



Hochenergieakkumulatoren

# Was braucht man für eine Super-Batterie?

PETER BIEKER | MARTIN WINTER

Teil 1 von 2



Ohne Lithium-Ionen-Batterien ist unsere moderne digitale Welt nicht mehr vorstellbar. Ob Mobiltelefon, Notebook-, Tablet-Computer, Digitalkamera oder Handheld-Konsole, all das ist für viele zu unverzichtbaren täglichen Begleitern geworden. Nur der hohe Energieinhalt, die große Zuverlässigkeit und die lange Lebensdauer der Lithium-Ionen-Batterie (LIB) machen es überhaupt möglich, dass wir diese portablen Geräte so nutzen können, wie wir es gewohnt sind. Nicht nur im Bereich der Consumer-Elektronik werden Batterien eingesetzt, sondern seit langem wird daran gearbeitet, die Lithium-Ionen-Technik für die Elektromobilität und in stationären Batterien für die Speicherung von regenerativer Energie einzusetzen, mit sichtbaren Erfolgen in den letzten Jahren und mit noch größeren Erwartungen für die Zukunft.

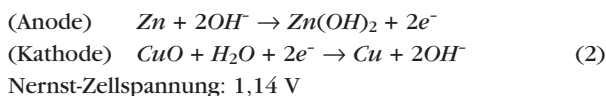
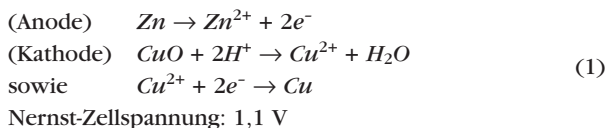
**K**önnen die LIBs oder eventuelle Ableger der LIBs diese Erwartungen erfüllen und welche neuen Forschungsgebiete für die Batteriechemie und Technologie von morgen gibt es? Diesen Fragen wollen wir in zwei Übersichts-

artikeln nachgehen. Aber am besten ist, wir fangen ganz von vorne an.

## Wie alles begann: Die Batteriepioniere Volta und Ritter

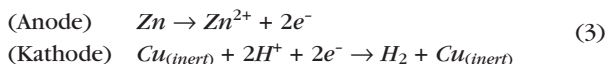
Die Geschichte der „beabsichtigten“ Batterieentwicklung begann Ende des 18. Jahrhunderts. Im Jahre 1800 zeigte Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Graf von Volta, dass ein System aus zwei unterschiedlichen Metallplatten, zwischen die mit Salzwasserlösung getränkter Karton oder Tuch gelegt wurde, einen kontinuierlichen Stromfluss über externe leitende Drähte lieferte. In den Folgejahren baute Volta durch das Übereinanderstapeln von Zink- und Kupferplatten sowie mit Salzwasserlösung getränkten Tüchern (heute würde man das eine Elektrolyt-Separator-Kombination nennen) die später nach ihm benannte Volta-Säule, eine Serienschaltung von galvanischen Zn-Cu-Elementen (Abbildung 1).

Wie bei den meisten Batteriezellen ist auch die Reaktion des Zn-Cu-Elements in der Volta-Konfiguration komplizierter als es auf den ersten Blick erscheint. Die Volta-Säule kann sowohl im leicht sauren als auch im alkalischen Elektrolytmedium genutzt werden (Gleichungen 1 und 2). Zunächst reagiert Luftsauerstoff mit Kupfermetall zu Kupfer(II)oxid auf der Oberfläche der Metallplatte, danach laufen formal die folgenden Reaktionen ab:



Da das System nicht abgeschlossen zur Atmosphäre ist und Luftsauerstoff zur Bildung des Kathodenmaterials CuO notwendig ist, kann diese erste Batteriezelle als Metall-Luft-System angesehen werden.

Betreibt man die Volta-Säule abgeschlossen von Luftsauerstoff, wird die Reaktion des Kupfermetalls zu Kupferoxid vermieden. In diesem Fall laufen bei einer Nernst-Zellspannung von 0,76 V folgende Reaktionen ab (Gleichung 3):



Die kontinuierliche Wasserstoffentwicklung kann zum Überdruck in der Zelle führen oder mit anwesendem Luftsauerstoff auch zur Knallgasreaktion.

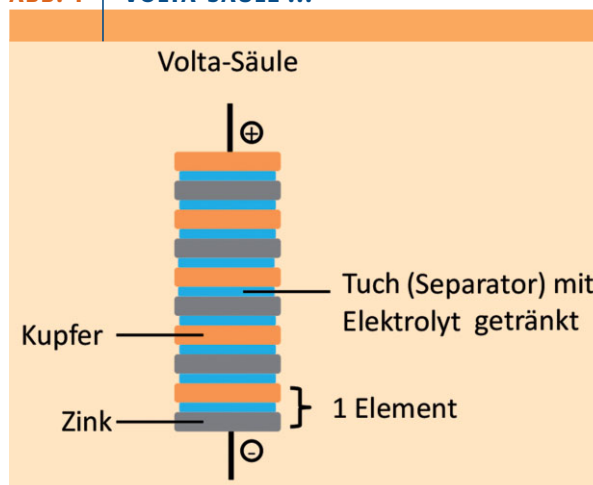
Die Volta-Säule diente als erste konstante Stromquelle für viele Anwendungen, so zum Beispiel bei der Elektrolyse zur Darstellung der Alkalimetalle. Dem deutschen Naturwissenschaftler Johann Wilhelm Ritter war sie 1802 als Stromquelle behilflich, um den ersten Akkumulator (eine wiederaufladbare Batterie) zu laden. Ritter baute eine Batterie nur aus Kupferplatten und mit Salzwasserlösung als Elektrolyt. Beim Laden der „Ritter-Säule“ durch die Volta-Säule wird Wasser elektrolysiert und in H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> aufgespalten. Während der Entladung rekombinieren Sauerstoff und Wasserstoff wieder zurück zu Wasser. Die Aufeinanderfolge von Ladung und Entladung macht die Ritter-Säule zum Akkumulator. Zusätzlich zum ersten Akkumulator hatte Ritter mit diesem System auch die erste galvanische Zelle basierend auf der Redoxreaktion von H<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> konstruiert, welche als Vorläufer der Brennstoffzelle angesehen werden kann.

Sowohl die Metall-Luft-Zelle als auch die Brennstoffzelle wurden also gleich am Anfang der Batterieforschung „entdeckt“. Dieses ist aus heutiger Sicht deshalb besonders interessant, weil sowohl die Metall-Luft- als auch die Brennstoffzellentechnik als Zukunftstechnologien, die „heiligen Grale“, der elektrochemischen Energiespeicher- und -wandler gelten.

