

Herausforderungen und Perspektiven bei Lithium-Ionen-Batterien

Einleitung

Die zunehmende Umstellung der Stromversorgung auf fluktuierende erneuerbare Energien macht den Versatz zwischen dem Energieangebot und der Energienachfrage stärker. Die Angebots- und Nachfrage-lücken können am besten durch eine Zwischenspeicherung ausgeglichen werden. Dabei kommen verschiedene Speichertechnologien in Frage. Die größte Verbreitung erleben zurzeit aber die elektrischen Energiespeicher. Diese werden auch in immer mehr Anwendungen aus der Unterhaltungs- und Haushaltselektronik, aber vor allem in Elektrofahrzeugen eingesetzt. Die Marktentwicklungsszenarien sagen eine Verzehnfachung der aktuell eingesetzten Kapazität von 150 GWh bis 2030 voraus. (BloombergNEF)

Der aktuelle Bedarf an Lithium-Ionen Batterien wird überwiegend durch fünf chemische Zusammensetzungen des Kathodenmaterials abgedeckt (die aktuelle Verteilung zeigt ► *Abbildung 1 oben*), welche in ihre Entwicklung sehr weit fortgeschritten sind und in den meisten Merkmalen (Energie-, Leistungs-dichte, Spannung) die physikalische Möglichkeiten zunehmend ausschöpfen. Allerdings bedürfen Aspekte der Alterung sowie Sicherheit und Zuverlässigkeit – auf Zell- wie auch Systemebene – weiterer Aufmerksamkeit. Dies gilt insbesondere auch für die aktuell mehr und mehr in den Fokus rückende Zweitnutzung von gebrauchten Fahrzeugbatterien.

Gegen 2030 wird eine starke Dominanz der NMC-Technologie (Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Batterien) erwartet (► *Abbildung 1 unten*), bedingt durch die Marktdominanz der elektromobilen Anwendung. Diese lässt sich direkt in den rasanten Anstieg von Lithium- und Kobaltbedarf übersetzen.

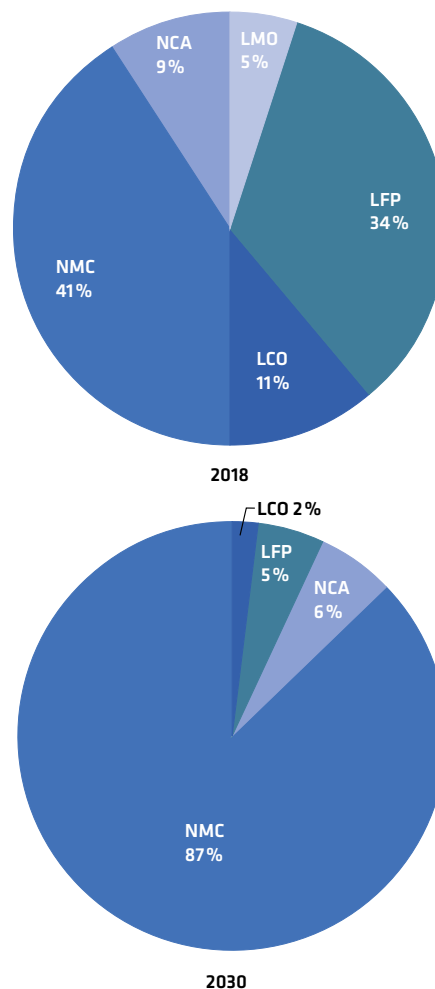
Wie man der ► *Abbildung 2* entnehmen kann, hat Lithium zwar das höchste Redoxpotenzial, seine Vorräte sind aber am geringsten. Außerdem ist die Gewinnung der beiden kritischen Metalle, Lithium und Kobalt, geographisch eingeschränkt, da die meisten Lithiumreserven in Südamerika zu finden sind und 90% der Kobaltreserven in den potenziell instabilen Ländern Kongo und Sambia konzentriert sind. Dementsprechend zwingt der prognostizierte Rohstoffbedarf die F&E immer mehr nach alternativen Post-Lithium-Ionen- und Post-Lithium-Technologien zu suchen, welche in ► *Abbildung 1* noch gar keinen oder keinen sichtbaren Marktanteil zeigen.

Nachfolgend werden die zwei wichtigsten Herausforderungen bei den aktuell verwendeten Batterien untersucht: Alterung und Sicherheit. Anschließend werden einige Beispiele aus der Forschung zur Post-Lithium-Ionen- und Post-Lithium-Technologien näher betrachtet.

