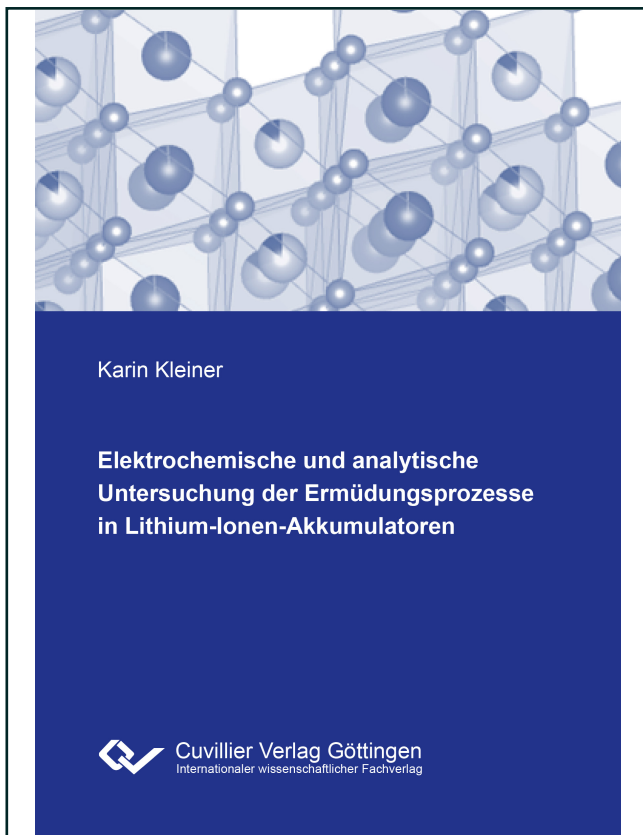




Karin Kleiner (Autor)

Elektrochemische und analytische Untersuchung der Ermüdungsprozesse in Lithium-Ionen-Akkumulatoren



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6972>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



Kapitel 1

Einleitung

Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind aus unserer Gesellschaft kaum mehr wegzudenken, da sie aufgrund ihrer großen spezifischen Leistungs- und Energiedichte (von bis zu 1200 Wkg^{-1} und 200 Whkg^{-1} [1]) sowie durch ihre kompakte Form bereits heute standardmäßig in modernen Telekommunikationsgeräten, Notebooks und Haushaltsgeräten als Energiespeicher eingesetzt werden. Inzwischen ist ihre Anwendung nicht mehr nur auf Kleingeräte beschränkt. Vielmehr werden sie bereits serienmäßig in Fahrzeugen eingesetzt. Für die Anwendung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren in der Automobilindustrie sind neben einer hohen spezifischen Leistungsdichte für Hybrid-elektrische Fahrzeuge (englisch: *Hybrid Electric Vehicle*, HEV) und einer großen Energiedichte für den Einsatz in elektrischen und Plug-in Hybrid Fahrzeugen (englisch: *Electric Vehicle*, EV und *Plug-in Electric Vehicle*, PEV) auch die Zuverlässigkeit, die Lebensdauer und Sicherheitsaspekte unter Alltagsbedingungen wichtige Kriterien, welche berücksichtigt werden müssen. Während die letzten drei Kriterien aufgrund des relativ kurzen Produktzyklus von Kleingeräten (oft kürzer als ein Jahr) bislang kaum eine Rolle spielten, rücken sie mit dem Konzept des „alternativen Antriebs“ heute immer mehr in den Fokus.

