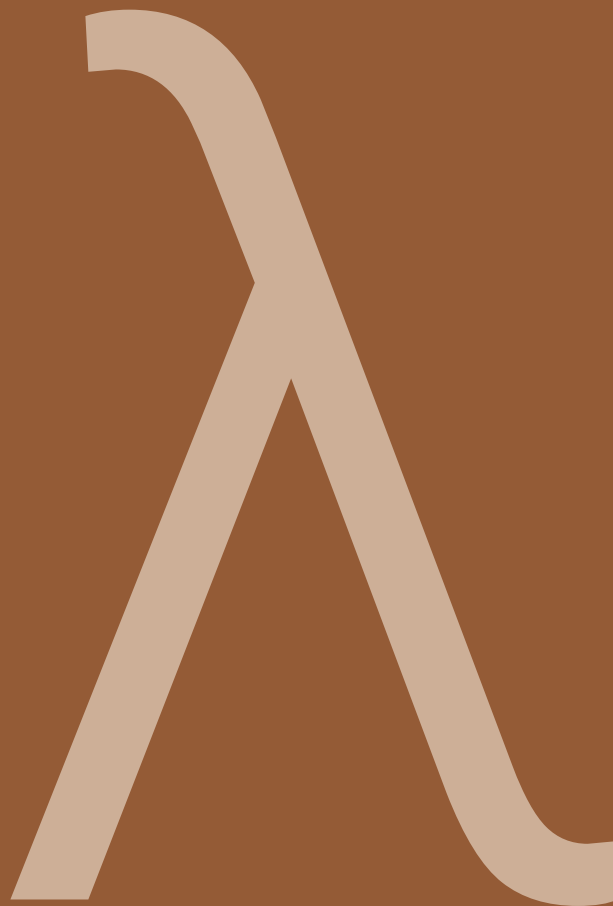


FAT-Schriftenreihe 337

Analyse von neuen Zell-Technologien und deren Auswirkungen auf das Gesamtsystem Batteriepack



Analyse von neuen Zell-Technologien und deren Auswirkungen auf das Gesamtsystem Batteriepack

Autoren

Junker, Mark
Bihn, Stephan
Sauer, Dirk Uwe

Forschungsinstitut

RWTH Aachen University
ISEA Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe

Das Forschungsprojekt wurde mit Mitteln der Forschungsvereinigung
Automobiltechnik e.V. (FAT) gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzzusammenfassung	1
2.	Einleitung	1
3.	Zukünftige Zell-Technologien.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
3.1	Kathodenmaterialien	3
3.2	Interkalationsmaterialien	4
3.2.1	LMO	4
3.2.2	LNMO HV-Spinell	5
3.2.3	LCO	5
3.2.4	NCA.....	6
3.2.5	NMC.....	6
3.2.6	LLO HE-NMC	7
3.2.7	LFP	8
3.2.8	LiMnPO ₄	8
3.2.9	LiFeBO ₃	9
3.2.10	LiVPO ₄ F	10
3.2.11	Li ₂ MnSiO ₄	10
3.3	Konversionsmaterialien: Materialien mit Phasenumwandlung.....	11
3.3.1	FeF ₃	11
3.3.2	CoF ₂	12
3.4	Anodenmaterialien	13
3.5	Anodenmaterialien mit Interkalation.....	13
3.5.1	Graphit.....	14
3.5.2	Graphen.....	14
3.5.3	Lithiumtitanatoxid	15
3.6	Anodenmaterialien mit einphasiger Phasenumwandlung.....	15
3.6.1	Silizium	15
3.6.2	Graphit-Silizium-Blends.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
3.6.3	Metallisches Lithium	Fehler! Textmarke nicht definiert.
3.6.4	Zinn.....	16
3.6.5	Phosphor	16
3.7	Anodenmaterialien mit mehrphasiger Phasenumwandlung	17
3.8	Weitere Zellkomponenten	18
3.8.1	Elektrolyte	19

3.8.2	Separator	19
3.8.3	Weitere inaktive Komponenten	20
3.9	Weitere Packkomponenten	20
3.9.1	Temperierung	20
3.9.2	BMS	21
3.9.3	Verschaltung	21
4.	Virtuelle Zellen	23
4.1	OCV aller Aktivmaterialien	23
4.2	Design of Experiment	26
4.3	Übersicht der betrachteten Zellchemien	23
4.4	Vergleich realer und idealer Zellen	28
4.5	Spannungsgrenzen der Kathode	35
4.5.1	Kapazität	39
4.5.2	Energie	40
4.6	Verwendeter Elektrolyt	43
4.7	Verwendetes Gehäuse	43
4.7.1	Massenverteilung	47
4.7.2	Gravimetrische Kapazität und Energiedichte	50
4.7.3	Volumetrische Kapazität und Energiedichte	52
4.8	Flächenkapazität	46
4.9	Aktivmaterialausnutzung	53
4.9.1	Zellkapazität	58
4.9.2	Zellspannung	59
4.9.3	Zellenergie	60
4.9.4	Optimierte Aktivmaterialausnutzung	62
4.10	Spannungsgrenzen im Betrieb	64
4.10.1	Zellkapazität	64
4.10.2	Zellspannung	66
4.10.3	Zellenergie	68
5.	Zusammenfassung & Ausblick	57
6.	Literaturverzeichnis	Fehler! Textmarke nicht definiert.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1	Schichtoxid-, Spinell- und Olivinstruktur entnommen aus [1].....	4
Abbildung 3.2	Schematische Darstellung der unterschiedlichen Aktivmaterialien [74] ...	13
Abbildung 4.1	Kapazität: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration	29
Abbildung 4.2	Vol. Kapazität: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration	30
Abbildung 4.3	Grav. Kapazität: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration ..	31
Abbildung 4.4	Nom. Spannung: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration.	31
Abbildung 4.5	nom. Ladespannung: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration	32
Abbildung 4.6	Ener. Wirkungsgrad: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration	33
Abbildung 4.7	Energie: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration	33
Abbildung 4.8	Grav. Energiedichte: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration	34
Abbildung 4.9	Vol. Energiedichte: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration	35
Abbildung 4.11	Gravimetrische Kapazität in Abhängigkeit realer und idealer Zellparameter	36
Abbildung 4.12	Volumetrische Kapazität in Abhängigkeit realer und idealer Zellparameter	37
Abbildung 4.13	Gravimetrische Energiedichte in Abhängigkeit realer und idealer Zellparameter	38
Abbildung 4.14	Volumetrische Energiedichte in Abhängigkeit realer und idealer Zellparameter	38
Abbildung 4.15	Kapazität: Variation Spannungslimits für Kathode aller Zellen	39
Abbildung 4.16	Kapazität: Variation Spannungslimits für Kathode spezieller Zellen	40
Abbildung 4.17	grav. Energiedichte: Variation Spannungslimits für Kathode spezieller Zellen	41
Abbildung 4.18	vol. Energiedichte: Variation Spannungslimits für Kathode spezieller Zellen	42
Abbildung 4.19	vol. Energiedichte: Variation Spannungslimits für Kathode aller Zellen	43
Abbildung 4.20	grav. Kapazität: Variation Elektrolyte aller Zellen	44
Abbildung 4.21	grav. Kapazität: Variation Elektrolyte spezieller Zellen	45
Abbildung 4.22	grav. Energiedichte: Variation Elektrolyte spezieller Zellen	46
Abbildung 4.23	Massenverteilung bei Graphitanode normiert auf die Gesamtzellmasse in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses	48
Abbildung 4.24	Massenverteilung bei Siliciumanode normiert auf die Gesamtzellmasse in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses	49
Abbildung 4.25	Massenverteilung bei Lithium-Metall-Anode normiert auf die Gesamtzellmasse in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses	49
Abbildung 4.26	Gravimetrische Kapazität in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses ...	51
Abbildung 4.27	Gravimetrische Energiedichte in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses	51
Abbildung 4.28	Volumetrische Kapazität in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses	52
Abbildung 4.29	Volumetrische Energiedichte in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses	53
Abbildung 4.30	vol. Kapazität: Vergleich Flächenkapazität aller Zellen.....	54

Abbildung 4.31	grav. Kapazität: Vergleich Flächenkapazität aller Zellen	55
Abbildung 4.32	grav. Energie: Vergleich Flächenkapazität aller Zellen	56
Abbildung 4.33	vol. Energie: Vergleich Flächenkapazität aller Zellen	56
Abbildung 4.34	Gravimetrische Zellkapazität in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung..	58
Abbildung 4.35	Volumetrische Zellkapazität in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung ...	59
Abbildung 4.36	Nominelle Zellspannung in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung.....	60
Abbildung 4.37	Gravimetrische Zellenergie in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung.....	61
Abbildung 4.38	Volumetrische Zellenergie in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung.....	61
Abbildung 4.39	Gravimetrische Zellenergie in den Spannungslimits von 2 V bis 5 V ohne optimierte Materialausnutzung	63
Abbildung 4.40	Gravimetrische Zellenergie in den Spannungslimits von 2 V bis 5 V mit optimierte Materialausnutzung	63
Abbildung 4.41	Gravimetrische Kapazität in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle	65
Abbildung 4.42	Volumetrische Kapazität in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle	65
Abbildung 4.43	Nominelle Entladespannung in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle	67
Abbildung 4.44	Gravimetrische Zellenergie in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle	68
Abbildung 4.45	Volumetrische Zellenergie in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle	68

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1	Design of Experiment Matrix (fettgedruckt ist der genutzte Wert, falls keine Permutation des entsprechenden Parameters durchgeführt wird)	27
-------------	--	----

1. Kurzzusammenfassung

In der Elektromobilität werden aktuell vornehmlich Lithium-Ionen-Batterien (LIB) eingesetzt, da diese insbesondere hinsichtlich der speicherbaren Energie und Performance Vorteile gegenüber vergleichbaren Technologien bieten. Dennoch sind LIB eine vergleichsweise junge Technologie und bietet bedingt durch ihre Vielfältigkeit hinsichtlich vieler Einflussfaktoren noch Optimierungspotentiale. Werden diese Potentiale nutzbar gemacht, kann sich das direkt auf erhöhte Reichweiten, geringere Preise oder auch bessere Beschleunigungsleistung auswirken. Gleichermaßen verringern sich Anforderungen im Bereich Bauraum und Gewicht für bestehende Anwendungen.

Aus diesem Grund wird in dieser Studie ein Überblick über aktuelle und zukünftige Zelltechnologien angestrebt. Verglichen werden diese Technologien sowohl auf der Materialebene, aber es werden auch Bewertungen hinsichtlich Bauform und auf Modul- und Packebene durchgeführt. Resultierend kann ein Entwicklungsfokus unter Berücksichtigung der verschiedenen Anforderungen unterschiedlicher Anwendungen evaluiert werden. Es bleibt zu beachten, dass keine Zelltechnologie gefunden werden kann, die für alle Anwendungen unter Berücksichtigung aller Randbedingungen das Optimum darstellt.

Im zweiten Abschnitt dieser Studie werden Parametervariationen an virtuell designten Batteriezellen durchgeführt um den Einfluss verschiedener Faktoren zu quantifizieren. Die Permutation umfasst dabei verschiedene Spannungslimits für die Kathode sowie für die gesamte Zelle, die Flächenkapazität, sowie die Ausnutzung der Aktivmaterialien, der verwendete Elektrolyt und das Gehäuse. Die Batteriezellen werden dabei beginnend mit der Materialebene generisch aufgebaut und die Zelleigenschaften mithilfe unterschiedlicher Algorithmen berechnet. Die resultierenden virtuellen Batteriezellen werden im Rahmen dieser Studie hinsichtlich Kapazität, Spannungslage, energetischem Wirkungsgrad und gravimetrischer sowie volumetrischer Energiedichte analysiert. Dabei stellen die quantifizierten Werte theoretische Maxima für die entsprechenden Randbedingungen dar und können je nach Anwendung und dazugehörigen Sicherheitsaspekten abweichen. Insbesondere solche Materialien, die erhöhten Aufwand im Bereich des Zellbaus erfordern, zeigen hier hohe Energiedichten.

2. Einleitung

Seit ihrer Kommerzialisierung 1991 haben sich Lithium-Ionen-Batterien zu dem mit Abstand wichtigsten Energiespeicher für Elektrofahrzeuge entwickelt. Trotz intensiver Forschung von der Material- bis auf die Systemebene bestehen noch diverse Herausforderungen, welche es zur Ermöglichung einer flächendeckenden Etablierung der Elektromobilität zu bewältigen gilt. Dies umfasst unter anderem die Erhöhung der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte, die Verbesserung der Schnelladefähigkeit, die Verringerung des Einsatzes kritischer Ressourcen wie Kobalt und die generelle Senkung der Kosten. Im Rahmen der Forschungsbemühungen hinsichtlich dieser Herausforderungen sind Verbesserungen auf allen Systemebenen der Fahrzeugbatterien zu erwarten. Insbesondere werden basierend auf der Vielseitigkeit der Lithium-Ionen-Batterie viele Kandidaten für neuartige, überlegene Elektrodenmaterialien erforscht.

Ziel dieser Studie ist die Schaffung eines Überblicks über den Stand der Forschung und Technik bezüglich kommerzialisierter und in der Erforschung befindlicher Aktivmaterialien unter besonderem Fokus auf die Herausarbeitung von Potentialen dieser Technologien für den Automobilsektor. Zu diesem Zweck findet ein umfangreiches Screening von Materialien mit dem Potential zur kurz- bis mittelfristigen Etablierung im Automobilsektor unter Herausarbeitung deren spezifischer Eigenschaften bezüglich Energiedichte, Leistungsfähigkeit, Sicherheit und Kosten statt. Zudem werden Forschungsbestrebungen und -potentiale im Rahmen elektrochemisch passiver Komponenten wie Separator, Elektrolyt, Thermomanagement und BMS zusammengefasst und deren Einfluss auf die weitere Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie dargestellt. Diese Untersuchungen bilden eine Grundlage zur kurz- bis mittelfristigen Abschätzung weiterer Entwicklungspotentiale im Rahmen der Weiterentwicklung von Lithium-Ionen-Batterien.

Aufbauend auf den Ergebnissen des Materialscreenings wird zudem eine Parameterstudie anhand virtueller Zellen zur quantitativen Evaluierung der kurz- und mittelfristigen Entwicklungspotentiale durchgeführt. Dabei werden durch die Kombination verschiedener Aktivmaterialien unter Berücksichtigung weiterer Zellparameter wie Flächenkapazität, Spannungslimits und verwendetem Elektrolyt Performancekennzahlen für eine große Anzahl an Zellen erstellt. Die Ergebnisse werden wiederum herangezogen um eine Abschätzung der Entwicklungspotentiale bis zum Jahre 2030 durchzuführen.

Welche zukünftigen Zell-Technologien in naher bis ferner Zukunft zum Einsatz kommen und welche Technologien es sein werden hängt von einer Vielzahl von Einflussfaktoren ab. Diese beeinflussen Material-, Zell- sowie Pack-Performance und können ausschlaggebend dafür sein, welche Technologie sich durchsetzen wird. Da diese Performance-Faktoren einer Batterie signifikant von den Randbedingungen der jeweiligen Anwendung abhängen ist eine pauschale Aussage nicht zielführend. Vielmehr gilt es die unterschiedlichen Einflussfaktoren zu begutachten und zu bewerten. Dazu wird eine weitreichende Untersuchung der für zukünftige Batteriezellen infrage kommenden Kathoden- und Anodenmaterialien

durchgeführt und Potentiale sowie Problematiken jedes Materials aufgezeigt. Darüber hinaus beeinflussen auch weitere Zell- und Packkomponenten die Performance des Gesamtsystems. Dabei ist zu berücksichtigen, dass einige Anwendungen mehr Sicherheits- und Diagnostikaufwand benötigen als andere und dadurch eventuell gänzlich andere Materialkombinationen für solch einen Anwendungsfall infrage kommen, als für die heute etablierten Anwendungsgebiete von Lithium-Ionen-Batterien. Daher gilt es für jede Anwendung abzuschätzen, wie viel Aufwand für Batteriemanagementsysteme und Temperierung notwendig ist. Gleichzeitig wirken sich auch die Eigenschaften mancher Aktivmaterialien auf die zum sicheren und leistungsfähigen Betrieb der Batterie notwendigen passiven Zellkomponenten aus.

2.1 Kathodenmaterialien

Das Kathodenmaterial dient beim Entladevorgang der Batteriezelle als Oxidationsmittel und bietet so die Möglichkeit, Lithium aus der Anode bei verringertem thermodynamischem Potential aufzunehmen. [1] Dabei werden die typischerweise im Kathodenmaterial enthaltene Metalle reduziert. In Abhängigkeit der auftretenden Reaktionsmechanismen lassen sich Kathodenmaterialien prinzipiell in zwei verschiedene Materialgruppen unterteilen: Interkalationsmaterialien weisen eine definierte Kristallstruktur auf und besitzen die Möglichkeit, Lithium in Gitterstellen aufzunehmen. Die Kristallstruktur bleibt durch die Lithiumaufnahme weitestgehend unbeeinflusst, sodass es bei der Lithiierung prinzipiell zu keinen grundlegenden Umstrukturierungen kommt und nur sehr geringe Materialausdehnungen zu erwarten sind. Durch die Verfügbarkeit passender Gitterstellen sind Interkalationskathodenmaterialien zumeist auf die Aufnahme von maximal einem Lithiumatom pro Formeleinheit bzw. Metallatom beschränkt. Eine Ausnahme hiervon bilden prinzipiell polyanionische Kathodenmaterialien, deren Metallionen zwei aufeinanderfolgende Redoxpaare in einem nutzbaren Spannungsbereich aufweisen. Den Interkalationsmaterialien gegenüber stehen Kathodenmaterialien mit Phasenumwandlung. Diese Materialien sind prinzipiell durch eine vollständige Umstrukturierung während des Lithierungs- und Delithierungsprozesses charakterisiert und weisen daher oftmals deutlich höhere Volumenänderungen auf als dies bei Interkalationsmaterialien zu erwarten wäre. Da bei diesem Umwandlungsvorgang typischerweise das Metallatom des Kathodenmaterials bis zu seinem metallischen Zustand reduziert wird, weisen Konversionsmaterialien zumeist deutlich höhere gravimetrische und volumetrische Kapazitäten auf als dies bei Interkalationsmaterialien der Fall ist. [2]

Zur Maximierung der Energiedichte des Kathodenmaterials ist sowohl ein hohes Potential gegenüber Li/Li^+ als auch eine hohe gravimetrische Kapazität wünschenswert. [3] Weitere wünschenswerte Eigenschaften von Kathodenmaterialien sind eine lange kalendarische und zyklische Lebensdauer, schnelle Lithiumdiffusion, hohe thermische Sicherheit sowie geringe Kosten und Toxizität. [4]

2.2 Interkalationsmaterialien

Interkalationskathodenmaterialien lassen sich anhand ihrer Kristallstruktur und der enthaltenen Anionen differenzieren. Die verbreitetsten Kristallstrukturen für Metalloxide sind Schichtoxide (LiMO_2 ; M entspricht Co/Ni/Mn) und Spinelle (LiM_2O_4 ; M entspricht Ni/Mn). In der Gruppe der Polyanionischen Kathodenmaterialien sind mit Lithium-Eisen-Phosphat (LFP, LiFe_2PO_4) in Olivin-Kristallstruktur vor Allem Phosphate heutzutage von industrieller Bedeutung. [1] Prinzipiell eignen sich aber auch Borate (LiMBO_3), Silikate (LiMSiO_4), Fluorophosphate (LiMPO_4F) sowie weitere Anionen zur Herstellung von

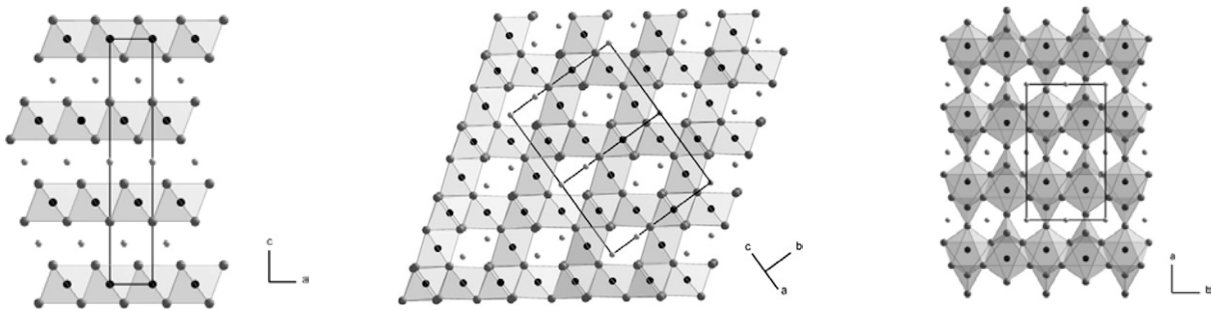


Abbildung 3.1 Schichtoxid-, Spinell- und Olivinstruktur entnommen aus [1]

Kathodenaktivmaterialien. [2]

2.2.1 LMO

Lithium-Mangan-Oxid (LMO; LiMn_2O_4) hat bedingt durch seine hohe thermische Sicherheit, Atoxizität und geringen Kosten in vielen Anwendungsbereichen Bedeutung erlangt. [5] Die Kristallstruktur von LMO entspricht einem Spinell und während der Delithierung wird $\text{Li}(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_4$ zu $(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{4+})\text{O}_4$ umgewandelt. [6] Mit stabilem Kapazitätserhalt über mehr als 1000 Zyklen weist LMO zudem eine hohe Zyklenstabilität auf. [7] Auch eine hohe spezifische Leistungsfähigkeit bedingt durch einen schnellen Lithiumtransport im Aktivmaterial und eine vergleichsweise hohe nominelle Spannung von etwa 4,1 V sprechen für LMO als Kathodenmaterial. [2] Eingeschränkt wird der Einsatz von LMO vor allem durch seine geringe gravimetrische Kapazität. Mit einer maximalen theoretischen gravimetrischen Kapazität von 148 mAh/g bleibt LMO deutlich hinter anderen Kathodenaktivmaterialien wie beispielsweise Schichtoxiden zurück. [8] Zudem kommt es bei erhöhten Temperaturen sukzessive zur Übergangsmetallauflösung von Mangan und unter Einwirkung von Verzerrungen in der Kristallstruktur durch den Jahn-Teller-Effekt zu Phasenumwandlungen und einer Abnahme des elektrochemisch zur Verfügung stehenden Aktivmaterials. Begegnen lässt sich diesem Effekt beispielsweise durch die Verwendung von lithiumreichem LMO mit überstöchiometrischem Lithiumgehalt ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$) welches positive Effekte bei der Unterdrückung von irreversiblen Phasenumwandlungen aufweist und durch eine Oberflächenschichtbildung Übergangsmetallauflösung verhindert. [9] Dennoch findet LMO auf Grund seiner geringen Energiedichte in Hochenergieanwendungen nur noch selten

Verwendung. [2] Als etabliertes Kathodenmaterial kann die Technologiereife von LMO mit 9 bewertet werden.

2.2.2 LNMO HV-Spinell

Zur Beibehaltung der positiven Eigenschaften von LMO unter gleichzeitiger Steigerung der Energiedichte kann ein Teil des enthaltenen Mangans durch Nickel ersetzt und somit die nominelle Spannung gegen Li/Li^+ auf 4,7 V gesteigert werden. Das annähernd konstante Plateau der Spannungskennlinie von LNMO wird der $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ und $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ Reaktion zugeordnet, sodass fast ausschließlich der Nickelanteil in LNMO elektrochemisch aktiv ist. [10] Lithium-Nickel-Mangan-Oxid (LNMO; $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) ist daher das am weitesten verbreitete Beispiel für die daraus resultierenden Hochvolt-Spinelle (HV-Spinell). Wie LMO weist auch LNMO eine gute thermische Sicherheit, hohe Leitfähigkeit und elektrische Leistungsfähigkeit und kostengünstige und umweltfreundliche Rohmaterialien auf. Dem gegenüber stehen eine geringe theoretische Kapazität von 147 mAh/g, Kapazitätsverlust bei erhöhten Temperaturen durch Übergangsmetallauflösung und Phasenumwandlung und insbesondere Elektrolytzersetzung bei den hohen Arbeitsspannungen. [11] Möglichkeiten zur Verminderung dieser Effekte bieten Syntheserouten zur Erzeugung wohldefinierter Kristallstrukturen, Dotierung und Oberflächenbeschichtung. [10,12,13] Auch die Entwicklung neuartiger Elektrolyte mit größerem Stabilitätsfenster kann zur Etablierung von LNMO im industriellen Maßstab beitragen. [2] Da die Umsetzbarkeit von LNMO-Kathoden bereits als Vollzelle im Labormaßstab demonstriert wurde, es jedoch noch weiterer Verfahrens- und Materialentwicklungen bis zu einem Einsatz im Pilotmaßstab bedarf, kann die Technologiereife mit 4-6 abgeschätzt werden. [12,14]

2.2.3 LCO

Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) bildet ein Schichtoxid nach der Summenformel LiCoO_2 aus. Als Kathodenaktivmaterial zeichnet es sich vor Allem durch seine hohe theoretische spezifische Kapazität von 274 mAh/g und seine gute Zyklierbarkeit für Hochenergieanwendungen aus. [15] Eine hohe nominelle Spannung, eine einfache Synthese und eine hohe Materialdichte sorgten dafür, dass LCO den überwiegenden Marktanteil im Bereich Unterhaltungselektronik innehat. Bisweilen ist eine vollständige Ausschöpfung der theoretischen Kapazität von LCO allerdings nicht möglich. Dies ist bedingt durch die irreversible Umwandlung der hexagonalen Kristallstruktur in eine monokline Struktur bei einer Entnahme von mehr als 0,5 Li-Atomen pro Formeleinheit LCO. [16] Durch das hohe Spannungsniveau kommt es bei der Entnahme von mehr als 0,5 Li-Atomen pro Formeleinheit LCO bei Spannungen oberhalb von 4.1 bis 4.2 V gegenüber Li/Li^+ zudem zu Elektrolytzersetzung an der Kathodenoberfläche. Diesen beiden Effekte kann durch das Einbringen geeigneter Dotierungsatome wie beispielsweise Nickel und durch Oberflächenbeschichtung beispielsweise mittels TiO_2 oder Al_2O_3 begegnet werden. [17] Somit ließ sich seit Markteinführung von LCO die zugängliche spezifische Kapazität von 137 mAh/g bei einer Ladeschlussspannung von 4,2 V auf eine spezifische Kapazität von etwa

175 mAh/g bei einer Ladeschlussspannung von 4,45 V steigern. [15] Dazu ist jedoch anzumerken, dass es durch eine Erhöhung der entnommenen Lithiummenge pro Formeleinheit zu einer erheblichen Verringerung der Zyklenstabilität kommt. [18] Weitere Nachteile von LCO sind der hohe Kobaltgehalt und die damit verbundenen hohen Kosten und die begrenzte Rohstoffverfügbarkeit [19] sowie die begrenzte Thermische Sicherheit und die Möglichkeit des thermischen Durchgehens. [20] Als erstes kommerzialisiertes Schichtoxid als Kathodenmaterial ist die Technologiereife von LCO prinzipiell mit 9 zu bewerten. Im Rahmen von Dotierung und Beschichtung bestehen allerdings weitere Forschungsaufwände um die theoretisch erreichbare Kapazität von LCO weiter auszuschöpfen.

2.2.4 NCA

Zur Kostenreduzierung lässt sich das Kobalt in LCO durch seine vergleichbaren Eigenschaften durch Nickel ersetzen. Das daraus resultierende Lithium-Nickel-Oxid (LNO, LiNiO_2), welches ebenfalls eine Schichtoxidstruktur aufweist, erreicht mit 275 mAh/g vergleichbar hohe theoretische spezifische Kapazitäten. Eine noch stärker ausgeprägte thermische Instabilität und die Umlagerung von Ni an Li-Stellen im Kristallgitter schränken die tatsächliche Nutzbarkeit von LNO jedoch stark ein. Diese Effekte können durch das Ersetzen eines Teils des Nickels durch Kobalt und Aluminium teilweise kompensiert werden. Kobalt unterbindet dabei die Umlagerung von Nickel an Lithium Stellen und Aluminium erhöht die thermische Sicherheit und die generelle elektrische Leitfähigkeit. [21] Das daraus resultierende Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA) weist typischerweise eine Zusammensetzung entsprechend $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ auf. [7] Durch die erhöhte Stabilität im delithiierten Zustand lassen sich mit NCA spezifische Kapazitäten von bis zu 200 mAh/g realisieren. Diese werden ergänzt durch eine gute Zyklenstabilität und lange Lebensdauer. [8] Problematisch ist derzeit noch die Entstehung und Ausdehnung von Mikrorissen im lithiierten Zustand und die Formierung einer Grenzschicht zwischen Kathodenmaterial und Elektrolyt bedingt durch Elektrolytoxidation bei den hohen auftretenden Potentialen. [22] Zudem besteht trotz Stabilisierung durch Kobalt die Gefahr des thermischen Durchgehens bei Temperaturen über 180°C. [23] Die Technologiereife von NCA kann prinzipiell mit 9 bewertet werden, da NCA bereits 1999 erfolgreich kommerzialisiert wurde. [7] Dennoch bestehen weitere Forschungsbestrebungen, den Kobalt- und Aluminiumgehalt bei Aufrechterhaltung der stabilisierenden Eigenschaften weiter zu senken. [22]

2.2.5 NMC

Auch NMC weist wie NCA eine Schichtoxidstruktur und eine theoretische Kapazität von 280 mAh/g auf. Das am weitesten verbreitete NMC-111 besteht zu gleichen Teilen aus Nickel, Mangan und Kobalt und entspricht der Summenformel $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. [8] Wie auch bei NCA sorgt der Kobaltgehalt im Vergleich zu LNO zu einer erhöhten Stabilität der Kristallstruktur bei Delithierung und damit zu gesteigerter Zyklenstabilität. Mangan erhöht zudem die thermische Stabilität, verringert allerdings die zur Verfügung stehende spezifische

Kapazität. [23] Im Vergleich zu NCA überwiegt NMC insbesondere durch eine bessere Zyklenstabilität und durch eine höhere elektrische Leistungsfähigkeit. [7] Während NMC-111 mit einer erreichbaren Kapazität von 160 mAh/g bei einer Ladeschlussspannung von 4,3 V eine deutlich geringere spezifische Kapazität als NCA aufweist, kann durch eine Steigerung des Nickelgehaltes auch eine Erhöhung der erreichbaren Spezifischen Kapazität erzielt werden. So weist NMC-811 eine Kapazität vergleichbar mit jeder von NCA auf. Auch die elektrische Leistungsfähigkeit steigt mit gesteigertem Nickelgehalt. Allerdings führt eine Erhöhung des Nickelgehalts auch zu einer Verringerung der Zyklenstabilität [3] sowie zu einer Steigerung der Oberflächenreaktivität und zu verringerter thermischer Stabilität. [8] Eine weitere Erhöhung der spezifischen Kapazität lässt sich prinzipiell durch eine Erhöhung der Ladeschlussspannung auf bis zu 4,7 V realisieren. Wie eine Erhöhung des Nickelgehalts führt dies aber auch zu einer Verringerung der thermischen Stabilität und zu Deckschichtbildung an der Grenzfläche zum Elektrolyten. [23] Zur Begegnung dieser Problematik entstanden Core-Shell und später Konzentrationsgradientmaterialien, welche unterschiedliche Verhältnisse von Ni, Mn und Co an der Partikeloberfläche und im Partikelkern aufweisen. Diese Materialien können im nickelreichen Partikelkern hohe Kapazitäten realisieren und setzen dem Elektrolyten gleichsam eine vergleichsweise nickelarme Oberfläche verminderter Reaktivität gegenüber, was sich wiederum positiv auf die thermische Stabilität und Elektrolytoxidation auswirkt. [24,25] NMC weist einen weniger anspruchsvollen Herstellungsprozess als NCA auf [26] und wird bereits in diversen automobilen Anwendungen genutzt. [2] Auf Grund seiner industriellen Anwendung kann die Technologiereife von NMC-111 mit 9 bewertet werden. Nickelreiches NMC wie NMC-622 und NMC-811 sind zwar noch mit technischen Problematiken behaftet, befinden sich aber bereits in der Kommerzialisierung, sodass von einer Technologiereife von 7 bis 8 bzw. 6 bis 7 ausgegangen werden kann. [8] Nickelreiches NMC in Core-Shell-Konfiguration oder als Konzentrationsgradientenmaterial befinden sich in der Überführung in den Pilotmaßstab. Der Kommerzialisierung stehen zurzeit insbesondere hohe Kosten für das aufwändige Herstellungsverfahren entgegen, sodass die Technologiereife insgesamt mit 5 bis 6 bewertet werden kann.

2.2.6 LLO HE-NMC

Noch höhere spezifische Kapazitäten als in nickelreichem NMC können durch die Verwendung von lithiumreichen Schichtoxiden (LLO, Hochenergie-NMC) realisiert werden. Diese bestehen aus einem Mischkristall aus LiMO_2 ($M = \text{Ni, Mn, Co}$) und Li_2MnO_3 . Im Spannungsbereich unter 4,4 V ist Li_2MnO_3 selbst nicht elektrochemisch aktiv, stabilisiert jedoch die Kristallstruktur und ermöglicht somit eine stärkere Delithierung. Im Bereich von 4,4 bis 4,6 V kann auch Li_2MnO_3 delithiert werden, was die theoretische Kapazität von LLOs weiter steigert. Somit lassen sich spezifische Kapazitäten von über 250 mAh/g technisch realisieren. [2] Ein typische Zusammensetzung entspricht $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ [27] Bei der Zyklierung weisen LLOs eine spezifische Spannungskurve bei der ersten Delithierung auf, welche aus einer Spannungsrampe im Bereich der Übergangsmetalloxidation und aus einem Plateau besteht, in welchem es zu irreversiblen Sauerstoffverlust aus dem Kristallgitter kommt. Dieser erste

Zyklus ist mit einem hohen Kapazitätsverlust verbunden. [28] Der hohen spezifischen Kapazität bei hoher nomineller Spannung und damit herausragenden Energiedichte steht eine geringe Zyklenstabilität gegenüber. Dies ist insbesondere auf einen Spannungsabbau bedingt durch eine Umstrukturierung zu einer Spinell-Struktur durch Umlagerung der Übergangsmetalle zurückzuführen. Durch Anpassungen in der Materialzusammensetzung und Dotierung sowie Oberflächenbeschichtung lässt sich dieser Effekt jedoch verlangsamen. Zudem weisen LLOs eine geringe elektrische Leistungsfähigkeit bedingt durch begrenzte Leitfähigkeit und starke Grenzschichtbildung mit dem Elektrolyten auf. Auch dieser Effekt lässt sich prinzipiell durch Nanostrukturierung und Oberflächenbeschichtung kompensieren. Die Verwendung von Nanostrukturen führt jedoch wiederum zu geringeren Beschichtungsdichten. [8,28,29] Zudem erfordern LLOs wie auch LNMO Elektrolyte mit erhöhtem Stabilitätsfenster. [30] Auf Grund dieser noch zu lösenden Herausforderungen und in Anbetracht der bereits geleisteten Forschungsarbeit ist die Technologiereife von LLOs mit 5-6 zu bewerten.

2.2.7 LFP

Neben ausschließlich auf Sauerstoff als Anion basierenden Aktivmaterialien lassen sich auch Aktivmaterialien auf Basis aus mehreren Elementen bestehender Polyanionen synthetisieren. Diese Polyanionen führen im allgemeinen zu einer Stabilisierung der Kristallstruktur und zu einer Erhöhung des Redoxpotentials. [21] Der am weitesten verbreitete Vertreter der polyanionischen Interkalationsmaterialien ist Lithium-Eisen-Phosphat (LFP; LiFePO_4). Es weist eine Olivin-Kristallstruktur auf und besitzt eine hervorragende thermische Stabilität und Zyklierbarkeit. Zudem ist LFP tolerant gegenüber hohen Ladezuständen auch über längere Zeiträume. [8] Durch seinen zudem geringen Preis ist LFP in diversen automobilen Anwendungen verbreitet. [31] Als nachteilhaft stellen sich hingegen insbesondere die geringe elektrische Leitfähigkeit und Lithiumdiffusion dar. [32] Diese lassen sich jedoch durch die Erzeugung von Nanopartikeln, welche zu Sekundäragglomeraten verbunden werden, und durch anorganische und organische Beschichtungen sowie Dotierung weitestgehend kompensieren. [33] So lassen sich mit 165 mAh/g 97 % der theoretischen gravimetrischen Kapazität technisch nutzbar machen. [1] Allerdings führt die Verwertung von Nanostrukturen auch zu einer Verringerung der Beschichtungsdichte. [21] In Kombination mit der niedrigen nominellen Spannung von 3,45 V gegenüber Li/Li^+ und der geringen theoretischen Kapazität von 170 mAh/g fällt LFP deutlich hinter anderen Aktivmaterialien höherer Energiedichte zurück. [2] Zukunftspotentiale für LFP finden sich auf Grund der geringen Materialkosten und der hohen Zyklenfestigkeit vor Allem im Bereich stationärer Speicher. [8] Die Technologiereife von LFP als etablierte Technologie ist mit 9 zu bewerten.

2.2.8 LiMnPO_4

Neben LFP lassen sich auch die Phosphate anderer Übergangsmetalle als Kathodenaktivmaterial verwenden. Mit diesen lassen sich mitunter deutlich höhere

Potentiale und somit auch höhere Energiedichten bei gleicher spezifischer Kapazität realisieren. Mn, Co und Ni ermöglichen als Phosphat respektive Spannungen von 4,1 V, 4,8 V und 5,1 V gegenüber Li/Li⁺. Auf Grund der Elektrolytzersetzung der meisten Elektrolyte ab etwa 4,3 V ist von diesen Materialien insbesondere Lithium-Mangan-Phosphat von Interesse, auch wenn es die geringste Energiedichte unter den drei genannten Übergangsmetallphosphaten besitzt. Allerdings weist LiMnPO₄ auch eine noch schlechtere Leitfähigkeit als LFP auf, sodass es Partikelgrößen unter 80 nm bedarf, um einen ausreichenden Lithiumtransport im Aktivmaterial sicherzustellen. [1] Prinzipiell lässt sich der Problematik geringer Leitfähigkeit wie auch für LFP durch Partikelbeschichtung [34] und durch Dotierung [35] beikommen. Zudem sind weitere Probleme wie geringe Zyklenstabilität und thermische Instabilität im delithiierten Zustand bedingt durch Jahn-Teller-Verzerrungen [36,37] noch zu adressieren, um einen Einsatz von LiMnPO₄ im automobilen Anwendungsbereich zu ermöglichen. [2] Weitere Forschungsvorhaben finden im Bereich der Herstellung hierarchisch strukturierter Aktivmaterialien basierend auf LiMnPO₄ unter Verwendung von Kohlenstoffstrukturen zur Kompensation der geringen Leitfähigkeit statt. [38,39] Auf Grund der erheblichen zu überwindenden Problematiken wird der Technologiereifegrad mit 3 bis 4 bewertet.

