

# HE-Lion

Hochenergie-  
Lithiumionenbatterien für die Zukunft  
Interne Bezeichnung BMBF: INLB03088008

Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2009 – 31.01.2013  
Berichtszeitraum: 01.02.2009 – 31.01.2013

**Abschlussbericht**  
**Robert Bosch GmbH**



# Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger: <b>Robert Bosch GmbH</b>	Förderkennzeichen: <b>03X4612B</b>
Vorhabensbezeichnung: <b>HE-Lion (Hochenergie – Lithium-Ionen-Batterien für die Zukunft)</b>	
Laufzeit des Vorhabens: <b>01.02.2009 – 31.01.2013</b>	
Berichtszeitraum: <b>01.02.2009 – 31.01.2013</b>	
Projektleiter: <b>Dr. Ralf Liedtke (Tel. 0711/811-38202)</b>	
Unterauftragnehmer: <b>Prof. Dr. Christian Elsässer Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik</b>	

Berichtersteller:

Robert Bosch GmbH, Zentrale Forschung, D-70839 Gerlingen-Schillerhöhe

- Projektleiter: Dr. Ralf Liedtke  
Tel. 0711/811-38202, ralf.liedtke@de.bosch.com
- Projektkoordinator: Dr. Jean Fanous  
Tel. 0711/811-6578, jean.fanous@de.bosch.com

-----  
Datum, Ort

-----  
Datum, Ort

-----  
Dr. Ralf Liedtke

-----  
Dr. Jean Fanous



# HE-Lion

Hochenergie-  
Lithiumionenbatterien für die Zukunft  
Interne Bezeichnung BMBF: INLB03088008

Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2009 – 31.01.2013  
Berichtszeitraum: 01.02.2009 – 31.01.2013

**Schlussbericht**  
**Robert Bosch GmbH**

# Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: <b>Robert Bosch GmbH</b>	Förderkennzeichen: <b>03X4612B</b>
Vorhabensbezeichnung: <b>HE-Lion (Hochenergie – Lithium-Ionen-Batterien für die Zukunft)</b>	
Laufzeit des Vorhabens: <b>01.02.2009 – 31.01.2013</b>	
Berichtszeitraum: <b>01.02.2009 – 31.01.2013</b>	
Projektleiter: <b>Dr. Ralf Liedtke (Tel. 0711/811-38202)</b>	
Unterauftragnehmer: <b>Prof. Dr. Christian Elsässer Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik</b>	

Berichtersteller:

Robert Bosch GmbH, Zentrale Forschung, D-70839 Gerlingen-Schillerhöhe

- Projektleiter: Dr. Ralf Liedtke  
Tel. 0711/811-38202, ralf.liedtke@de.bosch.com
- Projektkoordinator: Dr. Jean Fanous  
Tel. 0711/811-6578, jean.fanous@de.bosch.com

## Inhalt

### Kurzdarstellung

<b>A1. Aufgabenstellung</b>	4
<b>A2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde</b>	5
<b>A3. Planung und Ablauf des Vorhabens</b>	5
<b>A4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde</b>	7
<b>A5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen</b>	8

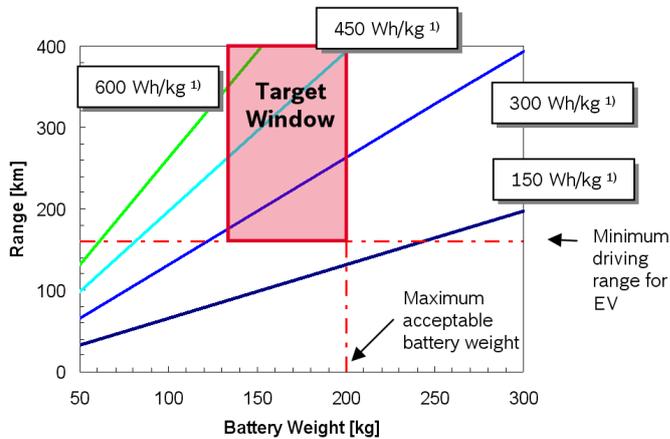
### Eingehende Darstellung:

#### Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen

<b>B1. Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele</b>	9
<b>B2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises</b>	9
<b>B3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit</b>	9
<b>B4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans</b>	9
<b>B5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen</b>	10
<b>B6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses</b>	11

## A1. Aufgabenstellung

Ziel des geförderten Vorhabens war die Herstellung und Bewertung neuartiger Lithium-Zellen mit einer potentiellen Energiedichte  $> 300 \text{ Wh/kg}$ .



**Abb. 1:** Abschätzung der Reichweite eines Elektrofahrzeugs in Abhängigkeit des Batteriegewichts und der Energiedichte verschiedener möglicher Energiespeicher (Daten bezogen auf Zellebene). Die Abschätzung ist normiert auf 1000 kg Fahrzeuggewicht.

Das Mobilitätskonzept des Elektrofahrzeugs gewinnt seitens der Industrie immer mehr an Interesse und Bedeutung. Desto deutlicher wird aber auch, dass Energiespeicher mit einem ausreichenden Energiegehalt für eine gewünschte Fahrleistung fehlen und auf dem Markt noch nicht verfügbar sind. In Abb. 1 ist gezeigt, dass die Reichweite eines Elektrofahrzeugs deutlich mit dem zulässigen Gewicht des eingebauten Energiespeichers skaliert. Seitens der Automobilindustrie wird, bezogen auf ein Gesamtfahrzeuggewicht  $M_{\text{Auto}} = 1000 \text{ kg}$ , eine maximales Gewicht des Energiespeichers (Batterie)  $M_{\text{Bat}} = 200 \text{ kg}$  akzeptiert. Eine weitere Anforderung an ein Elektrofahrzeug ist eine Mindestreichweite von 160 km. Legt man einen Energieverbrauch von  $16 \text{ kWh} / 100 \text{ km}$  zugrunde, so kann man die Reichweite eines Elektrofahrzeugs als Funktion der Energiedichte (Zellebene) und dem Batteriegewicht darstellen. Aus Abb. 1 wird deutlich, dass Lithium-Ionen-Zellen, die nur eine Energiedichte von  $150 \text{ Wh/kg}$  besitzen, ungeeignet sind, um das beschriebene Zielfenster zu erreichen. Eine Energiedichte von mindestens  $300 \text{ Wh/kg}$  ist also wünschenswert, um die oben beschriebene Reichweite darstellen zu können. Neben der Energiedichte muss ein Energiespeichersystem auch eine bestimmte elektrische Leistung bedienen können. Abschätzungen haben ergeben, dass eine Mindestleistung von  $600 \text{ W/kg}$  (Zellebene) erbracht werden muss, um beispielsweise ausreichende Beschleunigungszyklen eines Elektrofahrzeugs zu erlauben. Weiterhin muss damit gerechnet werden, dass die Reichweite eines Elektrofahrzeugs mindestens einmal pro Tag ausgenutzt wird. Damit ergibt sich je nach geforderter Lebensdauer von 5 Jahren eine Mindestzyklenbeständigkeit von ca. 1500 Vollzyklen. Stand der Technik ist der, dass die oben beschriebenen Anforderungen von keinem auf dem Markt befindlichen Energiespeichersystem erfüllt werden können.

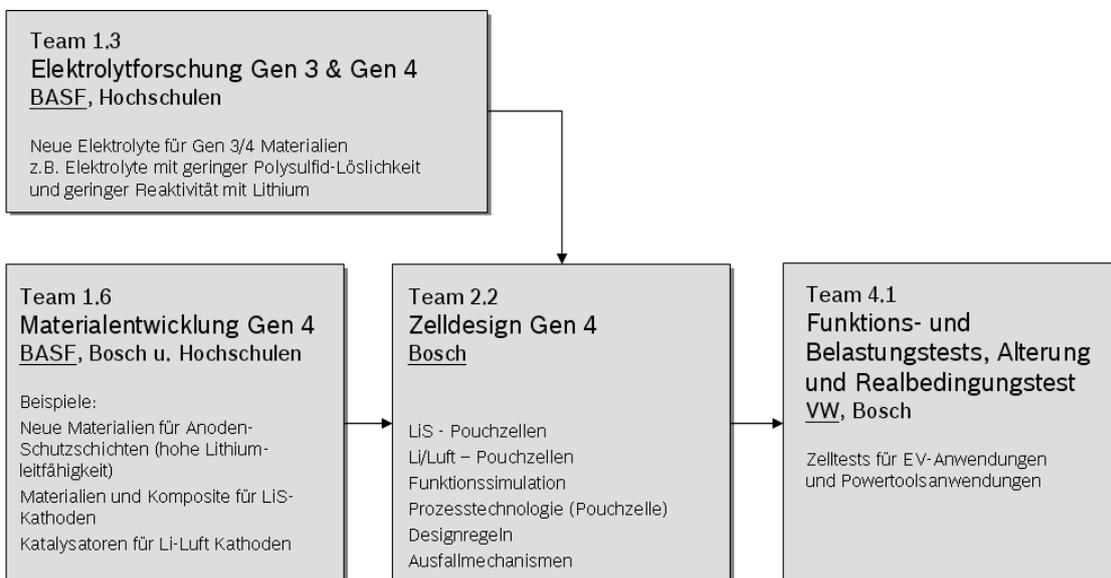
Daher hatte Bosch die Aufgabe in dem geförderten Vorhaben neue Speichersysteme mit neuartigen Basischemien (Lithium-Schwefel und Lithium-Luft) zu erforschen, die das Potential besitzen, diesen Anforderungen gerecht zu werden.

## A2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Bosch ist der größte Automobilzulieferer der Welt und auf mehreren Themen der Elektromobilität und Batterietechnik vertreten. Antriebsaggregate, Lithiumakkumulortechnologie und Leistungselektronik werden an den Standorten Reutlingen, Gerlingen, Leinfelden und Schwieberdingen von mehreren Teams bearbeitet. Diese breit aufgestellte Ausrichtung lieferte optimale Startvoraussetzungen für die Forschung neuer Batteriechemien sowie deren Verarbeitung zu Zellen. Darüber hinaus kann Bosch auf ein großes universitäres Netzwerk zurückgreifen und somit Institute und Forschungseinrichtungen optimal miteinander vernetzen, wodurch die Forschung auf dem Gebiet der Zellchemie signifikant vorangebracht werden kann. Des Weiteren können unsere IngenieureInnen auf eine große Erfahrung in Batterieprojekten zurückgreifen, die u.a. zur weltweit führenden Position bei Elektrowerkzeugen (Bosch Power Tools) geführt hat. Hier werden Waren im Wert von mehreren Milliarden Euro Umsatz in deutschen Werken generiert und an die Weltmärkte geliefert. Es gibt zahlreiche Werkzeuge von Power Tools, die mit Lithium-Akkumulatoren betrieben werden, jährlich werden neue Elektrowerkzeugtypen mit Lithium-Akkumulatoren auf den Markt gebracht.

## A3. Planung und Ablauf des Vorhabens

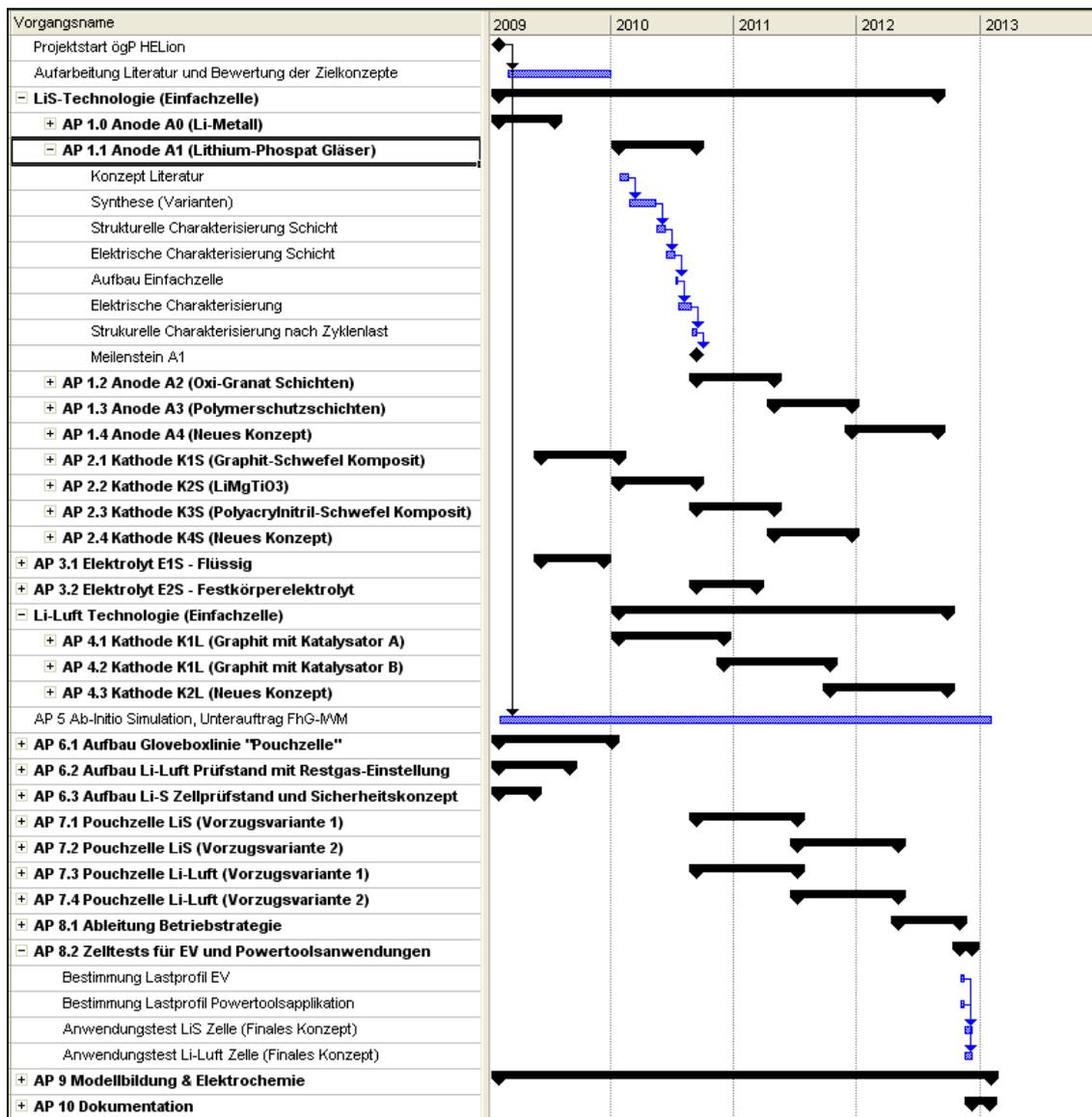
Das Gesamtprojekt teilt sich auf in Generation 3 (Hochvolt-Materialien) und Generation 4 (Post-Li-Ionen Systeme). Bosch war ausschließlich in Gen. 4 vertreten. Dort lässt sich das geförderte Vorhaben wie folgt zusammenfassen:



### Team 1.6 „Materialentwicklung“

In Team 1.6 „Materialentwicklung“ werden verschiedene Anoden, Kathodenkonzepte und Elektrolyte für Lithium-Schwefel-Zellen und Lithium-Luft-Zellen experimentell anhand von Einfachzellen untersucht. Die Details werden in den Abschnitten 3.1 bis 3.2 des fachlichen Abschlussberichts ausführlich beschrieben. Die Arbeitspakete AP1.0 – AP4.3 wurden mit einer Demonstration des Zellkonzepts und einer jeweiligen Bewertung (z.B. Energiedichte und Zyklenbeständigkeit) beendet. Im Meilensteinplan (s.u.) ist der zeitliche Ablauf der einzelnen Arbeitspakete dargestellt.