Die brandunterhaltende Reaktion von Schichtoxiden, welche in den meisten, kommerziellen Akkumulatoren als Kathodenmaterial eingesetzt werden, stellen ein Sicherheitsrisiko im Fahrzeug dar [2]. Um dieses Risiko zu minimieren, werden intelligente Betriebsmanagementsysteme eingesetzt, welche das Überhitzen der Zellen unter Extrembedingungen verhindern. Zusätzlich werden Separatoren verwendet, welche durch ihre drei Lagen Polypropylen, Polyethylen und Polypropylen bei Temperaturen über 50°C



ihre Poren schließen. Damit wird der sogenannte *thermal runaway*, eine unkontrollierte und stark exotherme Entladung der Akkumulatoren, verhindert [3]. Da sich mit zunehmender Ermüdung der Materialien immer mehr elementares Lithium in Form von Dendriten auf der Anode abscheidet, welches im Brandfall oder bei sehr hohen Temperaturen explosionsartig abreagiert bzw. bei weiterem Betrieb durch den Separator wächst und dann einen Kurzschluss verursacht, sind Ermüdungszustände bei Kapazitätsverlusten von 20 % oder mehr für den Betrieb im Fahrzeug nicht mehr geeignet [4].

Neben den Sicherheitsaspekten ist es auch wichtig, dass die Zellen über den gesamten Lebensdauerzyklus eine relativ konstante sowie abschätzbare Leistung und Kapazität zeigen. Stressfaktoren wie extreme Temperaturen ($>40\text{ °C}$ oder $<0\text{ °C}$), ein hoher Ladedurchsatz (Stromrate $>5\text{ C}$) und große Spannungsfenster, wie sie beim alltäglichen Gebrauch von Lithium-Ionen-Akkumulatoren in Fahrzeugen auftreten, können die Zellkomponenten nachhaltig schädigen und zu einem erhöhten Leistungs- und Kapazitätsverlust führen.

Abbildung 1.1 zeigt, dass bereits heute einige Degradationsmechanismen in Lithium-Ionen-Akkumulatoren bekannt sind. Kapazitätsverluste können dadurch auftreten, dass sich der Ladezustand der Anode gegenüber dem Ladezustand der Kathode verschiebt, ohne dass sich die Kapazität der Elektroden selbst ändert [11]. Der Ladezustand der Kathode relativ zum Ladezustand der Anode wird in der Batterieforschung als „Balancing“ bezeichnet [12]. Eine Ursache für eine Veränderung des Zellbalancing während der Zyklierung eines Akkumulators ist, dass außerhalb des Volumenmaterials aktives Lithium, welches eigentlich aus den Elektroden und in die Elektroden deinterkaliert/interkaliert wird, gebunden wird [11, 13]. Da der Elektrolyt bei niedrigen Potentialen, wie sie an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt vorliegen, thermodynamisch nicht stabil ist, werden diese Verlustprozesse Reaktionen auf der Anodenoberfläche zugeschrieben [9]. Dabei kommt es zu einer reduktiven Zersetzung von Elektrolytkomponenten, was zur Bildung von Lithiumsalzen und damit verbunden zum Verlust von aktivem Lithium führt [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

