

Batterien wie Sand am Meer

Silizium-Anoden versprechen höhere Reichweiten für die Elektromobilität der Zukunft

Lukas Köbbing, Arnulf Latz, Birger Horstmann

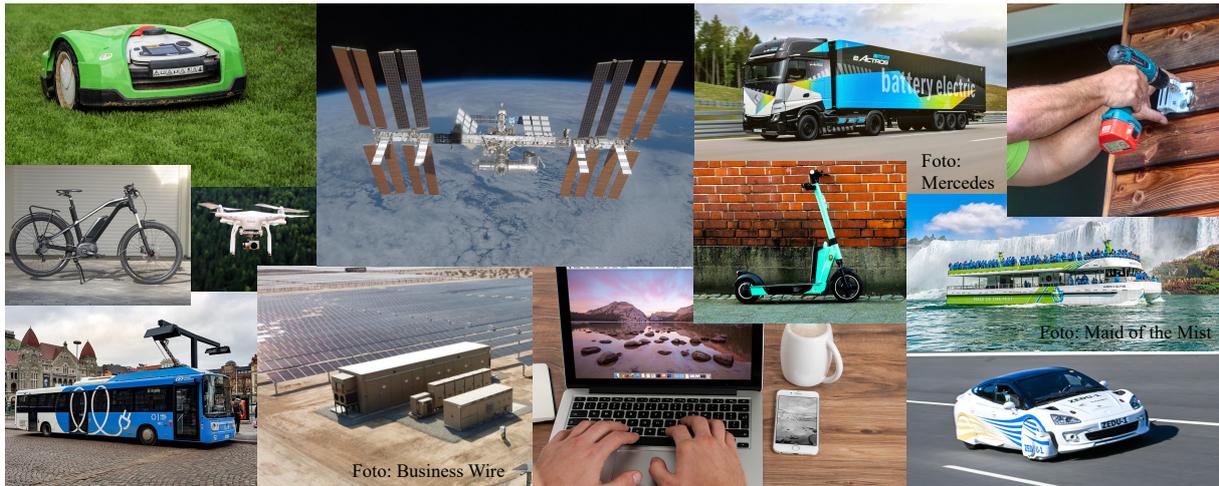


Abbildung 1: Titelbild: Collage Batterieanwendungen

Vorspanntext

Lithium-Ionen-Batterien verwandeln unsere Welt in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens, weil sie Innovationen wie Smartphones, Laptops, Drohnen und E-Bikes ermöglichen. Der branchenübergreifende Erfolg der wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterie basiert auf der Verwendung von Graphit als Anodenmaterial. Batterien mit Graphit zeichnen sich durch ihre Sicherheit und Langzeitstabilität aus, haben aber nur eine vergleichsweise geringe Energiedichte. Um die Kapazität der Batterie zu steigern und somit einen noch breiteren Anwendungsbereich zu ermöglichen, suchen Wissenschaft und Industrie nach verbesserten Komponenten. Silizium verspricht eine deutlich erhöhte Energiedichte und wird als aussichtsreiche Zwischenstufe auf dem Weg zu reinen Lithium-Metall-Anoden gesehen.

Artikel

Das steigende Interesse an mobilen Elektronik-Anwendungen sowie die Ölkrise in den 1970er Jahren haben die Suche nach neuartigen wiederaufladbaren Batterien mit höheren Energiedichten befeuert. Seit der Kommerzialisierung der Lithium-Ionen-Batterie Anfang der 1990er Jahre hat sie viele Bereiche unseres Lebens revolutioniert: Sie ermöglicht die Elektromobilität, ist für die Unterhaltungselektronik unverzichtbar und trägt zur Netzstabilisierung bei. Für Elektroautos und stationäre Zwischenspeicher sind Batterien aufgrund ihrer äußerst hohen Effizienz interessant. Verglichen mit dem Batterie-Elektroauto benötigen Brennstoffzellen die rund 3-fache und E-Fuels die rund 5-fache Primärenergie für die gleiche Wegstrecke [1, 2]. Gleichzeitig weisen kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien eine gute Lebenserwartung auf. Sie können je nach Design und Gebrauch eine Lebensdauer von über 20 Jahren [3] beziehungsweise mehreren Tausend Vollzyklen bis zu einer Restkapazität von 80% erreichen [4]. Die Lebensdauer kann beim Einsatz zur Netzstabilisierung bei konstanter Temperatur, moderaten Strömen und Optimierung auf einen meist mittleren Ladezustand auf über 5.000 und sogar 10.000 Vollzyklen gesteigert werden

[4]. Ein weiterer Vorteil der Batterie im Vergleich zu Wasserstoff oder E-Fuels ist, dass keine Gase oder Flüssigkeiten transportiert und zugeführt werden müssen. Das System ist somit einfach und schnell zu installieren sowie im Betrieb wartungsarm.

Tatsächlich haben Elektroautos bereits eine lange Geschichte hinter sich - sogar eine längere als Verbrennungsmotoren. Der erste elektrisch betriebene PKW wurde schon im Jahre 1888 hergestellt. Große Anstrengungen zur Serienfertigung von E-Mobilen gab es in den 1990er Jahren als Reaktion auf steigende Ölpreise. Eine weite Verbreitung dank gesteigerter Reichweiten und sinkender Anschaffungskosten machten allerdings erst die Etablierung der Lithium-Ionen-Batterien und die großindustrielle Zellfertigung in den letzten Jahren möglich. Die Batterie bleibt trotz massiver Preissenkungen mit circa 100-150€/kWh [5] das kostenintensivste Bauteil und bestimmt wesentliche Charakteristika des Automobils wie Reichweite und Ladegeschwindigkeit. Wegen des hohen Eigengewichts der Batterie von rund 500kg in einem PKW wird sie seit ein paar Jahren sofern möglich im Boden eines Fahrzeugs eingebaut, um einen niedrigen Schwerpunkt zu garantieren. Im Folgenden möchten wir den Aufbau und die Funktionsweise von Batterien darstellen.

