

## 1. Einleitung

### 1.1. Historie und wirtschaftlicher Kontext

Die erste Weiterentwicklung der Pferdekutsche vor knapp 200 Jahren war nicht nur ein hochgezüchtetes Pferd, das schneller laufen und weitere Distanzen zurücklegen konnte. Selbst bevor Nikolaus August Otto den Viertakt-Gasmotor erfand und die Pferdekutschen-Branche disruptiv veränderte, gab es bereits eine andere Idee.

Schon 1842 gelang Robert Davidson die Fahrt mit einer elektrisch angetriebenen Lokomotive. In den darauffolgenden Jahren konnten die Elektrofahrzeuge sich nicht nur behaupten sondern haben sich neben Dampfmaschinen zu den meistgenutzten Fortbewegungsmitteln entwickelt. Erst durch günstige Ölpreise, größere Reichweite, einfaches Nachtanken statt Laden und den elektrischen Anlasser – zuvor musste ein Fahrzeug „angekurbelt“ werden – wurden Elektrofahrzeuge nach und nach verdrängt. Die gilt allerdings nur im Individualverkehr in Zügen, Trambahnen und zum Teil Busse blieb der elektrischen Antrieb erhalten. Immer dann, wenn kein aufwändiges Laden notwendig ist und das Befördern eines schweren Akkumulators entfällt, ist der elektrische Antrieb die effizientere Alternative.

Da Oberleitungen für PKW nicht sinnvoll sind können Elektrofahrzeuge bis heute nicht an ihre früheren Erfolge anknüpfen. Das Umdenken und die Weiterentwicklung setzten Ende des 20. Jahrhunderts ein. Insbesondere in Unternehmen wie Tesla wird große Hoffnung gesetzt, wie der Börsenwert des Unternehmens am 09.04.2017 zeigte. An diesem Tag war der – noch nicht einmal 15 Jahre alte – Autokonzern so viel wert wie General Motors (GM). Und das trotz ausbleibender Gewinne und Absatz-Zahlen die nicht einmal 5 % der von GM entsprechen.

Eines haben die jüngsten Entwicklungen aber heute bereits geschafft. Es gibt keinen Autokonzern mehr, der nicht an alternativen Antrieben forscht. Sei es elektrisch oder teil-elektrisch, der Verbrennungsmotor ist angezählt.

Außerdem haben sich der europäische Rat und das Parlament im Dezember 2008 auf eine Verordnung zur Minderung der CO<sub>2</sub>-Emissionsgrenzen für PKW's geeinigt. 2009 wurde die Verordnung formell verabschiedet, seither ist es Aufgabe der Automobilindustrie den CO<sub>2</sub>-Ausstoß auf durchschnittliche 95 g/km bis zum Jahr 2020 zu senken. Eine Strategie der Automobilhersteller ist der Einsatz von Elektrofahrzeugen, dessen Kernstücke der Elektromotor und die Lithium-Ionen-Batterien sind.

So präsentierte die AUDI AG auf der Frühjahrsmesse Auto Shanghai ein vielseitiges Konzeptautomobil, welches als Designstudie und Technikträger, E-Auto und Kraftpaket im Coupé-Gewand gilt. Der viertürige Gran Turismo Audi e-tron Sportback Konzept verfügt über einen 320 kW starkem Elektroantrieb.

Die Grundvoraussetzungen in der technischen Entwicklung für den Elektromotor und die Lithium-Ionen-Batterien sind bereits geschaffen, jedoch stellt die Kombination mit den industriellen Anforderungen eine Herausforderung dar. Insbesondere der Einsatz von

Lithium-Ionen-Zellen im Automobilbereich birgt noch einiges an Entwicklungspotential. Aus diesem Grund wird in dieser Dissertation der Einfluss einer kurzzeitigen thermischen Belastung von Lithium-Ionen-Batterien während des Montageprozesses zu Hochvoltbatteriesystemen, analysiert.

