



Charakterisierung von Teermaterialien zur Anodenherstellung

Dr. Carolin Fischer und Jonas Rödel, Applikationslabor Selb

Einleitung

Teer spielt eine entscheidende Rolle bei der Herstellung von Graphitanodenmaterialien für Batterien. Während der Pyrolyse bei hohen Temperaturen verkohlt der Teer und trägt zur Bildung der Anodenpartikel bei. Der Erweichungspunkt des Teers bestimmt das Temperaturfenster, in dem das Material ausreichend verflüssigt werden kann, um eine homogene Verteilung im Verbundmaterial zu gewährleisten. Je höher der Erweichungspunkt, umso homogenere Beschichtungen sind möglich. Nach der thermischen Behandlung bleibt der resultierende kohlenstoffhaltige Rückstand formstabil und verfügt über die erforderliche thermische und chemische Beständigkeit, die für den Betrieb der Anoden in Hochtemperaturprozessen essenziell ist [1]. Sowohl der

Pyrolyseprozess als auch der Erweichungspunkt können mittels thermischer Analyse untersucht werden. Vier verschiedene Teersorten wurden auf ihre Eignung zur Herstellung von Anodenmaterial verglichen.

Methoden und Probenpräparation

Die thermogravimetrischen Messungen zur Untersuchung des Pyrolyseprozesses wurden mit der NETZSCH TG *Libra*® durchgeführt. Dabei wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Messbedingungen angewendet. Zur Bestimmung der Phasenübergänge und Erweichungstemperatur der Teerproben wurden DSC-Messungen mit der NETZSCH DSC *Caliris*® unter den in Tabelle 2 gelisteten Messbedingungen durchgeführt.

Tabelle 1 Messbedingungen für die thermogravimetrischen Untersuchungen verschiedener Teersorten

Probeneinwaage	10 ± 0,1 mg
Tiegel	85 µl Aluminiumoxid, offen
Heizrate	10 K/min
Temperaturprogramm	40 bis 900 °C in Stickstoff; 900 bis 1100 °C in Luft
Spülgasstrom	40 ml/min

Tabelle 2 Messbedingungen für die DSC-Analyse verschiedener Teersorten

Probeneinwaage	6 ± 0,1 mg
Tiegel	Al, Typ <i>Concavus</i> ®, kaltverschweißt, mit gelochtem Deckel
Heizrate/Kühlrate	10 K/min
Spülgasstrom	40 ml/min
Spülgas	Stickstoff
Temperaturbereich	40 bis 140 °C / 200 °C
Anzahl der Aufheizungen	2