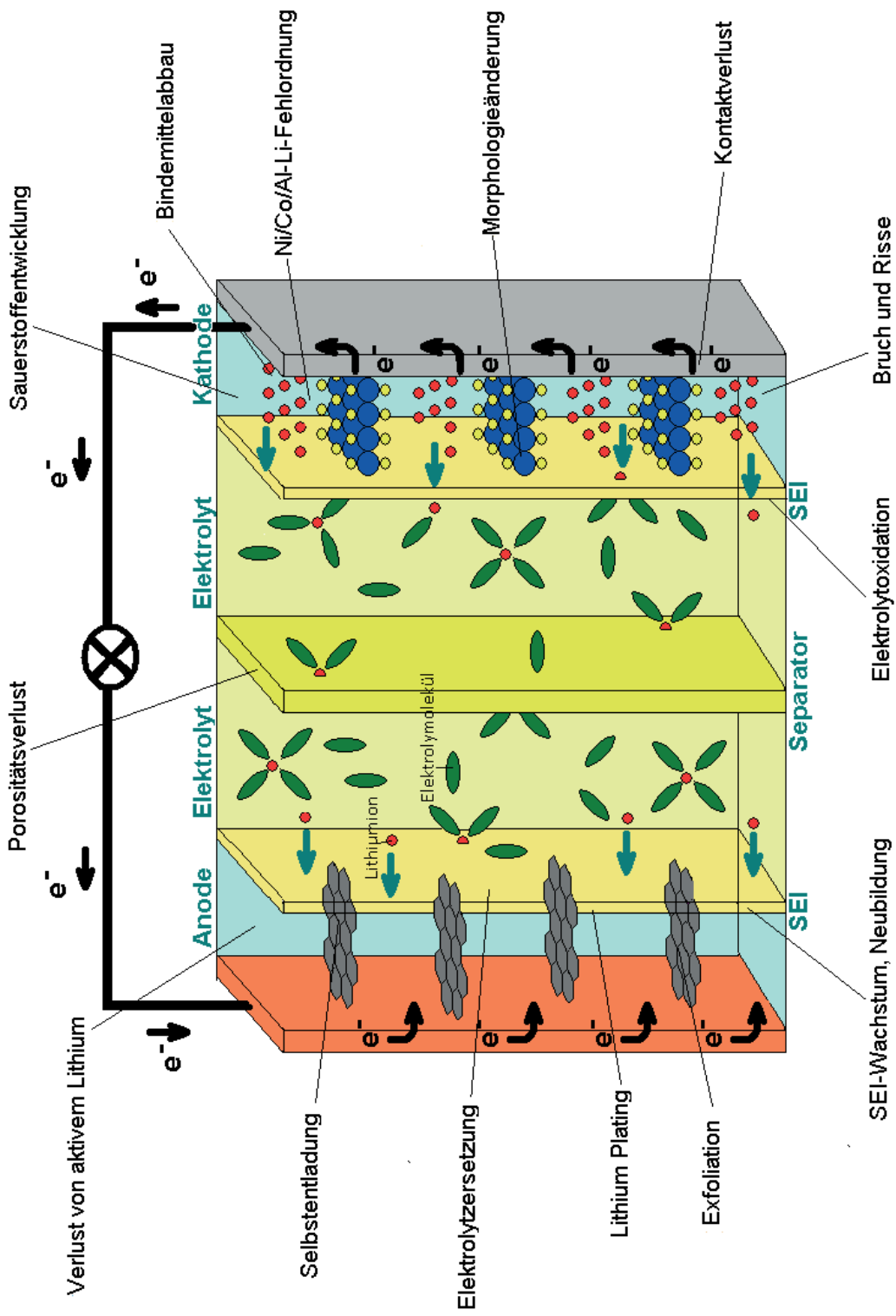


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators in Anlehnung an Xu et al. [5] sowie die Auflistung von Degradationsmechanismen, wie sie in Lithium-Ionen-Akkumulatoren auftreten können und in der Literatur beschrieben werden [6, 7, 8, 9, 10].



Nichtsdestotrotz sind solche Reaktionen im ersten Lade-/Entladezyklus erwünscht, da sie zur Bildung der sogenannten *Solid Electrolyte Interface* (SEI, Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche) führen und damit die Elektrolytkomponenten vor einer weiteren Reduktion schützen [20]. Die SEI verhindert, dass Elektrolytmoleküle die Anodenoberfläche erreichen, da die relativ großen, organischen Moleküle nicht oder nur sehr schwer durch sie hindurch diffundieren können (kinetische Hemmung). Ist die SEI zu dünn oder nur in Form von Inseln auf der Graphitoberfläche zu finden, können Elektrolytmoleküle nicht nur auf dem Graphit reduziert werden. Sie können auch in die Graphitstruktur interkaliert werden und dort zu gasförmigen Produkten reagieren [22]. Dies führt zu Rissen und Brüchen in den Graphitschichten, der sogenannten Exfoliation [5, 10, 19]. Um eine deckende SEI-Bildung schon in den ersten Lade-/Entladezyklen zu erreichen, werden Additive (z.B. Polymerbildner) dem Elektrolyten zugesetzt [23]. Ein unbegrenztes Wachstum der SEI blockiert die Diffusion der relativ kleinen Lithium-Ionen, da die Lithiumsalze, aus welchen die SEI hauptsächlich aufgebaut ist, keine Ionenleiter sind. Wird die Diffusion von Lithiumionen durch die SEI geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion der Zelle (Akkumulator), bestimmt die Dicke der SEI den Innenwiderstand des Akkumulators [14].