2.2.9 LiFeBO₃

Ein großer Nachteil polyanionischer Aktivmaterialien im Vergleich zu Oxiden liegt in deren schwereren Anionen. Dieser Effekt ist bei Boraten (BO₃³⁻) durch das leichtere Borat-Anion weniger stark ausgeprägt als bei Phosphaten, sodass LiFeBO₃ mit einem Wert von 220 mAh/g eine höhere theoretische spezifische Kapazität als LFP besitzt. In der Praxis lassen sich reversible Kapazitäten von 200 mAh/g auch für größere Zyklenzahlen realisieren. [40] Die hohe Zyklenstabilität lässt sich mitunter auf geringe Ausdehnungen von unter 2% bei der Lithiierung von LiFeBO₃ zurückführen. [41] Dem gegenüber steht jedoch eine geringe nominelle Spannung von 2,8 bis 3 V gegen Li/Li⁺. Wie auch bei LFP setzt eine akzeptable Performance die Verwendung von kohlenstoffbeschichteten Nanopartikeln voraus. Dies ist bedingt durch eindimensionale Diffusionswege, welche leicht durch Übergangsmetallionen blockiert werden. [41,42] Dennoch führt auch bei den Nanopartikeln ein geringer Diffusionskoeffizient für Lithium zu einer stark ausgeprägten Spannungshysterese von bis zu 1,5 V zwischen Lade- und Entladepotential und dadurch zu Zellen mit vermindertem energetischem Wirkungsgrad und geringeren Energiedichten bedingt durch ein vermindertes Entladepotential der Kathode. Die Leitfähigkeit für Elektronen und Lithium Ionen kann zudem durch an der Partikeloberfläche auftretende Degradationsmechanismen durch strukturelle Umformungen bei der Aktivmaterialherstellung insbesondere in der Gegenwart von Feuchtigkeit noch weiter herabgesetzt werden. [43] Aktuelle Forschungsarbeiten untersuchen insbesondere die Möglichkeiten zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und des Lithiumtransports durch Dotierung [44–46] und Syntheseverfahren zur Erzeugung

vorteilhafter Nanostrukturen [47,48]. Durch die noch nicht bewältigten grundlegenden Probleme mit der Leitfähigkeit ist die Technologiereife mit 3 bis 4 zu bewerten.

2.2.10 LiVPO₄F

Gegenüber Phosphaten zeichnen sich Fluorophosphate durch eine höhere nominelle Spannung gegenüber Li/Li⁺ bedingt durch die hohe Elektronegativität des Fluors aus. [49] Das in der wissenschaftlichen Literatur am weitesten untersuchte Fluorophosphat ist LiVPO₄F. [2] Dieses zeichnet sich durch ein konstantes hohes Entladepotential im Bereich von 4,2 V und eine theoretische Kapazität von 156 mAh/g aus. Zudem wurde eine hohe Zyklenstabilität über mehrere hundert Zyklen im Labormaßstab demonstriert. [50] LiVPO₄F weist die gleiche herausragende thermische Stabilität wie LFP auf. [51] Wie die meisten polyanionischen Aktivmaterialien leidet LiVPO₄F jedoch unter einer sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit und langsamem Lithium-Transport. [52] Durch Dotierung an Übergangsmetall- und Lithiumstellen und Oberflächenbeschichtung lassen sich dennoch hohe Leistungsfähigkeiten und eine hervorragende Zyklenstabilität bei einer Erhaltung von 96 % der Ursprungskapazität nach 1000 Zyklen und 80 % nach 2000 Zyklen sowie spezifische Kapazitäten nahe des theoretischen Wertes erzielen. [53,54] Der aktuelle Forschungsschwerpunkt liegt auf der weiteren Erhöhung der Leitfähigkeit durch verschiedene Dotierungsstrategien und Beschichtungen sowie die Erzeugung von Kohlenstoffstrukturen zur weiteren Erhöhung der Leitfähigkeit. [55,56] Der technologische Fokus von LiVPO₄F liegt somit im Bereich von Hochleistungszellen. [57,58] Als nachteilhaft stellen sich gegenüber LFP vor allem die vergleichsweise hohen Rohstoffkosten von Vanadium heraus. Auf Grund der tiefgehenden Forschung mit Fokus auf den Hochleistungsbereich wird die Technologiereife mit 4 bis 5 bewertet.

2.2.11 Li₂MnSiO₄

Neben hoher struktureller Stabilität weisen polyanionische Aktivmaterialien die Möglichkeit auf, auch mehr als ein Lithiumatom pro Übergangsmetallatom aufnehmen zu können, was zu deutlich erhöhten theoretischen Kapazitäten führt. Voraussetzung hierfür ist, dass das Übergangsmetall zwei Redoxpaare (z.B. M²⁺ / M³⁺ und M³⁺ / M⁴⁺) in einem verwertbaren Spannungsbereich aufweist. Diese Möglichkeit wurde in der Literatur insbesondere anhand von Li₂MnSiO₄ erfolgreich gezeigt. [2] Li₂MnSiO₄ weist bei einer vollständigen Deinterkalation von 2 Lithium-Atomen pro Mangan-Atom eine theoretische Kapazität von 333 mAh/g auf, welche selbst die theoretische Kapazität von Schichtoxiden übertrifft. [59] Bei einer Temperatur von 55°C lassen sich spezifische Kapazitäten von bis zu 250 mAh/g praktisch realisieren. [60] Zudem weisen die Rohstoffe für Li₂MnSiO₄ eine vergleichsweise geringe Toxizität, gute Verfügbarkeit und geringe Kosten auf. [61] Dem gegenüber steht allerdings eine sehr geringe Zyklenstabilität mit massiven Kapazitätsverlusten innerhalb weniger Zyklen, geringe elektrische Leistungsfähigkeit und eine strukturelle Instabilität durch Jahn-Teller-Effekte, wie sie auch bei LMO zu beobachten sind. [60] Mittels Oberflächenbeschichtung lässt

sich die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials verbessern und die Manganauflösung verhindern. Zudem lässt sich die elektrochemische Performance durch Dotierung weiter verbessern. Zum jetzigen Zeitpunkt sind die dadurch erreichten Verbesserungen jedoch nicht ausreichend, um einen praktischen Einsatz von $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ zu ermöglichen. [61] Derzeitige Forschung beschäftigt sich insbesondere mit der Erhöhung der Zyklenstabilität und der weiteren Ausschöpfung der theoretischen Kapazität mittels Nanokompositmaterialien. [62–65] Durch das sehr hohe Maß an noch zu leistendem Forschungsaufwand wird die Technologiereife mit 2 bis 3 bewertet.

2.3 Konversionsmaterialien: Materialien mit Phasenumwandlung

Konversionsmaterialien weisen im Gegensatz zu Interkalationsmaterialien keine einheitliche Kristallstruktur über den gesamten Lithierungsprozess auf. Es kommt im Rahmen der Lithierung und Delithierung zu strukturellen Umordnungen und zur Neuverknüpfung chemischer Bindungen. Prinzipiell kann zwischen 2 relevanten Gruppen unterschieden werden: Bei Übergangsmetallhalogeniden wird bei der Lithierung das Übergangsmetallatom bis in seinen metallischen Zustand reduziert und scheidet sich als metallische Phase ab. Das Halogenatom bildet mit dem eingelagerten Lithium das entsprechende Lithiumhalogenid. Dies erlaubt die Einlagerung von mehr als einem Lithium-Atom pro Übergangsmetallatom. Ein Beispiel für ein solches Material ist FeF_3 . Dementgegen enthalten Phasenumwandlungsmaterialien aus Elementen der 6. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems keine Metallionen und werden im Rahmen der Lithierung selbst reduziert. Ein Beispiel für ein solches Material ist Schwefel. Trotz der die Interkalationsmaterialien teilweise weit überragenden spezifischen Kapazitäten befinden sich derzeit noch keine Zellen basierend auf Aktivmaterialien mit Phasenumwandlung im industriellen Einsatz. Dies kann insbesondere auf die folgenden allgemeinen Problematiken dieser Aktivmaterialien zurückgeführt werden: Konversionsmaterialien weisen prinzipiell eine geringe elektrische Leitfähigkeit und damit eine schlechte elektrische Leistungsfähigkeit auf. Zudem kommt es selbst bei sehr geringen Strömen durch die Umwandlungsreaktionen zu hohen Spannungshysteresen zwischen Lithierung und Delithierung. Die entstehenden Lithiumverbindungen sind zudem teilweise in organischen Elektrolyten löslich, wodurch es zu einem Verlust an Aktivmaterial kommt. Außerdem sind die hohen Kapazitäten mit großen Volumenänderungen des Aktivmaterials verbunden. Dies führt zu einer geringeren Zyklenstabilität und zum anderen resultieren daraus unter Einbeziehung der ohnehin geringen Dichte vergleichsweise geringe volumetrische Kapazitäten, da das nötige Volumen zur Ausdehnung in der Zelle bereitgestellt werden muss. [66]

2.3.1 FeF_3

Eisen(III)-fluorid (FeF_3) stellt durch seine geringen Kosten und geringe Toxizität einen vergleichsweise tiefgehend untersuchten Kandidaten der Konversionsmaterialien dar. [67]

Mit einer theoretischen spezifischen Kapazität von 712 mAh/g weist es zudem eine der höchsten spezifischen Kapazitäten in der Gruppe der Übergangsmetallhalogenide auf. Durch Nanostrukturierung unter Verwendung von Kohlenstoff-Nanotubes konnte zudem bereits gezeigt werden, dass sich die Theoretische Kapazität durch die Kompensation der geringen elektrischen Leitfähigkeit von FeF_3 auch praktisch erreichen lässt. Zudem weisen die verwendeten Eisen(III)-fluorid Nanokompositmaterialien eine für Konversionsmaterialien untypische sehr gute Zyklenstabilität mit geringen Kapazitätsverlusten bei über 400 Zyklen auf. [68] FeF_3 besitzt außerdem eine den Schichtoxiden weit überlegene thermische Stabilität. [69] Die hohen realisierbaren Kapazitäten setzen jedoch eine Entladeschlussspannung von 1,5 V voraus, Um eine Übertragung von 3 Elektronen pro Eisenatom zu realisieren. Die damit verbundenen Strukturellen Umformungen führen zu Spannungshysteresen zwischen Lade- und Entladespannung im Bereich von 2 V für konventionell beschichtete Elektroden und etwa 0,9 V für Kohlenstoff-Nanostrukturen. Dies führt neben verminderten elektrischen Wirkungsgraden auch zu einem Absinken der nominellen Entladespannung auf knapp über 2 V. [70] Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit der Ausnutzung eines 1-Elektronen-Interkalationsprozesses mit dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Redoxpaar bei einer geringen Spannungshysterese und einer erhöhten nominellen Spannung von etwa 3,1 V auf Kosten einer verminderten Kapazität von 210 mAh/g. [71] Es sei zudem angemerkt, dass die vielfach verwendete Struktur aus Kohlenstoff-Nanotubes prinzipiell auch den Aluminiumableiter ersetzen kann und somit weitere Potentiale der Gewichtsminimierung auf Zellebene bietet. [70] Auf Grund der Fortschritte in Bezug auf Zyklenfestigkeit und Erhöhung der Leitfähigkeit kann die Technologiereife mit 3-4 bewertet werden.

2.3.2 CoF_2

Wie auch bei den polyanionischen Interkalationsmaterialien kann durch eine Substitution von Eisen durch Kobalt eine erhöhte Spannung gegenüber Li/Li^+ erzielen. Cobalt(III)-fluorid (CoF_3) weist daher bei gleicher spezifischer Kapazität wie FeF_3 und einem theoretischen Potential von über 3,5V eine nochmals erhöhte Energiedichte auf. [66] Untersuchungen zeigen jedoch, dass bereits bei der Delithierung und Erzeugung von CoF_2 eine Spannung von 5 V überschritten werden muss und damit der Stabilitätsbereich flüssiger Elektrolyte überschritten wird. Daher wird im Folgenden CoF_2 mit einer verringerten theoretischen Kapazität von 553 mAh/g betrachtet. [72] Wie auch bei FeF_3 lässt sich die geringe elektrische Leitfähigkeit von CoF_2 durch Kohlenstoffnanostrukturen kompensieren, sodass sich initiale Kapazitäten von über 500 mAh/g und stabile Kapazitäten von 330 mAh/g nach 200 Zyklen erzielen lassen. Bedingt durch eine höhere Spannungshysterese von über 2 V weist CoF_2 jedoch eine realisierbare nominelle Entladespannung auf, welche mit etwa 1,5 V unter jener von FeF_3 liegt. [73] Unter Betrachtung der erhöhten Toxizität und höheren Rohstoffkosten von Kobalt gegenüber Eisen weist CoF_2 zum derzeitigen Stand der Technik noch keine Vorteile gegenüber FeF_3 auf. Die Technologiereife wird mit 1 bis 2 bewertet.

2.4 Anodenmaterialien

Die Wahl des Anodenmaterials beeinflusst die Performance-Kenndaten einer Lithium-Ionen-Batterie maßgeblich. Materialeigenschaften wie beispielsweise Leitfähigkeit und Spannungslage gegen Lithium wirken sich auf die Leistungsfähigkeit der Batteriezelle aus, während Faktoren wie beispielsweise Dichte oder Expansionskoeffizienten dagegen die spezifischen Größen wie volumetrische oder gravimetrische Energie- oder Leistungsdichte beeinflussen. Im Folgenden werden unterschiedliche Anodenmaterialien, die für zukünftige Lithium-Ionen-Batterien infrage kommen, untersucht und hinsichtlich ihrer Eigenschaften, ihrer Eignung für den Automobilssektor und in Bezug auf ihre Technologiereife analysiert.

Generell ist zwischen drei Klassen von Anodenmaterialien zu unterscheiden. Diese drei Anodeklassen weisen dabei grundlegend verschiedene Reaktionsmechanismen beim Prozess der Lithiumaufnahme und -abgabe auf. Unterschieden wird zwischen Aktivmaterialien mit einer Interkalationsreaktion (Abbildung 3.2 oben), mit einer einphasigen Phasenumwandlung (auch „alloying“ – legierungsbildend genannt) (Abbildung 3.2 mittig) und mit einer mehrphasigen Phasenumwandlung (Abbildung 3.2 unten) [74].

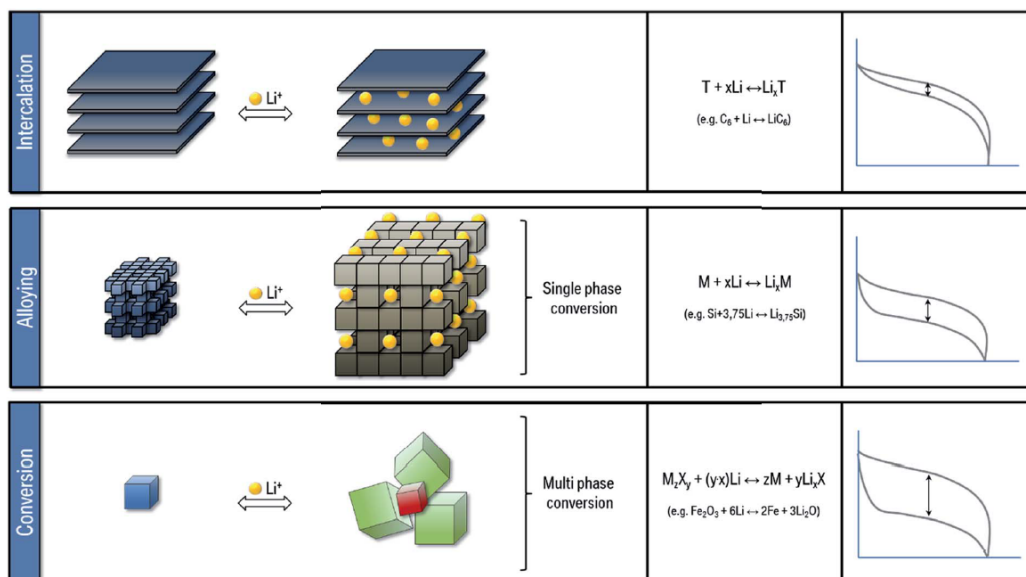


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Aktivmaterialien [74]

2.5 Anodenmaterialien mit Interkalation

Bei Aktivmaterialien mit Interkalation werden die Ladungsträger-Ionen durch eine Interkalations- / Deinterkalationsreaktion vom Aktivmaterial aufgenommen und abgegeben. Die Interkalation entspricht dabei einer Einlagerung der Lithiumatome in das Gitterstellen des Aktivmaterialkristallgitters. Auf Grund der Einlagerung in bestehende Lücken ist nur eine geringe Volumenveränderung bei diesen Materialien erkennbar, typischerweise unter 25 % des Gesamtvolumens [21]. Die Spannungskurven für Ladung und Entladung unterscheiden

sich bei diesen Materialien nur geringfügig, sodass nahezu keine Hysterese existiert und die energetische Effizienz hoch ist [74]. Ein großer Nachteil dieser Materialien sind die relativ geringen Kapazitäten, welche durch die geringe Anzahl speicherbarer Ionen pro Atom Aktivmaterial hervorgerufen werden [74].

2.5.1 Graphit

Graphit ist in heutigen Lithium-Ionen-Batterien das am weitesten verbreitete Anodenaktivmaterial. Die Verwendung von Graphit bringt sowohl Vorteile als auch Nachteile mit sich. Mit einer gravimetrischen Kapazität von 360 mAh/g in heutigen Zellen [75] befindet sich Graphit im Rahmen der betrachteten Anodenmaterialien unterhalb des Durchschnitts. Selbst bei vollständiger Materialausnutzung sind maximal 400 mAh/g als gravimetrische Kapazität erreichbar [74]. Dieser Wert sieht allerdings keine Sicherheitsmarge zur Vermeidung von Plating mehr vor. Hinsichtlich der Beladung des Aktivmaterials kann an einen aus 6 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffring lediglich ein Lithium-Atom binden, was ein Grund für die unterdurchschnittliche Kapazität des Materials ist [74]. Mit einer nominellen Spannung von 0,1 V gegen Lithium [74] liegt Graphit bei den Materialien mit den geringsten Spannungslevels, was eine hohe Gesamtzellspannung und somit auch hohe Werte für Energie und Leistung ermöglicht. Allerdings birgt ein Spannungsbereich von 0,001 V bis 1,0 V [76] aber auch das Risiko des Lithium-Platings, da kleinste Überspannungen an der Anode schon zu einer Spannung kleiner 0 V gegen Lithium führen können. Die geringe Volumenarbeit während der Interkalation führt zu einer hohen mechanischen Stabilität während der Zyklisierung und dadurch zu einer hohen Zyklenfestigkeit des Materials. Da Lithium-Ionen-Batterien mit Graphitanode schon viele Jahre am Markt sind, ist der Technologiereifegrad mit 9 zu bewerten.

2.5.2 Graphen

Graphen ist als Anodenaktivmaterial vielversprechender als Graphit, da es im Vergleich mit einer maximalen gravimetrischen Kapazität von 720 mAh/g deutlich mehr Ladung speichern kann [Roadmap]. Im Gegensatz zur dreidimensionalen Struktur von Graphit weist Graphen eine einzelne zweidimensionale Ebene verknüpfter Kohlenstoffringe auf. Erste im Labormaßstab gefertigte Exemplare weisen schon gravimetrische Kapazitäten von 425 mAh/g auf [77]. Graphen hat den Vorteil mit mehr als einem Lithium-Ion pro Molekül beladen werden zu können. Dies führt zu der beschriebenen Erhöhung der gravimetrischen Kapazität. Diese führt zu einer Erhöhung der speicherbaren Energie, bildet aber auch eine deutliche Hysterese der Spannung zwischen Lithiierung und Delithiierung aus. Die elektrische Leitfähigkeit von Graphen ist relativ hoch, was in Kombination mit der guten mechanischen Stabilität zu einem geringen Innenwiderstand, hoher Stromtragfähigkeit und guter Zyklenfestigkeit führt [78]. Durch Dotierung des Graphens beispielsweise durch Stickstoff können erhöhte gravimetrische Kapazitäten von über 1100 mAh/g und gleichzeitig gute Stromtragfähigkeit von 20 A/g

erreicht werden [79]. Da bisher nur im Labormaßstab gefertigte Zellen vorhanden sind, wird der Technologiereifegrad mit 4-5 bewertet.

2.5.3 Lithiumtitanat

Lithiumtitanat (LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) bietet als Anodenmaterial viele Vorteile. LTO hat eine sehr gute Zyklenfestigkeit und kalendarische Lebensdauer, unter anderem da während der Lithiumbeladung keine Volumenexpansion messbar ist. Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit müssen dem Aktivmaterial zwar häufig Leitruße beigemischt werden, dennoch lässt sich LTO sehr gut für Hochleistungsanwendungen mit hoher Zyklenzahl verwenden, da sowohl die zyklische als auch die kalendarische Alterung von LTO relativ gering ist [80]. Auch beim Sicherheitsaspekt wirkt sich die gute thermische Stabilität des Materials positiv aus [74] und erweitert die Einsatzgebiete dieses Materials hin zu Anwendungen bei erhöhter Umgebungstemperatur. Mit einer gravimetrischen Kapazität von 175 mAh/g [80] liegt LTO am unteren Ende der betrachteten Materialien. Gleichzeitig führt die relativ hohe Spannung von nominell 1,55 V gegenüber Lithium [8] zu einer weiteren Abnahme der Energiedichte. In vielen Anwendungen werden bereits LTO-Anoden genutzt, was zu einer Bewertung des Technologiereifegrades mit 9 führt.

2.6 Anodenmaterialien mit einphasiger Phasenumwandlung

Aktivmaterialien mit einphasiger Phasenumwandlung zeichnen sich dadurch aus, dass ein einphasiges Edukt unter Lithiumaufnahme ein einphasiges Reaktionsprodukt bildet. Daher wird in wissenschaftlicher Literatur hier auch von Legierungen gesprochen. Im Gegensatz zu Interkalationsmaterialien erfahren diese Materialien jedoch signifikante strukturelle Veränderungen während der Reaktionen zur Aufnahme und Freisetzung von Ionen. Legierungsmaterialien weisen eine erkennbar größere Hysterese im Spannungsverlauf verglichen mit Interkalationsmaterialien auf [74]. Auch eine Vergrößerung des Volumens während der Ionen-Aufnahme haben Materialien dieser Klasse gemeinsam.

2.6.1 Silizium

Silizium (Si) bringt als Anodenmaterial eine theoretische maximal mögliche Kapazität von 4200 mAh/g [8] mit sich und ist dadurch ein Material mit hohem Potential zur Steigerung der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte von Batteriezellen.. Mit einer geringen nominellen Spannung von 0,4 V gegenüber Lithium [8] ist eine hohe Batteriespannung möglich, was ebenfalls zu hohen Energiedichten auf Zellebene führt. Der Spannungsbereich von 0,1 V bis 1,0 V [81] bietet ein geringes, aber zu berücksichtigendes Problem des Lithium-Platings. Bei Anodenspannungen unter 60 mV setzt eine inhomogene Volumenänderung zwischen amorphem und kristallinem Silizium ein, welche es im Zellbetrieb zu vermeiden gilt [81]. Als weiteres Problem von Silizium als Aktivmaterial stellt sich die geringe Leitfähigkeit

heraus, welche zu einer schlechten Leistungsfähigkeit führt, da bereits moderate Stromrate zu einem deutlichen Abfallen der erreichbaren Zellkapazität führen. Dieser Effekt lässt sich jedoch durch die Verwendung von Nanomaterialien und Leitadditiven teilweise kompensieren. [8]. Ein weiterer Nachteil liegt in der Volumenexpansion während der Beladung mit Lithium-Ionen. Bei voller Ausnutzung des Materials erhöht sich das Volumen des Aktivmaterials um 300 % [81]. Dies führt zu einer deutlich schlechteren volumetrischen Kapazität von nur noch 2200 mAh/cm³ im lithiierten Zustand [8]. Durch diese Volumenarbeit entstehen zudem mechanische Belastungen, die zu geringer Zyklenfestigkeit führen und ebenso eine Sicherheitsproblematik darstellen. Ebenfalls ist der BMS Aufwand bei der Verwendung von Silizium als Anodenmaterial enorm, da die Ruhespannung des Aktivmaterials eine ausgeprägte Hysterese zeigt [8], die eine Vorhersage des Batteriezustands enorm erschwert. Bisher gibt es noch keine Laborzellen, die auf signifikante Zyklenzahlen größer 500 Zyklen kommen, weswegen der Technologiereifegrad mit 1-3 bewertet wird.

2.6.2 Zinn

Das Metall Zinn (Sn) liegt mit einer theoretisch möglichen gravimetrischen Kapazität von 1000 mAh/g [74] im oberen Bereich der betrachteten Anodenmaterialien. Im Labormaßstab sind erste Zellen mit einer gravimetrischen Kapazität von 727 mAh/g produziert worden [82]. Allerdings birgt auch Zinn als Anodenmaterial den Nachteil verstärkter Volumenarbeit mit sich, welche wiederum zu mechanischen Belastungen führt. Die Expansion führt zu einer Ausdehnung um 250 % im Vergleich zum Delithiierten Zustand [74]. Die nominelle Spannung von 1 V wirkt sich zudem leicht negativ auf die entnehmbare Energie aus, wobei bei einem nutzbaren Spannungsfenster von 0,001 V bis 1,5 V dennoch die Gefahr des Lithium-Platings bei hohen Lithiierungszuständen besteht [82]. Auch bei Zinnanoden führt die Hysterese der Ruhespannung zu erhöhtem BMS-Aufwand. Da bisher nur vereinzelt Zellen im Labormaßstab betrachtet wurden wird der Technologiereifegrad mit 2-4 bewertet.

2.6.3 Phosphor

Phosphor (P) als Anode hat das Potential sehr große gravimetrische Kapazitäten von 2600 mAh/g zu erreichen [74]. Im Labormaßstab wurden allerdings erst Zellen mit bis zu 1800 mAh/g gefertigt [83], was deutlich zeigt, dass die Zellchemie bisher noch nicht weit entwickelt wurde. Eine nominelle Spannung von 1 V [74] führt hinsichtlich der Energie zu Einbußen gegenüber Materialien mit geringeren nominellen Spannungen. Dieser Nachteil wird jedoch dadurch relativiert, dass eine hohe Beladung mit Lithium möglich ist. Im vollständig lithiierten Zustand werden pro Phosphoratom bis zu 3 Lithiumatome gebunden. Ein Nachteil von Phosphor als Aktivmaterial ist auch die verstärkte Volumenexpansion um bis zu 200 % [74] während der Lithiumbeladung. Dies führt zu geringeren volumetrischen Energiedichten und geringerer Zyklenfestigkeit im Vergleich zu Materialien ohne Volumenarbeit. Die relativ große Hysterese im Spannungsverlauf führt zu einer geringeren

Energieeffizienz und komplexerer Diagnostik. Aufgrund der geringen Anzahl an Laborproben wird der Technologiereifegrad dieses Anodenmaterials mit 2-4 bewertet.

2.7 Anodenmaterialien mit mehrphasiger Phasenumwandlung

Im Gegensatz zu einphasigen Phasenumwandlungsmaterialien bestehen bei mehrphasige Phasenumwandlungsmaterialien aus einem Material, welches bei Lithiumaufnahme in ein mehrphasiges Produktgemisch umgewandelt wird. Diese Materialien entsprechen beispielsweise Übergangsmetalloxiden, welche unter Lithiumaufnahme eine Phase des Übergangsmetalls in seiner vollständig reduzierten Form und eine Lithiumoxidphase bilden. [74]. Die Hysterese während der Aufnahme und Freisetzung von Ionen wird im Spannungsverlauf deutlich und führt zu schlechter energetischer Effizienz. Verglichen mit Legierungsbildenden Materialien haben Aktivmaterialien mit mehrphasiger Phasenumwandlung geringere gravimetrische Kapazitäten, jedoch höhere volumetrische Kapazitäten bedingt durch ihre hohe Dichte und da eine geringere Volumenexpansion während der Lithiumaufnahme stattfindet [84]. Generell kommen hier weitestgehend Oxide, Phosphide und Nitride zum Einsatz. Dabei haben Phosphide und Nitride die Problematik hoher Reaktivität mit feuchter Luft [74].

Mehrphasige Phasenumwandlungsmaterialien wie zum Beispiel Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) haben mit einer möglichen gravimetrischen Kapazität von 650-1000 mAh/g [74] ein hohes Potential als Anodenmaterialien. Bei Nennspannungen von 1 - 2,2 V gegen Lithium [74] wird die Zellspannung generell etwas unterhalb heutiger Batteriezellen mit Graphitanode liegen. Zusätzlich bieten geringe Leitfähigkeit und begrenzte Zyklenfestigkeit und Lebensdauer aktuell noch viele Forschungsfragen, die es zu klären gilt, bevor Phasenumwandlungsmaterialien eine breite industrielle Anwendung finden können [74]. Für die Nutzung von Phasenumwandlungsmaterialien als Anoden ist noch Grundlagenforschung notwendig, weswegen der Technologiereifegrad mit 1-2 bewertet wird.

2.8 Weitere Anodenmaterialien

Weitere Materialien, die sich nicht in die drei zuvor genannten Kategorien integrieren lassen sind einerseits Lithium als Metallanode, sowie Blends, die als Komposition mehrerer Materialien auch deren Eigenschaften verknüpfen.

2.8.1 Metallisches Lithium

Das Anodenmaterial mit der geringsten Nennspannung gemessen gegen Lithium stellt metallisches Lithium (LiMetal) selbst dar. Eine solche Anode bietet eine überdurchschnittlich hohe theoretische gravimetrische Kapazität von 3860 mAh/g [8]. Da Lithium eine geringere Dichte als beispielsweise Silizium hat, ist die volumetrische Kapazität des Lithiums ebenfalls

kleiner als von Silizium. Mit einer Nennspannung von 0 V gegen Lithium liegen die resultierenden Batteriespannungen auf einem sehr hohen Niveau, welches ausschließlich vom Kathodenmaterial bestimmt wird. Bei im Labormaßstab gefertigten Zellen mit metallischem Lithium als Anode können bisher nur schlechte Zyklenfestigkeit realisiert werden, während die thermische Stabilität des Material überdurchschnittlich gut und die thermische Sicherheit somit erhöht ist [8]. Als Problem stellt sich bei Lithiummetallanoden die Gefahr des Dendritenwachstums dar, welche zu Kurzschlüssen innerhalb der Batterie führen können. [75] Da bereits Ergebnisse verschiedener im Labormaßstab gefertigter Zellen vorliegen, wird der Technologiereifegrad mit 4-5 bewertet.

2.8.2 Graphit-Silizium-Blends

Um die schlechte gravimetrische Kapazität von Graphit zu erhöhen kann ein Blend mit einem Aktivmaterial höherer Kapazität genutzt werden. Ein Blend ist ein Mischmaterial, welches zu definierten Anteilen aus unterschiedlichen Aktivmaterialien besteht. Das Hinzufügen von 5 % Silizium zum Aktivmaterial einer Graphitanode ($\text{SiO}_0.5\text{C}_6$), kann zu einer Erhöhung der gravimetrischen Kapazität auf 450 mAh/g führen [75]. Die erhöhte Kapazität bringt aber auch Nachteile mit sich. Aufgrund der durch das Silizium bedingten Volumenexpansion während der Lithiierung treten in jedem Zyklus mechanische Belastungen auf, die sich auf die Zyklenfestigkeit der Batterie auswirken. Je höher der Siliziumanteil ausfällt, desto größer wird die Volumenänderung und desto problematischer die Umsetzung mit heutigen Standards. Die nominelle Spannung des Blends gegenüber Lithium erhöht sich aufgrund des höheren Spannungslevels von Silizium abhängig vom Siliziumanteil, was zu leicht geringerer Zellspannung und somit einem geringen Einbußen an Energie führt. Da Zellen mit einem Siliziumanteil von bis zu 5 % bereits am Markt erhältlich sind wird der Technologiereifegrad mit 9 bewertet.

Wird der Siliziumanteil auf 20 % (SiO_2C_6) erhöht, kann eine gravimetrische Kapazität von 1000 mAh/g erreicht werden [75]. Neben der erhöhten mechanischen Belastung durch die Volumenarbeit und der resultierenden geringeren Zyklenfestigkeit wirkt sich bei größeren Siliziumanteilen auch die schlechte Leitfähigkeit von Silizium deutlich stärker auf die Zellperformance aus. Da solche Zellen bereits im Labormaßstab existieren wird der Technologiereifegrad mit 4-7 bewertet.

2.9 Weitere Zellkomponenten

Zusätzlich zu der Wahl der Aktivmaterialien für Anode und Kathode existieren noch weitere Komponenten, welche die Performance einer Batteriezelle beeinflussen. Hierzu zählen unter anderem der Elektrolyt, der Separator, die Stromableiter und das Gehäuse.

2.9.1 Elektrolyt

Der Elektrolyt dient in der Batteriezelle zum Transport der Ionen von einer Elektrode zur anderen. Hierbei ist eine gute Ionen-Leitfähigkeit wichtig um den Innenwiderstand der Batterie zu minimieren. Gleichzeitig haben Elektrolyte einen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer und die Betriebsgrenzen der Batterie [75]. Zu den betrachteten Elektrolyten zählen die in heutigen Zellen standardmäßig verwendeten flüssigen Elektrolyte sowie Festkörperelektrolyte bestehend aus Polymeren oder Keramiken.

Die flüssigen Elektrolyte bestehen aus Lithiumsalzen wie LiPF_6 in Kombination mit Carbonatlösemitteln wie EC oder EMC. Diese Art von Elektrolyt weist eine chemische Stabilität bis zu Potentialen von etwa 4,4 V gegen Lithium auf, was bei Hochvolt-Materialien wie diversen Hochvoltspinnellen mit Potentialen bis etwa 5 V überschritten wird. Auch die thermische Instabilität des Elektrolyten hat Einfluss auf das Betriebsfenster der Batterie. Durch die Zugabe von Additiven ist es möglich, diese Probleme teilweise zu eliminieren und das Betriebsfenster und somit die Performance der Batteriezelle zu verbessern. Dabei soll jedoch auch die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten nicht verschlechtert werden, weswegen Additive gesucht werden, die in möglichst geringen Massenanteilen zu Verbesserungen der Zelle führen können [75]. Auch ein Komponentenwechsel hin zu anderen Leitsalzen und Lösungsmitteln findet in der Literatur Berücksichtigung und adressiert die gleichen Probleme flüssiger Elektrolyte wie die Additivierung.

Festkörperelektrolyte bieten dagegen eine Abhilfe für einige der Probleme der Flüssigelektrolyte. Die mechanische Stabilität führt zu einer Erhöhung der Sicherheit auf Zellebene, während der weite Stabilitätsbereich den Einsatz von Hochvoltkathodenmaterialien ermöglicht. Gleichzeitig wird der nutzbare Temperaturbereich bei der Nutzung der meisten bekannten Festkörperelektrolyte jedoch eingeschränkt, da die Festkörperelektrolyte erst bei hohen Temperaturen eine ausreichende ionische Leitfähigkeit für eine gute Zellperformance aufweisen. Problematisch ist die bei niedrigeren Temperaturen relativ geringe ionische Leitfähigkeit von Festkörperelektrolyten, was die Leistungsfähigkeit der Batterie deutlich einschränkt [75]. Der Energiegehalt der Zellen kann durch Reduzierung der passiven Komponenten durch die Verwendung von Festkörperelektrolyten erhöht werden, da sich somit beispielsweise der Separator einsparen lässt. Neben den Entwicklungszielen auf der Materialeite werden bei der Integration von Festkörperelektrolyten häufig auch die Kompatibilität zu den Aktivmaterialien sowie die Einbindung in den Produktionsprozess als mögliche Schwierigkeiten genannt.

2.9.2 Separator

Separatoren dienen der Sicherheit einer Batteriezelle durch die elektrische Abschirmung von Anode und Kathode voneinander. Stabile Separatoren können dabei eine entscheidende Rolle zur thermischen und mechanischen Stabilität spielen. Kann die Dicke und das Gewicht des Separators verringert werden, so bietet sich daraus die Möglichkeit einer Erhöhung der

Energiedichten der Batterie. Auch die Zyklenfestigkeit kann durch einen stabilen Separator verbessert werden. Voraussetzung für die Herstellung von Batterien mit guter Performance sind homogene Separatoren geringer Dicke. Deren Herstellung ist jedoch auch aus produktionstechnischer Sicht noch nicht vollständig optimiert.

2.9.3 Weitere inaktive Komponenten

Den Anteil weiterer inaktiver Komponenten wie zum Beispiel Stromableiter, Schutzschichten, Binder oder Ventile gilt es im allgemeinen zu verringern, um die Energiedichte auf Zelllevel zu erhöhen. Gleichzeitig sind diese inaktiven Komponenten allerdings maßgeblich für die Sicherheit einer Batterie verantwortlich. Die Entwicklungen zielen daher darauf ab, gleiche oder höhere Sicherheitsstandards bei weniger Gewicht und Volumen des Materials zu erreichen. Insbesondere durch die Wahl des Gehäuses können schon auf Zellebene wichtigen Eigenschaften für das Batteriepack eingebracht werden. Zum Beispiel ist die Packungsdichte der Zellen im Pack direkt vom Formfaktor des Gehäuses der einzelnen Zellen abhängig.

2.10 Weitere Packkomponenten

Bei dem Schritt von der Batteriezelle im Gehäuse zum Batteriepack verringert sich die Energiedichte durch das Hinzukommen passiver Komponenten weiter. Faktoren, die zu dieser Verringerung beitragen, sind externe Verschaltungskomponenten, ein Temperierungssystem, Komponenten, die der mechanischen Stabilität dienen, sowie die Art der elektrischen Verschaltung der Zellen. Die Art der Verschaltung der Zellen hat zudem einen direkten Einfluss auf die Menge der Verschaltungskomponenten und den Aufwand des Batteriemanagementsystems (BMS).

2.10.1 Temperierung

Die Nutzung der Batteriezellen ist nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich möglich. Dieser ist stark von der verwendeten Zellchemie abhängig und pauschalisierte Aussagen über den Mehraufwand zur Temperierung sind nicht möglich. Generell gilt, dass der Innenwiderstand der Batteriezellen mit steigender Temperatur sinkt. Gleichzeitig steigt aber auch das Risiko einer thermischen Instabilität sowie die Zellalterung bei erhöhten Temperaturen an. Somit gilt es die Batterie bei gemäßigten Temperaturen zu betreiben. Bei Entwicklungen im Bereich der Temperierung eines Batteriepacks geht es zudem darum die Lebensdauer einer Batterie zu verbessern oder zumindest zu erhalten. Dabei sollen hohe Temperaturen weitestgehend vermeiden und Temperaturgradienten innerhalb des Batteriepacks reduziert werden [75]. Durch diese Homogenisierung der Temperatur kann eine gleichmäßige Alterung aller Zellen eines Batteriepacks erzwungen werden und die Wahrscheinlichkeit negativer Ausreißer wird reduziert. Eine weitere Herausforderung der Batterietechnik vor allem im Bereich der Elektromobilität stellt die Schnellladung dar. Bei der

Schnellladung mit Leistungen bis 350 kW fließen hohe Dauerströme. Um die Verlustleistung zu reduzieren muss der Innenwiderstand auf einen möglichst kleinen Wert gebracht werden. Dies kann durch die Vortemperierung auf eine hohe Betriebstemperatur erreicht werden. Gleichzeitig darf die Zelltemperatur während der Schnellladung allerdings auch nicht weiter ansteigen, was bedeutet, dass das Kühlsystem auf die Verlustleistung während der Schnellladung ausgelegt sein muss. Für die beschriebenen Optimierungen existieren bereits Lösungsansätze. Eine kostengünstige Umsetzung dieser Lösungen stellt die aktuelle Entwicklungsproblematik dar [75].

2.10.2 BMS

Die Diagnostik stellt in weiten Bereichen noch Herausforderungen dar und bietet somit noch entsprechend viel Optimierungspotential. Durch mehr Sensortechnik, Redundanz in Sensorsystemen und intelligente Algorithmen können kritische Zustände der Batteriezellen und -packs identifiziert und vermieden werden. Eine weitere Herausforderung stellt die Reduzierung von Sensoren zur kostengünstigeren Umsetzung der Diagnostik dar. Hier gilt es durch intelligente Systeme bei einem verminderten Umfang an Sensoren die gleichen Sicherheitsstandards zu erfüllen wie kostenintensivere Systeme mit mehr Sensortechnik und Rechenleistung. Zu den vielversprechenden BMS-Entwicklungen zählen beispielsweise sensorlose Temperaturbestimmung, online durchgeführte elektrochemische Impedanzspektroskopie (onlineEIS) und neue Techniken wie Ultraschall- oder Drucksensorik [75]. Auch die Nutzung von Symbiosen der Diagnostik der unterschiedlichen Anwendungsfelder und Einsatzgebiete der Batterien kann zu gebündelter Entwicklung und somit zu Kostensenkung führen.

