

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Der steigende Energiebedarf durch fortschreitenden Wohlstand in Industrieländern und der wirtschaftliche Aufstieg von Entwicklungs- und Schwellenländern fordert eine radikale Umstellung des bisherigen, auf vornehmlich fossilen Energieträgern basierenden, Energiesystems. Der konsequente Einsatz von erneuerbaren Energien als Primärenergiequelle kann auf Dauer eine nachhaltige Energieversorgung gewährleisten, welche nicht auf der Ausbeutung von Rohstoffen nachfolgender Generationen beruht¹. Dem geht die zwingend notwendige Dekarbonisierung der Energiewirtschaft sowie des Mobilitätssektors einher. Durch den weltweit steigenden Einsatz von Energiewandlungstechnologien erneuerbarer Energiequellen, wie beispielsweise der direkten Nutzung von Sonnenenergie mittels der photovoltaischen Energiekonversion oder der indirekten Nutzung von Sonnenenergie durch Windenergieanlagen, nimmt der stochastische Anteil von elektrischer Energie im Energiesystem zu. Dies, aber auch die energetisch vorteilhafte Nutzung von elektrisch angetriebenen Kraftfahrzeugen, fordert einen immer höheren Bedarf an elektrischen Energiespeichern. Jedoch kann elektrische Energie physikalisch nicht im großen Maßstab gespeichert werden. Eine derzeit stark im Fokus von Forschung und Industrie stehende Speichertechnologie ist die Batterietechnik basierend auf gelösten Lithium-Ionen. Elementares Lithium weist eine geringe atomare Größe und hohe Elektropositivität auf, was in einer hohen Zellspannung, einem geringen Gewicht bezogen auf die Speicherkapazität, guter Speicherbarkeit und schnellem Ladungstransport resultiert. Eine hohe Energie- und Leistungsdichte sind die Konsequenz [2].

¹Earth Overshoot Day im Jahr 2019: 29.7.2019 [1]

Neben hoher Energie- und Leistungsdichte ist vor allem die Erhöhung der Lebensdauer ein entscheidender technischer Faktor, an welchem große Anstrengungen unternommen werden. Bei der Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Zellen können zwei Trends identifiziert werden: die Weiterentwicklung von Zellkomponenten, wie Aktivmaterialien und Elektrolyte, und die Optimierung bestehender Systeme. Die vorliegende Arbeit widmet sich dem zweiten Trend. Durch das mechanische Verspannen von Pouchzellen² kann die zyklische Lebensdauer erhöht werden. Durch alterungsbedingte Porositätsänderungen [3] oder dem begrenzten Wachstum von Lithiumdendriten [4] kann dem Leistungs- und Kapazitätsverlust mittels mechanischem Druck entgegengewirkt werden. Auch die Delamination von Aktivmaterialien kann vermindert werden. Jedoch resultiert ein zu hoher Zelldruck in beschleunigter Alterung [5], begünstigt durch verschlossene Separatorporen [6, 7]. Durch kontinuierliche Porositätsabnahme und Oberflächenfilmwachstum als nicht vermeidbare Alterungseffekte nimmt die Zelldicke über die Lebensdauer zu [3, 5]. Folglich kann ein initial vorteilhafter Zelldruck durch die zunehmende Zelldicke in einer beschleunigten Alterung resultieren.

