



Hitzebeständigkeit und strukturelle Integrität moderner Batterie-Separatoren

Dr. Carolin Fischer und Doreen Rapp, Applications Laboratory Selb

Einleitung

Batterieseparatoren sind Schlüsselkomponenten in elektrochemischen Energiespeichersystemen, da sie für Ionenleitfähigkeit sorgen und gleichzeitig den elektrischen Kontakt zwischen den Elektroden verhindern. Ihre Struktur und Stabilität beeinflussen direkt die Leistung, Haltbarkeit und Sicherheit von Batterien.

Unter den verschiedenen Separator-Designs finden Separatoren aus Keramik-Polymer-Verbundwerkstoffen und Separatoren auf Papierbasis in modernen Anwendungen zunehmend Beachtung. In Keramik-Polymer-Verbundwerkstoffen sind anorganische Partikel wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid oder Zirkonoxid in eine Polymermatrix eingebettet. Diese Hybridstruktur verbessert die mechanische Festigkeit, die Benetzbarkeit mit Elektrolyten und vor allem die thermische Stabilität. Die Keramikphase fungiert als hitzebeständiges Gerüst, das die Dimensionsstabilität bei erhöhten Temperaturen aufrechterhält und so das Risiko von Schrumpfung oder Porenkollaps verringert, die sonst zu internen Kurzschlüssen führen könnten und ganz nebenbei sorgt dieser Aufbau dafür, dass die elektrische Leitfähigkeit bei Temperaturerhöhungen irreversibel unterbrochen wird, bevor die kritische Temperatur für einen Thermal Runaway der Zelle erreicht wird.

Separatoren auf Papierbasis, die in der Regel aus Zellulose oder synthetischen Fasern hergestellt werden, stellen eine weitere vielversprechende Materialklasse dar. Ihr faseriges Netzwerk bietet eine hervorragende Elektrolytabsorption und gleichmäßige Ionentransportwege. Darüber hinaus sind diese Separatoren leicht, nachhaltig und können in Bezug auf Porosität und Dicke individuell angepasst werden. Ihre thermische und chemische

Robustheit hängt jedoch stark von der Faserzusammensetzung und möglichen Oberflächenmodifikationen oder Beschichtungen ab, die für den Einsatz in Hochtemperaturumgebungen ausgelegt sind.

Die thermische Stabilität beider Separatorrentypen ist für den sicheren Betrieb der Batterie von entscheidender Bedeutung. Unter Überhitzungs- oder Missbrauchsbedingungen müssen Separatoren ihre Form und mechanische Integrität beibehalten, um einen Kontakt der Elektroden zu verhindern. Das Verständnis von Dimensionsänderungen und Erweichungsverhalten bei erhöhten Temperaturen ist daher für die Bewertung der Sicherheitsmargen von entscheidender Bedeutung.

Die thermomechanische Analyse (TMA) ist hierfür ein wertvolles Instrument. Durch die Messung der Wärmeausdehnung, Schrumpfung oder Verformung von Separator-Proben in Abhängigkeit von der Temperatur liefert die TMA Erkenntnisse über deren thermisches Verhalten und strukturelle Übergänge. Solche Messungen helfen beim Vergleich verschiedener Separator-Formulierungen, dienen als Grundlage für Materialverbesserungen und gewährleisten eine zuverlässige Leistung unter anspruchsvollen thermischen Bedingungen.

Die Thermogravimetrie (TG) liefert wichtige Informationen über die thermische Stabilität und das Zersetzungsverhalten von Batterieseparatoren. Das Verständnis dieser Prozesse hilft dabei, Separator-Formulierungen zu identifizieren, die einer Degradation widerstehen und ihre strukturelle Integrität bei erhöhten Temperaturen bewahren. TG-Daten unterstützen daher ein sichereres Separator-Design und helfen bei der Festlegung von Betriebsgrenzen für eine zuverlässige Batterieleistung.

Messbedingungen

Die TG-Messbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst und die TMA-Messbedingungen in Tabelle 2.