2.10.3 Verschaltung

Der Aufwand der Sensorik hängt teilweise von der elektrischen Verschaltung der Batteriezellen im Pack ab. Viele Batteriezellen parallel verschaltet bieten beispielsweise Einsparpotenziale in der Sensorik, da die Einzelzellspannungen nicht mehr individuell überwacht werden müssen, sondern nur noch ein Spannungssensor pro Parallelschaltung notwendig ist. Hinsichtlich der Ausfallwahrscheinlichkeit müssen Batteriezellen mit großen Kapazitäten, von denen nur wenige parallelgeschaltet werden, deutlich bessere Performance zeigen als Zellen mit geringen Kapazitäten, die mit vielen Zellen in einer Parallelschaltung betrieben werden. Die Erhöhung der Batteriespannung kann vor allem im Automobilbereich bei der Schnellladung zu Vorteilen führen. Während der Gesamtenergieumsatz bei einer Erhöhung von 400 V auf 800 V auf der Batteriepackseite der gleiche bleibt, kann der Strom, den Kabel, Stecker und Stromleitungen im Batteriepack tragen müssen, halbiert werden. Dadurch kann Material eingespart werden und die Verlustleistung auf Grund ohmscher Überspannungen reduziert sich um den Faktor vier. Weitere Entwicklungen im Automobilbereich deuten auf verstärkten Einsatz von 48 V Systemen hin. Diese Systeme bieten der Vorteil durch die geringe Spannung die Wartung zu erleichtern, da die Spannung

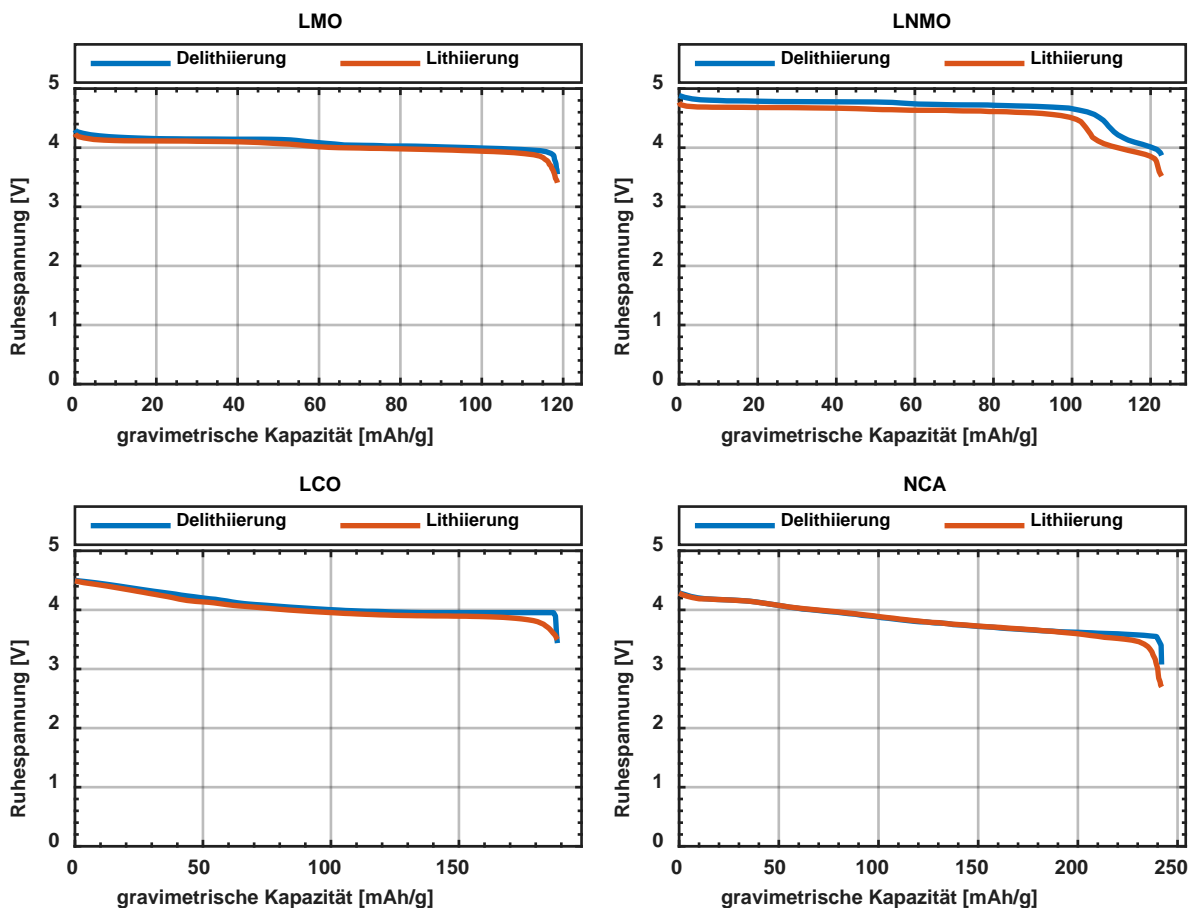
unterhalb der Berührungsspannung von 60 V liegt. Durch den Einsatz im Fahrzeugbordnetz wird die Batterie mit hohen Strömen und einer Vielzahl an Zyklen belastet. Daher kommen in diesem Bereich häufig sogenannte Hochleistungszellen zum Einsatz, bei denen Mehr passive Komponenten die Leistungsfähigkeit auf Kosten der Energiedichte erhöhen [75].

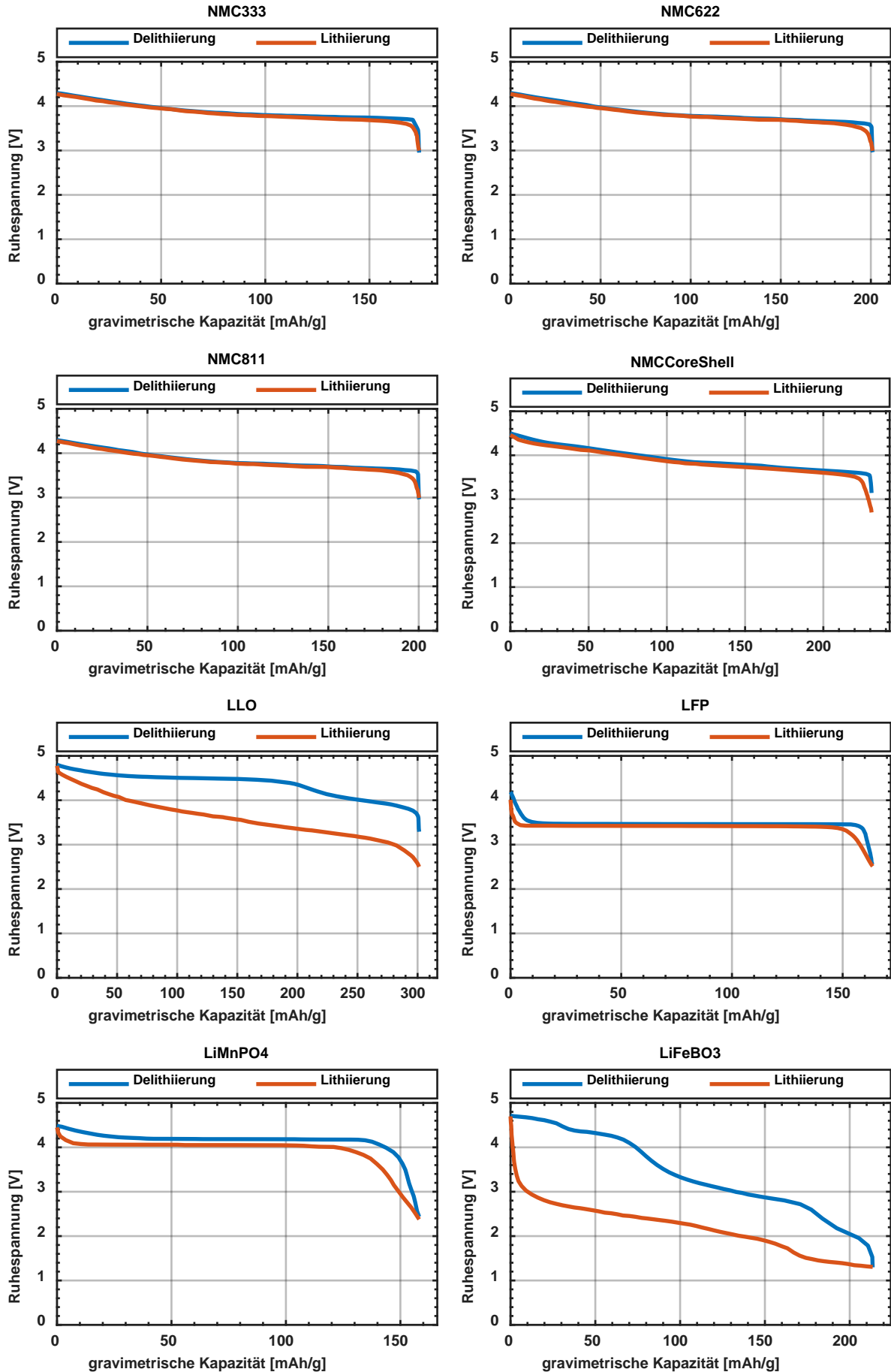
3. Virtuelle Zellen

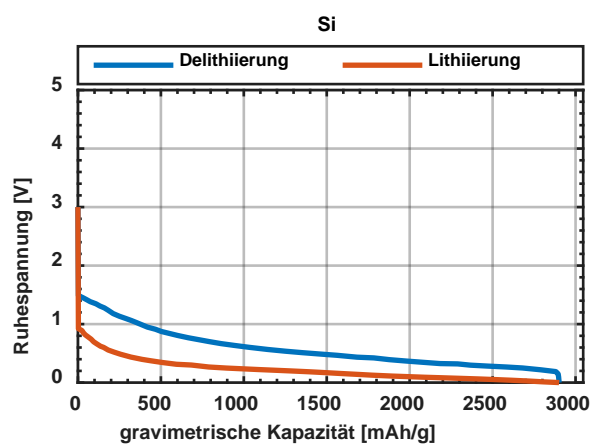
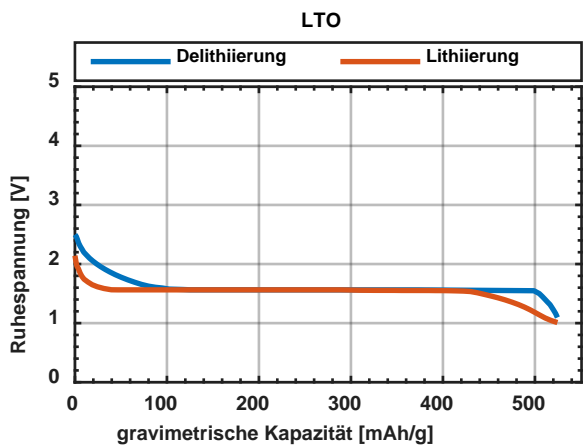
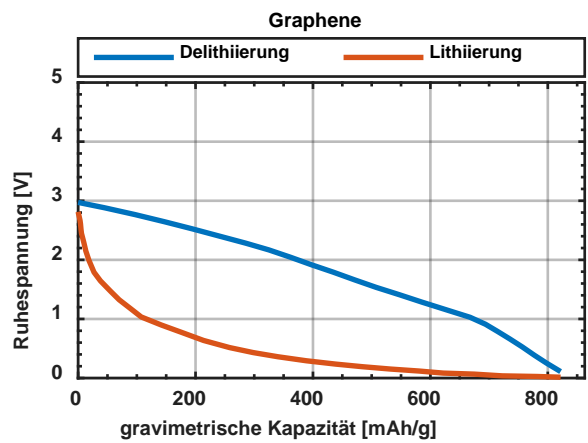
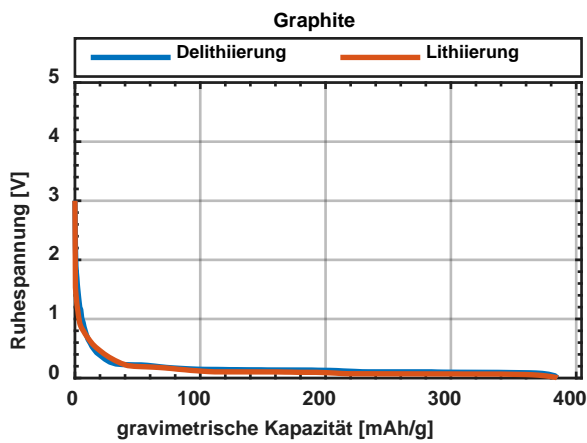
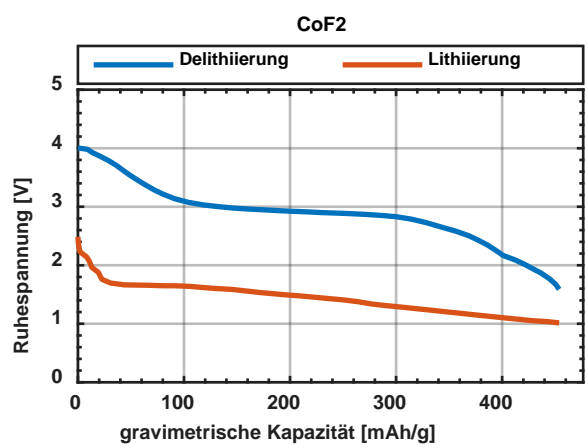
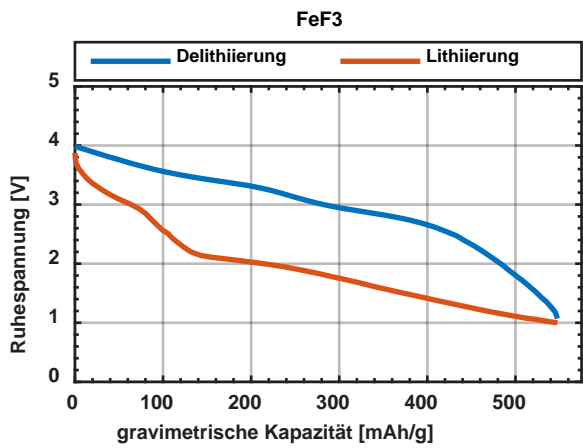
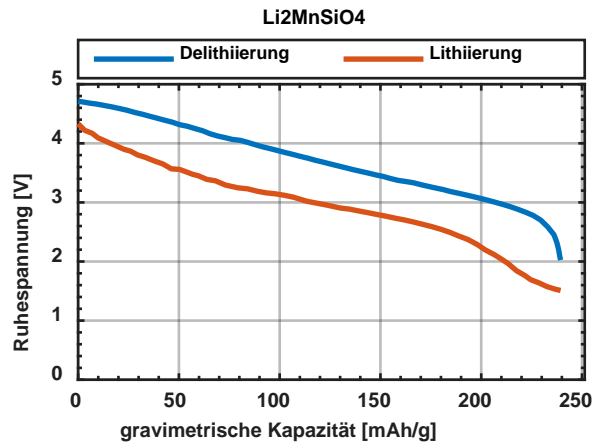
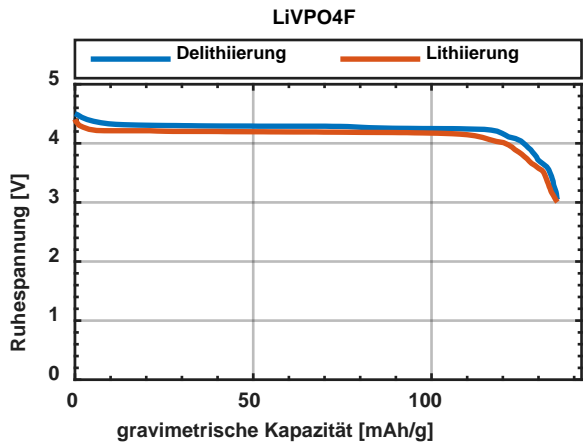
Zur Abschätzung des Potentials zukünftiger Zellen werden im Rahmen der Studie mittels eines Bottom-Up-Ansatzes anhand von Materialparametern virtuelle Zellen erzeugt. Dazu werden Materialparameter wie Ruhespannung (engl. open circuit voltage, OCV), Dichte, Expansionskoeffizienten und Flächenkapazität genutzt, um Abschätzungen über Kapazität und gravimetrische und volumetrische Energiedichten der aus dem Materialien gebauten Zellen treffen zu können und diese quantitativ zu bewerten. Dabei werden alle Komponenten die das Aktivmaterial beeinflussen berücksichtigt und die einzelnen Komponenten der Batteriezelle werden virtuell aufgebaut.

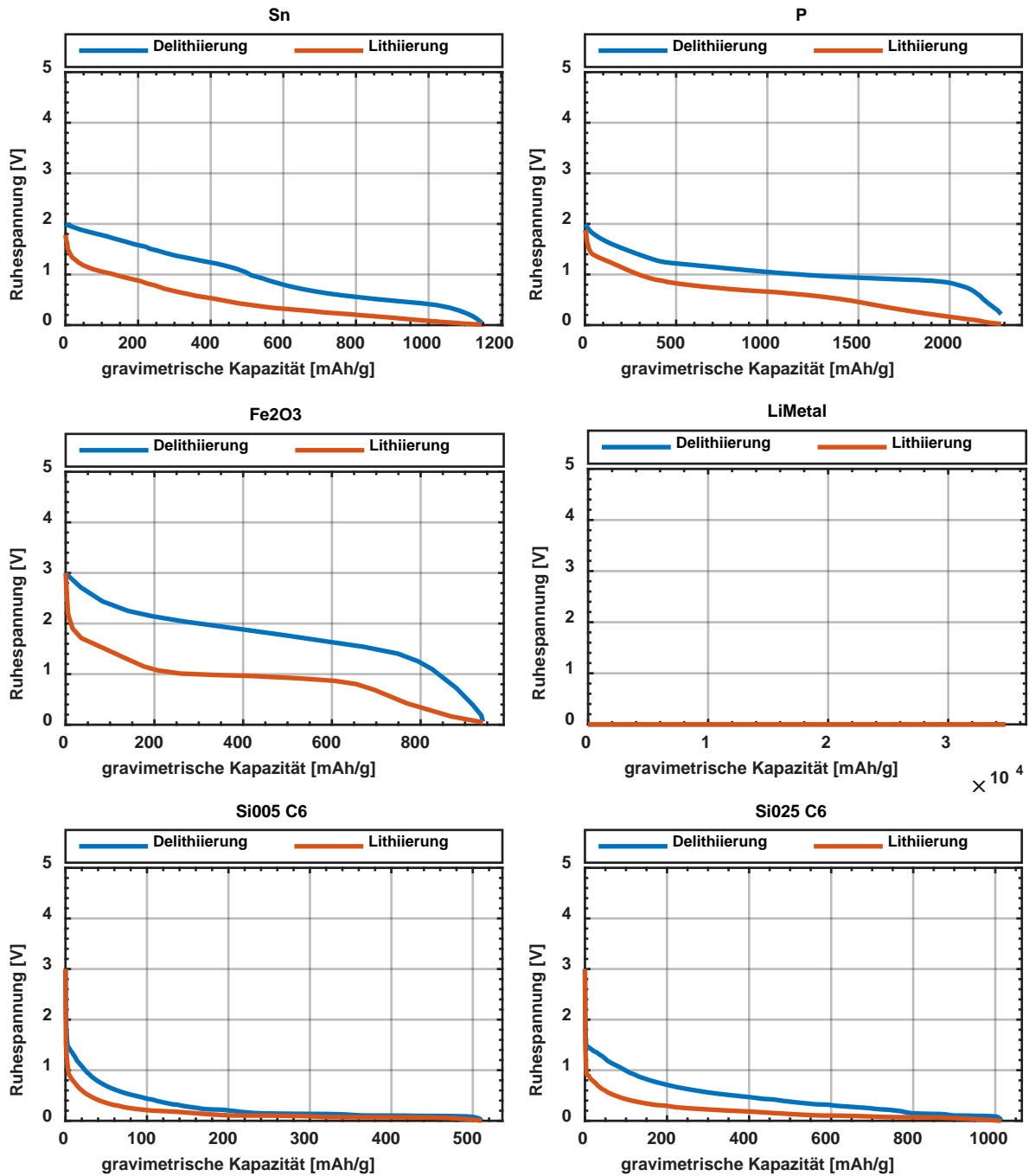
3.1 OCV aller Aktivmaterialien

Zum Vergleich der betrachteten Aktivmaterialien für Anode und Kathode ist im Folgenden eine Übersicht gegeben, in der alle OCVs der Anoden- und Kathodenmaterialien sowohl für den Lithierungs- als auch für den Delithierungsprozess zu finden sind. Dabei ist die Spannung über der gravimetrischen Kapazität aufgetragen. Die in Kapitel 3 beschriebenen Unterschiede hinsichtlich der gravimetrischen Kapazität der einzelnen Materialien sind deutlich erkennbar. Auch die Hysterese, die bei Aktivmaterialien mit Phasenumwandlung auftritt, ist den Abbildungen zu entnehmen.









3.2 Design of Experiment

Zur differenzierten Betrachtung einzelner Einflussfaktoren wird eine Matrix aufgestellt, mit deren Hilfe Permutationen von Zellen erzeugt werden. Die Permutationen werden in den folgenden Unterkapiteln im Detail beschrieben. Die Variationsparameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Dabei sind unter Kathode und Anode jeweils die verwendeten Aktivmaterialien für die Elektroden zu finden. Diese werden für jeden betrachteten Einflussfaktor berücksichtigt, um so die Auswirkung des Einflussfaktors auf jede Aktivmaterialkombination

abschätzen zu können. Virtuelle Zellen werden für jede Kombination aus Anoden- und Kathodenmaterial erzeugt.

Kathode	Anode	Spannungsgrenzen Kathode	Flächenkapazität	Elektrolyt	Zellformate Volumen	Spannungslimits	Nutzung Aktivmaterial
NMC 333	Graphit	4,3 V	$4 \frac{mAh}{cm^2}$	flüssig	18650	$U_{nom} \pm 25\%$	0 % - 100 %
NMC 622	Graphen	4,5 V	$6 \frac{mAh}{cm^2}$	keramisch	21700	$U_{nom} \pm 50\%$	10 %- 90 %
NMC 811	LTO	4,7 V	$8 \frac{mAh}{cm^2}$	Polymer	Prismatisch klein	0 – 5 V	20 %- 80 %
NMC Core-Shell	C6 + Si 5%	5,0 V	$10 \frac{mAh}{cm^2}$		Prismatisch groß		
LCO	C6 + Si 25%				Pouch klein		
LFP	Silizium				Pouch groß		
LiMnPO4	Phosphor						
LiFeBO3	Fe2O3						
LiVPO4F	Zinn						
Li2MnSiO4	Li-Metall						
FeF3							
CoF2							
LLO							
LNMO							
NCA							
LMO							

Tabelle 4.1 Design of Experiment Matrix (fettgedruckt ist der genutzte Wert, falls keine Permutation des entsprechenden Parameters durchgeführt wird)

Der Einflussfaktor „Spannungsgrenzen Kathode“ zielt auf die Ausnutzung des Kathodenmaterials hinsichtlich einer Limitierung der oberen Spannungsgrenze ab. Dieser Faktor beeinflusst neben der spezifischen Kapazität auch die Stabilität der Zelle. Viele Elektrolyte zeigen bereits bei Spannungen über 4,3 V gegenüber Lithium erste Zersetzungsprozesse. Dies ist vor allem bei heutigen Standardelektrolyten auf Basis flüssiger organischer Lösemittel der Fall. In zukünftigen Zelltechnologien kann diese Problematik aber durch den Einsatz von Additiven und verbesserter Elektrolyte behoben sein, sodass die Annahme eines Spannungslimits bei 5,0 V Als Standardwert für Zukunftstechnologien als sinnvoll für die Betrachtung weiterer Einflussfaktoren angenommen wird. Die Flächenkapazität des Aktivmaterials stellt einen weiteren Faktor dar, der die Zellperformance beeinflusst. Die Flächenkapazität beeinflusst unmittelbar die Schichtdicke der Aktivmaterialien. Dies beeinflusst wiederum gegenläufig die Anzahl an Wicklungen oder Schichten, die in ein Gehäuse passen. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten und Verbesserungen im Bereich höherer Schichtdicken in zukünftigen Zellen Rechnung zu tragen wird die Flächenkapazität für alle weiteren Permutationen auf 10 mAh/cm^2 als ambitionierte technische Zukunftsperspektive festgesetzt. Hinsichtlich des Elektrolyten wird zwischen flüssigen Elektrolyten und Festkörperelektrolyten auf keramischer und polymerer Basis

variiert. Durch das noch nicht ausreichend erforschte Themengebiet der Festkörperelektrolyte wird standardmäßig bei Betrachtung weiterer Faktoren ein flüssiger Elektrolyt angenommen. Bezüglich der Gehäuse bietet sich ein großer Variationsspielraum. Im Rahmen dieser Studie werden unterschiedliche Zellformate (rund, prismatisch, pouch) in jeweils zwei Größen betrachtet. Das Standardgehäuse für alle anderen Betrachtungen entspricht dem einer großen prismatischen Zelle, mit welcher sich nach heutigem Stand der Technik Kapazitäten von etwa 100 Ah unter Verwendung von Hochenergiematerialien realisieren lassen. In einigen Anwendungen wird Spannungsstabilität von der Batterie gefordert, beispielsweise durch Eingangsspannungslimits von Umrichtern. Daher wird der Einfluss einer Begrenzung des nutzbaren Spannungsbereichs ebenfalls untersucht. Hierbei wird die Batteriespannung auf Abweichungen um 25% bzw. 50% von der nominellen Spannung beschränkt. Zur Bewertung des Potentials zukünftiger Batterien ist es sinnvoll, die Batteriespannung für alle anderen Betrachtungen jedoch nicht einzuschränken. Der letzte betrachtete Einflussfaktor adressiert die Sicherheitsmargen von Batteriezellen bezüglich der Ausnutzung des Aktivmaterials. Eine Begrenzung der Nutzung des Aktivmaterials kann die Sicherheit und Lebensdauer von Zellen erhöhen, da dadurch Bereichen instabiler Zellverhaltens umgangen werden. Für alle anderen Untersuchungen wird von einer vollen Ausnutzung des Aktivmaterials ausgegangen.

3.3 Übersicht der betrachteten Zellchemien

Zunächst werden die Eigenschaften der einzelnen Anoden- und Kathodenmaterialkombinationen untersucht. Dazu wird jeweils eine virtuelle Zelle pro Kombination erzeugt. Die jeweilige Zelle besitzt die in Kapitel 4.2 beschriebene Standardkonfiguration. Die so erzeugten Zellen werden hinsichtlich Energie, Energiedichten, Kapazität, spezifischer Kapazität, Spannungslevel, sowie energetischem Wirkungsgrad analysiert. Zunächst wird die Kapazität der einzelnen Zellen untersucht (vgl. Abbildung 4.1). Hierbei sind Unterschiede der Kapazität im Bereich von 140 Ah bis über 450 Ah zu erkennen. Die relativ großen Werte der Zellen kommen daher, dass ein großes prismatisches Gehäuse verwendet wird und somit ein großes Volumen für entsprechend viel Aktivmaterial vorhanden ist. Die deutliche Überschreitung heute typischer Kapazitäten bei gleicher Gehäusedimensionen ergibt sich aus der ambitionierten Auswahl der Standardparameter.

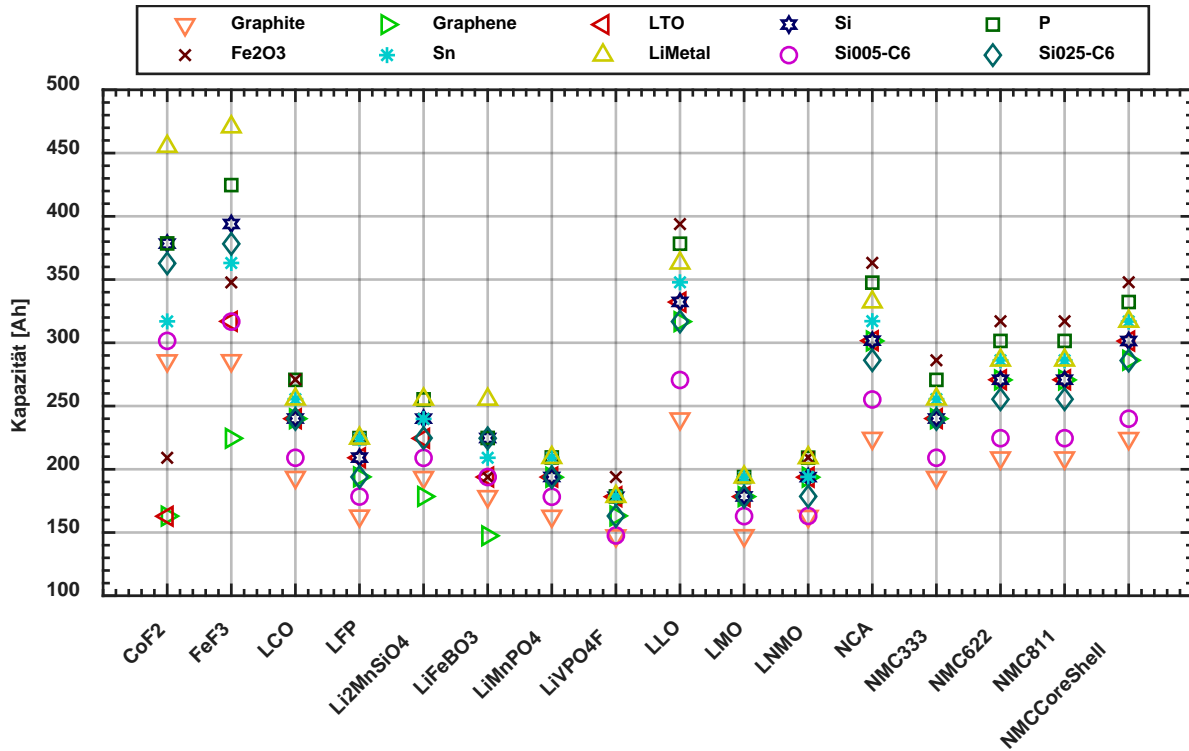


Abbildung 4.1 Kapazität: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration

Die Kapazität einer Gesamtzelle wird durch die spezifische Flächenkapazität des Aktivmaterials sowie die Fläche der Elektroden beeinflusst. Je größer die spezifischen Kapazitäten auf Materialebene sind, desto größer die Kapazität der Batteriezelle. Ebenfalls der Abbildung zu entnehmen ist, dass nicht pauschal gesagt werden kann, dass genau ein Anodenmaterial oder genau ein Kathodenmaterial für alle Kombinationen am besten oder schlechtesten ist. Gute Kapazitäten lassen sich mit Lithium-Metall-Anoden erzielen, wobei dieses Material wie in Kapitel 2.8.1 erwähnt besondere Anforderungen an die Zelle stellt und vom Technologiereifegrad noch nicht weit fortgeschritten ist. Konversionskathodenmaterialien weisen unter Verwertung einer Lithiumanode besonders hohe Kapazitäten auf, da sich die Volumenausdehnung der Kathode bei Lithiierung und die Volumenverringerng der Anode bei Lithiumabgabe gegenseitig ausgleichen. Bei Kathodenmaterialien mit geringer Volumenänderung führen hingegen Anodenmaterialien mit geringerer Volumenausdehnung und höherer Dichte zu höheren Gesamtkapazitäten.

Hinsichtlich der Verteilung der Materialien bezogen auf die volumetrische Kapazität ergibt sich der gleiche Trend wie bei der absoluten Kapazitätsbetrachtung, da das Volumen des Standardgehäuses vorgegeben ist. Der Vollständigkeit halber sind die Ergebnisse in Abbildung 4.2 dargestellt.

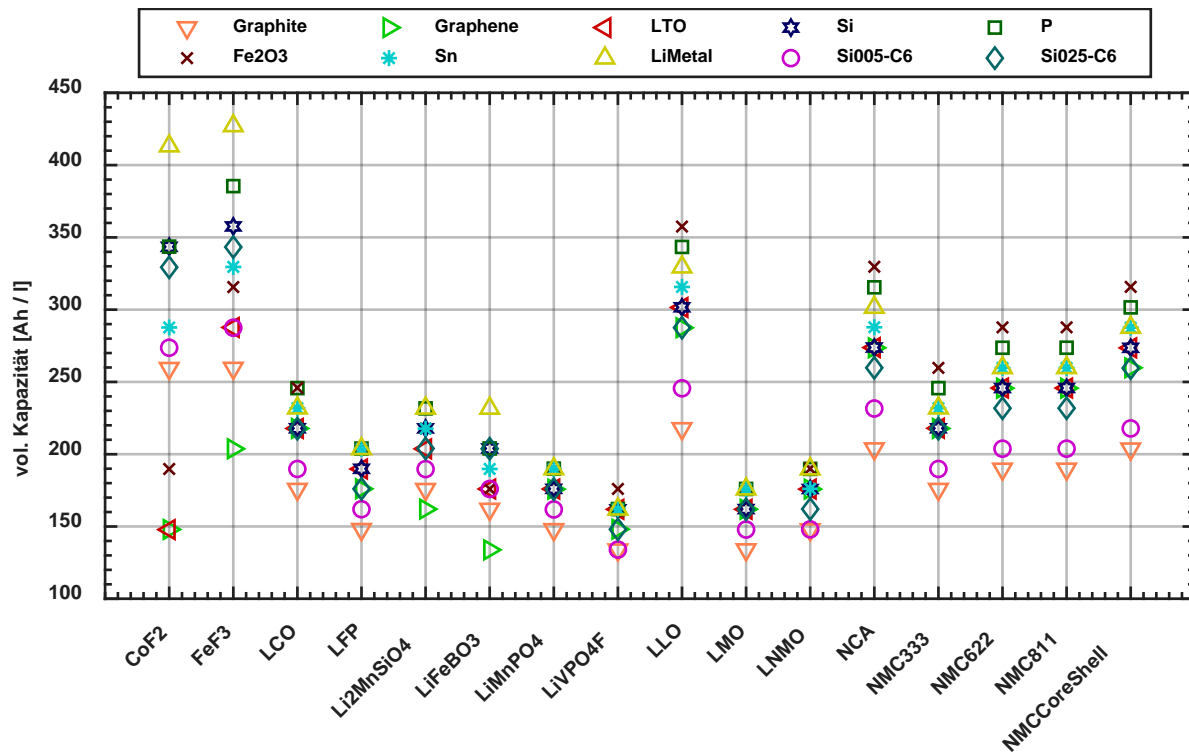


Abbildung 4.2 Vol. Kapazität: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration

Für die betrachteten virtuellen Batteriezellen können die volumetrischen Kapazitäten Werte zwischen 100 Ah/l und 450 Ah/l annehmen. Die höchsten Gesamtkapazitäten werden unter Verwendung von Phasenumwandlungsmaterialien und Lithium-Metall erreicht.

Wird die gravimetrische Kapazität betrachtet, so kommt der Einfluss der Materialdichten zum Tragen. Wie Abbildung 4.3 zeigt, unterscheidet sich die Verteilung der gravimetrischen Kapazität der Materialkombinationen deutlich von jener der volumetrischen Kapazität. Somit können Materialkombinationen mit geringem Gewicht auch mit geringerer Kapazität hohe gravimetrische Kapazitäten erreichen und haben bei Anwendungen die gewichtssensitiv sind besonderes Potential. Insgesamt können gravimetrische Kapazitäten von 50 Ah/kg bis 250 Ah/kg erreicht werden. Lithium Metall erzielt durch seine geringe Dichte und hohe Kapazität hier in allen Materialkombinationen als Anodenmaterial die besten Ergebnisse.

Um Aussagen zur Energie, die für technische Anwendungen viel relevanter ist, treffen zu können, muss die nominelle Spannung betrachtet werden. Diese nominelle Spannung ist durch die Hysterese der meisten Materialien bedingt während der Ladereaktion und der Entladereaktion nicht identisch, sodass eine differenzierte Betrachtung der nominellen Spannung für den anwendungsrelevanteren Entladeprozess und der nominellen Ladespannung durchgeführt wird. Hierbei können je nach Materialkombination deutliche Unterschiede festgestellt werden. Die Verteilung der nominellen Spannungen kann Abbildung 4.4 entnommen werden.

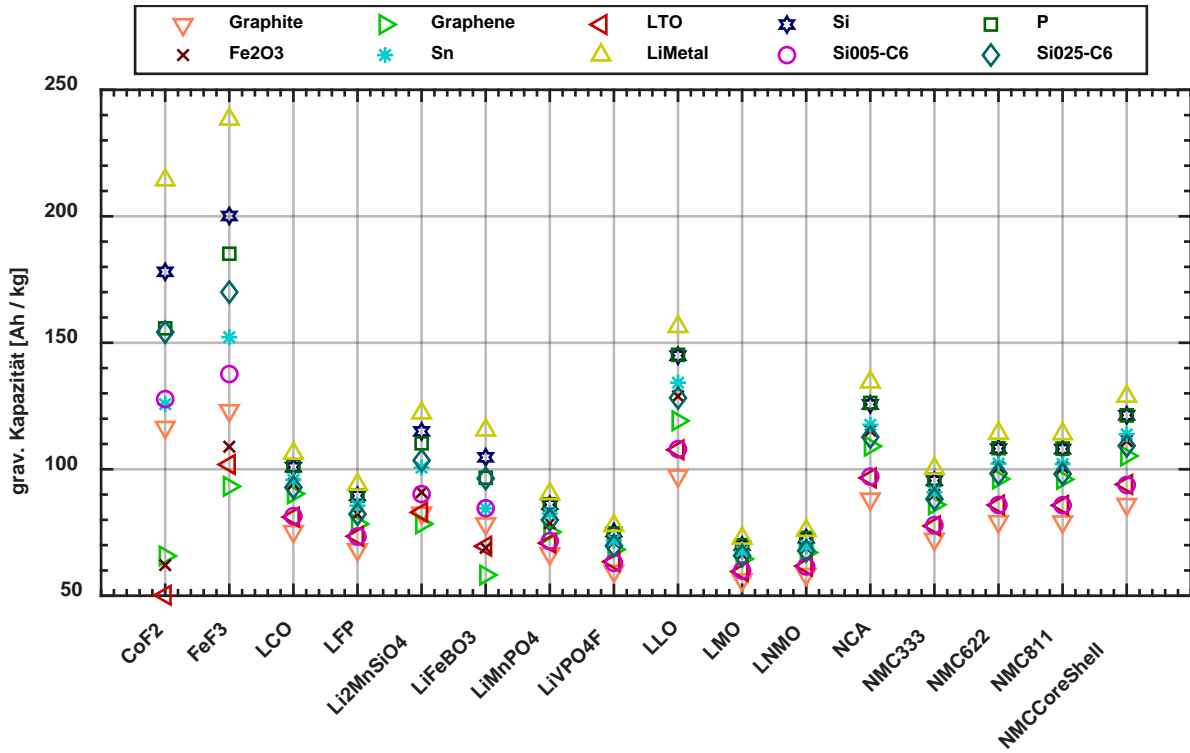


Abbildung 4.3 Grav. Kapazität: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration

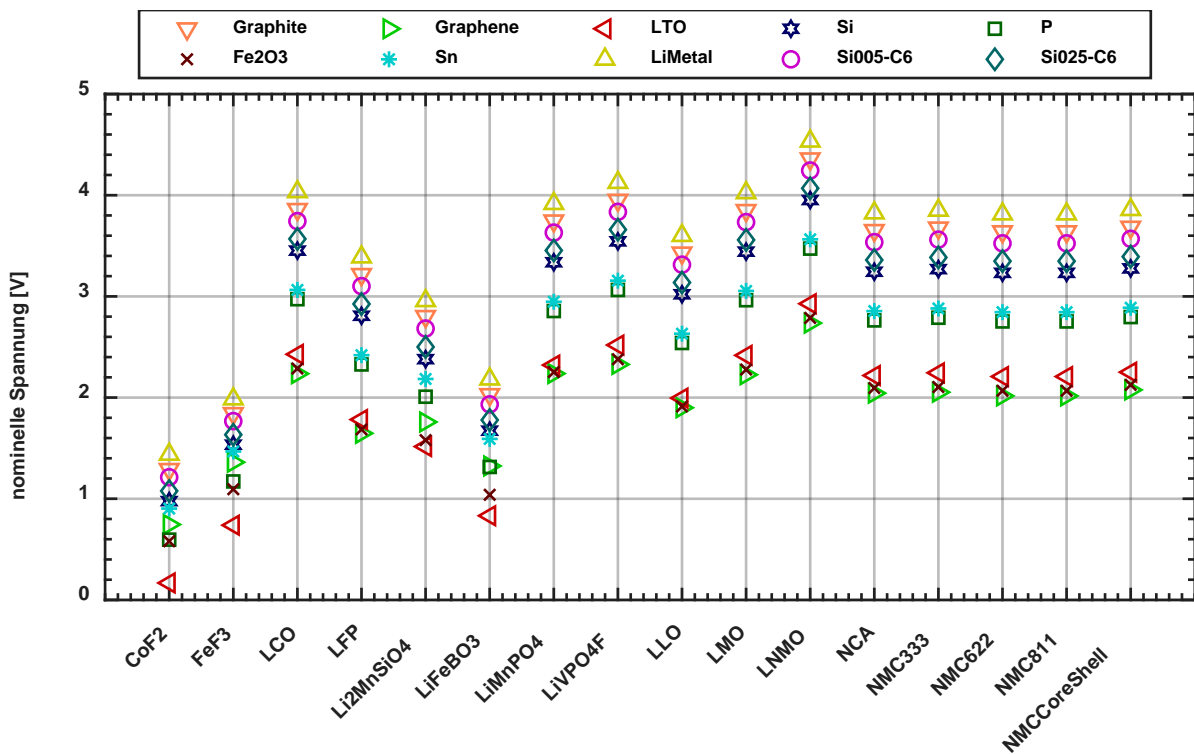


Abbildung 4.4 Nom. Spannung: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration

Die nominelle Spannung kann Werte zwischen 0,1 V und 4,5 V annehmen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die nominelle Spannung weder die maximale, noch die minimale

Spannung der Batteriezelle darstellt. Die Verteilung der nominellen Ladespannung dagegen zeigt Werte zwischen 1,9 V und 4,9 V. Beide nominellen Spannungen sind als Ruhespannung zu verstehen und lassen noch keine Aussage über den Spannungsverlauf unter einer Belastung mit einem Stromfluss zu.