### 1.2. Motivation

Lithium-Ionen-Batterien sind auf Grund ihrer guten Kombination von Leistung und Energie, dem Zelldesign sowie der Zyklenstabilität für Konsumeranwendungen wie zum Beispiel in Laptops, Handys oder Kameras bereits fest etabliert. Nach ihrer Produktion können diese ohne weiteren Aufwand in üblichen Geräten eingesetzt werden. Die aktuell erhältlichen Zellen sind für Temperaturbereiche zwischen – 10 °C und 40 °C ausgelegt. Dieser Bereich ist für Fahrzeuge zu gering, da die Zellen, in der Batterieproduktion höheren Temperaturen ausgesetzt werden können. Hinzu kommt, dass im Sommer schnell Temperaturen von bis zu 100 °C unterhalb der Motorhaube entstehen können. Werden die Zellen außerhalb ihres spezifizierten Temperaturbereiches verwendet, kann dies zu Performanceeinbrüchen und verstärkten Alterungseffekten führen. Daher erstreckt sich das erwünschte Temperaturfenster der Automobilhersteller von – 40 °C bis 120 °C. Für den Antrieb eines Elektrofahrzeugs (EV) oder eines Plug-in-Hybrids (PHEV) müssen mehrere Zellen zu einem Batteriesystem verschaltet werden. Da die heutige Lithium-Ionen-Technologie für automotive Anwendungen noch nicht ausreichend optimiert ist, gibt es erhebliche Anforderungen für den Aufbau und den Fertigungsprozess von Batteriesystemen im Automobilbereich. Nur so können Automobilhersteller die Bedingungen gewährleisten, unter denen diese Batterien optimal funktionieren.

Die Lithium-Ionen-Technologie unterliegt weiterhin einem wachsenden Entwicklungsprozess. Es werden neue Elektrodenmaterialien, neuartige Additive, Elektrolyte und die nächste Generation an Lithium-Schwefel und Lithium-Luft-Batterien erforscht. Dabei liegt das Augenmerk meist auf höheren Energiedichten, längerer Zyklenstabilität und höherer Sicherheit. Jedoch gibt es kaum Ansätze die sich mit Fragestellungen, zur Auswirkung von Produktionsbedingungen auf die Zellchemie beschäftigen. Ein wichtiges Thema für den Fertigungsprozess von Batteriesystemen sind die Faktoren Aufwand (Zeit) und Kosten. Daher werden oftmals Verschraubungen durch Klebstoff- oder Schweißverbindungen ersetzt. Dies bedeutet, dass die Zellen kurzzeitig, d.h. zwischen wenigen Sekunden bis zu ein paar Minuten, mit hohen Temperaturen 100-1200°C belastet werden. Dabei ist die genaue Temperaturbelastung, die Zellen erleben, unbekannt, genauso wie der Einfluss dieser Belastung auf die Batterieeigenschaften, das Verhalten und die Lebensdauer hat.

Vom wissenschaftlichen Standpunkt betrachtet, gibt es bis jetzt nur Analysen und Aussagen über das thermische Verhalten der einzelnen Zellkomponenten, jedoch nicht für das Gesamtsystem Batterie. Vor allem existieren keine Informationen über kurzfristige thermische Einflüsse auf die Zellen vor ihrem Betrieb und dem anschließenden Verhalten

der Zellen im Betrieb. Aus diesem Grund sind eingehende Untersuchungen der kurzzeitigen thermischen Belastung der Zellen vor dem Betrieb interessant und wichtig, um ein besseres Verständnis für ihr späteres Verhalten zu erlangen.