Messergebnisse und Diskussion

Die thermische Stabilität verschiedener Separator-Typen wurde durch TG-Experimente unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Abbildung 1 zeigt den Vergleich der TG-Kurven eines Separators aus polymerbeschichteter Keramik (Komposit-Separator) und eines

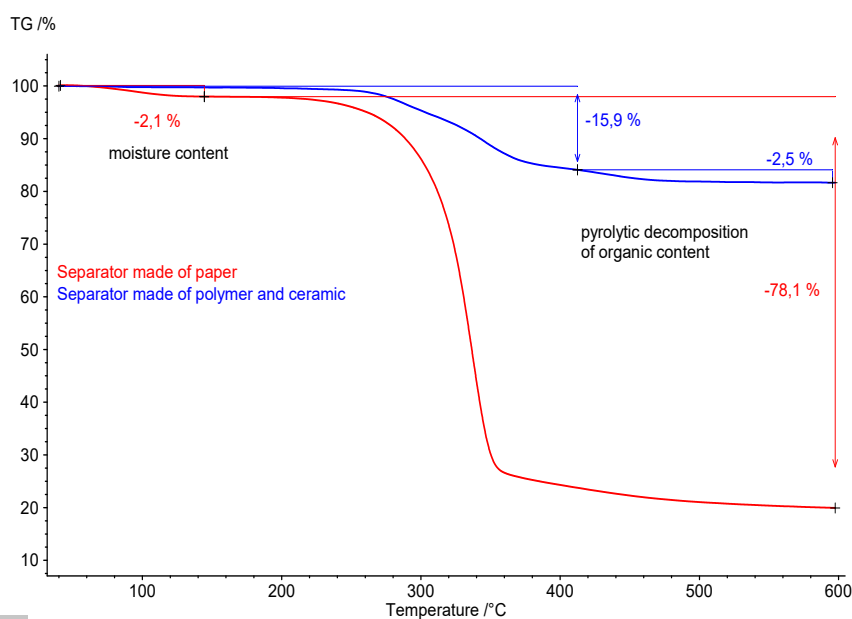
Papier-Separators unter inerten Bedingungen. Der Papier-Separator weist im Temperaturbereich bis 150 °C einen Massenverlust von 2,1 % auf, der mit dem Feuchtigkeitsgehalt in Zusammenhang stehen kann. Beide Separatoren beginnen sich oberhalb von 220 °C zu zersetzen. Beim Papier-Separator gingen 78 % der Ausgangsmasse durch Pyrolyse verloren. Es blieb nur pyrolytischer Kohlenstoff zurück. Beim Komposit-Separator wurde dagegen nur der Polymeranteil pyrolysiert (Massenverlust ca. 18 %), während der Keramikanteil und der entstandene pyrolytische Kohlenstoff erhalten blieben.

Tabelle 1 TG-Messbedingungen

Gerät	STA Jupiter®-Serie
Ofen	SiC
Probenträger	TG-Pin, -Typ S
Tiegel	300 µl, Al ₂ O ₃ -Tiegel, offen
Probenmasse	20,26 mg (Papier-Separator) 14,60 mg (Komposit-Separator)
Gasfluss	100 ml/min
Gasatmosphäre	inert/5 % Sauerstoff
Temperaturprogramm	RT - 600 °C, 10 K/min

Tabelle 2 TMA-Messbedingungen

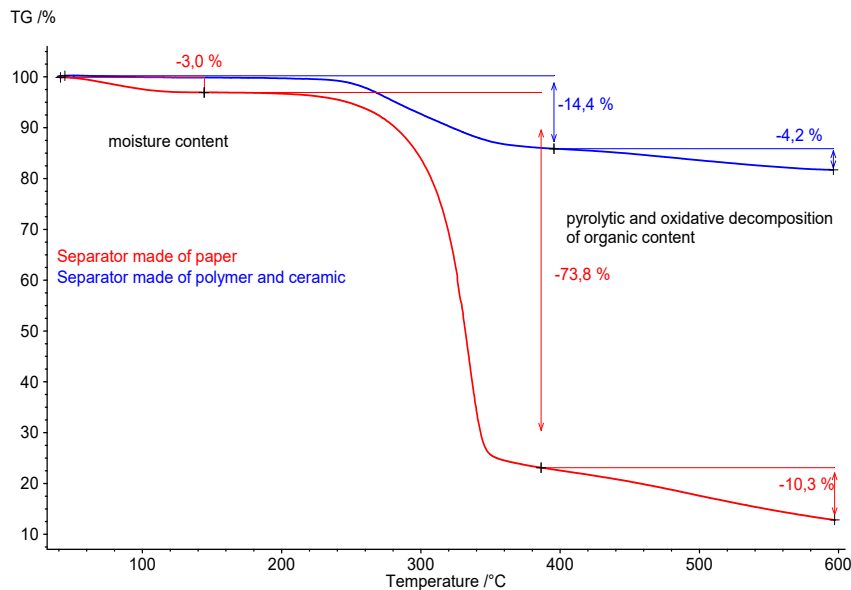
Gerät	TMA Hyperion®-Serie
Ofen	Stahl
Probenhalter	SiO ₂ , Zugprobenhalter
Probenlänge	~ 10 mm
Kraft	1 mN
Gasfluss	50 ml/min
Gasatmosphäre	Stickstoff
Temperaturprogramm	RT - 400 °C, 5 K/min