### Wie baut man eine „Super-Batterie“?

In den Jahrzehnten und Jahrhunderten nach der Volta- und Ritter-Säule sind Tausende von Zell-Technologien und -Chemien vorgeschlagen, beforscht und entwickelt worden. Davon sind ca. 50 noch in der anwendungsnahen Forschung, aber nur ca. 20 haben es zu einer Kommerzialisierung gebracht.

ABB. 1 VOLTA-SÄULE ...



... mit mehreren übereinandergestapelten, also in Reihe geschalteten, galvanischen Elementen aus Zink- (Negative Elektrode, Anode) und Kupferplatten (Positive Elektrode, Kathode). Je nach Elektrolytzusammensetzung und je nachdem, ob die Säule geschlossen oder offen zur Sauerstoffatmosphäre ist, werden Zellspannungen nach Nernst (= Elektromotorische Kraft, EMK) von 0,76 bis 1,14 V erhalten.

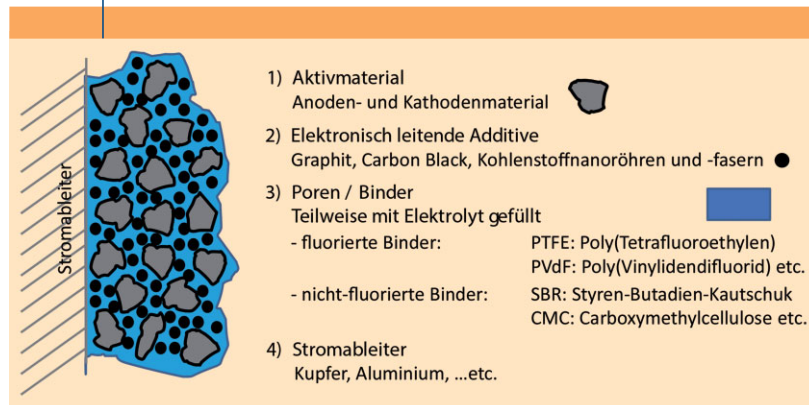
In der Tat gibt es sehr viele Möglichkeiten eine Batteriezelle zu „bauen“. Priorisiert man einen hohen Energieinhalt (= „Super-Batterie“) hilft Gleichung 4, die theoretische spezifische Energie einer Zelle zu ermitteln:

$$\text{Theoretische spezifische Energie [Wh/kg]} = \frac{\text{Kapazität[Ab]} \cdot \text{Zellspannung[V]}}{[m(\text{Anode}) + m(\text{Kathode})][\text{kg}]} \quad (4)$$

Für eine Super-Batterie benötigt man „einfach nur“ eine hohe Zellspannung und Aktivmaterialien mit einer großen Kapazität und einer geringen Masse.

Essentiell für eine Batteriezelle, z.B. eine Lithium-Ionen-Batteriezelle, sind aber nicht nur die aktiven Massen, es kommen noch weitere Komponenten hinzu, deren Massen in Gleichung 4 nicht berücksichtigt werden. Zu diesen zählen der ionenleitende Elektrolyt und bei Flüssigelektrolyten

ABB. 2 BEISPIELHAFTE ZUSAMMENSETZUNG EINER LIB-ELEKTRODE



**TAB. 1 | ELEKTROCHEMISCHE SPANNUNGSREIHE VON AUSGEWÄHLTEN REDOXPAAREN**

Halbzellreaktionen für die Reduktion		E <sup>0</sup> (V)	
Kathode	$2\text{KrF}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{KrF}_{(\text{aq})}^+ + \text{F}_{2(\text{g})}$	3,27	
	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}_{(\text{aq})}^-$	2,87	
	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1,78	
	$\text{CoO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1,42	
	$\text{MnO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1,23	
	$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	1,23	
	$\text{MnO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	0,95	
	$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	0,80	
	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	0,77	
	$\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}_{(\text{aq})}^-$	0,40	
	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	0,34	
	$2\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0	
	Anode	$\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$	-0,13
		$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0,40
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$		-0,45	
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$		-0,76	
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}_{(\text{aq})}^-$		-0,83	
$\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$		-1,66	
$\text{Be}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}_{(\text{s})}$		-1,847	
$\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$		-2,37	
$\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$		-2,71	
$\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}$		-2,868	
$\text{K}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}_{(\text{s})}$		-2,931	
$\text{Li}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$		-3,0401	
$\text{Sr}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Sr}_{(\text{s})}$		-4,1	

Elektrochemische Spannungsreihe der Normalpotentiale\* E<sup>0</sup> bei 25 °C bei 101,3 kPa; pH = 0 und einer Ionen-Aktivität\* von 1 (\* Ausnahmen: Wasserstoff und Sauerstoff im alkalischen Medium) in der Lösung

der die Elektroden voneinander trennende, elektronisch nichtleitende Separator sowie die inaktiven Materialien in den Elektroden. Eine Elektrode ist ein Komposit, der aus dem Aktivmaterial und den inaktiven Materialien besteht (Abbildung 2). Hierzu zählen elektronisch leitende Additive (z.B. Leitkohlenstoffe, wie Ruß (carbon black) oder Kohlenstoffröhren und Fasern), das Bindersystem (z.B. Natrium-Carboxymethylcellulose (CMC) oder Polyvinylidendifluorid (PVdF)), die Stromsammler (z.B. Al- oder Cu-Folie) sowie das Zellgehäuse.

Eine Batterie setzt sich dann aus mehreren parallel oder in Reihe geschalteten Zellen zusammen und benötigt darüber hinaus noch die Verbindungen zwischen den einzelnen Zellen und insbesondere in größeren Einheiten ein Strom-Spannungs- und Wärme-Managementsystem (Batterie-Management-System, BMS). In einem kompletten Batteriesystem machen die aktiven Materialien nur einen Bruchteil der Gesamtmasse aus.

Nicht nur eine geringe Masse der Aktivmaterialien und Inaktivmaterialien ist von Bedeutung um eine Hochenergie-Zelle zu entwickeln, sondern auch eine große Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode, welche zu einer

großen Zellspannung führt. Einige Beispiele für in der Batterietechnologie relevante Normal-Reduktionspotentiale sind in Tabelle 1 aufgeführt. Als Referenz wird üblicherweise die Standardwasserstoffelektrode mit einer H<sup>+</sup>-Ionen-Aktivität von 1 und einem Wasserstoffdruck von 1 bar = 100 kPa mit einem willkürlich definierten Potential von 0 V verwendet. Allerdings sind in der Tabelle die Normalpotentiale, also bei einem Atmosphärendruck von 1 atm (= 1,013 bar) angegeben, da diese weit häufiger in der Literatur verwendet werden. Die Unterschiede zwischen den Normal- und Standardwerten sind generell sehr klein.