### 1.3. Zielsetzung

Ziel des hier vorgestellten Promotionsvorhabens ist die Ermittlung der Schädigungsmechanismen unter Einfluss kurzfristiger Temperaturbelastungen in kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen für den Automobilbereich. Anfangs sollen die Parameter für die Temperaturbelastung an kommerziellen prismatischen Lithium-Ionen-Zellen während simulierter Pack-Produktionsbedingungen ermittelt werden. Darüber hinaus soll die Temperaturverteilung in den Zellen während des Produktionsvorgangs analysiert werden. Zusätzlich wird das thermische Verhalten diverser kommerzieller Zellkomponenten (Elektrolyt, Elektroden und Separator) mittels Laserflash-Analyse (LFA), thermogravimetrische Analyse (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt. Dazu werden Zelleigenbauten unterschiedlichen kurzzeitigen Temperaturbelastungen bei unterschiedlichem Ladezustand ausgesetzt und anschließend die Veränderung der einzelnen Zellkomponenten analysiert. Die zuvor geschädigten Materialien sollen ebenfalls strukturell mittels Rasterelektronenmikroskopie und Konfokalmikroskopie untersucht werden. Darüber hinaus soll der Einfluss der Temperaturbelastung auf das elektrochemische Verhalten, die Zyklenstabilität der Zelleigenbauten durch galvanostatische Transientenmessungen und elektrochemische Impedanzspektroskopie untersucht werden. Zum Schluss soll eine Korrelation zwischen Struktur- und Funktionseigenschaften auf mikroskopischer und makroskopischer Ebene gezeigt werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel 3 werden die Grundlagen der Lithium-Ionen-Batterie-Technologie zusammengefasst. Ausgehend von der Darstellung der historischen Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie schließt sich eine Zusammenfassung wichtiger Prinzipien des Aufbaus von Energiespeichern auf Basis der Lithium-Ionen-Technologie an, wobei die Integrationsebenen von der Einzelzelle bis zum Batteriesystem Berücksichtigung finden. Des Weiteren werden mögliche Montagetechnologien für Batteriesysteme vorgestellt und sicherheitsrelevante Aspekte dieser Fertigungsprozesse für Hochvoltssysteme erörtert.

### 2.1. Die Lithium-Ionen-Batterie

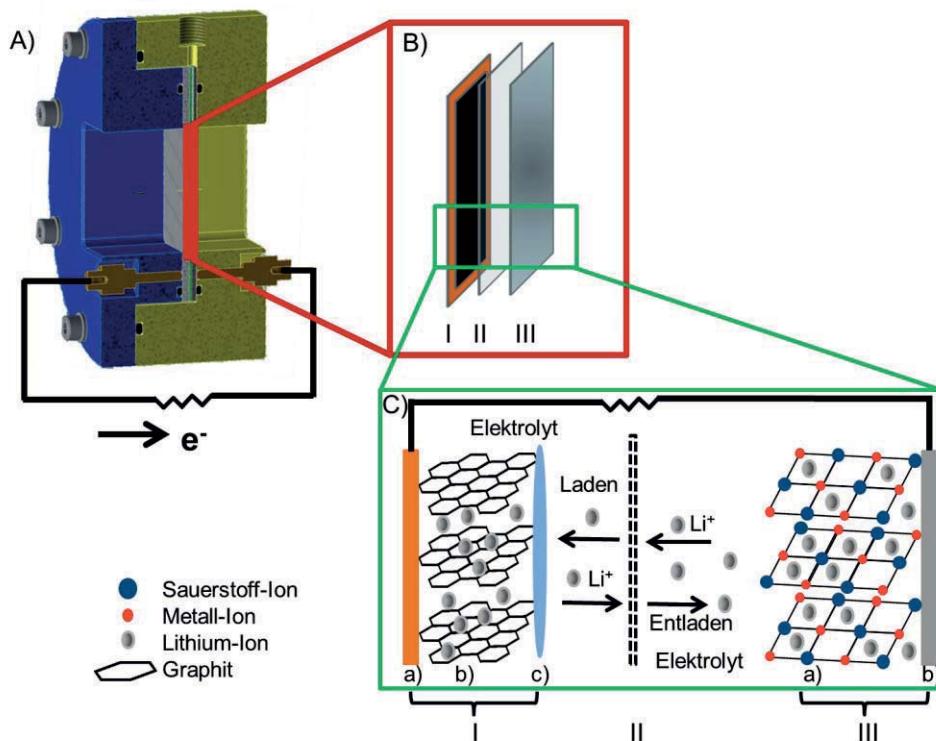
Die erste Lithium-Ionen-Batterie wurde 1962 von der Firma Sanyo entwickelt. Dabei handelte es sich um eine Primärbatterie. Als positive Elektrode wurde Manganoxid und als negative Elektrode Lithium verwendet. Der technologische Fortschritt bei der Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien entstand, durch den Einsatz von Interkalationsmaterialien. Somit liefen Interkalationsreaktionen ab und die Lithium-Ionen wurden reversibel ein- und ausgelagert. Beim Laden wandern Lithium-Ionen zwischen die Graphitebenen und bilden mit dem Kohlenstoff eine Interkalationsverbindung. Dies lieferte den Übergang von den primären Batterien zu den wieder aufladbaren, sekundären Lithium-Ionen-Batterien. Diese wurden 1985 von der Firma Moli Energy entwickelt. Die positive Elektrode bestand aus Molybdänsulfid und die negative Elektrode aus Lithium. Im Jahre 1991 wurde die erste richtige Lithium-Ionen-Batterie von der Firma Sanyo auf dem Markt gebracht. Als negative Elektrode wurde Kohlenstoff und als positive Elektrode Lithium-Kobaltoxid verwendet.[1-3]