Neben der reduktiven Zersetzung von Elektrolytkomponenten kann es auch thermisch initiierte oder durch die Zeit begünstigte Zersetzungsreaktionen geben. In hohen Ladezuständen neigt Graphit zum Beispiel zur Selbstentladung (Lithiumdeinterkalation, ohne dass ein Strom durch die Zelle fließt). Auch wenn kinetische Effekte eine Selbstentladung verhindern, so kann dies bei einer Lagerung über einen längeren Zeitraum oder bei einer starken, elektrochemischen Beanspruchung dennoch passieren [24]. Eine solche Entladung führt zu Nebenreaktionen auf den Elektrodenoberflächen. Die Folge sind Lithium Plating (Abscheidung von elementarem Lithium auf der Anodenoberfläche [25, 26]) oder die Neu- und Neubildung der SEI [14].

Auch die Kathodenmaterialien unterliegen der Alterung. In hohen Ladezuständen sind sie thermodynamisch nicht stabil und neigen zu Morphologieänderungen [27, 28, 29]. Ein Beispiel dafür ist die Bildung einer NiO-ähnlichen Struktur auf der Oberfläche von



LiNiO₂-Kathodenpartikeln oder strukturverwandten Schichtoxiden [30, 31]. Bei der Bildung dieser Struktur besetzen Nickelatome Lithiumplätze. Der Nickel-Lithium-Platzwechsel ist in der Literatur unter dem Stichwort Fehlordnung bekannt [29] und blockiert die Lithiumdiffusion im Kathodenmaterial. Die Morphologieänderungen gehen oftmals mit dem Verlust von Sauerstoff in der Kristallstruktur einher, wobei elementarer Sauerstoff entsteht [21, 27]. Das Gas kann wiederum Elektrolytkomponenten und Leitsalz oxidieren, was ebenfalls zu einem SEI-Wachstum und zum Verlust von aktivem Lithium führt.

Auch auf makroskopischer Ebene können Ermüdungserscheinungen auftreten. Die ermüdeten Elektroden zeigen oftmals Risse und Brüche, was zu Diffusionsproblemen und letztendlich zu elektronisch isoliertem Aktivmaterial führen kann [32]. Die Ursache hierfür ist die Volumenarbeit, die die Materialien durch die Interkalation- und Deinterkalation von Lithium während des Lade- und Entladevorgänge leisten müssen.





Kapitel 2

Ziel der Arbeit

Auch wenn bereits viele Ermüdungserscheinungen auf Materialebene bekannt sind, fehlt weitgehend eine Korrelation zwischen Materialveränderungen und der Ursache (Temperatur, Ladezustände, Strom etc.) sowie die Auswirkungen auf die Kapazität und Leistung eines Lithium-Ionen-Akkumulators. Dazu kommt, dass es eine Vielzahl von analytischen Methoden gibt, um einzelne Zellkomponenten zu untersuchen. Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, den Kapazitätsverlust und die Zunahme des Innenwiderstands von kommerziellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren, welche im Vorfeld dieser Arbeit unter definierten Bedingungen ermüdet wurden [33], auf chemische Veränderungen in den Zellbestandteilen zurück zu führen. Dafür sollen die Akkumulatoren geöffnet und hinsichtlich möglicher Materialveränderungen untersucht werden.

Um aus der Vielzahl der in der Einleitung aufgezeigten Degradationsmechanismen die Prozesse zu ermitteln, welche maßgeblich für die beobachteten Kapazitätsverluste und den Anstieg des Innenwiderstands verantwortlich sind, sollen die Zellkomponenten zunächst elektrochemisch charakterisiert werden.