Da in der Literatur meist die Normalpotentiale bei Normaldruck (bei 1 atm = 1,013 bar = 101,3 kPa) angegeben sind, wird diese alte Konvention auch in dieser Tabelle benutzt. Zum Vergleich: Standardbedingungen gelten bei Standarddruck = 1 bar = 100 kPa.

Die hier aufgezeigten Potentiale beziehen sich auf wässrige Elektrolytlösungen. Sie können abweichen, wenn nicht-wässrige Elektrolyte verwendet werden. Außerdem werden in Batteriezellen, insbesondere auf der Seite der Kathode, zwecks besserer Performance und Handhabbarkeit (wie Schwerlöslichkeit im Elektrolyten oder hoher Reversibilität der Redoxreaktionen) nicht die reinen Elemente bzw. deren Ionen, sondern Verbindungen dieser Elemente/Ionen wie Oxide, Fluoride, Phosphate, Sulfide eingesetzt.

Abbildung 3 zeigt schematisch die Kapazitäten und das Potential gegenüber der Referenzelektrode Li/Li<sup>+</sup> für verschiedene Metall-Anoden und die Luftsauerstoff-Kathode. Li, Be, Mg, und Al sind besonders günstige Anodenelemente für eine Super-Batterie. Aufgrund der Toxizität und geringen Verfügbarkeit fällt Be für die Praxis aus.

Elemente wie Pb, Cd und Zn werden in kommerziellen Batteriesystemen eingesetzt. Hier sind andere Eigenschaften als hohe Zellspannung und hohe spezifische Kapazität für den Einsatz entscheidend.

Jede Batteriezelle benötigt eine Elektrolytlösung oder kurz gesagt einen Elektrolyten. Der Elektrolyt sollte bei vernachlässigbarer elektronischer Leitfähigkeit in erster Linie eine gute Ionenleitfähigkeit gewährleisten. Darüber hinaus muss der Elektrolyt über die Lebensdauer der Batterie „kompatibel“ mit den Elektroden bleiben. Die Kompatibilität des Elektrolyten wird mit den meisten praktischen Batteriematerialien nicht über eine echte thermodynamische Beständigkeit erreicht, sondern über eine lang genug dauernde kinetische Stabilität, welche im Wesentlichen über die Bildung einer die Reaktivität herabsetzenden Deckschicht an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche erreicht wird. Ein Beispiel ist die kinetische Stabilität des Li-Metalls in geeigneten aprotischen Elektrolyten [1].

Die Stabilität der Elektrolyte gegenüber Lithium-Metall beruht auf einem Film, der sich zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten bildet. Ein Verständnismodell wurde 1979 entwickelt [2]. Es behandelt diesen Film als Zwischenphase von Elektrodenphase und Elektrolytphase und wies ihm Festelektrolyteigenschaften zu. Daher wird der Film „Solid Electrolyte Interphase (SEI)“ genannt.

### Die SEI: Der Schlüssel zur Lithium-Metall-Anode

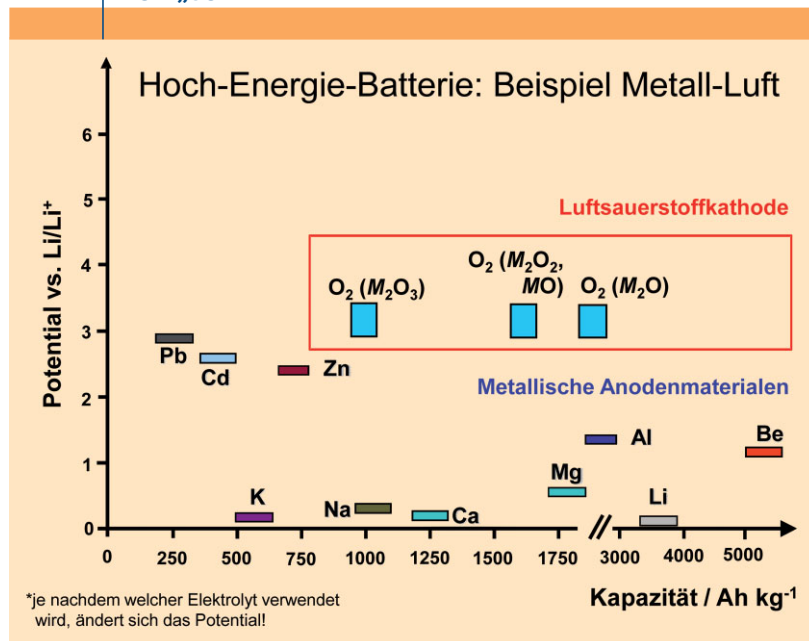
Eine schematische Darstellung der SEI auf metallischem Lithium zeigt Abbildung 4. Die SEI zeigt einzigartige elektrische Transporteigenschaften. In guter Näherung ist die SEI weiterhin gut für Lithium-Ionen durchlässig, verhindert aber den Übergang von Elektronen aus der Li-Metallanode in die Lösung bzw. den Zugang von Elektrolytkomponenten wie Anionen und Lösungsmittel zur Anode. Im Endeffekt bewirkt die SEI, dass die Korrosionsreaktion zwischen Anode und Elektrolyt gestoppt wird, die von einer Solvathülle umgebenen Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten von dieser Hülle getrennt werden und somit nur die „nackten“ Lithium-Ionen mit der Elektrode korrespondieren und die Anode über einen Lithium-Ionen-Transfer mit dem Elektrolyten und dem Gesamtsystem elektrochemisch aktiv bleibt.

Deckschichten mit den Prinzipieigenschaften der SEI, also ebenfalls elektronisch isolierend, aber gut genug ionendurchlässig, beobachtet man in vielen Batterien, so auch beim wohlbekanntem Bleiakkumulator mit der Deckschicht Bleisulfat [3]. Immer dann, wenn ein Elektrodenmaterial thermodynamisch nicht stabil mit dem Elektrolyten ist, braucht es die Bildung einer solchen Deckschicht. Dies gilt insbesondere auch für Metalle wie Na, Mg und Al, welche aufgrund besserer Verfügbarkeit als Alternative zu Lithium gesehen werden können. Diese Metalle sind wie Li sehr reaktiv und reagieren bei Kontakt mit dem Elektrolyten. Bilden die entstehenden Reaktionsprodukte keine Deckschicht auf der Elektrode, schreitet die Reaktion fort, bis das Metall bzw. der Elektrolyt aufgebraucht ist. Wenn sich aber eine Deckschicht bildet, die nicht ionenleitend ist, wird die Elektrode elektrochemisch inaktiv. Unter den leichten Alkali- und Erdalkalimetallen ist es bisher nur mit Lithium-Metall gelungen, eine elektronisch isolierende, aber ionisch leitende Deckschicht zu erzielen, welche über viele Jahre bis Jahrzehnte ihre Funktion behält und somit eine kommerzielle Anwendung in Batterien ermöglicht.