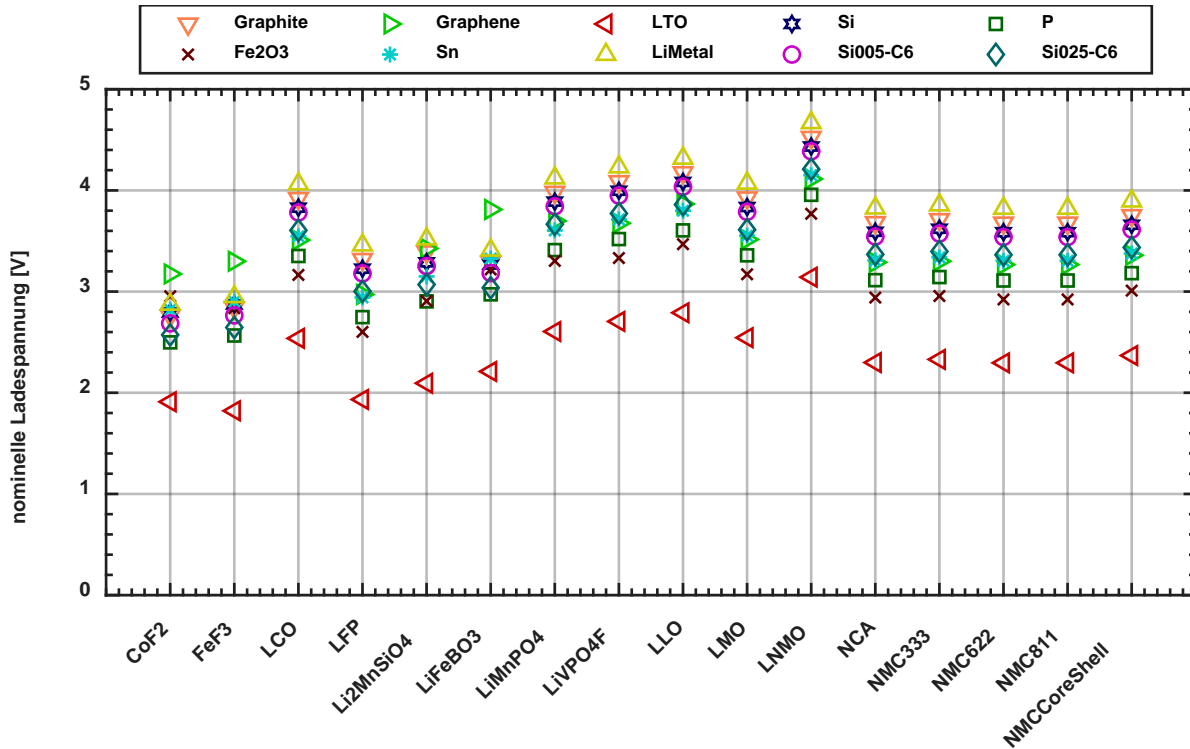


Abbildung 4.5 nom. Ladespannung: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration

Der Unterschied der nominellen Spannung und Ladespannung zeigt sich auch im Wirkungsgrad der Batteriezellen. Dadurch, dass die Ladespannung höhere Potentiale als die Entladespannung aufweist, wird für den Ladevorgang entsprechend mehr Energie benötigt als während des Entladevorgangs wieder zur Verfügung gestellt werden kann. Der energetische Wirkungsgrad, dargestellt als Quotient aus bereitstellbarer Energie und zum Laden benötigter Energie, kann Abbildung 4.6 entnommen werden. Hierbei wird die Hysterese der Materialien deutlich, da bei der Bestimmung des Wirkungsgrads noch keine stromabhängigen Verluste während des Lade- und Entladevorgangs berücksichtigt werden. Der Bereich der ermittelten Wirkungsgrade umfasst Werte zwischen 5 % und nahezu 100 %. Insbesondere Materialkombinationen die großes Zukunftspotential aufgrund der hohen Kapazität hätten sind hinsichtlich der energetischen Effizienz deutlich im Nachteil gegenüber konventionellen Materialien. Es sei an dieser Stelle jedoch angemerkt, dass sich Hysteresen im elektrochemischen Verhalten der Aktivmaterialien teilweise auch durch strukturelle Modifikationen kompensieren lassen und die Gesamtwirkungsgrade insbesondere technisch noch nicht ausgereifter Materialien somit noch gesteigert werden können.

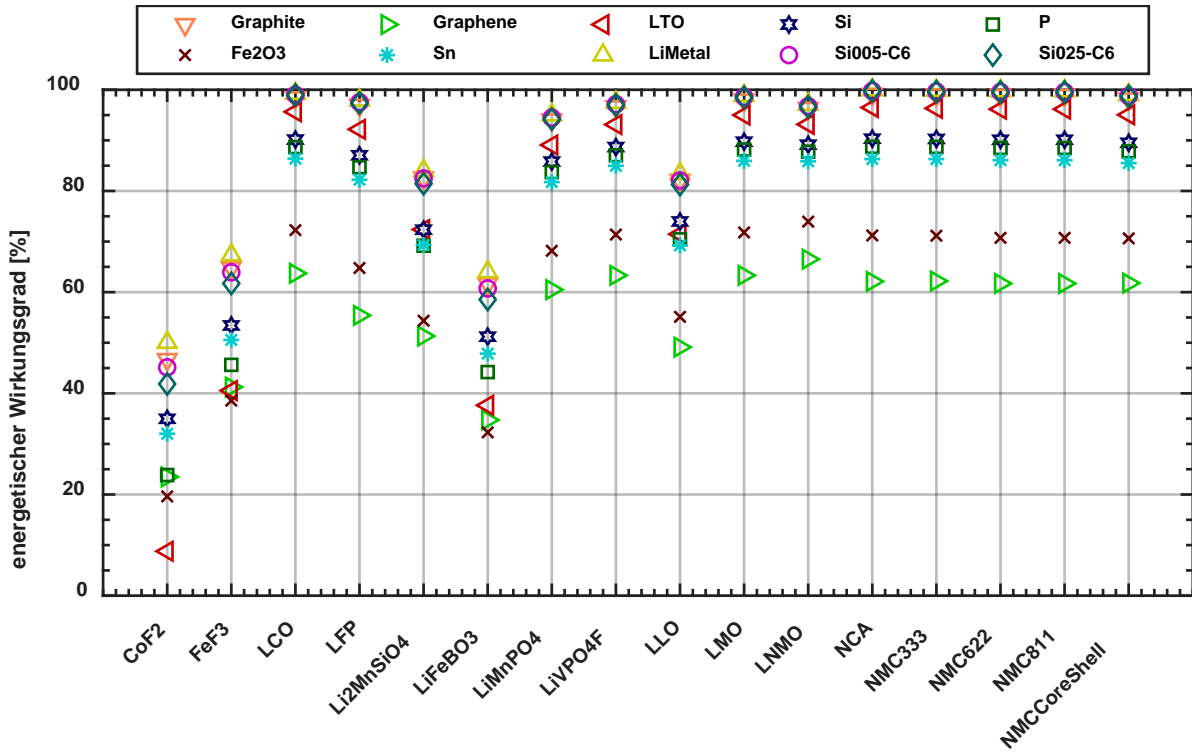


Abbildung 4.6 Ener. Wirkungsgrad: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration

Der für eine elektrische Anwendung interessanteste Aspekt ist die Energie der Batteriezelle. Der Vergleich der Energie der virtuellen Zellen (vgl. Abbildung 4.7) zeigt, dass hier alle Vor- und Nachteile aus Kapazität und Spannung überlagert sind.

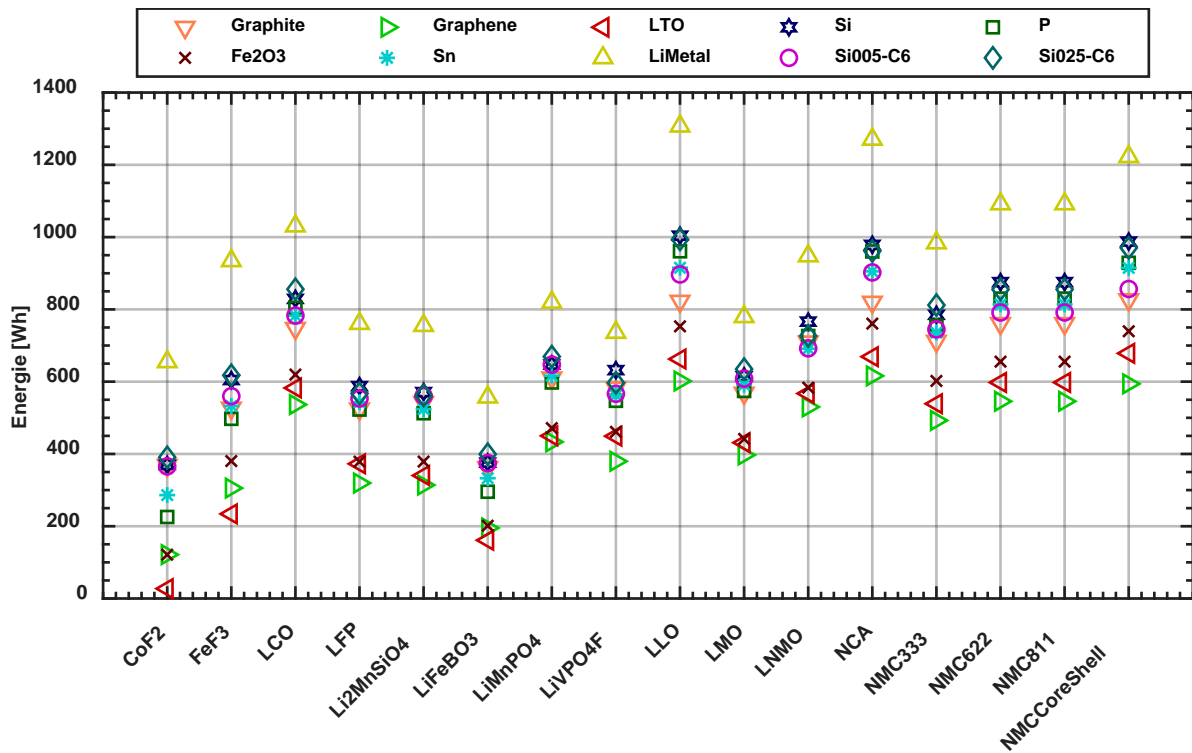


Abbildung 4.7 Energie: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration

Die Energie der Zellen variiert dabei von unter 10 Wh bis ca. 1400 Wh bei gleicher Größe und gleichem Gehäuse. Da die Lithium-Metall-Anode den Vorteil einer sehr geringen Spannung (0 V) sowie einer sehr großen spezifischen Kapazität von 3860 mAh/g kombiniert, bieten Materialkombinationen die Lithium-Metall beinhalten die größten theoretisch möglichen Energien.

Zur besseren Bewertung einer Zellchemie hinsichtlich des Einsatzes in einer Anwendung sind noch Faktoren wie Gewicht und Volumen von Bedeutung. Die Energie bezogen auf das Gewicht – also die gravimetrische Energiedichte – der einzelnen Zellen ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Der Wert variiert für die betrachteten Materialkombinationen im Bereich zwischen 5 Wh/kg und 600 Wh/kg. Eine LLO vs. LiMetal Batteriezelle weist mit 563,1 Wh/kg den größten Wert auf. Den kleinsten Wert von 8,4 Wh/kg erreicht eine Batteriezelle der Zellchemie CoF₂ vs. LTO. Dabei spielen die geringe Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode sowie die geringen spezifischen Kapazitäten der Materialien eine Rolle. Da die Energie jedoch nicht die einzige Anforderung für die Wahl einer Zellchemie ist, kann es auch Anwendungen für Zellchemien geben, die sich in dieser Darstellung am untere Ende bezogen auf die gravimetrische Energie befinden.

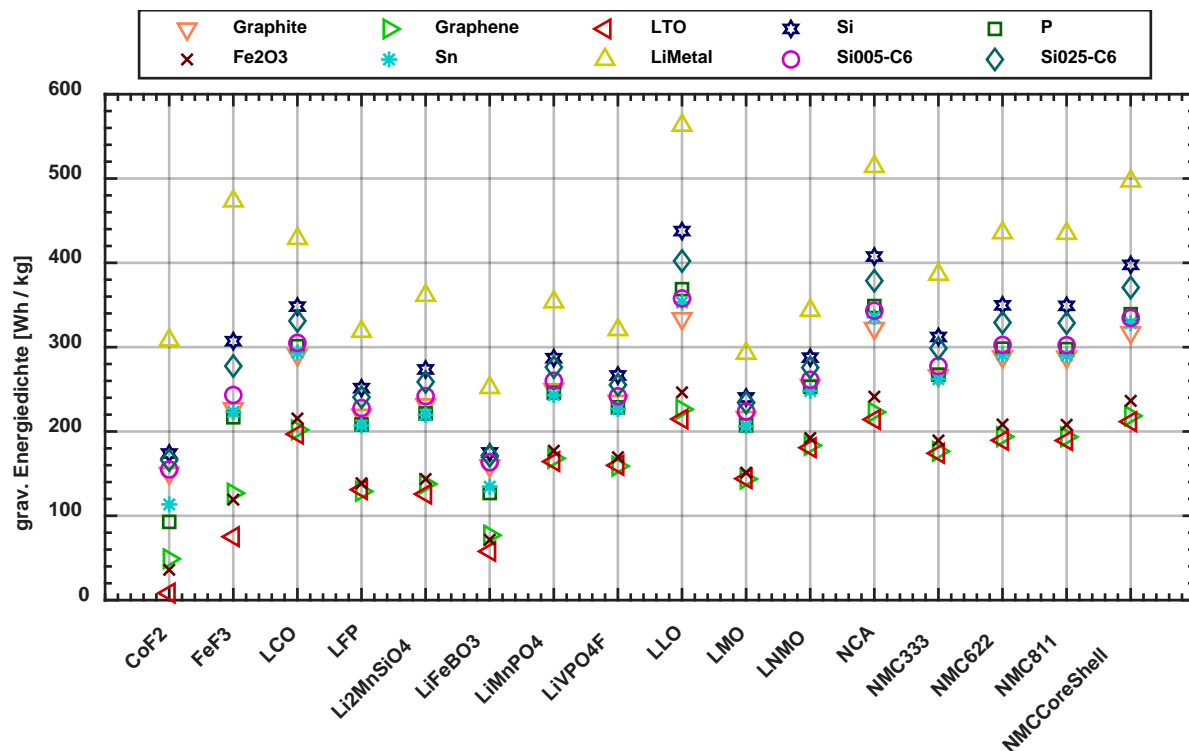


Abbildung 4.8 Grav. Energiedichte: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration

Ist der Bauraum für eine bestimmte Anwendung beschränkt, ist insbesondere die volumetrische Energiedichte einer Batterie von Bedeutung. Wie Abbildung 4.9 zu entnehmen ist, ändert sich die Verteilung der Zellen im Vergleich zur gravimetrischen Energiedichte. Bei der Berechnung der volumetrischen Energiedichte entfällt bei gegebenem Bauraum die Berücksichtigung der Dichte eines Materials und somit des Gewichts. Dafür wird ein

besonderes Augenmerk auf die Volumenexpansion der Batteriezelle gelegt, wobei eine starke Expansion zu einer geringen volumetrischen Energiedichte führt.

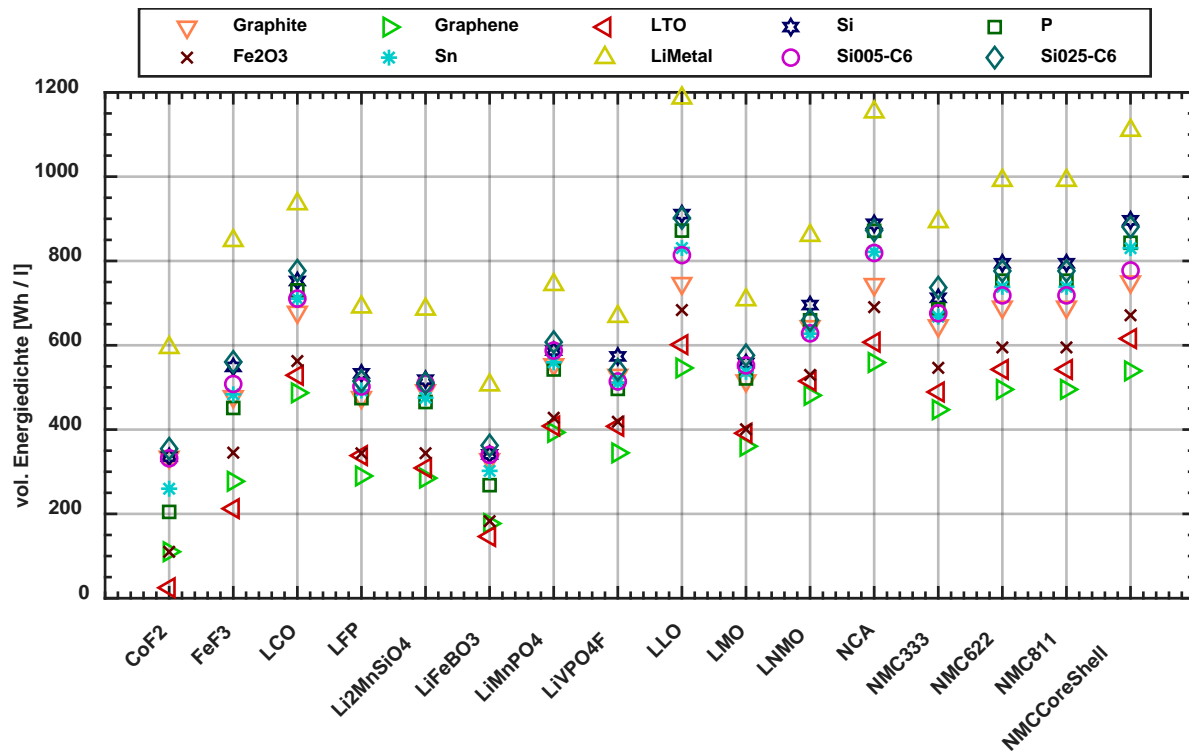


Abbildung 4.9 Vol. Energiedichte: Aktivmaterialkombinationen in Standardkonfiguration

In dieser Betrachtung sind volumetrische Energiedichten zwischen 20 Wh/l und 1200 Wh/l theoretisch möglich. Obwohl die positiven und negativen Extremwerte erneut durch die gleichen Zellchemien dargestellt werden, gab es dazwischen einige Verschiebungen. Auch wird der Maximalwert der LLO vs. LiMetal Batteriezelle von 1186 Wh/l sowohl von NCA vs. LiMetal (1153 Wh/l) als auch von NMC-CoreShell vs. LiMetal (1110 Wh/l) ebenfalls fast erreicht, was auf höhere Dichten von NCA und NMC gegenüber LLO zurückzuführen ist, welche deren gravimetrische energiedichte negativ beeinflussen. Wird das Anodenmaterial metallisches Lithium aufgrund gesteigerter technischer Anforderungen in der Umsetzung nicht berücksichtigt, weisen Batteriezellen der Zellchemien LLO vs. Si (911,2 Wh/l), NMC-CoreShell vs. Si (896,5 Wh/l), sowie LLO vs. Si025-C6 (902 Wh/l) die höchsten volumetrischen Kapazitäten auf. Dabei stellt Si025-C6 ein Blendmaterial aus 75% Graphite (C6) und 25% Silizium (Si) dar.

3.4 Vergleich realer und idealer Zellen

Die virtuellen Zellen aus Abschnitt 4.3 wurden unter Berücksichtigung des optimierten Parametersatzes erstellt, welcher durch zukünftige Entwicklungen im Bereich der Batterieforschung erreichbar gemacht werden muss. Um einen Abgleich mit dem derzeitigen Stand der Technik zu ermöglichen, werden die Zellen basierend auf dem optimalen

Parametersatz in diesem Abschnitt mit Zellen eines weniger ambitionierten, realen Parametersatzes verglichen. Die allgemeine Abbildung des Stands der Technik wird durch die Vielzahl an Technologien, Zellchemien, Zellformate und Hersteller am Markt erschwert. Ziel des Vergleichs ist daher nicht die exakte und realitätsgetreue Abbildung einzelner Zellmodelle, sondern eine grobe Abschätzung der wichtigsten Kennzahlen bestehender Zellkonzepte insbesondere zur übergreifenden Bewertung von Potentialen, welche sich durch eine Verbesserung in den Bereichen Flächenkapazität, Spannungslimits und Aktivmaterialnutzung ergeben.

Wie auch die dem idealen Parametersatz entsprechenden Zellen werden die realen Zellen an ein großes prismatisches Gehäuse angepasst. Aus Gründen der Stabilität der flüssigen Elektrolyten wird eine Nutzung der Kathode bei einem Potential von über 4,5 V gegen Lithium ausgeschlossen. Die Flächenkapazität ist auf 4 mAh/cm² beschränkt, was dem Stand heutiger Hochenergiezellen entspricht. Zur Erhöhung der Zellsicherheit und Lebensdauer sollen zudem die oberen und unteren 10% des Lithierungsbereichs des Aktivmaterials nicht genutzt werden. Die Beschränkung der nutzbaren Spannung auf 50% der nominellen Spannung entspricht ebenfalls den heutzutage typischen verwendeten Spannungsfenstern. In den Diagrammen sind die Zellsätze in der Reihenfolge optimaler Parametersatz – realer Parametersatz angegeben.

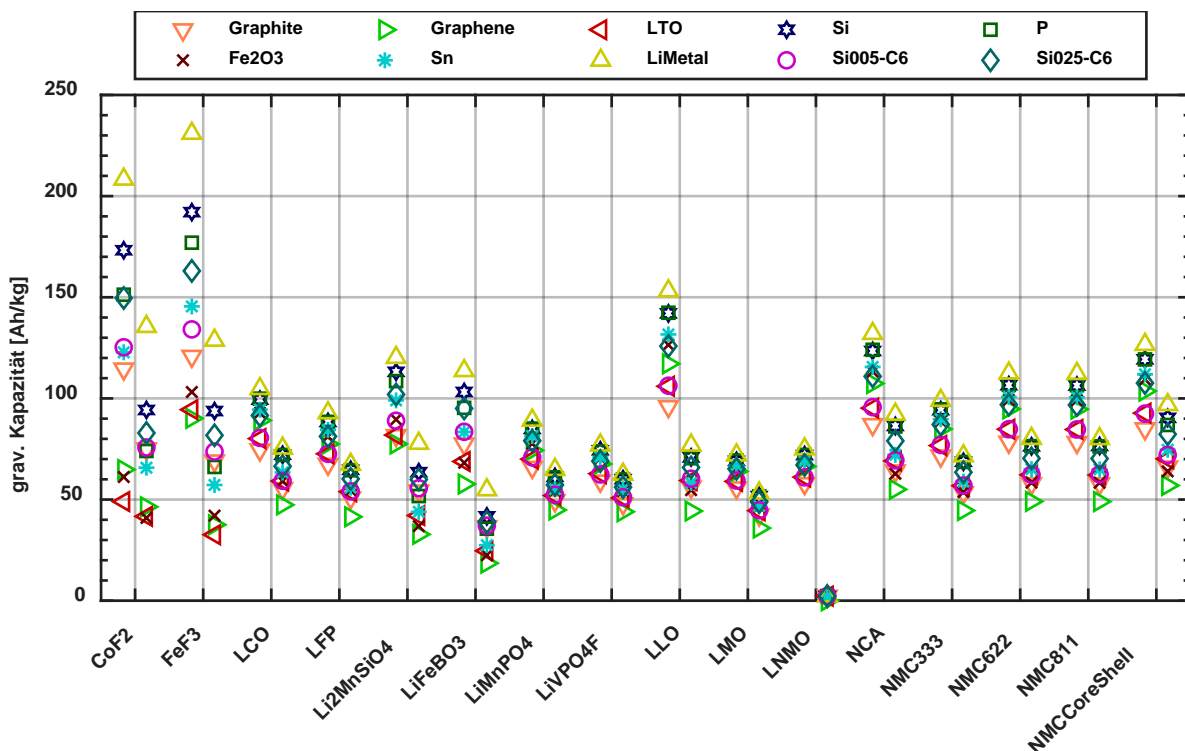


Abbildung 4.10 Gravimetrische Kapazität in Abhängigkeit realer und idealer Zellparameter

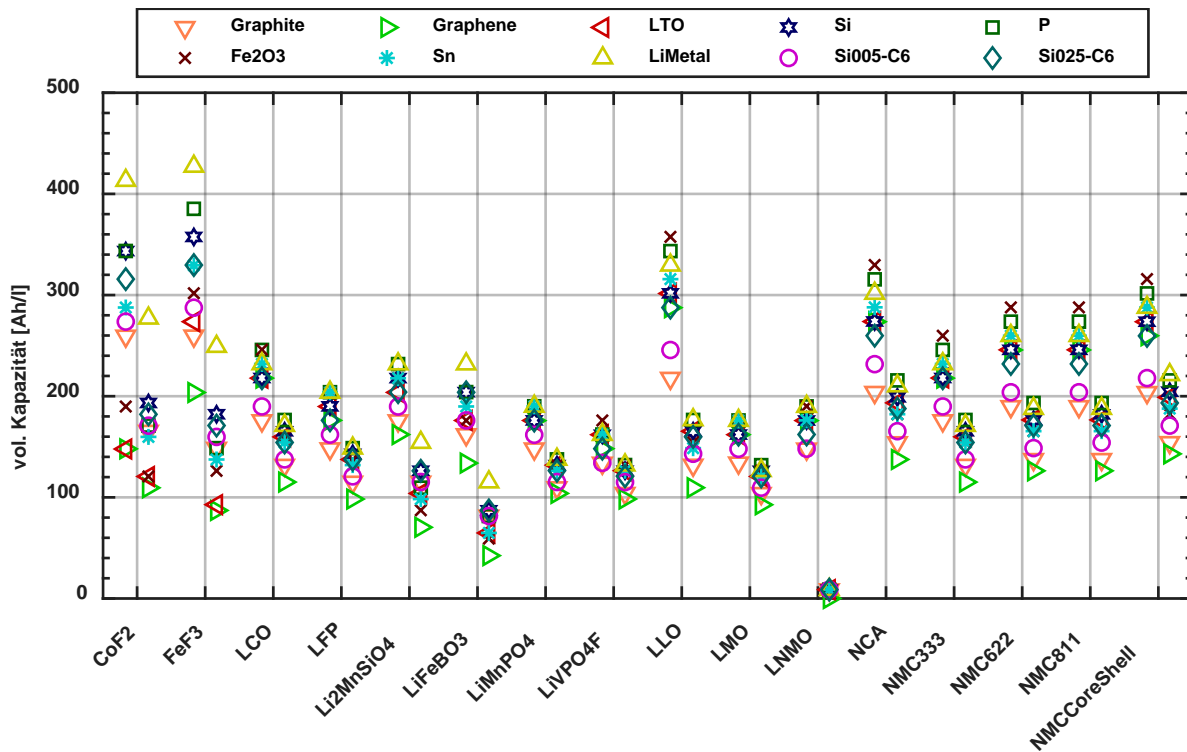


Abbildung 4.11 Volumetrische Kapazität in Abhängigkeit realer und idealer Zellparameter

Der Vergleich der gravimetrischen und volumetrischen Kapazität in Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 zeigt sowohl mit dem idealen als auch mit dem realen Parametersatz die höchsten Kapazitäten für Phasenumwandlungsmaterialien auf Kathodenseite in Kombination mit einer Lithium-Metall-Anode. Der relative Vorsprung dieser Materialkombinationen verringert sich jedoch durch den realen Parametersatz. Somit profitieren die Phasenumwandlungsmaterialien stärker von einer Verbesserung der übrigen Zellparameter. Zudem weisen insbesondere LLO und LNMO eine starke Verringerung der verfügbaren Kapazität unter Anwendung des realen Parametersatzes auf, was insbesondere auf eine Begrenzung der Kathodenspannung zu erklären ist. Auf Anodenseite fällt der relative Unterschied zwischen optimalem und realem Parametersatz insbesondere für solche Materialien mit geringem Ruhepotential gegenüber Lithium wie Li-Metall und Graphit gering aus. Diese Materialien sind weniger empfindlich gegen Einschränkungen des Spannungsbereichs. Gleichsam fallen für diese Materialien allerdings auch die Optimierungspotentiale durch verbesserte Zellparameter geringer aus.

Im Bereich der Energiedichte in Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 lassen sich ähnliche Tendenzen ableiten. Durch die geringe nominelle Spannung der Phasenumwandlungsmaterialien liegen die höchsten spezifischen Energiedichten bei Nickelreichen Kathodenmaterialien wie NCA und Nickel-Rich-NMC (NMC811, NMCCoreShell) in Kombination mit Lithium-Metall-Anoden. Unter Verwendung des verbesserten Parametersatzes weist dagegen LLO die höchste Energiedichte auf, was auf eine vollständige Materialausnutzung bei erhöhtem zulässigem Kathodenpotential zurückzuführen ist.

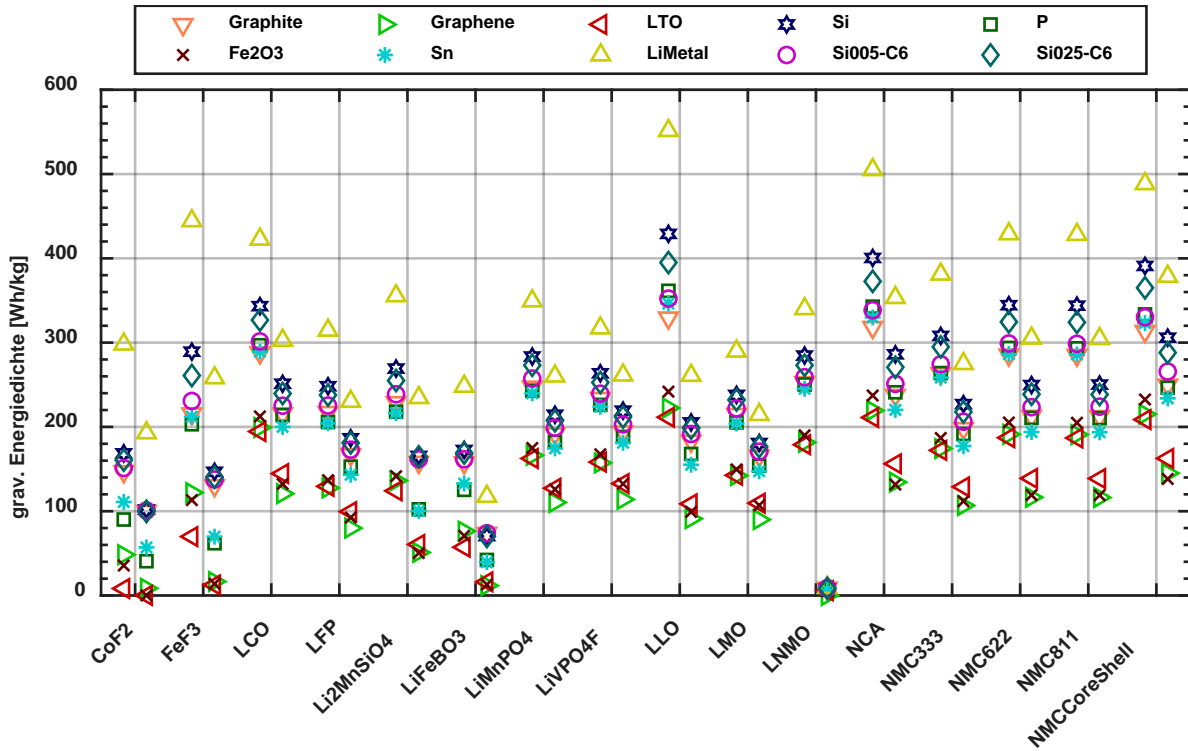


Abbildung 4.12 Gravimetrische Energiedichte in Abhängigkeit realer und idealer Zellparameter

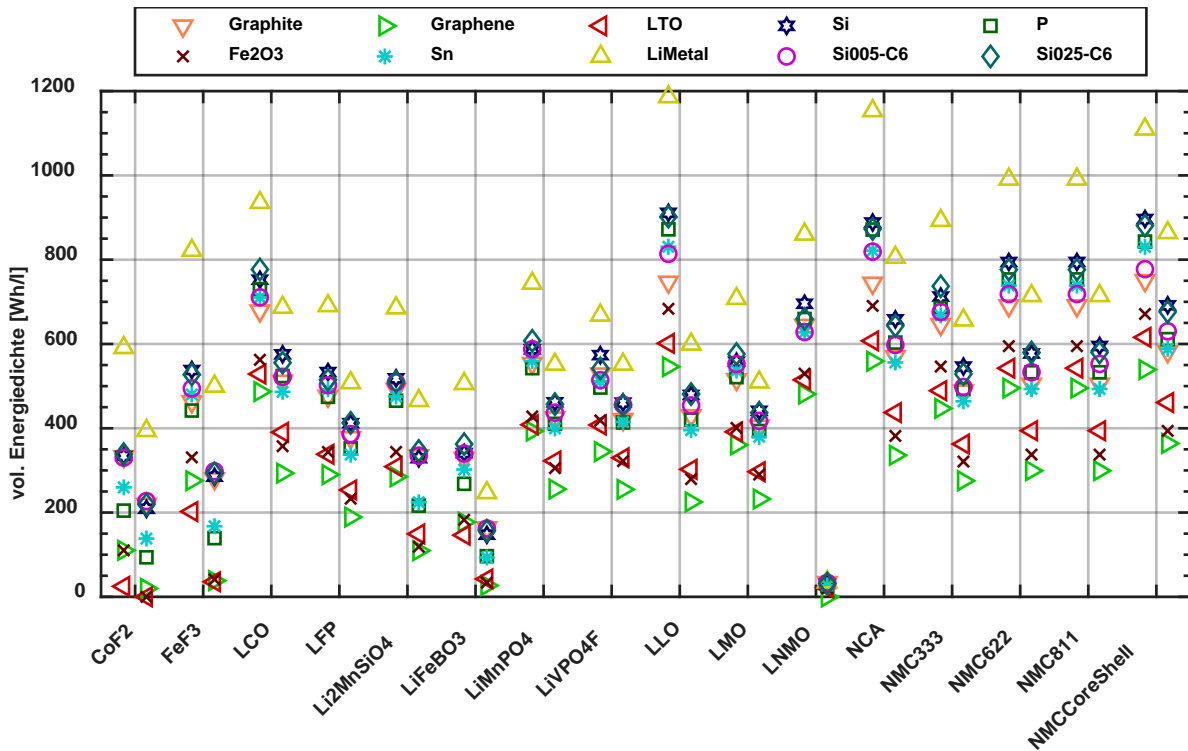


Abbildung 4.13 Volumetrische Energiedichte in Abhängigkeit realer und idealer Zellparameter

3.5 Spannungsgrenzen der Kathode

Eine Einschränkung heutiger Zellen stellt die Limitierung der Kathodenspannung dar. Da viele flüssige Elektrolyte bei Spannung über 4,3 V einen Zersetzungsprozess starten, werden Spannungen über diesem Grenzwert vermieden. Mit der Entwicklung neuer Elektrolyte die diese Limitierung nicht mehr notwendig machen kann das volle Potential einiger Kathodenmaterialien ausgeschöpft werden. Vor allem Hochvolt-Spinelle bieten die Möglichkeit aufgrund hoher Zellspannung die Energie einer Zelle zu erhöhen. Berücksichtigt werden muss hier, dass für alle Spannungslevel und Aktivmaterialkombinationen der gleiche Standardelektrolyt gewählt wurde, unter der Annahme, dass durch Additivzugabe ein Elektrolyt mit gleichen Eigenschaften bei höherer Spannungsstabilität gefunden werden kann. Die resultierenden Kapazitäten der Zellen sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Hierbei gehören jeweils die Werte rechts der Bezeichnung des Kathodenmaterials zu den entsprechenden Zellen und das zulässige Spannungslimit der Kathode wird von links nach rechts von 4,3 V über 4,5 V und 4,7 V auf 5,0 V gesteigert (vgl. Tabelle 4.1).

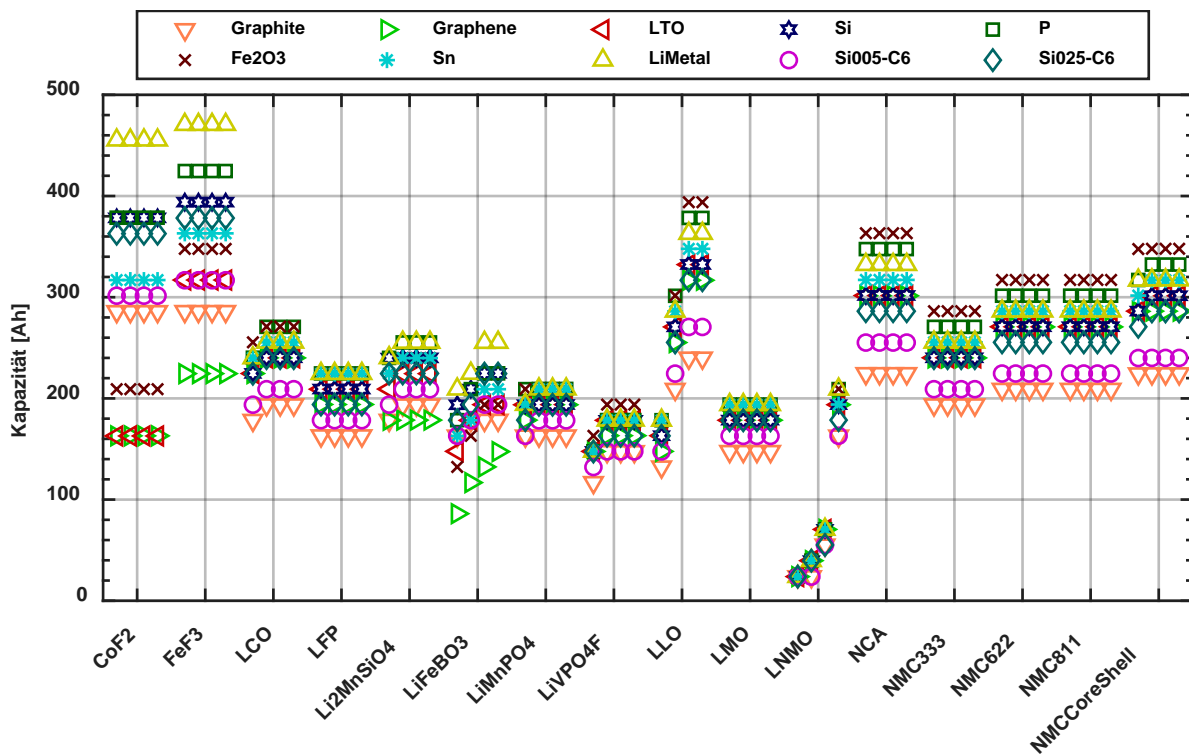


Abbildung 4.14 Kapazität: Variation Spannungslimits für Kathode aller Zellen

3.5.1 Kapazität

Wie aus Abbildung 4.14 zu entnehmen beeinflusst die Aufhebung der Limitierung der Kathodenspannung nicht alle Aktivmaterialkombinationen, sondern nur bei solchen, bei denen die Kathode Spannungen über 4,3 V annehmen kann. Dies ergibt sich für die Kathodenmaterialien LCO, Li₂MnSiO₄, LiFeBO₃, LiVPO₄F, LLO, LNMO, sowie NMC CoreShell.