## Meilensteinplan



### Team 2.2 „Zelldesign Gen 4“

In Team 2.2 „Zelldesign Gen 4“ wurde zunächst eine Gloveboxlinie zur Herstellung von Pouchzellen aufgebaut und installiert. Dieses Arbeitspaket wurde mit einer technischen Abnahme und der Demonstration der Herstellung einer beliebigen Pouchzelle abgeschlossen. Zusätzlich wurden technische Einrichtungen zur elektrischen Charakterisierung der neuen Zellkonzepte aufgebaut. Hierbei standen Sicherheitsaspekte im Vordergrund.

In den Arbeitspaketen 7.1 – 7.4 wurden erstmalig Pouchzellen aus Vorzugsvarianten, die in Team 1.6 bestimmt wurden, hergestellt. Diese Arbeitspakete wurden mit einer Demonstration und der elektrischen Charakterisierung dieser neuen Zelltypen beendet. Ursprünglich sollte nach der erfolgreichen Herstellung dieser Zellen eine geeignete Betriebsstrategie abgeleitet werden, um eine möglichst hohe Lebensdauer der Zellen sicherzustellen (z.B. Einhaltung von noch zu definierenden Spannungsgrenzen). In AP 8.2 sollten die Vorzugszellen unter einer anwendungstypischen Last (Elektrofahrzeug und Powertoolsanwendung) evalu-

iert werden. (Anmerkung.: AP 8.2 wurde unter Team 4.1 „Funktions- und Belastungstest, Alterung und Realbedingungstest geführt).

AP 9 „Modellbildung und Elektrochemie“ hat das gesamte Projekt kontinuierlich begleitet. Ziel war die Aufstellung eines physikalisch-chemischen Zellmodells, mithilfe derer die Zelleigenschaften in bestimmten Grenzen vorhergesagt werden können (Zellsimulation). AP10 schließt das geförderte Vorhaben durch eine Gesamtdokumentation ab.

#### **A4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Die Lithium-Ionen Technologie erhält gerade Einzug in die Automobilindustrie. Insbesondere ist beabsichtigt diese Energiespeicher in Hybridfahrzeugen einzusetzen und die vorherrschende Nickel-Metalhydrid Technologie zu ersetzen.

Die Energiedichten aktuell verfügbarer Systeme variiert zwischen 50 Wh/kg und maximal 200 Wh/kg. Man erwartet, dass eine Erhöhung der Energiedichte oberhalb 250 Wh/kg mit den bisher bekannten und eingesetzten Materialsystemen (oxidische Interkalations-Kathodensysteme) aufgrund der physikalischen Eigenschaften nicht möglich ist. Daher muss nach neuen Energiespeichersystemen und Materialien gesucht werden, die das Potential haben, die hohen geforderten Energiedichten abbilden zu können.

Im Gesamtvorhaben HE-Lion wurden für „Generation 3“-Zellen neue Hochspannungskathoden und neue, temperaturstabile Separatoren entwickelt. Insbesondere bei Belastungen der Materialien von bis zu 5 Volt Zellspannung hat die Weiterentwicklung von bisher unter diesen Bedingungen labilen Komponenten wie Elektrolyt und Additiven einen Schwerpunkt gebildet. Insbesondere durch Erhöhung der Zellspannung sollten sich Energiedichten von bis zu 250 – 300 Wh/kg erzielen lassen. Die Robert Bosch GmbH hat sich auf die Entwicklung von „Generation 4“-Materialien und Zellen konzentriert. Es gibt zwei vielversprechende Kandidaten, die *Lithium-Luft Technologie* und die *Lithium-Schwefel Technologie*. Hier könnten theoretische Energiedichten deutlich höher als 300 Wh/kg darstellbar sein<sup>1,2</sup>. Im Fall der Lithium-Schwefel Technologie wurde bereits demonstriert, dass Energiedichten zwischen 280 Wh/kg und 350 Wh/kg auf Zellebene technisch möglich sind<sup>3,4</sup>.

---

<sup>1</sup> D. Marmorstein et al., J. of Power Sources 89 (2000) 219-226.

<sup>2</sup> J.P Zheng et al., Journal of the Electrochemical Society, 155 (2008)

<sup>3</sup> R.D. Rauh, J. Electrochemical Soc. (1979) 523-527.

<sup>4</sup> Y.M. Lee et al., Journal of Power Sources 119-121 (2003) 964-972.

## **A5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Das Erreichen der Ziele des Projekts war nur durch die enge und kontinuierliche Zusammenarbeit mit den Partner und dem Unterauftragnehmer möglich.

Insbesondere mit BASF wurden die Grundlagen für die Herstellung und Charakterisierung von Testzellen etabliert. Hierzu erfolgte ein intensiver Austausch, der es möglich machte, grundlegende Herausforderungen beim Start in ein neues Themengebiet schnellstmöglich zu lösen.

Des Weiteren wurde mit dem Unterauftragnehmer Prof. Dr. Christian Elsässer (Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik) ab initio-Simulation zu Ionen leitenden keramischen Materialien durchgeführt.

Darüber hinaus bestand auch kontinuierlich Kontakt zum Lehrstuhl von Prof. Dr. Siegfried Waldvogel (Universität Mainz) bezüglich der Synthese von organischen Modellsubstanzen, die aus den bei Bosch hergestellten Materialien abgeleitet wurden.

Außerdem erfolgte ein Austausch mit Prof. Dr. Frank Endres (TU Clausthal), Prof. Dr. Petr Novak (Paul Scherrer Institut), Prof. Dr. Paul Heitjans (Universität Hannover), Prof. Dr. Jürgen Janek (Universität Gießen), Prof. Dr. Helmut Ehrenberg (KIT) sowie mit der Firma Freudenberg (Dr. Christoph Weber und Dr. Michael Roth).

## **Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen**

### **B1. Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele**

Eine ausführliche Beschreibung der Forschungsergebnisse in Bezug auf die Ziele kann dem fachlichen Abschlussbericht entnommen werden.

### **B2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

An dieser Stelle sei auf den abschließend zu erstellenden Verwendungsnachweis unseres verantwortlichen Administrators Hr. Borak verwiesen.

### **B3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Gegenstand des vorgestellten Projekts ist eine neuartige Technologie, die dank der prognostizierten überdurchschnittlich hohen Energiedichten breite Einsatzmöglichkeiten verspricht und im Erfolgsfall den Industriestandort Deutschland als Technologieträger stärken kann. Im historischen Kontext gesehen haben sich immer genau dann neue Produkte auf dem Weltmarkt ergeben, wenn geeignete Energiespeicher zur Verfügung stehen. Viele grundlegende wissenschaftliche und technologische Fragen sind noch offen, so dass aus heutiger Sicht ein hohes Erfolgsrisiko bei der Entwicklung besteht. Der Lösung der anstehenden Fragen hat sich das Konsortium von Partnern aus Industrie, Hochschulen und Instituten gewidmet, die aufgrund ihrer bisherigen Arbeit die notwendigen Sachkenntnisse und Erfahrungen für die erfolgreiche Forschungs- und Entwicklungsarbeit mitbrachten. Die Wichtigkeit dieser Arbeit lässt sich auch daran erkennen, dass die Aktivitäten im neuen, vom BMWi öffentlich geförderten Projekt alpha-Laion weitergeführt werden.

### **B4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

#### Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die Entwicklung des Marktes für elektrische Energiespeicher im Automobilsektor wird im Wesentlichen durch die aktuelle Lage auf dem Ölmarkt getrieben. Durch steigende Ölpreise werden neue Mobilitätskonzepte erforderlich, die eine geringere, oder noch besser keine Abhängigkeit von erdölbasierenden Kraftstoffen und Energiespeichern aufweisen. Elektrofahrzeuge sind ein mögliches Konzept, mit dem der Verknappung an fossilen Rohstoffen begegnet werden kann. Aus technischer Sicht sind fast alle Komponenten zur Herstellung eines Elektrofahrzeugs verfügbar. Eine wesentliche Ausnahme ist der elektrische Energiespeicher, der Reichweiten > 160 km eines Elektrofahrzeugs zuverlässig ermöglicht. Sollte es gelingen, neuartige Energiespeicher mit einer besonders hohen Energiedichte > 300 Wh/kg auf Zellebene und einer ausreichenden Zyklenfestigkeit > 1500 Vollzyklen herzustellen, wird dies den Automobilmarkt revolutionieren. Ein dynamisch wachsendes Marktsegment wird sich der Bosch-Gruppe dann erschließen, wenn es ihr gelingt, diese Technologie zur Serienreife zu führen. Die Schaffung neuer Arbeitsplätze und Produktionslinien in der Bosch-Gruppe wäre in diesem Fall sehr wahrscheinlich.

#### Wissenschaftlich-technische Erfolgsaussichten

Die bereits beschriebenen Ziele im Projekt sind aus der bisherigen Forschungserfahrung der Partner heraus realistisch, aber ambitioniert gewählt. Es handelt sich um eine Forschungsarbeit bei der weitgehend Neuland betreten wurde und deren Ausgang nicht vorhersehbar war.

Diesem Risiko, welches die Robert Bosch GmbH trug, stehen hohe Erwartungen im Erfolgsfall gegenüber. Zusammenfassend existieren insgesamt erhebliche Risiken, die die wissenschaftlich-technischen Erfolgsaussichten durchaus beeinträchtigen. Um die Risiken zu minimieren wurden mehrere aussichtsreiche Hochenergie-Zelltypen (Lithium-Schwefel Zelle, Lithium-Luft Zelle) erforscht und gegeneinander bewertet. Zudem vereinten die Partner im Verbund alle notwendigen Kompetenzen, um die beschriebenen Probleme zu lösen. Durch die erarbeiteten wissenschaftlichen Ergebnisse bzgl. der Lithium-Schwefel Technologie im Projekt HELion ist Bosch der Einführung dieser neuen Technologien einen wesentlichen Schritt näher gekommen. Basierend auf der aktuellen Einschätzung der Technologiereife erwartet Bosch eine Einführung der Lithium-Schwefeltechnologie voraussichtlich nach 2020.

#### Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Bosch erwartete aus HELion grundsätzliche Erkenntnisse zur Wirkungsweise von Li-Ionen Batteriezellen mit neuen Material- und Prozesskonzepten für hohe Energiedichten. Ziel von Bosch war es nicht, dass aus HELion bereits ein serienfähiges Zellkonzept abgeleitet werden kann. Das Aufklären von Wirkzusammenhängen auf Kathodenseite ist Bosch im Rahmen von HELion gelungen und kann nun im Rahmen des öffentlich geförderten Projektes „alpha-Laion“ (BMW) genutzt werden, um die Herausforderungen der Li-Metallanode verstärkt anzugehen. In diesem Projekt ist im Erfolgsfall ein größerer Teil der Wertschöpfungskette abgebildet.

Bosch hat keine Verpflichtung mit Dritten (z. B. Joint-Venture-Partnern), die aus HELion gewonnenen Forschungserkenntnisse offenzulegen.

#### **B5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

In zahlreichen Publikationen werden verschiedene Kathodenkonzepte für Lithium-Schwefel-Zellen beschrieben. Ob es sich hierbei immer um einen signifikanten Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik oder den bei Bosch erzielten Ergebnissen handelt, lässt sich aufgrund häufig unzureichender Angaben nur schwer einschätzen. Dies soll anhand eines Beispiels erläutert werden: Wenn die Beladung einer Kathode mit Aktivmaterial gering ist, so kann in einem Zyklus auch weniger Ladung transferiert werden. Dies beinhaltet auch eine geringere Alterung der Batterie, die im Wesentlichen von der transferierten Ladungsmenge abhängt (vgl. fachlicher Abschlussbericht). So kann bei in der Publikation fehlender Beladung auch keine Zyklenzahl verglichen werden, da die Zyklen selbst hinsichtlich ihrer Ladungsmenge nicht äquivalent sind.

Ähnlich verhält es sich bei Lithium-Luft-Zellen, wo häufig über (u. U. unbeabsichtigt) nicht vergleichbare Zellen berichtet wird.

Grundsätzlich kann aber festgehalten werden, dass Bosch mit den im Rahmen dieses Projekts untersuchten Materialien stets den Stand der Technik nachstellen oder verbessern konnte.

## **B6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses**

J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, Ä. Andresen, M. R. Buchmeiser: Structure-Related Electrochemistry of Sulfur-Poly(acrylonitrile) Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Chem. Mater.*, 23, 5024-5028 (2011)

A. Logéat; Experimental Study on Lithium-conducting Garnet Ceramics as Solid Electrolyte, 2011

A. Logéat, T. Köhler, U. Eisele, B. Stiaszny, A. Harzer, M. Tovar, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, B. Kozinsky, *Solid State Ionics* 206 (2012) 33–38

J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, M. Rolff, M. B. M. Spera, M. Tenzer and M. R. Buchmeiser: Correlation of the Electrochemistry of Sulfur-Poly(acrylonitrile) Composite Cathodes with its Molecular Structure, *J. Mater. Chem.*, 22, 23240-23245 (2012)

C. Sorhage: Mikrostruktur-Eigenschaftsbeziehungen der Kathode einer Lithium-Schwefel-Batterie, *ISBN: 978-3-18-374705-4* (2012)

H. Ogihara, Lithium Titanate Ceramic System as Electronic and Li-ion Mixed Conductors for Cathode Matrix in Lithium-Sulfur Battery, *Ph.D Thesis*, Karlsruhe Institute of Technology (2012).

J. Fanous, M. Wegner, M. B. M. Spera, M. R. Buchmeiser: Poly(acrylonitrile)-Sulfur Composite-Based Lithium-Sulfur Batteries with High Energy Density and Cycling Stability, *submitted* (2013)

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN entfällt	2. Berichtsart Abschlussbericht	
3a. Titel des Berichts Abschlussbericht Forschungsprojekt „Hochenergie – Lithium-Ionen-Batterien für die Zukunft“ – Beitrag der Robert Bosch GmbH		
3b. Titel der Publikation Abschlussbericht Forschungsprojekt „Hochenergie – Lithium-Ionen-Batterien für die Zukunft“ – Beitrag der Robert Bosch GmbH		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Dr. Ralf Liedtke, Dr. Jean Fanous	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.01.2013	6. Veröffentlichungsdatum Nach erfolgter Freigabe
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n)) Dr. Ralf Liedtke, Dr. Jean Fanous	7. Form der Publikation TIB-Schlussbericht (nicht vertraulich)	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Robert Bosch GmbH Zentralbereich Forschung und Vorausbildung Postfach 10 60 50 70049 Stuttgart	9. Ber. Nr. Durchführende Institution Nr.-Vergabe nach erfolgter interner und Freigabe durch die Projektpartner	
	10. Förderkennzeichen 03X4612B *)	
	11a. Seitenzahl Schlussbericht 11	
	11b. Seitenzahl Fachbericht 30	
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	12. Literaturangaben 4 (Schlussbericht) + 3 (Fachbericht)	
	14. Tabellen 0	
	15. Abbildungen 1 (Schlussbericht) + 26 (Fachbericht)	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) keine		
18. Kurzfassung <p>1. Derzeitiger Stand von Wissenschaft und Technik Lithium-Ionen-Batterien besitzen derzeit eine Energiedichte von ca. 100-150 Wh/kg. Um höhere Energiedichten und somit größere Reichweiten in Elektrofahrzeugen zu realisieren, wird aktuell intensiv an der Lithium-Schwefel bzw. Lithium-Luft-Technologie geforscht</p> <p>2. Begründung/Zielsetzung der Untersuchung Sowohl die Schwefel- als auch die Luft-Kathode zeigen aktuell eine starke Degradation beim Laden und Entladen. Ziel der Untersuchungen war es, diese Mechanismen zu identifizieren und eine Verbesserung zu erzielen.</p> <p>3. Methode Sowohl für die Kathode als auch den Elektrolyten wurden mehrere Konzepte entwickelt und untersucht.</p> <p>4. Ergebnis Die Konzepte zeigen vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der drei wichtigsten Batteriekennzahlen Zyklenstabilität (Lebensdauer), Energiedichte und Ratenfähigkeit.</p> <p>5. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten Die Ergebnisse zeigen, dass weiterführende Arbeiten durchgeführt werden sollten, um die Technologie zeitnah in kommerziell erhältlichen Produkten zu etablieren.</p>		
19. Schlagwörter Lithium-Batterie, Lithium-Schwefel, Schutzschicht, Keramik, Polymer		
20. Verlag kein	21. Preis kein	

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.