Die Forschung und Entwicklung an der Lithium-Metall-Batterie wurde in den 60er und 70er Jahren vor allem durch die starke Nachfrage für Militär- und Raumfahrtanwendungen vorangetrieben. Aber während sich die primäre Lithium-Metall-Batterie mit diversen Kathodenmaterialien für unterschiedlichste Anwendungen kommerziell durchgesetzt hat, sind die zahlreichen Versuche eine wiederaufladbare Lithium-Metall-Batterie zu kommerzialisieren bis heute gescheitert bzw. noch in einem Prototypstadium.

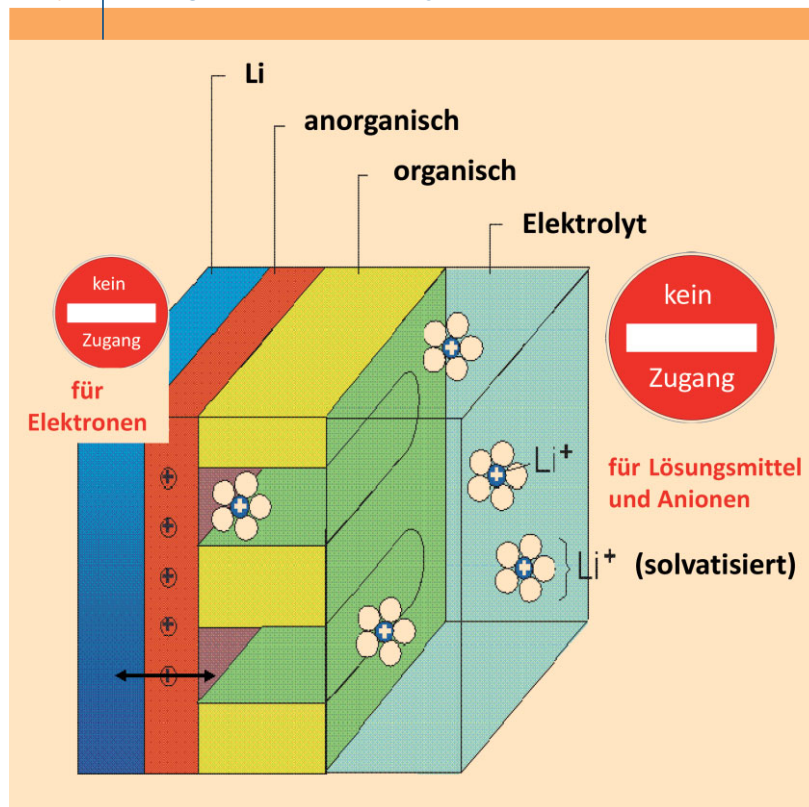
Die SEI, welche die Funktion der primären Lithium-Metall-Elektrode überhaupt erst möglich gemacht hat, ist ein Hindernis für die Wiederaufladbarkeit. Die SEI besteht aus diversen Produkten der Korrosionsreaktion von Li mit dem typischerweise verwendeten aprotischen organischen Elektrolyten und ist chemisch inhomogen aus Mikro- und Nanophasen zusammengesetzt. Die Lithiumabscheidung ist die Ladereaktion der Li-Metallanode, welche die Zurückführung der Lithium-Ionen durch die SEI und die Reduktion der Lithium-Ionen zu atomarem Lithium umfasst. Durch

ABB. 3 MATERIALIEN FÜR METALL-LUFT-ZELLEN ALS BEISPIEL FÜR „SUPER-BATTERIEN“



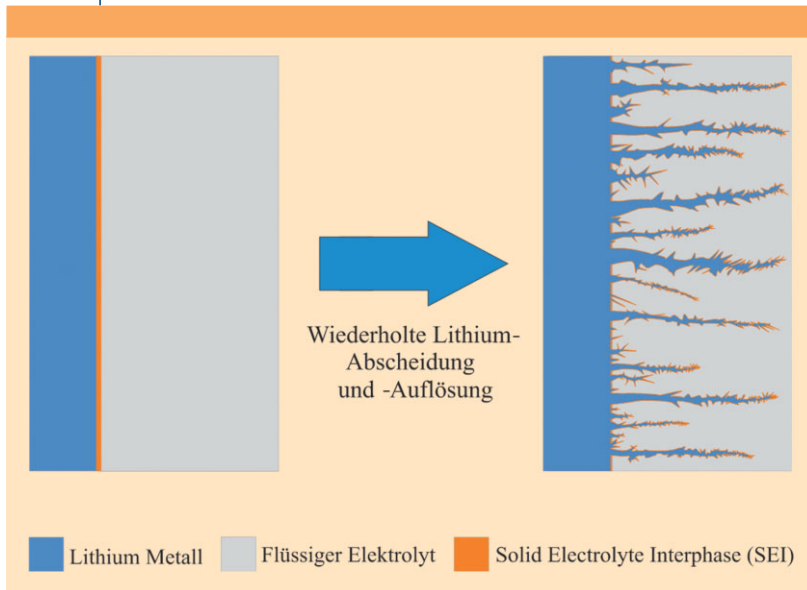
Eine möglichst große Potential-Differenz zwischen Luftsauerstoffkathode und Anode, also eine hohe Zellspannung, kombiniert mit einer hohen Kapazität pro Masse, ergibt eine hohe spezifische Energie der Zelle.

ABB. 4 LITHIUM-METALL-ELEKTRODE



Schematische Darstellung der SEI auf einer Lithium-Metall-Elektrode. Die SEI besteht aus anorganischen und organischen Komponenten und bildet sich bei Kontakt durch eine Korrosionsreaktion des Li-Metalls mit dem Elektrolyten, nach [4].