Je nachdem wie hoch die Kathodenspannung reicht, beeinflusst die Limitierung die realisierbare Zellkapazität stärker oder schwächer (vgl. Abbildung 4.15).

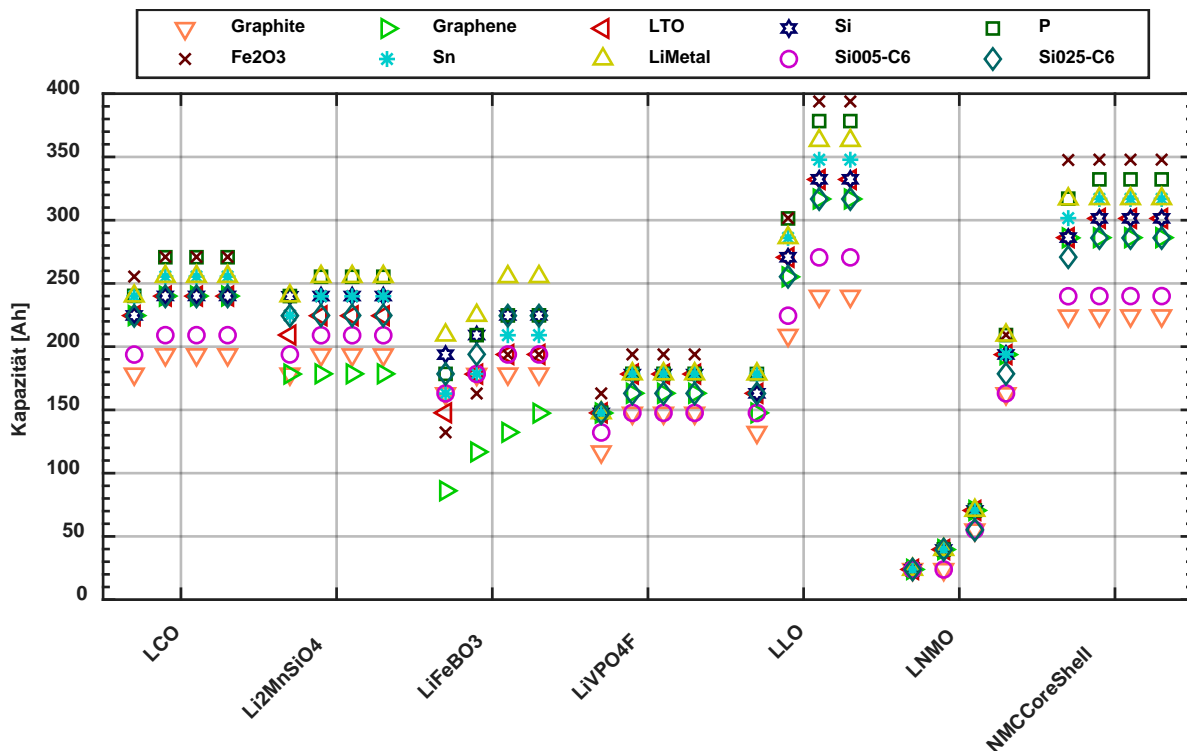


Abbildung 4.15 Kapazität: Variation Spannungslimits für Kathode spezieller Zellen

Unter Berücksichtigung der Verläufe der Ruhespannung aller Zellen (vgl. Kapitel 3.1) wirkt sich der Einflussfaktor erwartungsgemäß am stärksten bei LNMO Kathodenmaterial aus. Dies ist durch die Tatsache zu begründen, dass die Spannung über große Teile der entnehmbaren Kapazität über 4,7 Volt liegt und das volle Potential dieses Materials erst bei der Ausschöpfung des gesamten Spannungsbereichs zur Geltung kommt. Während bei einer Limitierung auf 4,3 V die Kapazität der Zellen mit LNMO als Kathodenmaterial lediglich bei unter 25 Ah liegt, kann durch die Freigabe des gesamten Spannungsbereichs eine Kapazität zwischen 150 Ah und 225 Ah, je nach Anodenmaterial erreicht werden.

3.5.2 Energie

Wie sich die veränderte Kapazität auf die entnehmbare Energie der Batteriezellen auswirkt, zeigt sich in Abbildung 4.16. Die Limitierung der hohen Spannungen der Kathodenmaterialien wirkt sich kombiniert mit der daraus resultierenden geringeren Kapazität stark im Hinblick auf die gravimetrische Energiedichte aus. Erst durch die Freigabe der hohen Spannungen erreichen die Zellen gravimetrische Energiedichten die den heutigen Stand der Technik übersteigen können. So liegt die gravimetrische Energiedichte für Batteriezellen mit LNMO als Kathodenmaterial bei anfangs unter 25 Wh/kg mit einer Begrenzung auf 4,3 V und steigt bis zu Energiedichten von 180 Wh/kg bis 350 Wh/kg bei vollem Spannungsbereich an. Auch LLO

Materialkombinationen zeigen eine deutliche Steigerung von 50 Wh/kg bis 200 Wh/kg auf 200 Wh/kg bis über 550 Wh/kg.

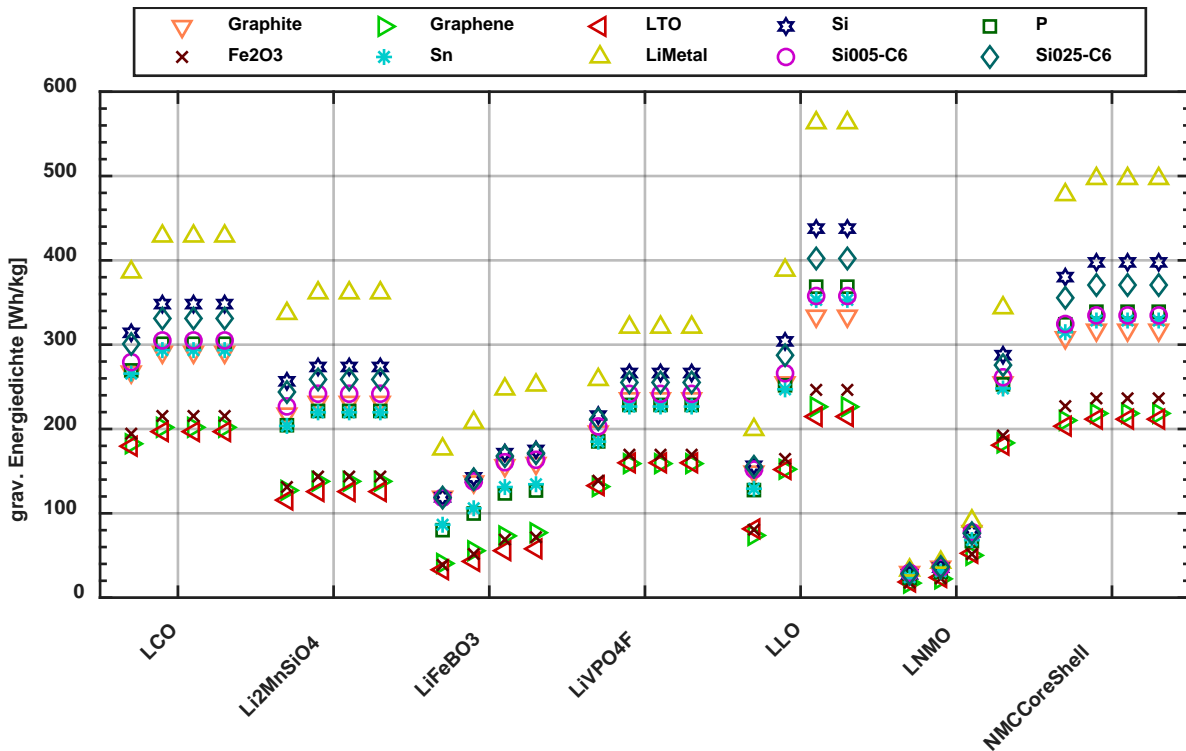


Abbildung 4.16 grav. Energiedichte: Variation Spannungslimits für Kathode spezieller Zellen

Für die volumetrische Energiedichte zeigt sich ein ähnlicher Trend wie für die gravimetrische (vgl. Abbildung 4.17). Auch hier zeigt sich die stärkste Beeinflussung bei dem Kathodenmaterial LNMO. Die volumetrische Energiedichte steigt von unter 100 Wh/l bei 4,3 V Begrenzung auf 450 Wh/l bis 900 Wh/l ohne Spannungslimit. Batteriezellen, bei denen Anodenmaterialien mit LLO auf der Kathode kombiniert werden, zeigen ebenfalls bei der volumetrischen Energiedichte starke Abhängigkeiten vom Spannungslimit der Kathode. Wird die Kathodenspannung auf 4,3 V begrenzt ergeben sich Energiedichten von 200 Wh/l bis 500 Wh/l, während bei der Nutzung des vollen Spannungsbereichs Energiedichten zwischen 500 Wh/l und 1200 Wh/l möglich sind.

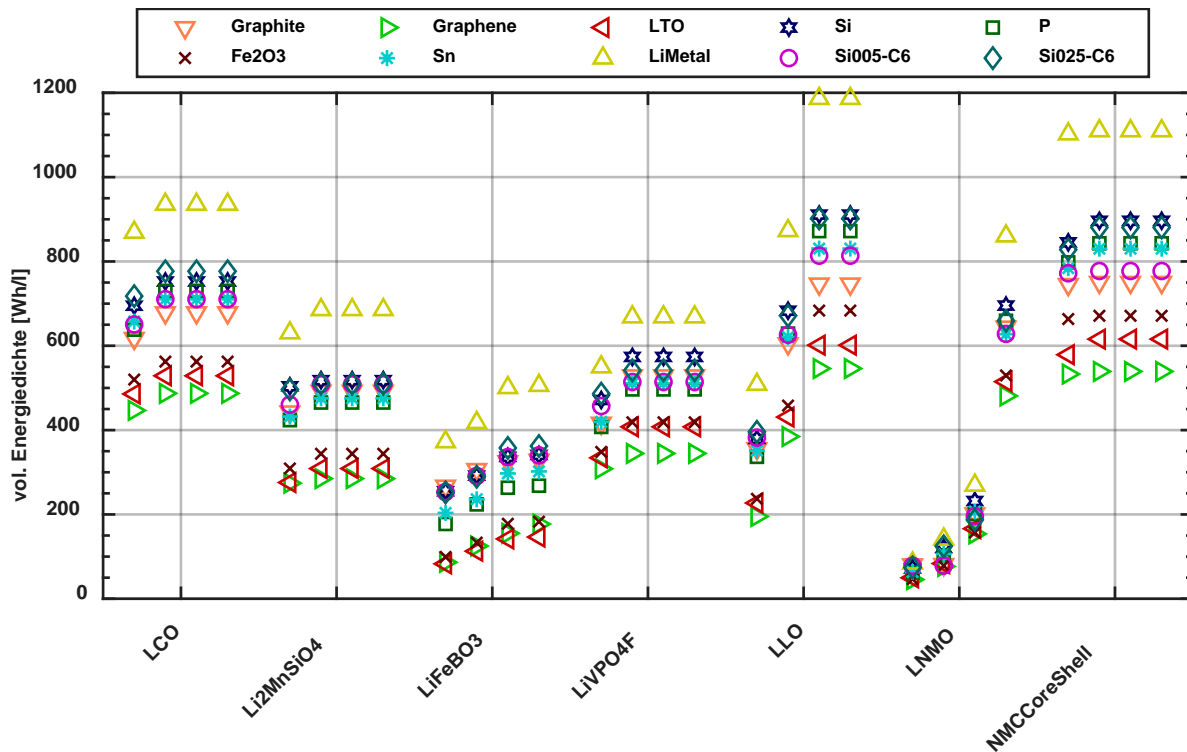


Abbildung 4.17 vol. Energiedichte: Variation Spannungslimits für Kathode spezieller Zellen

Unter Betrachtung aller untersuchter Batteriezellen (vgl. Abbildung 4.18) fällt insbesondere auf, dass eine Kombination der Materialien LLO und LiMetal bei einer Begrenzung der Kathodenspannung auf maximal 4,3 V auf dem Niveau heutiger Zellen liegt (508 Wh/l). Wird ein Elektrolyt verwendet, der kein Risiko der Zersetzung hat, kann der Spannungsbereich der Kathode auf 4,7 V erhöht werden und die Batteriezelle bestehend aus LLO gegen LiMetal hat die größte volumetrische Energiedichte der betrachteten Materialkombinationen mit einem Wert von 1186 Wh/l. Es sei auch an dieser Stelle erneut erwähnt, dass es sich bei den Werten um theoretisch mögliche Werte handelt und bei der Umsetzung zur realen Batteriezelle unter anderem Sicherheitsaspekte zu berücksichtigen sind, die zu deutlich geringeren Werten führen können.

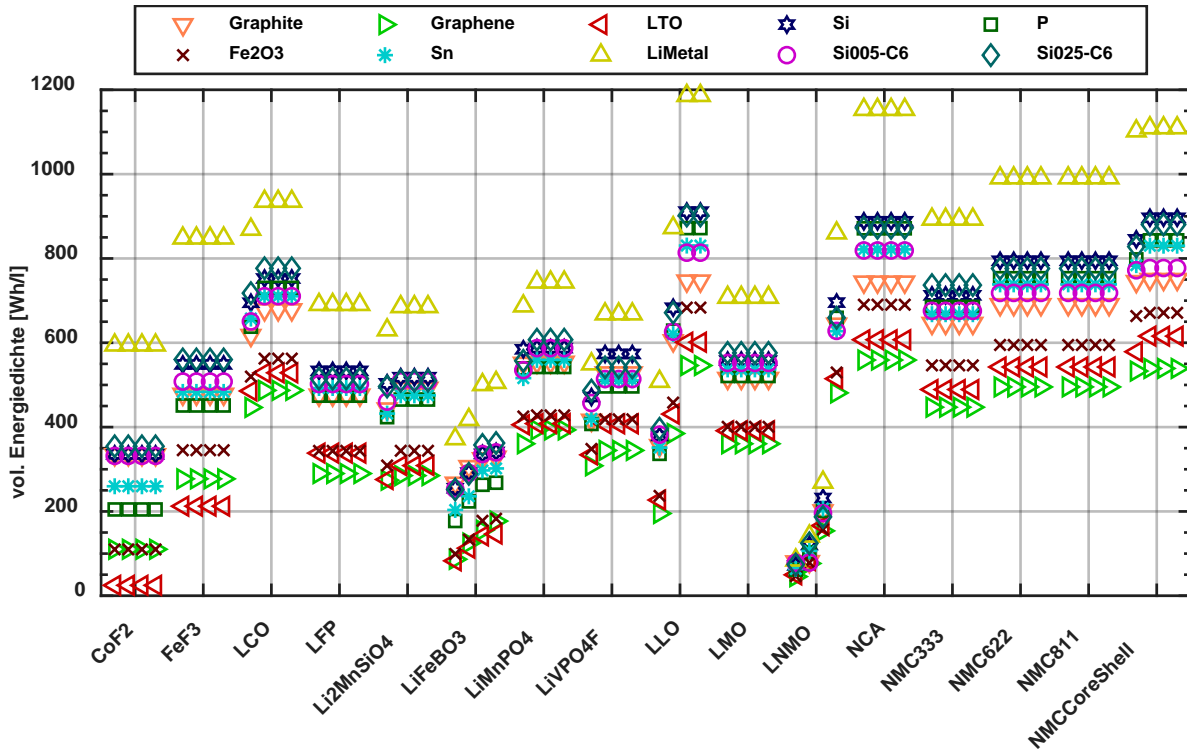


Abbildung 4.18 vol. Energiedichte: Variation Spannungslimits für Kathode aller Zellen

3.6 Verwendeter Elektrolyt

Je nach verwendetem Material kann es sinnvoll oder sogar zwingend notwendig sein, von flüssigen Elektrolyten abzuweichen und keramische oder polymere Festkörperelektrolyte zu verwenden. Die nachfolgende Untersuchung zeigt auf, wie sich die Elektrolyte auf Energie und Kapazität der betrachteten Batteriezellen auswirken, liefert aber keine Aussage darüber, wie sich die gesamte Zellperformance hinsichtlich Leistungsfähigkeit oder Innenwiderstand verändert. Auch der wirtschaftliche Aspekt kann durch die Ergebnisse der Untersuchung nicht bewertet werden. Beispielhaft wird als flüssiger Elektrolyte ECEMC verwendet, während der keramische durch Lithium-Aluminium-Germanium-Phosphat (LAGP) und der polymere Elektrolyt durch Polyethylenoxid (PEO) berücksichtigt wird. In Abbildung 4.19 wird die gravimetrische Kapazität aller betrachteter Batteriezellen dargestellt, wobei zu jedem Kathodenmaterial 3 Werte pro Anodenmaterial zuzuordnen sind von links nach rechts mit verwendetem Elektrolyt ECEMC, LAGP und PEO.

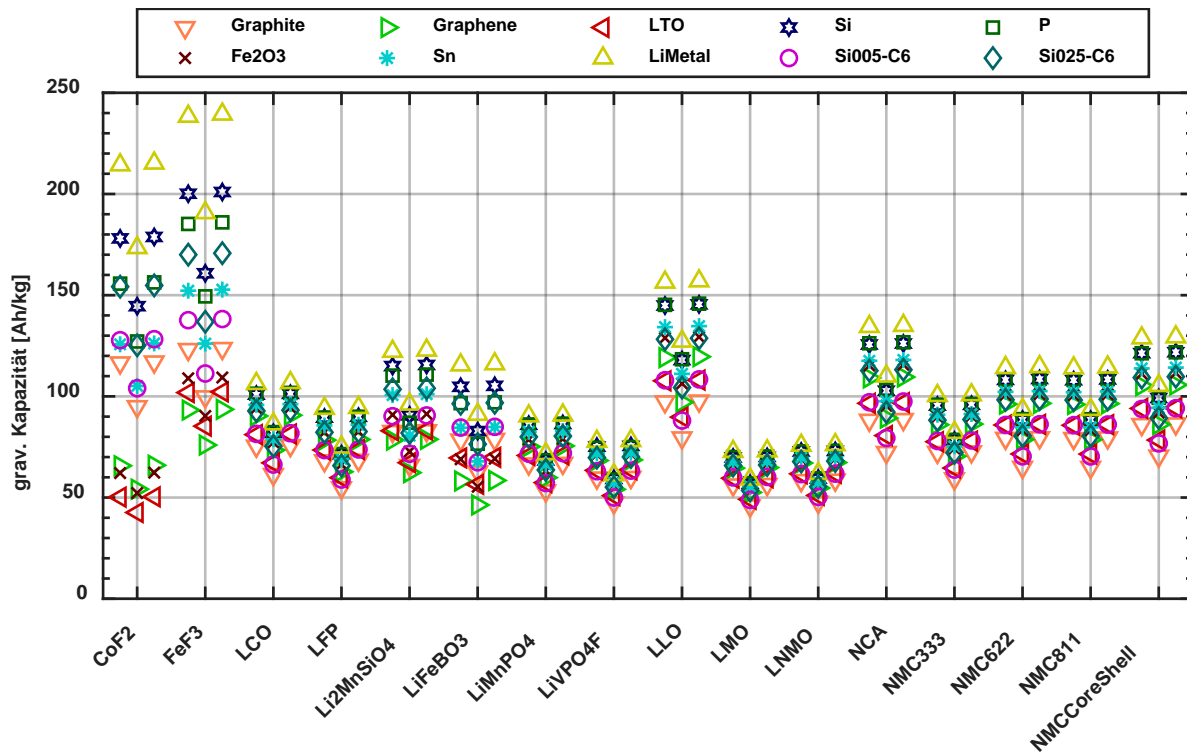


Abbildung 4.19 grav. Kapazität: Variation Elektrolyte aller Zellen

Es ist erkennbar, dass sich der keramische Elektrolyt negativ auf die gravimetrische Kapazität der Batteriezellen auswirkt. Der polymere Elektrolyt hat eine ähnliche Dichte, wie der Flüssigelektrolyt und die Batteriezellen kommen entsprechend auf ähnliche gravimetrische Kapazitäten. Ausgehend von der zwangsweisen Nutzung bei einer Verwendung von Hochvolt-Kathodenmaterialien werden diese im Weiteren speziell untersucht (vgl. Abbildung 4.20).

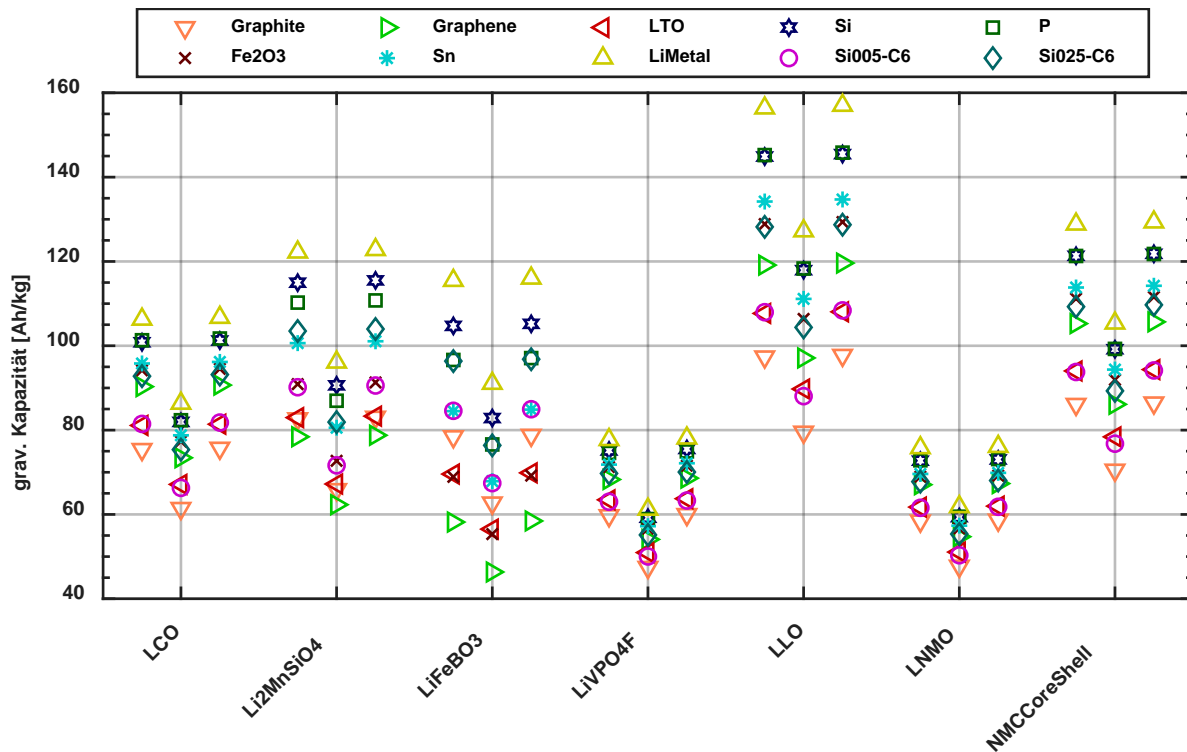


Abbildung 4.20 grav. Kapazität: Variation Elektrolyte spezieller Zellen

Exemplarisch wird eine LLO – LiMetal Batteriezelle betrachtet. Mit dem Elektrolyten EC EMC können gravimetrische Kapazitäten von 156,4 Ah/kg realisiert werden, während mit LAGP 127,2 Ah/kg und mit PEO 157 Ah/kg erreichbar sind. Das bedeutet, dass durch LAGP die gravimetrische Kapazität um etwa 19 % reduziert wurde. Dieses Verhältnis ist für alle betrachteten Materialkombinationen ähnlich.

Wird die gleiche Untersuchung hinsichtlich der gravimetrischen Energiedichte durchgeführt, ist ein ähnlicher Trend zu erkennen (vgl. Abbildung 4.21). Wieder am Beispiel LLO – LiMetal orientiert, lassen sich mit den drei Elektrolyten entsprechend gravimetrische Energiedichten von 563,1 Wh/kg, 458,1 Wh/kg und 565,3 Wh/kg erreichen. Die Reduzierung durch LAGP entspricht auch hier etwa 19 %. Zur Bewertung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Elektrolyte in gleichem Volumen angenommen werden. Es ist durchaus denkbar, dass Festkörperelektrolyte in geringeren Dicken eingesetzt werden und somit die volumetrische und gravimetrische Energiedichte verbessert werden kann. Hinsichtlich der Sicherheitsaspekte, sowie der Spannungsstabilität können Festkörperelektrolyte Vorteile bringen und diverse Materialkombinationen dadurch sogar erst ermöglichen.

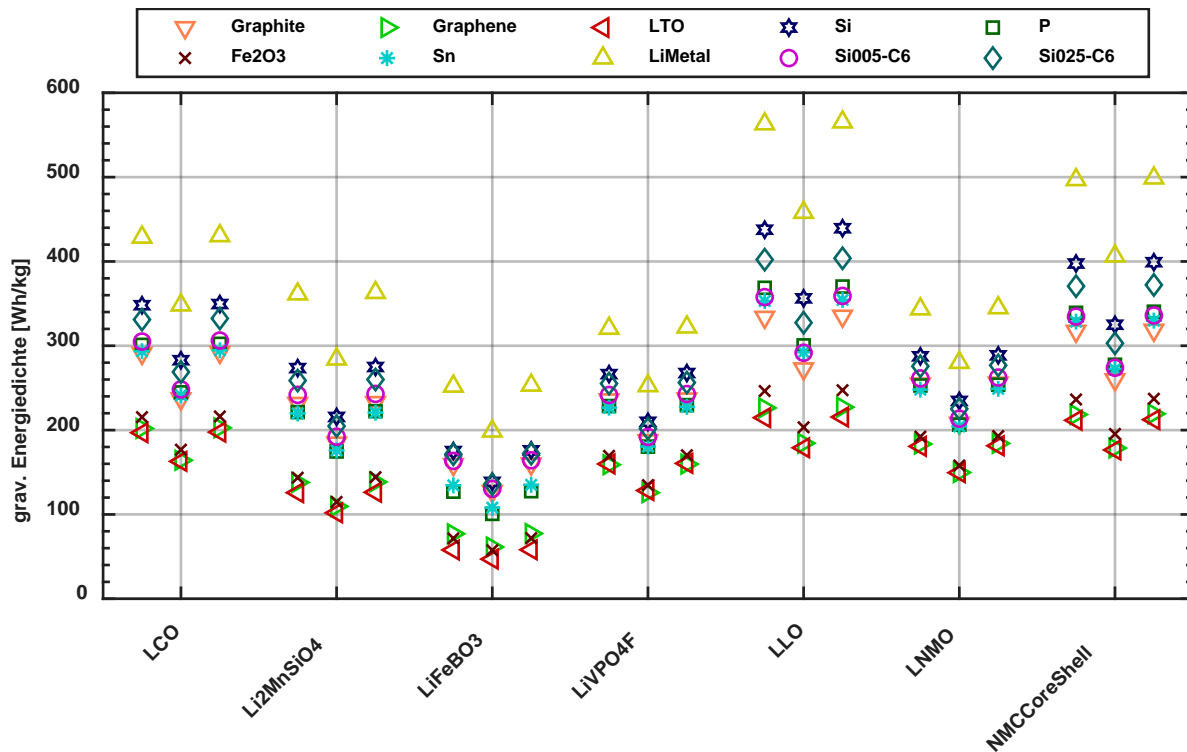


Abbildung 4.21 grav. Energiedichte: Variation Elektrolyte spezieller Zellen

3.7 Verwendetes Gehäuse

Durch die Auswahl des Gehäuses wird das dem Wickel zur Verfügung stehende Volumen festgesetzt. Somit ergibt sich aus der Wahl des Gehäuses auch die für jede Aktivmaterialpaarung in dem gewählten Gehäuse realisierbare Kapazität und Energiemenge. Zudem trägt das Gehäuse sowohl zum Gesamtvolumen als auch zur Gesamtmasse der Zelle bei und verringert somit die gravimetrische und volumetrische Kapazität und Energiedichte ausgehend von den Werten auf Stack-Level.

Bei den Gehäuseformaten wird zwischen Pouchzellen, Rundzellen und prismatischen Zellen unterschieden. Pouchzellen erhöhen das Volumen und die Masse der Zelle im Vergleich zu den anderen Gehäusetyten durch ihre dünne Kompositmaterialhülle am geringsten, erfordern auf Pack-Ebene aber zusätzliche Stabilisation. Das Gehäuse von Rundzellen ist besser an realisierbare Formen auf Stack-Level angepasst als jenes von prismatischen Zellen, sodass Rundzellen häufig bessere volumetrische Kapazitäten aufweisen. Auf Pack-Ebene geht dieser Vorteil allerdings wieder verloren, da Rundzellen nicht so dicht gepackt werden können wie prismatische Zellen und Pouchzellen. Durch ihr kleines Volumen haben typische Rundzellen zudem ein größeres Oberfläche-Volumen-Verhältnis, sodass die Gehäusemasse einen größeren Einfluss auf die Gesamtmasse der Zelle hat.

Die nachfolgend durchgeführten Gehäusevariationen umfassen eine kleine Pouchzelle der Maße 50 mm auf 40 mm auf 10 mm, eine große Pouchzelle der Maße 220 mm auf 260 mm

auf 10 mm, eine kleine prismatische Zelle der Maße 60 mm auf 90 mm auf 10 mm, eine große prismatische Zelle der Maße 175 mm auf 125 mm auf 50 mm und zwei Rundzellen der Formate 18650 und 21700. Das Gehäusematerial der Pouchzellen besteht dabei aus 0,1 mm starker Mehrschichtfolie, das Gehäuse der prismatischen Zellen aus 0,5 mm starkem Edelstahl und das Gehäuse der Rundzellen aus 0,2 mm starkem Edelstahl. Zudem werden basierend auf den Formaten der beiden Pouchzellen und der beiden prismatischen Zellen Gehäuse mit variabler Zelldicke erstellt, welche an einen Stack mit definierter Kapazität angepasst werden können.

Für die Verwendung in Pouchzellen wird der Stack aus einzelnen Anoden-, Kathoden- und Separatorblättern aufgebaut. In Anlehnung an etablierte Fertigungsprozesse sind die Elektroden für alle Zellformate zweiseitig beschichtet. Den oberen und unteren Abschluss des Elektrodenstacks der Pouchzelle bildet eine Anode, sodass in der Gesamtzelle zwei ungenutzte Anodenbeschichtungen beinhaltet sind. Die Anzahl der Schichten des Stacks wird ganzzahlig so gewählt, dass die durch die Pouchhülle vorgegebene maximale vorgegebene Zelldicke nicht überschritten wird. In Rundzellen wird die Elektrode hingegen um einen Wickeldorn gewickelt. Die Rundzelle beinhaltet somit nur eine Anode und eine Kathode sowie zwei Separatoren. Die Länge der Elektroden wird so gewählt, dass die Dicke des Elektrodenwickels realisiert wird, bei der der Wickeldurchmesser den inneren Gehäusedurchmesser gerade noch nicht überschreitet. Es wird stets eine ganzzahlige Anzahl an Wicklungen verwendet. Den inneren und äußeren Abschluss des Wickels bildet die Anode, sodass die Anode der Kathode gegenüber einen Überstand aufweist. Die Auslegung prismatischer Zellen stellt besondere Anforderungen: Durch seine abgerundeten Seiten kann der Wickel ein prismatisches Gehäuse nicht vollständig ausfüllen, sodass es zu Totvolumina kommt. Dieser Effekt verstärkt sich, je größer die Zelldicke im Vergleich zur Zellbreite ist. Diese Erhöhung des relativen Totvolumens lässt sich durch die Verwendung mehrerer dünnerer Wickel verhindern. Im Rahmen aller Parametervariationen wird die maximale Dicke eines Wickels auf ein Fünftel der Zellbreite beschränkt. Sollte diese Dicke überschritten werden, wird stattdessen ein zusätzlicher Wickel verwendet. Durch eine intelligente Wicklungsweise entsteht im Inneren des Wickels kein Anodenüberstand, an der Außenseite des Wickels befindet sich jedoch eine elektrochemisch ungenutzte Anodenbeschichtung. In den Diagrammen sind die Zellsätze bezüglich der verwendeten Gehäuse in der Reihenfolge 18650 – 21700 – prismatisch klein – prismatisch groß – Pouch klein – Pouch groß angegeben.

3.7.1 Massenverteilung

Die Gesamtmasse einer Zelle lässt sich in die Masse des Elektrodenstacks und die Masse des Gehäuses unterteilen. Die Gehäusemasse hängt dabei von den Dimensionen, der Materialdicke und dem verwendeten Werkstoff des Gehäuses sowie von der Masse weiterer zum Gehäuse gehörender passiver Komponenten ab. Die Wickelmasse hängt hingegen von den Dichten der im Wickel enthaltenen Materialien, deren Zusammensetzung und von dem für den Wickel zur Verfügung stehenden Volumen ab. Abbildung 4.22, Abbildung 4.23 und

Abbildung 4.24 zeigen beispielhaft die Massenverteilung aller Zellkomponenten für drei ausgewählte Anodenmaterialien.

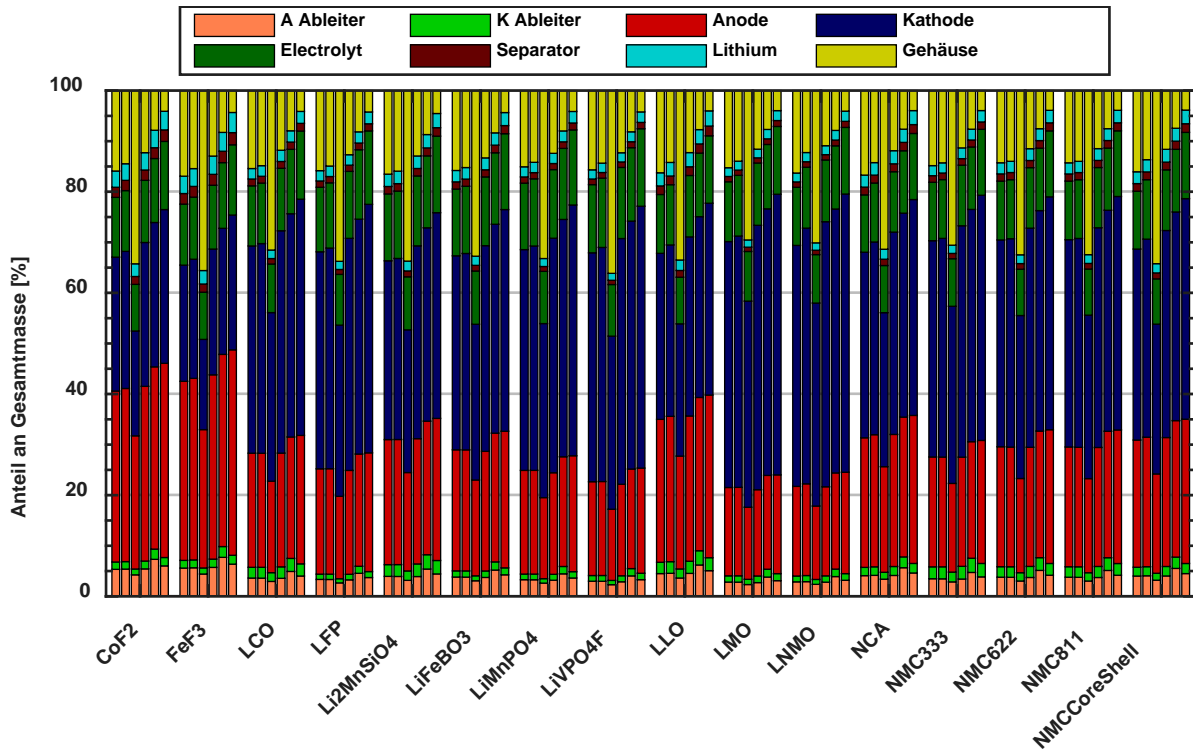


Abbildung 4.22 Massenverteilung bei Graphitanode normiert auf die Gesamtzellmasse in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses

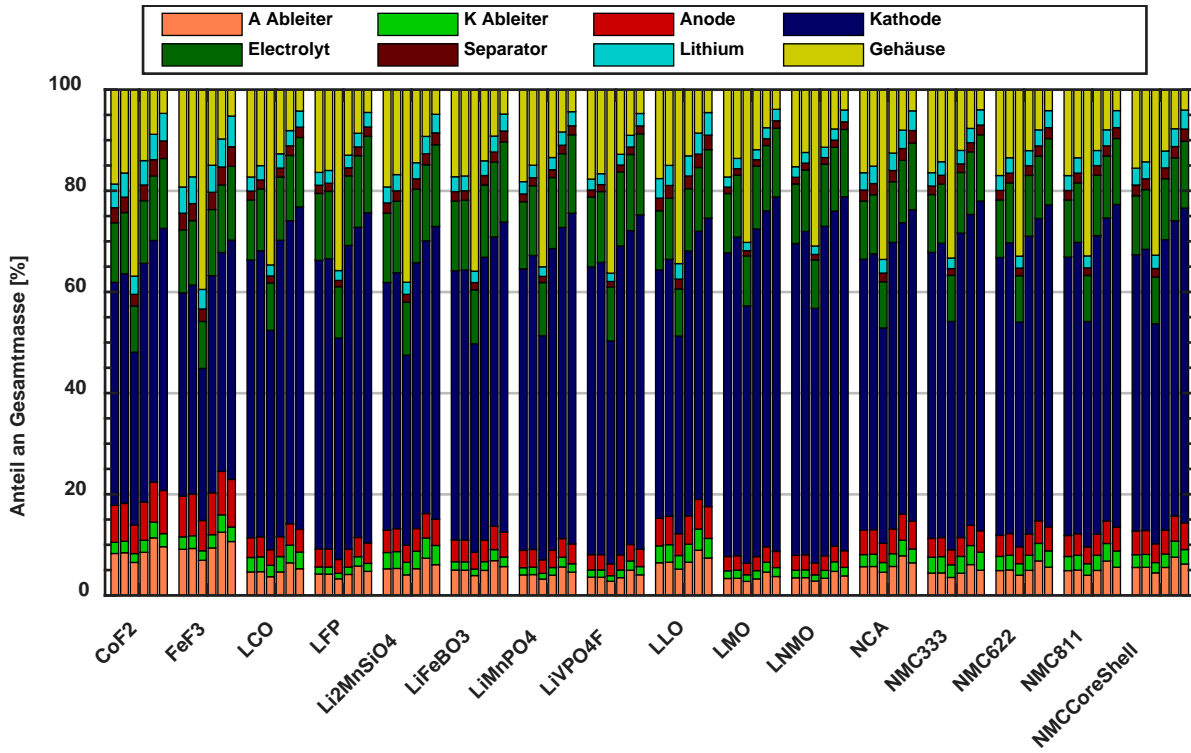


Abbildung 4.23 Massenverteilung bei Siliziumanode normiert auf die Gesamtzellmasse in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses

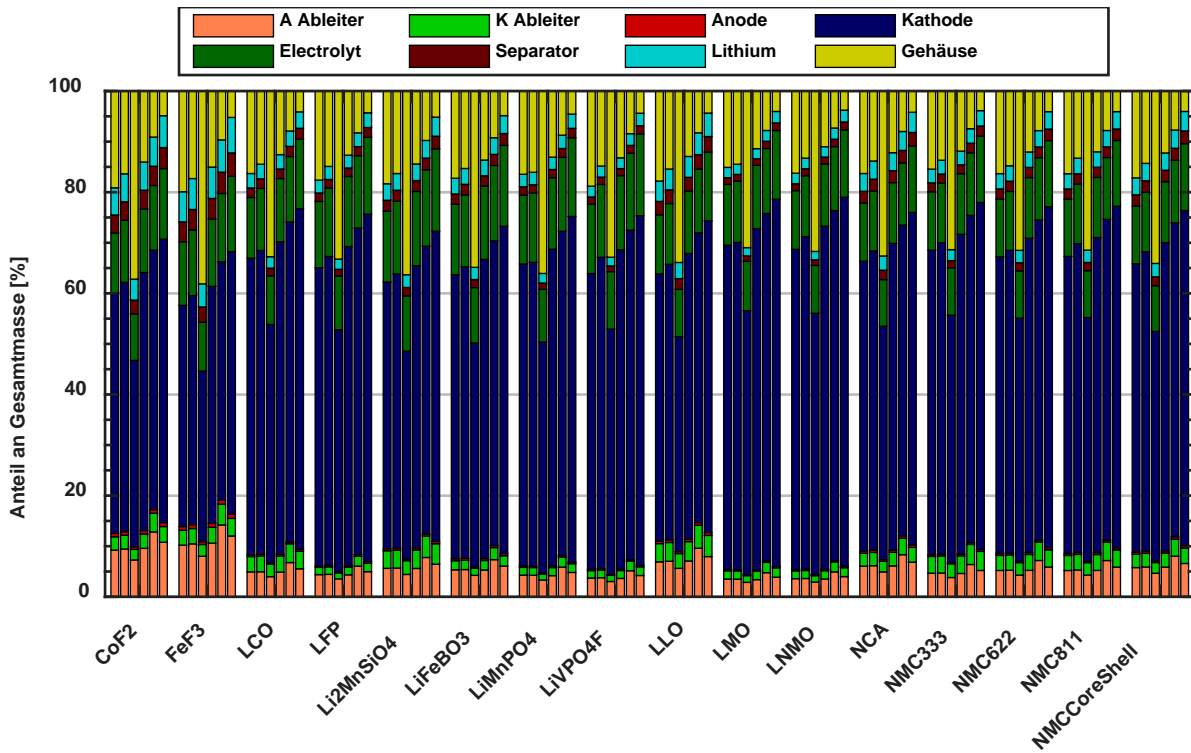


Abbildung 4.24 Massenverteilung bei Lithium-Metall-Anode normiert auf die Gesamtzellmasse in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses

Prinzipiell weisen kleinere Zellen durch das nachteilige Volumen-Oberfläche-Verhältnis höhere anteilige Gehäusemassen auf. Dieses Verhalten bestätigt sich beim Vergleich der 18650er und der 21700er Zelle, beim Vergleich der kleinen und der großen prismatischen Zelle und beim Vergleich der kleinen und der großen Pouchzelle. Daraus resultierend weisen auch die verhältnismäßig kleinen Rundzellen hohe Gehäusemassenanteile auf. Nur die kleine prismatische Zelle hat bedingt durch ihre hohe Materialstärke bei gleichzeitig kleinem Volumen ein noch schlechteres Verhältnis zwischen Stack- und Gehäusemasse. Pouchzellen weisen im Gegensatz dazu durch ihre dünne und mit Aluminium und Kunststoff aus sehr leichten Materialien bestehende Pouch-Bag die geringsten anteiligen Gehäusemassen auf. Damit einher geht jedoch auch eine geringere mechanische Stabilität, sodass in vielen Anwendungen zusätzliche Stützstrukturen notwendig sind.