An die elektrochemische Charakterisierung soll sich die analytische Charakterisierung der Zellkomponenten anschließen. Je nach Art der beobachteten Verlustprozesse sollen analytische Methoden wie die Pulverdiffraktion, die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), die Ramanmikroskopie, die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder die Rasterelektronenmikroskopie (REM) weitere Aufschlüsse darüber geben, welche Mechanismen zu einer Schädigung der Zellkomponenten führen. Aufgrund des großen



Zeitaufwands sollen an dieser Stelle nur drei Akkumulatoren mit dem gesamten Methodenspektrum charakterisiert werden.

Um Kapazitätsverluste und die Zunahme der Innenwiderstände von Zellen auf Stressfaktoren zurück zu führen, sollen sechs weitere Akkumulatoren geöffnet und elektrochemisch charakterisiert werden. Dabei ist es wichtig, nicht nur die Verlustprozesse in den Elektroden, sondern auch das Zellbalancing und damit den Verlust von aktivem Lithium zu bestimmen. Mit Hilfe der Erkenntnisse aus der analytischen Charakterisierung und den zusätzlichen elektrochemischen Daten sollen Zusammenhänge zwischen Stressfaktoren, Verlustprozessen und Materialveränderungen abgeleitet werden.



Kapitel 3

Gliederung der Arbeit

Nach den einleitenden Abschnitten 1 bis 4 werden in Abschnitt 5 die in dieser Arbeit untersuchten 7 Ah Akkumulatoren, die darin enthaltenen Zellkomponenten und das Funktionsprinzip einer solchen Zelle beschrieben. Damit verbunden wird der Stand der Technik und der Literatur aufgezeigt.

In Abschnitt 6 wird das Lastprofil der untersuchten Zellen vorgestellt, das beschreibt, unter welchen Bedingungen die 7 Ah Akkumulatoren im Vorfeld dieser Arbeit ermüdet wurden. Daran anschließend wird die Zellöffnung und der Probenpräparationsprozess gezeigt. In den weiteren Unterabschnitten werden die für die elektrochemischen und analytischen Untersuchungen verwendeten Analyse- und Auswerteverfahren vorgestellt und erklärt. In Abschnitt 7 wird aufgezeigt, was berücksichtigt werden muss, um elektrochemische Messungen reproduzierbar durchzuführen.

Abschnitt 8 zeigt die elektrochemische und analytische Charakterisierung der Kathode, wobei hierfür neben den elektrochemischen Messungen hauptsächlich die Pulverdiffraktion und die Röntgenabsorptionsspektroskopie eingesetzt wurden.

Analog dazu wird in Abschnitt 9 die Charakterisierung der Anode beschrieben. Neben den elektrochemischen Messungen wurden die Ramanmikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit fokussierten Ionenstrahlschnitten und die Röntgenphotelektronenspektroskopie eingesetzt, um die Materialien zu untersuchen.



In Abschnitt 10 werden elektrochemische Messungen an Materialien aus weiteren 7 Ah Akkumulatoren gezeigt, die sowohl Rückschlüsse auf das Zellbalancing wie auch auf die Kapazität der einzelnen Elektroden zulassen. Mit Hilfe dieser Messungen wird eine Korrelation von Stressfaktoren und Alterungserscheinungen in den Zellkomponenten ermöglicht. In Abschnitt 11 werden die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse zusammengefasst. Abschnitt 12 gibt einen Ausblick über mögliche, weiterführende Arbeiten.



Kapitel 4

Definitionen

4.1 Kenngrößen von Akkumulatoren

Energiedichte. Die Energiedichte (oder auch spezifische Energiedichte) ist der pro Masse eines Akkumulators gespeicherte Energiegehalt in Whkg^{-1} , wobei sich dieser aus dem Produkt der Ladungsdichte in Ahkg^{-1} und der Zellspannung in V ergibt [1].

Leistungsdichte. Als Leistungsdichte bezeichnet man die Leistung pro Masse eines Akkumulators, die innerhalb eines kurzen Zeitraums maximal entnommen werden kann. Sie wird normalerweise in Wkg^{-1} angegeben und ergibt sich aus dem Produkt des maximalen Stroms in A und der Zellspannung in V [1].