Einführung Batterien

Batterien erzeugen eine elektrisch nutzbare Spannung durch die Potentialdifferenz zwischen Elektronen in der Anode und der Kathode. Elektronen haben in der Anode eine hohe Energie also ein niedriges elektrisches Potential (negative Elektrode). In der Kathode haben Elektronen eine niedrige Energie also ein hohes elektrisches Potential (positive Elektrode). Mit dem äußeren Stromkreis wird die Batterie kontrolliert. Damit dort Elektronen fließen können, wandern Ionen im Inneren der Batterie von einer Elektrode zur anderen. In Lithium-Ionen-Batterien übernehmen diese Rolle die Lithium-Ionen. Sie bewegen sich durch einen Elektrolyten, der nur Ionen aber keine Elektronen leitet. Im geladenen Zustand ist neutrales Lithium mit hoher potentieller Energie in der Anode eingelagert, im entladenen Zustand befindet es sich mit niedriger potentieller Energie in der Kathode. Um einen direkten Kontakt zwischen Anode und Kathode und somit einen Kurzschluss zu vermeiden, werden die beiden Aktivmaterialien von einem Separator getrennt (siehe Abb. 2(b)).

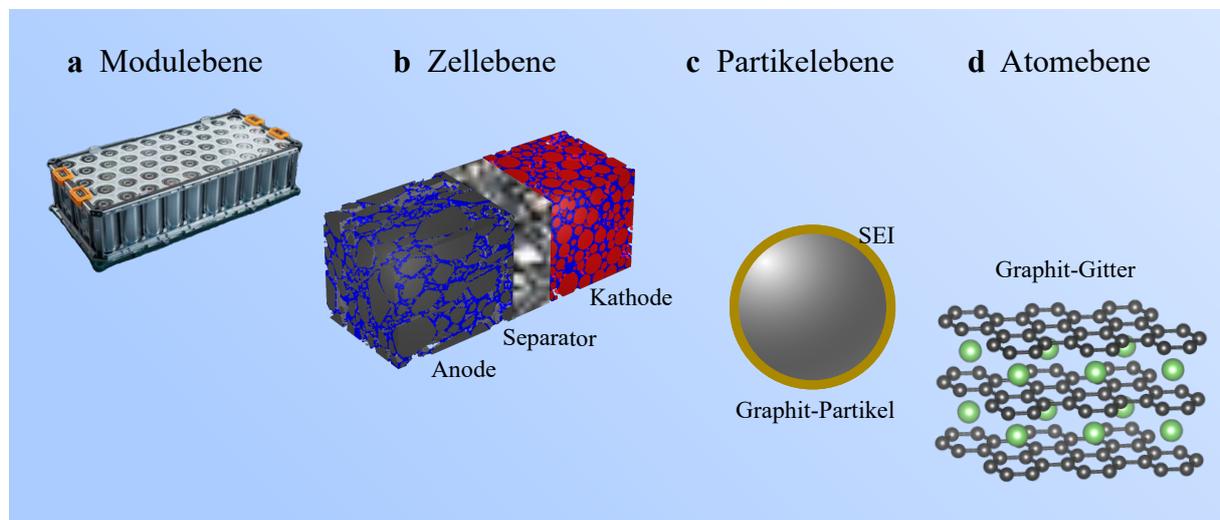


Abbildung 2: Aufbau einer Batterie auf verschiedenen Größenordnungen.

Der Transport von Lithium-Ionen durch die Batteriezelle beim Laden und Entladen über eine Größenordnung von $100\ \mu\text{m}$ wird durch die Verwendung eines flüssigen Elektrolyten ermöglicht. Er besteht aus einem Lösungsmittel und einem darin gelösten Lithiumsalz. Die Batteriezelle wird mit dem Elektrolyten befüllt, sodass der Elektrolyt alle Poren und Zwischenräume füllt. Beim Laden der Batterie führt eine angelegte Spannung zum Transport der Lithium-Ionen von der Kathode zur Anode, wobei Energie in der Batterie gespeichert wird. Beim Entladen wird diese Energie durch den Transport von Lithium-Ionen von der Anode zur Kathode wieder freigesetzt.

Ein wesentliches Merkmal von Batterien in Elektroautos oder Smartphones ist die maximale Ladegeschwindigkeit. Dabei ist die maximale Leistungszufuhr, die häufig auf Schnellladern angegeben wird, auf Materialebene nur bedingt aussagekräftig. Stattdessen wird die Ladegeschwindigkeit in der Batteriefor-

schung üblicherweise als Verhältnis aus Leistungszufuhr zu Kapazität angegeben. Man spricht dabei von der C-Rate. Beispielsweise heißt eine C-Rate von 2C, dass die Batterie in einer halben Stunde vollständig geladen werden kann. Die C-Rate wird in der Regel dadurch limitiert, wie schnell Lithium in der Anode eingelagert werden kann. Für hohe Ladezustände der Batterie läuft dieser Prozess langsamer ab als im mittleren Bereich des Ladezustands, weshalb die Ladegeschwindigkeit dann reduziert werden muss. Unter guten Bedingungen kann in einem weiten Ladebereich mit einem konstanten, maximalen Strom (constant current, CC) geladen werden. Die letzten Prozente des Ladezustands erfolgen langsamer mit konstanter Spannung (constant voltage, CV). Dieses Standard-Ladeprotokoll wird daher kurz CC-CV genannt. Automobilhersteller geben den Bereich einer Schnellladung aus diesem Grund meist zwischen circa 10% und 80% an.