ABB. 5 | BILDUNG VON DENDRITEN IN EINEM FLÜSSIGEN ORGANISCHEN ELEKTROLYTEN AUF LITHIUM-METALL



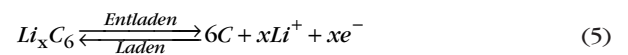
eine lokal inhomogen zusammengesetzte SEI verläuft der Lithium-Ionentransport auch lokal inhomogen: Dort, wo dem Ionentransport ein kleinerer Transportwiderstand entgegengesetzt wird, wird bevorzugt  $\text{Li}^+$ -Transport und damit Li-Metall-Abscheidung stattfinden. In Konsequenz bilden sich an diesen Orten zuerst zahnförmige Abscheidungen, die Dendriten, welche bei fortwährender Abscheidung zu Filamenten weiterwachsen. Auf diesen Dendriten/Filamenten bildet sich wieder eine inhomogene SEI, die wiederum eine inhomogene Abscheidung begünstigt, usw. Die Filamente können elektrochemisch inaktiv werden, z.B., wenn die elektronisch isolierende SEI den Kontakt zum Stromsammelner unterbricht und deshalb die Filamente bei der nächsten Entladung nicht vollständig wieder aufgelöst werden, so dass die Abscheidungsmorphologie nach mehreren Abscheidungs-Auflösungs-Zyklen dann verästelt und moos-

artig erscheint. Über wiederholte, teilweise irreversible Li-Abscheidvorgänge werden kumulativ Elektrolyt und Lithium für die SEI-Bildung irreversibel verbraucht und es entsteht Li-Metall mit großer Oberfläche (Abbildung 5).

Während über einen Einsatz von Überschussmaterial an Elektrolyt und Li-Metall die SEI-Verluste kompensiert werden konnten, wurde die hochoberflächige Li-Metall-Anode in Kontakt mit dem brennbaren organischen Flüssigelektrolyten zu einem Sicherheitsrisiko; die wiederaufladbare Lithium-Metall-Batterie hat sich nicht im Markt durchsetzen können. Auch wenn heute mit alternativen Elektrolyten wie Polymerelektrolyten und/oder ionischen Flüssigkeiten [5] im Labor oder in Prototypzellen deutlich bessere Erfolge erzielt werden, musste die breite Kommerzialisierung von Lithium in Akkumulatoren einen anderen Weg gehen.

### Von der Metall-Anode zur Lithium-Ionen-Wirtselektrode – Der Weg zur Lithium-Ionen-Batterie

Die Grundlage für einen Ersatz der Li-Metall-Anode ist der Einsatz von Wirtsmaterialien, die Lithium-Ionen einlagern können (bei schichtartigen Wirtsverbindungen spricht man auch von interkalieren bzw. Interkalation). Enthält die Anode (negative Elektrode) keine Lithium-Ionen, muss die Kathode (positive Elektrode) als reversible Quelle für Lithium-Ionen dienen. Das kommerziell wichtigste Beispiel für eine Lithiumeinlagerungsverbindung für die Anode ist Graphit. Graphit kann bis zu 1 Lithium-Ion pro 6 Kohlenstoffatome auf festgelegten Gitterplätzen reversibel aufnehmen (Gleichung 5) [6, 7].

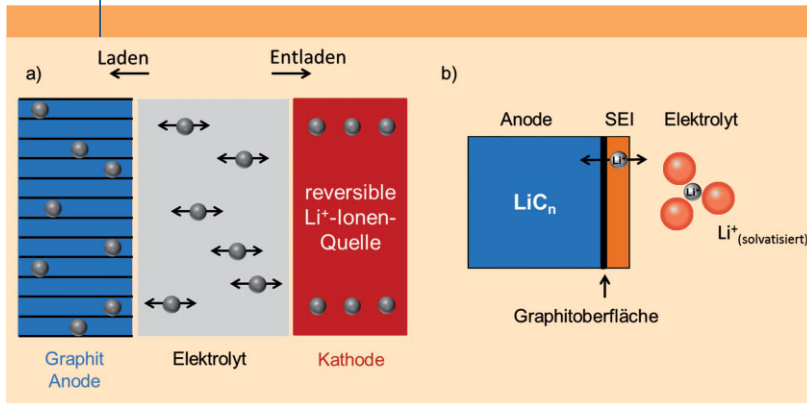


Graphit ist ein mischleitendes Wirtsmaterial, kann also sowohl Ionen als auch Elektronen leiten, was generell den Einlagerungsmechanismus begünstigt.

Die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie mit Graphitanode zeigt Abbildung 6. Formal wandern die Lithium-Ionen von der Lithium-Ionen-Quelle (Kathode) bei der Ladung durch den Elektrolyten und interkalieren in die Anode. Beim Entladen der Batterie kehren sich die Ionentransportvorgänge um.

Lithiiertes Graphit ist so reaktiv gegen den Elektrolyten, das er auch durch eine SEI geschützt werden muss. Die SEI auf dem Graphit bildet sich großteils *in-situ* während des ersten Ladevorganges der Zelle direkt auf der Oberfläche des Graphits, wobei ein Teil des Elektrolyten zersetzt wird und die Zersetzungsprodukte einen Teil der Lithium-Ionen irreversibel in der SEI binden [8]. Diese Verluste an Elektrolyt und Lithium-Ionen müssen im Materialeinsatz für den Zusammenbau der Zelle mit berücksichtigt werden. Beim Ladevorgang macht sich die Ladung, welche irreversibel für den Aufbau der SEI verbraucht wird, als Kapazitätsverlust („Irreversible Kapazität“) bemerkbar, da sie beim nachfolgenden Entladevorgang nicht zurückgewonnen werden kann.

ABB. 6 | LITHIUM-IONEN-BATTERIE



a) Schema einer Lithium-Ionen-Batterie mit einer Einlagerungskathode als Lithium-Ionen-Quelle sowie mit Graphit als Lithiumeinlagerungsverbindung für die Anode.  
b) SEI auf einer Graphitanode.

Um die Ladungs- und Materialverluste zu minimieren und die SEI mit einem geringen Lithium-Ionen-Transportwiderstand zu versehen, werden bei der SEI-„Formierung“ im ersten Zyklus besondere Maßnahmen ergriffen. Dieses übernimmt der Zellhersteller, so dass im Gegensatz zu den Nickel-Metallhydrid und Nickel-Cadmium-Systemen [3] immer geladene, (=formierte) Lithium-Ionen-Zellen zum Konsumenten kommen. Die SEI-Bildung kann und muss im ersten Zyklus professionell durchgeführt und kontrolliert werden. Als „besondere Maßnahmen“ kommen ausgefeilte Formierungsprogramme beim Laden und mit Elektrolytadditiven speziell auf eine optimierte SEI-Formierung abgestimmte Elektrolytlösungen zum Einsatz.

