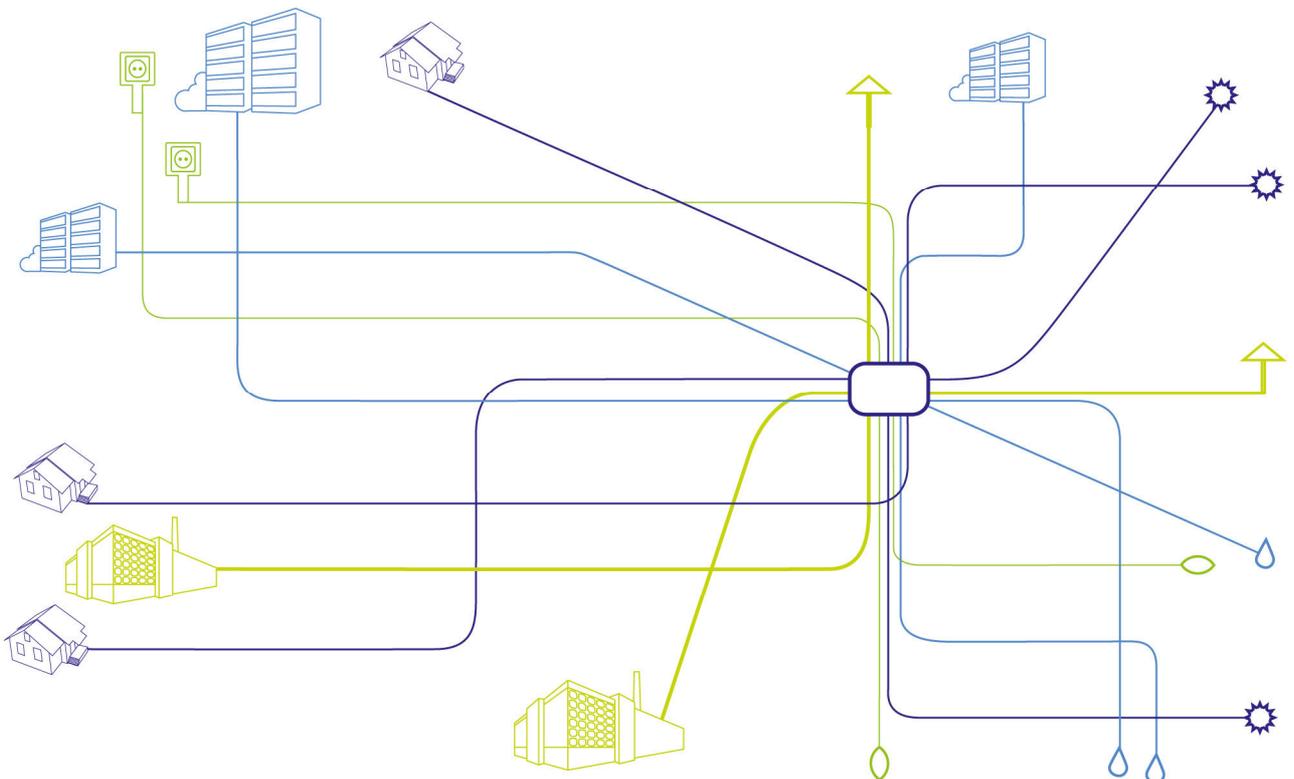




Optimierung der Zellchemie für automotiv Lithium-Ionen Batterien



VORWORT

Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.

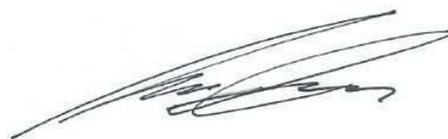
Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!



Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds



Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	3
Abstract	4
1 Einleitung	5
2 Inhaltliche Darstellung.....	8
3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	9
4 Ausblick und Empfehlungen	15
5 Literaturverzeichnis.....	18
6 Anhang.....	19

Kurzfassung

Die Lithium-Ionen Zellentechnologie hat sich bei automotiven Anwendungen aufgrund ihrer überlegenen Eigenschaften als Technologie für zukünftige elektrische Energiespeicher weitgehend etabliert, obwohl die derzeit am Markt befindlichen Lithium-Ionen Zellen haben jedoch gewisse Nachteile und Funktionseinschränkungen, die derzeit einem breiten Einsatz in der Automobilindustrie im Wege stehen. Einerseits sind dies die immer noch ungenügende Energie- und Leistungsdichte, andererseits gibt es Funktionseinschränkungen, verursacht durch die Aspekte Alterung, Sicherheit und Temperaturbereich.

Ziel des vorliegenden Projektes war es, die ungenutzten Potentiale auf Zellchemieebene zu erkennen, zu untersuchen und die Optimierung entsprechend der automotiven Anforderungen voranzutreiben. Dabei war der Fokus auf 3 Schwerpunkte gerichtet:

- Leistungsparameter:
Steigerung der Energie- und Leistungsdichte (damit Senkung der Produktkosten)
Erweiterung des operativen Temperaturbereichs
- Sicherheitsaspekt:
Vermeidung von chemisch instabilen Zuständen bei Normalbetrieb, Unfall- und Missbrauchssituationen
- Alterungsverhalten (Lebensdauer):
Verminderung des Verlustes von Energiedichte und Leistungsdichte

Zum Einsatz kamen elektrochemische und andere wissenschaftliche Analysen an Zellmaterialien sowie Demonstratorzellen zur Verifizierung von Performance oder dem Zusammenwirken der Komponenten. So wurden mit nachträglich eingebrachten Referenzelektroden wertvolle Erkenntnisse zur kapazitiven und kinetischen Abstimmung der Zellen und zum Langzeitverhalten gewonnen. Messungen der thermischen Eigenschaften lieferten Grundlagen für ein Verständnis der Mechanismen in sicherheitsrelevanten „Abuse“-Fällen. Als größter Erfolg im Bereich der Materialentwicklung konnte eine signifikante Verbesserung der Performance von Silizium in Kompositelektroden erzielt werden, welches ein aussichtsreiches Anodenmaterial für zukünftige Lithium-Ionen-Batterien ist. Zur richtigen Auswahl der Zellchemie aus der hohen Anzahl von möglichen Materialkombinationen wurde im Projekt „CHEMLIB“ wertvolles Grundlagen-„Know-How“ erarbeitet.

Die optimierte Lithium-Ionen Zellchemie und das Verständnis der Zellchemieebene kommt in den Zellen und der Batteriesteuerung automotiver Batteriesysteme der Zukunft zum Einsatz.

Abstract

Lithium-ion cell technology has widely established itself in automotive applications due to its superior features as preferred technology for future electrical energy storages, although cells currently present on the market have certain disadvantages and function restrictions which are hampering the widespread usage in the auto-motive industry. These are the still inadequate energy and power density and function restrictions caused by the aspects of time and cycle life, safety and temperature range.

The aim of this project is the identification and examination of the unused potentials at cell chemistry level and advancing the optimization according to the automotive requirements. The focus is on 3 fields:

- Performance parameter:
Increasing the energy and power density (so that a product costs reduction results)
Expansion of the operative temperature range
- Safety aspect:
Avoiding of chemically instable conditions at normal operation, accident and abuse situations
- Ageing characteristics (lifetime):
Reduction of the loss of energy density and power density

Electrochemical and other scientific analyses to cell materials were used as well as demonstrator cells for verification of performance or interrelations of cell components. So valuable technical expertise for the capacitive and kinetic adjustment of the cells and to the long-term behaviour was obtained with reference-electrodes brought in afterwards. Measuring of the thermal properties provided bases for an understanding of the mechanisms in safety relevant "abuse" cases. As the greatest success in the field of the material development a significant improvement in the performance of silicon in composite electrodes could be obtained, which are a promising anode material for future lithium-ion batteries. For the right choice of cell chemistry from a high number of possible material combinations, in the project "CHEMLIB" valuable basic know-how was worked out. The optimized lithium-ion cell chemistry and the understanding of the cell chemistry level is used in cells and battery control of automotive battery systems of the future.