# HE-Lion

Hochenergie-  
Lithiumionenbatterien für die Zukunft

Interne Bezeichnung BMBF: INLB03088008

Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2009 – 31.01.2013

Berichtszeitraum: 01.02.2009 – 31.01.2013

**Fachlicher Abschlussbericht**  
**Robert Bosch GmbH**

# Fachlicher Bericht

Zuwendungsempfänger: <b>Robert Bosch GmbH</b>	Förderkennzeichen: <b>03X4612B</b>
Vorhabensbezeichnung: <b>HE-Lion (Hochenergie – Lithium-Ionen-Batterien für die Zukunft)</b>	
Laufzeit des Vorhabens: <b>01.02.2009 – 31.01.2013</b>	
Berichtszeitraum: <b>01.02.2009 – 31.01.2013</b>	
Projektleiter: <b>Dr. Ralf Liedtke (Tel. 0711/811-38202)</b>	
Unterauftragnehmer: <b>Prof. Dr. Christian Elsässer Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik</b>	

Berichtersteller:

Robert Bosch GmbH, Zentrale Forschung, D-70839 Gerlingen-Schillerhöhe

- Projektleiter: Dr. Ralf Liedtke  
Tel. 0711/811-38202, ralf.liedtke@de.bosch.com
- Projektkoordinator: Dr. Jean Fanous  
Tel. 0711/811-6578, jean.fanous@de.bosch.com

## Inhaltsverzeichnis

AP 1: Anode (Lithium).....	4
AP 1.0 Methoden zur Reinigung von Lithium-Metall Oberflächen .....	4
AP 1.1 Konzept A1: Schutzschichten auf Basis Lithium-Phosphat/Sulfid-Gläser .....	4
AP 1.2 Konzept A2: Oxidische Granat-Schutzschichten .....	5
AP 1.3 Konzept A3: Schutzschichten auf Polymerbasis.....	6
AP 1.4 Konzept A4: Neues Konzept .....	7
AP 2: Kathoden für Lithium-Schwefel-Systeme.....	10
AP 2.1 Konzept K1S: Schwefel-Graphit-Komposit .....	10
AP 2.2 Konzept K2S: Keramik-Schwefel-Komposit.....	11
AP 2.3 Konzept K3S: Polymer-Schwefel-Komposit.....	13
AP 3: Elektrolyte .....	15
AP 3.1 Konzept E1S: Flüssiger Elektrolyt .....	15
AP 3.2 Konzept E2S: Festkörperelektrolyt .....	16
AP 5 Ab-Initio Simulation, Unterauftrag FhG-IWM .....	17
AP 6: Prozesstechnologie Zelle und Prüfstände .....	23
AP 6.1 Aufbau Prozesslinie .....	23
AP 6.3 Aufbau Zellprüfstand für Lithium-Schwefelzellen.....	24
AP 7: Aufbau Pouchzelltechnologie .....	25
AP 8: Betriebsstrategie und Zelltests .....	28
AP 9 Elektrochemie, Modellbildung und Zellsimulation .....	29
Elektrochemische Charakterisierung .....	29

## **AP 1: Anode (Lithium)**

### **AP 1.0 Methoden zur Reinigung von Lithium-Metall Oberflächen**

Die Oberfläche der metallischen Lithium-Anoden wird während des Aufbaus der Testzellen in der Glovebox standardmäßig durch Abschaben der Deckschicht mithilfe eines abgerundeten Werkzeugs mechanisch gereinigt.

Daneben wurde eine Methode erprobt, die Lithium-Oberfläche mit einem aufgerauten Polymer-Schwamm zu reinigen. Die gereinigte Metalloberfläche ist dabei deutlich glatter als bei der ersten Methode. Das Lithium neigt bei dieser Methode allerdings zu beschleunigter Oxidation, vermutlich aufgrund von Kontamination durch ausgasende organische Verbindungen (Treibmittel, Weichmacher) aus dem Schwamm.

Neben der Reinigung wurde die gezielte Kontamination von Lithium-Metall untersucht. Dazu wurde ein zuvor mechanisch gereinigtes, blankes Stück Lithium einer trockenen Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Dabei konnte die Reaktion des Lithiums zu schwarzem Lithiumnitrid innerhalb weniger Stunden beobachtet werden. Das Lithium-Metall reagiert dabei auch im Volumen vollständig, was die aus der Literatur bekannte Durchlässigkeit der Nitridschicht bestätigt. Die Vollständigkeit und Geschwindigkeit der Reaktion war allerdings überraschend. Nicht untersucht wurde die Hypothese, dass Lithium in einer trockenen Stickstoff/Sauerstoff-Atmosphäre durch Oxidbildung vermutlich so schnell oberflächlich passiviert, dass keine vollständige Reaktion bis ins Volumen stattfindet.

### **AP 1.1 Konzept A1: Schutzschichten auf Basis Lithium-Phosphat/Sulfid-Gläser**

Um die Funktion eines keramischen Ionenleiters zu testen, wurden Pouch-Zellen mit einer dünnen Platte eines Lithiumionen leitenden Keramikmaterials aufgebaut. Als Elektroden dienten zwei Lithiumfolien auf Kupferableitern. Durch Anlegen einer geringen Spannung sollte Lithium durch den keramischen Ionenleiter von einer Elektrode zur anderen fließen und sich dort abscheiden. Als Puffer und zur Verbesserung des Kontaktes zwischen Ionenleiter und Lithiumelektrode wurde ein poröses Separatorvlies mit etwas flüssigem Elektrolyten eingesetzt. Bereits bei niedrigen Spannungen wurden Stromraten erzielt, die vergleichbar zu denen einer identisch aufgebauten Zelle mit einem flüssigen Elektrolyten waren. Erwartet wurde wegen der geringeren Ionenleitfähigkeit des Keramikseparators aber ein deutlicherer Unterschied der Spannungsniveaus. Nach dem Öffnen der Zelle wurde beobachtet, dass der Keramikseparator Risse sowie Verfärbungen aufwies. Wahrscheinlich entstanden bereits beim Evakuieren der Zelle Spannungen in der Keramik, welche durch das dendritische Wachstum des Lithiums verstärkt wurden, die zu Defekten im keramischen Material führten. Das weitere Lithiumwachstum erfolgte dann dendritisch an den Stellen der höchsten Leitfähigkeit, den Defektstellen, und verstärkte die vorhandenen Defekte. Daraus wurde abgeleitet, dass dünne, harte und spröde keramische Materialien in einer Lithium-Schwefel-Zelle nur verwendet werden können, wenn diese gegen mechanische Verformungen stabilisiert werden können, um Spannungen und Risse zu vermeiden. Solche Stützstrukturen führen aber zu einer Zunahme der Zellmasse und einer Abnahme der erreichbaren Energiedichte. Ziel

sollte daher die Entwicklung von flexibleren Schutzschichten sein, welche die Volumenänderungen der Anode tolerieren.



**Abb. 1:** Keramischer Ionenleiter nach dem Zyklieren zweier Lithium-Anoden. Durch Spannungen in der Pouch-Zelle entstehen Risse in der dünnen und harten Keramik.

#### **AP 1.2 Konzept A2: Oxidische Granat-Schutzschichten**

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Granat ist unser bevorzugtes Material für den Schutz der Li-Metallanode im Rahmen des HELion-Projektes. Für die Synthese des Materials kam eine Festkörperreaktionsroute der Oxide bzw. Carbonate zum Einsatz. Hierzu wurden stöchiometrische Mengen von hochreinen Ausgangsmaterialien ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und die entsprechenden Oxide der gewünschten Dotierstoffe) verwendet. Nach dem Kalzinieren wurde das Kalzinat zu Tabletten verpresst und gesintert.

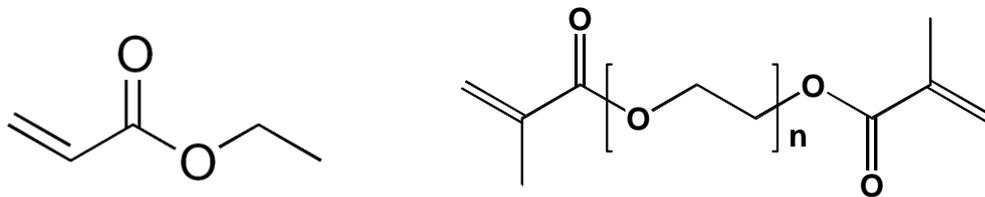
Zu Beginn des HELion-Projektes wurde das Augenmerk auf die Erhöhung der Li-Ionenleitfähigkeit von gesinterten Tabletten gelegt. Hierfür wurden mittels Dotierung die Ladungsträgerdichte, die Gitterparameter des Kristalls und die Kristallstruktur verändert. Eine hohe Leitfähigkeit von bis zu  $8(1) \cdot 10^{-4}$  S/cm wurde generell nur für die kubische Kristallstruktur erreicht. Der Leitungsmechanismus wurde mittels DFT- und MD-Berechnungen aufgeklärt, wobei sich zeigte, dass ungünstige Li-Ionenkonfigurationen die Diffusion der Li-Ionen einschränken.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die offene Porosität der gesinterten Proben minimiert. Die geringste Porosität wurde mit der chemischen Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,4}\text{Li}_{5,3}\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Zr}_{1,5}\text{O}_{12}$  erreicht. Mikrostrukturuntersuchungen und Röntgenbeugung zeigen einen signifikanten Anteil von Nebenphasen (vorrangig Lithiumaluminiumoxide), welche mit großer Wahrscheinlichkeit im Zusammenhang mit der geringen Porosität zu sehen sind.

Die Zyklierungsversuche von Vollzellen mit Li-Anoden waren nicht erfolgreich, da die Perkolation von abgeschiedenem Lithium in den Festelektrolyten trotz der geringen Porosität nicht verhindert werden konnte. Die Austauschstromdichte an der Grenzfläche zwischen Li-Anode und  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Granat wurde mittels Impedanzspektroskopie an symmetrischen Li/Granat/Li-Zellen bestimmt. Typische Werte lagen im Bereich  $1\text{-}10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

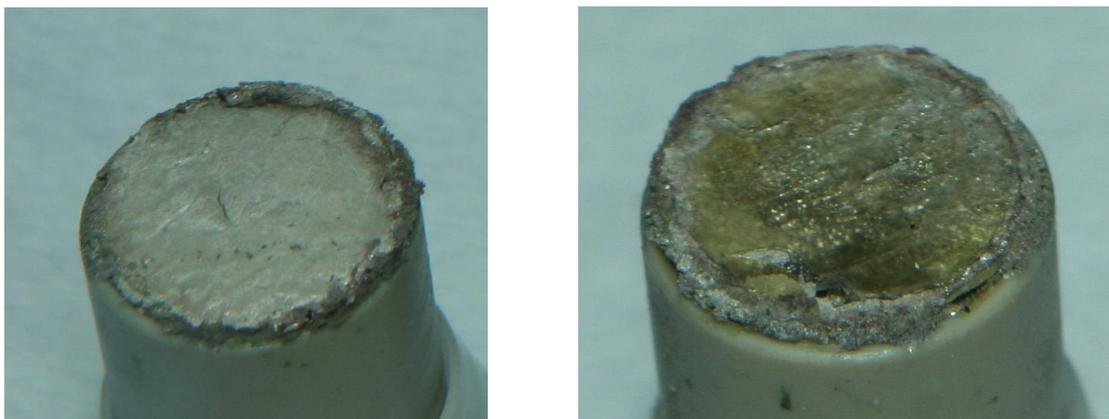
### AP 1.3 Konzept A3: Schutzschichten auf Polymerbasis

Ziel war es, neben keramisch basierten Schutzschichten auch Konzepte auf Polymer-/Kompositbasis zu verwirklichen und diese auf ihre Einsatzfähigkeit hin zu untersuchen. Metallisches Lithium löst sich während des Zyklierens ungleichmäßig auf und scheidet sich ebenso inhomogen wieder ab. Daraus resultiert ein dendritisches Aufwachsen, welches zu einer ständigen Elektrolytzersetzung und Kurzschlußbildung führt. Ein Ansatz dieses Verhalten zu unterdrücken bzw. zu vermindern, besteht in dem Aufbringen von Schichten auf das Lithium. Neben keramischen Schichten sind hier Schichten auf Polymerbasis zu nennen. Hierbei zeigen Schichten auf Polyacrylatbasis in der Literatur ein verbessertes Zyklenverhalten. Aus diesem Grund wurde eine Monomermischung aus Ethylacrylat und Poly(ethylenglykol)dimethacrylat im Verhältnis 1 : 1 mit dem Elektrolyten (DOL, DME, LiTFSI) und einem Photoinitiator direkt auf der Lithiumoberfläche mittels UV-Strahlung polymerisiert.



**Abb. 2:** Eingesetzte Acrylatmonomere

In Abb. 3 ist ein Lithiumelektrodenstempel nach 8 Lithiumauflösungen und -abscheidungen zu sehen. Man erkennt deutlich, dass die Schicht am Rand und teilweise in der Mitte aufgebrochen ist. Sobald die Schutzschicht beschädigt ist, wandert das Lithium nicht mehr durch die Polymerschicht, sondern wächst von den Bruchstellen weiter, da dort der Widerstand deutlich geringer ist.

