

# 1 Einführung

## 1.1 Motivation

Bei der Lithium-Ionen Technologie handelt es sich um eine Schlüsseltechnologie für die Speicherung elektrischer Energie und somit für Energiewende, Elektromobilität und zahlreiche mobile Geräte [1,2]. Das Thema Laden spielt dabei eine große Rolle. Insbesondere das sogenannte „Fast Charging“ bzw. Schnellladen gewinnt dabei zunehmend an Bedeutung, denn eine Verkürzung der Ladedauer trägt zur Akzeptanz und Nutzerfreundlichkeit von Lithium-Ionen Batteriesystemen bei [3]. Eine Beschleunigung des Ladevorgangs kann jedoch zu einer erheblichen Reduzierung der Lebensdauer eines Batteriesystems führen [4] und sich somit negativ auf dessen Kosten sowie den ökologischen Fußabdruck auswirken. Die Herausforderung besteht daher in der Entwicklung eines Ladeprofils, das ein beschleunigtes Laden ermöglicht und sich dennoch nicht negativ, gegebenenfalls sogar positiv auf die Lebensdauer von Lithium-Ionen Zellen auswirkt. Ziel dieser Arbeit ist es daher, innovative Ladeverfahren zu ermitteln und deren Auswirkungen auf die Lithium-Ionen Zellen zu analysieren. Der Fokus wird dabei auf die sogenannten Pulsladeverfahren gesetzt.

Das Laden von Lithium-Ionen Zellen erfolgt heute in der Regel in einem zweistufigen Ladeverfahren, bei dem zuerst mit konstantem Strom (engl. Constant Current, CC) und dann bei konstanter Spannung (engl. Constant Voltage, CV) geladen wird. Dieses Ladeverfahren erlaubt jedoch oft nur geringe Ströme und bedingt so eine lange Ladedauer. Auch wenn es verschiedene Ansätze zur Optimierung der Ladezeiten gibt, basieren diese in der Regel auf einer Erhöhung eines kontinuierlichen Ladestroms. Beim Pulsladen wird die Lithium-Ionen Zelle dagegen mit Strom- oder Spannungspulsen beaufschlagt. Dabei gibt es unterschiedliche Ansätze, beispielsweise kann auf die Strom- oder Spannungspulse jeweils eine Ladepause folgen. Durch diese Ladepausen, auch Relaxationszeiten genannt, können unter Umständen positive Effekte in den Zellen erzielt werden. Denn während dieser Pausenzeiten wird der Ladestromfluss unterbrochen und somit auch der Transport der Lithium-Ionen durch den Elektrolyten. Die bei hohen Ladeströmen entstandenen negativen Effekte könnten so verringert werden. Die tatsächlichen Auswirkungen unterschiedlicher Pulsladeprofile werden in dieser Arbeit untersucht.

## 1.2 Aufbau der Arbeit

Im Folgenden wird der Aufbau der Arbeit und die Unterteilung in entsprechende Kapitel beschrieben.

Zu Beginn werden in Kapitel 2 die Grundlagen der Lithium-Ionen Technologie beschrieben. Dabei wird auf das grundsätzliche Funktionsprinzip, unterschiedliche Zellchemien sowie Zellformate eingegangen. Auch die Alterungsmechanismen werden erläutert, da diese bei der Entwicklung von Ladeverfahren bekannt sein sollten. In Kapitel 3 wird ein Überblick über unterschiedliche Ladeverfahren gegeben und verschiedene Ansätze des Pulsladens sowie der Stand der Technik werden dargestellt.

Um den Einfluss kontinuierlicher Ladeströme beurteilen und anschließend mit den Pulsladeverfahren vergleichen zu können, werden in Kapitel 4 Zyklentests mit dem CC-CV Ladeverfahren durchgeführt. Die Zellen werden dabei mit unterschiedlichen Ladeströmen beaufschlagt und deren Auswirkungen auf die Zyklenstabilität wird analysiert. Verschiedene kommerzielle Lithium-Ionen Rundzellen im 18650 und 21700 Format, sowohl Hochleistungs- als auch Hochenergiezellen, sind Bestandteil dieser Langzeitmessungen.