Eine weitere Steigerung der Ladegeschwindigkeit würde dazu führen, dass Lithium nicht mehr in der Anode eingelagert werden kann, sondern als Metall auf der Anode abgeschieden wird. Dieser Prozess wird Lithium-Plating genannt und kann gerade beim Laden im oberen Bereich größer 80% auftreten. Durch Lithium-Plating geht zyklisierbares Lithium verloren, wodurch ein Kapazitätsverlust der Batterie bewirkt wird. Im schlimmsten Fall kann dieser Effekt durch inhomogene Lithium-Abscheidung sogar zu einem Kurzschluss innerhalb der Batterie führen. Um solche Szenarien zu verhindern, wird das Verhalten der Batterie permanent überwacht und durch ein Batterie-Management-System gesteuert. Es kontrolliert den Zustand der Batterie im Hinblick auf Ladung und Alterung und passt Ladeströme auch abhängig von Umgebungsbedingungen an. Bei Kälte ist der Transport von Lithium-Ionen zum Beispiel verlangsamt, sodass das Batterie-Management-System den Ladestrom drosselt oder eine Temperierung der Batterie einleitet. Das Thermomanagement spielt dabei eine besondere Rolle, da die Batterie bei Kälte beheizt und bei extremer Hitze oder Erhitzung durch Schnellladen gekühlt werden muss.

Die Batterie im Fahrzeug besteht in der Regel aus einzelnen Batteriezellen, die zu Modulen verbaut werden (siehe Abb. 2(a)). Eine Fahrzeugbatterie (Pack) besteht wiederum aus mehreren Modulen. Einerseits hat das den Vorteil, dass einzelne Module bei Defekten ausgetauscht werden können und das Thermomanagement auf Modulebene funktioniert. Andererseits wird durch diese zusätzliche Ebene mehr Verpackungsmaterial benötigt, wodurch die Fahrzeugbatterie größer und schwerer wird. Seit Kurzem wird daher zunehmend auf die Modulebene verzichtet und ein sogenanntes Cell-to-Pack-Design verwendet, um die Energiedichte der Batterie zu steigern. Eine weitere Steigerung verspricht das Cell-to-Chassis-Design, bei dem die Batteriezellen direkt in die Karosserie integriert werden. Der Wegfall der Packebene stellt allerdings eine Hürde für die mechanische Stabilität der Batterie und das Thermomanagement dar.

Verbesserungspotential

Seit den letzten Übersichtsartikeln zu Batterien im Physik Journal^{1,2} haben Forschung und Industrie die aktuell verfügbaren Batterien stetig verbessert. Die Optimierungen geschehen im Hinblick auf unterschiedlichste Eigenschaften wie gravimetrische Energiedichte (Wh/kg) und volumetrische Energiedichte (Wh/l), Energieeffizienz, Lebensdauer, Nachhaltigkeit der Rohstoffe und Recycling, Produktionskosten, Ladegeschwindigkeit, Temperaturfenster und nicht zuletzt Sicherheit. Eine Verbesserung einer Eigenschaft wird häufig von einer Verschlechterung in einem anderen Bereich begleitet. Daher gilt es auch immer, die Batterie auf den Anwendungsfall zu optimieren und entsprechende Kompromisse bei nachrangigen Eigenschaften einzugehen.

Eine grundlegende Beschleunigung und wichtige Impulse für die Entwicklung liefern die Modellierung und Simulation von Batterien auf allen Skalen (siehe Abb. 3). Auf der kleinsten Skala einzelner Atome und Moleküle kommt der Einfluss der Quantenchemie zum Tragen, in der zukünftig auch Quantencomputer bei der Berechnung komplizierter Systeme genutzt werden sollen. Eine Ebene darüber findet die Modellierung von Partikeln, Grenzflächen und Grenzschichten statt. Auf der obersten Ebene wird das Verhalten einer kompletten Zelle oder eines Batterie-Packs simuliert. Immer häufiger kommen bei der Modellierung und Simulation Methoden des maschinellen Lernens und der künstlichen Intelligenz zum Einsatz. Ein digitaler Zwilling der Batterie hilft dabei, das Verhalten der Batterie zu prognostizieren oder experimentelle Ergebnisse besser einordnen zu können.

Viel Verbesserungspotential im Hinblick auf Nachhaltigkeit und Rohstoffkosten wurde bereits auf der Kathodenseite gehoben. Ursprünglich wurde reines Lithium-Kobalt-Oxid (LCO) als Kathodenmaterial verwendet, das eine hohe Energiedichte und gleichzeitig eine gute Stabilität aufweist. Aufgrund der kritischen Abbaubedingungen und des hohen Preises von Kobalt wurde der Kobaltanteil stetig reduziert und durch Nickel und Mangan ersetzt. Die so entstandene Kathode aus Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-

¹Olaf Wollersheim und Andreas Gutsch, „Elektrisch mobil und nachhaltig“, Physik Journal 12 (2013) Nr. 1

²Egbert Figgemeyer und Moritz Teuber, „Bedeutung der Batterien“, Physik Journal 18 (2019) Nr. 12

