

1 Einleitung und Motivation

1.1 Ausgangssituation

Eine der zentralen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts ist der effiziente und nachhaltige Umgang mit Ressourcen. Nur so kann bei wachsender Weltbevölkerung und wachsendem Wohlstand der Ausstoß umweltschädlicher Treibhausgase reduziert werden. Im Verkehrssektor werden derzeit ca. 15% der jährlichen CO₂-Emissionen ausgestoßen, wobei ca. 11% auf den Straßenverkehr entfallen [1]. Das liegt im Wesentlichen daran, dass hauptsächlich Fahrzeuge mit internen Verbrennungsmotoren in Verbindung mit fossilen Brennstoffen eingesetzt werden. Fossile Brennstoffe haben den Vorteil, große Mengen an Energie mit wenig Gewicht und geringem Volumen mitzuführen. Die Energiedichte erreicht dabei Werte von über 10 kWh/kg [2, 3]. Außerdem kann der Kraftstoff in kürzester Zeit wieder aufgefüllt werden und ermöglicht somit eine nahezu kontinuierliche Fortbewegung.

1.2 Motivation

Um die CO₂-Emissionen im Verkehrsbereich zu verringern, ist der Einsatz nachhaltiger Antriebssysteme unabdingbar. Immer mehr Fahrzeuge mit konventionellen Verbrennungsmotoren werden nach und nach durch batterieelektrische Fahrzeuge ersetzt, die dann mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben werden sollen. Die wesentliche Herausforderung bei der Elektrifizierung von Kraftfahrzeugen stellt die Energiespeicherung dar. Derzeit werden hauptsächlich Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt, welche in hoher Stückzahl zu akzeptablen Preisen hergestellt werden können und eine ausreichende Lebensdauer aufweisen. Die Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien ist mit ca. 160 Wh/kg jedoch um ein Vielfaches geringer als bei fossilen Brennstoffen [3]. In Verbindung mit längeren Ladezeiten ist die Reichweite je

Batterieladung ein entscheidender Faktor, um Reisezeiten in einem angemessenen Rahmen zu halten. Für eine große Reichweite je Batterieladung ist neben einem effizienten Antriebssystem ein Batteriesystem mit hohem Energieinhalt notwendig.

Sowohl der zur Verfügung stehende Bauraum als auch das Gewicht ist in einem modernen Fahrzeug jedoch stark limitiert. Für eine optimale Bauraumausnutzung ist vor allem die Steigerung der volumetrischen Energiedichte des Batteriesystems von Bedeutung. Dafür ist neben dem eingesetzten Zellformat auch das entsprechende Modul- bzw. Batteriedesign entscheidend. Einerseits wird versucht, den Bauraum bestmöglich mit elektrochemisch aktivem Material zu füllen. Andererseits müssen weitere Punkte wie Robustheit, thermische Sicherheit und Volumenänderung berücksichtigt werden. Vor allem die Volumenänderung der Batteriezellen stellt eine zentrale Herausforderung dar, da sich diese sowohl über den Ladezustand als auch über die Lebensdauer hinweg verändert [4, 5]. Aufgrund der kontinuierlichen Weiterentwicklung von Batteriezellen kommt es immer wieder zu Änderungen der Zellformate, sowie des geometrischen und mechanischen Verhaltens der Aktivmaterialien. Auch die Sicherheitsanforderungen werden immer weiter erhöht und können Einfluss auf das Batteriedesign nehmen.

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, das geometrische und mechanische Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen zu verstehen, um das Moduldesign hin zu einer optimalen Bauraumausnutzung und zu einer zuverlässigen Robustheit über die gesamte Lebensdauer hinweg zu optimieren. Dabei sollen innovative Untersuchungsmethoden zum Einsatz kommen, um die Zellgeometrie dreidimensional zu erfassen und lokale Besonderheiten hervorzuheben. Die

gewonnenen Daten werden dann zur Parametrierung eines 3D-Zellmodells herangezogen. Dabei wird die Zellgeometrie in Abhängigkeit des Ladezustandes, des Alterungszustandes, des externen Drucks, der Temperatur sowie lokaler und druckabhängiger Alterungseffekte modelliert. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem Einsatz großformatiger prismatischer Zellen. Aufgrund des starren Zellgehäuses ist hier eine inhomogene Volumenänderung zu erwarten, was wiederum Herausforderungen bei der geometrischen Untersuchung sowie bei der Simulation der Kraft- und Druckentwicklung in Batteriemodulen mit sich bringt [6]. Dieses 3D-Zellmodell ist wiederum Grundlage für eine 3D-Modulsimulation, bei der die Kraftentwicklung und die Druckverteilung bei einem definierten Bauraum hervorgesagt werden soll. Somit ist es möglich, in sehr frühen Entwicklungsphasen zuverlässige Vorhersagen für den notwendigen Bauraum, die Robustheit und die Lebensdauer von Batteriesystemen zu treffen.