Seither versuchen Industrie, Forscher und Entwickler die Lithium-Ionen-Technologie weiterzuentwickeln und zu verbessern. So werden beispielsweise die Elektroden hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Sicherheit optimiert. Hoch reine funktionelle Elektrolyte werden zur Steigerung der Ionenbeweglichkeit und somit zur Erhöhung der Leitfähigkeit hergestellt und es wird an der nächsten Generation wie der Festkörperbatterie geforscht.[4,5]

#### 2.1.1. Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie

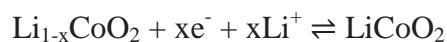
Das Prinzip der Lithium-Ionen-Zelle beruht auf der reversiblen Insertion und Extraktion von Lithium in Aktivmaterialien. Für den reversiblen Prozess werden Interkalationselektroden, deren Struktur sich während der Lithiuminsertion nicht oder nur unwesentlich ändert verwendet. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich ein Separator, eine poröse Membran, die die beiden Elektroden voneinander isoliert und ein ionenleitfähiger

Elektrolyt. Während des Lade- und Entladevorgangs können somit in einer Lithium-Ionen-Batterie die einzelnen Lithium-Kationen in den Elektroden interkalieren beziehungsweise deinterkalieren.[2] Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle am Hand des Beispiels meiner für diese Dissertation selbstkonstruierten Laborzelle. Abbildung 1A zeigt die CAD-Zeichnung des Zellgehäuses inklusive der schematischen Andeutung eines elektrischen Verbrauchers. In B ist in vergrößerter Darstellung die Anordnung der Elektroden gezeigt und C spiegelt schematisch das Funktionsprinzip des Lade- und Entladevorgangs wieder.



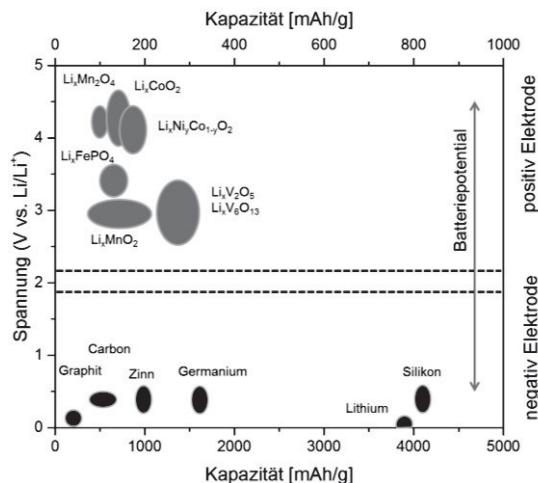
**Abbildung 1:** A) Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle am Beispiel der selbstkonstruierten Laborzelle. B) Vergrößerung der Anordnung der I) Anode, II) des Separators und III) der Kathode. C) Schematische Erläuterung des Lade- und Entladevorgangs mit den einzelnen Komponenten Ia) Kupferableiter, Ib) Graphitschicht, Ic) SEI-Schicht, II) Separator, IIIa) Kathodenmaterial  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  und IIIb) Aluminiumableiter.