Herausforderungen bei der Technologie im Einsatz

Alterung

Lithium-Ionen-Batterien haben in den letzten Jahren eine bedeutende Technologieentwicklung erlebt. So werden die von den Automobilherstellern vorgegebenen Betriebszyklen von bis zu mehreren Tausend mittlerweile von Batteriezellen mit mittleren Energiedichten leicht erreicht, bei einem Kapazitätsverlust von 20–25%. Dabei sinkt die Restkapazität auf Werte



Fraunhofer ISE

Dr. Nina Kevlishvili
nina.kevlshvili@ise.fraunhofer.de

HZB

Dr. Sebastian Risse
sebastian.risse@helmholtz-berlin.de

FZ Jülich

Prof. Dr. Egbert Figgemeier
e.figgemeier@fz-juelich.de

KIT

Prof. Dr. Helmut Ehrenberg
helmut.ehrenberg@kit.edu

Prof. Dr. Maximilian Fichtner
maximilian.fichtner@kit.edu

ZAE

Michael Brüitting
michael.brueitting@zae-bayern.de

Abbildung 1

Verteilung des Kathodenmaterials

(oben: in 2018, unten: in 2030)

NMC: Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt

NCA: Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid

LMO: Lithium-Mangan-Oxid-Spinell

LFP: Lithium-Eisen-Phosphat

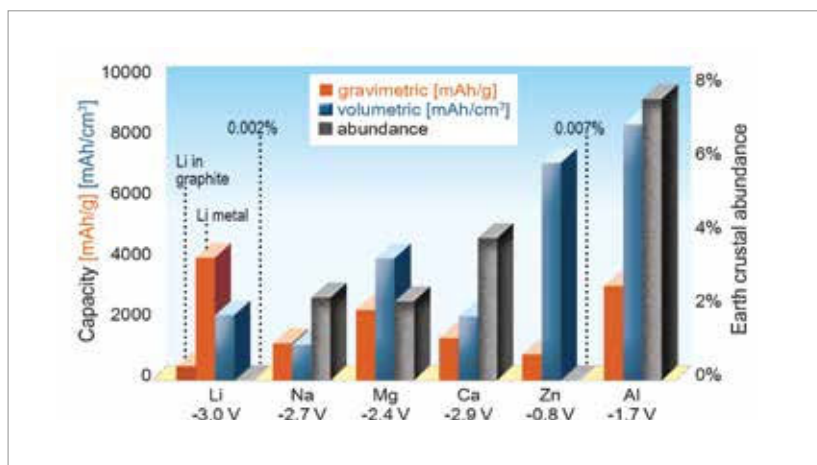
LCO: Lithium-Cobalt-Oxid

[AVICENNE ENERGY 2019]

Batterie-Rohstoffe nach Kapazitätsdichte und Häufigkeit

[G.A. Elia, et int., S. Passerini, R. Hahn, Adv. Mater. 2016]

Abbildung 2



um die 80%. Diese Tatsache sagt allerdings wenig über die Alterungsprozesse aus, insbesondere im niedrigeren Restkapazitätsbereichen der Zweitnutzung, d.h. unter der 80%- bzw. 75%-Grenze der ursprünglichen Kapazität.

Das heutige Verständnis der Alterungsprozesse baut auf den Einzelkenntnissen des Verhaltens der Zellkomponenten, empirischen Untersuchungen der Abhängigkeit von Zellperipherie und äußeren Bedingungen im oberen Ladezustandsbereich auf. Die Vielfalt der Zellen und der riesige Parameterraum der Einflussfaktoren in der Batterie erschwert die Modellierung des jeweiligen Verhaltens. Die zuverlässigen Voraussagen des Ladezustands, der Lebensdauer und der Betriebssicherheitsgrenze fordern weiteren Forschungsaufwand für die Erstanwendung und den gezielte Wissensaufbau für die Zweitnutzung.

So muss zum Beispiel die durch Zellaufladung verursachte Expansion und Kontraktion der Anode als wesentlicher mechanischer Degradationsmechanismus mitberücksichtigt werden. Die Folgen solcher Degradation wurden anhand Mikro-Röntgen-Computertomographie (CT) an zylindrischen Zellen untersucht

(► *Abbildung 3 links*), welche zwischen 5 und 15% des State of Charge (SOC) zyklisiert wurden. Dieser Ladezustandsbereich ist durch wesentliche Volumenänderung der Graphitanode geprägt. Die CT-Aufnahmen bestätigen die großflächigen Verformung der Anode bei der Zelle mit verdächtigem Alterungsverhalten (► *Abbildung 3 rechts, Verhalten entlang der 0°-Linie*). Solch eine Verformung kann Einfluss auf das Sicherheitsverhalten der Zelle entweder durch offensichtliches Strukturversagen oder durch Entstehung von lokalen Überladungen an der Anode haben. Die Letzteren können die Kupferauflösung als Folge haben (Figgemeier et al., Journal of The Electrochemical Society, 166 (14) A1-A8, 2019).