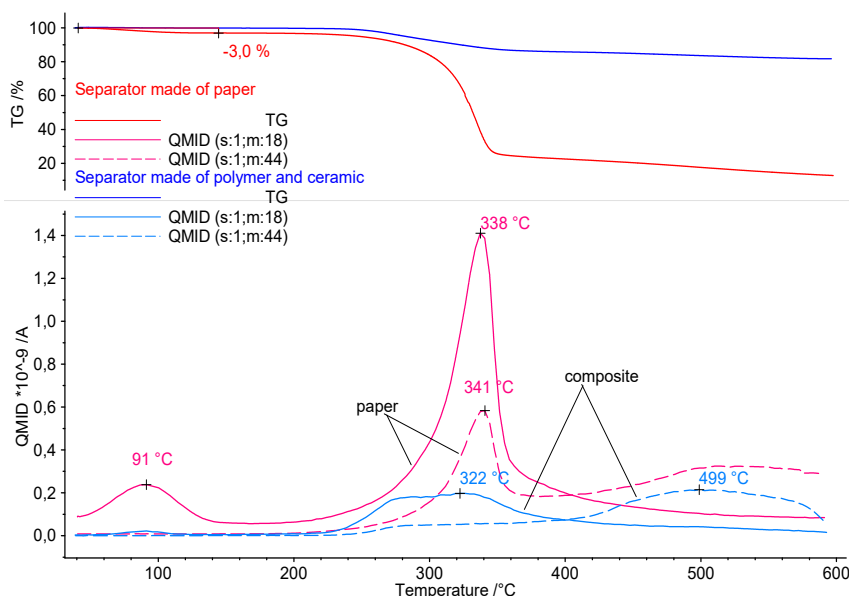
1 Temperaturabhängige Massenänderung (TG) des Papier-Separators (rot) und des Komposit-Separators (blau) in inerte Atmosphäre

Bei geringem Sauerstoffgehalt (z. B. durch Zersetzung des Kathodenmaterials freigesetzt) unterscheidet sich der TG-Verlauf deutlich vom Verhalten unter inerter Atmosphäre. Bei 5 % Sauerstoff überlagert sich die Verbrennung des Restkohlenstoffs mit der pyrolytischen Zersetzung des organischen Gehalts, siehe Abbildung 2.

Abbildung 3 zeigt die gleichen TG-Daten der beiden Separatoren in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zusammen mit den vom Massenspektrometer aufgezeichneten Spuren von H_2O (m/z 18) und CO_2 (m/z 44). Die Analyse der entstehenden Gase belegt die Freisetzung von Wasser während der ersten Massenverluststufe des Papier-Separators und die gleichzeitige Freisetzung von Wasser und Kohlendioxid während der Hauptmassenverluststufe.



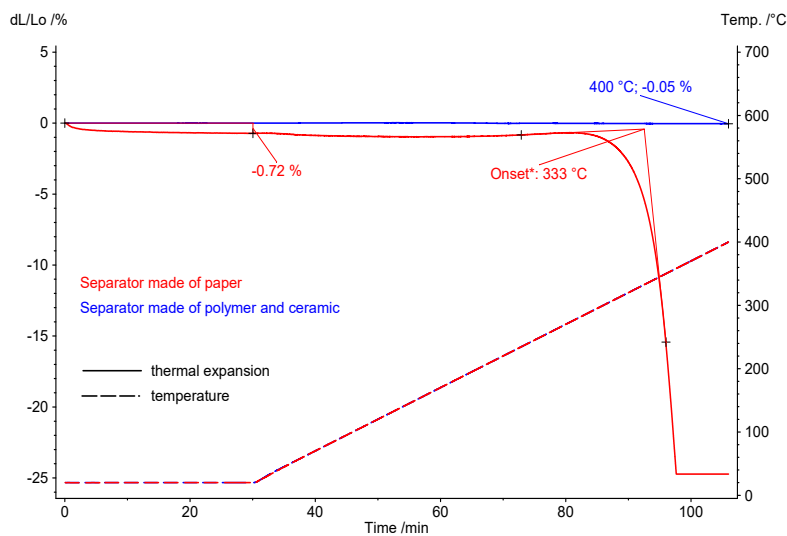
2 Temperaturabhängige Massenänderung (TG) des Papier-Separators (rot) und Komposit-Separators (blau) in oxidierender Atmosphäre



