

Diss. ETH No. 27717

Manufacturing Lithium Ion Batteries: From Marginal Gains to Radical Change

A dissertation submitted to
ETH ZÜRICH

for the degree
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

Paul Ernst Georg Baade

MSc. Mechanical Engineering ETH Zürich

born September 8, 1990
citizen of Germany

Doctoral Committee

Prof. Dr. Vanessa Wood, examiner
Prof. Dr. Andrea Vezzini, co-examiner
Prof. Dr. Markus Niederberger, co-examiner
Prof. Dr. Tobias Schmidt, co-examiner

2021

Abstract

There are many strategies on how to improve lithium ion batteries. Finding novel materials, exploring new cell designs and utilizing active materials most efficiently are common approaches. The present thesis focuses on the manufacturing process, a topic which is gaining relevance with the dawning of the widespread adoption of electric vehicles and the exploding demand for LIBs. The production method is kept in mind when engineering new technology for better batteries. When solutions are demonstrated on the lab scale with exciting and promising results it can be difficult to transfer them to the industrial level.

State-of-the-art batteries have evolved a long way but since their first commercialization there have only been very few breakthroughs. Instead, the origin of their improvement could be attributed to the sum of many marginal gains. After reviewing the historical development and the manufacturing process for lithium ion batteries, the first part of the thesis presents an X-ray based analysis method for graphite electrodes. This method provides another tool to continue the path of aggregating minor developments for a large impact. Graphite is still the most used anode material today. The technology allows to quantitatively derive the particle orientation distribution within electrodes by measuring crystallographic texture. The quantitative nature helps to engineer electrodes with lower porosities or to tune the alignment of particles, for example for fast-charging applications.

Solid-state electrolytes have the potential to become a disruptive technology when being used in combination with lithium metal anodes. But for their application on a large scale, cost effective manufacturing solutions for solid-state electrolytes are in dire need. Therefore, the second part of the thesis deals with a new coating method to enable the adoption of such electrolytes. Curtain coating is examined with regard to its applicability for battery manufacturing. In a proof-of-concept study the coating technology is demonstrated for single layer composite solid-state electrolytes, a combination of a polymer phase and an inorganic lithium ion conductor. The slurry and the necessary coating hardware were developed to showcase coating speeds faster than $80m/min$ on the lab-scale. The electrolyte thin films ($<15\mu m$) are characterized and the results underpin the technology's capabilities for all solid-state batteries.

The follow up study investigates the application of multiple layers simultaneously. By doing so the cathode and electrolyte are deposited in a single step together. A manufacturing sequence is proposed on how to integrate multi-layer curtain coating into the current production process. Electrochemical simulations suggest that composite solid-state batteries need to be sufficiently thin when aiming for high current applications. Despite a thin film cell design, the coating technology can provide enough throughput and is economically viable for large factories. To verify the concept electrochemically a model system is chosen. The coin cells used for demonstration consist of a composite LFP cathode, a composite ceramic electrolyte and a lithium metal anode. The cells are produced with water-based slurries and galvanostatic cycling is feasible without electrical shorts. The impedance is comparable to state-of-the-art batteries with liquid electrolytes. The progress on coating trials is documented and shows promising results. Further experiments need to focus on the development of more viscous slurries to stabilize the as-deposited wet layers.

Zusammenfassung

Es gibt viele Strategien zur Verbesserung von Lithium-Ionen-Batterien. Neue Materialien, neue Zelldesigns und die möglichst effiziente Verwendung von Aktivmaterialien sind gängige Ansätze. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf den Herstellungsprozess, ein Thema, das enorm an Relevanz gewinnt. Insbesondere seit Elektrofahrzeuge an Popularität gewinnen, schnell die Nachfrage nach LIB in die Höhe. Bei der Entwicklung neuer Technologien für bessere Batterien hat man die Produktionsmethoden im Blick. Dies ist wichtig, wenn man Lösungen aus dem Labor mit aufregenden und vielversprechenden Ergebnissen auf industriellen Maßstab skalieren möchte.