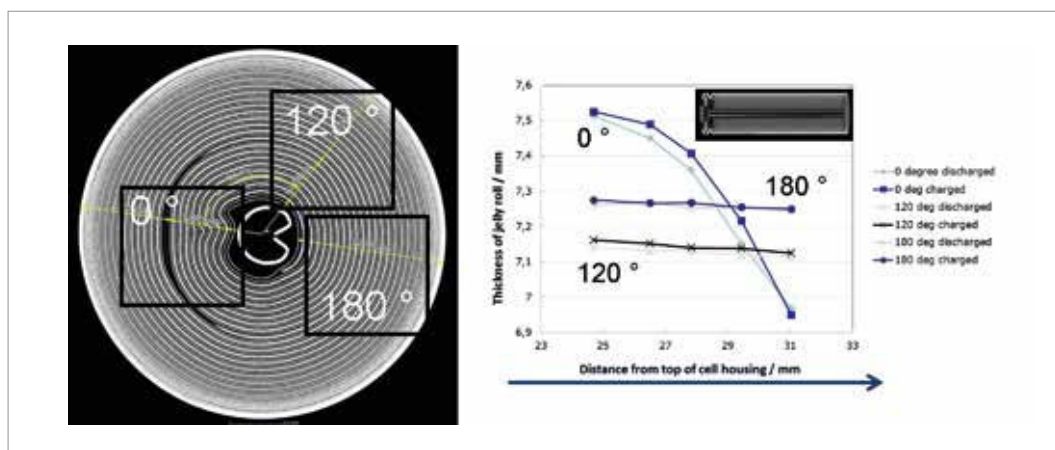
Die Ermüdungs- und Alterungserscheinungen der Graphitanode führen nur in seltenen Fällen zu solchen dramatischen Verformungen. Dagegen ist ein Einfluss auf die Lithium-Verteilung in der Anode immer zu erwarten. Dies wurde mit einem räumlich aufgelösten Neutronenstrahl anhand neuer und gealterter Zellen (1000 Zyklen bei 25°C Umgebungstemperatur) untersucht. Die Ergebnisse in ► *Abbildung 4* zeigen die Reduktion der Lithiumkonzentration, welche direkt mit der Anodenermüdung zusammenhängt,

Mechanische Alterung der Graphitanode

links: Aufnahme der Mikro-Röntgen-Computertomographie
rechts: Verteilung der Schichtdicke von sieben inneren Schichten entlang der Zelllänge

[Figgemeier et al., Journal of The Electrochemical Society, 166 (14) A1-A8, 2019]