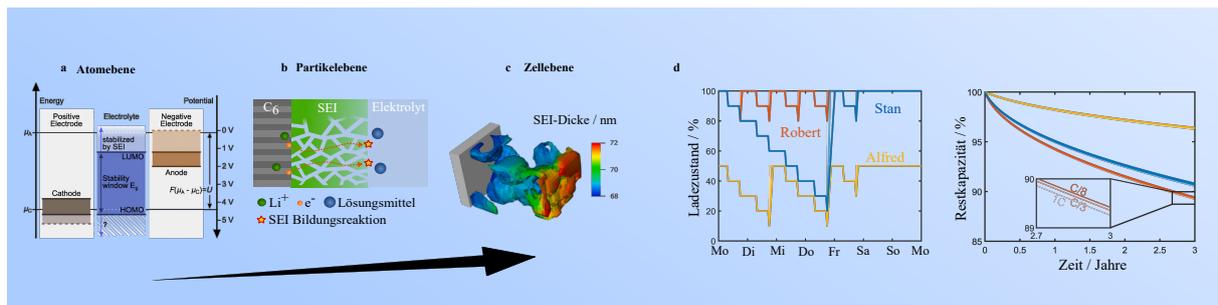


Abbildung 3: Multiskalen-Simulation des Kapazitätsverlusts durch das Wachstum einer Zwischenschicht, der Solid-Electrolyte Interphase (SEI). (a) Mittels atomistischer Simulationen ermittelter Stabilitätsbereich des Elektrolyten. Reprinted from Ref. [6], Copyright (2019), with permission from Elsevier. (b) Das Wachstum der Schicht wird auf Partikelebene simuliert. Reprinted from Ref. [7], Copyright (2023), with permission from Elsevier. (c) Berücksichtigung von Inhomogenitäten auf Zellebene. Reprinted from Ref. [8], Copyright (2022), with permission from Elsevier. (d) Die Simulationsergebnisse beziffern die Restkapazität der Batterie. Hier werden beispielhafte Ladeverhalten von Autofahrern beschrieben: Stan (Standard), Robert (Reichweitenangst) und Alfred (Alterungsoptimierung). Reprinted from Ref. [9], Copyright (2022), with permission from Elsevier.

Oxid (NMC) wurde zunächst im Verhältnis 1:1:1 (NMC111) und wird inzwischen im Verhältnis 8:1:1 (NMC811) mit lediglich 10% Kobaltanteil verwendet. Daneben gibt es als Alternative auch Kathoden aus Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA). Batterien in tragbarer Unterhaltungselektronik verwenden wegen der hohen Energiedichte in der Regel weiterhin reines Lithium-Kobalt-Oxid.

Ein konkurrierendes Kathodenmaterial, das vollständig ohne den kritischen Rohstoff Kobalt auskommt, stellt Lithium-Eisenphosphat (LFP) dar. Eine LFP-Zelle besitzt zwar eine rund 35% geringere Energiedichte, dafür aber eine gesteigerte Stabilität und einen deutlichen Preisvorteil von circa 30% pro Kilowattstunde im Vergleich zu Zellen mit Nickel- oder Kobaltanteil [5]. Durch Verwendung des bereits beschriebenen Cell-to-Pack-Designs kann unter Ausnutzung der höheren Stabilität von LFP viel Gewicht auf Pack-Ebene eingespart werden. Daher kommen in der heutigen Elektromobilität zumindest in Klein- und Mittelklassewagen zusehends LFP-Zellen zum Einsatz. Auch in der noch jungen Branche elektrischer LKWs werden angesichts des enormen Preisdrucks zum Teil Kathoden aus LFP verwendet. Eine aktuelle Weiterentwicklung mit höherer Energiedichte bei ähnlichen Kosten pro Kilowattstunde ist das Kathodenmaterial Lithium-Mangan-Eisenphosphat (LMFP).

Eine weitere Steigerung der Energiedichte erhofft man sich in Zukunft durch die Entwicklung von Lithium-Schwefel-Batterien und Lithium-Luft-Batterien. Dabei können pro Schwefel- bzw. Sauerstoffatom bis zu zwei Lithiumatome in der Kathode eingelagert werden. Diese Zellchemien versprechen deutlich gesteigerte Energiedichten im Vergleich zu aktuellen Lithium-Ionen-Batterien, sind aber aufgrund komplexer Reaktionsmechanismen, zusätzlicher Degradationseffekte durch ungewollte Abscheidung von Zwischenprodukten und Eindringen von Wasserdampf in die Zelle noch weit vom Massenmarkt entfernt.

Parallel zur Weiterentwicklung der Kathode wird versucht, den flüssigen Elektrolyten durch einen Festkörperelektrolyten zu ersetzen. Durch den Ersatz des flüssigen Elektrolyten erhofft man sich, neue Zellchemien mit gesteigerten Energiedichten umsetzen zu können. Daneben wird häufig mit der vermeintlich intrinsischen Sicherheit von Festkörperelektrolyten im Vergleich zum brennbaren Flüssigelektrolyten argumentiert. Diese wird in der Forschung noch diskutiert. Tatsächlich sind aber auch schon heutige Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigem Elektrolyten sehr sicher.