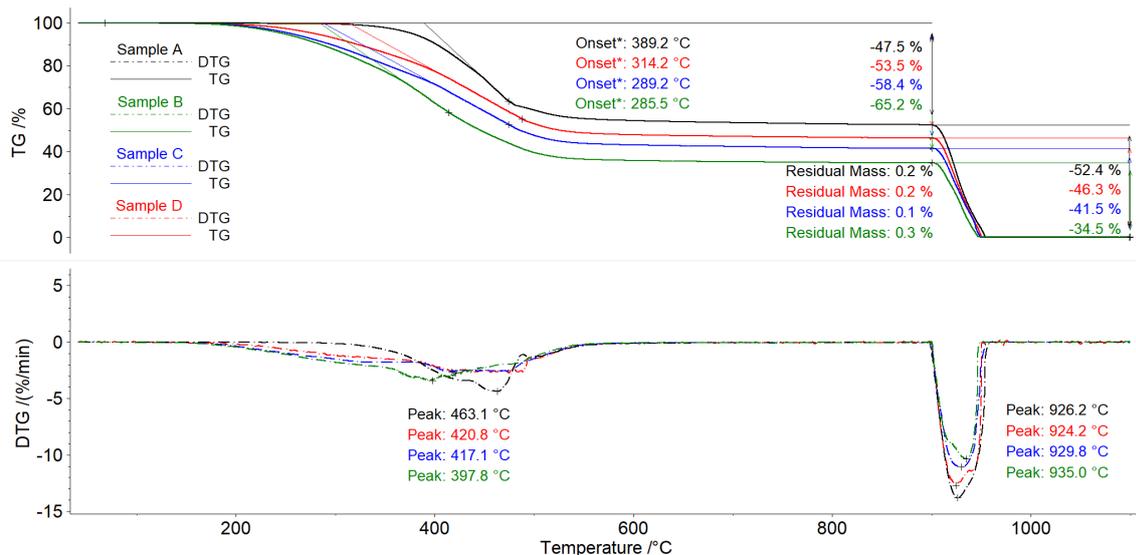
Ergebnisse und Diskussion

Die thermogravimetrischen Messungen zeigen unter inerten Bedingungen im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 550 °C bei allen Teerproben je eine Massenverluststufe. Die Massenänderungen variieren zwischen 47,5 % und 65,5 %. Dies lässt auf einen unterschiedlichen Gehalt an organischen Bestandteilen schließen, die in diesem Temperaturbereich pyrolysiert werden.

Durch das Umschalten in eine oxidierende Atmosphäre wird die Verbrennung des Kohlenstoffanteils initiiert. Der Kohlenstoffgehalt der Proben bewegt sich zwischen 34,4 % und 52,4 %. Die verbleibende Restmasse wird als Aschegehalt bezeichnet. Hier zeigen die vier Proben nur sehr geringe Unterschiede.

Neben dem Kohlenstoff- und dem Aschegehalt der Teerproben spielt auch die thermische Stabilität eine entscheidende Rolle. Um die thermische Stabilität verschiedener Proben zu vergleichen, kann das Maximum der Massenverlustrate (DTG-Peak) oder der extrapolierte Onset herangezogen werden. Betrachtet man diese Werte in Abbildung 1, so lässt sich erkennen, dass Probe A die höchste thermische Stabilität zeigt und Probe B die geringste.

Mit Hilfe der Thermogravimetrie lassen sich verschiedene Teerproben also bezüglich ihrer Kohlenstoffausbeute während der Pyrolyse, ihres Aschegehalts und ihrer thermischen Stabilität untersuchen. Somit ließ sich hier feststellen, dass Probe A sowohl den höchsten Kohlenstoffgehalt als auch die höchste thermische Stabilität aufweist.



1 Temperaturabhängige Massenänderungen (oben) und Massenänderungsraten (DTG, unten) der verschiedenen Teersorten

Neben der thermogravimetrischen Analyse wurden die Teersorten auch mit einer DSC-Analyse hinsichtlich möglicher kalorischer Effekte, wie beispielsweise Glasübergang oder Schmelzen untersucht. Die gemessenen DSC-Kurven der ersten und zweiten Aufheizung sind in Abbildung 2 zu sehen. Es konnte durch Nachwiegen der Tiegel gezeigt werden, dass die Massen der Proben während der DSC-Messungen stabil bleiben. In der ersten Aufheizung zeigen die Teersorten D, C und B einen endothermen Peak bei 78,1 °C, 68,3 °C und 67,1 °C. Teer A zeigt keinen endothermen Verlauf. Hier ist hingegen ein leicht exothermer Verlauf zwischen 130 °C und 190 °C erkennbar. Nach kontrollierter Abkühlung und erneuter Aufheizung zeigen die Proben ein im Vergleich zur ersten Aufheizung unterschiedliches Verhalten, da die endothermen Peaks bei der zweiten Aufheizung nicht mehr auftreten. Es handelt sich hierbei möglicherweise um Relaxationseffekte. Der endotherme Peak kann einen Hinweis auf die thermische Vorgeschichte des Werkstoffs geben.