1 Einleitung

Aufgabenstellung
 Schwerpunkte des Projektes
 Einordnung in das Programm
 Verwendete Methoden
 Aufbau der Arbeit

Lithium-Ionen Batterien konnten seit Beginn der 1990er Jahre im Bereich der elektrochemischen Energiespeichersysteme eine Vormachtstellung einnehmen. Kein anderes Sekundärsystem kann in Bezug auf Energiedichte und Zyklenstabilität konkurrieren, weswegen Lithium-Ionen Akkumulatoren vor allem in der mobilen Elektronikindustrie nicht mehr wegzudenken sind. Anwendungen als Batterie in Hybrid- und Elektrofahrzeugen erscheinen nicht nur sinnvoll, sondern als logische Konsequenz. Der schrittweise Ersatz von fossilen Brennstoffen durch nachhaltige Energiespeichersysteme und die damit verbundene Reduktion von Treibhausgasen - wenn die Energie nicht aus kalorischen Kraftwerken stammt - sowie der Feinstaubbelastung vor allem im städtischen Bereich ist ein wichtiges Argument für Elektromobilität.

Die Lithium-Ionen Zelltechnologie hat sich bei automotiven Anwendungen aufgrund ihrer überlegenen Eigenschaften als Technologie für zukünftige elektrische Energiespeicher etabliert, obwohl die derzeit am Markt befindlichen Lithium-Ionen Zellen gewisse Nachteile und Funktionseinschränkungen haben, die derzeit einem breiten Einsatz in der Automobilindustrie im Wege stehen. Einerseits sind dies die immer noch ungenügende Energie- und Leistungsdichte, andererseits gibt es Funktionseinschränkungen verursacht durch die Aspekte Zyklenfestigkeit, Alterung, Sicherheit, Temperaturbereich.

Derzeit werden die theoretischen Leistungsgrenzen von elektrochemischen Energiespeichersystemen bei weitem nicht erreicht. Die Annäherung der Leistungsparameter an die theoretischen Grenzen ist nur sukzessive durch Optimierung auf Zellchemieebene zu erreichen.

Um die Weiterentwicklung der Lithium-Ionen Technologie in Richtung Automobilindustrie beeinflussen zu können, ist es notwendig die enge Zusammenarbeit von Automobilherstellern bzw. Systemlieferanten, Zellherstellern und Universitäten zu intensivieren. Nur so kann die technologische Basis der Forschung dahingehend weiterentwickelt werden, auf die spezifischen Anforderungen in diesem Bereich zu hinarbeiten.

Das Projekt CHEMLIB beschäftigte sich mit dem Aufbau und den Prozessen im Inneren der Lithium-Ionen Zelle in Hinblick auf Erfüllung der geforderten Zielparameter für automotive Anwendungen. Der Mittelpunkt des Interesses lag darin, die ungenutzten Potentiale auf Zellchemieebene zu erforschen, zu untersuchen um die Optimierung entsprechend der automotiven Anforderungen voranzutreiben. Dabei wurde der Fokus auf drei Schwerpunkte gerichtet:

- Leistungsparameter:
Steigerung der Energie- und Leistungsdichte (damit Senkung der Produktkosten)
- Sicherheitsaspekt:

Vermeidung von chemisch instabilen Zuständen bei Normalbetrieb, Unfall- und Missbrauchssituationen

- Alterungsverhalten (Lebensdauer):
Verminderung des Verlustes von Energiedichte und Leistungsdichte

Das Projekt leistet einen Beitrag zum Themenfeld „Fortgeschrittene Speicherkonzepte- und Umwandlungstechnologien mit besonderem Augenmerk auf Schlüsseltechnologien für die Einführung von E-Mobilität“ des Förderprogrammes NE 2020 indem es das zentrale Problem der Zellchemie behandelt.

Die tiefgehende Kenntnis der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Zellbestandteile und das Verständnis ihrer Auswirkung auf die Zielparameter waren notwendige Voraussetzungen, um Schwachstellen zu identifizieren und Verbesserungen ableiten zu können. Die Analyse der maßgeblichen Parameter erfolgte einerseits an den Einzelkomponenten mit Hilfe der Methoden des wissenschaftlichen Labors. Andererseits wurde das Zusammenwirken der Einzelkomponenten während des Betriebs der Zelle unter realen Strömen und Umgebungstemperaturen erforscht. Als Basisuntersuchung wurden die chemischen Zusammensetzungen und die Struktureigenschaften der unterschiedlichen Zellmaterialien analysiert. Welche Molekülstrukturen in den organischen Bestandteilen enthalten waren, wurde mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) ermittelt. Eine wichtige Rolle spielten die Struktur- und Oberflächeneigenschaften der Aktivmaterialien, welche die Transportvorgänge innerhalb der Zellen bestimmen und damit maßgeblich die Leistungsparameter beeinflussen. Die Beschaffenheit der Oberflächen (Morphologie) und deren Stabilität über die Lebensdauer einer Zelle wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfasst.

Die Untersuchung von Sicherheitsparametern zielte auf die Ermittlung von Kenngrößen, die Rückschlüsse auf ein mögliches Gefahrenpotential ermöglichen, ab. Dazu wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Differenzkalorimetrie (DSC) sicherheitskritische Materialeigenschaften (wie z. B. Exothermie) gemessen, um eine Zusammenstellung von Zellen aus weniger riskanten Bestandteilen zu ermöglichen.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mittels Zyklovoltammetrie und Konstantstromzyklisierung. Dabei kamen neben Halbzellen auch Vollzellen und solche mit einer zusätzlich eingebrachten Referenzelektrode zum Einsatz. Diese Untersuchungen erlaubten Rückschlüsse auf den elektrochemischen Arbeitsbereich der Zellen, die Kinetik der chemischen Reaktionen, die Zyklenstabilität, oder die coulometrische Effizienz. Die Referenzelektrodenmessung ermöglichte eine getrennte Betrachtung der Anode bzw. der Kathode und deren Einfluss während des Betriebs.

Die technische Herausforderung resultierte aus der richtigen Auswahl der Zellchemie aus einer hohen Anzahl von möglichen Materialkombinationen, um die vielfältigen, wechselseitig abhängigen technologiespezifischen Anforderungen der Lithium-Ionen Technologie (wie z.B. Leistungsfähigkeit, Temperatur, Lebensdauer und Sicherheit) zu erfüllen. Durch den Einsatz von neuentwickelten Kombinationen von Zellmaterialien wurde versucht diese Parameter weiter zu verbessern.

Im Hinblick auf eine Erhöhung der Energiedichte für zukünftige Lithium-Ionen Batterien wurde im Rahmen dieses Projektes der Schwerpunkt auf die Weiterentwicklung von Hochenergieanoden gelegt und Kathodenmaterialien mit höheren Kapazitäten lediglich mitberücksichtigt. Vor allem Silizium wurde in den letzten Jahren aufgrund seiner hohen Lithiumspeicherfähigkeit intensiv beforscht. Da diese hohe Speicherfähigkeit mit enormen Volumsänderungen einhergeht, war es notwendig, Strategien zur Minimierung dieser negativen Begleiterscheinung zu entwickeln. Gängige Konzepte sind hierbei die Verwendung von nanopartikulärem Silizium und die Herstellung von Siliziumkohlenstoff-Kompositmaterialien. Dennoch bleibt die Zyklenstabilität das Hauptproblem dieser neuen Generation von negativen Elektroden. Innerhalb des Projekts wurde versucht, die Zyklenstabilität durch verschiedenen Arten der Beeinflussung dieses Anodenaktivmaterials auf Siliziumbasis oder durch den Einsatz alternativer Bindersysteme zu verbessern.