Coulomb Effizienz. Die Coulomb Effizienz gibt die im Entladevorgang entnommene Ladungsmenge relativ zu der im Ladevorgang zugeführten Ladungsmenge an. Damit wird auch der Wirkungsgrad eines Akkumulators beschrieben [34]. In dieser Arbeit beziehen sich die für die Coulomb Effizienz bestimmten Kapazitäten auf den Lade- und Entladeprozess der Vollzelle (Graphit gegen Lithium).

4.2 Fahrzeugtypen und Antrieb

Hybrid-Elektrisches Fahrzeug. Ein Hybrid-Elektrisches Fahrzeug (HEV, englisch: *Hybrid Electric Vehicle*) wird von zwei Energiewandlern angetrieben, wobei einer davon

ein Elektromotor darstellt. Die Energie dafür wird zum Teil in einer Speichereinrichtung wie einem Batteriestack und zum anderen Teil in einem Kraftstofftank gespeichert [35].

Plug-in Elektrische Fahrzeug. Plug-in Elektrische Fahrzeuge (PEV, englisch: *Plug-in Electric Vehicle*) werden alle Fahrzeuge genannt, welche von einer externen Stromquelle wieder aufgeladen werden können. Die Energie wird in wiederaufladbaren Batteriestacks gespeichert und dient dazu, die Räder des Fahrzeugs alleine oder zumindest zu einem Teil anzutreiben [35].

Elektrisches Fahrzeug. Ein elektrisches Fahrzeug (EV, englisch: *Electric Vehicle*) wird ausschließlich mit einem Elektromotor angetrieben. Die Energie dafür wird in wiederaufladbaren Batteriestacks gespeichert [35].

Alternativer Antrieb. Der Begriff “Alternativer Antrieb” bezieht sich auf Antriebsformen, die sich von den heute auf dem Markt üblichen Antrieben (überwiegend Verbrennungsmotoren) unterscheiden. Damit verbunden ist die Hoffnung, dass dadurch die Probleme wie Umweltverschmutzung und steigende Rohstoffknappheit, die herkömmliche Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren mit sich bringen, gelöst werden können.

4.3 Kapazität

Nennkapazität. Die Nennkapazität ist die vom Hersteller eines Akkumulators angegebene Kapazität des Energiespeichers. Sie entspricht der maximalen Ladungsmenge, welche aus einem Akkumulator, wird er in den vom Hersteller vorgegebenen Spannungsgrenzen zyklert, entnommen werden kann [36].

Kapazitätsverlust. Der Kapazitätsverlust ist die Kapazität, um welche die aktuelle Kapazität eines Akkumulators relativ zu seiner Nennkapazität abgenommen hat. Dabei hängt die aktuelle oder tatsächliche Kapazität eines Akkumulators stark von Betriebsbedingungen wie Strom und Temperatur ab, unter welchen sie bestimmt wurde [36].

Ladezustand. Der Ladezustand (englisch: *State Of Charge*, SOC) eines Akkumulators ist das Verhältnis von noch verfügbarer Kapazität zur Nennkapazität dieses Akkumulators [36]. Der SOC wird normalerweise in % vom vollgeladenen Zustand angegeben. Für die in dieser Arbeit untersuchten 7 Ah Akkumulatoren wird der Ladezustand bei einer Spannung von 4,0 V (Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid gegen Graphit) mit SOC=100 %, bei einer Spannung von 2,7 V (Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid gegen Graphit) als SOC=0 % bezeichnet, unabhängig davon, welchen Ermüdungszustand die Zelle hat oder wie viel Lithiumionen in den Elektroden gespeichert ist.

Zellbalancing. Der relative Ladezustand der Elektroden in einer Vollzelle wird als Zellbalancing bezeichnet [12]. Je nach Ermüdungszustand der Vollzellen kann die Lage der Halbzellenkurven von Kathode und Anode (relativ zueinander) variieren, wodurch sich definitionsgemäß das Balancing der Zelle verändert. Dies hat für die Vollzelle Kapazitätsverluste zur Folge.