Daher befasst sich die vorliegende Dissertationsschrift mit der umfassenden Untersuchung des Einflusses von externem Druck auf Lithium-Ionen-Pouchzellen zur Maximierung der zyklischen Lebensdauer. Dies beinhaltet die Suche nach einem optimalen Zelldruck, welcher auch die Zunahme des mittleren Zelldrucks über die zyklische Lebensdauer berücksichtigt. Materialien, die aufgrund der hohen Energiedichte zukünftig als Anodenmaterial in Frage kommen, durchlaufen während der Lithiierung häufig Mehrphasenreaktionen. Dies resultiert z.B. bei Silizium in großen Volumenänderungen [8]. Aufgrund der 2-Phasenreaktion ist eine Pouchzelle mit Lithiumeisenphosphat als Kathodenmaterial gewählt. Eventuell können Synergieeffekte bezüglich des Zelldrucks von Lithiumeisenphosphat auf andere Phasenumwandlungsmaterialien mit der hiesigen Arbeit adaptiert werden. Ferner ist Lithiumeisenphosphat deutlich weniger problematisch bezüglich Umweltverträglichkeit und Verfügbarkeit gegenüber cobaltbasierter Kathodenmaterialien.

²Das Format der Pouchzelle, auch Coffe-Bag-Zelle genannt, besteht meist aus gestapelten Elektroden welche in einem Folienbeutel aus Aluverbundmaterial eingeschlossen sind.

1.2 Aufbau der Arbeit

Kapitel 2 beschreibt den Aufbau und die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle. Es wird im Speziellen auf die Zellkinetik sowie die Volumenänderung von Aktivmaterialien eingegangen. Durch mechanischen Druck auf die Zellfläche ist es möglich, diese beiden Zellparameter zu beeinflussen und somit die zyklische Lebensdauer der Zelle zu erhöhen. Ferner werden batteriespezifische Kenngrößen definiert, welche zum Verständnis der Arbeit beitragen sollen.

Kapitel 3 erläutert die Bestimmung der charakteristischen Kenngrößen, welche einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellt. Es werden Mess- und Charakterisierungsverfahren im Zeit- und Frequenzbereich beschrieben, welche für die Untersuchung der Druckauswirkung angewandt sind.

Kapitel 4 beinhaltet die Kennlinienanalyse von Spannungs- und Druckkennlinien, Kapazitäten, Energiemengen und Wirkungsgraden sowie des Innenwiderstands. Die Kennlinienanalyse untersucht zunächst die Auswirkung des externen Zelldrucks auf die pseudo-OCV-Kurve und die Spannungshysterese. Mit Hilfe eines Gummiballonmodells kann der nicht-monotone Verlauf der Druckkennlinie in Abhängigkeit von Zelldruck und der C-Rate beschrieben werden. Als Funktion von Druck, Temperatur und C-Raten sind nutzbare Kapazitäten, Coulomb- und Energieeffizienz bezüglich eines optimalen Zelldrucks analysiert. Im Anschluss folgt eine Bewertung des Zellinnenwiderstands mittels Impedanz- und Pulsstrommessung.

Kapitel 5 untersucht umfassend die Kinetik, Grenzflächen sowie die Diffusion. Zur Untersuchung der Gesamtkinetik der Zelle sowie des Einflusses von mechanischem Druck, wird die JMAK-Gleichung auf eine Vollzelle angewandt. Detaillierte kinetische Untersuchungen einzelner Zellprozesse erfolgen durch die elektrochemische Impedanzanalyse und eine darauffolgende Berechnung der Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten. Als Bewertungsgrößen dienen analoge Kapazitäten und Widerstände sowie Aktivierungsenergien einzelner Durchtritts- und Diffusionsreaktionen. Durch eine Plausibilitätsprüfung der Aktivierungsenergien mittels eines Aktivierungspotentials und der Gegenüberstellung mit der Abnahme der entnehmbaren Energiemenge durch den Zelldruck, wird das verwendete Zellmodell zur Auflösung der Relaxationszeiten überprüft. Abschließend wird der Fokus auf den Diffusionskoeffizienten gelegt, welcher über die relativen Änderungen durch den Zelldruck bei

unterschiedlichen Temperaturen beschrieben ist.