Bei der Ladung und Entladung finden an beiden Elektroden Redoxreaktionen statt. Während des Ladevorgangs, gelangt das in der positiv Elektrode (Kathode) enthaltene Lithium als Lithiumkation in den Elektrolyten, während gleichzeitig an der negativ Elektrode (Anode) unter Aufnahme von Elektronen Lithium-Kationen interkalieren. Somit findet an der Anode die Reduktionsreaktion und an der Kathode die Oxidation statt. Über einen externen Stromkreis, also der elektrischen Verbindung von Anode und Kathode, fließen die Elektronen. Dieser Prozess wird beim Entladevorgang umgekehrt. Die Entladereaktion läuft wegen der durch das Laden aufgebaute Potentialdifferenz zwischen den Elektroden freiwillig ab.[6] Die Lade- und Entladereaktionen sind für Graphit und Lithiumkobaltoxid in Gl. 1 und 2 dargestellt.





In Abhängigkeit der Art und Menge der Elektrodenmaterialien, sowie Temperatur, Entladestrom und Entladeschlussspannung variieren die Kapazitäten [Ah] von Lithium-Ionen-Batterien. Des Weiteren folgen an dieser Stelle die Größen Energiedichte [Wh/l] und spezifische Energie [Wh/kg]. Um hohe Werte zu erzielen, ist es notwendig, dass die Elektroden zum einen eine möglichst große Potentialdifferenz zueinander sowie hohe spezifische Ladung [Ah/kg] und Ladungsdichten [Ah/l] aufweisen. Im Gegensatz dazu, werden die spezifische Leistung [W/kg] beziehungsweise Leistungsdichte [W/l] durch die Stromstärke und die dazugehörige Zellspannung definiert.[2] In Annäherung an Referenz [7] sind in Abbildung 2 Potentiallagen verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen abgebildet. Die für diese Dissertation entscheidenden Materialien sind  $\text{LiCoO}_2$  und Graphit. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass der Potentialbereich der Interkalation für einige Materialien, insbesondere für Graphit, eine Reduktion der Elektrolytkomponenten (Stabilitätsbereich von  $\sim 0,5 - 4,5$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) bedeutet. Im Idealfall wird durch die Reduktion an der Elektrodenoberfläche eine passivierende Schicht (Solid Electrolyte Interface, SEI) gebildet, wodurch eine weitere Reduktion zwischen Elektrode und Elektrolyt verhindert wird.[7] Auf die SEI wird in Kapitel 2.1.5 detaillierter eingegangen.



**Abbildung 2:** Übersicht über die Potentiallagen verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen.

Für ein besseres Verständnis der Auswertung der experimentellen Ergebnisse werden im folgenden Kapitel wichtige Kenngrößen und Ladeverfahren einer Lithium-Ionen-Batterie beschrieben.

### 2.1.2. Ladeverfahren und Kenngrößen einer Lithium-Ionen-Batterie

Im Bereich der Batterietechnik werden Stromstärken als C-Raten angegeben. Es handelt sich um eine technische Größe, die die Lade- bzw. Entladerate einer Zelle in Bezug auf eine gegebene Zellkapazität widerspiegelt. Das heißt dieser Wert gibt die maximal

zulässigen Lade- und Entladeströme  $I_{max}$  unter bestimmten Randbedingungen an. Er ist definiert als der Quotient aus diesem Strom und der Kapazität  $C_N$  der Batterie Gl. 3.

$$C = \frac{I_{max}}{C_N}$$

3

So ist beispielsweise die entnehmbare Kapazität einer Batterie sehr stark von der C-Rate abhängig.

Der Ladezustand (SOC, state of charge) ist definiert als die noch entnehmbare Kapazität einer Batterie und variiert in der Regel zwischen 0 % und 100 %. Eine alternative Angabe zum SOC wäre die Entladetiefe (DOD, depth of discharge), diese wurde jedoch in dieser Arbeit nicht verwendet.

Der state of health (SOH) gibt den „Gesundheitszustand“ einer Lithium-Ionen-Batterie an. In der Regel wird der nominelle Zustand nach Fertigung der Batterie mit einem Zustand innerhalb der Batterielebenszeit verglichen. Als Einheit des SOH sind Prozente angegeben. In dieser Arbeit bezieht sich der SOH auf die entnehmbare Kapazität des ersten Zyklus bei geringen C-Raten.