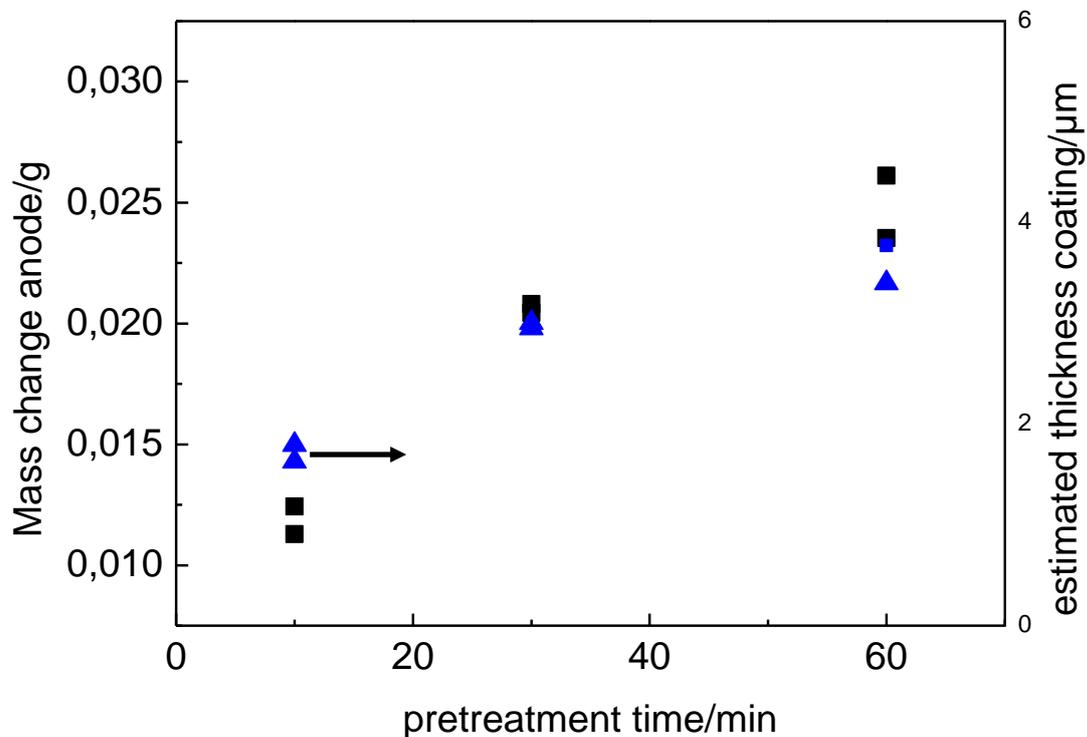


**Abb. 3:** Lithiumelektrode mit Polymerschicht nach acht Lithiumauflösungen und -abscheidungen (links: Elektrode mit aufgewachsenem Lithium auf der Polymerschicht; rechts: Elektrode mit entfernter Lithiumschicht).

#### AP 1.4 Konzept A4: Neues Konzept

Alternativ zu den zuvor genannten Verfahren, bei denen eine Schutzschicht aus Polymer, Keramik oder einem Komposit beider Materialien auf die Lithiumoberfläche aufgebracht wird, besteht die Möglichkeit, direkt durch Reaktion der Lithiumoberfläche mit einem entsprechenden Reagenz eine Lithiumionen leitende, unlösliche Schutzschicht zu erzeugen. Beispiele hierfür sind die Reaktion mit Stickstoff  $N_2$  unter Bildung von  $Li_3N$  oder  $CO_2$  unter Bildung von  $Li_2CO_3$ . Durch Vorbehandlung der metallischen Lithiumoberfläche mit einem Reagenz in wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan konnte eine unlösliche, dünne keramische Schicht erzeugt werden. Das nasschemisch erzeugte Schichtsystem soll als Modellsystem zum Verhalten einer dünnen, harten keramischen Schicht auf dem metallischen Lithium untersucht werden.

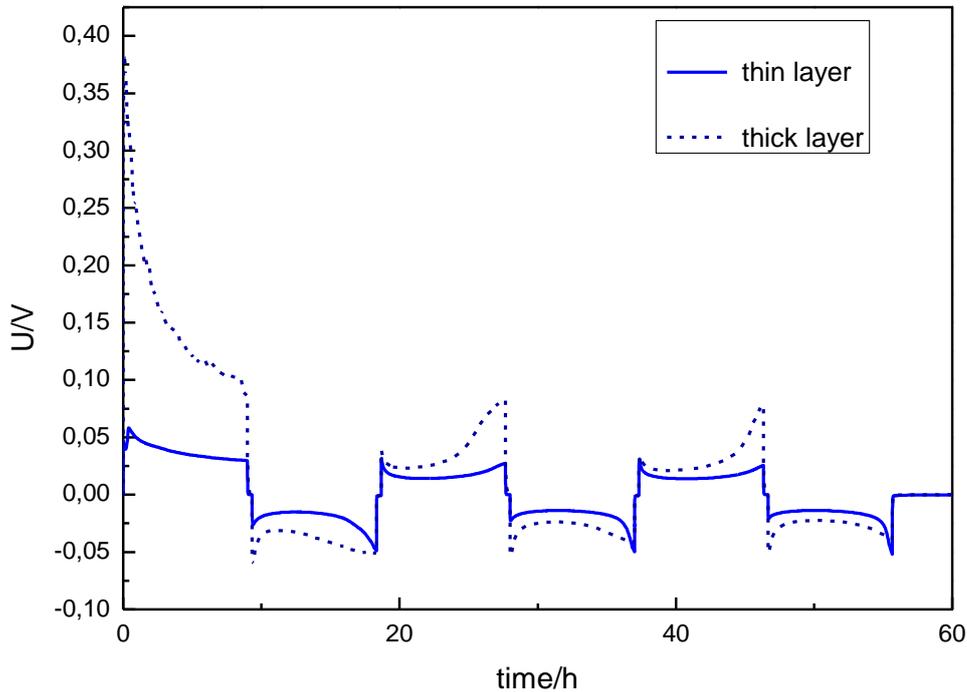
Abb. 4 zeigt die Massenänderung einer Lithiumanode mit der Vorbehandlungszeit. Längere Vorbehandlungszeiten führen zu größeren Massenzunahmen und damit auch zunehmenden Schichtdicken, welche aus der Massenzunahme abgeschätzt werden.



**Abb. 4:** Abhängigkeit der Massenzunahme der Lithium-Anode mit der Vorbehandlungsdauer. Die Schichtdicke wurde aus der Massenzunahme abgeschätzt.

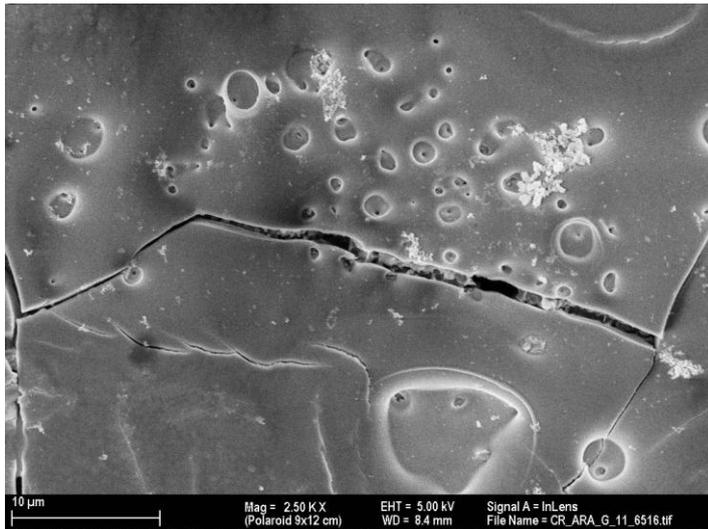
So erhaltene keramische Schutzschichten wurden in Pouchzellen mit zwei vorbehandelten Lithiumanoden elektrochemisch getestet. Dabei wurden mehrere Lade-/ Entladezyklen bei unterschiedlichen Stromdichten durchfahren, um das Verhalten der Lithiumanoden zu untersuchen (Abb. 5). Dickere Schichten zeigen eine höhere notwendige Spannung bei gleicher Stromstärke. Dies deutet auf einen höheren Schichtwiderstand hin, was zu einer Zunahme des Widerstandes mit größerer Schichtdicke passt. Mit der Zeit gleichen sich die Span-

nungsverläufe allerdings weiter an. Dies könnte mit der Ausbildung von Defekten mit zunehmender Zyklenzahl erklärt werden.



**Abb. 5:** Spannungsverlauf von zwei Lithium-Lithium-Zellen mit unterschiedlichen Vorbehandlungsschichten bei 5 mA Stromstärke. Deutlich ist die bei größerer Schichtdicke erforderliche Spannung erkennbar.

Die Abb. 6 zeigt REM- und optische Aufnahmen von vorbehandelten Lithiumoberflächen nach dem Zyklieren. Die REM-Untersuchungen zeigen, dass trotz der aufgetragenen Beschichtung ein dendritisches Wachstum des Lithiums erfolgt. Die Oberfläche zeigt nach einigen Zyklen ein lokales Dendritenwachstum, das die Lithiumoberfläche nach und nach weiter bedeckt. Teilweise ist erkennbar, dass die Dendriten durch die harte Schicht hindurchwachsen. Die dabei auftretenden Spannungen führen zu einem Reißen der harten Schicht. Durch solche Defekte erfolgt bevorzugt ein Transport der Lithiumionen, so dass ein lokales Dendritenwachstum erfolgt, welches zu einer weiteren Defektbildung führt. Dies erklärt, warum die Widerstände der Schutzschichten mit der Zeit abnehmen. Da der Lithiumionentransport bevorzugt durch die Defektstellen erfolgt, und die Zahl der Defekte mit der Zeit anwächst, sinken der Zellwiderstand und damit die notwendige Spannung.



**Abb. 6:** REM-Aufnahme einer beschichteten Lithium-Anode nach dem Zyklieren. Die harte dünne Schicht auf dem Lithium neigt zur Rissbildung. Die Lithiumabscheidung erfolgt bevorzugt an Defektstellen. Die wachsenden Dendrite erzeugen weitere Defektstellen, an denen die Dendritbildung erfolgen kann.

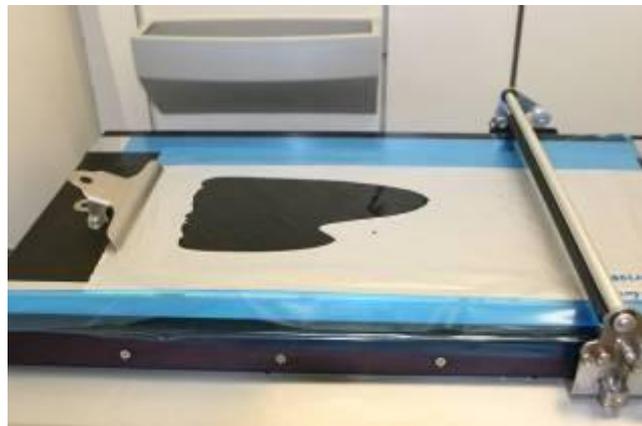
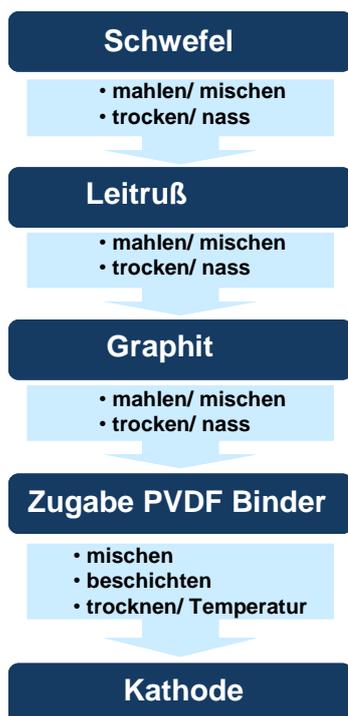
## AP 2: Kathoden für Lithium-Schwefel-Systeme

### AP 2.1 Konzept K1S: Schwefel-Graphit-Komposit

Ziel des Arbeitspaketes ist die Herstellung von Kathoden für Lithium-Schwefel-Batterien auf Basis von Schwefel und Leitkohlenstoff.

Bei der Herstellung der Kathoden wurden verschiedene Ziele verfolgt. Die Kathoden sollten einen möglichst hohen Schwefelgehalt aufweisen, um eine hohe Kapazität und Energiedichte der zukünftigen Zellen zu ermöglichen. Weiter sollten die Schichtdicken ausreichend hoch sein, um eine große Menge Aktivmaterial in der Batterie zu ermöglichen, was wiederum Voraussetzung für eine hohe Energiedichte ist. Weiter sollten die Kathoden eine hohe Lebensdauer der Batterie ermöglichen und eine möglichst hohe spezifische Kapazität aufweisen.

Im Forschungsprojekt wurde ein Laborverfahren zur Beschichtung von Trägerfolien mit der Schwefel-Leitkohlenstoff-Mischung erarbeitet. Das Verfahren gliedert sich in einen Mahlprozess der Rohstoffe, das Dispergieren der Schwefel-Leitkohlenstoff-Mischung in einer binderhaltigen Lösung sowie das anschließende Beschichten eines Stromableiters. Die beschichteten Stromableiter werden abschließend im Vakuum getrocknet. Abb. 7 zeigt ein Flussdiagramm des Prozessablaufes sowie exemplarisch die Beschichtung einer Aluminiumfolie im Labor.



**Abb. 7** Links: Flussdiagramm der Herstellung von Schwefel-Leitkohlenstoff-Kathoden. Rechts: Beschichtung von Stromableitern mit Schwefel-Leitkohlenstoff-Mischungen im Labormaßstab.

Im weiteren Verlauf werden verschiedene Parameter, wie z.B. der Mahlprozess, die Ausgangsmaterialien oder die Kathodenpräparation untersucht.

## Alterung von LiS-Zellen

Zur Verbesserung der Lebensdauer der LiS-Batterie ist es notwendig, die Prozesse, die zur Alterung der Batterien führen, im Detail zu verstehen. Besonders auffällig ist bei LiS-Zellen der kontinuierliche Verlust an Kapazität mit jedem weiteren Lade-Entladezyklus.

Alterungsmessungen wurden durchgeführt, um die wesentlichen Alterungsmechanismen weiter zu verstehen. Herkömmliche Schwefel-Kohlenstoff-Kathoden wurden verwendet, um die Alterung der Zellen besser zu verstehen.

Es wurden deshalb Pouchzellen nach unterschiedlichen Alterungszuständen analysiert und die Massenänderung der Lithiumanode gegenüber dem Neuzustand bestimmt. In der Grafik ist erkennbar, dass mit zunehmender Zyklenzahl die Masse der Anode anwächst. Durch die Messpunkte, die aufgrund der teilweise sehr unbeständigen Ablagerungen auf der Anode streut, ist eine einfache Polynomfunktion gefittet, die den Trend verdeutlicht. Zieht man im Vergleich den Kapazitätsverlust einiger ausgewählter Zellen heran, so gibt der Kapazitätsverlust den Trend der Massenzunahme recht gut wieder. Da es sich bei den Belägen nur um in org. Lösemitteln unlösliche Verbindungen handelt, kann davon ausgegangen werden, dass der wesentliche Alterungsmechanismus die Abscheidung von  $\text{Li}_2\text{S}$  auf der Anodenseite darstellt.

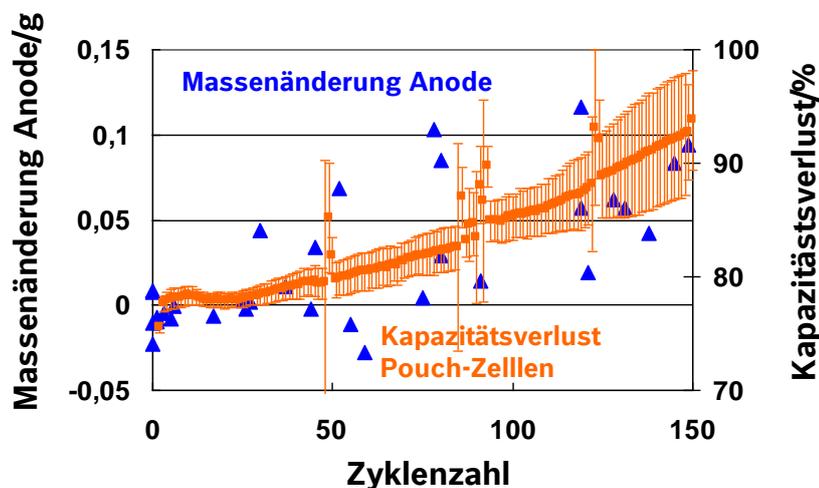


Abb. 8: Massenänderung der Anode mit der Zyklenzahl

## AP 2.2 Konzept K2S: Keramik-Schwefel-Komposit

Ein Mischleiter mit einer elektronischen und ionischen Leitfähigkeit von mindestens  $\sim 10^{-2}$  S/cm wird gesucht als Matrix für die Kathode einer Li/S-Batterie. Untersucht wurden Keramiken im System Li-Ti-O mit Kristallstrukturen vom Spinell- ( $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ) und Ramsdellit-Typ ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Beide wurden erfolgreich synthetisiert.