Der Ansatz, welcher den in dieser Arbeit untersuchten Pulsladeprofilen zu Grunde liegt sowie deren Spezifikation wird in Kapitel 5 erläutert. Ausgehend von der Definition der Pulsladeprofile werden in Kapitel 6 die Anforderungen an die Hard- und Software eines Pulsladeprüfstandes abgeleitet. Da es sich beim Pulsladen nicht um ein gängiges Verfahren handelt, nimmt die Spezifikation und der Aufbau eines Pulsladeprüfstandes einen wesentlichen Teil dieser Arbeit in Anspruch. Es werden Recherchen zu möglichem Messequipment und Referenzmessungen durchgeführt. In Kapitel 7 wird der Aufbau des Pulsladeprüfstandes beschrieben. Auch die Ansteuerung und Datenerfassung wird erläutert, da insbesondere an die Datenerfassung auf Grund der hochfrequenten Signale hohe Anforderungen gestellt werden.

In Kapitel 8 werden hochfrequente Pulsladeprofile untersucht, bei denen der Strom vorgegeben wird. Dabei wird der Einfluss von verschiedenen Frequenzen und Einschaltverhältnissen analysiert. Auch die Auswirkungen von Pulsladeprofilen bei einer Erhöhung der Ladeschlussspannung werden betrachtet. In Kapitel 9 werden hochfrequente Pulsladeprofile untersucht, bei denen die Spannung vorgegeben wird. Hierfür werden zunächst die Grenzen und Möglichkeiten des Prüfstandaufbaus ermittelt und entsprechende Änderungen und Anpassungen in der Software vorgenommen. In Kapitel 10 werden mehrstufige Ladeverfahren als eine spezielle Art von Pulsladeprofilen betrachtet.

Eine Zusammenfassung und eine Bewertung der erzielten Ergebnisse sowie eine Diskussion und ein Ausblick werden in Kapitel 11 wiedergegeben.

## 2 Grundlagen der Lithium-Ionen Technologie

Insbesondere bei mobilen Anwendungen hat sich die Lithium-Ionen Technologie durchgesetzt und ist von entscheidender Bedeutung. Lithium hat mit  $-3,05\text{ V}$  das negativste Normalpotential gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode, die niedrigste Atommasse aller Metalle und eine geringe Dichte. Somit lassen sich mit dieser Technologie hohe Energiedichten erzielen und eine vergleichsweise hohe Nennspannung erreichen. Des Weiteren haben Lithium-Ionen Zellen eine geringe Selbstentladungsrate, einen hohen Wirkungsgrad sowie keinen Memory-Effekt. Über Variationen der Zellchemie lassen sich zudem bestimmte Eigenschaften optimieren.

### 2.1 Funktionsprinzip

Der prinzipielle Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle besteht im Wesentlichen aus einer negativen und einer positiven Elektrode, einem Elektrolyten sowie einem Separator und ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Als Ladungsträger fungieren die Lithium-Ionen.

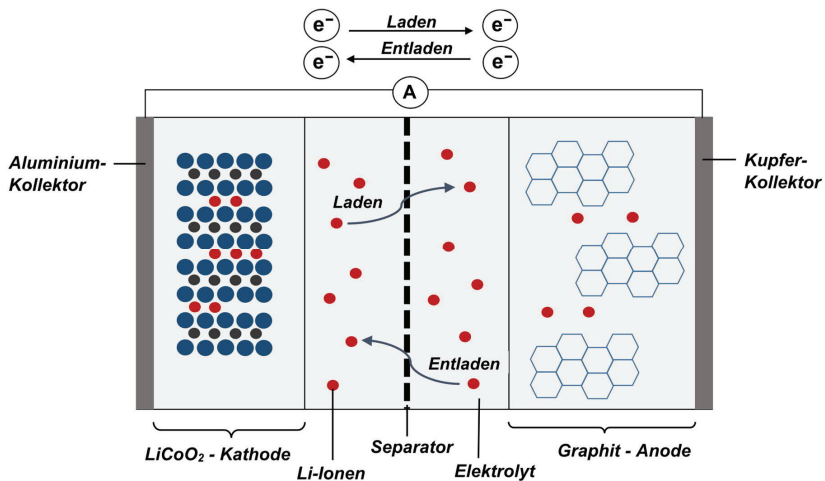


Abbildung 2-1: Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen Zelle.