Das Verhältnis der Ladung (Q), die der Lithium-Ionen-Batterie entnommen werden kann, zur aufgewendeten Ladung heißt Coulomb-Effizienz (Gl. 4).

$$\eta_c = \frac{Q_{\text{Entladen}}}{Q_{\text{Laden}}} \cdot 100$$

4

Analog wird die Energieeffizienz einer Batterie als das Verhältnis der entnommenen zur geladenen Energie (Wh) definiert. Dabei beschreibt die Energieeffizienz die Verluste, die sowohl aufgrund der irreversiblen Nebenreaktionen als auch aufgrund unterschiedlicher Widerstände entstehen. Der Quotient zwischen der Energie- und der Coulomb-Effizienz repräsentiert die Spannungseffizienz, die Verluste, die aufgrund von Widerständen wie ohmschen Widerstand, Polarisationswiderstand, Diffusionswiderstand, Kontaktwiderstände, etc. auftreten.[8]

Als Ladeverfahren werden die verschiedenen Strategien der Steuerung von Spannung und Strom beim Aufladen einer Lithium-Ionen-Batterie bezeichnet. Das gewählte Ladeverfahren und dessen Umsetzung haben erheblichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und somit auch auf die Lebensdauer einer Lithium-Ionen-Batterie. Mit dem Konstantstrom-Ladeverfahren werden Lithium-Ionen-Batterien über die gesamte Ladezeit mit konstantem Strom geladen. Dabei ist ein geeignetes Verfahren zur Abschaltung bei Vollladung zwingend notwendig, um ein Überladen der Batterie zu vermeiden.

Mit dem Pulsladeverfahren wird die Batterie mit konstantem Strom in Pulsabschnitten geladen und ist somit ein Sonderfall des Konstantstrom-Ladeverfahrens.

Wird die Ladespannung über die Zeit konstant gehalten, so handelt es sich um das Konstantspannungs-Ladeverfahren. Dabei wird die Spannung so gewählt, dass keine irreversiblen Zersetzungreaktionen oder Überladung stattfinden können. Allerdings sinkt der Strom mit steigendem Ladezustand und somit wird die Auflade-Dauer verlängert.

Eine Kombination aus Konstantstrom und Konstantspannung ist das sogenannte CCCV-Ladeverfahren. In der ersten Phase der Ladung wird mit konstantem Strom geladen.

Sobald die Ladeschlussspannung erreicht ist, wird auf Spannungsregelung umgeschaltet und somit in der zweiten Ladephase mit konstanter Spannung weiter geladen.[6,8,9] Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, die Batterie schonend voll zu laden und reduziert dabei die Gefahr einer Überladung. Diese Methode wurde in dieser Dissertation für die Kapazitätstests verwendet.

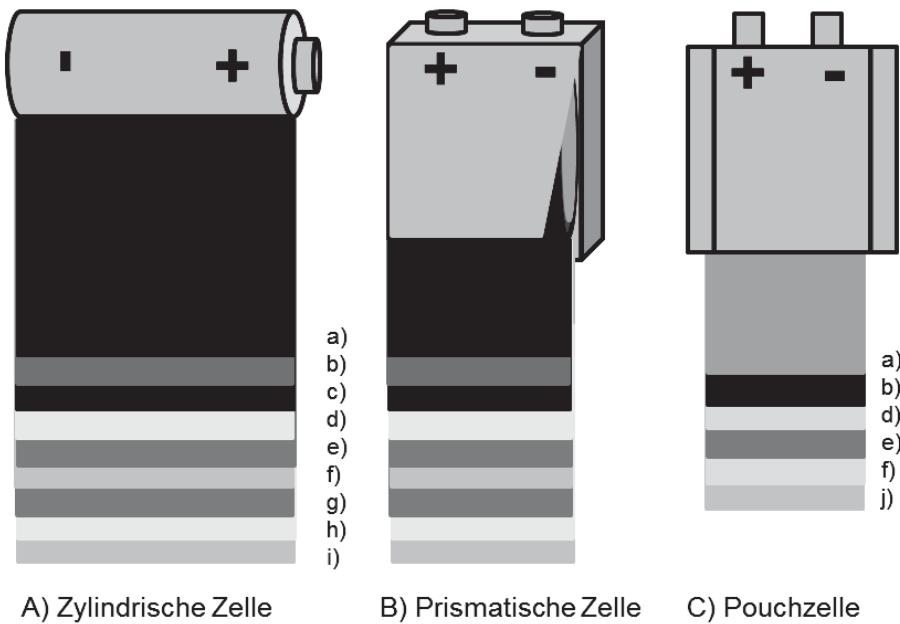
### 2.1.3. Bauformen der Lithium-Ionen-Zelle