Die Synthese erfolgte durch konventionelle Aufbereitung, bzw. Mischoxid-Festkörper-Reaktionen. Spinell-Pulver ( $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ) und Ramsdellit-Pulver ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) wurden aus Lithium-Carbonat- ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 99,0%, Alfa Aesar) und Titanoxid-Pulvern ( $\text{TiO}_2$ , 99,5%, Tronox) der Qua-

lität "reagent grade" hergestellt. Mehrere Oxide ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}$ ) und ein Carbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) wurden als Dotierstoffe eingesetzt, um die elektronische und die ionische Leitfähigkeit zu erhöhen.

Abhängig von der Zusammensetzung erfolgte das Sintern der uniaxial und isostatisch gepressten Proben bei einer maximalen Temperatur zwischen  $900$  und  $1200^\circ\text{C}$  mit einer Haltezeit von  $10$  h in Luft oder Argon. Eine schnelle Abkühlung ( $> 500^\circ\text{C}/\text{h}$ ) nach diesem Prozessschritt war für Herstellung von Ramsdellit notwendig, da diese Phase nur bei hohen Temperaturen ( $> 950^\circ\text{C}$ ) stabil ist.

Besonders zu erwähnen ist der Farbunterschied der Proben: die Herstellung in Luft führt zu weißen Proben, die Herstellung in reduzierender Atmosphäre führt zu schwarzblauen Proben (siehe Abb. 9).



(a) Herstellung in Luft



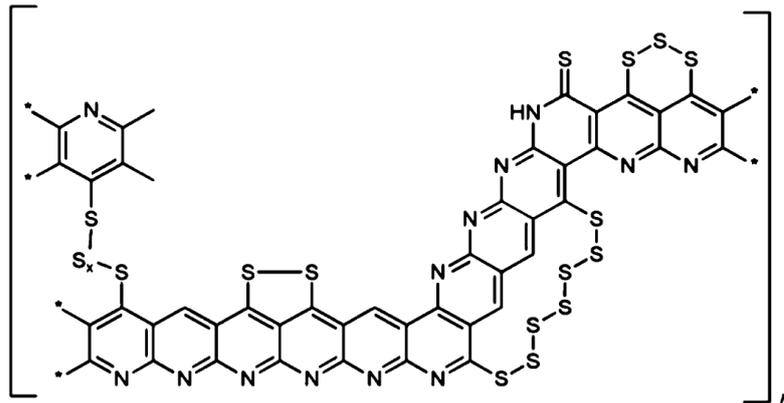
(b) Herstellung in reduzierender Atmosphäre

**Abb. 9: Mischleitende Keramiken nach dem Sintern in unterschiedlichen Atmosphären.**

Zur Bestimmung der Li-Ionenleitfähigkeit, bzw. des Li-Diffusionskoeffizienten der unterschiedlichen LiTiO-Spinelle wurde die Impedanzspektroskopie und die sogenannte GITT-Methode (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) eingesetzt. Undotierte Li-Ti-O-Spinelle weisen nach der Sinterung in Luft sehr geringe Leitfähigkeiten auf: um die  $10^{-11}$  S/cm als elektronische und um die  $10^{-7}$  S/cm als ionische Leitfähigkeit. Durch die Sinterung in Argon wird die elektronische Leitfähigkeit auf etwa  $10^{-5}$  S/cm erhöht und durch eine Lithium-Anreicherung in der Spinell-Struktur werden beide Leitfähigkeiten weiter erhöht: um die  $10^{-3}$  S/cm (elektronische Leitfähigkeit) und etwa  $10^{-4}$  S/cm (ionische Leitfähigkeit). Leider wurde durch keine der Dotierungen die Leitfähigkeit weiter erhöht, so dass die Zielwerte von  $10^{-2}$  S/cm für die elektronische und die ionische Leitfähigkeit nicht erreicht werden konnten.

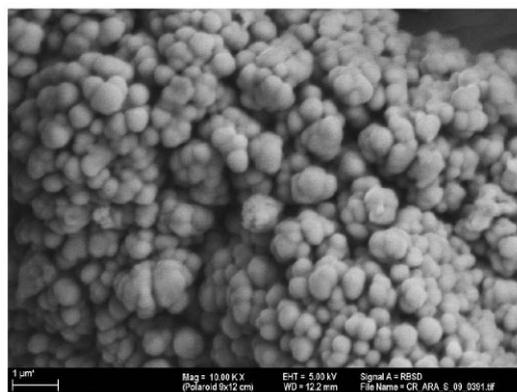
### AP 2.3 Konzept K3S: Polymer-Schwefel-Komposit

Zusätzlich zu den Schwefel-Graphit- und Keramik-Kathoden werden auch elektrisch leitende Polymer/Schwefelkomposite als Kathodenmaterial näher untersucht. Ein literaturbekanntes, vielversprechendes Material ist das Polyacrylnitril/Schwefel-Komposit. Dieses zeichnet sich durch eine hohe Schwefelausnutzung und hohe Coloumb-Effizienz aus. Es wird durch Erhitzen von Schwefel mit Polyacrylnitril hergestellt. Hierbei zyklisiert das Polyacrylnitril und der Schwefel wird an das sich bildende Backbone in unterschiedlichster Weise angebunden. Abb. 10 zeigt einen möglichen Strukturausschnitt.



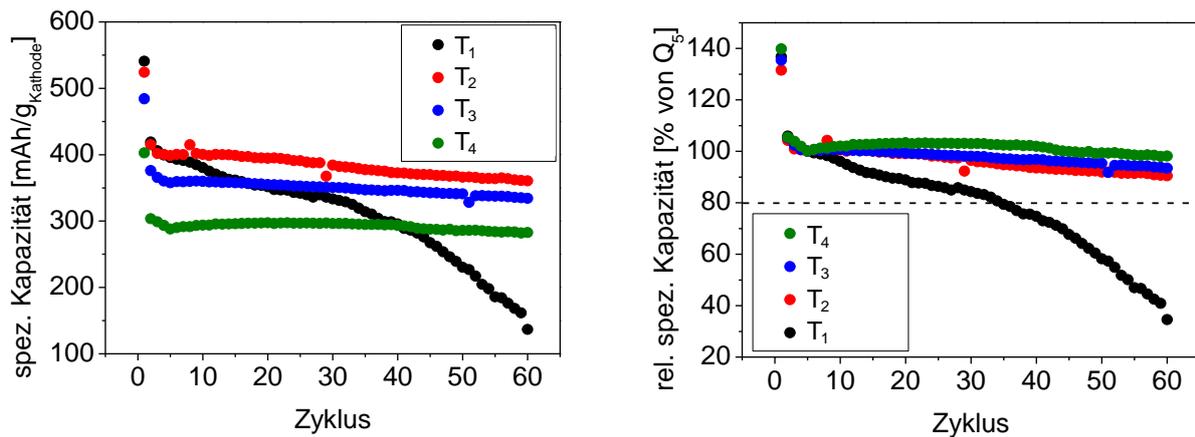
**Abb. 10:** Möglicher Strukturausschnitt aus einem Schwefel-Polyacrylnitril-Komposit

Das Komposit ist kein kompaktes Material; vielmehr weisen elektronenmikroskopische Aufnahmen eine „blumenkohlartige“ Struktur aus. Das Polyacrylnitril/Schwefel-Komposit besteht aus runden Partikeln, die wiederum aus kleineren Primärpartikeln im Nanometerbereich zusammengesetzt sind (Abb. 11). Dadurch besitzt dieses Material sowohl eine große Oberfläche als auch eine große Porosität. Durch die kleinen Primärpartikel entstehen kurze Diffusionswege, die eine schnelle elektrochemische Reaktion erlauben.



**Abb. 11:** Elektronenmikroskopieaufnahme PAN/S

Es wurden mehrere Komposite bei verschiedenen Synthesetemperaturen hergestellt. Die zugehörigen Kathoden wurden in T-Testzellen verbaut. Als Elektrolyt wurde eine 1 M Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in einer Mischung aus verschiedenen Carbonaten eingesetzt. Abb. 12 zeigt den absoluten und den auf  $Q_5$  normierten Kapazitätsverlauf der Zellen.



**Abb. 12:** Absoluter und auf  $Q_5$  normierter Kapazitätsverlauf von Li/SPAN-Zellen

Generell unterscheidet sich das Komposit, welches bei niedriger Temperatur  $T_1$  synthetisiert wurde, von den anderen drei. Nach einer hohen Anfangskapazität kommt es zu einem schnellen Abfall der Kapazität auf etwa 140 mAh/g Kathode im 60. Zyklus. Die bei höheren Temperaturen synthetisierten Materialien zeigen eine deutlich erhöhte Zyklenstabilität. Die Auftragung der Kapazität bezogen auf den fünften Zyklus zeigt, dass schon bei der zweiten Synthesetemperatur sehr stabile Kathoden herstellbar sind. Die Zyklenbeständigkeit steigert sich zwar noch leicht, wenn höhere Synthesetemperaturen verwendet werden, allerdings sinkt auch gleichzeitig die absolute Kapazität aufgrund von verringerten Schwefelgehalten in den Kompositen. Vermutlich bilden sich bei höheren Temperaturen graphitähnliche Strukturen im Komposit aus, die das Redoxverhalten deutlich verbessern. Bei den hier untersuchten Schwefel-Polyacrylnitril-Kompositen liegt das Optimum zwischen Kapazität und Zyklenbeständigkeit bei einer der mittleren Synthesetemperaturen.

Im Gegensatz zu den Kohlenstoff-Schwefel-Batterien zeigt der Spannungsverlauf keine Plateaus, sondern einen kontinuierlichen Abfall. Dieser Verlauf ermöglicht eine genauere Detektion des Ladungszustandes. Während der ersten Entladung liegt das durchschnittliche Spannungsniveau bei ca. 1,5 V. Im folgenden Zyklus erhöht sich die Spannung auf 1,9 V und bleibt konstant bei diesem Wert. Das anfänglich tiefere Spannungsniveau wird darauf zurückgeführt, dass sich Bindungsverhältnisse und Strukturen im Komposit während des ersten Entladungsvorgangs ändern. Generell liegt die Spannung etwas tiefer als bei der klassischen Kohlenstoff/Schwefel-Kathode. Dies deutet darauf hin, dass der Schwefel in einer näher zu bestimmenden Form an das Polymergerüst angebunden ist. Dadurch muss bei der Entladung zusätzliche Energie aufgewendet werden, wodurch eine niedrigere Spannung resultiert.

## AP 3: Elektrolyte

### AP 3.1 Konzept E1S: Flüssiger Elektrolyt

Das Verständnis der Schwefelchemie in der Lithium-Schwefel-Zelle ist zwingend notwendig, um auch das Elektrolytsystem an die chemischen Erfordernisse in der Batterie anzupassen. Hierzu wurden zum einen Löslichkeitsversuche von Lithiumsulfid in unterschiedlichen Elektrolyten durchgeführt. Zum anderen wurden noch Untersuchungen an Lithium-Polysulfiden durchgeführt, um daran Informationen über das Alterungsverhalten von Li-S-Zellen abzuleiten.

### Herstellung von Polysulfiden und deren analytische Detektion

Da Lithiumpolysulfide nicht in reiner, isolierter Form erhältlich sind, müssen sie für analytische Fragestellungen zunächst synthetisiert werden.

Daher wurden zunächst Lithiumpolysulfide zum einen mittels Festkörpersynthese und zum anderen in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln unter Inertgas hergestellt, um dann mit Hilfe dieser Referenzsubstanzen eine geeignete Analytik zu entwickeln. Die Reaktionsprodukte wurden dazu mittels unterschiedlicher spektroskopischer Analysemethoden untersucht.

Die Herstellung von Lithiumpolysulfiden mittels **Festkörpersynthese** erfolgte durch eine stöchiometrische Einwaage von Lithiumsulfid und Schwefel. Beide Substanzen wurden in eine Glasampulle eingefüllt und diese wurde im Anschluss evakuiert und abgeschmolzen. Nach der Festkörpereaktion bei 250°C bzw. 400°C wurden die Reaktionsprodukte in der Glovebox in geeignete Messvorrichtungen überführt und anschließend analysiert. Die Analyse ergab, dass die Umsetzung extrem unvollständig verlief und noch große Anteile an Edukten zurückbleiben. Damit hat sich dieser Syntheseweg als nicht zielführend erwiesen. Eine **Flüssigphasensynthese** von Polysulfiden in organischen Lösungsmitteln verlief deutlich vielversprechender. Hierzu wurde ein organisches Lösungsmittel in einem Rundkolben unter einem Argonstrom vorgelegt und anschließend wurde Lithiumsulfid in dem Lösungsmittel gelöst. In stündlichen Intervallen wurde dann Schwefel hinzugegeben und in bestimmten Abständen wurden Proben aus der Reaktionslösung entnommen, um das Kettenwachstum der Polysulfidketten zu detektieren.

Bemerkenswert ist die Änderung der Farbe der Lösung in Abhängigkeit der Schwefelkonzentration. Bei der Synthese in TEGDME findet ein Farbumschlag von gelb über dunkelgrün nach braun statt. In den dazugehörigen UV-Spektren ist die Veränderung der Bande bei ca. 270 nm zu beobachten. Weiterhin findet eine Verschiebung der Bandenlage zu höheren Wellenlängen sowie eine Abnahme der Bande mit steigender S<sup>2-</sup>-Konzentration statt.

Grundsätzlich bleibt festzuhalten, dass es sehr schwierig ist, die exakte Kettenlänge der Polysulfide in Elektrolyten zu bestimmen. Ein Grund hierfür könnte in den komplizierten Gleichgewichtsreaktionen der unterschiedlichen Spezies liegen, die Komproportionierungs- und Disproportionierungsreaktionen eingehen können.

### **AP 3.2 Konzept E2S: Festkörperelektrolyt**

Es fanden umfangreiche Arbeiten zum AP 3.2 Festkörperelektrolyt statt. Aufgrund der Funktionalität der Festkörperelektrolyte, gleichzeitig die Lithium-Anode zu schützen, sind diese Arbeiten in den Kapiteln AP 1.1, AP 1.2 sowie AP 1.3 enthalten.