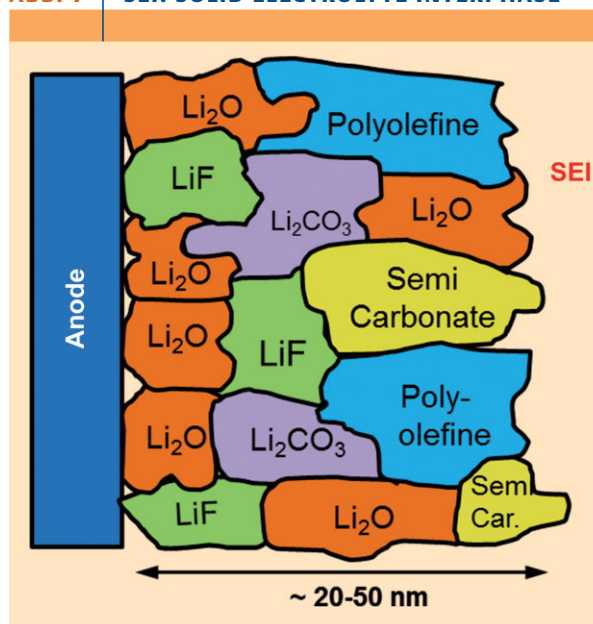
Die SEI wird als Mikro- bis Nano-Komposit von anorganischen und organischen Zersetzungsprodukten angesehen (Abbildung 7). Der Lithium-Ionen-Transport kann zwischen den Korngrenzen innerhalb des Komposits verlaufen. Kleine Körner, also viele Korngrenzen, begünstigen einen raschen Ionentransport durch die SEI. Eine Vergrößerung des SEI-Mosaiks bei der Alterung von LIBs setzt den Ionentransportwiderstand hoch.

Während an der Oberfläche der Lithiummetall-Anode SEI-Bildung und Ladungsspeicherung bei der Li-Abscheidung lokal miteinander konkurrieren, was letztendlich zu unkontrollierbarem Dendritenwachstum führt, sind bei Lithiumeinlagerungsverbindungen die Vorgänge der Ladungsspeicherung im Graphitvolumen und der SEI-Bildung an der Grenzfläche Graphitoberfläche-Elektrolyt lokal voneinander separiert und dadurch kontrollierbar. Nur deshalb kann Graphit reversibel und zuverlässig Tausende von Lade-Entlade-Zyklen liefern. Die kontrollierte Bildung einer effektiven SEI ist der Schlüssel zur Lithium-Ionen-Technologie gewesen und wird auch die Grundlage für zukünftige wiederaufladbare Hochenergiebatterietechnologien sein.

Mit Graphit als Anodenmaterial kann bei richtigem Betrieb die Bildung von Li-Metall-Dendriten vermieden werden, was die Lithium-Ionen-Batterien unvergleichlich sicherer macht als eine Lithium-Metall-Batterie. Gleichzeitig sind die Graphit-Einlagerungselektroden hochreversibel, hocheffizient und lebensdauerstark und können – richtig ausgelegt – sehr hohe Entladeleistungen liefern.

Andererseits hat die „Verdünnung“ des Lithiums mit Graphit drastische Auswirkungen auf die Kapazität. Im Gegensatz zur theoretischen spezifischen Kapazität von Lithium-Metall von 3.860 Ah/kg hat Graphit eine theoretische spezifische Lithiumspeicherkapazität von 372 Ah/kg (was 339 Ah/kg im geladenen, also lithiierten Zustand entspricht). Lithium-Ionen-Batterien verwenden sowohl für die Anode und Kathode Einlagerungsmaterialien. Die Lithiumspeicherkapazitäten der typischen Kathodenmaterialien vom Typ Lithium-Metalloxid ( $\text{LiMO}_2$ ) oder Lithium-Metallphosphat ( $\text{LiMPO}_4$ ) (Übergangsmetalle  $M$  sind üblicherweise Co, Ni, Mn und Fe und deren Mischungen) sind sogar noch niedriger als die des Graphits. In einer Lithium-Ionen-Zelle müssen pro Lithium-Ion (und dazugehörigem

ABB. 7 SEI: SOLID ELECTROLYTE INTERPHASE



**Schematische Darstellung der SEI auf einer graphitischen Anode. Die Zusammensetzung des SEI-Komposits weist auf eine Elektrolytlösung hin, welche  $\text{LiPF}_6$  als Leitsalz und organische Carbonate als Lösungsmittel enthält. In Analogie zu Abbildung 4 sind die anorganischen SEI-Produkte elektrodenah und die organischen SEI-Produkte elektrolytnah angeordnet, was in Bezug auf alle möglichen Elektrolyte eine Vereinfachung darstellt.**

Elektron) zwei Wirtsmaterialplätze zur Verfügung gestellt werden; von einem Platz „startet“ das Lithium-Ion, beim anderen Platz ist es im Ziel.

Betrachtet man die Wirtsmaterialien als „Verpackung“ für Lithium-Ionen und Elektronen und berücksichtigt man, dass die Inaktivmaterialien der Zelle wie Elektrolyt, Separator, Binder, Additive und Zellgehäuse nur zur Masse der Zelle, aber nicht zur Kapazität beitragen und deshalb auch als Verpackungsmaterial angesehen werden können, bleiben je nach verwendeter Zellchemie und Zelldesign 1–3 Gewichtsprozent an Lithium-Ionen für die Kapazität übrig. Die Lithium-Ionen-Zelle ist also eine Mogelpackung: es steht „Lithium-Ionen“ darauf, aber 97–99 Gewichtsprozent einer Zelle sind „Verpackung“. Diese Überlegung ist auch deshalb wichtig, da die Akzeptanz der Batterie für Anwendungen wie das Elektrofahrzeug von der Reichweite abhängt und diese korreliert direkt mit der Kapazität.

Im Vergleich zu den Energieinhalten anderer Zellchemien für wiederaufladbare Batterien sieht die Lithium-Ionen-Zelle aber recht gut aus. Wollte man mit einer Batterie ein Auto 1.000 km weit fahren, so würden die Lithium-Ionen Zellen in einer solchen Batterie ein Gewicht von nicht weniger als 1.000 kg zusammenbringen. Tabelle 2 zeigt verschiedene Batteriezellentypen im Vergleich. Zum Gewicht der Zellen müsste man auf Batterieebene noch das Gewicht des Batteriesystems und des Batteriemagements dazurechnen.