Nadelöhr: Negative Elektrode

Graphit: Der Status Quo

Erhebliches Optimierungspotential im Hinblick auf Kapazität und Lebensdauer der Batterie bietet die Anodenseite. Seit der Kommerzialisierung von Lithium-Ionen-Batterien ist Graphit der Standard für das Anodenmaterial. Graphit besteht aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen, die eine geschichtete Struktur bilden (siehe Abb. 4(a)). Zwischen den einzelnen Lagen des Kohlenstoffgitters besteht ein fester Abstand, der die Einlagerung von Lithium in diese Zwischenschichten ermöglicht. Der Prozess der Einlagerung wird Interkalation genannt.

Das Graphit in der Anode bildet eine poröse Struktur bestehend aus Partikeln mit einigen Mikrometern Größe (siehe Abb. 2(b)). Die einzelnen Partikel sind durch ein Bindemittel sowie einen Leitruß mechanisch und elektrisch miteinander verbunden. Die große Oberfläche der porösen Partikelstruktur ermöglicht die schnelle Einlagerung von Lithium und damit eine hohe Ladeleistung.

Der große Vorteil von Graphit ist, dass sich seine Struktur bei der Einlagerung von Lithium nur geringfügig ändert. Die Einlagerung von Lithium führt zu einer Ausdehnung von lediglich ca. 10% und erlaubt so ein stabiles Zyklieren der Batterie. Die vorhandene Wirtsstruktur führt aber andererseits zu einer niedrigen gravimetrischen und volumetrischen Kapazität (siehe Abb. 4(d) und (e)). Pro sechs Kohlenstoffatomen kann lediglich ein Lithiumatom eingelagert werden.

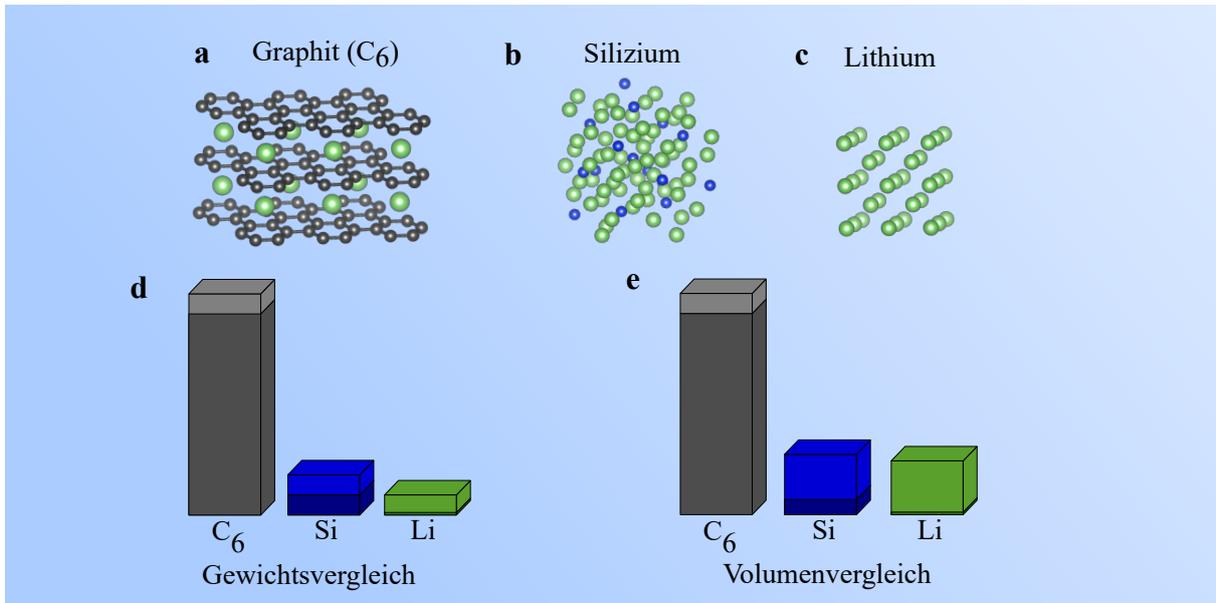


Abbildung 4: (a)-(c) Struktur unterschiedlicher Anodenmaterialien im entladenen und geladenen Zustand. (d) Gewicht und (e) Volumen der negativen Elektrode im Vergleich. Durch die Verwendung von Silizium oder Lithium als Anodenmaterial kann in erheblichem Umfang Gewicht und Volumen eingespart werden.

Grenzschichten: Fluch oder Segen?

Um den Transport der Lithium-Ionen zwischen den beiden Elektroden zu ermöglichen, wird die Batterie mit einem flüssigen Elektrolyten befüllt. Das darin enthaltene Lösungsmittel besitzt allerdings nur einen gewissen Potentialbereich, in dem es stabil ist (siehe Abb. 3(a)). Um die in der Batterie speicherfähige Energie zu erhöhen, sind möglichst große Potentialunterschiede zwischen den beiden Elektroden wünschenswert. Dabei wird das Lösungsmittel in Kontakt mit der Graphit-Anode instabil. Die Bestandteile des Elektrolyten reagieren zusammen mit Lithium-Ionen und Elektronen und bilden eine nur einige Nanometer dünne Grenzschicht auf der negativen Elektrode (siehe Abb. 2(c)). Diese sogenannte Solid-Electrolyte Interphase (SEI) ist damit etwa 100 bis 1000 Mal dünner als ein menschliches Haar. Sie besteht aus anorganischen, kristallinen sowie organischen, amorphen Lithiumverbindungen [10].