Als positive Elektrode bzw. Kathode wird bei einer Lithium-Ionen Zelle die Elektrode bezeichnet, die beim Entladevorgang Elektronen und Lithium-Ionen aufnimmt. Als Anode wird die Elektrode bezeichnet, die beim Entladevorgang Elektronen abgibt.

In dieser Arbeit wird vornehmlich auf Lithium-Ionen Zellen eingegangen, deren Kathode aus Metalloxidverbindungen und deren Anode aus Graphit besteht. Die Elektroden befinden sich in einem Elektrolyten, welcher aus einem Lösungsmittel mit Leitsalzen besteht. Der Elektrolyt ermöglicht den Ionentransport zwischen den Elektroden. Damit die Elektroden elektrisch voneinander isoliert sind, befindet sich zwischen ihnen ein Separator. Li-Ionen können in den Strukturen der Elektroden interkalieren. Bei einer geladenen Zelle sind die Li-Ionen zwischen den Schichten der Graphit-Anode eingelagert. Wird eine externe Last an die Zelle angeschlossen, findet an der Anode eine Oxidation statt. Elektronen wandern über einen Stromleiter in den externen Stromkreis hin zur Kathode, während sich die Li-Ionen durch den Elektrolyten hin zur Kathode bewegen. An der Kathode findet dann eine elektrochemische Reduktion statt. Über einen Stromleiter werden Elektronen aufgenommen und Li-Ionen interkalieren in die Metalloxidstruktur. Handelt es sich bei der Kathode um Lithium-Cobalt-Oxid und bei der Anode um Graphit, finden die folgenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen statt.

Oxidation der Anode / Deinterkalation der Li-Ionen:



Reduktion der Kathode / Interkalation der Li-Ionen:



Beim Ladevorgang laufen die gezeigten Reaktionen in umgekehrter Richtung ab. Li-Ionen treten aus der Kathode aus und wandern durch den Elektrolyten hin zur Anode. Dort interkalieren sie in deren Graphitschichten.

## 2.2 Zellchemie und Zellformate

### 2.2.1 Elektroden

Bei den kommerziellen Lithium-Ionen Zellen werden Kohlenstoffverbindungen, i.d.R. Graphit als Anode eingesetzt. Für die Kathode werden häufig Metalloxidverbindungen verwendet. Dabei sind verschiedene Metalloxide möglich, auf die im Folgenden eingegangen wird. Bei Metalloxid bzw. Graphit handelt es sich um die sogenannte Aktivmasse. Diese wird auf Stromleitern aufgebracht. Bei dem Stromleiter der Kathode handelt es sich bevorzugt um Aluminium, bei dem Stromleiter der Anode um Kupfer.

Innerhalb der Elektroden gehen die Li-Ionen sogenannte Interkalationsverbindungen ein. Darunter versteht man das Einlagern von beweglichen Teilchen in ein Wirtsgitter. Handelt es sich bei diesen Teilchen um Ionen, wird das Wirtsgitter reduziert bzw. oxidiert. Interkalationsverbindungen sind reversibel. Prinzipiell sollen die Elektroden bestimmte Eigenschaften erfüllen. Angestrebt wird ein möglichst hohes Potential der Kathode bzw. ein möglichst niedriges Potential der Anode gegenüber Li/Li+. Das Potential der Elektroden kann mit der Nernst-Gleichung ermittelt werden. Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Ionenkonzentration und dem Elektrodenpotential basierend auf dem Standardpotential  $E^0$ , der Faraday-Konstante  $F$ , der Aktivität der beteiligten Stoffe  $a$ , der Zahl der übertragenen Elektronen  $z$ , der universellen Gaskonstante  $R$  sowie der Temperatur  $T$ .

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (2.3)$$

Die Zellspannung  $U^0$  ergibt sich, indem das Elektrodenpotential der Anode  $E_{Anode}$  von dem Potential der Kathode  $E_{Kathode}$  subtrahiert wird.

$$\Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode} = U_0 \quad (2.4)$$

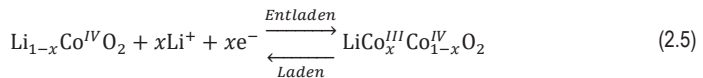
Neben dem Potential ist es entscheidend, dass die Elektroden eine möglichst hohe gravimetrische und volumetrische Energiedichte aufweisen. Zudem ist eine Form- sowie eine chemische und thermische Stabilität entscheidend. Auch eine gute Zyklenfestigkeit sollte gegeben sein. Aber auch Faktoren wie Kosten, Umweltverträglichkeit, Toxizität und Verfügbarkeit sind entscheidend.