**TAB. 2 | SPEZIFISCHE ENERGIE UND GEWICHT DER RESULTIERENDEN BATTERIEZELLEN**

Zellsystem	Spezifische Energie der Batteriezellen [Wh/kg]	Gewicht der Batteriezellen [kg]
Bleiakkumulator	30	6.000
Nickel-Metall-Hydrid-Akkumulator	80	2.250
Lithium-Ionen-Akkumulator	180	1.000
„Super Batterie“-Akkumulator	1.000	180

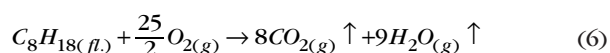
Berechnetes Gewicht für die Zellen einer Batterie bei einer zurückgelegten Strecke von 1.000 km mit einer einzigen Batterieladung. Es wird davon ausgegangen, dass für diese Strecke 180 kWh Energie benötigt werden.

Bis zu 1.000 Wh/kg ist ein sehr ambitioniertes Ziel und die diversen Chemien für „Super-Batterien“ befinden sich derzeit allesamt noch in der Forschungsphase. Dazu gehören auch die Lithium-Luft-Zellen (vergleiche Abbildung 3).

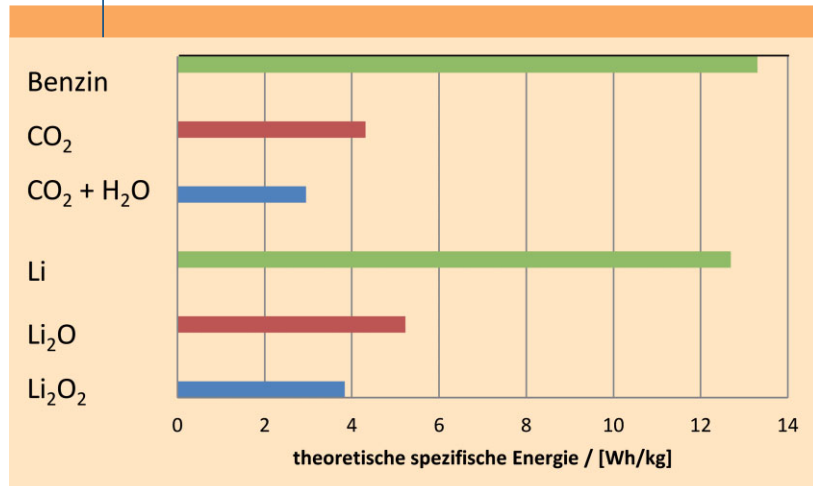
### Benzin und Lithium: Ein Vergleich

Beim Vergleich von Batterien mit Benzin in einem Verbrennungsmotor wird neben der schnelleren Betankbarkeit auch immer die deutlich längere Reichweite des Benzinmotors angeführt. Haben Batterien wirklich einen so viel geringeren Energieinhalt als Benzin? Eine Antwort kann der energetische Vergleich der thermischen Verbrennung von Benzin mit der „elektrochemischen Verbrennung“ von Lithium bringen.

Im Verbrennungsmotor wird Benzin (mit der Hauptkomponente Oktan,  $C_8H_{18}$ ) mit Hilfe des Luftsauerstoffs verbrannt und reagiert zu Kohlenstoffdioxid und Wasser, welche bei den Temperaturen des Abgases als gasförmige Produkte in die Umwelt ausgestoßen werden (Gleichung 6).

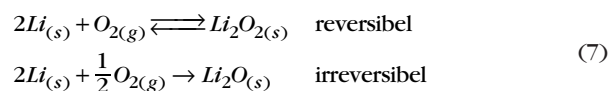


**ABB. 8 | VERGLEICH DER THEORETISCHEN SPEZIFISCHEN ENERGIEN ...**



... von Benzin und Li, mit und ohne Berücksichtigung des Gewichts der Reaktionsprodukte.

Im Vergleich hierzu betrachten wir die Lithium-Luft-Batterie, bei der die aktive Luftkomponente ebenfalls der Sauerstoff ist. Die Produkte der Reaktion verbleiben allerdings als festes Lithiumoxid bzw. Lithiumperoxid in der Batteriezelle zurück (Gleichung 7), wobei sich die Reaktion zu Lithiumperoxid reversibel gestalten lässt. Ein entscheidender Vorteil der Lithium-Luft-Zelle ist demnach, dass sich nach einer Wiederaufladung die Batterie wieder verwenden lässt.



In Abbildung 8 sind die spezifischen Energiewerte der beiden Prozesse aufgezeigt. Benzin allein hat eine spezifische Energie von 13,30 kWh/kg. Im Gegensatz dazu hat Lithium allein eine spezifische Energie von 12,69 kWh/kg. Das Benzin hat demnach einen etwas höheren Energieinhalt als Lithium, aber die Werte sind nicht sehr unterschiedlich.

Die Lithium-Luft-Zelle wird mit zunehmenden Entladegrad durch die Aufnahme des Luftsauerstoffs immer schwerer, während das Fahrzeug mit Verbrennungsmotor durch den leerer werdenden Tank immer leichter wird.

Im vollständig entladenen Zustand mit dem gewünschten Entladeprodukt  $Li_2O_2$  hat das Lithium-Luft-System dann einen Energieinhalt von 3,84 kWh/kg. Die Batterie und das Fahrzeug müssen entsprechend ausgelegt werden, um die zusätzliche Masse und Volumen unterzubringen und konstruktiv zu tragen. Würde man beim Benzin-Luft-System die Gase  $CO_2$  und  $H_2O$  nicht in die Atmosphäre „entsorgen“, sondern auch an Bord des Fahrzeugs speichern, würde auch das Fahrzeug mit Verbrennungsmotor eine starke Gewichtszunahme zeigen. Es ergibt sich für diesen Fall eine spezifische Energie für das Benzin von 2,95 kWh/kg. In Konsequenz ist der Verbrennungsmotor mit Benzin der Batterie nur solange energetisch überlegen, wie die Reaktionsprodukte abgestoßen werden. Müsstest die Abgase zum Schutz der Umwelt aufgefangen und mitgeführt werden, so nähme die spezifische Energie mit der Fahrdistanz sehr stark ab.

Verbrennungsmotoren produzieren in vielen Fällen deutlich mehr als 100 g  $CO_2$  pro km und Fahrzeug und es gibt weltweit ca. 1 Milliarde PKW. Ihr Erfolg und ihre Akzeptanz in der Bevölkerung basieren auf einem Reaktionsmechanismus, der Luftsauerstoff verbraucht und das Treibhausgas  $CO_2$  in die Atmosphäre abstoßen MUSS. „Glücklicherweise“ ist  $CO_2$  ein geruchloses Gas und kein schwarzes, übelriechendes Pulver.