Wegen der großen Oberfläche der Anode bewirkt die Entstehung dieser dünnen Schicht einen erheblichen Verlust an nutzbaren Lithium-Ionen, der zu einem Kapazitätsverlust der Batterie führt (siehe Abb. 3). Dieser Mechanismus ist damit eine wesentliche Ursache für den Kapazitätsverlust kommerzieller Lithium-Ionen-Batterien. Man unterscheidet bei Studien zur Alterung von Batterien zwischen Kalenderalterung, also Degradation bei Lagerung der Batterie, und Zyklierungsalterung, also Degradation bei wiederholtem Laden und Entladen. Das Wachstum der diskutierten Grenzschicht ist die Hauptursache der Kalenderalterung. Bei der Zyklierungsalterung können neben SEI-Wachstum weitere Effekte wie zum Beispiel der Bruch von Elektrodenpartikeln oder das oben angesprochene Lithium-Plating auftreten.

Gleichzeitig hat die SEI einen passivierenden Charakter, das heißt ihre Existenz verlangsamt die weitere Zersetzung von Lösungsmittel. Das geschieht durch einen möglichst stark reduzierten Elektronentransport durch die Grenzschicht. Die SEI macht so den Betrieb von Lithium-Ionen-Batterien mit großen Potentialdifferenzen erst möglich. Forschung und Industrie versuchen diese Schicht durch die Verwendung von

Additiven im Elektrolyten und eine geschickte initiale Zyklisierung der Zellen so dünn und gleichzeitig effektiv wie möglich zu gestalten. Die initiale Zyklisierung macht heute einen wesentlichen Anteil der Herstellungskosten kommerzieller Lithium-Ionen-Batterien aus. Fortschritte in diesem Bereich der Forschung und Entwicklung versprechen eine längere Lebensdauer der Batterie sowie mögliche Kosteneinsparungen bei der Produktion.

Silizium: Batterien wie Sand am Meer

Das bisher verwendete Anodenmaterial Graphit zeichnet sich auch dank seiner geringen Volumenausdehnung durch die Bildung einer sehr stabilen Grenzschicht aus. Aufgrund der geringen Dichte an Plätzen für einzulagerndes Lithium in Graphit ist das Anodenmaterial jedoch ein Nadelöhr auf dem Weg zu höheren Reichweiten.

Silizium gilt mit seiner hohen Ladungsdichte von 2010mAh/g im geladenen Zustand (gegenüber 340mAh/g bei Graphit) als vielversprechender Kandidat für das Anodenmaterial der Zukunft - insbesondere in der Elektromobilität [11]. Bereits seit Mitte der 1970er Jahre wird an Silizium als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien geforscht [12]. Siliziumdioxid ist Hauptbestandteil von Sand und Quarz, das heißt Silizium kommt weltweit häufig vor und ist günstig. In mehreren Prozessschritten wird daraus Silizium mit hoher Reinheit hergestellt. Es kann dann als reine Silizium-Anode eingesetzt werden oder als Beimischung mit steigendem Anteil in üblichen Graphit-Anoden. Anoden aus Graphit mit Silizium-Beimischung von wenigen Prozent sind kommerziell verfügbar und werden bereits in der Elektromobilität eingesetzt. Durch die im entladenen Zustand etwa zehnfach höhere Energiedichte von Silizium im Vergleich zu Graphit erhöht schon eine Silizium-Beimischung von wenigen Prozent Massenanteil die Energiedichte der Zelle deutlich.

Allerdings zeigt Silizium eine erhebliche Volumenausdehnung bei der Einlagerung von Lithium um bis zu 300% und entsprechendes Schrumpfen beim Entladen der Batterie [12]. Das wiederholte Ausdehnen und Schrumpfen der Anode in jedem Zyklus führt zu einer geringen mechanischen Stabilität der Silizium-Anode. Große Silizium-Partikel können durch enorme Verformungen und Drücke in kleinere Partikel zerbrechen. Sie können dabei den elektrischen Kontakt zum Stromabnehmer verlieren und bringen gleichzeitig neue Oberfläche in Kontakt mit dem Elektrolyten, wobei sich zusätzliche SEI bildet. Dadurch ergibt sich bisher eine geringe Langzeitstabilität von Lithium-Ionen-Batterien mit Silizium-Anoden, an der aktuell in Industrie und Wissenschaft mit Hochdruck gearbeitet wird. Eine Möglichkeit, den Bruch von Silizium-Partikeln zu reduzieren, ist die Verwendung von Nano-Strukturen, z.B. Partikel oder Drähte in der Größenordnung von 100 Nanometern. Diese Strukturen zeigen eine höhere mechanische Stabilität, ihre Herstellung im kommerziellen Maßstab stellt aber noch eine wesentliche Herausforderung dar.

Eine weitere Hürde auf dem Weg zum flächendeckenden Einsatz von reinen Silizium-Anoden ist eine vielfach beobachtete Spannungshysterese, d.h. die Zellspannung unterscheidet sich beim Laden und Entladen auch bei beliebig kleinen Strömen. Die Differenz in der Zellspannung führt zu einer verringerten Effizienz der Batterie und zusätzlicher Wärmeentwicklung. Das Abführen der entstehenden Wärme kann zum Problem beim Schnellladen von Elektroautos werden, weshalb dann die Ladeleistung verringert werden muss. Ein weiteres Problem der Spannungshysterese ist die uneindeutige Beziehung zwischen Ladezustand und Zellspannung, wodurch die präzise Bestimmung des Ladezustands erschwert wird.