2 Grundlagen zu Lithium-Ionen-Batterien

2.1 Aufbau und Funktionsweise

Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den wiederaufladbaren elektrochemischen Energiespeichern und werden als Sekundärbatterien oder Akkumulatoren bezeichnet [3, 7]. Eine Lithium-Ionen-Zelle besteht grundsätzlich aus einer negativen Elektrode (Anode), einer positiven Elektrode (Kathode), einem Separator und einem flüssigen, ionenleitfähigen Elektrolyten [7–9]. Der Aufbau einer solchen Zelle ist schematisch in Abb. 2-1 dargestellt. Durch reversible Ein- und Auslagerungsprozesse von Lithium-Ionen in den Schichtstrukturen der Elektrodenmaterialien kann Energie in der Zelle gespeichert und wieder abgegeben werden. Diese Prozesse werden auch als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet.

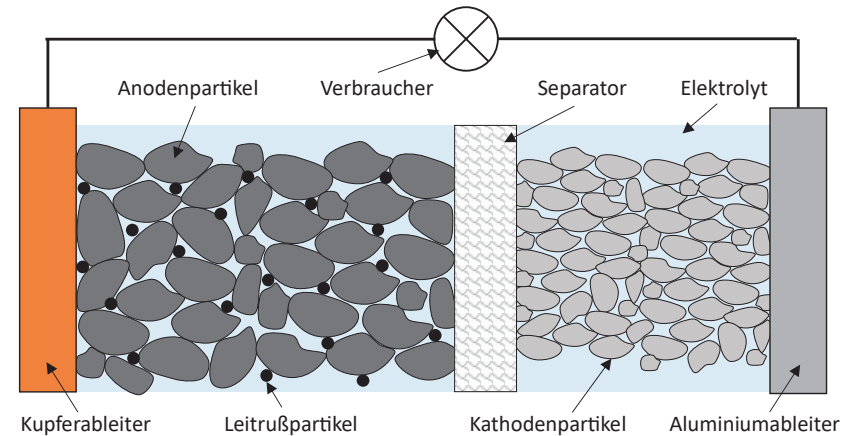


Abb. 2-1 Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Zelle in Anlehnung an [7].

Die unterschiedlichen elektrochemischen Standardpotenziale der Aktivmaterialien führen zu einer äußeren Zellspannung, die je nach Elektrodenmaterial und Ladezustand variieren kann [3, 10]. Werden die Elektroden durch einen elektrischen Leiter und einen Verbraucher verbunden,

kommt es zur Entladung der Zelle. Die im Gitter der Anode eingelagerten Li^+ -Ionen werden dabei freigesetzt und in den Elektrolyten abgegeben. Zeitgleich wird ein Elektron abgetrennt, wodurch ein äußerer elektrischer Stromfluss entsteht. An der Kathode werden die entsprechenden Lithium-Ionen in die Gitterstruktur eingelagert und gleichzeitig ein Elektron aufgenommen [3, 7, 11]. Beim Ladevorgang wird eine Spannungsquelle anstelle des elektrischen Verbrauchers an den Stromkreislauf angeschlossen, wodurch der Prozess umgekehrt stattfindet. In der Chemie werden die Begriffe Anode und Kathode den Elektroden entsprechend der Reaktionsprozesse zugeordnet. An der Anode findet eine Oxidation (Elektronenabgabe) statt, an der Kathode eine Reduktion (Elektronenaufnahme) [8]. Da bei sekundären Batterien diese Prozesse reversibel ablaufen, kehren sich die chemischen Bezeichnungen beim Laden und Entladen um. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die Begriffe Anode (negative Elektrode) und Kathode (positive Elektrode) einheitlich verwendet, treffen chemisch betrachtet jedoch nur im Entladefall zu.

2.2 Komponenten

2.2.1 Anode

Die Anode besteht aus einem oder mehreren elektrochemisch aktiven Materialien, Bindemitteln, ggf. Leitadditiven sowie einer Stromableiterfolie. Das Aktivmaterial ist für die reversible Interkalation von Lithium-Ionen und somit für die Speicherung der elektrochemischen Energie zuständig. Entscheidend für eine hohe Energiedichte sind unter anderem eine hohe Potentialdifferenz zwischen den Elektrodenmaterialien sowie eine hohe spezifische Kapazität. Lithium hat als Element das niedrigste Standardpotential ($-3,04\text{ V}$) sowie eine hohe spezifische Kapazität (3860 Ah/kg) und wäre daher als optimales Anodenmaterial zu betrachten [3, 7, 12, 13]. Während der Lade- und Entladevorgänge kommt es

jedoch zur metallischen Abscheidung von Lithium, welches sich in Form von Dendriten ausbildet und somit zu internen Kurzschlüssen führen kann [14].