Die **Kathode** kann aus unterschiedlichen Materialien bzw. Lithium-Metalloxiden oder Lithium-Metallphosphat bestehen. Je nach verwendetem Material besteht die Kathode aus unterschiedlichen Strukturen. Prinzipiell können die Strukturen der Elektrode unterschieden werden in Olivin-, Schicht- und Spinellstrukturen. Innerhalb dieser Kristallstrukturen gehen die Li-Ionen Interkalationsverbindungen ein. Die Strukturen definieren bzw. begrenzen die Beweglichkeit der Li-Ionen. In Spinellstrukturen können sich die Li-Ionen dreidimensional bewegen, in Schichtstrukturen zweidimensional und in Olivinstrukturen eindimensional. Sie bestimmen somit auch die ionische Leitfähigkeit.

Bei **Lithium-Cobalt-Oxid** (LiCoO<sub>2</sub>, LCO) handelt es sich um das erste kommerziell verwendete Metalloxid für Lithium-Ionen Zellen. LCO hat eine hohe theoretische spezifische Kapazität von 274 Ah g<sup>-1</sup> und eine volumetrische Kapazität von 1363 mAh cm<sup>-3</sup> [5]. LCO hat zudem eine gute Zyklenstabilität und eine

geringe Selbstentladung. Als Nachteile können eine geringe thermische Stabilität, Sicherheitsaspekte sowie die Toxizität, Umweltschädlichkeit und die Kosten von Cobalt genannt werden.

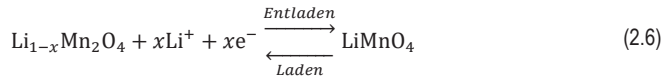
Lithium-Cobalt-Oxid liegt in einer Schichtstruktur vor. Die Ebenen bestehen aus  $[\text{CoO}_6]$ -Oktaedern, in der sich die Lithium-Ionen zweidimensional bewegen können. Beim Entladevorgang der Zelle interkalieren die Li-Atome zwischen den Ebenen der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichtstruktur, wie in Abbildung 2-2 dargestellt. Beim Entladevorgang verlassen die Li-Atome die Kathode wieder. Die Reduktions- und Oxidationsreaktionen können wie folgt beschrieben werden.



Cobalt wird beim Entladen teilweise von  $\text{Co}^{\text{IV}}$  zu  $\text{Co}^{\text{III}}$  reduziert und beim Laden von  $\text{Co}^{\text{III}}$  zu  $\text{Co}^{\text{IV}}$  oxidiert. Beim Überladen kann sich instabiles  $\text{CoO}_2$  bilden.  $\text{CoO}_2$  zersetzt sich bei hohen Temperaturen und Sauerstoff wird freigesetzt. Die geringe thermische Stabilität stellt daher ein Sicherheitsproblem dar. Durch die exotherme Freisetzung von Sauerstoff und dessen Reaktionen mit organischen Materialien kann es zu einem sogenannten thermischen Durchgehen (engl. thermal runaway) kommen und die Zelle kann in Brand geraten.

Bei Zellen mit einer LCO Kathode sollte beachtet werden, dass eine Delithierung nur bis zu einem x-Wert von ca. 0,5 stattfinden sollte. Dies ist der Fall, wenn das Potential in etwa bei 4,2 V liegt. Eine weitere Delithierung wird vermieden, da es ansonsten zu einer Verzerrung der Gitterstruktur kommt und die Zyklenstabilität verschlechtert wird. Die tatsächlich nutzbare Kapazität entspricht daher nur in etwa der Hälfte der theoretisch erzielbaren Kapazität [5].