Der Luftsauerstoff ist dabei hinsichtlich der Kosten als auch der Masse als „geschenkt“ einzustufen. Würde man ein Verbrennungsfahrzeug auf dem luftatmosphärenfreien Mond betreiben, müsste man den im Vergleich zum Benzin schweren Luftsauerstoff zusätzlich mitführen und das würde die spezifische Energie des Verbrennungsvorgangs massiv herabsenken.

Einfach gesagt müssen Akkumulatoren Aktivmassen für Minus- und Pluspol und komplexe Vorrichtungen für die

Wiederaufladbarkeit mitführen, während für den Verbrennungsmotor nur *ein* Tank für Benzin ausreicht und die Verbrennung als vergleichsweise einfacher Einwegprozess ausgelegt werden kann. Brennstoffzellen haben den Vorteil, dass auch hier im terrestrischen Betrieb Luftsauerstoff in einem Einwegprozess verwendet werden kann, allerdings gibt es hier für den Marktdurchbruch andere Herausforderungen.

Im Zusammenhang mit CO<sub>2</sub>-Emissionen wird immer wieder angeführt, dass bei der Erzeugung des zur Ladung genutzten Batteriestroms je nach Kraftwerksmix auch CO<sub>2</sub> im Kraftwerk produziert wird. Batterien werden erst dann bei Betrieb auch global CO<sub>2</sub>-frei, wenn die zur Ladung notwendige Stromerzeugung mit erneuerbaren Energieträgern realisiert wird. Damit hätte man auf der anderen Seite auch eine elegante Speicherlösung für den zeitweisen Überschuss an Strom aus erneuerbaren Energien.

### Zusammenfassung

In einem zweigeteilten Aufsatz berichten wir über die Grundlagen und diversen Zellchemien von Hochenergieakkumulatoren. Hier, im ersten Teil, haben wir beschrieben, welche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, um eine wiederaufladbare Batterie mit hohen Energieinhalten pro Gewicht, also eine „Superbatterie“ zu realisieren. Dabei haben wir festgestellt, dass die Hochenergie-Zukunftstechnologien Brennstoffzelle als auch Metall-Luft-Zelle schon zu Anfang der Batteriegeschichte entdeckt wurden, und dass eine Superbatterie mit Elektroden auf der Basis von Li-Metall bzw. Li-Einlagerungsmaterialien im Moment am vielversprechendsten erscheint. Im nächsten Teil werden wir diese Li-Batterietechnologien im Detail beschreiben, aber auch Alternativsysteme vorstellen. Allen Batteriesystemen ist gemein, dass sie einem anderen energieliefernden Reaktionsmechanismus als eine thermische Verbrennung folgen. In Hinsicht auf elektromobile Anwendungen ist ein Vergleich der Energieanhalte von Batterie und Benzinverbrennungsmotor deshalb nur bedingt fair und zielführend.

### Summary

Without lithium ion batteries today's society is not imaginable. Mobile phones, notebooks, tablet PCs, photo cameras or handheld consoles, all these battery powered devices equipment have become essential for our daily lives. Only the high energy density, the proven reliability and the long life of the lithium ion battery (LIB) technology make it possible, to operate portable consumer electronics devices in that manner that we are used to. LIBs are also considered for application in electro mobility and for stationary storage of renewable energy. Here significant advances in R&D as well as in application have been made in the last years, and the expectations for the future of this technology are still growing.

Can the LIB or an alternative battery system fulfill these expectations? Will there be a new “super battery” chemistry? Are there new fields of research in battery chemistry and – technology for tomorrow and where?. These questions will

be addressed by two articles on “High energy density accumulators”.

### Schlagwörter

Lithium-Ionen-Batterien, Metall-Luft-Zelle, Hochenergieakkus

### Danksagung

Wir möchten uns beim Bundesministerium für Forschung und Bildung (BMBF) und beim Bundeswirtschaftsministerium (BMWi) für die Förderung insbesondere über das Projekt MEET-HiEnD (03X4634A) und bei der Universität Münster für die finanzielle Unterstützung bedanken. Außerdem bedanken wir uns bei Martin Kolk für die Hilfe beim Erstellen vieler Graphiken in diesem Artikel.

### Literatur

- [1] W. S. Harris, *Masterarbeit: „Electrochemical Studies in Cyclic Esters“*, Radiation Laboratory Berkeley, University of California, Berkeley, CA (USA), 1958.
- [2] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 2047–2051.
- [3] M. Winter und J. O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 252–266.
- [4] M. Winter und J. O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 320–332.
- [5] B. Rupp, M. Schmuck, A. Balducci, M. Winter und W. Kern, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2986–2990.
- [6] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr und P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 725–763.
- [7] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman und J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 783–789.
- [8] M. Winter, *Z. Phys. Chem.* **2009**, 223, 1395–1406.

### Die Autoren



Peter Bieker wurde 1981 in Cloppenburg geboren. Nach dem Studium der Chemie und Mathematik (2007) und der Promotion in Physikalischer Chemie (2010) bei Prof. M. Schönhoff in Münster wechselte er in den Arbeitskreis von Prof. M. Winter in Münster. Nach der Übernahme einiger Projekte im Bereich der Lithium-Luft-Batterien und der Lithium-Metall-Batterien leitet er das Kompetenzfeld Next-Generation-Batteries am MEET Batterieforschungszentrum in Münster seit 2012. Seit 2014 ist er als akademischer Rat am Institut für Physikalische Chemie in Münster tätig. Seine Arbeitsgebiete sind: Elektrochemische Stromquellen und insbesondere Lithium-Metall-Akkumulatoren.



Der Chemiker Martin Winter arbeitet und forscht seit mehr als ca. 25 Jahren im Bereich der elektrochemischen Energiespeicherung und Energiewandlung. Derzeit hält er eine Professur für „Angewandte Materialwissenschaften zur elektrochemischen Energiespeicherung und Energiewandlung“ am Institut für Physikalische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität (WWU) Münster. Die Professur ist hervorgegangen aus einer Stiftungsprofessur, die von den Unternehmen Volkswagen AG, Evonik Industries AG und Rockwood Lithium GmbH von 2008 bis 2012 gesponsert wurde. Darüber hinaus ist Martin Winter Gründer und wissenschaftlicher Leiter des MEET Batterieforschungszentrums der WWU Münster. MEET steht für „Münster Electrochemical Energy Technology“. Seit Januar 2015 ist er auch Gründungsdirektor des Helmholtz-Institut Münster HI MS „Ionics in Energy Storage“.

### Korrespondenzadresse:

Dr. Peter Bieker,  
MEET Batterieforschungszentrum,  
Institut für Physikalische Chemie,  
Corrensstr. 28/30  
und 46  
48149 Münster