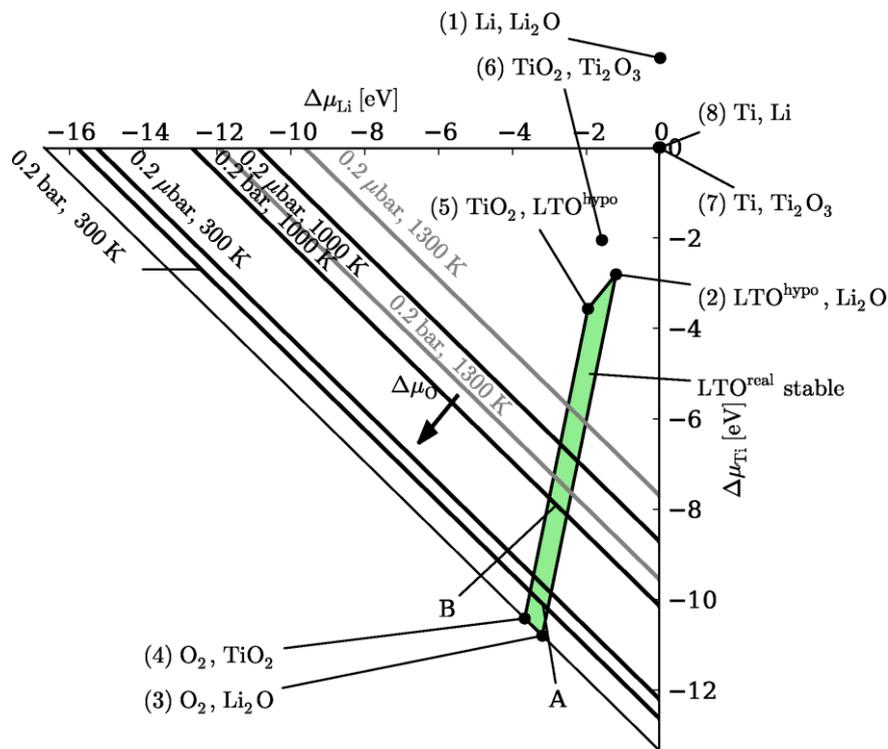
## AP 5 Ab-Initio Simulation, Unterauftrag FhG-IWM

Inhalt dieses Arbeitspakets ist die gezielte Unterstützung der Entwicklung von verbesserten Festkörperionenleitern und Ionen-Elektronen-Mischleitern mittels quantenmechanischer ab-initio Computersimulation am FhG-IWM und bei der Robert Bosch GmbH. Die Stärke der DFT-Methodik liegt hierbei in der Fähigkeit zur Aufschlüsselung der verschiedenen Mechanismen, welche im atomaren Maßstab das Materialverhalten im Großen beeinflussen. Insbesondere die detaillierte Aufklärung der Li-Diffusionspfade sowie der Auswirkung von Defekten (Fehlstellen, Fremdatome, Korngrenzen, etc.) auf die Funktionalität des Festelektrolyten kann mittels DFT erfolgen. Gezielte Vorschläge zu Dotierstrategien und optimierten Materialzusammensetzungen wurden dabei Hand in Hand mit den experimentellen Arbeitspaketen 1.2 und 2.2 entwickelt und umgesetzt.

Schwerpunkt der computergestützten Untersuchungen bilden zunächst die Li-Titanate (Spinell und Ramsdellit) als Ionen-Elektronen-Mischleiter und die Granate als Festkörperionenleiter. Im ersten Projektjahr wurden zunächst die für die ab-initio DFT-Berechnungen notwendigen Computercodes installiert und getestet. Hierbei handelt es sich um hocheffiziente Ebene-Wellen- und Mixed-Basis-DFT Codes welche die inneren Elektronenschalen durch effektive Pseudopotentiale beschreiben. Diese Pseudopotentiale mussten ebenfalls ausführlichen Tests unterzogen werden um deren Zuverlässigkeit für die hier untersuchten Materialklassen sicher zu stellen.

Darüberhinaus mussten für die quantenmechanischen Simulationen Kristallstrukturzellen gefunden werden, welche einerseits klein genug sind um die geplanten großskaligen Dotieruntersuchungen mit der verfügbaren Computerhardware durchführen zu können, andererseits aber auch groß und flexibel genug um Mischdotierungen, Defekte und Unordnungsphänomene beschreiben zu können. Diese Vorarbeiten wurden im 1. Projektjahr abgeschlossen.

Für die Entwicklung hochwertiger Li-Ionen-Elektronen Festkörper-Mischleiter ist es entscheidend deren Stabilität und Struktur unter realistischen Synthese- und Einsatzbedingungen, wie z. B. Sauerstoffpartialdruck und Li-Konzentration, im Detail verstehen und vorhersagen zu können. Abb. 13 zeigt dazu am FhG-IWM im ersten Projektjahr mittels ab-initio Thermodynamik berechnete Stabilitäts-Phasendiagramme für Titanat-Spinelle. Diese Stabilitäts-Phasendiagramme bilden die Grundlage für die im 2. Projektjahr durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Dotierstoffe und (Kompensations-) Defekte auf die funktionellen Eigenschaften wie elektrische und Ionen-Leitfähigkeit. Die bereits im ersten Projektjahr berechneten Energiebarrieren für Li-Diffusion in konventionellen Spinellen stimmen ausgezeichnet mit den aus Experimenten bekannten Daten überein und liefern damit ein gutes Vertrauensfundament für die weiteren Berechnungen.

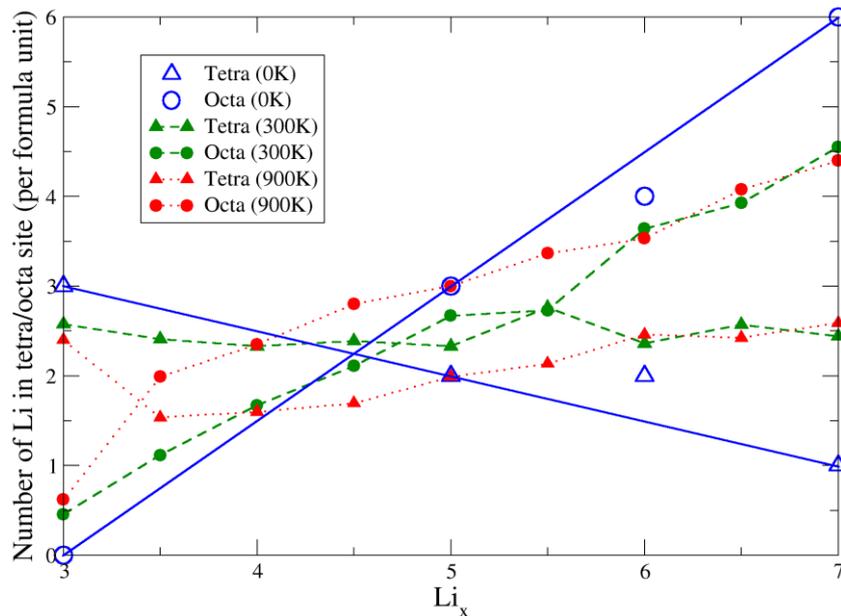


**Abb. 13:** Mittels ab-initio Thermodynamik berechnetes Stabilitätsphasendiagramm von Li-Titanat

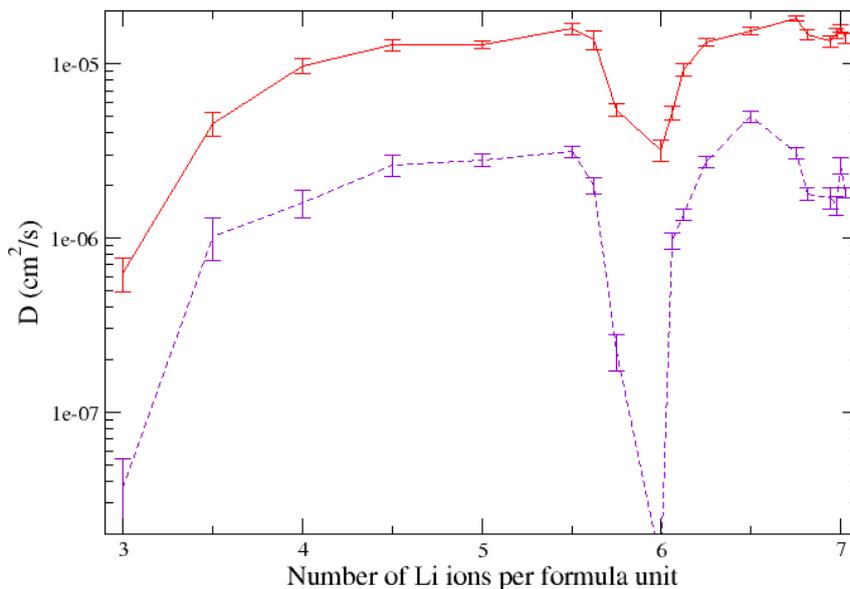
#### Granat – atomistische Simulationen

Das Ziel dieses Projektteils war eine qualitative Vorhersage, wie die Li-Diffusion im Granat  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  von der Temperatur und der Li-Konzentration abhängt ( $x=3..7$ ). Molekulardynamische Simulationen über vergleichsweise lange Zeitintervalle und große Systeme sind notwendig, um thermodynamisches Gleichgewicht und ein brauchbares statistisches Ensemble zu erhalten. Wir haben solche langen Zeitintervalle und großen Systeme für verschiedene Temperaturen im gesamten Li-Konzentrationsbereich simuliert und festgestellt, dass bei Raumtemperatur und darüber (300..900 K) die Verteilung der Li<sup>+</sup>-Ionen auf die Tetra- und Oktaeder-Plätze der Struktur von der Li-Konzentration abhängt, wobei der Trend dem bei 0 K stark ähnelt (Abb. 14).

Durch Analysieren der Sprung-Mechanismen, die während der Simulation auftraten, stellten wir fest, dass Sprünge von Tetraeder- und Oktaederplätzen und von Oktaeder- zu Tetraederplätzen in dieser Struktur am wahrscheinlichsten sind, während Sprünge von einem Oktaederplatz zu einem anderen Oktaederplatz sehr selten sind. Dieses Ergebnis ist wichtig zum Verständnis, welchen Einfluss welche Dotierungen auf die Aktivierungsenergie der Li-Diffusion haben. Die berechnete Li-Diffusionsrate als Funktion der Li-Konzentration ist in Abb. 15 dargestellt.



**Abb. 14** Besetzung der Oktaeder- und Tetraederplätze als Funktion der Li-Konzentration für verschiedene Temperaturen zwischen 0 und 900 K.



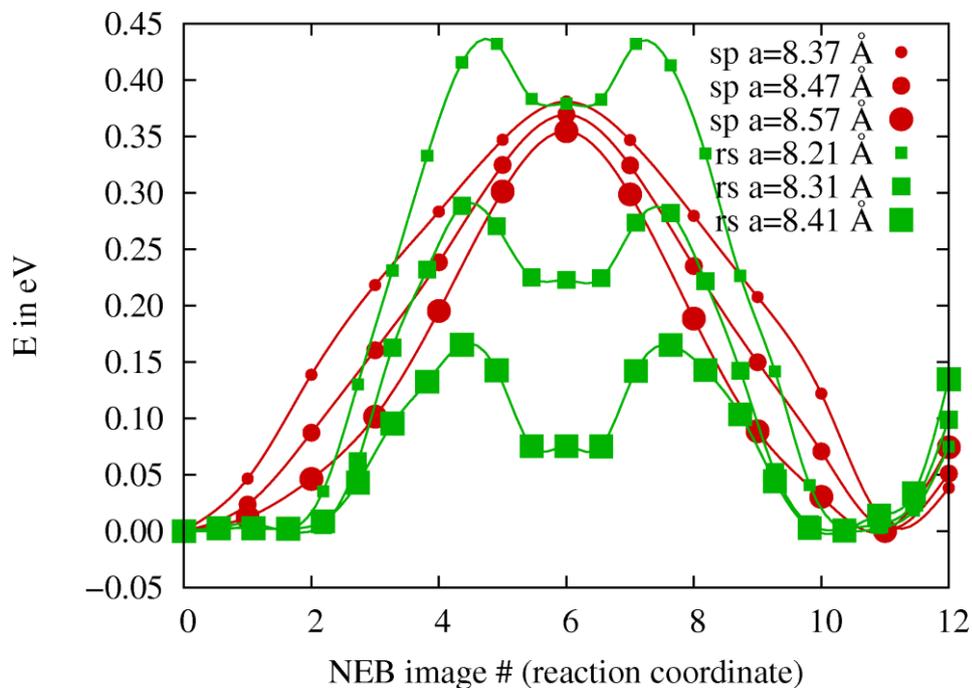
**Abb. 15** Variation der Diffusionskonstante mit der Li-Konzentration in Granat (lila: 600K, rot: 900K)

#### *Li-Diffusion in $Li_xTi_5O_{12}$*

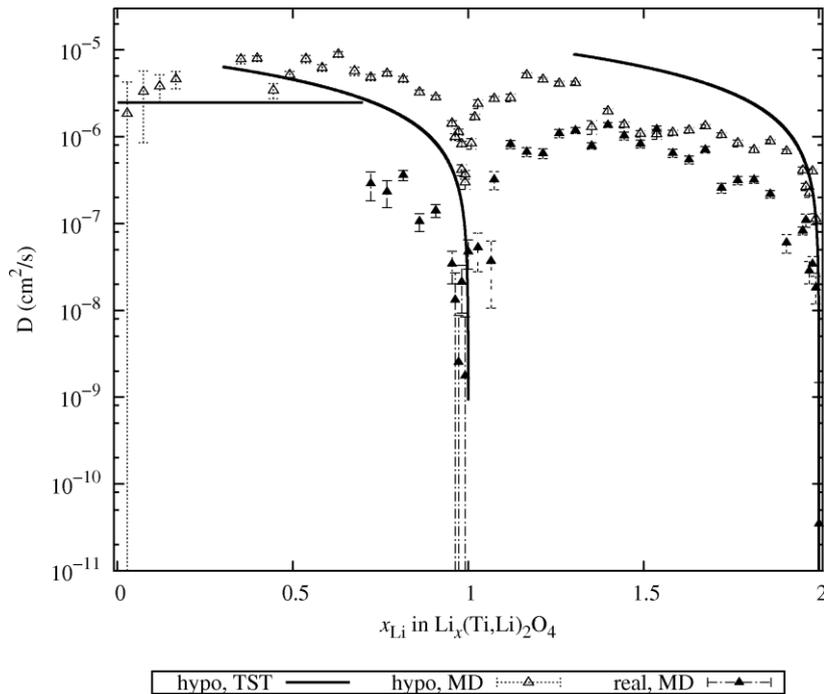
Ziel des Projektteils war, die Vorgehensweise, die beim Granat zum Einsatz kam, auf die Titanate zu übertragen, um die Li-Diffusion in  $Li_xTi_yO_4$  in der Spinell- und der Kochsalz-abgeleiteten Struktur mit atomistischen Simulationen zu untersuchen.

In [B&V] wurden Diffusionskonstanten in LTO-Spinell mit der idealisierten Stöchiometrie  $Li_xTi_2O_4$  mittels Monte-Carlo-Simulationen für den Konzentrationsbereich  $0.5 \leq x \leq 1$  und  $x \approx 2$  berechnet. Für die Monte-Carlo-Simulationen sind als Input die Energiebarrieren für die Li-Migration nötig, diese wurden in [B&V] mit der DFT für einige Konzentrationen bestimmt. Diese Diffusionskonstanten sollten im Helion-Projekt für möglichst den gesamten theoretisch erreichbaren Konzentrationsbereich ( $0 \leq x \leq 2$ ) ermittelt werden. Dazu wurden zwei Wege be-

schritten: Zum einen wurden die mit der DFT erhaltenen Migrationsbarrieren in ein analytisches Modell eingesetzt (klassische transition state theory). Hierfür werden nur Phononenfrequenzen und Energiebarrieren benötigt, jedoch ist man auf Annahmen zu den Diffusionsmechanismen angewiesen (Abb. 17). Molekulardynamik-(MD-)Simulationen dagegen kommen ohne Annahmen zum Diffusionsmechanismus aus, sind aber nur aussagekräftig, wenn das in der Simulation verwendete Potential die wahre (bzw. mit der DFT berechnete) potentielle Energielandschaft annähernd reproduziert. Die in der Literatur veröffentlichten Potentiale für LTO leisten dies nicht über den gesamten Li-Konzentrationsbereich. Daher wurde ein atomistisches Potential aus der Literatur dahingehend modifiziert, dass es die Migrationsbarrieren, die die DFT liefert, für Spinell- und Kochsalz-Struktur relativ genau reproduziert (Abb. 16). Dieses Potential wurde für die MD-Simulationen der Li-Diffusion verwendet (Abb. 17).