4.4 Verschiedene Zelltypen

Vollzelle. Als Vollzelle wird in dieser Arbeit eine Zelle bezeichnet, in welcher Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid (LNCAO) gegen Graphit zyklisiert wird. Beide Elektroden sind polarisierbare Elektroden, was bedeutet, dass der Strom sich nicht linear mit der Spannung verändert. Eine Vollzelle liegt zum Beispiel in den hier untersuchten 7 Ah Akkumulatoren vor.

Halbzelle. In den Halbzellen wird LNCAO oder Graphit gegen eine nicht polarisierbare Bezugselektrode (in dieser Arbeit Lithium) zyklisiert. Eine solche Elektrode zeichnet sich dadurch aus, dass sie gegenüber dem Elektrolyten über den gesamten Spannungsbereich eine vom Stromfluss unabhängige, konstante Spannung aufweist. Das hat den Vorteil, dass Polarisierungseffekte direkt der Arbeitselektrode zugeschrieben werden können.

4.5 Potential und Spannung

Potential. Das Potential ϕ beschreibt ladungsunabhängig die potentielle Energie einer Ladung in einem elektrischen Feld relativ zu einem frei gewählten Bezugspunkt [37].

Spannung. Durch die Verschiebung einer Ladung innerhalb eines elektrischen Feldes gewinnt oder verliert sie potentielle Energie. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten (die nicht dem Bezugspunkt entsprechen) nennt man Spannung.

Ruhspannung. Die im stromlosen Zustand messbare Spannung zwischen den Polen eines Akkumulators wird als Ruhspannung (englisch: *Open Circuit Voltage*, OCV) bezeichnet.

Chemisches Potential. Das chemische Potential eines Stoffes i ist die freie Enthalpie, um die sich das offene System bei Zufuhr von einem Mol der Komponente i ändert.

Elektrochemisches Potential. Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ einer Komponente i ist die Summe des chemischen Potentials dieser Komponente und deren potentieller Energie.

Lade- und Entladeschlussspannung. Obere und untere Spannungsgrenze (Arbeitselektrode gegen Referenz- oder Gegenelektrode), bei welcher der Ladeprozess einer Zelle beendet wird.

4.6 Degradation

Alterung. Unter Alterung versteht man im allgemeinen eine Veränderung der chemischen oder physikalischen Eigenschaften eines Stoffes. In dieser Arbeit beinhaltet der Begriff Alterung sowohl die kalendarischen wie auch die durch den Betrieb der Akkumulatoren auftretenden Veränderungen in den Zellkomponenten.

Ermüdung. Chemische oder physikalische Veränderungen der Zellkomponenten während des Betriebs eines Lithium-Ionen-Akkumulators werden in dieser Arbeit unter dem Begriff Ermüdung zusammengefasst. In der Realität ist es aber nur vereinzelt möglich, eindeutig zwischen Ermüdung und Alterung zu unterscheiden.

Ermüdete Zelle. In dieser Arbeit werden Akkumulatoren, die während einer Ermüdung (mit einem vorher definierten Lastprofil) einen linearen Anstieg des Innenwiderstands als Funktion der aktuellen Kapazität (bzw. des Kapazitätsverlustes) zeigen, als ermüdet bezeichnet.

Stark ermüdete Zelle. In dieser Arbeit werden Akkumulatoren, die während einer Ermüdung (mit einem vorher definierten Lastprofil) einen nichtlinearen Anstieg des Innenwiderstands als Funktion der aktuellen Kapazität (bzw. des Kapazitätsverlustes) zeigen, als stark ermüdet bezeichnet.

Lagerzelle. Lithium-Ionen-Akkumulator, welcher bei 25 °C und mit einer Ruhespannung von 3,3 V (über die Dauer der Ermüdung anderer Zellen mit einem definierten Lastprofil) gelagert wurde.

Aktives Lithium. Das aktive Lithium ist die Menge an Lithium-Ionen, welche während einem vollständigen Lade-/Entladeprozess zwischen den Elektroden ausgetauscht werden kann.