Während der zweiten Aufheizung wird für jede Probe nur ein Glasübergang detektiert. Mit 44 °C hat Teer B die niedrigste Glasübergangstemperatur. Bei den Teersorten C und D liegt diese bei mit 50 °C und 71 °C bei etwas höheren Temperaturen. Die höchste Glasübergangstemperatur zeigt die Probe A mit 147 °C.

Mittels DSC konnten so deutliche Unterschiede in den Glasübergangstemperaturen und der Vorbehandlung

der Proben identifiziert werden. Auch hier sticht die Probe A mit der höchsten Glasübergangstemperatur hervor.

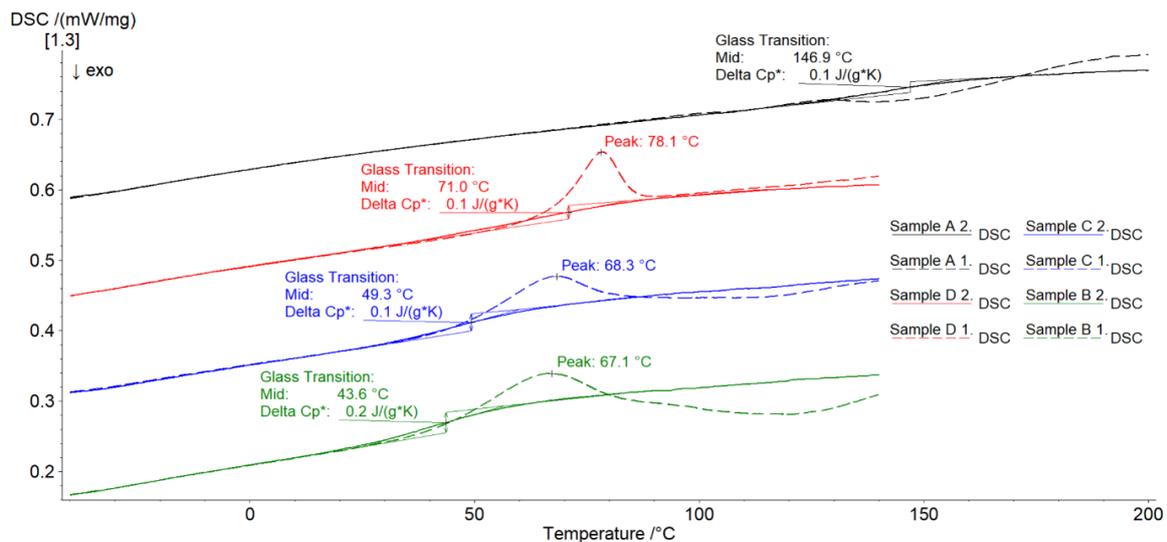
Zusammenfassung

Die TG- und DSC-Analysen sind geeignete Methoden, um verschiedenen Teersorten bezüglich Ihrer Eignung für die Batterieherstellung umfangreich zu identifizieren. Mit Hilfe dieser Techniken konnten eine Vielzahl von Eigenschaften, wie die thermische Stabilität, der Kohlenstoffgehalt, der Aschegehalt, die thermomechanische Vorgeschichte sowie die Lage des Glasübergangs, ermittelt werden.

Diese Informationen können nicht nur zur Überprüfung von Herstellerspezifikationen während der Wareneingangskontrolle, sondern auch zur Optimierung von Rezepturen und der Auswahl geeigneter Rohstoffe genutzt werden. Die Identifizierung einer geeigneten Ausgangssubstanz im Vorfeld der Batterieproduktion beeinflusst die Qualität der Endprodukte und steigert die Effizienz des Herstellungsprozesses.

Literatur

[1] B.-R. Kim, J.-H. Kim und J.-S. Im, „Effect and Mechanism of Pitch Coating on the Rate Performance Improvement of Lithium-Ion Batteries“ (eng), Materials, Nr. 15, 2022, doi: 10.3390/ma15134713



2 DSC-Kurven der verschiedenen Teersorten bei der ersten (Strichlinie) und zweiten Aufheizung (Volllinie)