**Abb. 16** Energie entlang des jeweiligen Li-Migrationsweges (entspricht der Reaktionskoordinate), die mit dem von uns modifizierten Potential berechnet wurde (sp: Spinell-, rs: rocksalt-Struktur, a: Gitterkonstante), als Funktion der Gitterkonstanten. Die Migrationsbarriere ergibt sich als Differenz zwischen Energiemaximum und -minimum.



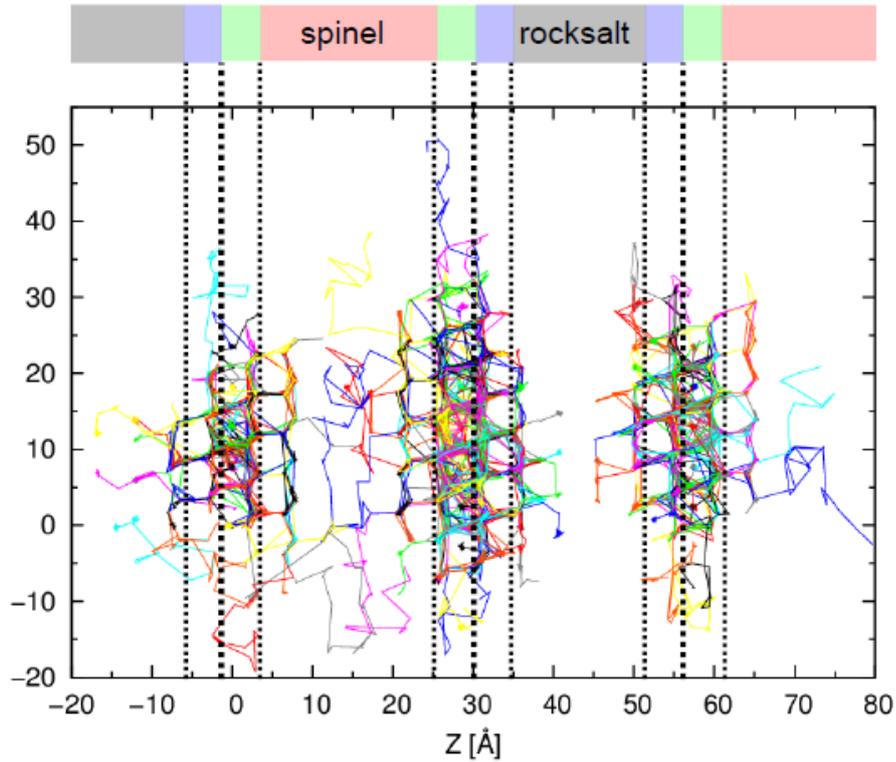
**Abb. 17** Berechnete Li-Diffusionskonstanten als Funktion der Li-Konzentration ( $x=0$ :  $\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,  $x=1$ : Spinell,  $x=2$ : Kochsalz-abgeleitet) in den idealisierten und realen Spinell- und Kochsalz-Strukturen.

#### *Grenzfläche Spinell/Kochsalz-abgeleitete Struktur*

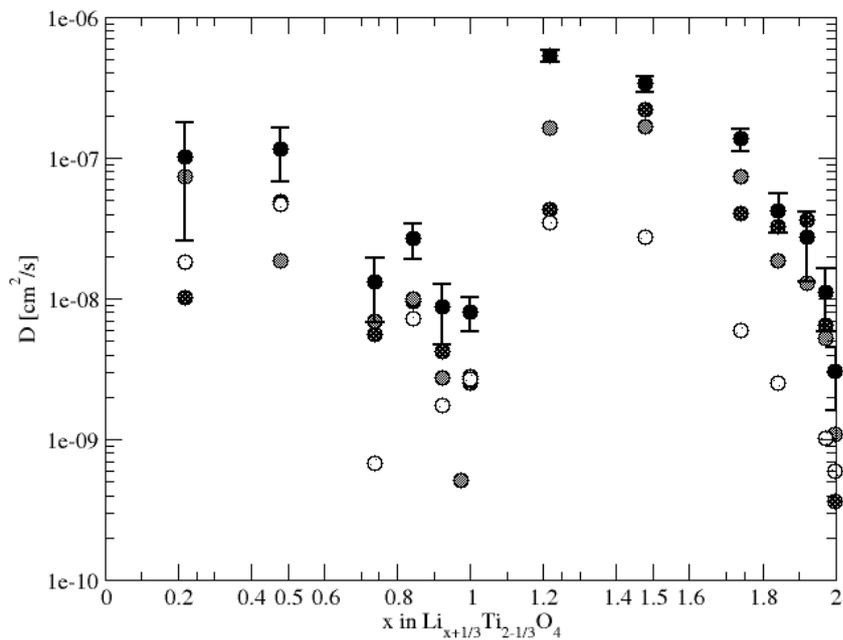
Die thermodynamische Stabilität der beiden Phasen bezüglich Leerstellenbildung aus [B&V] wurde in unseren eigenen DFT-Rechnungen reproduziert.

Das von uns modifizierte Potential sagt für sehr niedrige Temperaturen eine scharfe Grenzfläche zwischen Spinell und Kochsalz-Phase voraus (untersucht wurde die Grenzfläche in 111-Richtung). Bei Zimmertemperatur und darüber ist jedoch damit zu rechnen, dass die Grenzfläche in der Simulation diffus wird.

Berechnungen der Diffusions-Eigenschaften von LTO mit 111-Grenzflächen zwischen Spinell- und Kochsalz-Phasen sowie die der realen Stöchiometrien  $\text{Li}_{5/3}\text{Ti}_{4/3}\text{O}_4$  und  $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  zeigen, dass die Li-Ionen im wesentlichen in der Grenzfläche lokalisiert bleiben und entlang der Phasengrenze diffundieren (Abb. 18). Sorgfältige weitere Rechnungen haben diese Ergebnisse quantifiziert und die Abhängigkeit der Li-Diffusionsanisotropie von dem Grad der Li-Unordnung auf den Ti-Oktaederplätzen untersucht (Abb. 19).



**Abb. 18** Diffusionspfade von Li-Ionen an Spinnell-Kochsalz-Grenzfläche (111-Richtung). Das „Confinement“ der Li-Ionen und die stark anisotrope Diffusion sind deutlich zu erkennen.



**Abb. 19** Anisotrope Li-Diffusion in Li-Titanat, für den Fall, dass 50% des Li auf den Ti-Oktaederplätzen in energetisch günstigen Ebenen angeordnet ist (offene Symbole: Diffusion in z-(111)-Richtung, schwarze Symbole: Gesamtdiffusion)

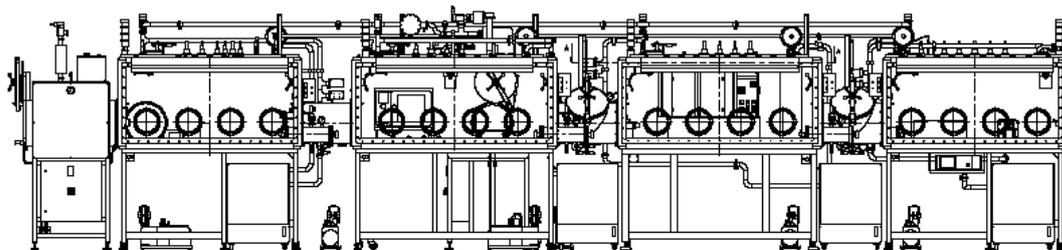
[B&V] Bhattacharya & Van der Ven, Phys. Rev. B **81**, 104304 (2010).

## AP 6: Prozesstechnologie Zelle und Prüfstände

### AP 6.1 Aufbau Prozesslinie

Die Zielsetzung innerhalb dieses Arbeitspakets ist der Aufbau einer Prozesslinie, in welcher Batterien der Generation 4 unter definierten wasser- und sauerstofffreien Bedingungen hergestellt werden können.

Zum Aufbau von Zellen der Generation 4 unter optimalen Bedingungen (Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit) wurde eine Glovebox-Linie konzipiert und bestellt. In der Prozesslinie sollen alle Arbeitsschritte (Herstellung der Beschichtungsmassen für Elektroden, Beschichtung von Elektroden, Verpressen und Stanzen der Elektroden sowie der Aufbau von Test- und Pouch-Zellen) möglich sein, ohne die Proben aus der Schutzgasatmosphäre herausnehmen zu müssen. Bei der Konzeption der Prozesslinie wurde besonderes Augenmerk auf den Punkt Sicherheit gelegt. Herkömmliche Gloveboxen arbeiten in der Regel im Überdruck, um einen Schutz des Produktes gegenüber der Laboratmosphäre zu erreichen. Da aber eine Vielzahl von zum Zellaufbau benötigten Chemikalien als giftig gekennzeichnet sind, und im Rahmen des Projektes auch neuartige, noch nicht geprüfte Stoffe zum Einsatz kommen werden, wurde besonderer Wert auf den Personenschutz gelegt. Durch Betrieb der Prozesslinie im Unterdruck sowie spezielle Schleusenabsicherungen ist eine Freisetzung von gefährlichen Arbeitsstoffen in die Laboratmosphäre ausgeschlossen. Die Freigabe der Konstruktionszeichnungen erfolgte E03/2009, die Werkabnahme E06/2009. Die Lieferung und Montage der Gloveboxen erfolgte E07/2009. Nach Ausführung aller Medienanschlüsse soll die Prozesslinie 09/2009 in Betrieb gehen. Abb. 20 zeigt einen Ausschnitt aus den Konstruktionszeichnungen der Prozesslinie.



**Abb. 20:** Schematische Zeichnung der Prozesslinie zur Herstellung von Li-S-Batterien

Im Regelbetrieb erfolgt die Herstellung der Beschichtungsmassen für Elektroden, das Beschichten der Stromableiter und die Verarbeitung der Elektroden zu Zellen in Inertgasatmosphäre mit  $< 1$  ppm  $O_2$  und  $H_2O$ .

Um den Einfluss von Feuchte möglichst vollständig auszuschließen, werden die Ausgangsmaterialien (z.B. Leitruße, Schwefel, Binder) vor dem Einbringen in die Gloveboxlinie in den Schleusenöfen der Gloveboxlinie im Ölpumpenvakuum bei erhöhter Temperatur getrocknet. Abb. 21 zeigt die Gloveboxlinie nach der Inbetriebnahme.



**Abb. 21:** Prozesslinie zur Herstellung von Li-S-Batterien

### **AP 6.3 Aufbau Zellprüfstand für Lithium-Schwefelzellen**

Die selbst gefertigten Lithium-Schwefel-Zellen (Swagelok-Testzellen) wurden in der Glovebox (Argon-Atmosphäre) elektrisch vermessen. Durch den Ausschluss von Sauerstoff sowie Wasser ist ein sicherer elektrischer Test der Zellen in der Glovebox gewährleistet. Auch bei einer unbeabsichtigten Leckage entsteht keine Gefahr für die an der Zelle arbeitende Person. Daneben wird auch das Messergebnis hierdurch nicht verfälscht.

Um mehr Zellen vermessen zu können, wurden Laborabzüge für Zellmessungen umgewidmet. Dadurch ist gewährleistet, dass bei einer Fehlfunktion oder Leckage austretende Stoffe – z.B. gasförmige oder flüssige Bestandteile des Elektrolyten – im Abzug verbleiben. Insgesamt wurden mehr als 100 Messkanäle angeschlossen, die für Li-Schwefel-Swagelokzellen benutzt wurden. Bis zum Aufbau einer eigenen Messtechnik für die gefertigten Pouchzellen ist es auch möglich, diese im genannten Messabzug zu vermessen. Besondere Sicherheitsmaßnahmen, neben der Vermessung im Abzug, sind bei den Swagelokzellen aufgrund der äußerst geringen Materialmengen nicht erforderlich.

## AP 7: Aufbau Pouchzellentechnologie

### AP 7.1- AP 7.4 Aufbau von Pouchzellen (Vorzugskonzepte Li-S)

Der Aufbau von Pouch-Zellen konnte erst nach Fertigstellung der Prozesslinie E2009 erfolgen. Nach Installation der Gloveboxen erfolgten bereits Ende 2009 erste Vorversuche, um die Pouchzellen-Technologie aufzubauen.

Pouchzellen bieten gegenüber den Swagelok-Zellen folgende Vorteile:

- Geringes Gewicht
- Flexible Zellgröße
- Durch Evakuieren der Pouchzellen ist der Druck, mit dem die Elektroden zusammengepresst werden, über den Atmosphärendruck definiert und für alle Zellen gleich
- Gasentwicklung in den Zellen kann an einer Volumenzunahme erkannt werden

Für die Pouchzellen wird als Verpackung eine beidseitig mit Polymer beschichtete Aluminiumverbundfolie eingesetzt. Das Aluminium wirkt als absolut gasdichte Barriere. Die Polymerbeschichtung schmilzt beim Versiegeln der Zellen auf und verklebt damit zwei Lagen Aluminiumverbundfolie.

Zur Herstellung von gasdichten Pouchzellen müssen die geeigneten Siegelparameter (Temperatur, Druck, Zeit) in mehreren Versuchsreihen ermittelt werden. Während des Betriebes dürfen keine Atmosphärenbestandteile (Sauerstoff oder Feuchtigkeit) in die Batterie eindiffundieren, da diese die Alterung der Zelle beschleunigen. Ebenso dürfen keine Bestandteile, die in der Batterie enthalten sind (z. B. Elektrolytlösungsmittel, Leitsalze, oder mögliche Alterungsprodukte) in die Umgebung gelangen, da dies zu einer Veränderung der Zelleigenschaften führt oder ein mögliches Risiko für den Anwender darstellt.

Die Siegelparameter für eine gasdichte und mechanisch haltbare Schweißnaht wurden in Versuchsreihen ermittelt.

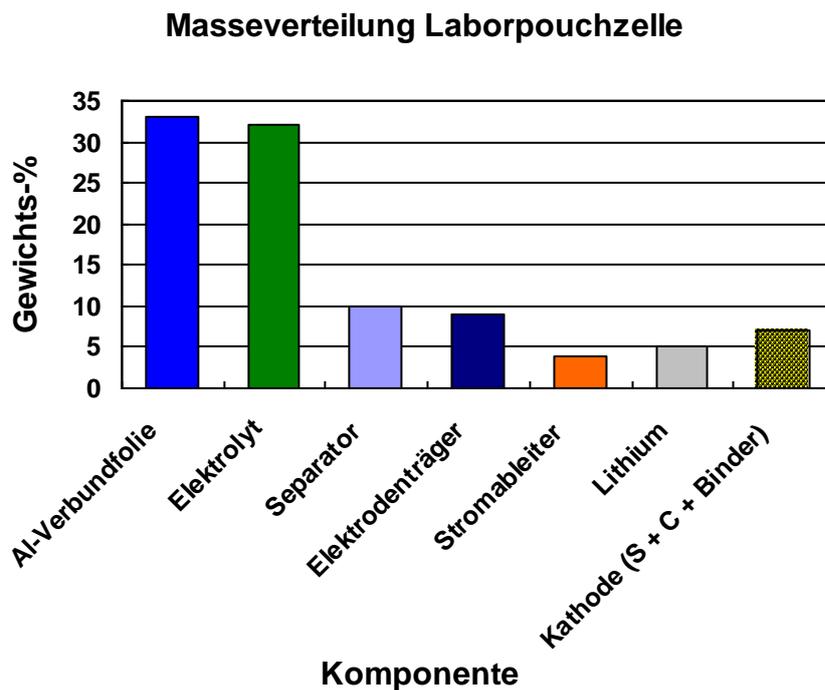
Die wesentlichen Schritte des Aufbaus (Stanzten der Kathoden und des Separators, Aufbau der Li-Anode und Siegeln des Elektrodenstapels nach dem Einfüllen des Elektrolyten) sind in Abb. 22 gezeigt. Im Falle der Anode kann ein Metallnetz verwendet werden, was die Verwendung einer Anode mit zwei Kathoden ermöglicht. Alternativ kann die Lithiumfolie auch auf eine dünne Metallfolie aufgepresst werden.