Es gibt verschiedene Gestaltungsmöglichkeiten hinsichtlich des Aufbaus für die unterschiedlichen Lithium-Ionen-Zellen. Die für den Automobilbau relevanten Lithium-Ionen-Zellen können in drei Bauformen eingeteilt werden: die Rundzelle (18650 oder zylindrische Zelle), die Pouch-Zelle (Flachzelle) und die prismatische Zelle (Abbildung 3).

*Rundzelle* (Abbildung 3A) – In der zylindrischen Zelle werden die Anode, der Separator und die Kathode übereinander gelegt und anschließend, oftmals mit Hilfe eines Dorns, zusammengerollt. Der Zellwickel wird in die zylindrische Metallhülle überführt, mit Elektrolyt aufgefüllt und gasdicht verschlossen. Dieser Zellaufbau lässt eine hohe Leistungsabgabe bei gleichzeitiger niedriger Wärmeabgabe zu. Somit ist die Gefahr des Überhitzen reduziert.[6]

*Prismatische Zelle* (Abbildung 3B) - Wie bei der Rundzelle werden bei der prismatischen Zelle die Zellkomponenten Anode, Separator, Kathode, Separator angeordnet und in ein rechteckiges metallisches Gehäuse überführt, anschließend mit Elektrolyt gefüllt und gasdicht verschweißt. Diese Geometrie ermöglicht eine effizientere Raumausnutzung, sodass prismatische Zellen auf diese Weise besonders kompakt sind. Im Vergleich zur Rundzelle besitzen sie eine geringere mechanische Stabilität und eine leicht geringere Energiedichte.[3]

*Pouchzelle* (Abbildung 3C) – Bei diesem Konzept wird der Zellstapel in einer speziellen Folie (Pouchfolie) luftdicht eingeschweißt. Daher erlaubt dieses Konzept den exakten Zuschnitt der Zelle für den jeweiligen Anwendungsfall. Somit ist eine Packungseffizienz von 90 – 95 % erzielbar. Insbesondere gegenüber der Rundzelle weist die Pouchzelle ein sehr gutes Oberflächen-Volumen-Verhältnis auf und somit auch eine hohe spezifische Energie. Aufgrund des fehlenden Metallgehäuses wird Gewicht eingespart, jedoch kommt es leichter zur Deformation und dem Anschwellen, sobald Gase während des Ladens und Entladens gebildet werden.[3]



**Abbildung 3:** Aufbau einer zylindrischen (A), einer prismatischen (B) und einer Pouchzelle (C) mit a) und c) die Anodenbeschichtung, b) der Kupferableiter, d) und h) der Separator, e) und g) die Kathodenbeschichtung, f) der Aluminiumableiter, i) das Gehäusematerial und j) eine mit Kunststoff beschichtete Aluminiumfolie.

Auf Grund der großen Erfahrungen mit dem Produktionsprozess von Rundzellen, bringen diese einige Vorteile mit sich. Das Gehäuse ist dicht und bei Ablauf einiger unerwünschter Nebenreaktionen, widersteht das Gehäuse einem gewissen Innendruck, ohne Deformationen zu erleiden. Jedoch stellt die beschränkte Packungsdichte und vor allem die schlechte Wärmeabfuhr bei Zellen mit größeren Kapazitäten einen Nachteil dar. So kann es im Kern der Rundzelle zu erheblichen Temperaturerhöhungen kommen.