2 Inhaltliche Darstellung

Inhaltlich beschäftigte sich das Projekt „CHEMLIB“ mit einer Analyse vom Aufbau und den Prozessen im Inneren einer Lithium-Ionen Batterie. Mittels wissenschaftlicher Methoden wurden Schwachstellen gesucht, wobei die Punkte Sicherheit, Alterung und Steigerung der Energiedichte im Vordergrund standen, da diese Aspekte speziell für automotive Anwendungen relevant sind.

Zunächst stand die Erhebung von Eckdaten unterschiedlicher automotiver Batteriesysteme und deren elektrochemisch relevanten Komponenten, sowie die Ableitung von Zielperformanceparametern und einer Zellspezifikation im Vordergrund.

Dabei wurden drei grundsätzlich unterschiedlich aufgebaute Zelltypen untersucht:

- Zylindrische Rundzellen mit einem gewickelten Elektrodenaufbau und rundem Gehäuse
- Prismatische Zellen mit einem Stapel von Elektroden, der vom „pouch bag“ umhüllt wird
- „Metal Can“ Zellen mit einem festen rechteckigen Metallgehäuse

Weiters sollten systemrelevante Schwachstellen identifiziert werden und der Einfluss der Aktivmaterialien bei unterschiedlichen Zellbauweisen untersucht werden. Betrachtet wurden dabei sowohl die Gesamtzelle, wie auch die Einzelbestandteile der Zelle, wie Anode, Kathode, Elektrolyt und Separator. Als wichtiges Instrument stellte sich hierbei die Implementierung einer Referenzelektrode heraus, um die beiden Elektroden (Kathode und Anode) gesondert voneinander betrachten zu können. Es wurde bei der Zellcharakterisierung insbesondere auch auf die Aspekte Sicherheit und Alterung Wert gelegt.

In Lithium-Ionen Batterien eingesetzte Elektroden bestehen im Wesentlichen aus einem elektrochemisch aktiven Material, Zusätzen zur Verbesserung der Leitfähigkeit, einem Binder und einem Stromsammler. In einer Lithium-Ionen Zelle kann sowohl das Kathoden-, wie auch das Anodenaktivmaterial Lithium-Ionen reversibel ein- bzw. auslagern, wobei beim Laden Lithium-Ionen von der positiven Elektrode in die negative Elektrode wandern und sich beim Entladen dieser Vorgang umkehrt. In kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen Batterien findet derzeit Graphit die häufigste Anwendung als Aktivmaterial der negativen Elektrode. Ein Nachteil des Graphits ist jedoch die verhältnismäßig geringe Aufnahmekapazität für Lithium-Ionen. Im Gegensatz dazu weist Silizium eine rund zehnmal höhere theoretische Lithium-Ionen Speicherkapazität auf und stellt somit eine interessante Alternative zum Graphit dar. Verwendet man Silizium als Anodenaktivmaterial geht die Lithium-Ionen Ein- bzw. Auslagerung mit enormen Volumsänderungen (Dilatation) einher. Das Material wird dabei starkem mechanischen Stress ausgesetzt und es kommt zu einer Degradation. Um die elektrochemische Performance von Silizium zu verbessern, ging man bislang in Richtung nanopartikulärer Siliziumpulver (absolute Volumsausdehnung gering) und Silizium-Kohlenstoff-Kompositmaterialien. Den bislang erzielten Fortschritten steht nach wie vor die hohe irreversible Kapazität in den ersten Zyklen, wie auch die schlechte Zyklenstabilität bei der Verwendung hochreinen Siliziums im Weg.

Es stellte sich heraus, dass vor allem hochreines Silizium von diesen negativen Effekten stark betroffen ist. Durch Zugabe von Fremdstoffen wurde versucht, die elektrochemische Performance von Silizium zu steigern.

3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Zusammen mit den wissenschaftlichen Experten an der TU Graz wurde einiges an „Know-How“ auf der chemischen Ebene der Zellen erarbeitet. Zur über das etablierte Maß hinausgehenden elektrochemischen Charakterisierung war es ein wichtiger Schritt, erfolgreich Referenzelektroden in die für automotive Anwendung interessanten Zellen einzubauen. Eine Referenz- oder Bezugselektrode ist eine Elektrode mit wohldefiniertem, reproduzierbarem und stabilem Elektrodenpotential und wird als Bezugspunkt für die Messung von relativen Potentialen anderer Elektroden eingesetzt. Im Fall der Lithium-Ionen Technologie ist Li/Li^+ das Bezugssystem der Wahl.

Je nach Zelltyp (Rundzelle, prismatische Zelle) wurden unterschiedliche Methoden entwickelt, um die Implementierung einer Referenzelektrode zu bewerkstelligen. Von besonderer Bedeutung war es hierbei, einerseits die Chemie der Zelle nicht zu beeinflussen, andererseits die Zelle nach dem Einbringen der Referenz wieder luftdicht zu verschließen, um eine Korrosion durch Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit zu verhindern.

Mithilfe dieser Referenzelektroden wurde es möglich, das Potential der positiven und negativen Elektrode unabhängig von der Gesamtzellspannung zu betrachten. Auf diese Weise wurden wertvolle Informationen über kapazitive und kinetische Abstimmung der Batterien erhalten. Durch die Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung konnten zusätzlich Untersuchungen durchgeführt werden, die Aussagen über die Kinetik der Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen, Filmbildungsgeschwindigkeiten und -kapazitäten, Lade- und Entladekapazitäten, Alterungseinflüsse sowie der Reversibilität der Redoxreaktionen erlauben.

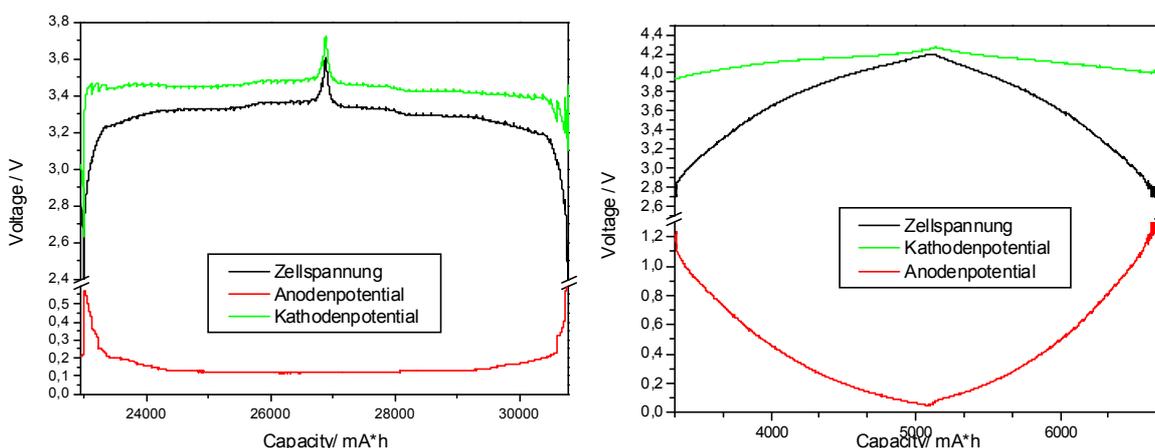


Abbildung P1 Messung einer Rundzelle (links) und einer prismatischen Batterie mit Referenzelektrode(rechts)

Anhand dieser Daten lassen sich auch die Dimensionen der einzelnen Elektroden abschätzen, was auch zur Abschätzung von Sicherheitsrisiken von Interesse ist. In den meisten Batterien ist die negative Elektrode in punkto Speicherkapazität größer als sie sein müsste, die Anode ist also überdimensioniert. Dieser Überschuss an Aktivmaterial ist beabsichtigt und dient als Puffer für den Fall, dass die im Ladeschritt kinetisch limitierende Anode nicht schnell genug Lithium-Ionen einlagert und sich stattdessen

Lithiummetall an deren Oberfläche abscheidet. Dies ist also die Methode der Wahl, um eine Lithium-Metallabscheidung, die zu internen Kurzschlüssen und so im schlimmsten Fall zu einer sicherheitsrelevanten Reaktion (Ausgasen) der Zelle führen kann, zu vermeiden. Mit Hilfe der Referenzelektrode kann also überprüft werden, ob die kapazitive und kinetische Balancierung der Zellchemie den Sicherheitsstandards entspricht.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde auch ein gesamtes Modul in Serien- und Parallelschaltung von Zellen am Ende eines Lebensdauertestbetriebes untersucht. Es wurden die Kapazitäten aller Einzelzellen bestimmt. Aus dem Vergleich der Kapazitäten vor Beginn („begin-of-life“) und am Ende („end-of-life“) des Testbetriebs konnte festgestellt werden, dass weder die Position der Zelle im Modul, noch die Performance der benachbarten und parallelen Zellen einen erkennbaren Einfluss auf die Alterungseffekte der Energiespeicherzellen hat. Die Streuung der Kapazitäten nach dem Testbetrieb entspricht weitestgehend den Toleranzen des Herstellungsprozesses.