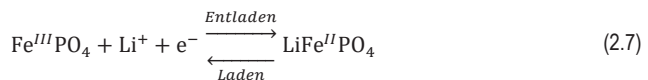
**Lithium-Mangan-Oxid** ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , LMO) hat eine spezifische, nutzbare Kapazität von ca.  $120 \text{ Ah kg}^{-1}$  [5,6]. Die Werte sind somit geringer als bei LCO. LMO ist allerdings temperaturbeständiger als LCO und hat insbesondere bezogen auf die Sicherheit Vorteile. Die verwendeten Materialien sind nicht giftig und umweltverträglich. Zudem ist Mangan kostengünstiger als Cobalt und Nickel. Die Zyklenstabilität von LMO Kathoden ist vergleichsweise gering und bei erhöhten Temperaturen ist die Lagerbeständigkeit gering. LMO liegt in einer dreidimensionalen Spinell-Struktur vor [7], die ein Netzwerk aus kantenverbundenen Oktaedern bilden. Die Li-Atome haben somit drei Bewegungsrichtungen innerhalb der Struktur. Mangan wird beim Entladen teilweise von  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  zu  $\text{Mn}^{\text{III}}$  reduziert und beim Laden von  $\text{Mn}^{\text{III}}$  zu  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  oxidiert. Die Reduktions- und Oxidationsreaktionen können wie folgt beschrieben werden.



Die geringe Zyklenstabilität wird in Verbindung mit dem Jahn-Teller-Effekt von  $\text{Mn}^{\text{III}}$  gebracht. Der Jahn-Teller-Effekt beschreibt eine Verzerrung von oktaedrischen Komplexverbindungen. Diese bewirkt eine Änderung der Symmetrie, es kommt zu einem Übergang vom kubischen in tetragonales  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Dies bringt mechanische Spannungen und einen Verlust der Kapazität mit sich sowie die Möglichkeit einer Freisetzung von Sauerstoff während des Ladevorgangs [8].

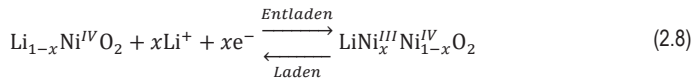
Zudem wird die Disproportionierung von  $\text{Mn}^{\text{III}}$  Ionen als Nachteil von LMO genannt.  $\text{Mn}^{\text{III}}$  bildet  $\text{Mn}^{\text{II}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ . Es wird davon ausgegangen, dass sich die  $\text{Mn}^{\text{II}}$  Ionen kathodisch abscheiden und im Elektrolyten löslich sind [9].

**Lithium-Eisenphosphat** ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP) hat eine geringere spezifische Energie als die anderen genannten Kathodenmaterialien. Auch die Zellspannung ist vergleichsweise gering mit durchschnittlich 3,4 V. Dafür ist LFP sehr zyklens stabil und hat somit eine lange Lebensdauer [10]. Zudem ist es relativ preiswert, ungiftig, umweltfreundlich und die Selbstentladungsrate ist gering. LFP hat eine bessere chemische und thermische Stabilität und im Fehlerfall, z.B. bei einer erhöhten Temperatur, beim Überladen oder im Falle eines Kurzschlusses wird kein Sauerstoff freigesetzt. Eine Neigung zum thermischen Durchgehen wie bei LCO besteht nicht. LFP liegt in einer Olivin-Struktur vor. Die Bewegungsrichtung der Li-Ionen innerhalb der Struktur ist eindimensional. Eisen wird beim Entladen größtenteils von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{III}}$  reduziert und beim Laden von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  oxidiert. Es können die folgenden Reduktions- und Oxidationsreaktionen beschrieben werden.



Um die Vorteile unterschiedlicher Strukturen und Verbindungen zu vereinen, werden sogenannte **Mischoxide** als Kathodenmaterial eingesetzt. Bei diesen Verbindungen wird Nickel eingesetzt, denn Nickel bringt eine hohe spezifische Energiedichte mit sich und ist im Vergleich zu Cobalt kostengünstig. Nickel-Oxid (NCO) hat dieselbe Kristallstruktur wie Cobalt-Oxid und eine vergleichbare theoretische spezifische Kapazität von ca. 275 Ah  $\text{kg}^{-1}$  [5]. Die thermische Stabilität ist jedoch geringe als bei LCO und auch die Zyklenstabilität fällt geringer aus [11]. Während der Lade- und Entladevorgänge wird Nickel

teilweise von Ni<sup>IV</sup> zu Ni<sup>III</sup> reduziert bzw. von Ni<sup>III</sup> zu Ni<sup>IV</sup> oxidiert. Die Reduktions- und Oxidationsreaktionen können folgendermaßen zusammengefasst werden.