Abbildung 3



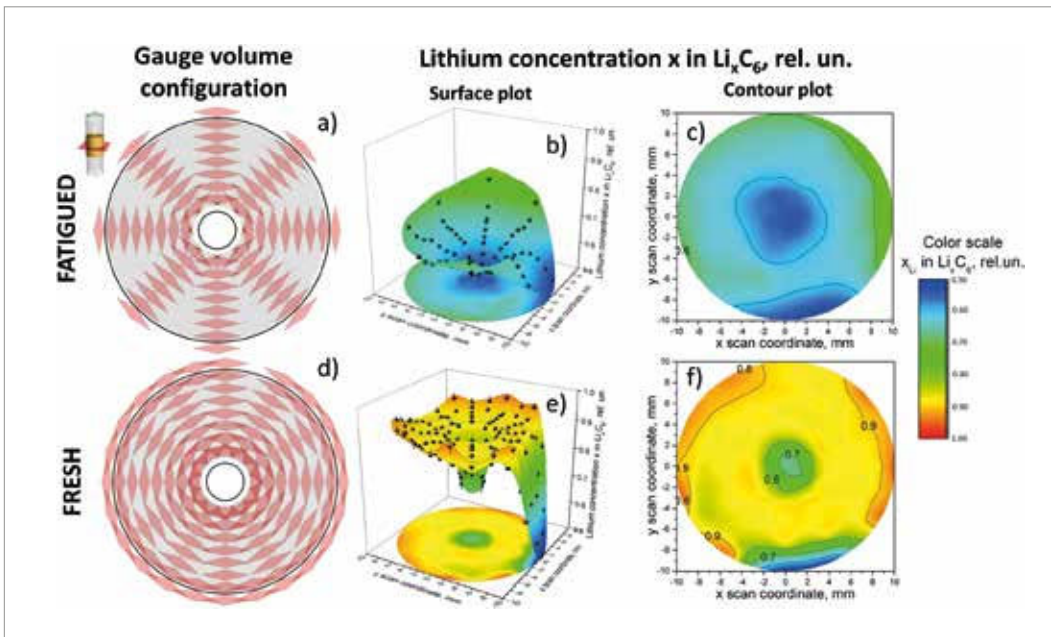


Abbildung 4
Lithium-Verteilung in der Graphitanode
 in gealterten Zellen (a,b,c) und
 in neuen Zellen (d,e,f)
 [M. J. Mühlbauer et al., J. Power Sources 348, 2017, 145]

als auch die räumliche Inhomogenität der Verteilung, welche auf das SEI-Wachstum (Solid Electrolyte Interface) und die ungleichmäßige Elektrolytverteilung zurückzuführen ist (M. J. Mühlbauer et al., J. Power Sources 348, 2017, 145).

Sicherheit

Die meisten Sicherheitsfragestellungen in Bezug auf Batterien sind kein F&E-Gegenstand mehr. Die Ausnahme stellt der interne Kurzschluss dar (► *Abbildung 6*).

Von allen Außenbedingungen hat die Temperatur der Zellen im Betrieb den stärksten Einfluss auf die Batteriealterung. Diesem Einfluss kann nur durch Temperierung auf Systemebene entgegen gewirkt werden. Es werden zurzeit zahlreiche Temperier-Konzepte ausprobiert und gegenübergestellt, wie z.B. aktive Fluidkühlung, passive PCM (Phase Change Materials) oder Heat-Pipes. Die Suche nach effektiven Thermomanagement-Lösungen benötigt verlässliche Prozessparameter welche mit unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden bestimmt werden (► *Abbildung 5*).

Der interne Kurzschluss ist entweder auf intrinsische Fehler (verursacht durch die Fertigung) oder auf die Alterung zurückzuführen. Daher wird er nie ganz ausgeschlossen werden können, wobei durch eine Verbesserung der Qualitätskontrolle und eine intensive Untersuchung der Additive eine wesentliche Reduktion der Vorfälle erreicht wird.

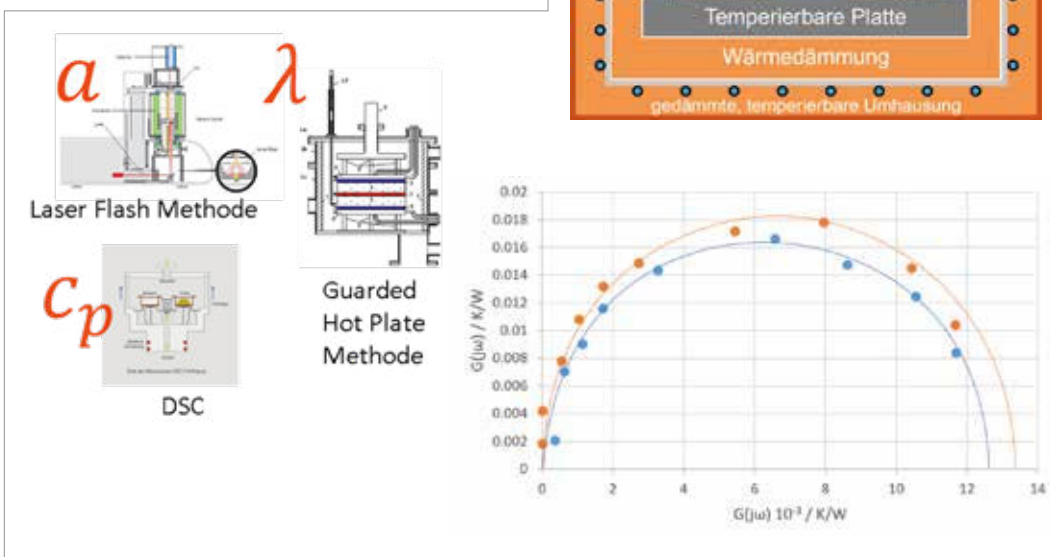
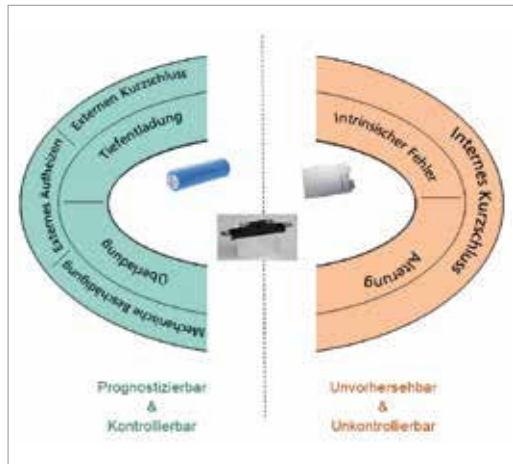