Das wichtige Thema der Sicherheit der Zellen wurde mittels der Evaluierung der hierfür relevantesten Analyseparameter im Projekt bearbeitet. In den Laborversuchen wurde das thermische Verhalten und die Gaserzeugung untersucht, die im Falle eines inneren Kurzschlusses infolge z.B. einer mechanischen Deformation durch Unfall ausgelöst wird. Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) und der thermogravimetrischen Analyse (TGA) gekoppelt mit einem Massenspektrometer konnten die thermische Stabilität von geladenen Kathodenmaterialien untersucht werden. Man beobachtet dabei bei konstanter Aufheizrate exotherme und endotherme Reaktionen des Materials und überwacht parallel dazu mittels Massenspektrometrie die entstehenden Gase (z.B. Sauerstoff). Der entstehende Sauerstoff fungiert beim „thermal runaway“, einer Kettenreaktion die thermisch induziert die Zerstörung der Zelle nach sich zieht, als Oxidationsmittel. Somit kann die Menge an entstehendem Sauerstoff als Parameter zur Quantifizierung der Sicherheit von Kathodenmaterialien herangezogen werden. In Abbildung P2 werden zwei Kathodenmaterialien miteinander verglichen: ein Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC; schwarze Linien) unbekannter Zusammensetzung und ein Lithiumeisenphosphat (LFP; rote Linien). Die blau gekennzeichneten Peaks rühren vom Messsystem (Proben Tiegel) her. Man kann unter 180°C das Schmelzen des Verschlusses des Messtiegel als endotherme Reaktion beobachten. Ist der Aluminiumtiegel in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre kommt es zur Aluminiumhydroxidbildung, die sich im DSC in exothermen Peaks zwischen 225°C und 275°C niederschlägt.

NMC zeigt im Gegensatz zu LFP eine deutliche exotherme Reaktion beginnend bei rund 190°C an. Diese deutet auf eine Zersetzung des Materials hin. Das LFP weist im Vergleich zum NMC über den gemessenen Temperaturbereich auch nur einen geringen Massenverlust auf und es kommt auch zu keiner Sauerstoff-Entwicklung – dies spricht für die Stabilität dieses Kathodenmaterials. Daraus lässt sich folgern, dass LFP im Sicherheitsverhalten als passiv und daher unkritisch einzustufen ist.

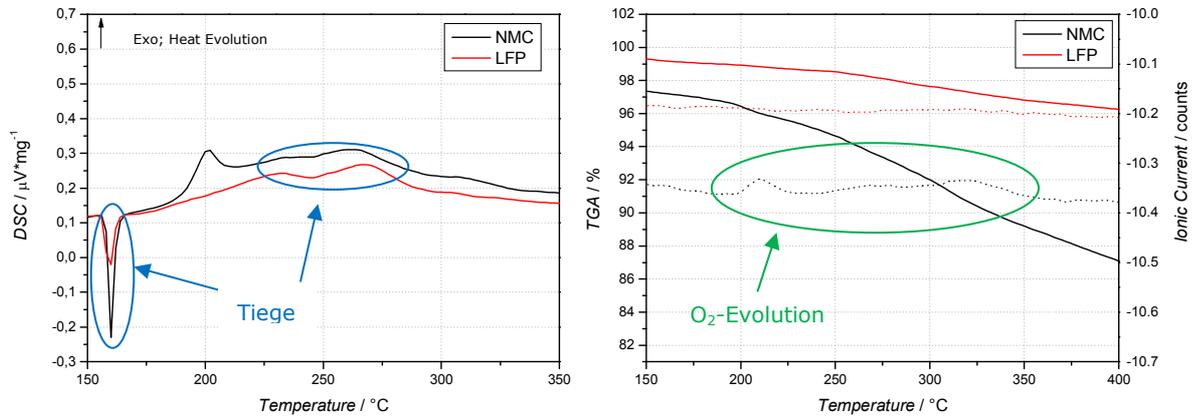


Abbildung P2: DSC und TGA-MS Messungen der Kathoden NMC und LFP

Als größter Erfolg im Bereich der Materialentwicklung konnte eine signifikante Verbesserung der Performance von Silizium in Kompositelektroden erzielt werden, welche ein aussichtsreiches Anodenmaterial für zukünftige Lithium-Ionen-Batterien sind. Die nachhaltig erhöhte spezifische Kapazität der Anode führt zu einer Steigerung der Energie- und Leistungsdichte des Zellsystems. Es konnte eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von nano-Siliziums durch gezielte Zugabe geringer Mengen anderer Elemente erzielt werden. Dies äußert sich in einer verminderten Materialdegradation und erhöhten spezifischen Lade- bzw. Entladekapazitäten. In Abbildung P3 ist sowohl eine Konstantstromzyklisierung des Ausgangsmaterials, wie auch des verbesserten Materials zu sehen. Das verbesserte Material weist eine 6-7 fach höhere spezifische Kapazität als das Ausgangsmaterial auf.

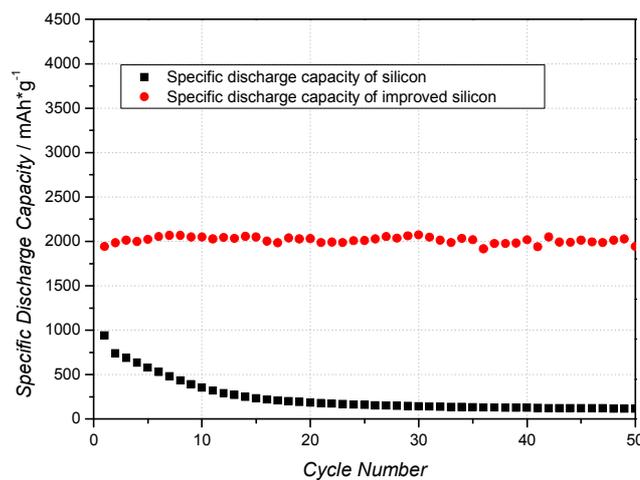


Abbildung P3: Konstantstromzyklisierungen von mit dem Ausgangsmaterial und mit dem verbesserten nano-Siliziumpulver hergestellten Elektroden

Der nächste schlüssige Schritt war die Entwicklung einer Vollzelle mit dem verbesserten Anodenaktivmaterial. Dies bringt wiederum eine Vielzahl von Herausforderungen mit sich. Hierbei spielt

nicht nur die kapazitive Abstimmung der Elektroden eine Rolle, sondern auch die kinetische. In Abbildung P4 ist die Konstantstromzyklisierung des Versuchs einer Vollzellenentwicklung zu sehen. Um die im Vergleich zur Kathode (Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid; NMC) schlechte Kinetik der Anode (mit Fremdstoff behandeltes Silizium in Komposit Elektrode) zu steigern ist es notwendig noch weitere Verbesserungen der Elektrodenherstellung bzw. auch des Aktivmaterials selbst zu erzielen.