Daher werden Ersatzmaterialien eingesetzt, die eine sichere, reversible und nahezu verlustfreie Interkalation von Lithium-Ionen in der Gitterstruktur ermöglichen. Bei der Materialauswahl müssen Kompromisse bezüglich Kapazität, Leistung, Zyklenstabilität, Sicherheit und Kosten getroffen werden. Vor allem aufgrund der guten Eigenschaften hinsichtlich Sicherheit und Zyklenstabilität, sowie der verhältnismäßig geringen Kosten, wird im Automobilbereich hauptsächlich Graphit als Anodenmaterial eingesetzt. Für eine Steigerung der Energiedichte werden auch vermehrt Silizium-Anoden in Betracht gezogen. Da sich die Gitterstruktur von reinen Silizium-Anoden jedoch durch die erhebliche Volumenänderung von bis zu 300% selbst zerstört, werden derzeit nur Graphit-Silizium-Mischanoden eingesetzt [3].

Das Aktivmaterial wird in Pulverform mit einer mittleren Partikelgröße von 10-20 μm [3, 15] mit Bindemitteln, Lösungsmitteln und gegebenenfalls Leitadditiven gemischt und auf eine Ableiterfolie aufgetragen. Die Schichtdicke kann dabei je nach Leistungsanforderungen zwischen 70 μm und 200 μm variieren [3, 7, 15, 16]. Als Stromableiter bietet sich vor allem Kupfer an, da es nach Silber die beste elektrische Leitfähigkeit aufweist [17]. Außerdem hat Kupfer eine sehr gute Dehnbarkeit sowie Wärmeleitfähigkeit und ist in großen Mengen günstig verfügbar. Zur Reduzierung des Gewichts und zur Steigerung der Energiedichte werden die Ableiterfolien immer weiter optimiert und mit einer Dicke von ca. 10 μm eingesetzt [7, 16]. Graphit verfügt über einen Spannungsbereich von 0,05-0,22 V vs. Li/Li^+ und eine eher niedrige spezifische Kapazität von 372 Ah/kg [12, 15, 18]. Dennoch bietet es einen sehr guten Kompromiss für die komplexen Anforderungen im Automobilbereich und ist eines der am häufigsten eingesetzten Anodenmaterialien. Die Gitterstruktur besteht aus parallel

angeordneten Graphenschichten, die wiederum aus einer Vielzahl von hexagonal vernetzten Kohlenstoffatomen bestehen [15]. Diese Anordnung ermöglicht eine hohe mechanische Stabilität sowie einen guten Lithium-Transport [19]. Während der Interkalation kann bis zu ein Li^+ -Ion je 6 C-Atome zwischen den Graphenschichten eingelagert werden [15]. Die Einlagerung der Lithium-Ionen führt zudem zu einer Volumenzunahme um bis zu 10% [3, 15, 19]. Anwendungsbezogen können auch künstliches Graphit oder amorphe Kohlenstoffe zum Einsatz kommen. Diese ermöglichen zwar eine höhere Leistungsdichte, weisen jedoch Nachteile in Bezug auf Sicherheit und Energiedichte auf [15].

Silizium bietet mit einer spezifischen Kapazität von ca. 3600 Ah/kg und einer Betriebsspannung von ca. 0,4 V vs. Li/Li^+ einen vielversprechenden Ansatz zur Steigerung der Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien [20, 21]. Die erhebliche Volumenausdehnung von Siliziumpartikeln in Verbindung mit instabilen Passivierungsschichten führen jedoch zu einer sehr starken zyklischen Alterung und somit zu einer geringen Lebensdauer [18, 22]. Silizium wird daher hauptsächlich in Form von Nanopartikeln oder Siliziumoxidpartikeln (SiO_x) in die Graphit-Anode beigemischt. In der Industrie sind bereits Anteile von 5% - 20% der Anodenmasse üblich [21, 23]. Vor allem SiO_x bietet den Vorteil, dass die Volumenänderung in den amorphen Schichten abgemildert wird und somit die Zyklenlebensdauer deutlich gesteigert werden kann [23].