Abbildung 5
Methoden zur Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften
 [ZAE]

Abbildung 6
Ursachen des kritischen Versagens der Zellen
 [Fraunhofer ISE]



Im Kontrast dazu nimmt die Vorfalldwahrscheinlichkeit mit immer höherer Energiedichte der Zellen zu. Eine weitere Verschärfung ist mit verbreiteter Nutzung der Batterien in der Zweitanwendung zu erwarten. Als Lösung wird die Unterbindung einer Kettenreaktion (Einbindung weiterer Zellen in den thermischen Prozess), die Propagationshemmung, gesehen, welche auf der kontrollierten Energiefreisetzung aufbaut.

Trotz erhöhter Aufmerksamkeit ist dieser Aspekt der Batteriesicherheit bisher wenig verstanden und als Gegenmaßnahmen sind nur vereinzelte Insellösungen vorhanden, welche sich entweder auf die Unterbindung der Wärmeübertragung, auf das kontrollierte Gasablassen, oder auf die Brandverhinderung konzentrieren.

Die Findung von konsolidierten Lösungen benötigt die systematische Untersuchung der Prozesse beim thermischen Durchgehen unter kontrollierten Laborbedingungen. Dies wird allerdings durch eine Vielfalt von Zellen und durch fehlende realitätsnahe Initiierungsmethoden erschwert. Die aktuell etablierte Methoden der mechanischen (nageln, quetschen) und thermischen (Heizfolie, Heizdraht) Initiierung, sowie exotische Methoden (Kupfer Tab, Nickelpartikel, Einbau von Mikroheizern in die Elektrode, Lasererwärmung etc.) bilden die Prozesse beim internen Kurzschluss nur bedingt genau ab.

Technologien der Zukunft

Die F&E-Aktivitäten der Zukunft kann man in drei Kategorien unterteilen:

- **Advanced Lithium-Ion**
 (z.B. Hochenergie NMC-Kathode „Nickel-rich“, Si/C-Hochkapazitätsanode mit bis zu 20% Si-Anteil, Feststoffelektrolyt, etc.)
- **Post-Lithium-Ion**
 (z.B. Festkörperelektrolyt mit metallischer Anode, Lithium-Schwefel, etc.)
- **Post-Lithium**
 (z.B. Natrium-Ionen, Zink-Luft, Magnesium-Schwefel, etc.)

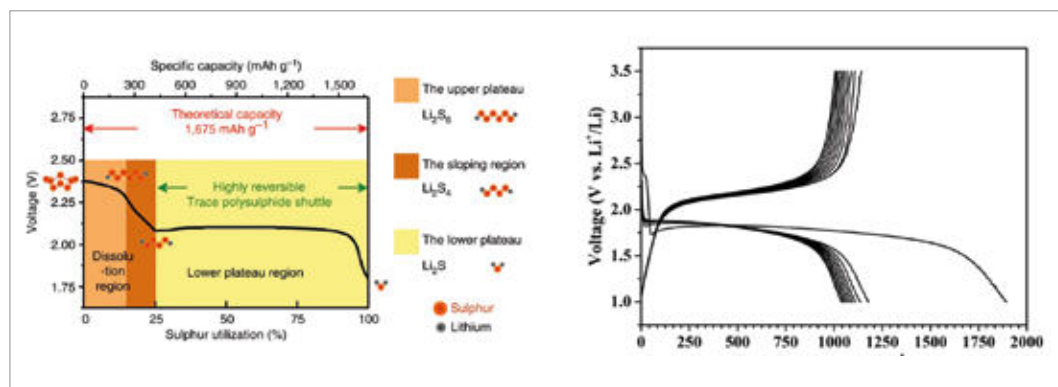
Hier konzentrieren wir uns auf den zwei letzten Gruppen anhand konkreter Beispiele von Lithium-Schwefel- und Magnesium-Schwefel-Batterien.