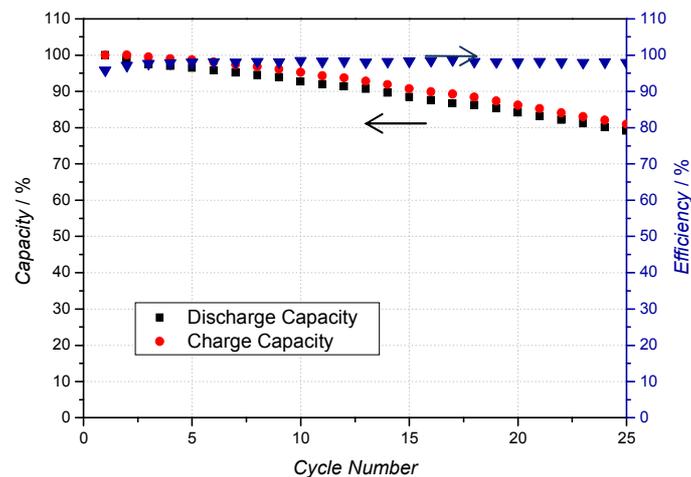


Abbildung P4: Konstantstromzyklisierung einer Vollzelle: mit aus verbessertem Silizium hergestellter Komposit-Elektrode vs. Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC)

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, besteht eine Elektrode einer Lithium-Ionen Batterie in erster Linie aus einem elektrochemisch aktiven Material, Zusätzen zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, einem Stromsammler und einem Binder, welcher die Kontaktierung der Aktivmassepartikel untereinander und an den Stromsammler sowie die Anbindung der Leitfähigkeitszusätze gewährleisten soll. Der Binder sorgt somit für die mechanische Stabilität der Elektrode. Da im Falle einer unzureichenden Anbindung Elektrodenbestandteile im Lauf der Zeit den elektrischen Kontakt mit dem Stromsammler verlieren und nicht mehr für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung stehen, kommt dem Bindersystem eine fundamentale Bedeutung in der Elektrode zu. Gerade im Bereich neuartiger Anodenaktivmaterialien wie Silizium-Kohlenstoff-Kompositelektroden, welche während der elektrochemischen Lade- und Entladereaktion einer starken Volumsänderung unterzogen werden, ist ein Ersatz der herkömmlichen teilfluorierten Polymerbinder notwendig. Als bereits erprobtes Material sei hier das Natriumsalz der Carboxymethylcellulose (Na-CMC) erwähnt, das befähigt ist, mit den Hydroxygruppe des Siliziums während des Herstellungsprozesses eine kovalente Bindung einzugehen, die um ein vielfaches stärker ist als die rein adhäsive Bindung der fluorierten Binderpolymere. Auf dieser Basis wurden Zellen aufgebaut und eine Vielzahl neuer alternativer Binderpolymere getestet, die ähnlich der Carboxymethylcellulose auf ein Kohlenhydratgrundgerüst aufbauen und andererseits auch funktionelle Gruppen besitzen, um kovalente Bindungen mit der Oberfläche der Siliziumpartikel einzugehen.

Gute Ergebnisse lieferten Biopolymere, die durch Extraktion aus Naturstoffen gewonnen und in der Nahrungsmittelindustrie als Gelier- und Verdickungsmittel eingesetzt werden. Eine Konstantstromzyklisierung ist im Folgenden zu sehen (Abbildung P5).

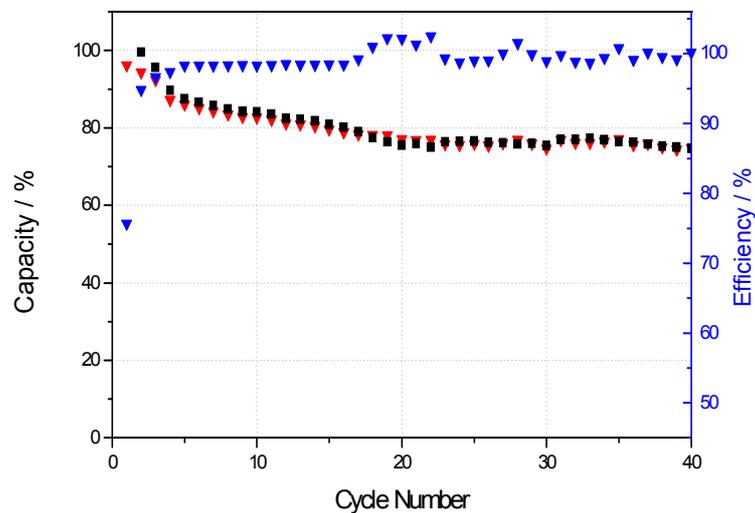


Abbildung P5: Konstantstromzyklisierung einer Si/C-Halbzelle mit Biopolymer-Binder

Die theoretische Kapazität der hergestellten Elektroden wird in der Konstantstromzyklisierung annähernd erreicht. Als Problem stellen sich aber die nicht befriedigenden Effizienzen (siehe rechte Skala im Diagramm) heraus.

Auch hier war das Ziel die Entwicklung einer Vollzelle mit dem neuen Bindermaterial. In Abbildung P6 ist die Konstantstromzyklisierung einer Vollzellenentwicklung mit einer Silizium-Kohlenstoff-Kompositelektrode mit Biopolymerbinder zu sehen. Als Gegenelektrode fungierte wiederum ein auf Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) basierendes Aktivmaterial.

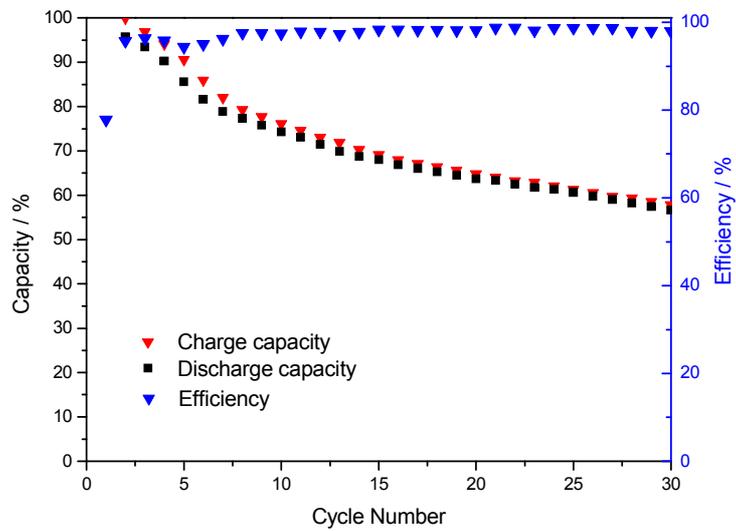


Abbildung P6 Konstantstromzyklisierung einer Vollzelle: Silizium-Komposit-Elektrode mit Biopolymer-Binder vs. NMC

Auch hier stellt die Effizienz der elektrochemischen Reaktion die größte Herausforderung dar. Sie bewegen sich zwischen 97-99% ab dem 2. Zyklus, was sich aber bis zum 30. Zyklus zu einem Kapazitätsverlust von über 30% hochsummiert.