Die geringe thermische Stabilität von Nickel-Oxid wird auf die Instabilität von Ni<sup>III</sup> zurückgeführt. Ni<sup>III</sup> wird reduziert und bildet Ni<sup>II</sup> Ionen. Diese haben die Tendenz, Li-Ionen zu ersetzen bzw. deren Plätze im Kristallgitter einzunehmen. Dies führt zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust, die Diffusionswege der Li-Ionen sind während der Synthese und Delithierung blockiert. Eine teilweise Substitution von Nickel mit Cobalt und Aluminium hat sich als effektiv herausgestellt, um die Stabilität und die elektrochemische Performance zu verbessern. Es handelt sich dann um die sogenannten NCA Kathoden, wobei NCA für Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid steht mit der allgemeinen Zusammensetzung LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>O<sub>2</sub>. Die Zyklusstabilität und Lebensdauer sowie die nutzbare Kapazität sind dabei besser als bei LCO, eine mögliche Zusammensetzung ist beispielsweise LiNi<sub>0,8</sub>CO<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> [6]. Die Auch Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC), eine Kombination aus LiNiO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub> und LiMnO<sub>2</sub> wird bei kommerziellen Zellen eingesetzt [12]. Das einfachste Beispiel ist NMC mit Metallanteilen von 1:1:1 (NMC333, auch NMC111): Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub> mit x-Werten zwischen 0 und 0,7 [8]. Da grundsätzlich eine Erhöhung der Energiedichte angestrebt wird, wird der Nickelanteil in den Kathodenmaterialien erhöht und der Co-Anteil aus Kostengründen reduziert [13]. Dies führt zu Zusammensetzungen wie NMC532, NMC622 oder NMC411. Das Verhältnis 6:2:2 wird bereits eingesetzt und auch Zellen mit dem Verhältnis 8:1:1 sind kommerziell verfügbar.

Die **Anode** von Lithium-Ionen Zellen besteht derzeit in der Regel hauptsächlich aus Kohlenstoff in Form von Graphit. Graphit besitzt ein niedriges Potential gegenüber Li/Li+ und eine gute Zyklusstabilität [14]. Zudem hat Graphit ein gutes Li-Diffusionsvermögen und eine geringe Volumenänderung während der Lithierung und Delithierung. Es ist preiswert und hat eine gute Verfügbarkeit.

Bei Graphit handelt es sich um eine stabile Modifikation von Kohlenstoff, welcher kristallisiert in Schichtgittern vorliegt und ein planares Netzwerk mit hexagonalen Strukturen und mit A B Stapelfolge bildet. Auf 6 Kohlenstoffatome kann bis zu ein Li-Atom gespeichert werden. Die Struktur der Schichtgitter wird in Abbildung 2-2 gezeigt.



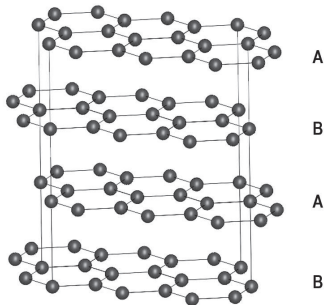


Abbildung 2-2: Struktur der Schichtgitter einer Graphit-Anode.

Beim Ladevorgang lagert sich Lithium zwischen den Ebenen ein. Die Li-Atome erweitern den Schichtabstand. Bei der Interkalation lässt sich eine Stufenbildung beobachten [15]. Unbesetzte Schichtzwischenräume wechseln sich mit besetzten ab. Die Stufenzahl benennt, wie viele Schichten zwischen mit Li-Ionen besetzten Schichten unbesetzt sind. In Stufe 4 ist nur jede 4. Graphitschicht mit Lithium besetzt, was zu  $\text{Li}_{0,25}\text{C}_6$  führt. In Stufe 2 ist jede 2 Ebene mit Li-Atomen besetzt. Die finale Besetzung liegt in Stufe 1 mit  $\text{LiC}_6$  vor. Der Lade- und der Entladevorgang lassen sich mit folgender Redoxreaktionsgleichung beschreiben.



