

# APPLICATION NOTE

## Batterien – Thermogravimetrie-FT-IR

# Charakterisierung von PVDF-Bindemitteln für Li-Ionen-Batterien mittels TG-FT-IR

Dr. Carolin Fischer, Applikationslabor Selb



### Einleitung

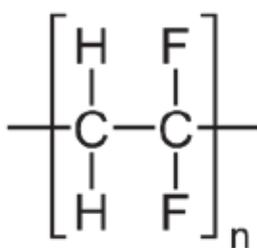
Ein Batterie-Bindemittel ist ein Polymermaterial, das die aktiven Materialien, wie z. B. Elektrodenmaterial, auf der Kollektorfolie fixiert. Es sorgt dafür, dass die Elektrodenpartikel während der Lade- und Entladezyklen an ihrem Platz bleiben, während sich die Ionen frei bewegen können. Eines der am häufigsten für Lithium-Ionen-Batterien

verwendeten Bindemittel ist PVDF (Polyvinylidenfluorid). Es vereint mehrere Vorteile wie mechanische Festigkeit, Klebefähigkeit, chemische und elektrochemische Stabilität, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und Quellfähigkeit gegenüber dem Elektrolyten.

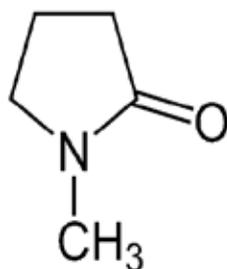
Die Strukturformeln von PVDF und NMP sind in Abbildung 1 dargestellt. PVDF wird immer zusammen mit einem Lösungsmittel aufgetragen, um eine homogene Paste zu erzeugen. N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) wird hauptsächlich zum Lösen von PVDF verwendet. Aufgrund seiner hohen chemischen Beständigkeit wird NMP häufig recycelt und kann nach einem Trocknungsprozess wiederverwendet werden. NMP spielt eine entscheidende Rolle, da es homogene Schichten auf dem Elektrodenmaterial ermöglicht und somit die Qualität der Elektroden in Bezug auf ihre Leistung, Energiedichte und Lebensdauer der Batterien erhöhen kann.

### Messbedingungen

Die Messbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



1 a) Strukturformel von PVDF



b) Strukturformel von NMP

Tabelle 1 Messbedingungen

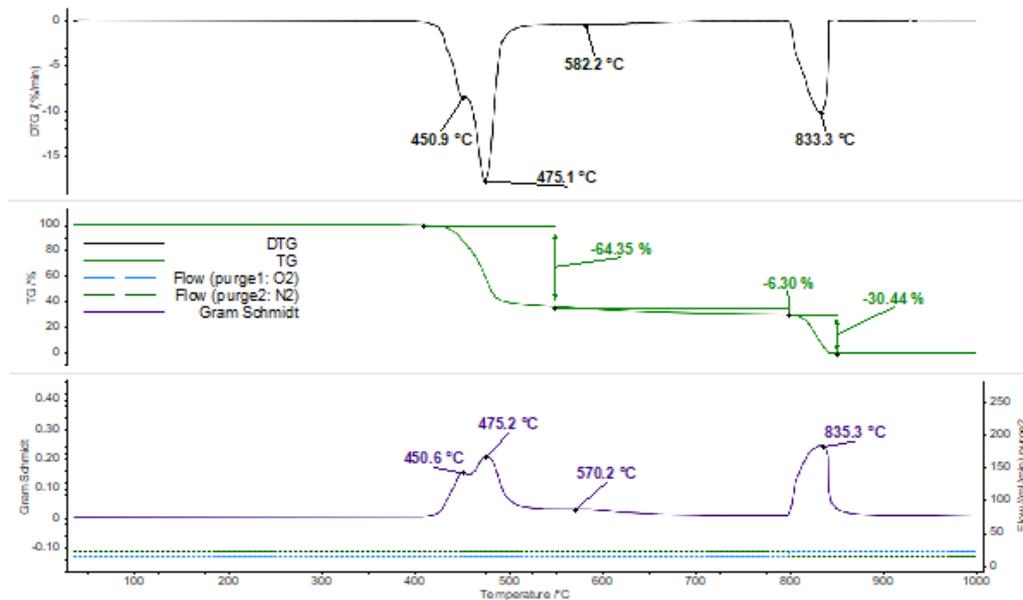
Gerät	PERSEUS® TG Libra®
Temperaturbereich	Raumtemperatur bis 1000 °C
Heizrate	10 K/min
Spülgase	Stickstoff und Luft (40 ml/min)
Tiegel	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , offen (85 µl)