4 Ausblick und Empfehlungen

Das Projekt erarbeitete mit seinen Grundlagenuntersuchungen ein signifikant vertieftes Verständnis, was im Inneren der Zelle für eine Optimierung des Zellsystems von Bedeutung ist. Noch nicht ausreichend ausgeprägte Sicherheit, Alterung und Energiedichte sind die drei wesentlichen technischen Kriterien, die einem breiten Einsatz von Lithium-Ionen Batterien in automotiven Anwendungen entgegenstehen. Im Bereich Alterung und Sicherheit konnte im Rahmen des Projekts „CHEMLIB“ durch die Implementierung einer Referenzelektrode in kommerziell erhältliche Zellen erstmals eine separate Betrachtung von Anode und Kathode erfolgen. Die daraus gewonnenen Informationen sind sowohl für die Lebensdauervorhersagen als auch die sicherheitsrelevanten Fragen von im Automotiv-Bereich eingesetzten Lithium-Ionen Batterien von entscheidender Bedeutung. DSC/TGA-Messungen an Zellmaterialien eignen sich zwar gut um „post mortem“ thermische Untersuchungen an einzelnen Zellbestandteilen durchzuführen, jedoch sind für allgemeine Sicherheitsfragen, die eine gesamte Zelle bzw. einen Zellverband betreffen, die Ergebnisse aus einem „Abuse“-Test eindeutiger. Solche Tests waren aber nicht geplanter Inhalt des Projekts „CHEMLIB“. Weiterführende Untersuchungen zum Thema Sicherheit (Charakterisierung und Modellierung) sind Inhalt eines Folgeprojektes, an dem Magna beteiligt ist, das auch von grundlegenden Resultaten des Projektes CHEMLIB, wie beispielsweise dem Verständnis von chemischen Reaktionsmechanismen in „Abuse“-Fällen sowie von entwickelten Charakterisierungsmethoden profitiert.

Im Hinblick auf eine Steigerung der Energiedichte gibt es zwei Ansatzpunkte. Einerseits ist es durch die Wahl des Kathodenmaterials möglich die Zellspannung zu erhöhen, andererseits können Aktivmaterialien verwendet werden, die eine höhere spezifische Lithiumspeicherfähigkeit aufweisen. In der folgenden Grafik (Abbildung P7) sind die unterschiedlichen Aktivmaterialien mit ihrer Kapazität und ihrem elektrochemischen Potential abgebildet.

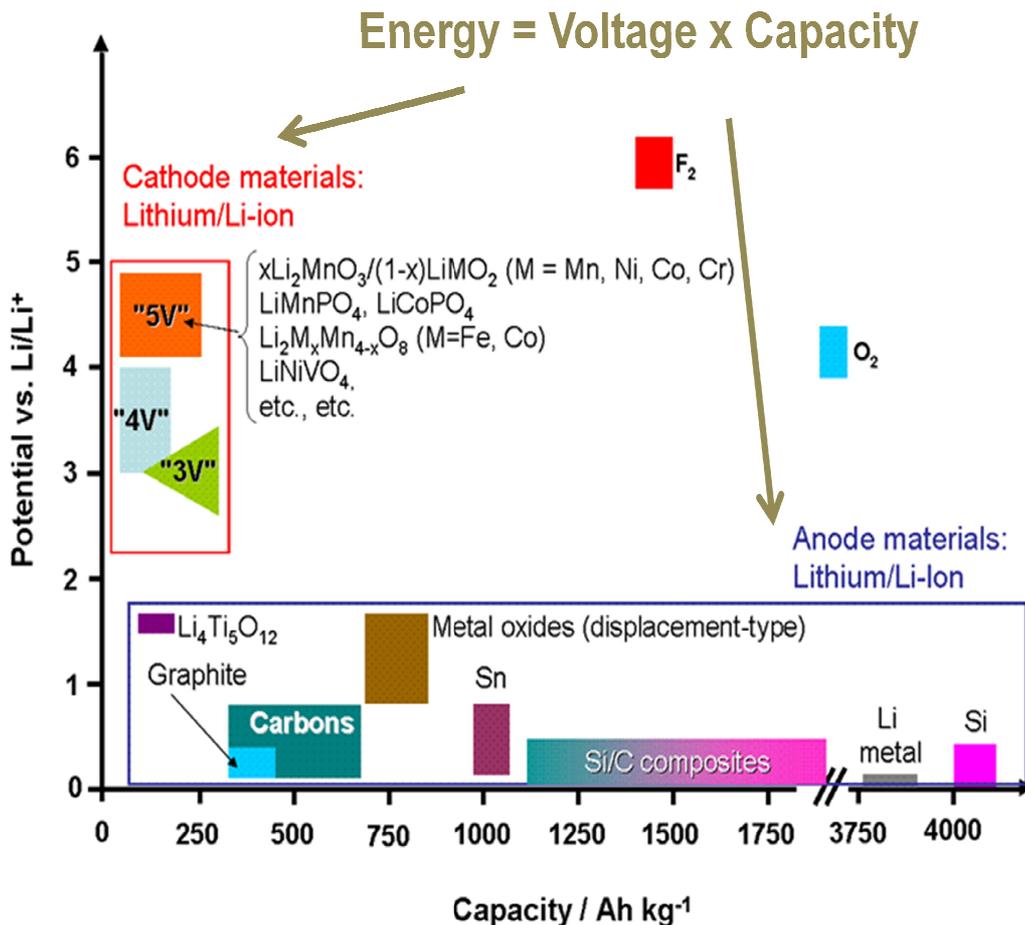


Abbildung P7: Übersicht über diverse Elektrodenmaterialien

Wie man aus Abbildung P7 entnehmen kann, weisen Silizium bzw. Silizium/Kohlenstoff-Komposite eine wesentlich höhere spezifische Kapazität als der kommerziell eingesetzte Graphit auf. Die großen Nachteile dieser neuen Generation von Anodenaktivmaterialien, insbesondere die enormen Volumsänderungen und die damit verbundene Materialdegradation, konnten durch den Einsatz von gezielter Zugabe von anderen Elementen zum Grundmaterial (hochreines nano-Siliziumpulver) bzw. durch eine angepasste Binderchemie minimiert werden. Der breite Einsatz in künftigen Lithium-Ionen Batterien macht jedoch nur dann Sinn, wenn es zur Entwicklung eines hochkapazitiven Kathodenmaterials kommt. In Anbetracht der derzeitigen Möglichkeiten auf Seiten der Kathode sind jedoch nur Silizium-Kohlenstoff-Kompositelektroden mit einem maximalen Siliziumanteil von 20% sinnvoll. Der in Zellen derzeit oft eingesetzte Graphit kann praktisch ca. 300 mAh/g speichern, die Silizium-Komposit Elektrode der Demonstratorzelle ca. das doppelte mit Potential zur weiteren Steigerung. Die globale Strategie von Magna ist mit Zellherstellern eine kooperative Weiterentwicklung der Lithium Ionen Technologie für den automotiven Einsatz. Die gewonnenen Erkenntnisse stellen eine wesentliche Basis für zukünftige Zellentwicklungen für den Einsatz in Hochenergiespeichern dar.

Im Hinblick auf die Elektroden- bzw. in weiterer Folge Zellneuentwicklung ist eine Anpassung des Elektrolytsystems notwendig. Neben dem Elektrolytlösungsmittel ist auch die Wahl des Leitsalzes und

geeigneter Elektrolytadditive je nach Applikation anzupassen. Um den Anforderungen der Automobilindustrie zu entsprechen würde sich zum Beispiel ein Elektrolytssystem mit guter Leitfähigkeit, niedriger Viskosität und einem weiten Temperaturbereich eignen. Ist ein solches Zellsystem mit neuartigen Aktivmaterialien und angepasstem Elektrolytssystem im Labormaßstab einmal realisiert, so wäre der nächste denkbare Schritt ein „Upscaling“-Prozess. Für eine Serienproduktion werden bei den Kosten der eingesetzten Materialien neben anderen Parametern die notwendige Reinheit der Rohmaterialien eine wichtige Rolle spielen. Ergebnisse dieses Projektes lassen Hoffnung aufkommen, dass „Verunreinigungen“ sogar zu verbesserten Materialeigenschaften führen können.

Daten und Wissen um die Zusammenhänge und den Zellaufbau floss in andere Projekte ein, deren Inhalt die thermische und elektrische Modellierung von Zellen und Batteriesystemen war. Diese Ergebnisse sind somit wertvolle Grundlagen für zukünftige Entwicklungsprojekte der Magna. Um automotiv Qualitätsstandards halten zu können, ist eine tiefgreifende Analyse der Zulieferkette essentiell. Aus diesem Grund ist Magna global mit der chemischen Zulieferindustrie sowie wissenschaftlichen Partnern vor Ort in Kontakt und Austausch um entsprechende Anforderungen zu definieren.