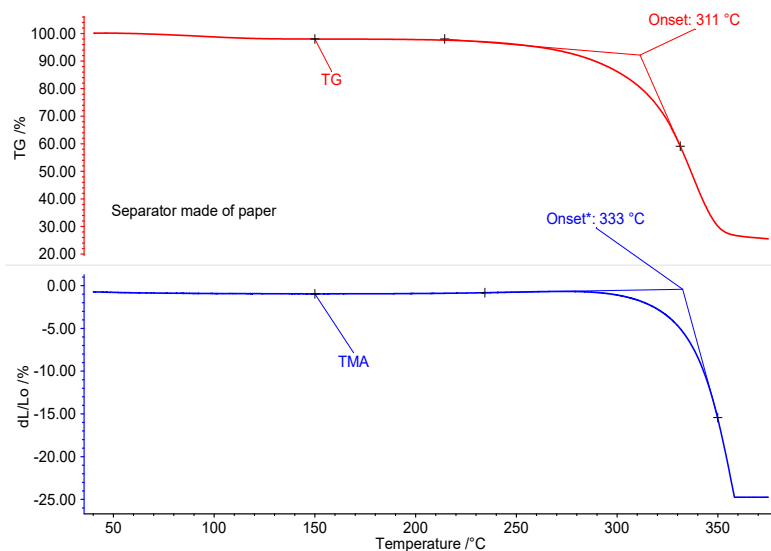
3 Temperaturabhängige Massenänderung (TG) des Papier-Separators (rot) und Komposit-Separators (blau) in oxidierender Atmosphäre zusammen mit den Massenzahlen 18 (durchgezogene Linien) und 44 (gestrichelte Linien).

Die mechanische Stabilität verschiedener Separator-Typen wurde durch TMA-Experimente untersucht. Abbildung 4 zeigt den Vergleich der Wärmeausdehnung eines Papier-Separators (rot) und eines Komposit-Separators (blau). Die Messungen wurden in inerter Atmosphäre durchgeführt. Der Komposit-Separator bleibt über den gesamten Messbereich mechanisch stabil. Am Ende der Messung bei 400 °C wurde nur eine leichte Schrumpfung festgestellt. Im Gegensatz dazu ist beim Papier-Separator gleich zu Beginn der Messung

eine Längenabnahme zu beobachten. Dies ist auf die Trocknung des Materials zurückzuführen. Bei höheren Temperaturen beginnt die Pyrolyse der organischen Teile der beiden Separatoren, was bei 333 °C (extrapolierter Onset) zu einem Verlust der mechanischen Stabilität des Papier-Separators führt. Der Massenverlust aufgrund der Pyrolyse und der Verlust der mechanischen Stabilität treten in einem ähnlichen Temperaturbereich auf, wie aus Abbildung 5 hervorgeht, die einen Vergleich der TG- und TMA-Kurven des Papier-Separators zeigt.



4 Vergleich der thermischen Ausdehnung des Papier-Separators (rot) und des Komposit-Separators (blau)



5 Vergleich der temperaturabhängigen Massenänderung (rot) und der thermischen Ausdehnung (blau) des Papier-Separators

Zusammenfassung

TG-MS- und TMA-Messungen sind zuverlässige Methoden zur Vorhersage des Verhaltens von Separatoren bei thermischen Ereignissen in Lithium-Ionen-Batterien, wie sie beispielsweise durch unsachgemäßen Gebrauch (z. B. schnelles Laden/Entladen, Kurzschlüsse) oder technische Fehler verursacht werden. In dieser Studie zeigte der polymerbeschichtete Keramik- oder Komposit-Separator eine deutlich höhere thermische und strukturelle Stabilität als der Papier-Separator und behielt seine Integrität bis 400 °C bei, während der Papier-Separator bereits bei niedrigeren Temperaturen seine mechanische Stabilität verlor.

Darüber hinaus leisten TG-MS- und TMA-Analysen zudem einen wichtigen Beitrag, wenn es darum geht, Rohmaterialien zu charakterisieren, um erforderliche Schritte zur Vorbereitung dieser Materialien zu bestimmen. Bei dem Papier-Separator wurden zu Beginn der Messung eine anfängliche Schrumpfung und ein Massenverlust aufgrund von Feuchtigkeitsabgabe beobachtet. Die aus diesen Analyseverfahren gewonnenen Daten stellen wertvolle Grundlagen für die Auswahl und Verbesserung von Separator-Materialien dar und unterstützen die Sicherheit sowie die Zuverlässigkeit von Lithium-Ionen-Batterien.