Einen großen Einfluss auf den Anteil des Gehäuses am Zellgesamtwicht haben zudem die Materialien des Elektrodenstacks, insbesondere die Dichte der Aktivmaterialien. Unter Verwendung von Aktivmaterialien geringer Dichte wie FeF_3 und CoF_2 auf Kathodenseite und Lithium-Metall auf Anodenseite steigt die anteilige Gehäusemasse in der Zelle.

Mit Ausnahme der kleinen prismatischen Zelle liegen die anteiligen Gehäusemassen unter 20% der Gesamtmasse für Metallgehäuse und unter 10% für Pouch-Bags. Daraus ergibt sich ein eingeschränktes Potential zur Steigerung der gravimetrischen Energiedichte der Zelle durch die Verringerung der Gehäusematerialdicke und Verwendung leichterer Materialien wie Aluminium. Solche Änderungen sind jedoch sowohl mit potentiell steigenden Kosten als auch mit einer verminderten Zellsicherheit insbesondere gegenüber mechanischer Beanspruchung abzuwägen.

3.7.2 Gravimetrische Kapazität und Energiedichte

Da das verwendete Gehäuse keinen Einfluss auf die Zellspannung hat, werden die in Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26 dargestellte gravimetrische Kapazität und Energiedichte gemeinsam betrachtet. Wie aus der vorherigen Betrachtung der Massenverteilung abgeleitet, weisen Pouchzellen im Vergleich der verwendeten Gehäuse die höchsten gravimetrischen Kapazitäten und damit auch Energien auf. Große Zellen sind dabei kleinen Zellen gegenüber nochmals von Vorteil.

Ein weiterer Grund für die schlechte gravimetrische Kapazität der kleinen prismatischen Zelle ist neben dem geringen Volumen-Oberfläche-Verhältnis und der hohen Materialstärke auch die schlechte Ausnutzung des Zellvolumens. Zur Vermeidung großer Totvolumen in den Rundungsbereichen des Stacks kann zwar die Gesamtelektrodenmasse auf mehrere Wickel aufgeteilt werden, dies führt allerdings auch zur Einbringung zusätzlicher ungenutzter Masse in die Zelle durch die elektrochemisch nicht aktive äußerste Anodenschicht jedes Wickels.

Vernachlässigt man das kleine prismatische Gehäuse, so ergibt sich ein Schwankungsbereich von etwa 20% bei der gravimetrischen Kapazität und Energiedichte bedingt durch die Variation des verwendeten Gehäuses.

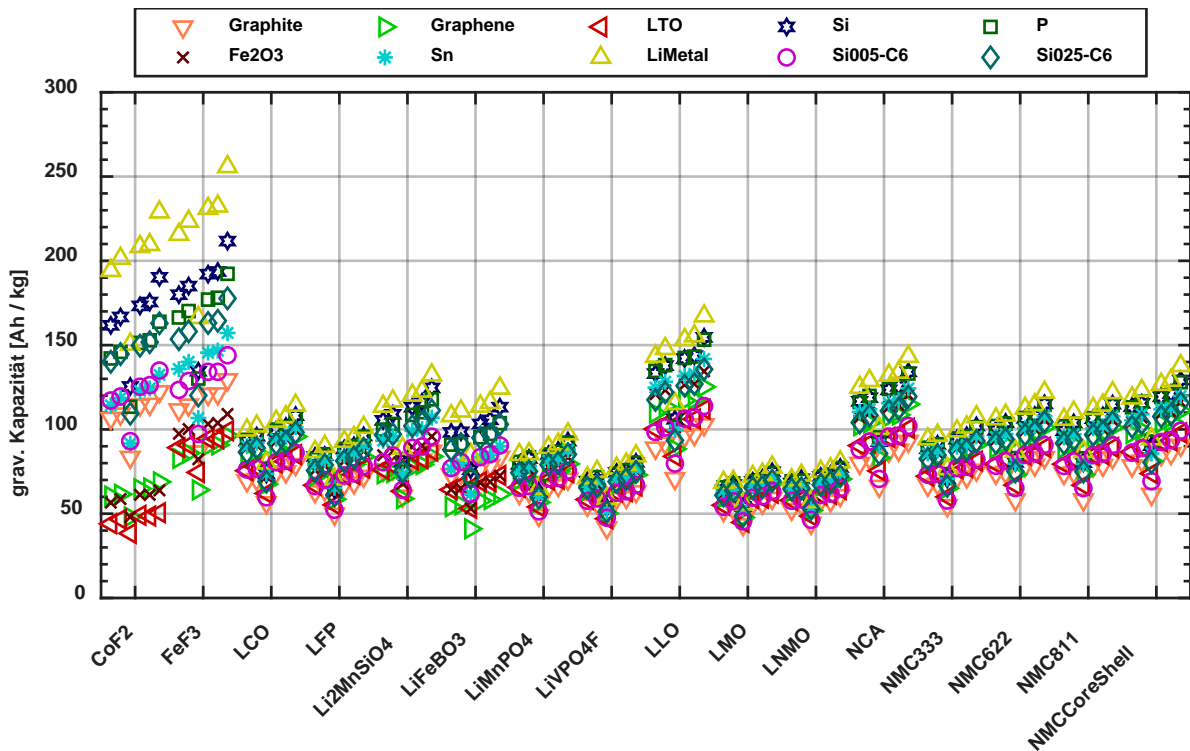


Abbildung 4.25 Gravimetrische Kapazität in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses

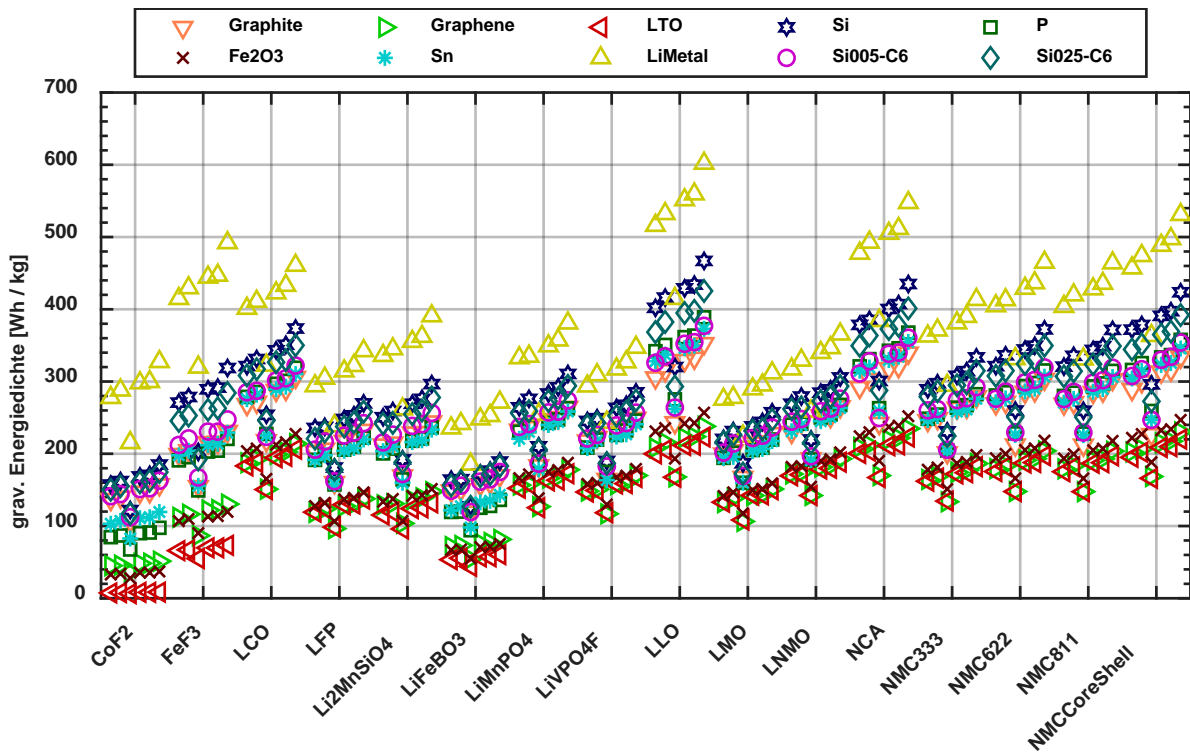


Abbildung 4.26 Gravimetrische Energiedichte in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses

3.7.3 Volumetrische Kapazität und Energiedichte

Der Einfluss der Wahl des Gehäuses auf die volumetrische Kapazität und Energiedichte ist in Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28 gegeben. Entgegen den Ergebnissen der gravimetrischen Kenngrößen weisen bei volumetrischen Parametern insbesondere Rundzellen sehr gute Werte auf. Durch die hohe Dichte des Gehäusematerials ist dieses bei der volumetrischen Betrachtung von weitaus geringerer Bedeutung. Eine deutliche Verringerung der volumetrischen Energiedichte lässt sich insbesondere aus ungenutzten Zellvolumenbereichen ableiten. Bei prismatischen Zellen treten diese durch eine unzureichende Anpassung der Rundungen des Wickels an das quaderförmige Gehäuse auf, während Pouchzellen insbesondere zusätzliches Volumen zur Unterbringung der Überstände zum Verschweißen der Pouch-Bag und für die vergleichsweise großen Ableiter benötigen. Insbesondere bei der kleinformatischen Ausführung der Pouchzelle nehmen diese Elemente einen erheblichen Anteil des Gesamtvolumens der Zelle ein und führen zu einer deutlich verminderten volumetrischen Kapazität und Energiedichte. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass es sich bei dem Volumen nicht um das Verdrängungsvolumen der Pouchzelle, sondern um das Volumen, das aus technischer Sicht zur Unterbringung der Zelle benötigt wird handelt. Durch intelligente konstruktive Anpassungen lässt sich dieses Volumen theoretisch auch noch anderweitig verwenden. Bei den zylindrischen Zellen beschreibt das angegebene Volumen hingegen das tatsächliche Zylindervolumen. In Anwendungen, welche eine Unterbringung von großen Mengen zylindrischer Zellen erfordern, lassen sich bereits aus mathematischer Sicht prinzipiell keine Packungsdichten von über 90% realisieren.

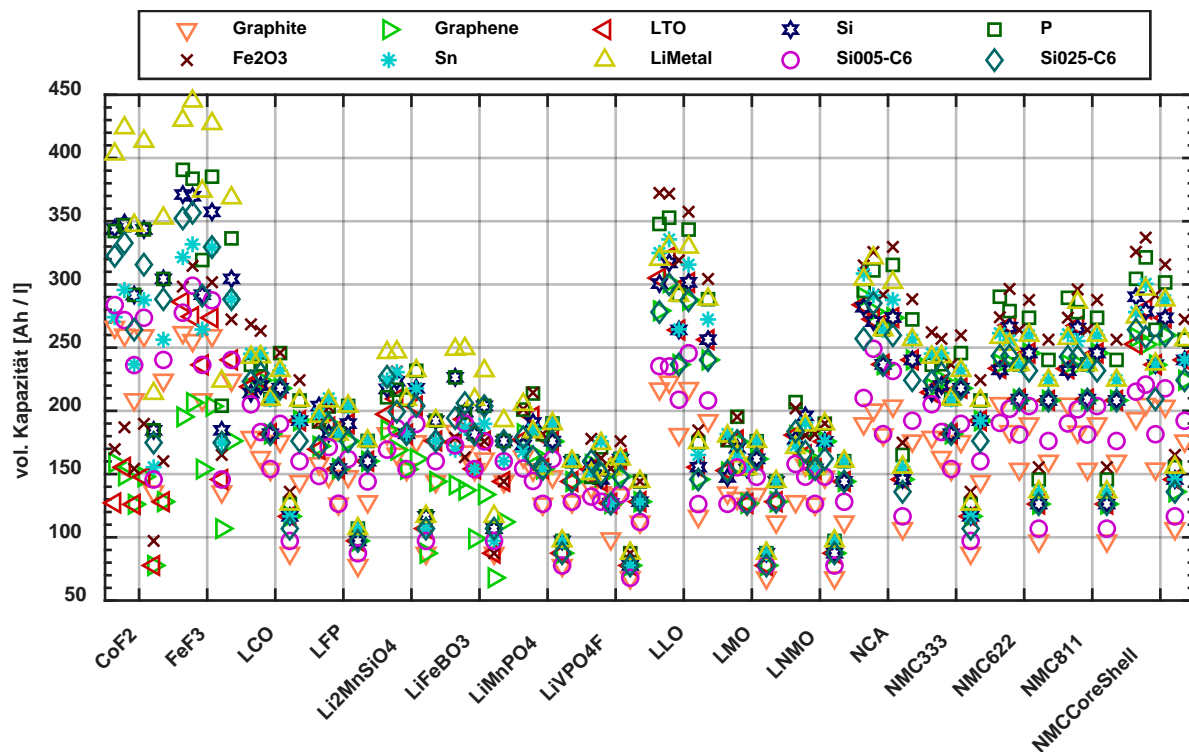


Abbildung 4.27 Volumetrische Kapazität in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses

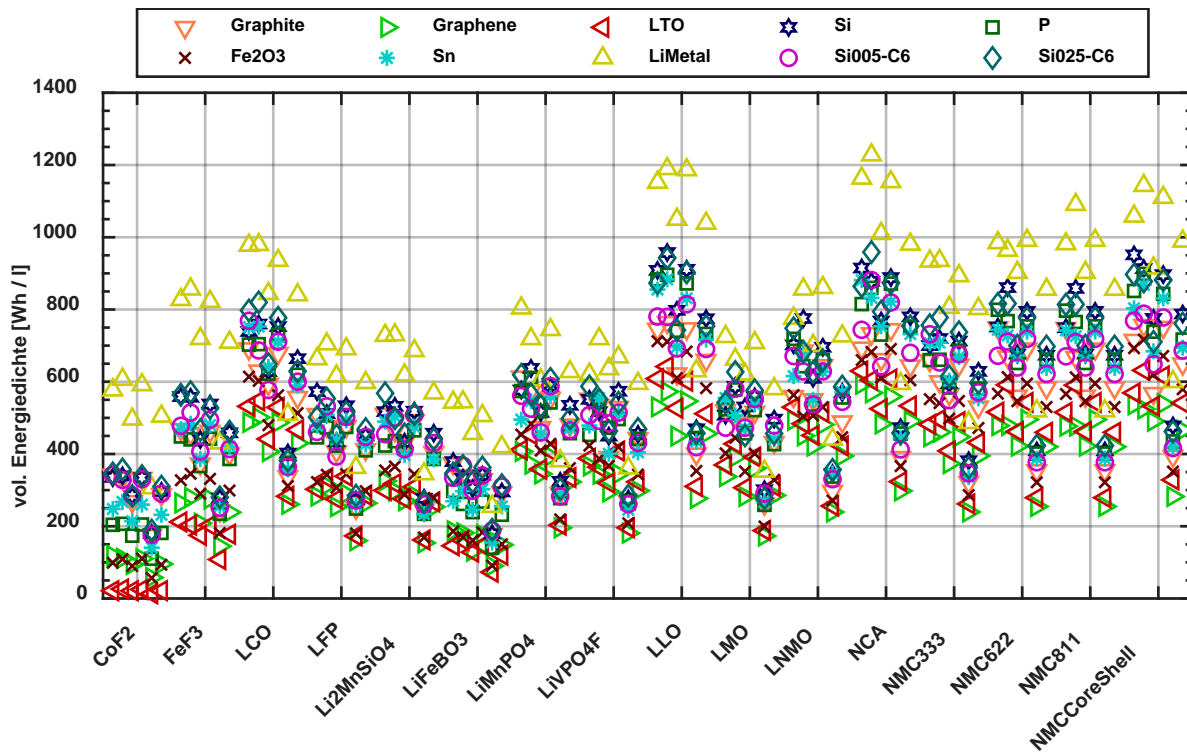


Abbildung 4.28 Volumetrische Energiedichte in Abhängigkeit des verwendeten Gehäuses

3.8 Flächenkapazität

Die Flächenkapazität beschreibt, wie viel Kapazität eine Elektrode pro Fläche hat. Wird die Flächenkapazität erhöht, wird die Beschichtung der Stromsammler dicker und nimmt im Verhältnis zu den passiven Zellkomponenten mehr Volumen ein. Durch das steigende Verhältnis von Aktiv- zu Passivmaterial nimmt die Energiedichte zu, während gleichzeitig die Leistungsdichte abnimmt. Für die folgende Betrachtung sei daher darauf hingewiesen, dass nur Energie- und Kapazitätswerte in die Bewertung eingeflossen sind und die Leistungswerte vernachlässigt werden. Abbildung 4.29 zeigt für jede Materialkombination von links nach rechts die Werte für 4 mAh/cm², 6 mAh/cm², 8 mAh/cm², sowie 10 mAh/cm². Deutlich zu erkennen ist hier, dass die volumetrische Kapazität je nach Zellchemie unterschiedlich stark beeinflusst wird. Während bei Kathodenmaterialien wie LMO oder LNMO kaum eine Steigerung der volumetrischen Kapazität über die erhöhte Flächenkapazität erkennbar ist, ist der Einfluss bei LLO, CoF₂ oder NCA deutlicher. Aktivmaterialien geringer volumetrischer Kapazität weisen bereits hohe Schichtdicken zur Realisierung einer gegebenen Flächenkapazität auf. Der Volumenanteil des passiven Ableiters und das Optimierungspotential durch eine Erhöhung der Flächenkapazität ist dadurch bereits gering. Aktivmaterialien hoher volumetrischer Kapazität weisen bei der gleichen Flächenkapazität hingegen deutlich geringere Schichtdicken auf. Dadurch ist der Anteil passiver Komponenten vergleichsweise hoch und es bestehen erhöhte Optimierungspotentiale durch eine Erhöhung der Flächenkapazität.

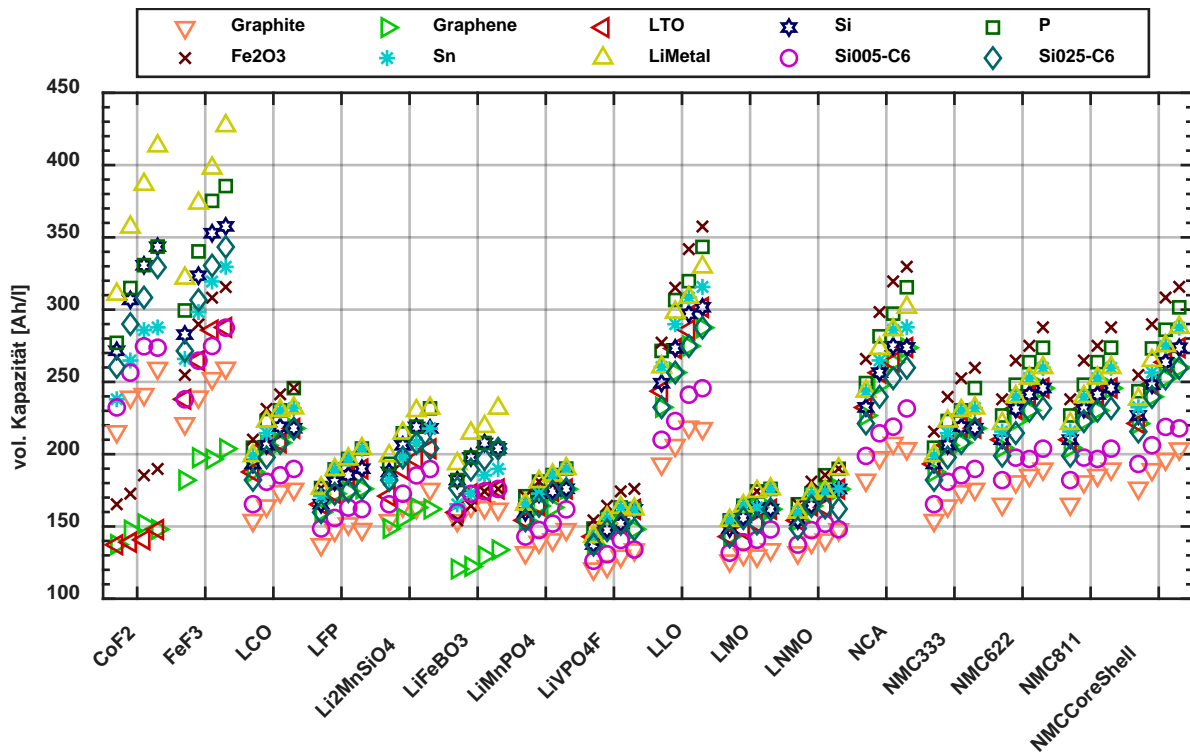


Abbildung 4.29 vol. Kapazität: Vergleich Flächenkapazität aller Zellen

Beispielsweise hat eine LLO –Si Batteriezelle bei einer Flächenkapazität von 4 mAh/cm^2 eine volumetrische Kapazität von $249,1 \text{ Ah/l}$ und bei 10 mAh/cm^2 entsprechend $301,7 \text{ Ah/l}$.

Ein ähnlicher Trend ist bei der Betrachtung der gravimetrischen Kapazität ersichtlic (vgl. Abbildung 4.30). Die Steigerung durch eine erhöhte Flächenkapazität fällt allerdings sehr viel geringer aus, da die Aktivmaterialien meist mehr Masse haben als passive Zellkomponenten.

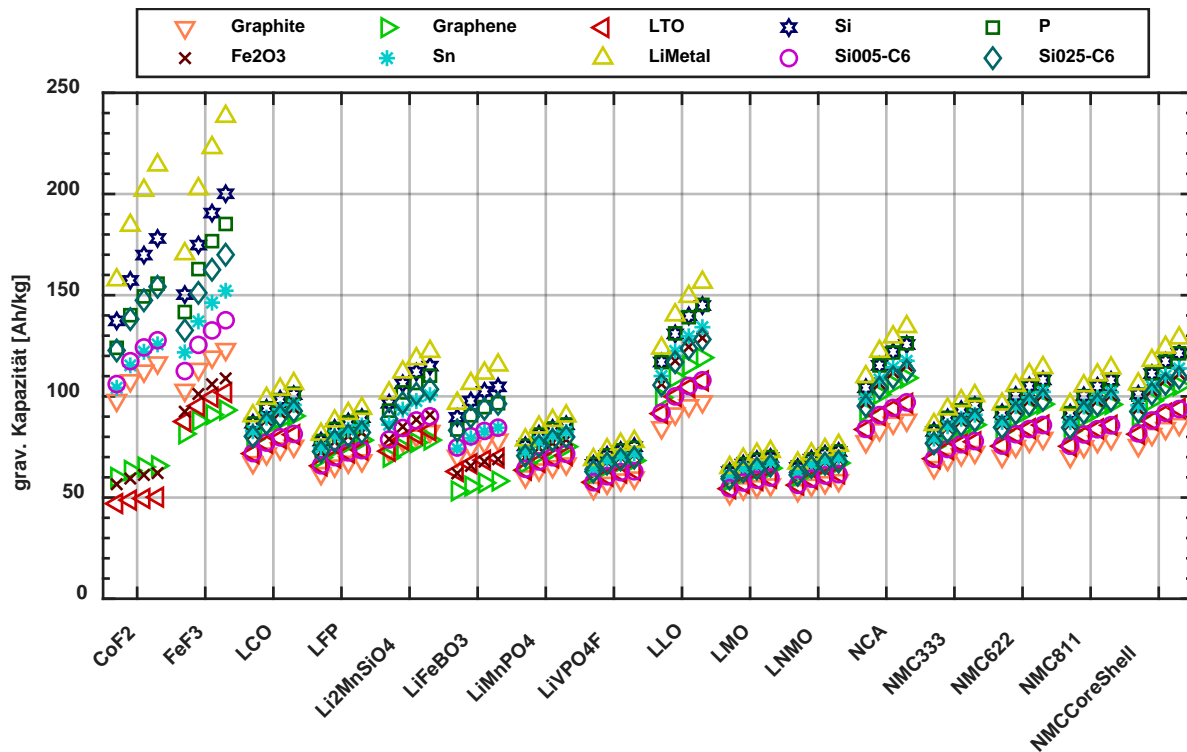


Abbildung 4.30 grav. Kapazität: Vergleich Flächenkapazität aller Zellen

Bei der Betrachtung einer Batteriezelle bestehend aus einer LLO Kathode und Silizium als Anode ergeben sich hier Werte von 116,9 Ah/kg bei 4 mAh/cm² und 145,2 Ah/kg bei 10 mAh/cm².

Wird die Energiedichte bewertet, hat die Flächenkapazität absolut einen noch größeren Einfluss, da hier die Steigerungen in der Kapazität noch mit der unveränderten Spannung der Batteriezellen multipliziert wird. Prozentual ist der Einfluss der gleiche. Die Übersicht der Werte für die gravimetrische Energiedichte sind Abbildung 4.31 zu entnehmen. Für LLO – Si Batteriezellen liegen diese bei einer Flächenkapazität von 4 mAh/cm² im Bereich von 150 Wh/kg bis 450 Wh/kg und steigern sich durch eine erhöhte Flächenkapazität von 10 mAh/cm² auf Werte zwischen 200 Wh/kg und 600 Wh/kg.

Bei der Betrachtung der volumetrischen Energiedichte fällt auf, dass diese durch eine erhöhte Flächenkapazität analog zur volumetrischen Kapazität deutlich stärker beeinflusst wird (vgl. Abbildung 4.32). Es ist ersichtlich, dass nahezu alle Materialkombinationen eine Steigerung der Energiedichte erfahren, diese nur abhängig vom Material stärker oder schwächer ausfällt. Für die betrachtete LLO – Si Batteriezelle ergibt sich eine volumetrische Energiedichte von 752,4 Wh/l bei 4 mAh/cm² und 911,2 Wh/l bei 10 mAh/cm².

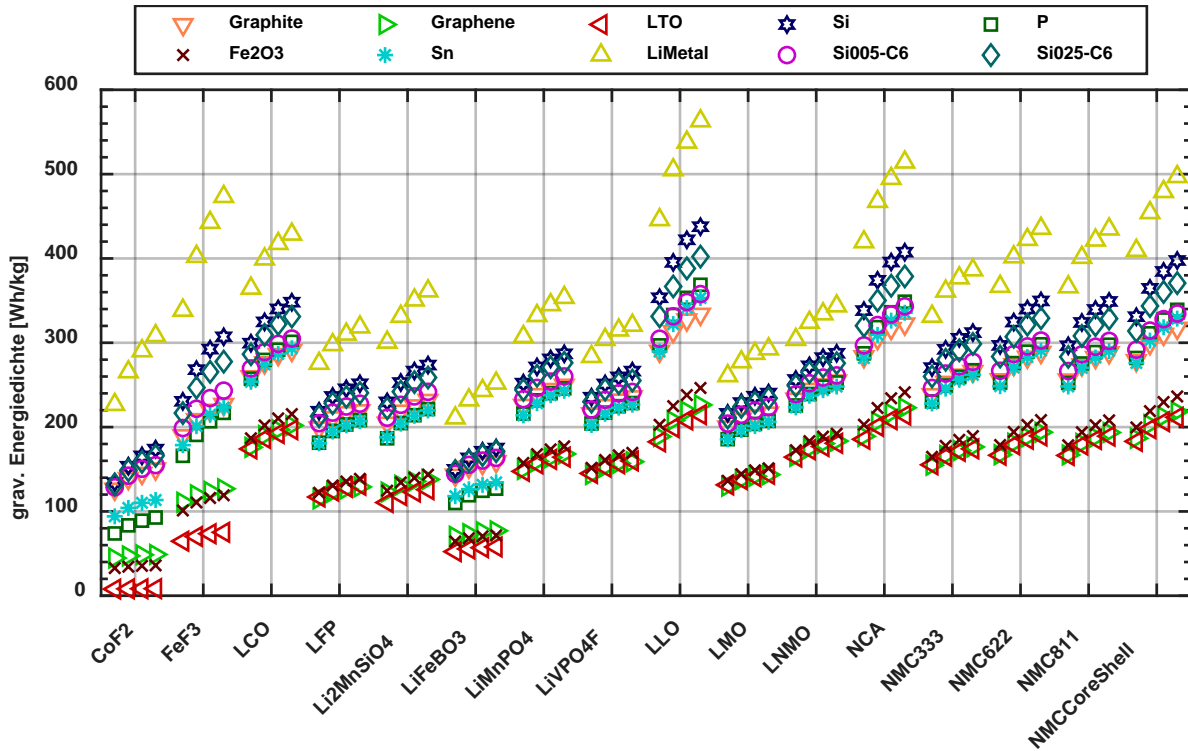


Abbildung 4.31 grav. Energie: Vergleich Flächenkapazität aller Zellen

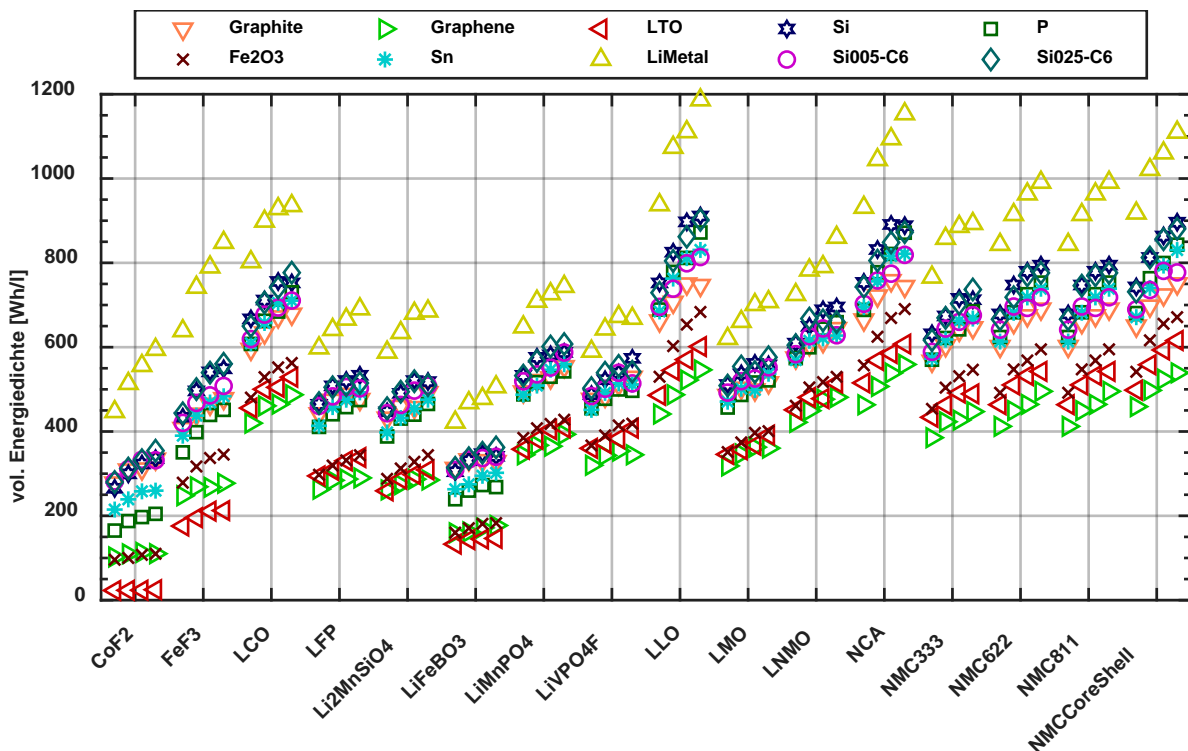


Abbildung 4.32 vol. Energie: Vergleich Flächenkapazität aller Zellen

Die Flächenkapazität und damit die Schichtdicke der Elektroden zeigt demnach einen deutlichen Einfluss auf die Kapazität und die Energiedichte einer Batteriezelle. Gleichzeitig werden dadurch aber auch die Performance, Innenwiderstände und Lade- bzw.

Entladestromstärke beeinflusst. Es gilt also abzuschätzen wie groß der Mehrwert hinsichtlich der Energiedichte ist und ob sich dieser trotz verringerte Leistungsfähigkeit der Batteriezellen positiv auf die Gesamtbetrachtung des Batteriepacks in der jeweiligen Anwendung auswirkt.

3.9 Aktivmaterialausnutzung

Die Aktivmaterialausnutzung beschreibt den Anteil der technisch realisierbaren Kapazität jedes Aktivmaterials, welcher im Zellbetrieb genutzt werden soll. Prinzipiell kann für Anodenaktivmaterial und Kathodenaktivmaterial sowohl die obere als auch die untere Grenze des zur Verfügung stehenden Lithiierungsbereichs frei gewählt werden, jedoch kann die Realisierung von Zuständen mit abweichenden Gesamtlithiumbilanzen eine Prelithierung voraussetzen. Daher wird in der folgenden Parametervariation zur Begrenzung des Parametersatzes bei Anoden- und Kathodenaktivmaterial an der oberen und an der unteren Grenze des technisch möglichen Lithiierungsbereichs der gleiche relative Anteil des Gesamtbereichs für die Nutzung ausgeschlossen. Aus technischer Sicht kann die Begrenzung des nutzbaren Bereichs des Aktivmaterials diverse Gründe haben. Sie geht jedoch unweigerlich mit einer Verringerung der zur Verfügung stehenden Kapazität einher, sofern der nutzbare Lithiierungsbereich des Aktivmaterials nicht durch andere Grenzen wie einen verengten zulässigen Spannungsbereich ohnehin eingeschränkt ist. Insbesondere führt eine Lagerung von Zellen im vollständig geladenen sowie vollständig entladenen Zustand meist zu einer beschleunigten kalendarischen Zellalterung und eine Ausnutzung des maximalen und minimalen Ladezustandes bei der zyklischen Nutzung von Zellen zu schnellerer zyklischer Alterung. Insbesondere Schichtoxidkathoden weisen im stark delithiierten Zustand eine thermische Instabilität mit der Möglichkeit eines thermischen Durchgehens auf, was durch eine ausreichende Sicherheit hin zu stark delithiierten Zuständen bei der Zellauslegung zu berücksichtigen ist. Anoden werden hingegen typischerweise so dimensioniert, dass sie einen Sicherheitsabstand zur vollständigen Lithiierung aufweisen, um Lithiumplating, Dendritenbildung und daraus resultierende sicherheitskritische Zustände zu vermeiden. Im Folgenden wird eine vollständige Ausnutzung des Anoden- und Kathodenaktivmaterials mit einer Einschränkung des Nutzbaren Bereichs im lithiierten und delithiierten Zustand um je 10% und um je 20% verglichen. Daraus resultieren theoretische Gesamtausnutzungsraten des Aktivmaterials von 100%, 80% und 60%. In den Diagrammen sind die Zellsätze bezüglich der verwendeten Gesamtnutzungsraten in der Reihenfolge 100 % – 80 % – 60 % angegeben.

3.9.1 Zellkapazität

Da die Zellkapazität prinzipiell direkt von der Menge speicherbaren Lithiums und damit auch von der Ausnutzung des Aktivmaterials abhängt, ergibt sich grundsätzlich ein linearer Zusammenhang zwischen Aktivmaterialausnutzung und Zellkapazität. Dieses Verhalten geht prinzipiell auch aus Abbildung 4.43 hervor. Durch die Vorgabe der Flächenkapazität kommt es jedoch zudem zu einer Erhöhung der Beschichtungsdicke, sodass der Effekt sinkender Kapazität geringfügig kompensiert wird. Auch bereits bestehende Einschränkungen bei der Ausnutzung des Aktivmaterials wie der Ausschluss von Zellspannungen unter 0V können den Einfluss einer Limitierung des ausnutzbaren Lithiierungsbereichs verringern. Deutlich wird dies beispielsweise bei der Aktivmaterialkombination FeF₃ – Silizium: Eine Einschränkung des Aktivmaterialnutzungsbereichs auf 90% führt hier zu einer schwächer ausgeprägten Kapazitätsverringern, da vollständig entladene Zustände durch eine resultierende Zellspannung unter 0V ohnehin ausgeschlossen sind. Dem gegenüber stehen beispielsweise die Aktivmaterialpaarungen mit Lithium-Metall-Anode. Diese nutzen prinzipiell die volle Kapazität der verwendeten Aktivmaterialien aus und zeigen daher auch die zu erwartende lineare Verringerung der Kapazität durch die Einschränkung des Lithiierungsbereichs.