5 Literaturverzeichnis

M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, *Advanced Materials*, **1998**, 10, 725-763.

C.M. Park, J.H. Kim, H. Kim, H.J. Sohn, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 3115-3141.

N.S. Hochgatterer, M.R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2008**, 11, A76-A80.

6 Anhang

Electrochemical Society-Kongresses (ECS 216) in Wien -

„Alternative Binder Systems for Lithium-Ion Batteries“

Abstract:

<http://www.ecsdl.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=MAECES000902000008000719000001&idtype=cvips&prog=search>

„IMLB 2010 – The 15th International Meeting on Lithium Ion Batteries“ in Montreal (Kanada) -

„2-Chloro-4-phenylthiazole – A new film-forming additive for electrolytes in lithium-ion batteries“

Abstract:

<http://www.ecsdl.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=MAECES001003000001000143000001&idtype=cvips&prog=search>

„IMLB 2010 – The 15th International Meeting on Lithium Ion Batteries“ in Montreal (Kanada) -

„3-Electrode Measurements of Industrially Manufactured Lithium-Ion Batteries“

Abstract:

<http://www.ecsdl.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=MAECES001003000001000679000001&idtype=cvips&prog=search>

Alternative binder systems for Lithium Ion Batteries

Stangl C.^{*}, Bayer C., God C., Fuchsbichler B.,
Kren H., Sternad M., Hohl R.,
Koller S.

Institute for Chemistry and Technology of Materials
Graz University of Technology, Stremayrgasse 16
A-8010 Graz, Austria

*c.stangl@tugraz.at

Introduction

In traditional Lithium-Ion Batteries the use of fluorinated binder systems such as polyvinylidene fluoride (PVdF) is commonly applied. Those binders cause some disadvantages, e.g. high material costs or environmental protection issues. For that reasons water-soluble binder systems based on cellulose derivates were applied in Lithium-Ion Batteries and gradually replace organic binder systems. We recently introduced modified Carboxymethyl cellulose (CMC) as binder to improve Li/Si alloy electrodes. [1] In case of the cathode slurry preparation, however, aqueous processing seems to be inappropriate, because this type of system has the drawback of powder agglomeration caused by the hydrogen bonding and strong electrostatic force. [2] Instead, we decided to investigate the application of a commercial cellulose based binder that is soluble in organic media. As active material Lithium cobalt oxide was chosen.

Experimental

The cathodes were composed of *Lithium cobalt oxide*, *Super P* and modified *Cellulose* as binder. In case of the slurry preparation an optimized dispersing technique was used.

The cyclic voltammetric studies were performed in a three electrode configuration swagelok-cell, using a lithium metal foil both as counter and reference electrode and the Lithium cobalt oxide cathode as working electrode.

Results and Discussion

Cyclic voltammetric studies showed a similar electrochemical behavior of common PVdF based electrodes and those prepared with modified Cellulose which indicates a possible replacement of fluorinated binder systems in the future.

It is known from literature, that a capacity of about $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ can be obtained with Lithium cobalt oxide. [3] Our investigations showed lower capacities of about $125 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. The calculated reversibilities (shown in table 1), however, are about 99% for the first cycle and are increasing in the following cycles.

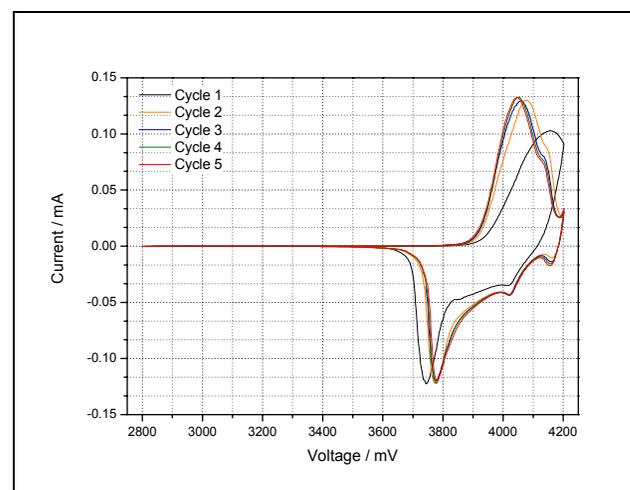


Figure 1: Cyclic voltammetric study of a LiCoO_2 -electrode with cellulose based binder in EC/DEC 3:7 (v/v), 1 M LiPF_6 , Scan rate $50 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Table 1: Charge/Discharge Capacities and Reversibilities of the cyclic voltammetric measurements

Elektrolyte:	Cycle	Charge capacity	Discharge capacity	Reversibility
		$[\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}]$	$[\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}]$	[%]
EC/DEC 3:7 (v/v) 1 M LiPF_6	1	116,7	115,4	98,85
	2	124,1	123,3	99,33
Active mass [mg] 8,1	3	124,6	124,0	99,46
	4	124,5	123,8	99,46
	5	125,0	124,3	99,46

References

- [1] Hochgatterer, N.; Koller, S.; Schweiger, M.; Winter, M.; Wurm, C.; Wöhrle, T.; Perner, A.: *Modifizierter funktioneller Binder auf Basis von Zellulosederivaten*. DE10207036653.3 25.07.07
- [2] P. Nahass, W. E. Rhine, R. L. Pober, H. K. Bowen, and W. L. Robbins, in *Ceramic Transactions, Materials and Processes in Microelectronic Systems*, Vol. 15, K. M. Nair, R. Pohanka, and R. C. Buchanan, Editors, American Ceramic Society, Westerville, 1990
- [3] G. Nazri, G. Pistoia, in *Lithium Batteries Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, 2004, 12f

2-Chloro-4-phenylthiazole – A new film-forming additive for electrolytes in lithium-ion batteries

C. Bayer^{(1)*}, C. God⁽¹⁾, M. Schmuck⁽¹⁾, C. Stangl⁽¹⁾,
S. Koller⁽¹⁾

⁽¹⁾Institute for Chemistry and Technology of Materials
Graz University of Technology
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz

*cornelia.bayer@tugraz.at

Abstract

The growing requirements for lithium-ion batteries (LIBs) in the field of electrochemical power sources call for a consistent improvement to achieve the desired cycle- and calendar-life and a higher energy- and power-density.

But there is not only a need to further improvements on the electrodes, also the electrolyte and its film forming properties play an important role.

Propylene carbonate (PC) is like the standard electrolyte component ethylene carbonate (EC) a cyclic carbonate but unfortunately PC is not compatible with the widely used anode material graphite, because solvated Li⁺-ions tend to cointercalate into the active material [1, 2]. Therefore, the PC-based electrolyte has to decompose in a way that the decomposition products form a protective layer (SEI) on the surface of the graphite. For this reason propylene carbonate-based electrolytes are very suitable for the investigation of "film-forming additives".

In this connection, we investigated the compound 2-chloro-4-phenylthiazole (CPT), which influences the SEI-formation process in ethylene carbonate/diethylene carbonate-based (EC/DEC) and also in propylene carbonate-based electrolytes. In contrast to the common film-forming additive vinylene carbonate (VC), 2-chloro-4-phenylthiazole decomposes in a potential range of 1100 mV to 1300 mV against Li/Li⁺. This fact is very meaningful because CPT provides SEI formation before we reach the edge of the potential window of carbonate based electrolytes.

The film forming properties of CPT were surveyed by cyclic voltammetry and constant current cycling and show that CPT improves the SEI formation process.