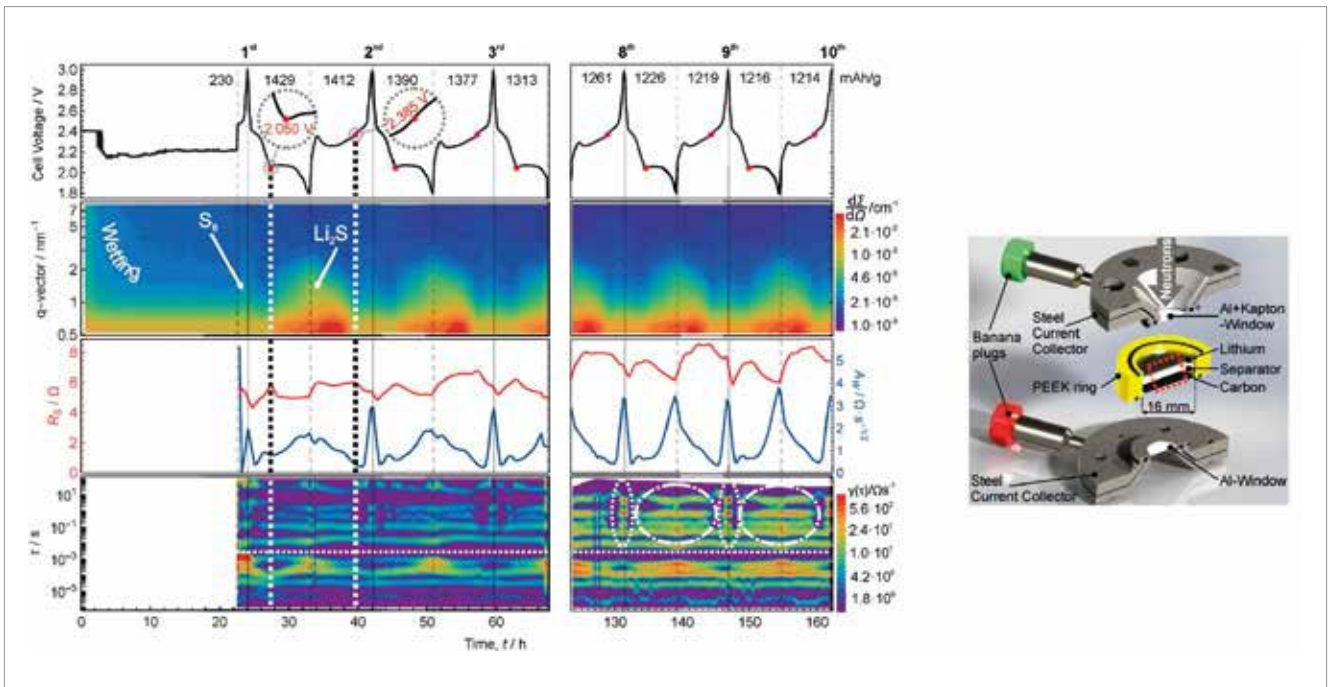
Post-Lithium-Ionen-Batterien

Eine vielversprechende Post-Lithium-Ionen-Technologie ist die Lithium-Schwefel-Batterie. Das Hauptproblem stellen die Polysulfide dar (Li_2S_x , $x=4-8$), welche sich in Elektrolyt lösen und zur Selbstentladung und Kapazitätsverlust beitragen (► [Abbildung 7 links](#)).

In dieser Batterie erfolgt die Entladung stufenweise: Oberes Plateau, fallender Bereich und unteres Plateau. Wie man ► [Abbildung 7](#) entnehmen kann, entspricht jede Stufe der Formierung von Aktivmaterial. Damit stellt der Elektrolyt immer eine Mischung von verschiedenen Polysulfid-Zwischenprodukten dar. Die Polysulfide höheren Grades sind im organischen Elektrolyt hochlöslich und tragen dadurch zum Kapazitätsverlust bei. Außerdem diffundieren die Zwischenprodukte zur Lithiumanode, wo Li_2S und Li_2S_2 erzeugt werden, die wiederum zurück zur Schwefelkathode wandern und zurück in die Polysulfide konvertiert werden (Shuttle-Verhalten). Ein Teil der nicht-löslichen Polysulfide (Li_2S und Li_2S_2) sammelt sich auf der Anode und erzeugt eine Isolierschicht, wodurch die Zelleistung sinkt (Y.-S. Su et al., Nature 2013).