## Messergebnisse und Diskussion

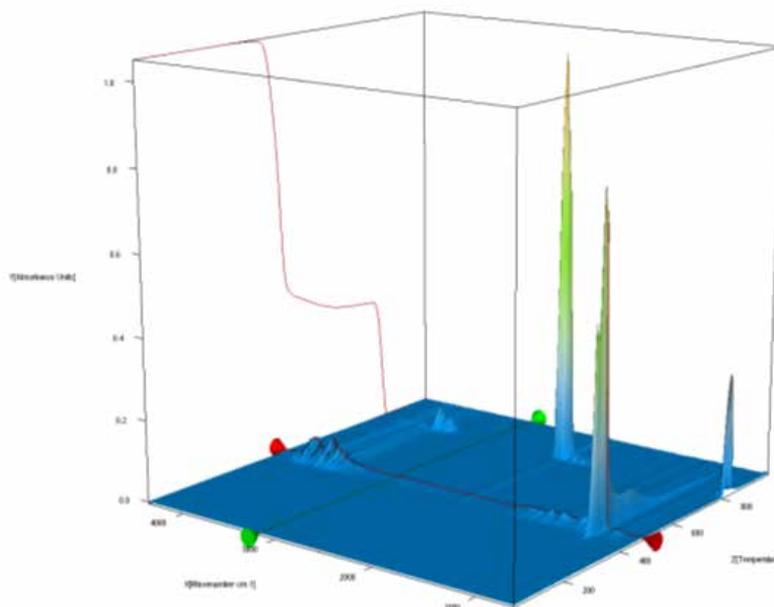
Zu Beginn wurde reines PVDF untersucht, um die thermische Stabilität, das Zersetzungsverhalten und die entstehenden Gase zu bestimmen. Im zweiten Schritt wurde PVDF gelöst in NMP untersucht. Beide Proben wurden in inerter Atmosphäre auf 800 °C aufgeheizt. Zwischen 800 °C und 1000 °C wurde eine oxidierende Atmosphäre eingesetzt. Die Zersetzung der PVDF-Probe beginnt oberhalb von 400 °C. Insgesamt wurden drei Pyrolyseschritte

festgestellt. Nach dem Umschalten der Gasatmosphäre auf Luft fand die Verbrennung des pyrolytischen Kohlenstoffs statt. Die Gram-Schmidt-Kurve zeigt, dass bei allen Massenverlustschritten IR-aktive Substanzen freigesetzt wurden (Abbildung 2).

Die dreidimensionale Darstellung zeigt alle gemessenen IR-Spektren und die Korrelation mit der Temperatur und der TG-Kurve, siehe Abbildung 3.



2 Temperaturabhängige Massenänderung (TG, grün), Massenänderungsrate (DTG, schwarz) und Gram-Schmidt-Kurve (lila) von reinem PVDF.

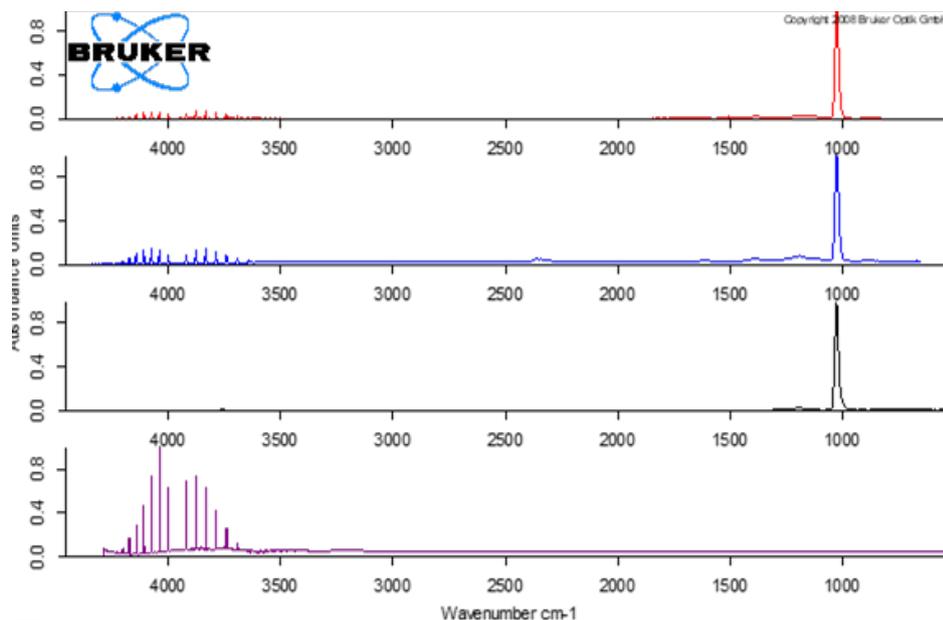


3 3D-Darstellung aller erfassten IR-Spektren von reinem PVDF, TG-Kurve in Rot auf der Rückseite des Würfels.