Diese Spannungshysterese wurde nun auf die mechanische Wechselwirkung zwischen der Silizium-Anode und der passivierenden Grenzschicht, der SEI, zurückgeführt [13]. Durch die chemische Ausdehnung des Partikels ist die SEI gezwungen, sich mechanisch zu verformen: zunächst elastisch (reversibel) und dann plastisch (irreversibel). Der Druck im Partikel durch die passivierende Schicht beeinflusst das chemische Potential. Ein unterschiedlicher mechanischer Druck beim Laden und Entladen der Batterie durch die plastisch verformte Schicht bewirkt die beobachtete Hysterese in der Zellspannung (siehe Abb. 5). Folglich könnte eine weichere Zwischenschicht durch eine geschickte Wahl des Elektrolyten diese Spannungshysterese verringern.

Lithium-Metall: Der „heilige Gral“

Eine weitere Steigerung der Energiedichte können Anoden aus Lithium-Metall bieten [14]. Sie gelten dank der höchsten theoretischen Ladungsdichte von 3860mAh/g in der Batterieforschung als der „heilige Gral“. Der Verzicht auf ein Wirtsmaterial maximiert die Ladungsdichte und verspricht gleichzeitig eine höhere Potentialdifferenz zur Kathode. Beides bewirkt eine Steigerung der Energiedichte der Zelle. Eine Konfiguration ohne überschüssiges Lithium-Metall, bei der sich reines Lithium beim Laden der Batterie direkt auf einem Stromabnehmer abscheidet, wird in der Forschung auch als „anodenfrei“ bezeichnet.

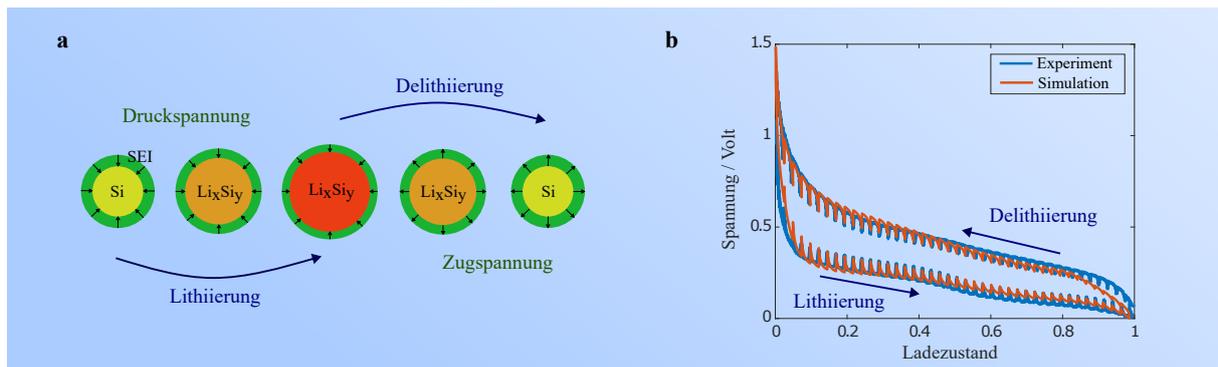


Abbildung 5: (a) Schema der mechanischen Spannungen beim Lithiieren und Delithiieren von Silizium-Anoden aufgrund der Verformung der SEI. (b) Durch die Kopplung der mechanischen Spannung an die elektrische Spannung entsteht eine Hysterese, d.h. die elektrische Spannung unterscheidet sich beim Laden und Entladen auch bei beliebig kleinen Strömen. Reprinted from Ref. [13], Copyright (2024), with permission from WILEY.

Eine enorme Herausforderung ist die homogene Abscheidung von Lithium-Metall auf der Anodenseite als dünne Schicht. Stattdessen neigt Lithium zu Inhomogenitäten auf verschiedenen Größenskalen. Da sich unregelmäßige Lithiumstrukturen in jedem Zyklus bei der Abscheidung von Lithium auf der Anodenseite neu bilden, muss um diese Strukturen jeweils neue SEI gebildet werden. Die Bildung der SEI verbraucht aktives Material und führt zu einem Kapazitätsverlust. Des Weiteren können Lithiumstrukturen durch inhomogene Auflösung den Kontakt zum Stromabnehmer verlieren. Dabei bildet sich sogenanntes „totes Lithium“, welches als Aktivmaterial verloren geht und so zu weiterem Kapazitätsverlust und einer geringen Lebensdauer der Batterie führt.

Neben dem Kapazitätsverlust ist die Sicherheit der Batterie die zweite große Herausforderung bei der Kommerzialisierung von Lithium-Metall-Anoden. Durch inhomogene Lithium-Abscheidung können sich an der Anode Dendriten aus Lithium-Metall bilden, welche als eindimensionale Strukturen durch den Separator hindurch wachsen können. Im schlimmsten Fall können diese Dendriten so zu einem Kurzschluss der Zelle und zu einem Brand der Batterie führen. Für eine erhöhte Sicherheit wird daher untersucht, ob die Bildung von Dendriten durch Festkörperelektrolyte verhindert werden kann. Die Forschung versucht parallel dazu durch verschiedene Ansätze wie eine künstliche SEI oder einen optimierten Elektrolyten sowohl die Lebensdauer als auch die Sicherheit zu erhöhen, um Lithium-Metall-Batterien für den kommerziellen Einsatz verfügbar zu machen.