Kapitel 6 beschreibt abschließend die zyklische Zellalterung unter Druck. Es erfolgt eine Bewertung der normierten Kapazitätsabnahme sowie der Alterungsrate über die Zyklenanzahl. Mittels Peakanalyse werden die Zelldruckkurven bzw. deren Änderungen über die Alterung bewertet. Differentielle Analysen ermöglichen eine quantitative Beschreibung von Alterungseffekten, welche bei einer verspannten Zelle, gegenüber einer unverspannten Zelle, minimiert werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle

Der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle liegt die reversible Redoxreaktion zu Grunde. Bild 2.1 zeigt den schematischen Aufbau der ersten kommerziellen Lithium-Ionen-Zelle, bestehend aus Lithium-Kobaltoxid (LiCoO_2) - Kathode und Graphit (C_6) - Anode.

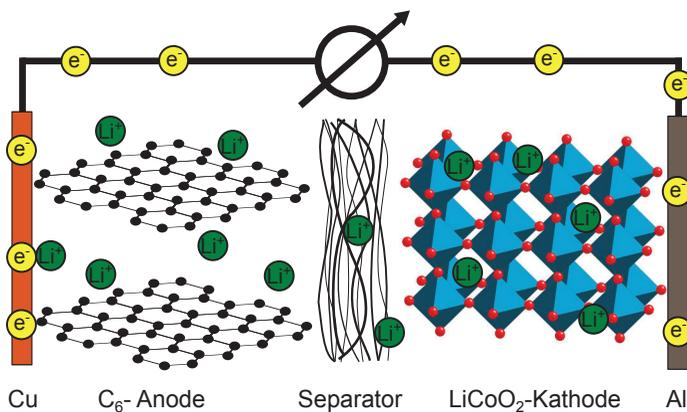
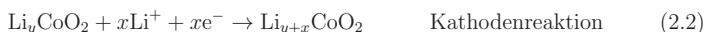


Bild 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle bestehend aus der Graphit - Anode, aufgebracht auf einem Kupferableiter, und der LiCoO_2 - Kathode, aufgebracht auf einem Aluminiumableiter. Ein Separator trennt die beiden Elektroden.

Beide Elektroden stehen durch einen ionenleitenden Elektrolyten ionisch in Kontakt, sind jedoch durch einen Separator elektronisch getrennt. Bei der Entladung, worauf sich die Bezeichnungen Anode (=oxidierend) und Kathode (=reduzierend) beziehen, wird ein Lithium-Kation aus der Anode ausgelagert und in der Kathode als Lithium-Anion aufgenommen.



Die Reaktionsgleichungen 2.1 und 2.2 drehen sich beim Ladevorgang um. Dem Lithium-Ionentransport über den Lithium-Ionenleitenden Elektrolyten verdankt die Zelle ihren Namen. Aufgrund der Ladungserhaltung fließen Elektronen e^- über einen äußeren Stromkreis und verrichten elektrische Arbeit [2, 9]. Die Einlagerung der Ladungsträger, in diesem Fall der Li-Ionen, erfolgt in einem Wirtsgitter. Als Einlagerungsmechanismus dient hierbei das Einfügen einer Gastspezies als topotaktische Reaktion, bei welcher sich ein neues Material bildet. Dies steht im Zusammenhang mit der Orientierung des Wirtsgitters am Ausgangsprodukt. LiCoO_2 als Kathodenmaterial ermöglicht aufgrund seiner Schichtstruktur eine zweidimensionale Beweglichkeit des Lithiumkations. Alternativen sind beispielsweise Olivingitter wie bei LiFePO_4 , welche eine eindimensionale lineare Beweglichkeit zulassen, oder Spinellgitter wie LiMn_2O_4 , welche eine dreidimensionale Beweglichkeit in die Raumrichtungen gestatten [10]. Die kathodenseitigen Aktivmaterialien sind in der Regel auf Aluminiumfolie aufgebracht, welche als Ableiter dienen. Auf der Anodenseite dient Kupfer als Ableiterleitermaterial für Graphit, welches bei nahezu allen kommerziellen Li-Ionen-Zellen als negatives Elektrodenmaterial dient. Hexagonal vernetzte Kohlenstoffringe (C_6) bilden eine Schichtfolge der Graphitstruktur aus. Zwischen diesen einzelnen Graphenschichten kann theoretisch ein Lithium-Ion eingelagert werden. Das Lithium-Ion stammt aus dem Leitsalz des Elektrolyten. Kommerziell ist Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als Lithiumleitsalz verbreitet, dessen elektrochemisch stabile Komplexanionen die ionische Leitfähigkeit ermöglichen. Als organische Lösemittel für LiPF_6 dienen die Carbonate Ethylencarbonat (EC), Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Ethylcarbonat (EMC). Damit die organischen Carbonate nicht an der Einlagerung im Wirtsgitter teilnehmen, bildet sich beim ersten Interkalieren (Formieren) von Li^+ in das Graphit eine feste ionenleitende Schicht (Solid Electrolyte Interphase, SEI) durch Zersetzung von Elektrolytbestandteilen aus. Diese verhindert nicht nur die Einlagerung von Lösemitteln, sondern