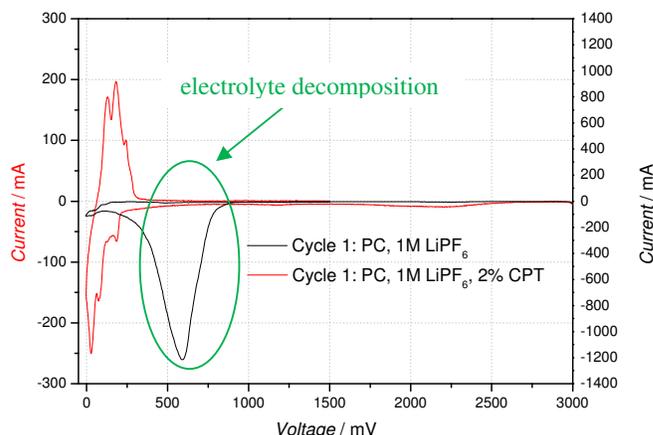


Figure 1: Cycling voltammogram of the first cycle of a KS6 graphite electrode vs. Li/Li⁺ in a.) PC, 1 M LiPF₆ and b.) PC, 1 M LiPF₆, 2 % CPT; scan rate 30 mV*s⁻¹.

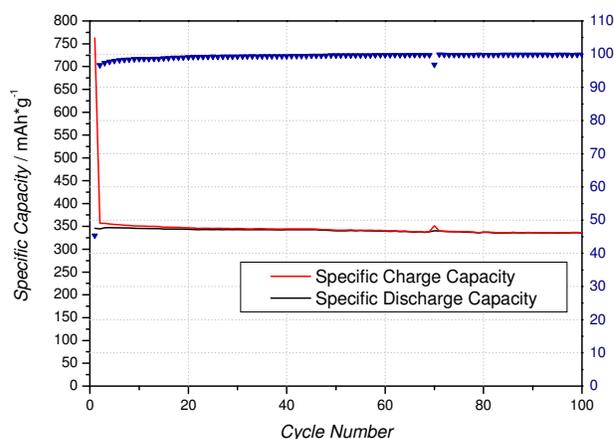


Figure 2: Constant current cycling of a KS6 graphite electrode vs. Li/Li⁺ in EC/DEC, 1 M LiPF₆, 2 % CPT.

References

- [1] C. Korepp, H.J. Santner, T. Fujii, M. Ue, J.O. Besenhard, K.-C. Möller, M. Winter, *Journal of Power Sources*, **2006**, 158, 578-582.
- [2] R. Chen, F. Wu, L. Li, Y. Guan, X. Qiu, S. Chen, Y. Li, S. Wu, *Journal of Power Sources*, **2007**, 172, 395-403.

3-electrode measurements of industrially manufactured Lithium-ion batteries

Stangl C.*, Bayer C., Fuchsichler B., God C., Koller S.

Institute for Chemistry and Technology of Materials
Graz University of Technology, Stremayrgasse 16
A-8010 Graz, Austria

*c.stangl@tugraz.at

Introduction

By now Lithium-ion batteries have acquired a dominant position in state-of-the-art energy storage systems. With the increasing demand for high power applications, especially caused by the automotive branch, a more precise knowledge of the processes inside an industrially manufactured Lithium-ion battery is necessary. Unfortunately the 2-electrode assembly of a conventional battery disallows a separate investigation of the positive and the negative electrode, which would be very important to get information about the kinetic and capacitive balancing of the system. Another point is to reveal the nature of both positive and negative electrode processes during battery cycling [1] as well as the determination of aging effects either on the anode or on the cathode, which can't be distinguished in a normal battery system. To overcome this problem, a third electrode, consisting of Lithium metal, is inserted in industrially manufactured batteries to gain a reference electrode additionally.

Experimental

To maintain the batteries as native as possible, the investigated cells were opened in argon atmosphere and a reference electrode consisting of a Lithium metal foil was implemented. In the following, cycling studies, cyclic voltammetric as well as galvanostatic intermittent titration technique (GITT) measurements were performed.

Results and Discussion

First of all, it was important to verify, that the implementation of the reference electrode won't influence the performance of the battery. Therefore we compared the capacity fading of a conventional battery and the same battery type after assembling of the reference electrode. As shown in *figure 1*, the capacity fading matched in both systems, which indicates that the reference electrode didn't influence the system.

Hereafter with the reference electrode it was possible to obtain data about the real potential of anode and cathode at any stage of lithium-ion insertion and deinsertion. By GITT-measurements, we could gain information about kinetic parameters and balancing of the electrodes. In *figure 2*, the GITT-curve of a battery with Graphite as anode material and Lithium Iron Phosphate as cathode material is shown.

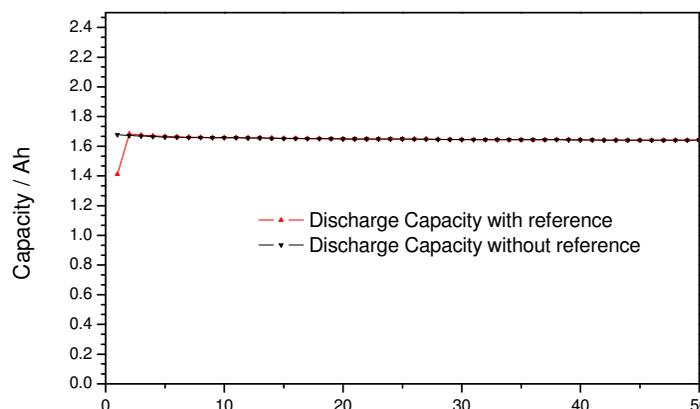


Figure 1: Comparison of capacity fading of an industrial cell with (red) and without implemented reference electrode (black)

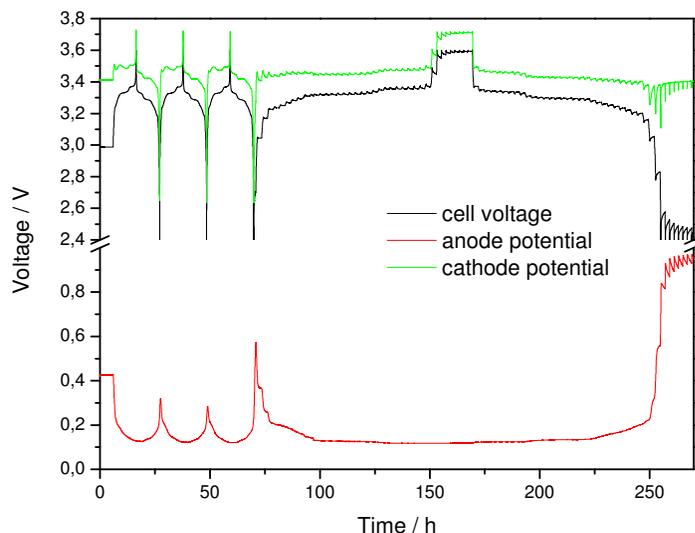


Figure 2: GITT-measurement of an industrial manufactured Lithium-ion battery with cell voltage (black), anode potential (red) and cathode potential (green)

This battery is oversized concerning the anode, which is indicated by the fact that the potential of the negative electrode doesn't drop below 0,12V. For ideal crystalline Graphite, this would theoretically correspond to a mixed $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6/\text{LiC}_6$ phase [2]. In consequence of this fact, the behavior of the cell voltage curve is dominated by the cathode potential.

[1] Qunwei Wu, Wenquan Lu, Jai Prakash in *Journal of Power Sources*, Volume 88, Issue 2, June 2000, 237-242

[2] Besenhard, J. O., Handbook of Battery Materials. Wiley-VCH: Weinheim, 1999;

IMPRESSUM

Verfasser

MAGNA STEYR Fahrzeugtechnik AG & Co KG

Heimo Kreimaier

Liebenauer Hauptstraße 317, 8041 Graz

E-Mail: heimo.kreimaier@magnasteyr.com

Disclaimer

Die Autoren tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider.

Der Klima- und Energiefonds ist nicht für die Weiternutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds

Gumpendorfer Straße 5/22

1060 Wien

office@klimafonds.gv.at

www.klimafonds.gv.at

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH