Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Durch den im Februar 2022 ausgebrochenen Krieg in der Ukraine und die dadurch schwierige Beschaffung von Erdgas, welches in Deutschland vorallem im Winter zum Heizen benötigt wird, ist der Ausbau der erneuerbaren Energien wieder sehr in den Vordergrund gerückt. Da die Steuerung und somit die Anpassung der Energiegewinnung aus erneuerbaren Energiequellen an den benötigten Energiebedarf nicht möglich ist, gewinnt die Entwicklung von Speichermöglichkeiten immer größere Bedeutung.
Die Wende im Automobilbereich vom Verbrennungsmotor hin zu einem lokal emissionsfreien Antrieb, die das EU-Parlament beschlossen hat, sieht vor, dass Neufahrzeuge ab 2035 mit Verbrennungsmotor keine Zulassung mehr bekommen sollen [1]. Allerdings wirft diese Wende Fragen zu neuen Konzepten der Energiespeicherung auf. Eine Möglichkeit zur Energiespeicherung stellen Lithium-Ionen-Batterien dar. Das Streben nach Leistungssteigerung, Lebendauerverlängerung und Sicherheit steigt immer weiter an. Um diesem Verlangen gerecht zu weden, ist es notwendig, diese Speichermethode genau zu erforschen, um spätere Komplikationen, die schwere Folgen nach sich ziehen können, zu vermeiden. Heutige Batteriemanagementsysteme arbeiten hauptsächlich mit der Zellspannung, dem Zellstrom und der Temperatur, um Auskünfte über den Ladezustand oder den Gesundheitszustand der Zelle zu liefern. Doch auch Größen wie die Änderung des Gasinnendrucks der Zelle wirken sich auf deren Funktionsfähigkeit aus. Um die Energiespeicher sicher einbauen zu können, ist das Ausmaß, in welchem sich die Änderung des Innendrucks auf die messbare Ausdehnung der Außenhülle auswirkt, eine genau zu beachtende Größe. Um hochef-

fiziente Energiespeicher zukünftig möglichst sicher nutzen zu können, müssen diese Zusammenhänge genau untersucht werden.

1.2 Ziel

Das Ziel dieser Arbeit ist mittels Drucksensoren und DMS die Änderung des Gasinnendrucks und der an der Außenhülle messbaren Ausdehnung zu untersuchen. Zur Untersuchung des Zusammenhangs stehen folgende Messgrößen zur Verfügung:

- Zellspannung U
- Ladestrom I
- Ladungsmenge Q
- Umgebungstemperatur T
- Zellinnentemperatur T_{innen}
- Gasinnendruck p
- Ausdehnung Δd

Vorangegangene Arbeiten haben sich separat mit der Gasinnendruckentwicklung und der Entwicklung der Ausdehnung beschäftigt. Diese Arbeit misst die Gasinnendruck- und Ausdehnungsentwicklung gleichzeitig an einer zylindrischen Lithium-Ionen-Zelle, um Aussagen über deren Zusammenhang machen zu können.

Kapitel 2

Grundlagen der Lithium-Ionen-Zelle

2.1 Aufbau und Grundprinzip

Grundsätzlich lassen sich elektrochemische Speicher in zwei Kategorien einteilen. Primäre Energiespeichersysteme wandeln chemische Energie in einem irreversiblen Vorgang in elektrische Energie und Wärme um. Sekundäre Energiespeichersysteme hingegen führen diese Umwandlung reversibel aus, was die Wiederholung des Lade- und Entladevorgangs ohne merklichen Funktionsverlust für eine bestimmte Zyklenanzahl ermöglicht. Im Folgenden wird auf das Grundprinzip und den Aufbau eines sekundären Energiespeichersystems eingegangen, zu welchem auch die in dieser Arbeit verwendeten Lithium-Ionen-Zellen gehören. Anschließend werden Vorgänge erläutert, die zur Volumenausdehnung und zum Gasinnendruckanstieg führen können, um eine Grundlage für die später folgenden Messungen zu schaffen.

2.1.1 Grundprinzip

Die Hauptbestandteile einer Lithium-Ionen-Zelle sind ein Separator, eine poröse Membran und ein Elektrolyt, die sich zwischen zwei Elektroden befinden, wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist. Der Elektrolyt, der ein dissoziiertes Lithium-Leitsalz enthält, ermöglicht den Austausch von Lithium-Ionen zwischen den Elektroden, wohingegen der Separator diese voneinander elektrisch isoliert [2].
Beim Entladevorgang findet eine Auslagerung von Lithium-Ionen aus der negativen

Elektrode (Deinterkalation) statt. Der Austausch von Elektronen läuft im Gegensatz zu den Lithium-Ionen nicht in der Zelle, sondern über eine äußere elektrische Verbindung ab. Die Lithium-Ionen wandern von der negativen Elektrode durch den Elektrolyten und Separator zur positiven Elektrode, an der sie schließlich in deren Aktivmaterial eingelagert werden (Interkalation). Gleichzeitig wandern die abgegebenen Elektronen in Form von elektrischer Ladung über eine äußere elektrische Verbindung zur positiven Elektrode (siehe Abbildung 2.1). Beim Ladevorgang laufen die Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge ab. Beim Entladevorgang kommt es an der positiven Elektrode zu einer Elektronenaufnahme (elektrochemische Reduktion), an der negativen Elektrode läuft eine Elektronenabgabe (elektrochemische Oxidation) ab [3]. Bei dieser ablaufenden Reduktions-Oxidations-Reaktion (Redox) wird die Elektrode, an der die Elektronenabgabe stattfindet, als Anode bezeichnet. Als Kathode wird die Elektrode bezeichnet, an der die Elektronenaufnahme stattfindet. Im Fall des Entladevorgangs ist die negative Elektrode folglich die Anode und die positive Elektrode die Kathode. Beim Ladevorgang ändern sich die Bezeichnungen. Die Ursache der chemischen Reaktionen ist die Potentialdifferenz (Potential der positiven Elektrode abzüglich des Potentials der negativen Elektrode) zwischen der positiven und der negativen Elektrode. Eine positive Potentialdifferenz begünstigt eine Oxidation an der Anode und verhindert eine Rückreaktion [3].
Um eine unmissverständliche Bezeichnung zu gewährleisten, werden in dieser Arbeit im Folgenden nur die Bezeichnungen positive Elektrode und negative Elektrode verwendet. [2, 3]

Die Reduktion an der positiven Elektrode während des Entladevorgangs kann durch die folgende Reaktionsgleichung

$$2\ Li_{0,5}CoO_2 \quad + \quad Li^+ \quad + \quad e^- \quad \rightarrow \quad 2\ LiCoO_2 \tag{2.1}$$

beschrieben werden. Die Oxidation an der negativen Elektrode während des Entladevorgangs wird durch

$$LiC_6 \quad \rightarrow \quad Li^+ \quad + \quad e^- \quad + \quad 6\ C \tag{2.2}$$

beschrieben [2, 3].

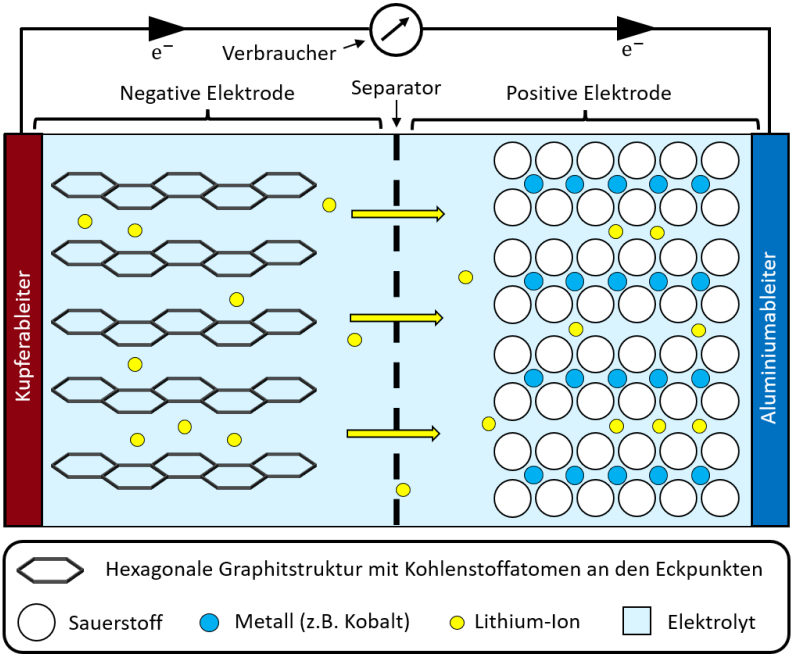

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle während des Entladungsvorgangs. Die Lithium-Ionen deinterkalieren aus der negativen Graphitelektrode, wandern durch den Elektrolyten und Separator und interkalieren in die positive Metalloxidelektrode. Die Bewegungsrichtung der Lithium-Ionen während des Entladevorgangs stellen gelbe Pfeile dar. An der negativen Elektrode läuft eine Oxidation ab, an der positiven Elektrode eine Reduktion. Der Elektronenaustausch erfolgt über eine äußere elektrische Verbindung.

2.1.2 Negative Elektrode

Lithium-Ionen-Zellen enthalten kein metallisches Lithium mehr, da die Gefahr von Einlagerungsverbindungen im Material der negativen Elektrode besteht. Lithium in Form von Lithium-Ionen hingegen ist gut geeignet, da Lithium-Ionen sehr klein sind, weshalb für deren Einlagerung viele mögliche Einlagerungsverbindungen zur

Verfügung stehen. [2]

Das am häufigsten verwendete Material für die negative Elektrode ist Kohlenstoff in Form von natürlichem oder künstlichem Graphit. Die Kohlenstoffatome sind in vielen hexagonal vernetzten Ringen angeordnet und bilden übereinanderliegende Graphitschichten [3]. Diese Graphitschichten ermöglichen es den Lithium-Ionen sich beim Ladevorgang zwischen ihnen einzulagern und beim Entladevorgang diese wieder zu verlassen. Die Stabilität der Graphitstruktur wird durch die Deinterkalation der Lithium-Ionen nicht negativ beeinträchtigt. Die Graphitstruktur bleibt stabil, wodurch eine nahezu vollständige Entladung ermöglicht wird.
Wird für die negative Elektrode ein Material (zum Bespiel (z.B.) Lithiumgraphit (LiC_6)) ungeladen (unlithiiert) eingesetzt, wird ein Material (z.B. Lithium-Kobaltoxid ($LiCoO_2$)) für die positive Elektrode gebraucht, das die notwendigen Lithium-Ionen enthält und die negative Elektrode beim ersten Ladevorgang mit diesen belädt. [2, 3]

Graphit ist mechanisch stabil und besitzt für die Lithium-Interkalation eine hohe spezifische Kapazität von $C_{\text{spez}} = 372\ \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ [3, 4]. Dennoch ist Graphit kein vollkommen sicheres Material für die negative Elektrode. Das Einlagerungspotential für Lithium von Graphit ist nur $\Delta U = 80$ mV positiver als das Abscheidungspotential für metallisches Lithium. Schon kleine Fehler im Material und falsches Laden, durch leichte Überschreitungen der Spannungsgrenzen, können zur Abscheidung von metallischem Lithium auf der Elektrodenoberfläche führen und somit die Reaktivität dieser erhöhen, was zu einem vermehrten Verbrauch des Elektrolyten durch Nebenreaktionen führen kann. Durch die Reaktion von Graphit und Elektrolyt entsteht eine Passivierungs- und Schutzschicht (englisch (engl.) SEI), die weitere Nebenreaktionen größtenteils, aber nicht vollständig verhindert. Durch abgeschiedenes Lithium besteht zudem die Gefahr der Dendritenbildung, die zu Kurzschlüssen und Überhitzung und im schlimmsten Fall zum Brand der Zelle führen können. Auch liegt lithiiertes Graphit mit einem Potential von 0,1 bis 0,2 V außerhalb des Stabilitätsfensters von 1,0 bis 4,8 V der gängigsten Elektrolyte. [2]

Eine Alternative für Graphit als negatives Elektrodenmaterial sind amorphe Kohlenstoffe. Amorphe Kohlenstoffe (in Form von Hard Carbons und Soft Carbons) kommen natürlich vor oder entstehen bei der Carbonisierung von Petrolkoks, Steinkohlenteerpech und Öl bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1200 °C. Sie

besitzen im Gegensatz zur Graphit eine willkürliche Schichtstruktur und haben ein geringfügig positiveres Einlagerungspotential, wodurch die Gefahr einer Abscheidung von metallischem Lithium leicht verringert werden kann. Außerdem ist ein beschleunigter Ladevorgang möglich, allerdings ist die Energiedichte geringer als bei Graphit. Auch Lithiumtitanat und Zinnkompositionen sind mögliche Alternativen. Lithiumtitanat ist vergleichsweise sicher und hat eine lange Lebensdauer, allerdings ist die Zellspannung deutlich niedriger, wodurch der Arbeitsbereich wiederum einschränkt wird. Zinnkompositionen haben eine große Energiedichte, aber nur eine begrenzte Lebensdauer und eine geringe Stabilität. [2, 3]

Eine Möglichkeit, die Energiedichte der negativen Graphitelektrode zu erhöhen, ist die Verwendung von Lithiumlegierungen, wie beispielsweise (bspw.) Silizium-Graphit-Komposite [3]. Silizium besitzt die theoretisch höchste gravimetrische Kapazität von $C_{\text{spez}} = 4212\ \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ (fällt bei Raumtemperatur auf $C_{\text{spez}} = 3579\ \frac{\text{mAh}}{\text{g}}$ ab) für Lithium [3–5].
Eine Verwendung von Silizium in hoher Konzentration oder als Hauptbestandteil ist bei einem dauerhaften Funktionserhalt der Zelle allerdings nicht möglich. Die Volumenänderung des Siliziums beträgt beim Laden und Entladen bis zu 300 %. Bei der Interkalation der Lithium-Ionen brechen die Si-Si-Bindungen auseinander, was zu einer Destabilisation des Silizium-Kristalls führt. Bei einer anschließenden Deinterkalation der Lithium-Ionen bricht der destabilisierte Silizium-Kristall zusammen, pulverisiert und löst sich vom Ableiter der Elektrode ab. Dadurch wäre eine Zelle mit Silizium als Hauptbestandteil der aktiven Masse nach wenigen Zyklen unbrauchbar. [5]
Siliziumlegierungen vereinen jedoch die Vorteile der hohen Kapazität, die das Silizium mitbringt, und der guten elektronischen Leitfähigkeit und mechanischen Elastizität bei Volumenänderungen, die Graphit besitzt. Graphit besitzt mit einer Volumenänderung von 7 - 12 % eine deutlich geringere Volumenänderung als Silizium [4]. Siliziumanteile von 14,5 % und 25 % wurden unter bestimmten Aufbau- und Druckbedingungen getestet [6], allerdings liegt der Siliziumanteil der negativen Elektrode der später untersuchten, kommerziellen Zellen in dieser Arbeit nur bei 2 - 4 % [7]. Durch die Verwendung von Nanopartikeln wird versucht, die Zerstörung durch Volumenänderung beim Lade- und Entladevorgang zu begrenzen. [3]

2.1.3 Positive Elektrode

Lithium-Kobaltoxid ($LiCoO_2$) ist das konventionelle Material für die positive Elektrode. Kobalt-, Sauerstoff- und Lithium-Ionen sind abwechselnd in einer Schichtstruktur angeordnet. Allerdings wird die Struktur instabil, sobald mehr als 50 % des Lithiums deinterkaliert ist. Kommt es dadurch zur Freisetzung von Sauerstoff, ist eine stark exotherme Reaktion des Elektrolyten mit dem freigesetzten Sauerstoff die Folge, was zu einem thermischen Durchgehen (Thermal Runaway) der Zelle führen kann.
Kobaltoxid ist als Material für die positive Elektrode außerdem nicht vollkommen unbedenklich. Vollständig geladen reagiert es langsam mit dem Elektrolyten, was einen Abfall der Leistungsfähigkeit zur Folge hat. Schon bei einer leichten Überladung nehmen die Kapazität und Lebensdauer ab, bei einer starken Überladung bricht der Kobaltoxid-Kristall zusammen, was zum thermischen Durchgehen führt. Diese beiden Szenarien können leicht zustande kommen, da je nach Materialzusammensetzung auch schon leichte Spannungsüberschreitungen von $\Delta U = 50$ mV zu einer Überladung führen können. [2]

Alternative, kommerzielle Materialien für die positive Elektrode sind Lithium-Manganoxid (LMO), Nickel-Mangan-Kobaltoxid (NMC), Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid (NCA) und Eisenphosphat (LFP). Jedoch sind auch diese Alternativen keine idealen Lösungen und stellen meistens Kompromisse dar. Manganoxid ist sicherer und preisgünstiger im Vergleich zu Lithium-Kobaltoxid, allerdings ist die Lebensdauer begrenzt. Nickel-Mangan-Kobaltoxid ist ebenfalls sicherer und günstiger, weist aber eine abfallende Entladespannung auf. Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid ist günstig, leicht und besitzt eine höhere spezifische Kapazität, ist aber nur unwesentlich sicherer. Eisenphosphat ist zwar sehr sicher und etwas preiswerter, gibt aber eine um $\Delta U = 0{,}5$ V geringere Spannung ab. [2, 3]

Ternäre Nickeloxide, wie NCM, haben den Vorteil, dass durch eine stabilere Struktur ca. 66 % des Lithiums verwendbar sind, ohne gravierende Stabilitätsprobleme zu bekommen. Die bessere Stabilisation der Struktur wird durch feste Bindungen zwischen Mangan und Sauerstoff erreicht. Kobalt wirkt einer Lithium-Nickel-Fehlordnung entgegen und verbessert die elektrische Leitfähigkeit.
Lithium-NMC-Zellen vereinigen relative Sicherheit, mäßig hohe Kosten und eine gute Leistung, bei einer geringen Ausdehnung von 1 - 2 % [3, 4]. Dennoch leidet

die Kapazität unter Mischbesetzungen von Nickel auf Lithium-Positionen. Neuere Ansätze versuchen durch eine Reduzierung des Mangan- und Kobaltgehaltes unter 25 % und einer Erhöhung des Nickelgehaltes eine höhere spezifische Kapazität zu erreichen. [3]

2.1.4 Separator

Der Separator ist eine mikroporöse Membran, die einen direkten Kontakt zwischen den beiden Elektroden und somit einen internen Kurzschluss verhindert. Um eine gute Benetzbarkeit zu erreichen, sollte die Porösität 50 % betragen, mit weniger als $d_\mathrm{p} < 1$ µm Porendurchmesser [3]. Trotz seiner Funktion als elektrischer Isolator zwischen den beiden Elektroden darf er den sich durch die Zelle bewegenden Ionen keinen nennenswerten Widerstand entgegenbringen. Da die Leitfähigkeit gering ist, hat er nur eine Dicke von $d_\mathrm{s} = 8$ - 25 µm [3], damit die Elektroden nahe genug beieinander liegen. Die genaue Dicke des Separators kommt auf die Auslegung der Zelle an. Ein minimaler Widerstand wird mit einem möglichst dünnen Separator erreicht, ein dicker Separator trägt wiederum zur Sicherheit der Batterie bei [2]. Somit sind dünne Separatoren in Hochenergiezellen (engl. High Energy) zu finden, dickere Separatoren hingegen in Hochleistungszellen (engl. High Power) [3]. Polyethen und Polypropen sind Materialien, die chemisch sicher und günstig sind und werden standardmäßig für Separatoren verwendet [2]. Auch der Separator muss eine ausreichende thermische Stabilität aufweisen und darf einen maximalen Schwund von 5 % (nach 60 Minuten bei 90 °C) nicht überschreiten [3].

2.1.5 Elektrolyt

Der Elektrolyt füllt alle Zwischenräume zwischen den Elektroden aus und dringt in die Poren der Elektroden ein. Er besteht aus einem in organischen Lösungsmitteln dissoziiertem Lithiumsalz [2]. Lithium-Hexafluorophosphat ($LiPF_6$) oder Lithiumtetrafluoroborat ($LiBF_6$) [3] sind gebräuchliche Lithiumsalze, die in Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Ethylmethylcarbonat (EMC) oder Diethylcarbonat (DEC) aufgelöst werden [2]. EC ist für die Zellstabilität unverzichtbar, da es die Graphitoberfläche schützt. Allerdings ist EC bei Raumtemperatur ein Feststoff und kann deshalb nicht in Reinform verwendet werden. Üblicherweise wird ein tertiäres Gemisch aus EC und zwei weiteren Carbonaten verwendet. [2]
Eine typische Mischung für einen Elektrolyten besteht aus 20 - 50 % EC und organi-

schen Carbonaten (DMC, DEC, EMC), einem Leitsalz (bspw. $LiPF_6$) und möglichst wenigen Additiven [3]. Idealerweise sollte der Elektrolyt ungiftig und nicht brennbar sein und sowohl in einem weiten Temperaturbereich (von -40 °C bis +80 °C [2]) chemisch stabil, als auch in einem ausreichend großen Spannungsfenster elektrochemisch stabil sein [3], um eine hohe Leitfähigkeit und Zyklenfestigkeit über mehrere tausend Zyklen zu erreichen [2].

2.1.6 Inaktive Materialien

Die Elektroden einer Lithium-Ionen-Zelle bestehen nicht nur aus dem genannten Aktivmaterial, sondern enthalten auch Füllmaterial und Bindemittel. Es handelt sich dabei um sogenannte Kompositelektroden. Ein Gemisch aus Aktivmassepartikeln, Bindemittel, leitfähigem Füllmaterial (z.B. Graphit und Ruß) und Lösungsmittel wird schichtförmig auf einen Stromableiter aufgetragen, wodurch die Verbundelektrode entsteht [2, 3].
Das Bindemittel sorgt für Kohäsion zwischen den Elektrodenpartikeln und für Adhäsion am Stromableiter. Polyvinylidendifluorid (PVDF) ist ein geläufiges Bindemittel. Es ist wasserunlöslich, weshalb es in N-Methylpyrrolioden (NMP) gelöst wird und macht einen Anteil von 2 - 8 % an der Gesamtmasse aus; dieser Anteil verdampft jedoch bei der Austrocknung. Als Leitzusatz wird Ruß beigegeben in einem Anteil von 1 - 5 % an der Gesamtmasse. [2]

Bei der positiven Elektrode kommt ein Ableiter aus Aluminium zum Einsatz. Aluminium zeichnet sich durch seine hohe Leitfähigkeit aus und dadurch, dass es trotz des hohen Potentials stabil bleibt. Der Ableiter weist an der positiven Elektrode eine Stärke von d_a = 15 - 25 µm auf. [3]
Bei der negativen Elektrode wird ein Ableiter aus Kupfer verwendet. Aluminium wäre leichter und günstiger, kann aber hier nicht verwendet werden. Die Lithium-Ionen würden sich nicht nur im Graphit einlagern, sondern auch ins Aluminium eindringen und aufgrund des niedrigen Potentials Lithium-Aluminium-Legierungen bilden. Nach wenigen Zyklen wäre der Stromableiter zersetzt und somit unbrauchbar. Ein Aluminiumableiter eignet sich nur für Aktivmaterialien mit einem höheren Potential. Der Kupferableiter hat eine Stärke von d_a = 8 - 18 µm, wobei eine Stärke von d_a = 8 µm bei Hochenergiezellen und eine Stärke von d_a = 18 µm bei Hochleistungszellen vorkommt. [2]
Grundsätzlich wird der Anteil an inaktiven Materialien bei energieoptimierten