2.2.2 Kathode

Die Kathode bildet im Entladefall die positive Elektrode und nimmt durch Reduktionsprozesse Elektronen auf. Der Aufbau ist wie auch bei der Anode durch ein elektrochemisch aktives Material, Bindemittel und Leitsalze sowie einen Stromableiter gekennzeichnet. Die Auswahl des jeweiligen Aktivmaterials ist auch hier stark von den technischen Anforderungen sowie Sicherheitsaspekten

und Kosten abhängig. Zum Einsatz kommen vor allem Lithiumoxide oder Lithiumphosphate mit unterschiedlichen Legierungselementen und Legierungsanteilen. Lithium-Eisen-Phosphat (LFP) ist hinsichtlich Kosten und Sicherheit eines der am besten geeigneten Aktivmaterialien. Aufgrund der eher geringeren Energiedichte von ca. 540 Wh/kg [7] wird es neben stationären Speichersystemen im Automobilbereich hauptsächlich bei Fahrzeugen mit geringen Leistungs- und Energiedichteanforderungen eingesetzt. Lithium-Kobaltoxid (LCO) verfügt über hervorragende elektrochemische Eigenschaften, wird jedoch aufgrund der geringen thermischen Stabilität und der eher geringen Lebensdauer seltener verwendet [24]. Außerdem steht der Einsatz von Kobalt durch die teilweise fragwürdigen Abbaubedingungen stark in der Kritik. Eine große Bedeutung in der aktuellen Batterieentwicklung haben Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid-Kathoden (NMC), die eine hohe Energiedichte bei gleichzeitig geringen Kosten ermöglichen [25, 26].

Das Kathodenmaterial wird ebenfalls wie das Anodenmaterial in Pulverform mit Bindemitteln, Lösungsmitteln und weiteren Additiven gemischt und auf eine Ableiterfolie aufgetragen. Diese besteht in der Regel aus Aluminium mit einer Dicke von ca. 20 µm [27]. Übliche Partikelgrößen variieren zwischen 5-10 µm [3, 28]. Die Schichtdicke ist stark von der Anwendung abhängig und kann von 100 µm [3] bis deutlich über 200 µm [28, 29] reichen. NMC-Kathoden sind das Resultat jahrelanger Forschungs- und Optimierungsversuche, um einen geeigneten Kompromiss zwischen Energiedichte, Zyklenstabilität und Sicherheit zu erreichen. Nickel als Legierungselement ermöglicht eine Steigerung der Energiedichte, weist jedoch erhebliche Nachteile in Bezug auf Lebensdauer und thermische Stabilität auf [24, 26]. Daher wird Mangan hinzugefügt, um die strukturelle und thermische Stabilität zu erhöhen sowie das Betriebsfenster zu optimieren. Mangan ist jedoch elektrochemisch inaktiv und reduziert somit die

Energiedichte. Außerdem tendiert es zur Auflösung im Elektrolyten und reduziert somit die Zyklenfestigkeit. Der Einsatz von Kobalt soll eine mögliche Mischbesetzung von Nickel und Lithium in der Gitterstruktur verhindern. Kobalt ist jedoch sehr teuer und weist ebenfalls eine geringe thermische Stabilität auf [30]. Um den Kobaltanteil weiter zu reduzieren, wird immer häufiger eine Dotierung mit bspw. Magnesium angewendet, wodurch die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften verbessert werden [31, 32]. Die exakten Anteile und Zusammensetzungen sind jedoch sehr stark vom Anwendungsfall abhängig und werden häufig von den Herstellern nicht preisgegeben.

2.2.3 Elektrolyt

Der Elektrolyt ist eine der zentralen Komponenten bei der Weiterentwicklung von elektrochemischen Energiespeichern. Seine Aufgabe besteht darin, einen reversiblen Transport von Lithium-Ionen zwischen den Elektroden zu ermöglichen. Außerdem muss der Elektrolyt kompatibel mit den Elektrodenmaterialien bis über 4 V sein und eine gute Ionen-Leitfähigkeit über einen großen Temperaturbereich ermöglichen (-40 °C - +80 °C). Zusätzlich zum Lithium-Ionen-Transport hat der Elektrolyt auch die Aufgabe, eine definierte Passivierungsschicht, die sogenannte Solid Electrolyte Interface (SEI), auf den Grenzschichten der Anode aufzubauen. Die Bildung dieser Grenzschicht und die entsprechenden Auswirkungen auf die Zelle werden in Kapitel 3.1.1 näher erläutert.

Die Grundbestandteile des Elektrolyten sind Lösungsmittel, Leitsalze und unterschiedliche Additive. Das Lösungsmittel muss unter anderem elektrisch isolierend sein, eine hohe Menge an Lithium-Salzen lösen können und inert gegenüber allen anderen Zellkomponenten sein [7]. Übliche Lösungsmittel sind bspw. Ethylencarbonat (EC) oder Propylencarbonat (PC) [3, 7]. Als Leitsalz kommt fast ausschließlich Lithium-Hexafluorophosphat (LiPF₆) zum Einsatz,