Als vielversprechendes Anodenmaterial wird Silizium angesehen. Mit dem Einsatz von Silizium in der Anode erhofft man sich höhere Energiedichten, denn es besitzt eine höhere Energiedichte als Graphit [16,17]. Ein Nachteil von Silizium ist, dass es sich beim Ladevorgang sehr stark ausdehnt und anschließend wieder schrumpft. Dies führt zu einer ausgeprägten Destabilisierung und kann bereits nach einigen Zyklen zu einer Zersetzung der Elektrode führen. Daher ist ein großer Nachteil von Silizium die geringe Lebensdauer bzw. Zyklenstabilität [18]. Silizium ist daher in den gängigen Zellen derzeit nur in sehr geringen prozentualen Mengen vorhanden. Silizium ist dennoch ein vielversprechendes Material, auch in Form von Kohlenstoff-Verbundmaterial. Auch mit Zinn-Komposit-Elektroden lassen sich hohe Energiedichten erreichen, da das Elektrodenpotential gering ist. Doch ähnlich wie bei Silizium-Anoden kommt es auch bei Zinn-Anoden zu Volumenausdehnungen, die zu einer Destabilisierung der Struktur und zu einer geringen Zyklenstabilität führen.

## 2.2.2 Elektrolyt

Neben dem Aufbau der Elektroden sind die Zusammensetzung des Elektrolyten und dessen Additive entscheidend für die Eigenschaften einer Zelle. Der Elektrolyt ist für die ionische Leitfähigkeit in der Zelle verantwortlich. Gewünschte Eigenschaften sind eine gute chemische Stabilität über einen großen Temperaturbereich sowie eine gute elektrochemische Stabilität über einen großen Spannungsbereich. Außerdem sollte der Elektrolyt möglichst nicht toxisch und schwer entflammbar sein. Typischerweise werden organische, wasserfreie Lösemittel mit Leitsalzen und Additiven eingesetzt. Bei dem Lösemittel handelt es beispielsweise um Ethylencarbonat, kurz EC oder Propylencarbonat, kurz PC. Als Leitsalz wird üblicherweise Lithiumhexafluorophosphat  $\text{LiPF}_6$  eingesetzt. Elektrolyte bestimmen maßgeblich die Sicherheit einer Lithium-Ionen Zelle, denn es handelt sich dabei um die entflammbarste Komponente. Die Hauptursache für die Sicherheitsproblematik ist in der thermischen Instabilität von Lithiumhexafluorophosphat und des leicht entzündlichen Lösungsmittels begründet. Im Brandfall wird giftiges Fluorgas freigesetzt, welches bei Kontakt mit Wasser giftige Flusssäure bildet. Es wird an der Entwicklung stabiler Lithiumsalze und Lösungsmitteln gearbeitet. Da derzeit jedoch weitgehend  $\text{LiPF}_6$  eingesetzt wird, werden zusätzlich Additive zugefügt, die unterschiedliche Eigenschaften haben und z.B. als Schutzmittel für Elektroden, Stabilisatoren für Leitsalz, Brandschutzmittel oder Abscheideverbesserer dienen [19,20].

Der Vollständigkeit halber sei hier erwähnt, dass bezüglich des Elektrolyten viel Forschungs- und Entwicklungsarbeit betrieben wird. Es wird beispielsweise versucht Elektrolyte zu entwickeln, die einem höheren Spannungsbereich standhalten. Dann könnten z.B. einige Kathoden mit höheren Spannungen betrieben werden, was eine Kapazitätssteigerung der Zelle bewirken würde. Des Weiteren gibt es Polymer- und Festkörperelektrolyte. Da in dieser Arbeit keine Polymer-Zellen untersucht werden, wird darauf nicht näher eingegangen. Festkörperelektrolyte haben einen entscheidenden Vorteil hinsichtlich der Sicherheit, allerdings ist deren Leitfähigkeit geringer.

## 2.2.3 Zellformate

Lithium-Ionen Zellen können auf verschiedene Weise aufgebaut sein. Die gängigen Zellformate sind Rundzellen, auch zylindrische Zellen genannt, Flachzellen und prismatische Zellen wie in Abbildung 2-3 dargestellt. Der Aufbau der Zellen ist prinzipiell identisch, dennoch haben die unterschiedlichen Zellformate unterschiedliche Eigenschaften und Besonderheiten.