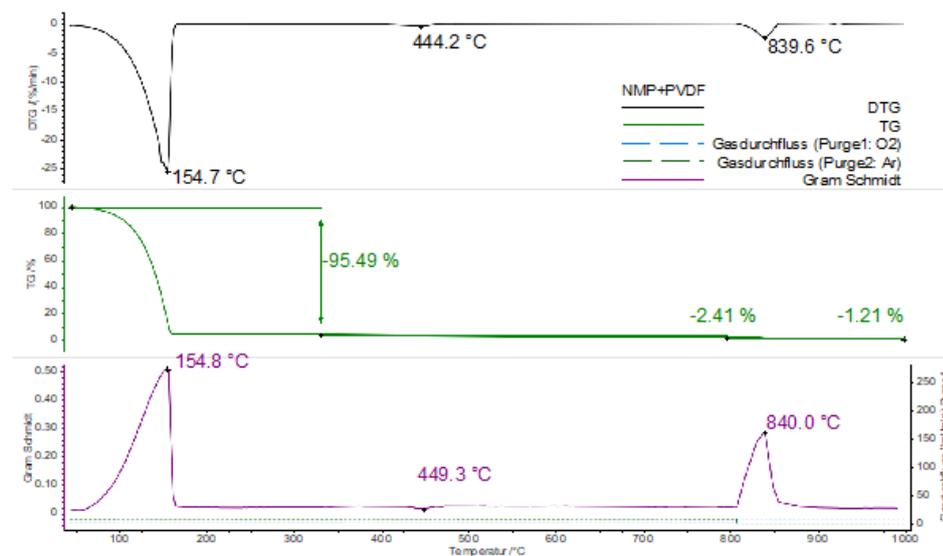
## APPLICATIONNOTE Charakterisierung von PVDF-Bindemitteln für Li-Ionen-Batterien mittels TG-FT-IR

Die Spektren der Gase, die während der Pyrolyse bei 460 °C und 570 °C auftraten, wurden extrahiert und mit den Gasphasenbibliotheken verglichen (Abbildung 4). So wurden Siliziumfluorid und Fluorwasserstoff identifiziert. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten<sup>1)</sup>. Es ist davon auszugehen, dass das SiO<sub>2</sub>, das als Beschichtung an der beheizten Transferteile zwischen TG und FT-IR verwendet wird, mit HF zu dem nachgewiesenen Siliziumfluorid reagiert.

Die TG-FT-IR-Messung von NMP in Kombination mit PVDF (Abbildung 5) wurde unter den gleichen Messbedingungen durchgeführt. Unter inerten Bedingungen im Temperaturbereich bis 800 °C wurden zwei Massenverluststufen von 95 % und 2 % festgestellt. Die Verbrennung unter oxidierenden Bedingungen oberhalb von 800 °C führte zum Abbrand des pyrolytischen Kohlenstoffs und zur Freisetzung von Kohlendioxid. In diesem Temperaturbereich wurde ein Massenverlust von 1,2 % festgestellt. Mit Hilfe der FT-IR-Technik war es möglich, die freigesetzten Produkte zu identifizieren.



4 Extrahierte Spektren von reinem PVDF bei 460 °C (rot) und 570 °C (blau) im Vergleich zu den Bibliotheksspektren von SiF<sub>4</sub> (schwarz) und HF (lila).



5 Temperaturabhängige Massenänderung (TG, grün), Massenänderungsrate (DTG, schwarz) und Gram-Schmidt-Kurve (lila) von PVDF in NMP.