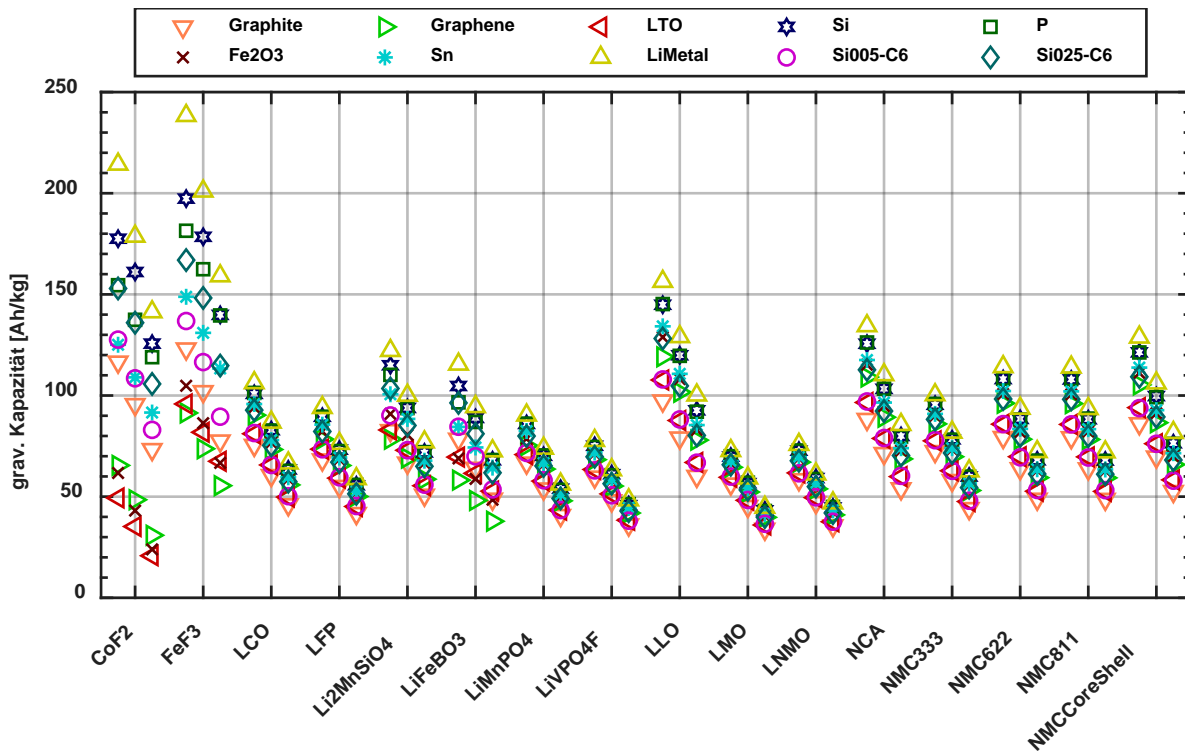


Abbildung 4.33 Gravimetrische Zellkapazität in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung

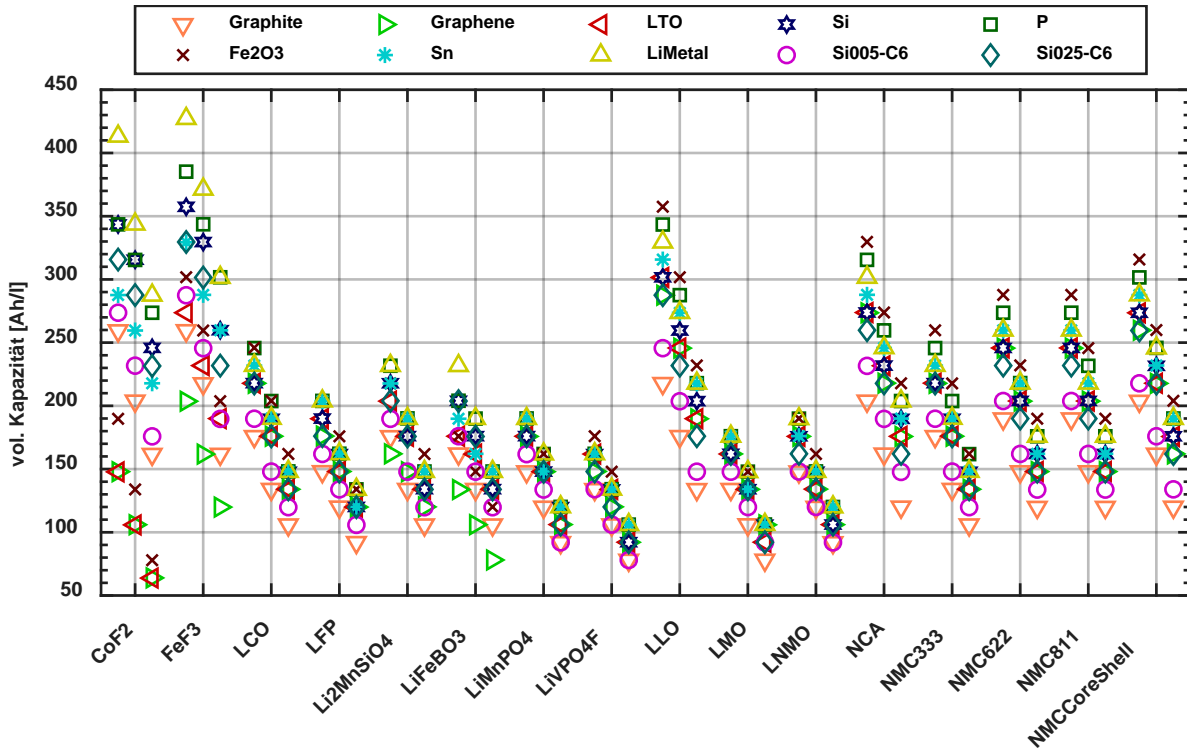


Abbildung 4.34 Volumetrische Zellkapazität in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung

3.9.2 Zellspannung

Durch den Ausschluss von Kapazitätsbereichen führt die Begrenzung der Aktivmaterialnutzung wie auch die Limitierung der Zellspannung zu Änderungen in der nominellen Entladespannung der Zelle. Das genaue Verhalten kann dabei Abbildung 4.35 entnommen werden. Auch lässt sich wie bei der Einschränkung des Spannungsbereichs kein universeller Trend ausmachen.

Zu Änderungen in der nominellen Spannung durch die Einschränkung des Lithierungsbereichs kommt es, wenn sich die Abweichungen von der nominellen Spannung in den ausgeschlossenen Kapazitätsbereichen im geladenen und entladenen Zustand nicht ausgleichen. Die Auswirkung des verwendeten Anoden- und Kathodenmaterials ist dabei ähnlich stark ausgeprägt. Auffällig ist ein einheitliches Verhalten für Konversionsmaterialien. Diese weisen prinzipiell einen weiten Bereich mit moderater bis niedriger Spannung gegenüber Lithium im teillithiierten Zustand und erhöhte Spannungen nahe des vollständig delithiierten Bereichs auf. Dies führt bei Anodenmaterialien prinzipiell zu einer Erhöhung der nominellen Zellspannung (siehe Silizium, Zinn, Phosphor in Abbildung 4.35) und bei Kathodenmaterialien prinzipiell zu einer Verringerung der nominellen Zellspannung (siehe CoF₂, FeF₃ in Abbildung 4.35). Im Vergleich zur Verringerung der Zellkapazität durch die Einschränkung des Nutzungsbereichs des Aktivmaterials fällt der Einfluss auf die nominelle Zellspannung jedoch deutlich geringer aus.

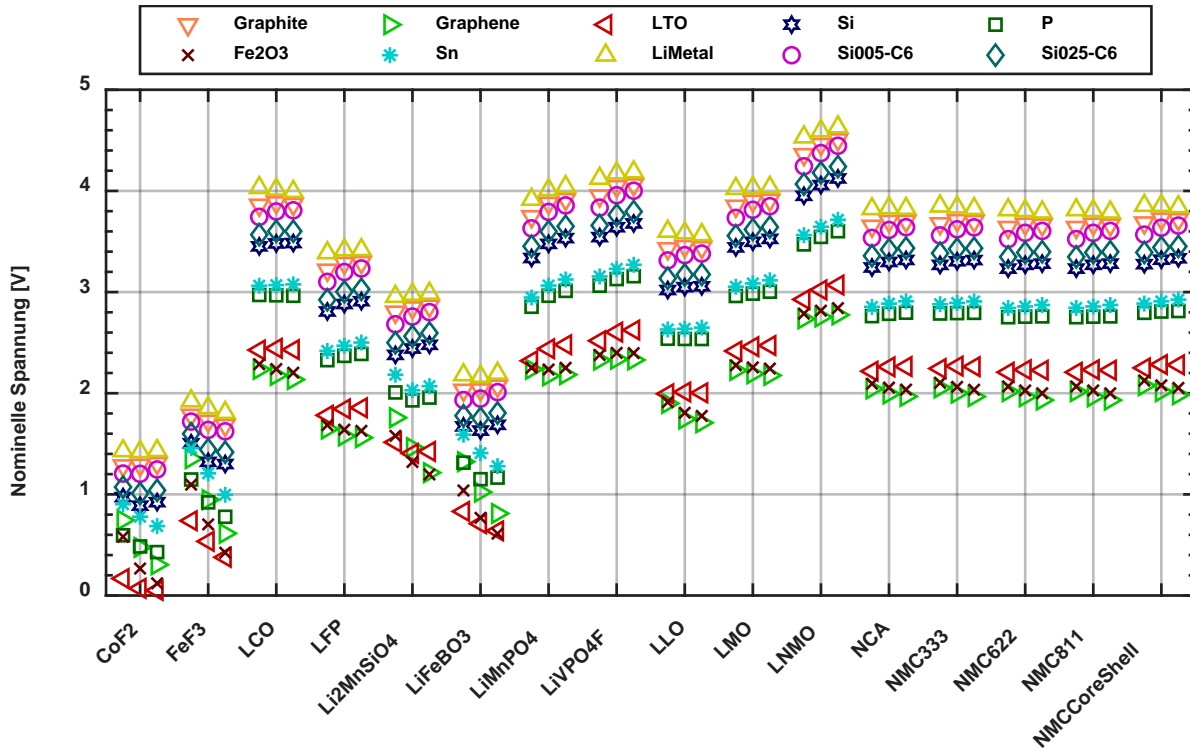


Abbildung 4.35 Nominelle Zellspannung in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung

3.9.3 Zellenergie

Als Produkt von Kapazität und nomineller Spannung wird der Einfluss der Verringerung des Nutzungsbereichs des Aktivmaterials maßgeblich durch den Einflussfaktor einer verringerten Zellkapazität dominiert. Wie in Abbildung 4.26 zu erkennen, wirkt sich eine übergreifende Einschränkung des Nutzungsbereichs von Anode und Kathode in jedem Fall negativ auf die Gesamtenergie der Zelle aus. Eine solche Einschränkung sollte daher nur vorgenommen werden, wenn sich dadurch signifikante Vorteile in den Punkten Sicherheit und Lebensdauer ergeben.

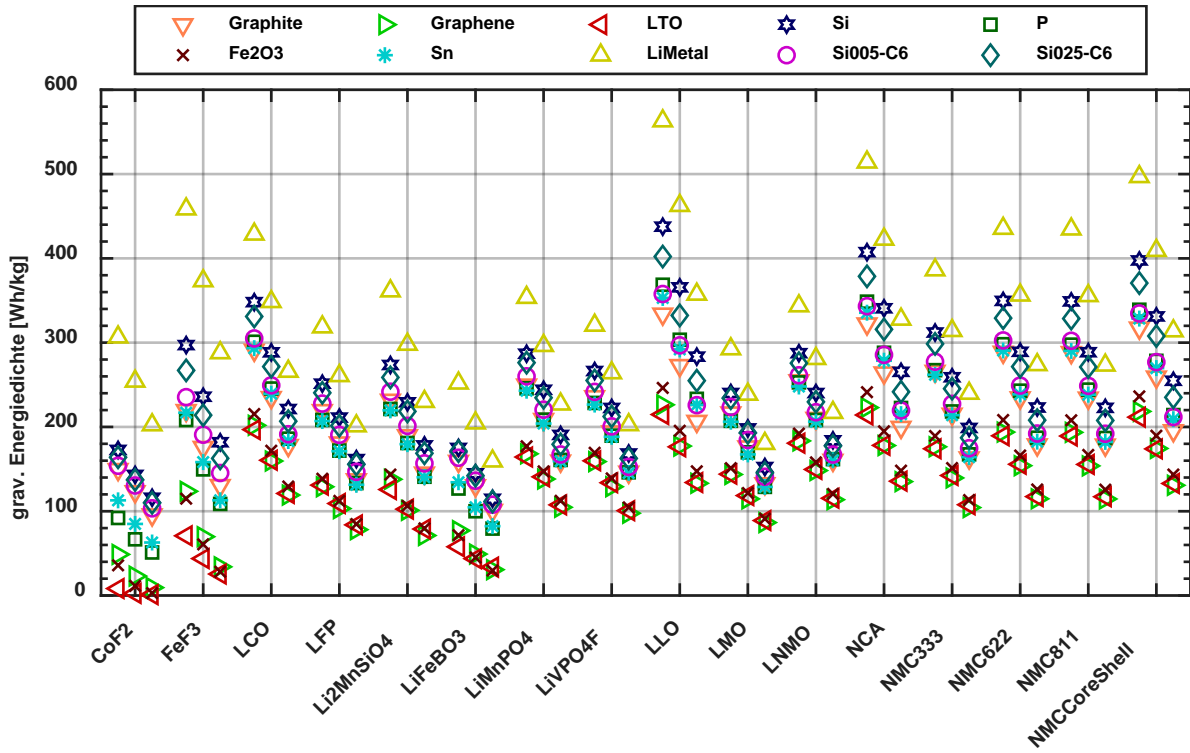


Abbildung 4.36 Gravimetrische Zellenergie in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung

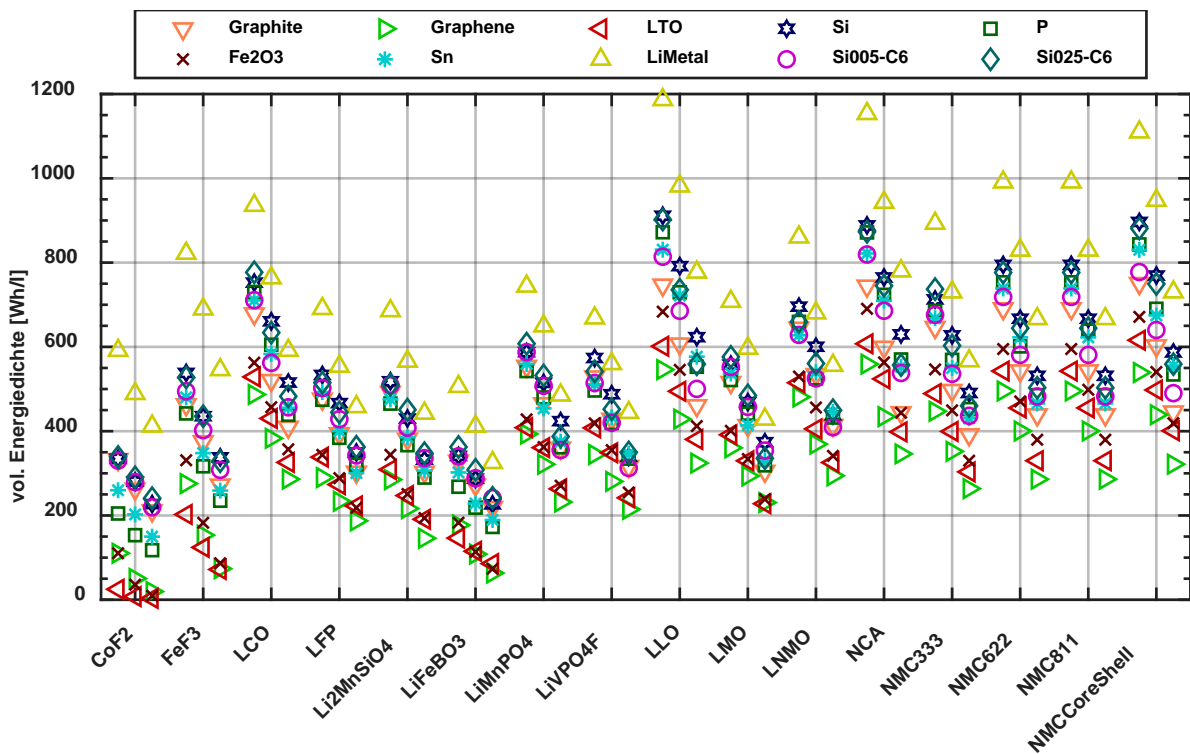


Abbildung 4.37 Volumetrische Zellenergie in Abhängigkeit der Aktivmaterialnutzung

3.9.4 Optimierte Aktivmaterialausnutzung

Neben den vorgestellten Gründen wie Alterungsverhalten und Sicherheit kann aber auch die Energiedichte der Zelle selbst ein Grund für die Einschränkung des genutzten Lithiierungsbereichs eines Aktivmaterials sein. Dies ergibt sich insbesondere, wenn zusätzliche Anforderungen an den Spannungsbereich der Zelle gestellt werden. Doch auch schon die physikalische Spannungsuntergrenze von 0 V kann bei gewissen Aktivmaterialpaarungen eine Eingrenzung des Nutzungsbereichs eines der Aktivmaterialien begünstigen.

Dieser Sachverhalt sei an folgendem Beispiel verdeutlicht: Angenommen wird eine fiktive Zelle mit Graphit als Anodenmaterial und FeF_3 als Kathodenmaterial. Vorgegeben ist zudem eine minimale Zellspannung von 2 V. Durch das ausgeprägte Spannungsplateau von FeF_3 bei 1,5 V weist die Spannungskennlinie der Gesamtzelle ein Plateau unterhalb von 2 V auf, welches durch die Anforderung an den Spannungsbereich nicht genutzt werden kann. Die verfügbare Energiedichte der Zelle ist dementsprechend gering. Der entsprechende Lithiierungsbereich kann somit durch indirekte Vorgaben über das Spannungsfenster sowohl im Anodenaktivmaterial als auch im Kathodenaktivmaterial nicht genutzt werden. Wird der nutzbare Bereich der FeF_3 -Kathode jedoch bereits im Voraus auf Lithierungen mit zugehörigen Spannungen oberhalb des Plateaus beschränkt, so kann die Anode passend zu der daraus resultierenden verminderten Kapazität der Kathode dimensioniert werden. Somit ist bei gleicher Energie pro Elektrodenpaar weniger Anodenmaterial nötig und die Gesamtenergie der Zelle steigt.

Nachfolgend in Abbildung 4.38 und Abbildung 4.39 findet sich der Vergleich zwischen den Standardzellen aller Aktivmaterialpaarungen bei einem vorgegebenen Spannungsfenster von 2 V bis 5 V bei nicht optimierter und bei optimierter Nutzung des Aktivmaterials.

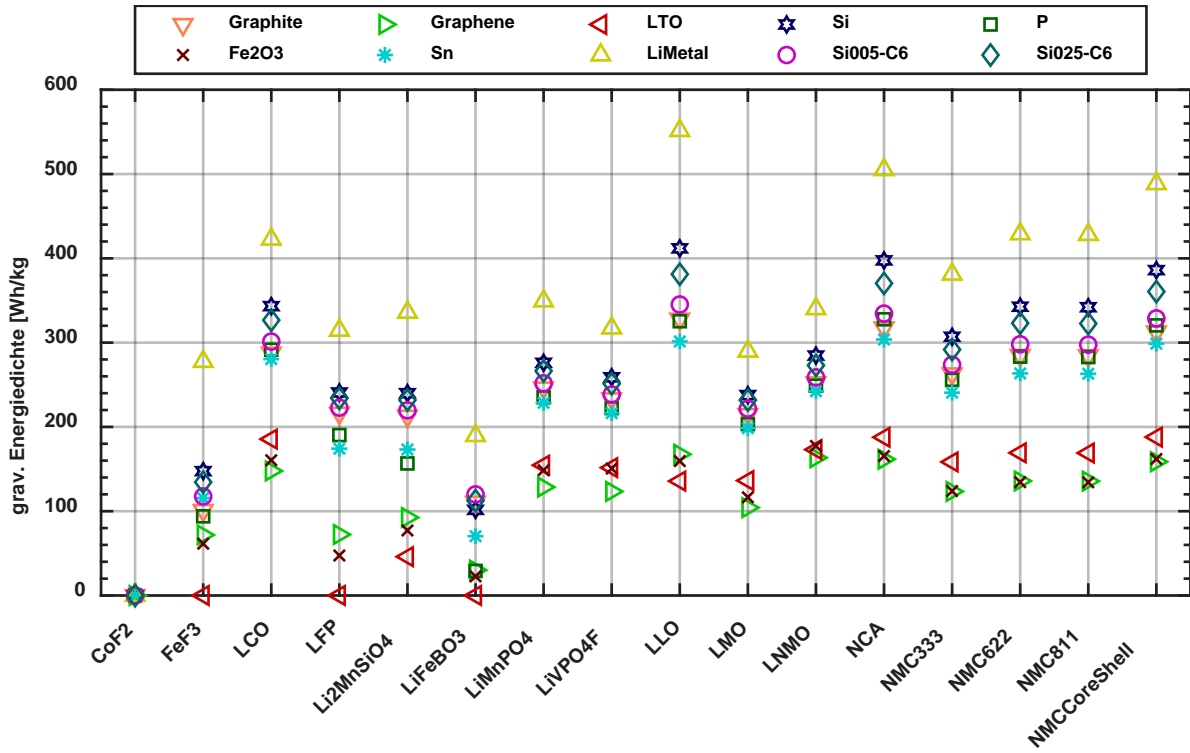


Abbildung 4.38 Gravimetrische Zellenergie in den Spannungslimits von 2 V bis 5 V ohne optimierte Materialausnutzung

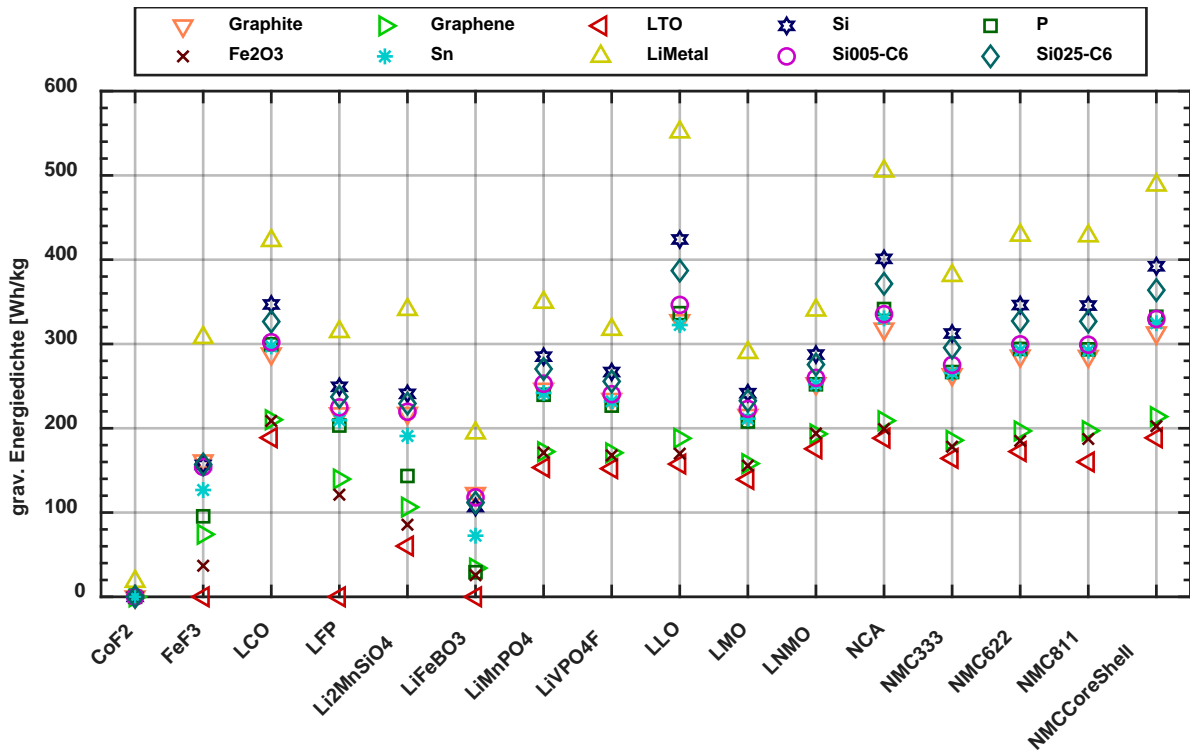


Abbildung 4.39 Gravimetrische Zellenergie in den Spannungslimits von 2 V bis 5 V mit optimierter Materialausnutzung

3.10 Spannungsgrenzen im Betrieb

Die Gesamtzellspannungskennlinie ergibt sich aus den Ruhespannungskennlinien der verwendeten Aktivmaterialien sowie dem Zellbalancing, sprich der Abstimmung der Anodenkapazität auf die Kathodenkapazität. Da Verbraucher in ihrer Funktion beim Entladen der Zelle Energie aus dieser entnehmen ergibt sich die physikalisch sinnvolle untere Grenze für den nutzbaren Spannungsbereich zu 0 V. Eine obere Grenze ist aus physikalischer Sicht hingegen nicht gegeben. Aus technischer Sicht können diese Bereiche noch weiter eingeschränkt werden: Bei zu geringer Zellspannung kann der Batterie bei gegebenem Strom zu wenig Energie entnommen werden und der Wirkungsgrad sinkt durch steigende anteilige ohmsche Verluste. Zudem ist die verwendete Leistungselektronik meist auf ein gegebenes Spannungsfenster optimiert.

In der folgenden Parametervariation werden drei verschiedene Fälle untersucht: Im ersten Fall entspricht der Nutzungsbereich der Zelle dem gesamten physikalisch sinnvollen Nutzungsbereich. Im Zweiten Fall wird die maximale Ladespannung im stromfreien Zustand auf 150% der nominellen Ladespannung und die minimale Entladespannung im stromfreien Zustand auf 50% der nominellen Entladespannung begrenzt. Daraus ergibt sich für die Batterie ein operatives Spannungsfenster, dessen Größe in etwa der Größe der nominellen Spannung entspricht. Im dritten Fall wird die maximale Ladespannung im stromfreien Zustand auf 125% der nominellen Ladespannung und die minimale Entladespannung im stromfreien Zustand auf 75% der nominellen Entladespannung begrenzt, sodass sich ein operatives Spannungsfenster, von 50% der nominellen Spannung ergibt. In den Diagrammen sind die Zellsätze bezüglich der verwendeten Spannungslimits in der Reihenfolge keine Einschränkung – +50 % der nominellen Spannung – +25 % der nominellen Spannung angegeben.

3.10.1 Zellkapazität

Durch die Einschränkung der Zelle auf definierte Spannungsbereiche kommt es zu einer Limitierung der nutzbaren Lithiierungsbereiche der Aktivmaterialien und damit zu einem Verlust an nutzbarer gravimetrischer Kapazität auf Zellebene. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.40 und zu beobachten.

Da eine Anpassung der Spannungsgrenzen das Zellvolumen überhaupt nicht und das Zellgewicht nur geringfügig durch die Anpassung der Schichtdicke zum Erreichen der vorgegebenen Flächenkapazität beeinflusst, werden alle Einflüsse auf die gravimetrischen und volumetrischen Kenngrößen zusammenfassend bewertet.

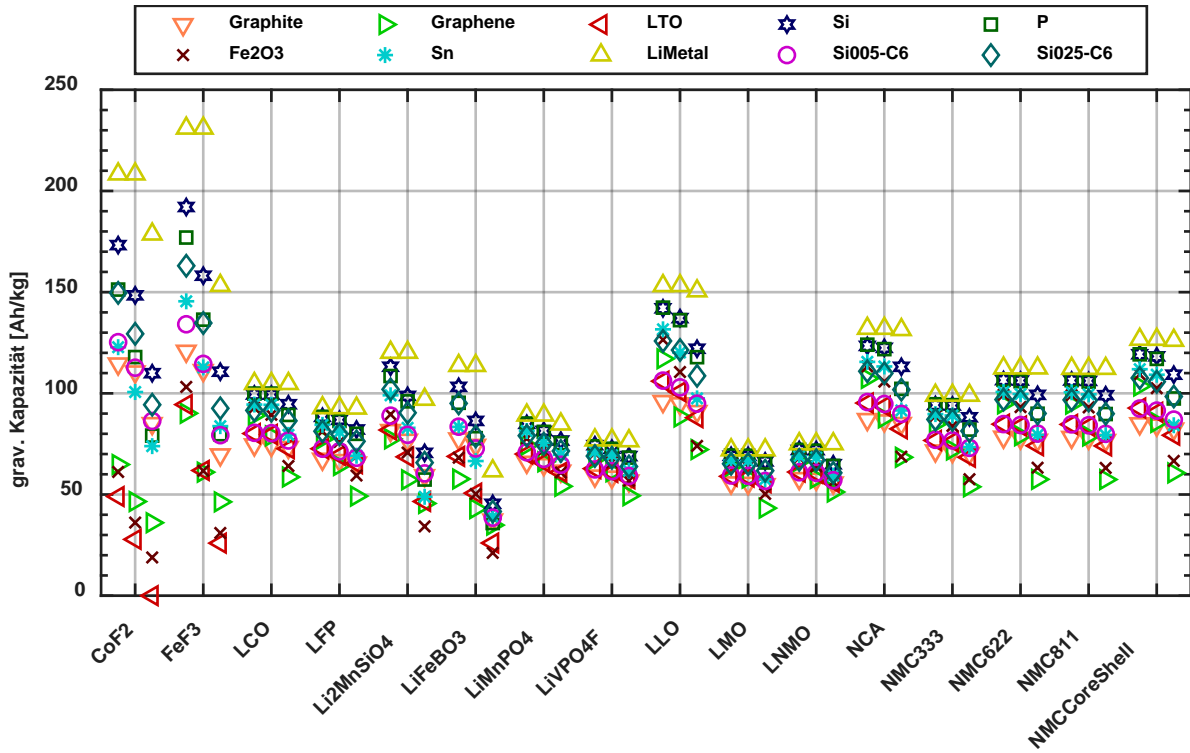


Abbildung 4.40 Gravimetrische Kapazität in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle

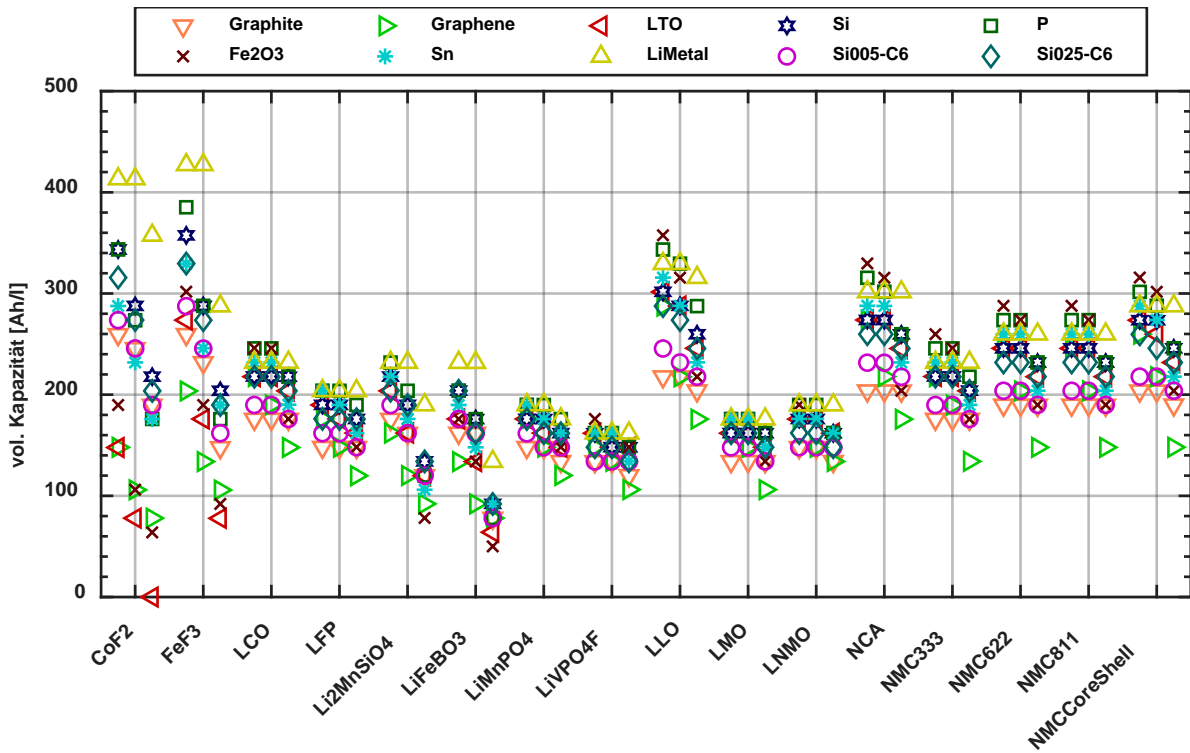


Abbildung 4.41 Volumetrische Kapazität in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle

Wie stark dieser Effekt sich auswirkt hängt dabei maßgeblich von den Potentialkurven der verwendeten Aktivmaterialien ab. Die Einflüsse von Anodenmaterial und Kathodenmaterial überlagern sich dabei. Aktivmaterialien mit konstantem Spannungsplateau weisen geringe Schwankungen in der Ruhespannung über den Lithiierungsbereich auf und weisen dadurch nur in den Randbereichen zu voller Lithiierung und voller Delithiierung größere Änderungen in der Ruhespannung auf. Im Bereich der Anodenmaterialien entsprechen insbesondere Graphit, LTO und Lithium-Metall diesem Verhalten. Bei den Kathoden seien insbesondere LFP und die Spinelle LMO und LNMO erwähnt. Doch auch die Schichtoxide weisen eine in relativer Betrachtung verhältnismäßig konstante Spannung auf. Die am stärksten ausgeprägten Kapazitätsverluste zeigen die Konversionsmaterialien. Durch die mehrfachen aufeinanderfolgenden Umwandlungsreaktionen weisen diese elektrochemische Aktivität in einem sehr breiten Spannungsbereich auf, der bei der Einschränkung auf ein verengtes Spannungsfenster zu deutlich verringerten Kapazitäten führt. Dies gilt sowohl für die Konversionsmaterialien der Anode als auch für jene der Kathode. Die Materialpaarung FeF₃ – Silizium verliert beispielsweise fast 50% ihrer Kapazität bei einer Einschränkung des Spannungsfensters auf $\pm 25\%$ der nominellen Spannung. Da in diesem Beispiel relative Spannungsgrenzen vorgegeben sind, führt eine Verringerung der absoluten nominellen Spannung auch zu einer Verengung des absoluten zulässigen Spannungsfensters. Dies fällt insbesondere am Beispiel LTO auf. An sich weist LTO ein sehr konstantes Spannungsplateau auf, allerdings auch eine deutlich erhöhte Ruhespannung gegenüber Lithium. In Kombination mit einem Kathodenmaterial mit geringer Ruhespannung und geringer Spannungsstabilität wie etwa FeF₃ weist LTO daher die größten relativen Kapazitätsschwankungen auf. Paarungen aus Anodenmaterialien und Kathodenmaterialien mit hoher Spannungsstabilität werden hingegen durch die Einschränkung des Spannungsfensters nur in vernachlässigbarem Rahmen beeinflusst.

3.10.2 Zellspannung

Wie die Kapazität wird auch die Nominelle Zellspannung durch das Einschränken des Spannungsfensters der Zelle beeinflusst. Durch die in diesem Beispiel gewählte symmetrische Einschränkung um die nominelle Spannung lässt sich jedoch nicht im Voraus abschätzen, ob es zu einer Erhöhung oder Verringerung der nominellen Spannung der Zelle kommt.

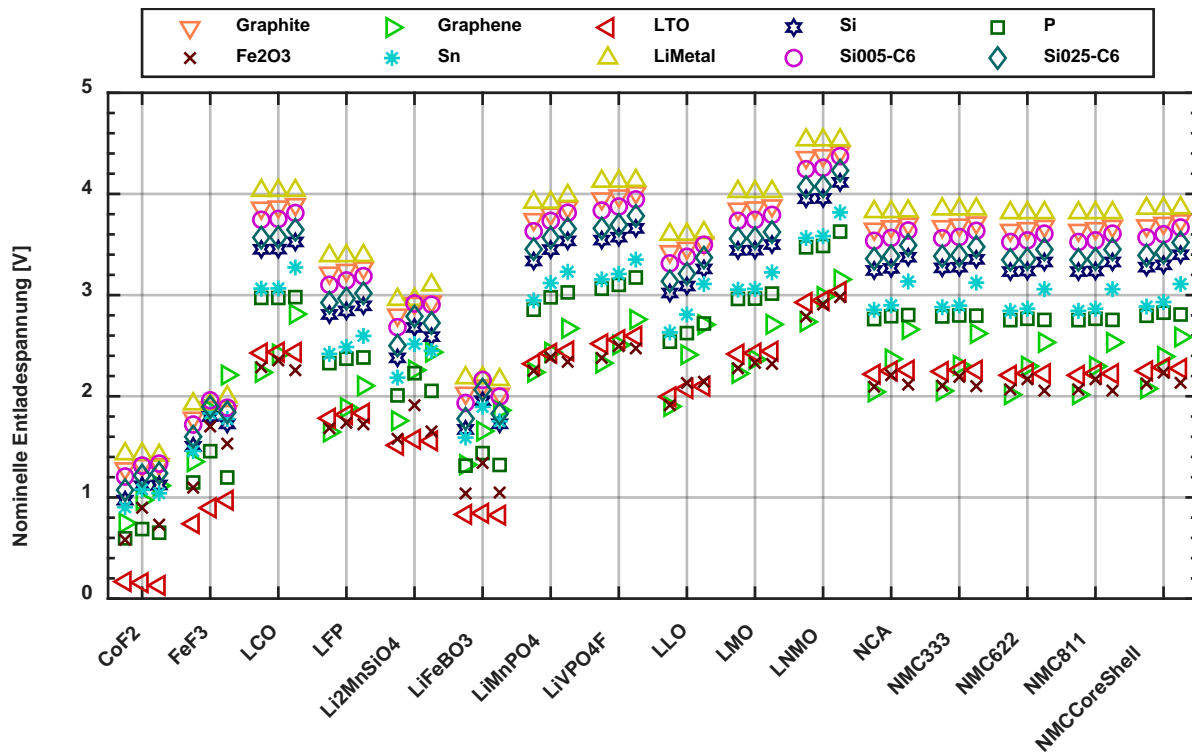


Abbildung 4.42 Nominelle Entladespannung in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle

Wie in Abbildung 4.42 zu sehen kann sich selbst bei einer einzigen Aktivmaterialpaarung das Verhalten abhängig von der Größe des gewählten Spannungsfensters ändern. So weist die Materialkombination FeF₃ – Phosphor bei einer Verringerung des Spannungsfensters auf +50% der nominellen Spannung eine Erhöhung der nominellen Spannung und bei einer Verringerung des Spannungsfensters auf -25% der nominellen Spannung wieder eine Verringerung der nominellen Spannung auf. Ein genereller schwach ausgeprägter Trend weist in Richtung einer Spannungserhöhung. Dies lässt sich durch die ähnliche Form vieler Ruhepotentialkurven erklären. Im geladenen Zustand weist die Anode bereits eine geringe Spannung gegenüber Lithium auf, sodass es zu keinem starken Spannungsabfall kommen kann. Die Kathode wird zudem aus Stabilitätsgründen bei vielen Materialien nicht vollständig delithiiert, sodass es auch hier zu keinem sprunghaften Spannungsanstieg kommt. Anders verhält es sich im entladenen Zustand: hier ist die Kathode vollständig lithiiert und eine weitere Lithiierung sorgt für einen starken Spannungsabfall. Gleichsam ist die Anode vollständig delithiiert und eine weitere Delithiierung sorgt für einen sprunghaften Spannungsanstieg. Beide Effekte führen zu einem starken Spannungsabfall der Gesamtzelle im nahezu entladenen Zustand. Diese niedrigen Spannungen werden durch die Vorgabe eines vergleichsweise breiten Spannungsfensters bereits ausgeschlossen, sodass es zu einer Erhöhung der nominellen Spannung kommt. Ausgeprägt scheint dieser Effekt insbesondere bei Konversionsanodenmaterialien wie Silizium, Zinn und Phosphor. Insgesamt weist die Wahl eines moderaten Spannungsfensters allerdings nur geringe Einflüsse auf die nominelle Zellspannung auf.

