gas

=> Strom für 5.000 Häuser
sowie Gas für 20.000 Häuser
(Jahresproduktion 14 GWh)



Der Energiebedarf besteht aus 1,78 kWh Strom und 11,67 kWh Gas je kWh produzierter Zelle. Bei einer Jahresproduktion von 14 GWh entspräche das 24,92 GWh/a Strom und 163,38 GWh/a Gas.

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Degen & Schütte 2022; Calließ 2023

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Energieeinsparpotenziale

- Wasser statt NMP als Lösemittel
- Weniger Lösemitteleinsatz z.B. mittels Extruder
- Effizientere Trocknungsverfahren z.B. Laser statt Konvektionstrocknung
- Mini-Environments

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

NMP : N-Methyl-2-pyrrolidon

Bryntesen et al. 2021; Plocher et al. 2023

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Quellen

- Abdollahifar, M., Cavers, H., Scheffler, S., Diener, A., Lippke, M., Kwade, A. Insights into Influencing Electrode Calendering on the Battery Performance. Adv. Energy Mater. 13 (40), 2300973 (2023). https://doi.org/10.1002/aenm.202300973
- Bauermann, L. P., Münch, J., Kroll, M., Enghardt, S., Vetter, M. Nondestructive Defect Detection in Battery Pouch Cells: A Comparative Study of Scanning Acoustic Microscopy and X-Ray Computed Tomography. Energy Technol. 11, 2300323 (2023). https://doi.org/10.1002/ente.202300323
- Bryntesen, S. N., Strømman, A. H., Tolstorebrov, I., Shearing, P. R., Lamb, J. J., Stokke Burheim, O. Opportunities for the State-of-the-Art Production of LIB Electrodes – A Review. Energies 14 (5), 1406 (2021). https://doi.org/10.3390/en14051406
- Bryntesen, S. N., Kahrom, A., Lamb, J. J., Tolstorebrov, I., Stokke Burheim, O. Experimental Analysis of Drying Kinetics and Quality Aspects of Convection-Dried Cathodes at Laboratory Scale. Batteries 9 (2), 96 (2023). https://doi.org/10.3390/batteries9020096
- Calließ, S. Wie hoch ist der Energieverbrauch im Haus einer Durchschnittsfamilie. Thermondo, (2023). https://www.thermondo.de/info/rat/heizen/energieverbrauch-durchschnittsfamilie/
- Degen, F., Schütte, M. Life cycle assessment of the energy consumption and GHG emissions of state-of-the-art automotive battery cell production. Journal of Cleaner Production 330, 129798 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129798
- Grant., P. S., Greenwood, D., Pardikar, K. et al. Roadmap on Li-ion battery manufacturing research. J. Phys. Energy 4, 042006 (2022). https://doi.org/ 10.1088/2515-7655/ac8e30
- Günther, T., Schreiner, D., Metkar, A., Meyer, C., Kwade, A., Reinhart, G. Classification of Calendering-Induced Electrode Defects and Their Influence on Subsequent Processes of Lithium-Ion Battery Production. Energy Technol. 8 (2), 1900026 (2020). https://doi.org/10.1002/ente.201900026
- Heimes, H. H., Kampker, A., Wennemar, S. et al. Produktionsprozess einer Lithium-Ionen-Batteriezelle. 4. Auflage, Frankfurt a.M. (2023). ISBN 978-3-947920-26-6
- Klemens, J., Schneider, L., Herbst, E. C., et al. Drying of NMC Cathode Electrodes with Porous, Nanostructured Particles Versus Compact Solid Particles: Comparative Study of Binder Migration as a Function of Drying Conditions. Energy Technol. 10, 2100985 (2022). https://doi.org/10.1002/ente.202100985
- Lee, S. E., Kim, J. H., Lee, Y., Im, J. S. Effect of coke orientation on the electrochemical properties of lithium-ion battery anode. J Appl Electrochem 51, 1407–1418 (2021). https://doi.org/10.1007/s10800-021-01581-x
- Meyer, C., Bockholt, H., Haselrieder, W., Kwade, A., Characterization of the calendaring process for compaction of electrodes for lithium-ion batteries. Journal of Materials Processing Tech. 249, 172-178 (2017). http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.05.031
- Neb, D., Kim, S., Clever, H., Dorn, B., Kampker, A. Current advances on laser drying of electrodes for lithium-ion battery cells. Procedia CIRP 107, 1577-1578 (2022). https://doi.org/10.1016/j.procir.2022.05.194
- Plocher, L., Heller, M., Ingendoh, B. et al. Mini-Environments In Lithium-Ion Battery Cell Production: A Survey On Current State, Challenges And Trends. Proceedings of the Conference on Production Systems and Logistics: CPSL 2023 – 2, 611-621 (2023). https://doi.org/10.15488/15301
- Reyonlds, C. D., Slater, P. R., Hare, S. D., Simmons, M. J. H., Kendrick, E. A review of metrology in lithium-ion electrode coating processes. Materials & Design 209, 109971 (2021). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109971
- Schoo, A., Moschner, R., Hülsmann, J., Kwade, A. Coating Defects of Lithium-Ion Battery Electrodes and Their Inline Detection and Tracking. Batteries 9 (2), 111 (2023). https://doi.org/10.3390/batteries9020111

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch

Gefördert durch:
Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

www.b3-bayern.de - nur zum Eigengebrauch