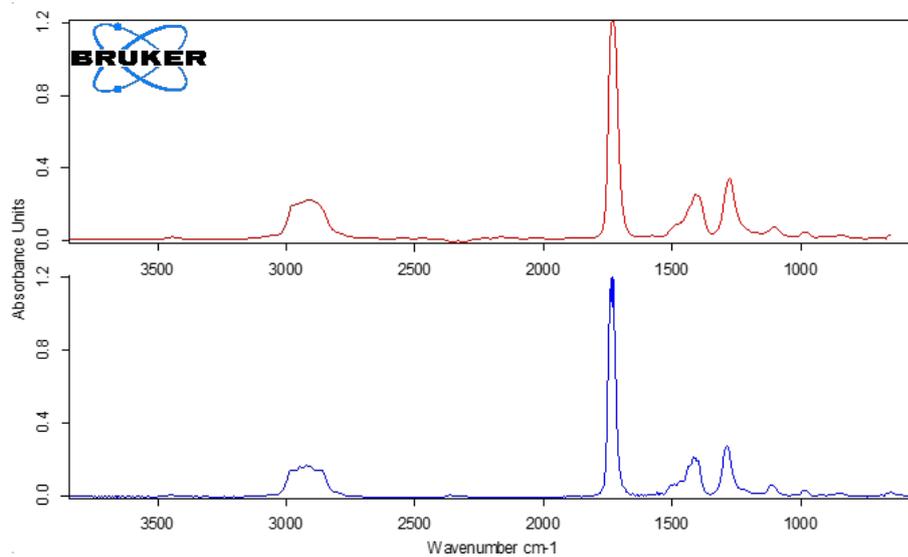
<sup>1)</sup> Pyrolysis GC/MS Data book of Synthetic Polymers, Tsuge Shin, Ohtani Hajime, Watanabe Chuichi, Elsevier, 2011

Das bei 155 °C gemessene Spektrum wurde extrahiert und mit der NIST-Bibliothek von Gasphasenspektren verglichen (Abbildung 6). Es wurde eine sehr große Ähnlichkeit mit dem NMP-Spektrum der Bibliothek festgestellt, so dass nachgewiesen werden konnte, dass NMP beim Aufheizen verdampft und sich nicht zersetzt. Somit ist ein Recycling von NMP nach dem Trocknungsprozess in der Batterieherstellung prinzipiell möglich.

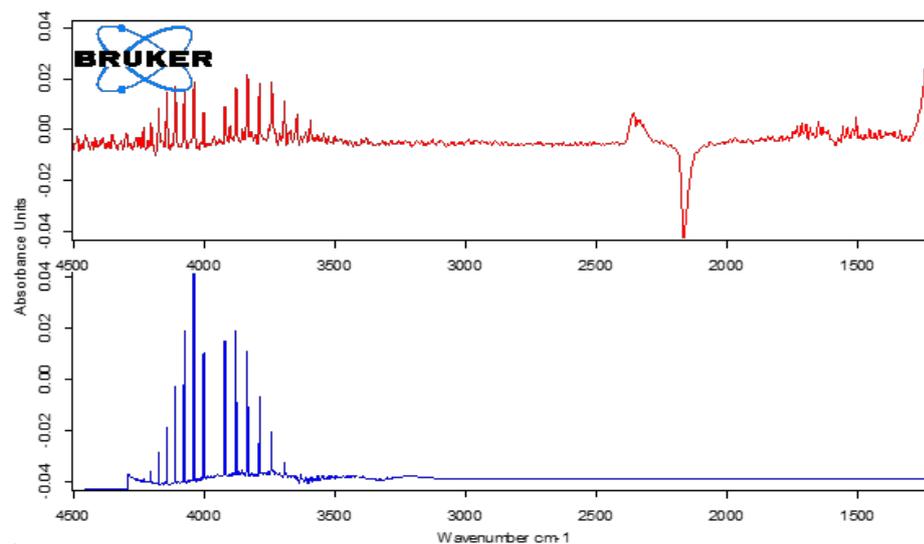
### Zusammenfassung

Mit Hilfe der TG-FT-IR-Analyse ist es möglich, eine typische Lösung von PVDF in NMP für die Batterieherstellung zu charakterisieren. Neben der Verdampfung von NMP konnte auch die Zersetzung von PVDF mittels Gasanalyse leicht identifiziert werden. Die TG-FT-IR-Kopplung eignet sich somit auch sehr gut für die Analyse korrosiver Gase wie HF.

Das bei 432 °C gemessene Spektrum, das der zweiten Massenverluststufe zugeordnet werden konnte, wurde als Fluorwasserstoff identifiziert. Damit ist die Zersetzung von PVDF in dieser Massenverluststufe nachgewiesen (Abbildung 7).



6 Extrahierte Spektren von PVDF in NMP bei 155 °C (rot) im Vergleich zum Bibliotheksspektrum von NMP (blau).



7 Extrahierte Spektren bei 432 °C (rot) von PVDF in NMP im Vergleich zum Bibliotheksspektrum von HF (blau).