3.10.3 Zellenergie

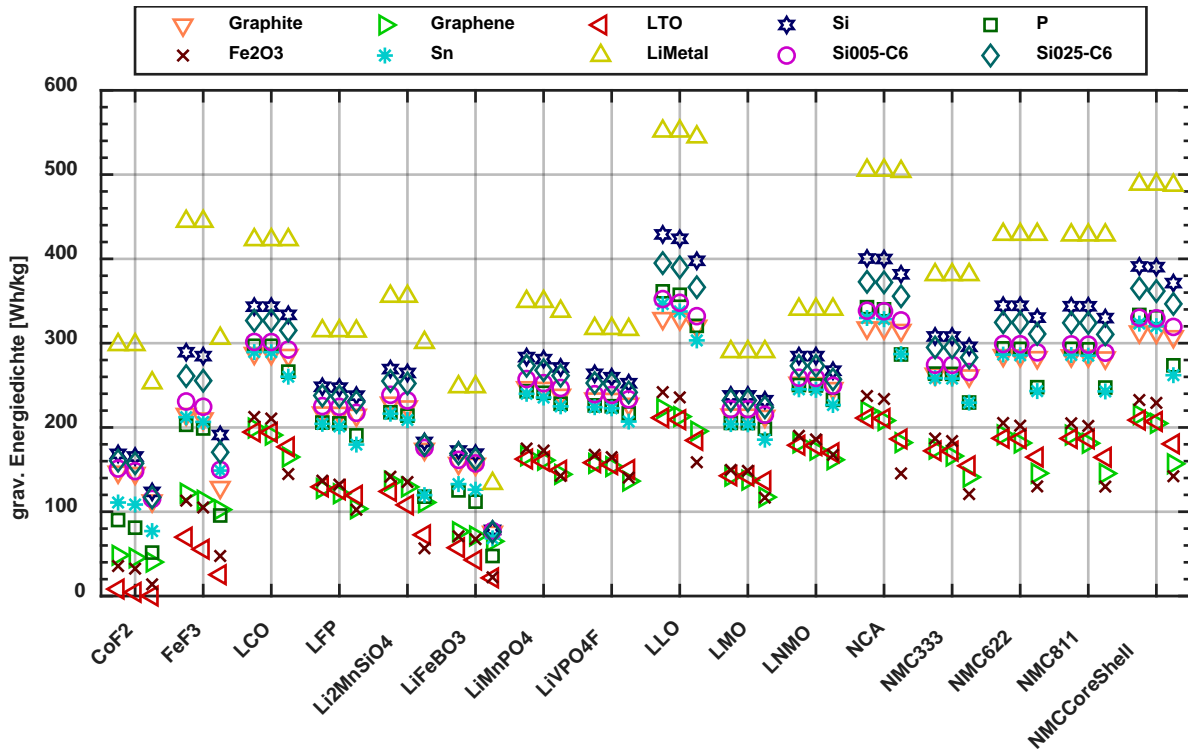


Abbildung 4.43 Gravimetrische Zellenergie in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle

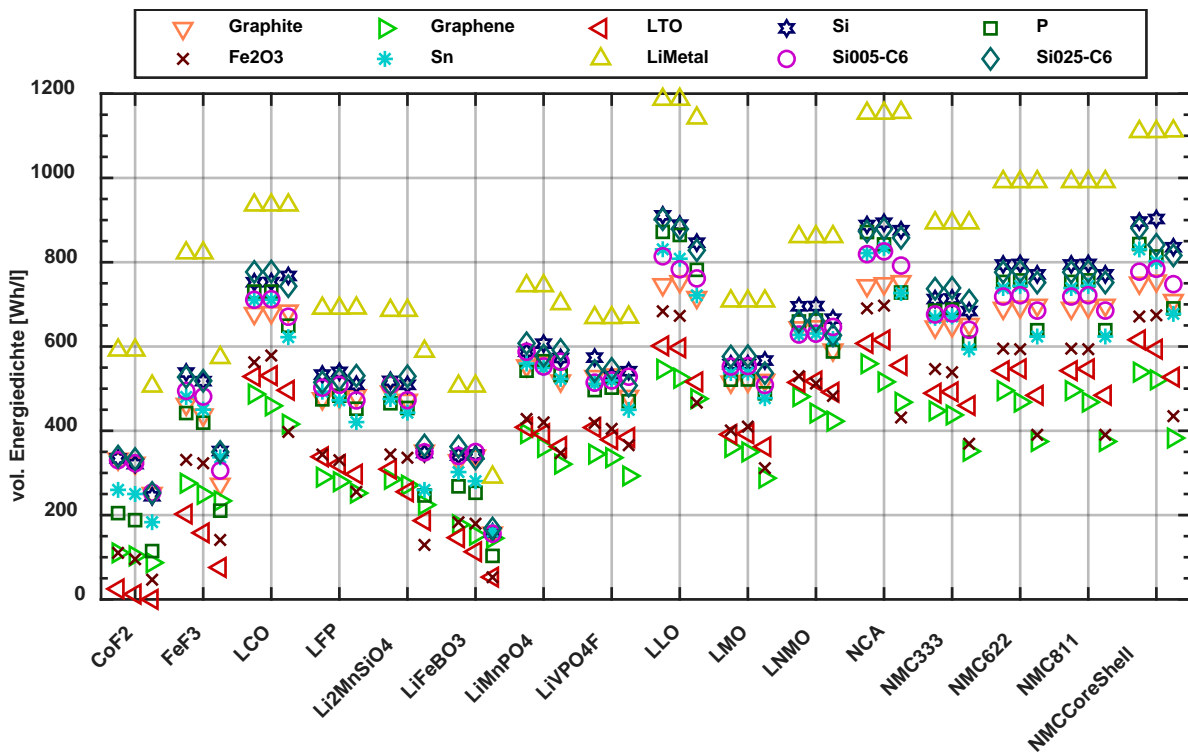


Abbildung 4.44 Volumetrische Zellenergie in Abhängigkeit der Spannungsgrenzen der Vollzelle

Prinzipiell ergibt sich das Verhalten der Zellenergie bereits als Produkt von Kapazität und nomineller Spannung aus den oben gezeigten Abbildungen. Dennoch ist der Vollständigkeit halber in Abbildung 4.43 das Verhalten der gravimetrischen Zellenergie und in Abbildung 4.44 das Verhalten der volumetrischen Zellenergie in Abhängigkeit des gewählten Spannungsfensters gegeben.

Festzuhalten ist, dass eine Einschränkung der Gesamtspannung der Zelle stets zu einer Verringerung der zur Verfügung stehenden Gesamtenergie führt. Da dennoch die gesamte Menge an Aktivmaterial benötigt wird, kommt es zudem zu keiner Verringerung der Zellmasse. Die spezifische gravimetrische Energiedichte sinkt somit ebenfalls. Insbesondere bei den anodenseitigen und kathodenseitigen Konversionsmaterialien kommt es zu deutlichen Verringerungen in der Energiedichte, wenn ein Spannungsfenster vorgegeben ist.

4. Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen des vorliegenden Berichts wurden neue Aktivmaterialien und Weiterentwicklungen von Komponenten auf Zell- und Packebene mit Blick auf Entwicklungspotentiale für Batterien in der automobilen Anwendung untersucht. Der relevante Zeithorizont erstreckt sich dabei über eine Zeitspanne von 10 Jahren bis ins Jahr 2030.

Im Bereich der Kathodenmaterialien ist für den Anwendungsfall von Hochenergiezellen insbesondere mit einem Ausbau der nickel- und lithiumreichen Technologien wie NMC, NCA und LLO zu rechnen. Bei diesen Materialien ist insbesondere durch Fortschritte im Bereich der Beschichtung und Dotierung mit einer Erhöhung der stabilen Spannungsbereiche und somit mit einer besseren Ausnutzung der theoretischen Kapazität zu rechnen. Dies setzt allerdings auch die Entwicklung von Elektrolyten mit einem erweiterten Stabilitätsfenster gegenüber hohen Potentialen voraus. Bei NCA und NMC ist zudem eine weitere Steigerung des Nickelanteils und damit eine Verringerung der Rohstoffkosten und der Mengen kritischer Rohstoffe zu erwarten. Spinelle und Polyanionische Aktivmaterialien zeichnen sich im Vergleich zu den nickel- und lithiumreichen Technologien insbesondere durch erhöhte thermische Sicherheit und geringere Materialkosten aus, erreichen jedoch nicht an deren Energiedichten und finden daher eher im Bereich stationärer Speicher oder auf Grund der hoher Leistungspotentiale als Hochleistungszelle in Hybridsystemen einen Einsatz. Polyanionische Aktivmaterialien mit der Möglichkeit der Abgabe von mehr als einem Lithiumatom pro Formeleinheit versprechen prinzipiell höhere Energiedichten als nickel- und lithiumreiche Technologien, befinden sich aber noch im Bereich der grundlegenden Erforschung, sodass mit keinem kommerziellen Einsatz bis 2030 zu rechnen ist. Phasenumwandlungsmaterialien bieten prinzipiell ebenfalls das Potential hoher Sicherheit und geringer Kosten sowie hohe spezifische Kapazitäten. Zur Verringerung der stark ausgeprägten Spannungshysteresen und Erhöhung der Entladespannungen erfordern diese Materialien jedoch aufwendige Methoden zur Nanostrukturierung und elektrischen Kontaktierung, welche in industriellem Maßstab noch nicht zu annehmbaren Kosten umsetzbar sind. Mit einer Marktreife innerhalb der nächsten 10 Jahre wird daher nicht gerechnet. Auf Grund ihrer geringen vergleichbaren Potentiale eignen sie sich insbesondere im Einsatz mit einer Lithium-Metall-Anode.

Für die Anodenmaterialien ist zunächst mit einer Weiterentwicklung von Blend-Anoden bestehend aus Graphit und Silizium zu rechnen, da diese erhöhte Kapazitäten bei guter Zyklenfestigkeit aufweisen. Im Gegensatz zu den Kathodenmaterialien bieten diverse potentielle Anodenmaterialien im Bereich der legierungsbildenden Materialien die Möglichkeit deutlicher Erhöhungen in der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte gegenüber Zellen mit Graphitanode. Da diese Materialien jedoch nur geringe Zyklenstabilität besitzen und abgesehen von Silizium erst einen geringen Forschungsstand aufweisen, ist jedoch von keinem Markteintritt dieser Materialien als vollständiges Aktivmaterial innerhalb der nächsten 10 Jahre auszugehen. Diese Einschätzung wird zudem bestärkt durch

Entwicklungen im Rahmen der Lithium-Metall-Anoden. Obgleich auch hier Probleme bezüglich der Zyklenstabilität und insbesondere der Sicherheit zu adressieren sind, kann durch den hohen Forschungsaufwand mit Prototypen im industriellen Maßstab bis 2030 gerechnet werden und ein Markteintritt ist nicht ausgeschlossen. Dies hängt insbesondere vom Fortschritt im Rahmen der Entwicklung von Festkörperelektrolyten innerhalb der nächsten Jahre ab. In Anwendungen hoher Anforderungen an die volumetrische Kapazität weisen Phasenumwandlungsmaterialien wie Fe_2O_3 gegenüber Lithium Metall bessere volumetrische Kapazitäten auf. Auf Grund eines hohen Potentials gegenüber Lithium zeigen diese Materialien jedoch dennoch geringere volumetrische Energiedichten und generell einen weniger ausgeprägten Stand der Forschung und geringere Forschungsaktivitäten als Lithium Metall auf, sodass mit einem Markteintritt auf absehbare Zeit nicht gerechnet wird.

Im Bereich der Inaktiven Komponenten sind insbesondere Reduktionen im Zellgewicht und damit eine Steigerung der gravimetrischen Kapazität zu erwarten. Dies kann beispielsweise durch die Verwendung neuer Materialien und die weitere Auslotung konstruktionstechnischer Grenzen geschehen. Insgesamt ist der Einfluss der Passiven Komponenten allerdings begrenzt und die Auswirkung möglicher Optimierungen liegt meist unter jener für Anpassungen am Aktivmaterial.

Durch Entwicklungen auf Packebene kann insbesondere die Sicherheit und die Lebensdauer von Zellen adressiert und verbessert werden. Vielversprechende Ansätze sind hier verbesserte Kühlkonzepte und ein intelligentes, zellschonendes BMS.

Auch durch Anpassungen von Designparametern auf Zellebene wie Spannungsgrenzen, Flächenkapazität und den Zellbalancing lassen sich teils erhebliche Verbesserungen der Energiedichte der Zellen erzielen. Prinzipiell gehen diese Verbesserungen allerdings immer mit Verringerungen der Leistungsfähigkeit, Lebensdauer oder Zellsicherheit einher. Um entsprechende Parameteroptimierungen durchführen zu können sind daher zusätzliche Entwicklungen notwendig um diese Einbußen zu kompensieren.

Insgesamt ist nach den in diesem Bericht angestellten Prognosen im Jahr 2030 mit Zellen aus nickel- und lithiumreichen Kathodenmaterialien in Kombination mit Blend-Anoden mit erhöhtem Siliziumgehalt zu rechnen, welche sich möglicherweise gerade in der Ablösung durch die erste Generation ausreichend performanter Solid-State-Batterien unter Verwendung von Lithium-Metall-Anoden befindet. Durch die weitere Reduzierung der Masse inaktiver Komponenten und eine bessere Zellausnutzung in Verbindung mit weiteren Entwicklungen zur Kompensation nachteiliger Effekte auf Lebensdauer und Sicherheit sind unter diesen Voraussetzungen gravimetrische Energiedichten über 500Wh/kg und volumetrische Energiedichten über 1000 Wh/l möglich.

5. Literaturverzeichnis

- [1] R. Korthauer, Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [2] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, B. Stiaszny, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6709–6732. <https://doi.org/10.1039/C5TA00361J>.
- [3] A. Manthiram, *ACS central science* 3 (2017) 1063–1069. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>.
- [4] Z. Zhang, W. Fang, R. Ma, *eTransportation* 2 (2019) 100032. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100032>.
- [5] W. Xiao, C. Xin, S. Li, J. Jie, Y. Gu, J. Zheng, F. Pan, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 9893–9898. <https://doi.org/10.1039/C8TA01428K>.
- [6] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* 18 (1983) 461–472. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90138-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90138-1).
- [7] G. Zubi, R. Dufó-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 89 (2018) 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>.
- [8] Y. Ding, Z.P. Cano, A. Yu, J. Lu, Z. Chen, *Electrochem. Energ. Rev.* 2 (2019) 1–28. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>.
- [9] T. Liu, A. Dai, J. Lu, Y. Yuan, Y. Xiao, L. Yu, M. Li, J. Gim, L. Ma, J. Liu, C. Zhan, L. Li, J. Zheng, Y. Ren, T. Wu, R. Shahbazian-Yassar, J. Wen, F. Pan, K. Amine, *Nature communications* 10 (2019) 4721. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12626-3>.
- [10] T.-F. Yi, J. Mei, Y.-R. Zhu, *Journal of Power Sources* 316 (2016) 85–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.070>.
- [11] D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barry, A. Guerfi, A. Mauger, H. Groult, C.M. Julien, J.B. Goodenough, K. Zaghib, *RSC Adv* 4 (2014) 154–167. <https://doi.org/10.1039/C3RA45706K>.
- [12] G. Liang, Z. Wu, C. Didier, W. Zhang, J. Cuan, B. Li, K.-Y. Ko, P.-Y. Hung, C.-Z. Lu, Y. Chen, G. Leniec, S.M. Kaczmarek, B. Johannessen, L. Thomsen, V.K. Peterson, W.K. Pang, Z. Guo, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (2020). <https://doi.org/10.1002/anie.202001454>.
- [13] J.-H. Cho, J.-H. Park, M.-H. Lee, H.-K. Song, S.-Y. Lee, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7124. <https://doi.org/10.1039/C2EE03389E>.
- [14] W. Zhang, G. Ma, H. Gu, Z. Yang, H. Cheng, *Journal of Power Sources* 273 (2015) 561–565. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.135>.
- [15] L. Wang, B. Chen, J. Ma, G. Cui, L. Chen, *Chemical Society reviews* 47 (2018) 6505–6602. <https://doi.org/10.1039/C8CS00322J>.
- [16] M. Xie, T. Hu, L. Yang, Y. Zhou, *RSC Adv.* 6 (2016) 63250–63255. <https://doi.org/10.1039/C6RA10531A>.
- [17] J. Liang, D. Wu, M. Hu, Y. Tian, J. Wei, Z. Zhou, *Electrochimica Acta* 146 (2014) 784–791. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.151>.
- [18] A. Zhou, J. Xu, X. Dai, B. Yang, Y. Lu, L. Wang, C. Fan, J. Li, *Journal of Power Sources* 322 (2016) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.092>.
- [19] E.A. Olivetti, G. Ceder, G.G. Gaustad, X. Fu, *Joule* 1 (2017) 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.019>.
- [20] J. DAHN, E. FULLER, M. OBROVAC, U. VONSACKEN, *Solid State Ionics* 69 (1994) 265–270. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90415-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90415-4).
- [21] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, *Materials Today* 18 (2015) 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.

- [22] H.-H. Ryu, N.-Y. Park, J.H. Seo, Y.-S. Yu, M. Sharma, R. Mücke, P. Kaghazchi, C.S. Yoon, Y.-K. Sun, *Materials Today* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.01.019>.
- [23] S.-T. Myung, F. Maglia, K.-J. Park, C.S. Yoon, P. Lamp, S.-J. Kim, Y.-K. Sun, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 196–223. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00594>.
- [24] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, B.-C. Park, J. Prakash, I. Belharouak, K. Amine, *Nature materials* 8 (2009) 320–324. <https://doi.org/10.1038/nmat2418>.
- [25] Y.-K. Sun, Z. Chen, H.-J. Noh, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C.S. Yoon, S.-T. Myung, K. Amine, *Nature materials* 11 (2012) 942–947. <https://doi.org/10.1038/nmat3435>.
- [26] G.E. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A5019–A5025. <https://doi.org/10.1149/2.0251701jes>.
- [27] J. Pires, A. Castets, L. Timperman, J. Santos-Peña, E. Dumont, S. Levasseur, C. Tessier, R. Dedryvère, M. Anouti, *Journal of Power Sources* 296 (2015) 413–425. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.065>.
- [28] A. Manthiram, J.C. Knight, S.-T. Myung, S.-M. Oh, Y.-K. Sun, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1501010. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501010>.
- [29] F. Zheng, C. Yang, X. Xiong, J. Xiong, R. Hu, Y. Chen, M. Liu, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 54 (2015) 13058–13062. <https://doi.org/10.1002/anie.201506408>.
- [30] Z.D. Li, Y.C. Zhang, H.F. Xiang, X.H. Ma, Q.F. Yuan, Q.S. Wang, C.H. Chen, *Journal of Power Sources* 240 (2013) 471–475. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.038>.
- [31] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, M. Ouyang, *eTransportation* 1 (2019) 100005. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2019.100005>.
- [32] Q.Q. Xiong, J.J. Lou, X.J. Teng, X.X. Lu, S.Y. Liu, H.Z. Chi, Z.G. Ji, *Journal of Alloys and Compounds* 743 (2018) 377–382. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.350>.
- [33] S. Yang, X. Zhou, J. Zhang, Z. Liu, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 8086. <https://doi.org/10.1039/C0JM01346C>.
- [34] T. Drezen, N.-H. Kwon, P. Bowen, I. Teerlinck, M. Isono, I. Exnar, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 949–953. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.203>.
- [35] V. Ramar, P. Balaya, *Physical chemistry chemical physics PCCP* 15 (2013) 17240–17249. <https://doi.org/10.1039/C3CP52311J>.
- [36] G. Chen, T.J. Richardson, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 1221–1224. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.046>.
- [37] Y. Mishima, T. Hojo, T. Nishio, H. Sadamura, N. Oyama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 2608–2615. <https://doi.org/10.1021/jp310075w>.
- [38] J. Fan, Y. Yu, Y. Wang, Q.-H. Wu, M. Zheng, Q. Dong, *Electrochimica Acta* 194 (2016) 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.090>.
- [39] J. Li, S.-h. Luo, Q. Wang, S. Yan, J. Feng, H. Liu, X. Ding, P. He, *Electrochimica Acta* 289 (2018) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.095>.
- [40] P. Barpanda, Y. Yamashita, S.-C. Chung, Y. Yamada, S. Nishimura, A. Yamada, *ECS Transactions* 50 (2013) 21–26. <https://doi.org/10.1149/05024.0021ecst>.
- [41] D.-H. Seo, Y.-U. Park, S.-W. Kim, I. Park, R.A. Shaloor, K. Kang, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 269. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205127>.
- [42] L. Tao, G. Rousse, J.N. Chotard, L. Dupont, S. Bruyère, D. Hanžel, G. Mali, R. Dominko, S. Levasseur, C. Masquelier, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2060–2070. <https://doi.org/10.1039/C3TA13021E>.

- [43] S.-H. Bo, F. Wang, Y. Janssen, D. Zeng, K.-W. Nam, W. Xu, L.-S. Du, J. Graetz, X.-Q. Yang, Y. Zhu, J.B. Parise, C.P. Grey, P.G. Khalifah, J. Mater. Chem. 22 (2012) 8799. <https://doi.org/10.1039/C2JM16436A>.
- [44] X.X. Dong, C.Y. Huang, Q. Jin, J. Zhou, P. Feng, F.Y. Shi, D.Y. Zhang, RSC Adv. 7 (2017) 33745–33750. <https://doi.org/10.1039/C7RA03028B>.
- [45] B. Zhang, L. Ming, H. Tong, J.-f. Zhang, J.-c. Zheng, X.-w. Wang, H. Li, L. Cheng, Journal of Alloys and Compounds 740 (2018) 382–388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.365>.
- [46] L. Ming, B. Zhang, C. Wang, X. Ou, J. Zhang, Z. Yang, Chemical Physics Letters 741 (2020) 137090. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137090>.
- [47] X. Gu, M. Ting, S. Zhi, J Sol-Gel Sci Technol 81 (2017) 362–366. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4264-0>.
- [48] Y. Sui, W. Chen, S. Tang, L. Wu, B. Wang, H. Li, W. Li, S. Zhong, Frontiers in chemistry 7 (2019) 379. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00379>.
- [49] S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou, J.-i. Yamaki, Journal of Power Sources 146 (2005) 565–569. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.149>.
- [50] M.V. Reddy, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Journal of Power Sources 195 (2010) 5768–5774. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.032>.
- [51] R. GOVER, P. BURNS, A. BRYAN, M. SAIDI, J. SWOYER, J. BARKER, Solid State Ionics 177 (2006) 2635–2638. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.04.049>.
- [52] Q. Li, Z. Wen, C. Fan, T. Zeng, S. Han, RSC Adv. 8 (2018) 7044–7054. <https://doi.org/10.1039/C8RA00370J>.
- [53] X. Xue, Y. Xu, X. Ma, ACS Appl. Energy Mater. 3 (2020) 3553–3561. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00081>.
- [54] Z. Liu, W. Peng, K. Shih, J. Wang, Z. Wang, H. Guo, G. Yan, X. Li, L. Song, Journal of Power Sources 315 (2016) 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.083>.
- [55] K. Cui, S. Hu, Y. Li, Journal of Power Sources 325 (2016) 465–473. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.058>.
- [56] Y. Shi, J. Luo, R. Wang, J. Zhao, Q. Xie, Solid State Ionics 327 (2018) 71–75. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.10.029>.
- [57] W.-h. Zhang, T. Luo, C.-l. Fan, Q.-y. Li, K. Shi, L.-f. Li, T.-t. Zeng, Z. Wen, S.-c. Han, J.-s. Liu, Journal of Alloys and Compounds 778 (2019) 345–358. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.151>.
- [58] J. Wu, Y. Xu, Y. Chen, L. Li, H. Wang, J. Zhao, Journal of Power Sources 401 (2018) 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.072>.
- [59] Y.-X. Li, Z.-L. Gong, Y. Yang, Journal of Power Sources 174 (2007) 528–532. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.126>.
- [60] T. Muraliganth, K.R. Stroukoff, A. Manthiram, Chem. Mater. 22 (2010) 5754–5761. <https://doi.org/10.1021/cm102058n>.
- [61] Q. Cheng, W. He, X. Zhang, M. Li, L. Wang, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 10772–10797. <https://doi.org/10.1039/C7TA00034K>.
- [62] S. Liu, J. Xu, D. Li, Y. Hu, X. Liu, K. Xie, Journal of Power Sources 232 (2013) 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.126>.
- [63] T. Peng, W. Guo, Q. Zhang, Y. Zhang, M. Chen, Y. Wang, H. Yan, Y. Lu, Y. Luo, Electrochimica Acta 291 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.143>.
- [64] H. Gao, Q. Wu, M. Guo, S. Yang, Y. Zhao, Y.-U. Kwon, Electrochimica Acta 318 (2019) 720–729. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.078>.

- [65] H. Zhu, W. Deng, L. Chen, S. Zhang, *Electrochimica Acta* 295 (2019) 956–965. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.133>.
- [66] F. Wu, G. Yushin, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 435–459. <https://doi.org/10.1039/C6EE02326F>.
- [67] Q. Chu, Z. Xing, X. Ren, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, K.A. Alamry, X. Sun, *Electrochimica Acta* 111 (2013) 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.006>.
- [68] W. Fu, E. Zhao, Z. Sun, X. Ren, A. Magasinski, G. Yushin, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1801711. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801711>.
- [69] M. Zhou, L. Zhao, T. Doi, S. Okada, J.-i. Yamaki, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 4952–4956. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.076>.
- [70] S.K. Martha, J. Nanda, H. Zhou, J.C. Idrobo, N.J. Dudney, S. Pannala, S. Dai, J. Wang, P.V. Braun, *RSC Adv.* 4 (2014) 6730. <https://doi.org/10.1039/C3RA47266C>.
- [71] S.-W. Kim, D.-H. Seo, H. Gwon, J. Kim, K. Kang, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 22 (2010) 5260–5264. <https://doi.org/10.1002/adma.201002879>.
- [72] Q. Guan, J. Cheng, X. Li, W. Ni, B. Wang, *Chin. J. Chem.* 35 (2017) 48–54. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201600229>.
- [73] Q. Zhang, Y.T. Huang, X. Chen, A. Pan, Z. Cai, S. Liu, Y. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* 805 (2019) 539–544. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.034>.
- [74] D. Andre, H. Hain, P. Lamp, F. Maglia, B. Stiaszny, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 17174–17198. <https://doi.org/10.1039/C7TA03108D>.
- [75] [Der Titel "Energiespeicher-Roadmap_Update 2017" kann nicht dargestellt werden. Die Vorlage "Literaturverzeichnis - Zeitschriftenaufsatz - (Standardvorlage)" beinhaltet nur Felder, welche bei diesem Titel leer sind.]
- [76] J. Shim, K.A. Striebel, *Journal of Power Sources* 130 (2004) 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.015>.
- [77] W. Zhang, F. Zhang, F. Ming, H.N. Alshareef, *EnergyChem* 1 (2019) 100012. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100012>.
- [78] J. Hassoun, F. Bonaccorso, M. Agostini, M. Angelucci, M.G. Betti, R. Cingolani, M. Gemmi, C. Mariani, S. Panero, V. Pellegrini, B. Scrosati, *Nano letters* 14 (2014) 4901–4906. <https://doi.org/10.1021/nl502429m>.
- [79] D. Cai, S. Wang, P. Lian, X. Zhu, D. Li, W. Yang, H. Wang, *Electrochimica Acta* 90 (2013) 492–497. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.105>.
- [80] R. Wen, J. Yue, Z. Ma, W. Chen, X. Jiang, A. Yu, *Chin. Sci. Bull.* 59 (2014) 2162–2174. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0262-1>.
- [81] X. Chen, K. Gerasopoulos, J. Guo, A. Brown, C. Wang, R. Ghodssi, J.N. Culver, *ACS nano* 4 (2010) 5366–5372. <https://doi.org/10.1021/nn100963j>.
- [82] S.-Y. Lim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 78 (2019) 284–294. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.001>.
- [83] J. Sun, G. Zheng, H.-W. Lee, N. Liu, H. Wang, H. Yao, W. Yang, Y. Cui, *Nano letters* 14 (2014) 4573–4580. <https://doi.org/10.1021/nl501617j>.
- [84] N. Nitta, G. Yushin, *Part. Part. Syst. Charact.* 31 (2014) 317–336. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300231>.

Bisher in der FAT-Schriftenreihe erschienen (ab 2014)

Nr.	Titel
263	Laserstrahlschweißen von Stahl an Aluminium mittels spektroskopischer Kontrolle der Einschweißtiefe und erhöhter Anbindungsbreite durch zweidimensional ausgeprägte Schweißnähte, 2014
264	Entwicklung von Methoden zur zuverlässigen Metamodellierung von CAE Simulations-Modellen, 2014
265	Auswirkungen alternativer Antriebskonzepte auf die Fahrdynamik von PKW, 2014
266	Entwicklung einer numerischen Methode zur Berücksichtigung stochastischer Effekte für die Crashsimulation von Punktschweißverbindungen, 2014
267	Bewegungsverhalten von Fußgängern im Straßenverkehr - Teil 1, 2014
268	Bewegungsverhalten von Fußgängern im Straßenverkehr - Teil 2, 2014
269	Schwingfestigkeitsbewertung von Schweißnahtenden MSG-geschweißter Feinblechstrukturen aus Aluminium, 2014
270	Physiologische Effekte bei PWM-gesteuerter LED-Beleuchtung im Automobil, 2015
271	Auskunft über verfügbare Parkplätze in Städten, 2015
272	Zusammenhang zwischen lokalem und globalem Behaglichkeitsempfinden: Untersuchung des Kombinationseffektes von Sitzheizung und Strahlungswärmeübertragung zur energieeffizienten Fahrzeugklimatisierung, 2015
273	UmCra - Werkstoffmodelle und Kennwertermittlung für die industrielle Anwendung der Umform- und Crash-Simulation unter Berücksichtigung der mechanischen und thermischen Vorgeschichte bei hochfesten Stählen, 2015
274	Exemplary development & validation of a practical specification language for semantic interfaces of automotive software components, 2015
275	Hochrechnung von GIDAS auf das Unfallgeschehen in Deutschland, 2015
276	Literaturanalyse und Methodenauswahl zur Gestaltung von Systemen zum hochautomatisierten Fahren, 2015
277	Modellierung der Einflüsse von Porenmorphologie auf das Versagensverhalten von Al-Druckgussteilen mit stochastischem Aspekt für durchgängige Simulation von Gießen bis Crash, 2015
278	Wahrnehmung und Bewertung von Fahrzeugaußengeräuschen durch Fußgänger in verschiedenen Verkehrssituationen und unterschiedlichen Betriebszuständen, 2015
279	Sensitivitätsanalyse rollwiderstandsrelevanter Einflussgrößen bei Nutzfahrzeugen – Teil 3, 2015
280	PCM from iGLAD database, 2015
281	Schwere Nutzfahrzeugkonfigurationen unter Einfluss realitätsnaher Anströmbedingungen, 2015
282	Studie zur Wirkung niederfrequenter magnetischer Felder in der Umwelt auf medizinische Implantate, 2015
283	Verformungs- und Versagensverhalten von Stählen für den Automobilbau unter crashartiger mehrachsiger Belastung, 2016
284	Entwicklung einer Methode zur Crashsimulation von langfaserverstärkten Thermoplast (LFT) Bauteilen auf Basis der Faserorientierung aus der Formfüllsimulation, 2016
285	Untersuchung des Rollwiderstands von Nutzfahrzeugreifen auf realer Fahrbahn, 2016

- 286 χ MCF - A Standard for Describing Connections and Joints in the Automotive Industry, 2016
- 287 Future Programming Paradigms in the Automotive Industry, 2016
- 288 Laserstrahlschweißen von anwendungsnahen Stahl-Aluminium-Mischverbindungen für den automobilen Leichtbau, 2016
- 289 Untersuchung der Bewältigungsleistung des Fahrers von kurzfristig auftretenden Wiederübernahmesituationen nach teilautomatischem, freihändigem Fahren, 2016
- 290 Auslegung von geklebten Stahlblechstrukturen im Automobilbau für schwingende Last bei wechselnden Temperaturen unter Berücksichtigung des Versagensverhaltens, 2016
- 291 Analyse, Messung und Optimierung des Ventilationswiderstands von Pkw-Rädern, 2016
- 292 Innenhochdruckumformen laserstrahlgelöteter Tailored Hybrid Tubes aus Stahl-Aluminium-Mischverbindungen für den automobilen Leichtbau, 2017
- 293 Filterung an Stelle von Schirmung für Hochvolt-Komponenten in Elektrofahrzeugen, 2017
- 294 Schwingfestigkeitsbewertung von Nahtenden MSG-geschweißter Feinbleche aus Stahl unter kombinierter Beanspruchung, 2017
- 295 Wechselwirkungen zwischen zyklisch-mechanischen Beanspruchungen und Korrosion: Bewertung der Schädigungsäquivalenz von Kollektiv- und Signalformen unter mechanisch-korrosiven Beanspruchungsbedingungen, 2017
- 296 Auswirkungen des teil- und hochautomatisierten Fahrens auf die Kapazität der Fernstraßeninfrastruktur, 2017
- 297 Analyse zum Stand und Aufzeigen von Handlungsfeldern beim vernetzten und automatisierten Fahren von Nutzfahrzeugen, 2017
- 298 Bestimmung des Luftwiderstandsbeiwertes von realen Nutzfahrzeugen im Fahrversuch und Vergleich verschiedener Verfahren zur numerischen Simulation, 2017
- 299 Unfallvermeidung durch Reibwertprognosen, 2017
- 300 Thermisches Rollwiderstandsmodell für Nutzfahrzeugreifen zur Prognose fahrprofilspezifischer Energieverbräuche, 2017
- 301 The Contribution of Brake Wear Emissions to Particulate Matter in Ambient Air, 2017
- 302 Design Paradigms for Multi-Layer Time Coherency in ADAS and Automated Driving (MULTIC), 2017
- 303 Experimentelle Untersuchung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit von Scheiben auf die Kondensatbildung, 2017
- 304 Der Rollwiderstand von Nutzfahrzeugreifen unter realen Umgebungsbedingungen, 2018
- 305 Simulationsgestützte Methodik zum Entwurf intelligenter Energiesteuerung in zukünftigen Kfz-Bordnetzen, 2018
- 306 Einfluss der Kantenbearbeitung auf die Festigkeitseigenschaften von Stahl-Feinblechen unter quasistatisch und schwingender Beanspruchung, 2018
- 307 Fahrerspezifische Aspekte beim hochautomatisierten Fahren, 2018
- 308 Der Rollwiderstand von Nutzfahrzeugreifen unter zeitvarianten Betriebsbedingungen, 2018
- 309 Bewertung der Ermüdungsfestigkeit von Schraubverbindungen mit gefurchem Gewinde, 2018
- 310 Konzept zur Auslegungsmethodik zur Verhinderung des selbsttätigen Losdrehens bei Bauteilsystemen im Leichtbau, 2018
- 311 Experimentelle und numerische Identifikation der Schraubenkopfverschiebung als Eingangsgröße für eine Bewertung des selbsttätigen Losdrehens von Schraubenverbindungen, 2018

- 312 Analyse der Randbedingungen und Voraussetzungen für einen automatisierten Betrieb von Nutzfahrzeugen im innerbetrieblichen Verkehr, 2018
- 313 Charakterisierung und Modellierung des anisotropen Versagensverhaltens von Aluminiumwerkstoffen für die Crashesimulation, 2018
- 314 Definition einer „Äquivalenten Kontakttemperatur“ als Bezugsgröße zur Bewertung der ergonomischen Qualität von kontaktbasierten Klimatisierungssystemen in Fahrzeugen, 2018
- 315 Anforderungen und Chancen für Wirtschaftsverkehre in der Stadt mit automatisiert fahrenden E-Fahrzeugen (Fokus Deutschland), 2018
- 316 MULTIC-Tooling, 2019
- 317 EPHoS: Evaluation of Programming - Models for Heterogeneous Systems, 2019
- 318 Air Quality Modelling on the Contribution of Brake Wear Emissions to Particulate Matter Concentrations Using a High-Resolution Brake Use Inventory, 2019
- 319 Dehnratenabhängiges Verformungs- und Versagensverhalten von dünnen Blechen unter Scherbelastung, 2019
- 320 Bionischer LAM-Stahlleichtbau für den Automobilbau – BioLAS, 2019
- 321 Wirkung von Systemen der aktiven, passiven und integralen Sicherheit bei Straßenverkehrsunfällen mit schweren Güterkraftfahrzeugen, 2019
- 322 Unfallvermeidung durch Reibwertprognosen - Umsetzung und Anwendung, 2019
- 323 Transitionen bei Level-3-Automation: Einfluss der Verkehrsumgebung auf die Bewältigungsleistung des Fahrers während Realfahrten, 2019
- 324 Methodische Aspekte und aktuelle inhaltliche Schwerpunkte bei der Konzeption experimenteller Studien zum hochautomatisierten Fahren, 2020
- 325 Der Einfluss von Wärmeverlusten auf den Rollwiderstand von Reifen, 2020
- 326 Lebensdauerberechnung hybrider Verbindungen, 2020
- 327 Entwicklung der Verletzungsschwere bei Verkehrsunfällen in Deutschland im Kontext verschiedener AIS-Revisionen, 2020
- 328 Entwicklung einer Methodik zur Korrektur von EES-Werten, 2020
- 329 Untersuchung zu den Einsatzmöglichkeiten der Graphen- und Heuristikbasierten Topologieoptimierung zur Entwicklung von 3D-Rahmenstrukturen in Crashlastfällen, 2020
- 330 Analyse der Einflussfaktoren auf die Abweichung zwischen CFD und Fahrversuch bei der Bestimmung des Luftwiderstands von Nutzfahrzeugen, 2020
- 331 Effiziente Charakterisierung und Modellierung des anisotropen Versagensverhaltens von LFT für Crashesimulation, 2020
- 332 Charakterisierung und Modellierung des Versagensverhaltens von Komponenten aus duktilem Gusseisen für die Crashesimulation, 2020
- 333 Charakterisierung und Meta-Modellierung von ungleichartigen Punktschweißverbindungen für die Crashesimulation, 2020
- 334 Simulationsgestützte Analyse und Bewertung der Fehlertoleranz von Kfz-Bordnetzen, 2020
- 335 Absicherung des autonomen Fahrens gegen EMV-bedingte Fehlfunktion, 2020
- 336 Auswirkung von instationären Anströmeffekten auf die Fahrzeugaerodynamik, 2020
- 337 Analyse von neuen Zell-Technologien und deren Auswirkungen auf das Gesamtsystem Batteriepack, 2020

Impressum

Herausgeber	FAT Forschungsvereinigung Automobiltechnik e.V. Behrenstraße 35 10117 Berlin Telefon +49 30 897842-0 Fax +49 30 897842-600 www.vda-fat.de
ISSN	2192-7863
Copyright	Forschungsvereinigung Automobiltechnik e.V. (FAT) 2020

Verband der Automobilindustrie e.V. (VDA)
Behrenstraße 35, 10117 Berlin
www.vda.de
Twitter @VDA_online

VDA | Verband der
Automobilindustrie

Forschungsvereinigung Automobiltechnik e.V. (FAT)
Behrenstraße 35, 10117 Berlin
www.vda.de/fat

FAT | Forschungsvereinigung
Automobiltechnik