Abbildung 7
Formierung von Polysulfiden in Lithium-Schwefel-Batterien
 links: Y.-S. Su et al., Nature (2013),
 rechts: M. Helen, M. Fichtner et al., Scientific Reports (2015))





Durch die Weiterentwicklung der Kathode kann dieses Verhalten verbessert werden. Konkret wurde aus Kokosnussschalen ein mikroporiger Kohlenstoff vorbereitet (Porengröße ca. 0,5 nm), welcher als Wirtsmaterial für Schwefel eingesetzt wurde. Als Folge passen in diese Poren nur die kleine S_4 -, S_3 - und S_2 -Allotrope hinein und entsprechend werden beim Entladen nur Polysulfide niedriger Ordnung formiert. Auf ► **Abbildung 7 rechts** sind 10 Lade-/Entladeprofile dargestellt. Im ersten Zyklus sind immer noch zwei Plateaus beim Entladen zu erkennen, dabei reagiert Lithium mit Kohle in der Composite-Kathode. Im weiteren Verlauf verschwindet das erste Plateau und der Kapazitätsverlust verlangsamt sich erheblich (M. Helen, M. Fichtner et al., Scientific Reports 2015).

Es wurde eine Untersuchung mit operando Neutronenkleinwinkelstreuung durchgeführt, um zu prüfen ob S_8 - und Li_2S -Polysulfide sich an der Kathode in den Mikroporen des Kohlenstoffmaterials abscheiden oder nicht. Die Zelle wurde zehnmals zyklisiert. In ► **Abbildung 8** sind die Messergebnisse für die ersten und die letzten drei Zyklen dargestellt. Die obere Reihe zeigt den Spannungsverlauf während der Zyklisierung, die zweite Reihe die Streuungsintensität. Der sich wiederholende Verlauf der Streuungsintensität demonstriert die Reversibilität der Prozesse bei der Ladung und Entladung. Die lokalen Maxima entsprechen geladenem (S_8 – weniger ausgedruckter Pick) und ungeladenem (Li_2S – deutlicher Pick) Zustand. Diese Aussagen sind durch EIS-Messungen (Electrochemical-Impedanz-Spectroscopy) bestätigt. Dies ist in den zwei unteren Reihen auf ► **Abbildung 8** dargestellt (S. Risse et al., ACS Nano 13, 10233-10241, 2019).

Post-Lithium-Systeme

Die Batterien die auf multivalenten Metallen basieren, werden als Technologien der nächsten Generation, Post-Lithium, gesehen. Die meisten dieser Technologien liegen zurzeit mehrere Jahre von der Marktreife entfernt, da sie neue Elektrodenmaterialien, neue Elektrolyte und manche sogar neue Zelldesignkonzepte benötigen.

Eine vielversprechende Technologie baut auf der Verwendung von Magnesium als Anodenmaterial auf. Magnesium zeigt zwar etwas niedriges Redoxpotential von -2,37V, hat aber dafür eine hohe theoretische Kapazität von 3833 mAh/cm^3 und ist außerdem frei von Dendritenbildung. Die Herausforderung ist hier die Findung von effizienten, chemisch stabilen Elektrolyten und passenden Kathodenmaterialien mit hoher Spannung und Kapazität.

► **Abbildung 9** zeigt die Entwicklung des Elektrolyten für Magnesium-Schwefel Batterien seit 2011. Als Kathodenmaterial wurde dabei Schwefel mit Aktivkohlegewebe als Wirtsmaterial verwendet. Mit ursprünglich eingesetztem Chlorid-haltigen Elektrolyt zeigte die Zelle eine niedrige Leerlaufspannung von 0,5V und die Entladespannung von nur 0,89V. Was noch wichtiger ist, es waren nur wenige Zyklen möglich, wobei die Zelle beim ersten Entladen 1200 mAh/g Kapazität lieferte, im zweiten Zyklus aber nur noch 394 mAh/g. Diese schnelle Degradation wurde auf das Shuttle-Verhalten der Polysulfide zurückgeführt. Das Ersetzen von Chlorid durch Magnesium erhöhte zwar die Leerlaufspannung auf 2V, verringerte aber sofort die Entladekapazität. Weitere Addi-