schützt die Elektrodenmaterialien vor weiterer Zersetzung durch den Elektrolyten. Die räumliche Trennung von positiver und negativer Elektrode gewährleistet der Separator, welcher einen elektrischen Kurzschluss verhindert. Klassische Separatoren sind mikroporöse Polyethylen (PE)- Polypropylen (PP) - Schichtstrukturen, die den Ionentransport nicht hemmen. Durch Kapillarkräfte wird der Flüssigelektrolyt in den Poren gehalten. Eine homogene Porenverteilung und gute Benetzbarkeit sind für eine gleichmäßige Stromdichteverteilung essentiell [2].

2.2 Thermodynamik der Lithium-Ionen-Zelle

Die thermodynamische Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle mit flüssigem Elektrolyten lässt sich anhand eines Bänderdiagramms erklären. Bild 2.2 zeigt schematisch die relative Lage der Elektronenenergien von der oxidierenden Kathode, der reduzierenden Anode und dem Elektrolyt im Bänderdiagramm bezogen auf die Laderrichtung.

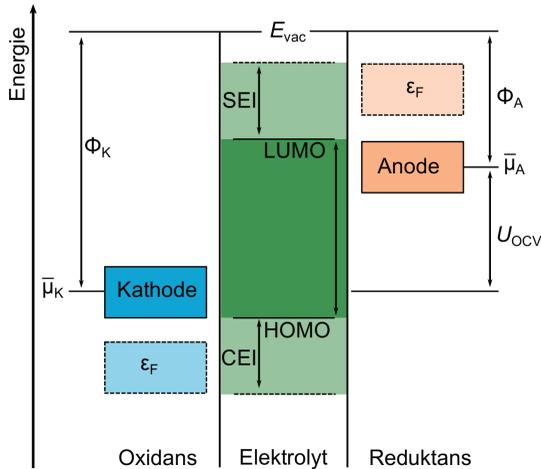


Bild 2.2: Bändermodell einer Lithium-Ionen-Zelle mit der relativen Lage der Elektronenenergie von Kathode, Anode und Elektrolyt gegenüber der Vakuumenergie E_{vac} [11]. Aus der Lage der elektrochemischen Potentiale $\bar{\mu}_{A,K}$ und deren Fermienergien ϵ_F können die Elektrodenpotentiale $\Phi_{A,K}$ bestimmt werden. Die offene Zellspannung U_{OCV} ist die Differenz der elektrochemischen Potentiale.

Die Bandlücke E_g zwischen dem niedrigsten unbesetzten Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) und dem höchsten besetzten Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ist das Stabilitätsfenster des Elektrolyten. Liegt das elektrochemische Potential der Anode $\bar{\mu}_A$ oberhalb des LUMO, wird der Elektrolyt so lange zu einer Passivierschicht reduziert, bis eine Elektronenbarriere von der Anode zum Elektrolyten besteht. Diese Passivierschicht wird bei Lithium-Ionen-Zellen Solid Electrolyte Interface (SEI) genannt.