**Abb. 22:** Illustration des Aufbaus eines Pouch-Zellen-Demonstrators.

## Energiedichte und Massenverteilung von Pouchzellen

Ausgehend von Messungen an Materialien von Laborpouchzellen wurde eine Massenverteilung der einzelnen Komponenten (Verpackung, Stromableiter, Separator, Elektrolyt,...) in einer Laborpouchzelle bestimmt. Abb. 23 zeigt die entsprechende prozentuale Zusammensetzung von Laborpouchzellen. Der größte Anteil an der Masse der Pouchzellen stammt von der verwendeten Aluminiumverbundfolie, gefolgt von der Menge des in der Zelle enthaltenen Elektrolyten. Wie man gut erkennen kann, machen die Aktivmaterialien (Schwefel-Kohlenstoff-Komposit sowie metallisches Lithium) nur einen Anteil von ca. 10 Gew.-% der Laborpouchzelle aus.



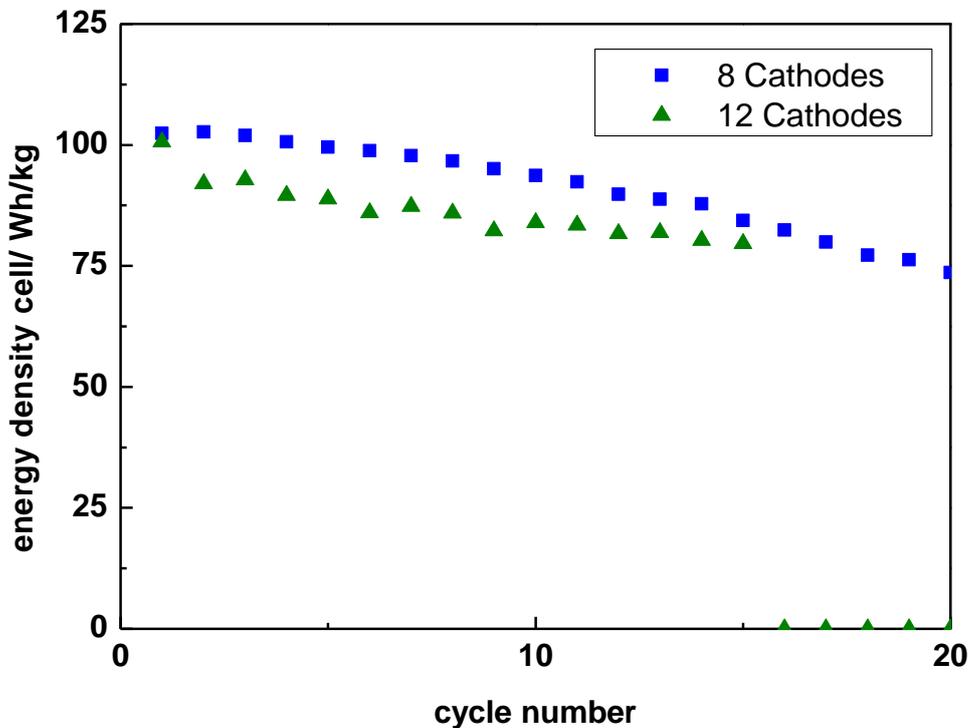
**Abb. 23:** Typische Masseverteilung in einer Laborpouchzelle. Die größten Beiträge stammen von der Verpackung und dem Elektrolyten. Die Aktivmasse Lithium + Schwefel machen nur etwa 10% des Zellgewichts aus.

Bei den untersuchten Lithium-Schwefel-Zellen stand die Anhebung der Energiedichten der Labortestzellen im Vordergrund. Hierbei wurden folgende Ansätze verfolgt: Erhöhung der Menge an Aktivmaterial in der Zelle, Reduzierung des Elektrolytvolumens, Reduzierung des Lithiumüberschusses, Minimierung des Anteils an Verpackung.

Es wurden gestapelte Pouch-Zellen (Kathodengröße 5 cm x 3 cm) aufgebaut. Um die Masse der Verpackung im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Zelle zu reduzieren, wurden 8 bis 12 Kathoden sowie die entsprechende Anzahl an Anoden (4 bzw. 6) verbaut. Die Elektrolytmenge wurde möglichst weit reduziert, um diesen Massenanteil gering zu halten. Die eingesetzten Kathoden hatten einen Schwefelanteil von 40 Gewichtsprozent, sowie 40% Ruß und 20% Binder. Durch den geringeren Schwefelanteil der Kathode steigt die relative Ausnutzung des Aktivmaterials gegenüber einer Kathode mit mehr Schwefel, so dass sie massenbezogene spezifische Kapazität der Kathode gleich bleibt. Vorteilhafterweise erfordert die gerin-

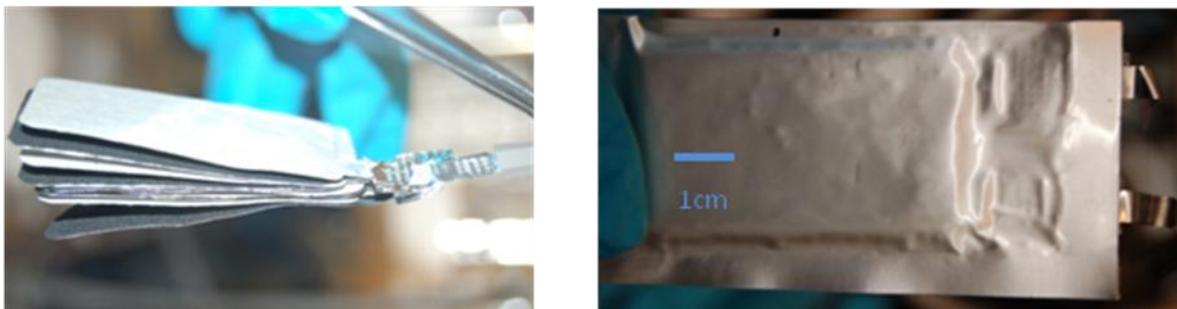
gere Schwefelmenge aber auch weniger Elektrolyt, was sich insgesamt positiv auf die Energiedichte auswirkt. Zielsetzung war, im Format einer kleinen Pouch-Zelle ca. 100 Wh/kg als gemessene Energiedichte zu demonstrieren.

Abb. 24 zeigt die Energiedichten der aufgebauten Pouch-Zellen für die ersten Zyklen. Eine Zelle zeigte leider nach einigen Zyklen einen Defekt.



**Abb. 24:** Pouch-Zellen mit >100 Wh/kg in den ersten Zyklen.

Ein weiteres Hochskalieren der Zellen wurde nicht weiter verfolgt, da dies durch einfache technische Maßnahmen zu erreichen ist (Vergrößerung der Zellfläche, Reduzierung der Dicke der Kupferfolie, Anpassung der Abmessungen der Pouchfolie,...), die aber umfangreichen Invest in neue Anlagen erfordern, aber keine wesentlichen technologischen Erkenntnisse verspricht.



**Abb. 25:** Bild links: Kathodenstapel, Bild rechts: Lithium-Schwefel-Pouch-Zelle mit > 100Wh/kg.

## **AP 8: Betriebsstrategie und Zelltests**

### **AP 8.1 Ableitung Betriebsstrategie**

Arbeiten an der Betriebsstrategie waren in der Projektbeschreibung erst gegen Ende des Projektes vorgesehen. Die Erarbeitung einer Betriebsstrategie war jedoch nicht sinnvoll, da die im Projekt hergestellten Batterien bislang lediglich den Charakter von Forschungsmustern haben und von einer möglichen Serienreife noch weit entfernt sind.

### **AP 8.2 Implementierung und Anwendung**

Zelltests für EV- und PowerTools-Anwendungen waren in der Projektbeschreibung ebenfalls erst gegen Ende des Projekts vorgesehen. Anwendungen für PowerTools zeichnen sich grundsätzlich durch hohe Ströme und sehr hohe Strompulse (z.B. 20C und höher) aus. Bereits aus den bisherigen Arbeiten lässt sich ableiten, dass die Lithium-Schwefel-Technologie für derart hohe Ströme nicht geeignet ist.

Bei EV-Anwendungen sind die Anforderungen deutlich niedriger, aber auch hier sind Ströme bis zu 2C notwendig, als Strompulse zum Teil auch höher. Grundsätzlich ist die Lithium-Schwefel-Technologie in der Lage, diese Stromstärken darzustellen. Hierfür ist allerdings ein Zelldesign notwendig, das diese Ströme ermöglicht. Der hierfür benötigte hohe Engineeringaufwand konnte im Rahmen dieses Forschungsprojekts nicht bewältigt werden. Aus diesem Grund beschränkten sich die Messungen in diesem Projekt auf Lade-/Entladezyklen bei typischerweise 0,1C bis 0,5C. Deutlich höhere Ströme und damit auch reale Fahrprofile konnten an Lithium-Schwefel-Zellen jedoch nicht erprobt werden.

## **AP 9 Elektrochemie, Modellbildung und Zellsimulation**

Dieses Arbeitspaket beschäftigte sich mit der Aufklärung von Reaktionsmechanismen und Transportphänomenen sowie dem elektrochemischen Verständnis der Generation-4-Zelle. Dadurch wurden wichtige Grundlagen geschaffen, die zahlreichen Arbeitspaketen verfügbar gemacht werden und für die dort zu erreichenden Ziele notwendig sind. Voraussetzung dafür sind Mess- und Charakterisierungsmethoden bzw. -verfahren, die in diesem Abschnitt beschrieben werden, da eine Zuordnung zu einzelnen, ausgewählten Arbeitspaketen der Breite dieser Charakterisierungsmethoden nicht genügen würde. Das wichtigste Grundlagenthemen, das bearbeitet wurde, ist die elektrochemische Charakterisierung.

### **Elektrochemische Charakterisierung**

Für zahlreiche Arbeitspakete ist die Bereitstellung geeigneter elektrochemischer Charakterisierungsmethoden eine essentielle Voraussetzung. Dazu gehören sowohl die Arbeitspakete zur Kathode (insbes. AP 2.1, 2.2), um u.a. die Zyklusstabilität und limitierende Effekte innerhalb der Kathode zu identifizieren, als auch die Arbeitspakete zur Anode bzw. den Anodenschutzschichten (insbes. AP 1.1, 1.2, 1.3). Bei den Schutzschichten sind elektrochemische Methoden besonders wichtig, um Materialparameter wie z.B. elektronische und ionische Leitfähigkeiten zu messen und darüber hinaus auch Anhaltspunkte zur Optimierung dieser Größen zu identifizieren.

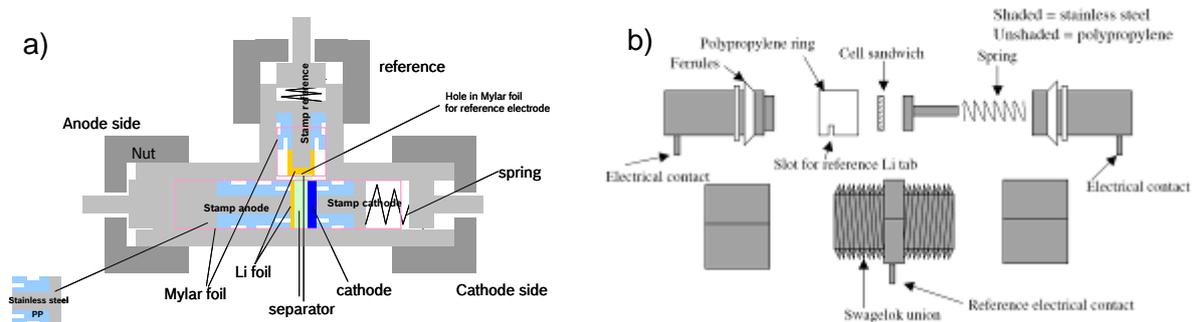
Es wurden für die Charakterisierung der Elektrodenmaterialien einige geeignete elektrische Verfahren identifiziert, implementiert und an bekannten Materialien getestet. Die wichtigsten Methoden sind:

- Entlade- und Ladeprofile mit unterschiedlichen Stromraten: Informationen über das grundlegende elektrochemische Verhalten und die Ratenfähigkeit des Materials
- Zyklische Voltammetrie: Überblick über Elektrodenprozesse
- Zyklisierungsexperimente: Informationen über die Zyklusbeständigkeit der Materialien und die Ladungs-/Entladungseffizienzen
- Transientenmethoden, z.B. GITT (galvanostatic intermittent titration technique): kinetische Eigenschaften von Festkörpern, partielle Leitfähigkeiten

Transientenmethoden wie GITT können dazu verwendet werden, um ionische und elektronische Leitfähigkeiten zu trennen, sofern sich beide nicht in derselben Größenordnung bewegen, und Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die Methode kommt z.B. bei der Leitfähigkeitsmessung der keramischen Mischleiter (siehe AP2.2) zum Einsatz. Die Messung besteht aus einem Strompuls mit konstanter Stromstärke. Als Antwortsignal wird die Gleichgewichtsspannung vor und nach dem Puls registriert, sowie der Spannungsverlauf während der Pulses analysiert, so dass sowohl thermodynamische als auch kinetische Aspekte untersucht werden.

## Aufbau von Swagelok-Testzellensystemen

Zur elektrischen Charakterisierung der Schwefel-Elektroden werden zwei Swagelok-Testzellensysteme verwendet (s. Abb. 26).



**Abb. 26:** Swagelok-Testzellensysteme zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien; a) Zelle mit Swagelokgehäuse in „T“-Form zur einfachen Integration einer Referenzelektrode; b) Zelle mit Swagelokgehäuse in geradliniger Form; wird ohne Referenzelektrode eingesetzt

## Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine nützliche Analysemethode, um Vorgänge wie z.B. Deckschichtenbildung auf den Elektroden nachzuverfolgen. Die Reproduzierbarkeit der Spektren stellt jedoch eine beträchtliche Herausforderung dar, da v.a. die metallische Lithiumelektrode in ihrer Morphologie, Oberflächenbeschaffenheit und Deckschichtenbildung bei unterschiedlichen Lithium-Schwefel-Zellen trotz gleichem experimentellen Setup starken Schwankungen unterliegt.

In einem ersten Versuch wurde eine Lithium-Schwefel-Zelle an verschiedenen Punkten der Entladung gestoppt, und ein Impedanzspektrum der Kathode mittels einer Dreipunktmesung aufgezeichnet. Der Frequenzbereich reichte von 10mHz bis 300kHz. Die Anregung erfolgte potentiostatisch, wobei die Stromstärke so geregelt wurde, dass die maximale Spannungsamplitude 5mV betrug.

Literatur:

[1] M. Wilkening, R. Amade, W. Iwaniak and P. Heitjans, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007)1239 - 46

[2] M. Wilkening, W. Iwaniak, J. Heine, V. Epp, A. Kleinert, M. Behrens, G. Nuspl, W. Bensch and P. Heitjans, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 6199 – 202