Moderne Lithium-Ionen-Batterien haben eine lange Entstehungsgeschichte hinter sich, aber seit ihrer ersten Kommerzialisierung war die Anzahl der großen Durchbrüche begrenzt. Stattdessen lässt sich die Verbesserung der Batterien auf die Summe vieler marginaler Entwicklungsschritte zurückführen. Nach einem Überblick über die Historie und den aktuellen Herstellungsprozess wird im ersten Teil der Arbeit eine röntgenbasierte Analyseverfahren für Graphitelektroden vorgestellt. Diese Methode ist ein weiteres Mittel, um den Weg der kleinen Schritte fortzusetzen. Insgesamt machen sie dennoch einen enormen Fortschritt aus. Graphit ist bis heute das am häufigsten verwendete Anodenmaterial. Die Technologie ermöglicht es, aus der kristallographischen Textur von Elektroden, die Ausrichtungsverteilung der Partikel quantitativ

abzuleiten. Der quantitative Charakter ermöglicht es, Elektroden mit niedrigeren Porositäten herzustellen oder die Ausrichtung von Partikeln zu kontrollieren, beispielsweise für Schnellladeanwendungen.

Festkörperelektrolyte in Kombination mit Anoden aus metallischem Lithium haben das Potential, Lithium Ionen Batterien zu revolutionieren. Für ihre Anwendung in großem Maßstab sind jedoch kostengünstige Herstellungsmethoden dringend erforderlich. Daher befasst sich der zweite Teil der Arbeit mit einem neuen Beschichtungsverfahren, um die Einführung solcher Elektrolyte zu ermöglichen. Die Vorhangbeschichtung wird hinsichtlich ihrer Nützlichkeit bei der Batterieherstellung untersucht. In einer Proof-of-Concept-Studie wird die Technologie für Kompositelektrolyte, einer Kombination aus einem Polymer und einem anorganischen Lithiumionenleiter, demonstriert. Sowohl Slurries als auch die erforderliche Hardware wurden entwickelt, um Beschichtungsgeschwindigkeiten von mehr als $80m/min$ im Labormaßstab zu erzielen. Die Elektrolyt-Dünnschichten ($< 15\mu m$) werden charakterisiert und die Ergebnisse untermauern die Eignung der Technologie für Festkörperbatterien.

Die Folgestudie untersucht das gleichzeitige Auftragen von mehreren Schichten. Auf diese Weise kann man Kathode und Elektrolyt in einem einzigen Produktionsschritt herstellen. Um die mehrlagige Vorhangbeschichtung in den aktuellen Produktionsprozess zu integrieren, wird eine spezifische Sequenz vorgeschlagen. Elektrochemische Simulationen legen nahe, dass Komposit-Festkörperbatterien ausreichend dünn sein müssen, wenn Anwendungen mit hohen elektrischen Strömen angestrebt werden. Trotz des Zelldesigns aus sehr dünnen Lagen, kann die Beschichtungstechnologie einen hohen Durchsatz erreichen und damit gerade für große Fabriken wirtschaftlich rentabel sein. Um das Konzept elektrochemisch zu verifizieren, wird ein Modellsystem gewählt. Die zur Demonstration verwendeten Knopfzellen bestehen aus einer LFP-Kathode, einem Kompositelektrolyt aus Keramik und Polymer und einer Lithium-Metall-Anode. Die Zellen werden mit Slurries auf Wasserbasis hergestellt, und ein galvanostatisches Laden und Entladen

ist ohne Kurzschluss möglich. Die Impedanz der Festkörperbatterien ist vergleichbar mit Standardbatterien, die einen flüssigen Elektrolyten verwenden. Die Beschichtungsversuche wurden dokumentiert und zeigen vielversprechende Ergebnisse. Zukünftige Experimente sollten sich auf die Entwicklung von Slurries mit hohen Viskositäten konzentrieren, um die noch nassen aufgetragenen Schichten zu stabilisieren.