Bei Anwendungen für die Elektromobilität kommen daher bevorzugt Flachzellen und prismatische Zellen zum Einsatz. Diese weisen ein besseres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf und erlauben effizientere Kühlkonzepte im Modulbetrieb.[10,11]

#### 2.1.4. Die Komponenten einer Lithium-Ionen-Zelle

Wie bereits in Kapitel 3.1.1. Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie angeschnitten, besteht eine Lithium-Ionen-Zelle vereinfacht beschrieben aus den zwei Elektroden, dem Separator und dem Elektrolyten. Bei genauerer Betrachtung besteht wiederum eine Elektrode aus einem Stromsammler, das ist eine dünne Metallfolie, auf der das Aktiv- und Inaktivmaterial aufgebracht ist. Die sogenannten Aktivmaterialien können Lithium-Ionen reversibel ein- und auslagern. Hingegen können die Inaktivmaterialien kein Lithium ein- und auslagern und tragen somit nicht zur Kapazität bei. Dazu gehören die Leitadditive, Bindermaterialien, Stromsammler, Separatoren, Gehäuse sowie die Stromableiter. Um die Haftung der Partikel untereinander und am Stromableiter sicherzustellen, werden Binder eingesetzt. Für eine verbesserte Leitfähigkeit werden



sogenannte Leitadditive verwendet. Über den Stromableiter wird der äußere Stromkreis geschlossen.[12]

In den nächsten Abschnitten sollen diejenigen Bestandteile der Lithium-Ionen-Batterie genauer besprochen werden, die für die vorliegende Promotion von Bedeutung sind oder als Hinführung auf einen der Abschnitte dienen.

#### 2.1.4.1. Die positive Elektrode

Es wurden zahlreiche Studien zu Kathodenmaterialien veröffentlicht. Diese verknüpfen verschiedene Eigenschaftsbeziehungen in Abhängigkeit von der chemischen, strukturellen und morphologischen Beschaffenheit miteinander. Daraus resultieren die folgenden Anforderungen an die Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Zellen.[13] Sie sollten eine möglichst hohe Energiedichte und ein hohes Potential vs. Li/Li<sup>+</sup> aufweisen. Das Potential sollte sich in Abhängigkeit des Lithiierungsgrades nur geringfügig ändern. Für die Einlagerung von Lithium sollte eine hohe Anzahl an unbesetzten Gitterplätzen zur Verfügung stehen. Das Material des Wirtsgitters sollte eine hohe Energiedichte und ein geringes Gewicht besitzen. Daher eignen sich beispielsweise besonders gewisse Oxide des Cobalts, Nickels oder Mangans.[14] Anhand der Dimensionalität der Wirtsstruktur für die Lithium-Ionen-Diffusion untergliedern sich diese Interkalationsverbindungen in eindimensionale Röhren-, zweidimensionale Schicht- und dreidimensionale Rahmenstrukturen. Somit unterscheiden sich diese Verbindungen hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, welche die Geschwindigkeit des Lithiumtransports innerhalb des Festkörpers beeinflusst.[15]

Des Weiteren muss die chemische und mechanische Stabilität groß genug sein, um die Lade-Entladezyklen der Anode ohne wesentliche Einbußen der Speicherkapazität auszuhalten. Die Materialien sollten umweltfreundlich und kostengünstig sein sowie eine gute elektronische und ionische Leitfähigkeit aufweisen. Typische Beispiele für Kathodenmaterialien sind Lithium-Cobaltoxid (LCO), Lithium-Eisenphosphat (LFP) und Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid (NMC)(Tabelle 1).[14] Hier gehört das Beispiel NMC zu den Materialen, welches dotiert wurde, d.h. es wurde die Leerstellen-Konzentration optimiert und somit die Li<sup>+</sup>-Überführungszahl erhöht, hingegen gehört das LCO zu den reinen Mischoxiden. Ein zusätzlicher Effekt der Dotierung, ist die Erhöhung der Zyklustabilität, ohne dass kostenintensivere Materialien eingesetzt werden müssen.

**Tabelle 1:** Vergleich Kathodenmaterialien[14,16]

Kathode	Potential / V vs. Li/Li <sup>+</sup>	Theo. Kapazität [mAh/g]	Spez. Energie [Wh/kg]
LiFePO <sub>4</sub>	3,4	170	80 - 120
LiCoO <sub>2</sub>	3,7	274	90 - 180
Li(Ni <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> )O <sub>2</sub>	3,9	196	< 180