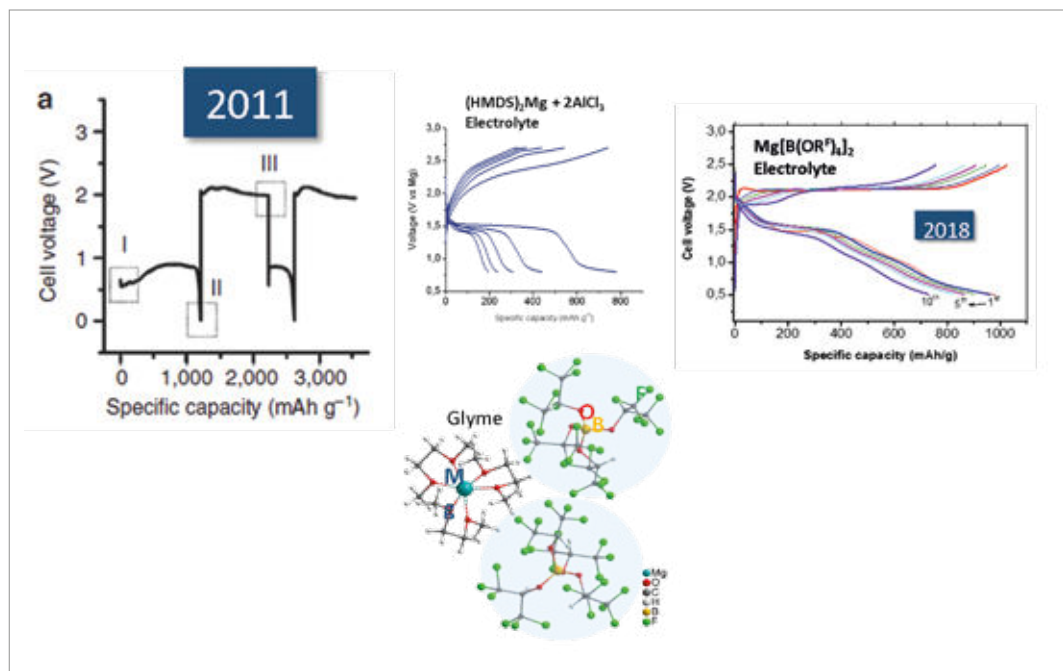
Abbildung 8

Lithium-Schwefel-Batterie:

Untersuchung mit operando Neutronenkleinwinkelstreuung in neuen und gealterten Zellen

(S. Risse et al., ACS Nano 13, 10233-10241, 2019)

Abbildung 9
**Elektrolytentwicklung
 für Magnesium-
 Schwefel Batterien**
 (Zh. Zhao-Karger, M. Fichtner
 et al., ACS Energy Letters 2018)



tive verbesserten die anfängliche Entladekapazität von 250 mAh/g auf ca. 800 mAh/g. Die aktuelle Verwendung von Chlorid-freien Magnesium-Borat-Salzen verbessert die Zyklenfestigkeit bemerkenswert. Nach 30 Zyklen ist immer noch ca. 400 mAh/g Kapazität bei niedrigen Stromraten vorhanden.

Ein bisher ungelöstes Problem stellt die Zersetzung von Elektrolyt und Magnesium-Anode durch die Polysulfide dar.

Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag wurde einen Überblick über die aktuellen F&E-Aktivitäten in der Batterieentwicklung gegeben. Wie in der Einleitung geschildert, wird die Nachfrage nach Batterien in den kommenden Jahren drastisch zunehmen. Gleichzeitig werden sich bald die Mängel der zurzeit auf dem Markt vorhandenen Technologien, wie Ausschöpfung von Leistungspotenzialen und begrenzte Rohstoffvorkommen, bemerkbar machen.

Der erste Schritt wird von der Advanced-Lithium-Ionen-Batterie mit erhöhter Energiedichte erwartet, gefolgt von den alternativen kobaltfreien Post-Lithium-Ionen- und Post-Lithium-Technologien, bei welchen auch die Lithium-Rohstoffprobleme gelöst sein werden. Die dafür notwendigen Forschungsanstrengungen schließen Zellmaterial-, Zellkomponenten- und Zelldesignentwicklung, sowie Anpassung der Produktionstechnologie ein. Trotz einer Vielzahl von bisher ungelösten Herausforderungen ist immer noch eine große Palette an alternativen Technologien mit vielversprechenden Leistungsparametern im Rennen und es werden wesentliche Durchbrüche erwartet.