Zusammenfassung und Ausblick

Seit den 1990ern haben Lithium-Ionen-Batterien den anhaltenden Boom tragbarer Unterhaltungselektronik ermöglicht und erlauben nun eine stetige Verbreitung der Elektromobilität. Die Batterien kombinieren dabei eine hohe Effizienz und Energiedichte mit einer guten Lebensdauer und ausgeprägter Sicherheit. Je nach Anwendungsfall und Präferenzen können die Batterien auf Kapazität, Leistung, Nachhaltigkeit oder Preis optimiert werden. Spannend bleibt dabei insbesondere die Weiterentwicklung der Lithium-Eisenphosphat-Batterie (LFP), die vollständig ohne den kritischen Rohstoff Kobalt auskommt und vermehrt in der Elektromobilität zur Anwendung kommt. Ebenfalls interessant für die Elektromobilität im Einstiegssegment sowie stationäre Stromspeicher wird in den nächsten Jahren die verwandte Natrium-Ionen-Batterie, die noch einmal geringere Kosten bei einer etwas geringeren Energiedichte verspricht.

Für die Energiewende und das Hochfahren der Elektromobilität werden verbesserte Lithium-Ionen-Batterien dringend benötigt. Dabei beginnt gerade der Triumphzug der Silizium-Anoden als Ersatz der bisherigen Graphit-Anoden, indem bestehende Schwierigkeiten verstanden und schließlich angegangen werden können. Wann wir hingegen Lithium-Metall-Anoden in Elektroautos sehen werden, ist noch nicht absehbar.

Interessante Entwicklungen vollziehen sich im Transportsektor aktuell auch abseits von Elektroautos. Die Hersteller von schweren LKWs bringen zunehmend elektrische Versionen auf den Markt, batteriebetriebene Züge werden auf nicht elektrifizierten Strecken eingesetzt und elektrische Schiffe sowie Fähren kommen immer öfter zum Einsatz. Die größte Herausforderung bleibt wohl die elektrische Luftfahrt, bei der sich der Einsatz von Batterien bisher im Wesentlichen auf Drohnen beschränkt. Durch ihre Effizienz

und die geringen Betriebskosten im Vergleich zur Brennstoffzelle oder zu E-Fuels haben Batterien überall dort Vorteile, wo ihre Energiedichte ausreichend groß ist. Bei Anwendungen, die eine große Energiemenge benötigen, wie zum Beispiel Langstreckenflüge oder Langzeitspeicher in Stromnetzen, sind alternative Energiespeicher unverzichtbar. Die Entwicklungen in diesem Feld sind rasant und es bleibt abzuwarten, was die nahe und ferne Zukunft für Überraschungen bereithält.

Literatur

- [1] F. Ueckerdt, C. Bauer, A. Dirnaichner, J. Everall, R. Sacchi, and G. Luderer, “Potential and risks of hydrogen-based e-fuels in climate change mitigation,” *Nature Climate Change*, vol. 11, no. 5, pp. 384–393, 2021.
- [2] G. Pasini, G. Lutzemberger, and L. Ferrari, “Renewable Electricity for Decarbonisation of Road Transport: Batteries or E-Fuels?,” *Batteries*, vol. 9, no. 2, p. 135, 2023.
- [3] M. Naumann, M. Schimpe, P. Keil, H. C. Hesse, and A. Jossen, “Analysis and modeling of calendar aging of a commercial LiFePO₄/graphite cell,” *Journal of Energy Storage*, vol. 17, pp. 153–169, 2018.
- [4] W. Vermeer, G. R. Chandra Mouli, and P. Bauer, “A Comprehensive Review on the Characteristics and Modeling of Lithium-Ion Battery Aging,” *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, vol. 8, no. 2, pp. 2205–2232, 2022.
- [5] Volta Foundation, “The Battery Report 2023,” 2023. <https://www.volta.foundation/annual-battery-report>.
- [6] B. Horstmann, F. Single, and A. Latz, “Review on multi-scale models of solid-electrolyte interphase formation,” *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 13, pp. 61–69, 2019.
- [7] L. Köbbing, A. Latz, and B. Horstmann, “Growth of the solid-electrolyte interphase: Electron diffusion versus solvent diffusion,” *Journal of Power Sources*, vol. 561, no. January, p. 232651, 2023.
- [8] L. J. Bolay, T. Schmitt, S. Hein, O. S. Mendoza-Hernandez, E. Hosono, D. Asakura, K. Kinoshita, H. Matsuda, M. Umeda, Y. Sone, A. Latz, and B. Horstmann, “Microstructure-resolved degradation simulation of lithium-ion batteries in space applications,” *Journal of Power Sources Advances*, vol. 14, no. November 2021, p. 100083, 2022.
- [9] L. von Kolzenberg, J. Stadler, J. Fath, M. Ecker, B. Horstmann, and A. Latz, “A four parameter model for the solid-electrolyte interphase to predict battery aging during operation,” *Journal of Power Sources*, vol. 539, no. May, p. 231560, 2022.
- [10] E. Peled and S. Menkin, “Review—SEI: Past, Present and Future,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 7, pp. A1703–A1719, 2017.
- [11] N. Kim, Y. Kim, J. Sung, and J. Cho, “Issues impeding the commercialization of laboratory innovations for energy-dense Si-containing lithium-ion batteries,” *Nature Energy*, vol. 8, no. 9, pp. 921–933, 2023.
- [12] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, and Y. Cui, “25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 36, pp. 4966–4985, 2013.
- [13] L. Köbbing, A. Latz, and B. Horstmann, “Voltage Hysteresis of Silicon Nanoparticles: Chemo-Mechanical Particle-SEI Model,” *Advanced Functional Materials*, vol. 34, no. 7, p. 2308818, 2024.
- [14] D. Lin, Y. Liu, and Y. Cui, “Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries,” *Nature Nanotechnology*, vol. 12, no. 3, pp. 194–206, 2017.