Da das elektrochemische Potential der Kathode $\bar{\mu}_K$ unterhalb des HOMO liegt, wird auch hier eine Passivierschicht unter Oxidation des Elektrolyten gebildet, bis der Elektronentransfer blockiert ist. Die kathodenseitige Passivierschicht wird zur Unterscheidung gegenüber der anodenseitigen Passivierschicht als Conducting Electrolyte Interface, CEI) bezeichnet. Im Gegenteil zur anodenseitigen SEI-Bildung, ist die kathodenseitige CEI-Bildung durch Oxidation des Elektrolyten getrieben. Ein Treiber für die Elektrolytoxikation ist die Reduktion von instabilen Übergangsmetallionen in der Kathode. Korrosionseffekte führen zur Auflösung der Übergangsmetalle im Elektrolyten welche die Elektrolytoxikation zur Folge haben. Die unlöslichen Reaktionsprodukte bilden die CEI aus, welche im Impedanzspektrum als Impedanzzunahme sichtbar ist [12].

Aus der Lage der elektrochemischen Potentiale von Anode und Kathode ergeben sich das Anodenpotential Φ_A und das Kathodenpotential Φ_K ¹. Deren Differenz ist die offene Zellspannung

$$U_{OCV} = \frac{\bar{\mu}_A - \bar{\mu}_K}{e} = \Phi_K - \Phi_A \quad (2.3)$$

in Abhängigkeit der Anzahl der übertragenen Elektronen e . Die Elektronen verrichten in einem äußeren Stromkreis Arbeit, da bei einem Ionentransport zwischen den Elektroden durch dem ionenleitenden Elektrolyten Ladungserhaltung gilt. Diese Aufspaltung von Ladungsträgern ermöglicht eine reversible Umwandlung von chemischer in elektrischer Energie und umgekehrt. Das elektrochemische Potential ist die Summe aus dem chemischen Potential μ und der elektrischen Arbeit $zF\phi$.

Das chemische Potential

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n_{m,T,p,n_m}} \quad (2.4)$$

¹Das chemische Potential der Elektronen ist bei Metallen konstant und entspricht der Lage des Ferminiveaus im Bändermodell. Durch die Einlagerung von Elektronen in die Interkalationsverbindung ändert sich jedoch aufgrund der Konzentrationsänderung des interkalierten Metalls (z.B. x in Li_xFePO_4) die Lage des Ferminiveaus [13].

ist die partielle Ableitung der Gibbs-Enthalpie G nach der Stoffmenge n_m bei konstanter Temperatur T , Druck p und Stoffmenge n_m und beschreibt die maximale nutzbare Arbeit der chemischen Reaktion. In einer elektrochemischen Reaktion entspricht ΔG der maximalen elektrischen Arbeit und kann genutzt werden, um das Standardelektrodenpotential

$$E_0 = \frac{\Delta G}{zF} \quad (2.5)$$

mit der Faradaykonstante F und der Anzahl der übertragenen Ladungsträgern z aus den Reaktionsgleichungen der Elektroden zu berechnen. Im Elektrolyten befinden sich bei Lithium-Ionen-Zellen solvatisierte Li-Ionen in einer Lösung, welche die Aktivität a_i^v des Reaktanden i in Abhängigkeit des stöchiometrischen Koeffizienten v_i und damit die offene Zellspannung beeinflusst. Dies führt zur allgemeinen Form der Nernst-Gleichung

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^{k_i} a_i^{v_i} \quad (2.6)$$

mit der universellen Gaskonstante R und der absoluten Temperatur T für die an der Reaktion beteiligten Stoffe k_i . Aufgrund der Reaktionsmechanismen in Lithium-Ionen-Zellen (z.B. Interkalation) müssen zusätzliche Korrekturterme für die Nernst-Gleichung angewandt werden [9, 11, 14].

2.3 Zellkinetik

Im Betrieb einer Zelle finden zeitgleich eine Vielzahl an elektrochemischen und physikalischen Prozessen statt, welche im Allgemeinen als Zellkinetik zusammengefasst werden. All diese Prozesse können als Verlust und als Polarisationsüberspannung η_{pol} beschrieben werden. Prinzipiell erfolgt die Darstellung einer Überspannung bei Stromfluss als Innenwiderstand. Da jedoch jeder Verlustprozess eine Dynamik und eigene Zeitkonstante τ aufweist, werden die Polarisationsverluste differenziert. Die Zellspannung

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{OCV}} - \underbrace{\eta_{\text{kon}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{D}} - \eta_{\text{Diff}}}_{\eta_{\text{pol}}} \quad (2.7)$$

ist demnach die offene Zellspannung U_{OCV} abzüglich der Kontaktüberspannung von Ableiter/Aktivmaterial η_{kon} , ohm'scher Überspannung η_{ohm} , Durchtrittsüberspannung η_{D} und Diffusionsüberspannung η_{Diff} .

2.3.1 Kontaktüberspannung

Zwischen den akkumulierten Aktivmaterialpartikeln und dem Ableitermaterial treten Kontaktwiderstände auf. Einflussfaktoren sind unter anderem die mit Leitfähigkeitsverbesserer überzogenen Partikeloberflächen und somit auch die Leitfähigkeit zwischen den Partikeln der Kompositelektrode. Prinzipiell kann der Übergang von der Partikeloberfläche zum Ableiter als ohm'scher Kontakt mit dem Widerstand R betrachtet werden, an dessen Stelle ein Stromfluss die Kontaktüberspannung η_{kon} induziert. Da jedoch die Aktivmaterialien aufgrund der Porosität mit flüssigem Elektrolyten getränkt sind, baut sich eine Kapazität C auf. Folglich stellt sich ein RC-Verhalten aus dem Widerstand und der Kapazität mit der Zeitkonstanten τ_{kon} ein. In der Literatur ist der Ableiter-/Aktivmaterialkontakt wenig untersucht [15, 16]

2.3.2 Ohm'sche Überspannung

Ohm'sche Überspannungen η_{ohm} treten durch die endliche elektronische Leitfähigkeit der metallischen Ableiter und der Aktivmaterialien sowie der endlichen ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten auf. Die elektrolytische Leitfähigkeit zeigt dabei den größten Einfluss auf die ohm'sche Überspannung und hat ein reziprokes Temperaturverhalten gegenüber den Ableitern und Aktivmaterialien [17, 18]. Instantan nach der Beaufschlagung mit der Stromdichte j erfolgt der Aufbau der ohm'schen Überspannung

$$\eta_{\text{ohm}} = \frac{j}{\sigma} \quad (2.8)$$

in Abhängigkeit der Summe der Leitfähigkeiten σ . Die ohm'schen Verluste beschreiben die thermische Dissipation der Energie und sind irreversibel [19].

2.3.3 Durchtrittsüberspannung

Beim Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche der Elektrode zum Elektrolyten bildet sich eine elektrische Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen flüssigem Elektrolyt und Festkörperelektrode aus. Als einfachste Beschreibung dieses Vorgangs dient das Helmholtzmodell welches besagt, dass sich die solvatisierten Ionen an der Oberfläche der Elektrode aufreihen. Die Moleküle der Solvathülle halten dabei die Ionenschicht in einer bestimmten Distanz, da diese aufgrund der entgegengesetzten Ladung angezogen werden. Dies ist die äußere Helmholtzschicht. Der Potenzialverlauf zwischen der Schicht auf der Elektrodenoberfläche und der äußeren Helmholtzschicht ist linear und wird Galvanipotenzialdifferenz $\Delta\phi_{\text{Gal}}$ genannt. Damit der