

Schlussbericht zum Projektvorhaben „RoSiLiB“ – Nanoporöses Silizium durch Rascherstarrung – Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien (FKZ 03ETE030D)

Teilvorhaben: Elektrolytentwicklung und Elektrolytherstellung

Projektlaufzeit: 01.10.2020 - 30.06.2024

Berichtszeitraum: 01.010.2020 - 30.06.2024

Dr. Mirco Rutttert, Dr. Kolja Beltrop, Dr. Ralf Wagner

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz unter dem Förderkennzeichen 03ETE030D im Rahmen der Förderbekanntmachung „Angewandte nichtnukleare Forschungsförderung“ im 7. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhalt

| | |
|--|----------|
| I. Kurzdarstellung | 2 |
| 1. Aufgabenstellung | 2 |
| 2. Voraussetzung, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde | 2 |
| 3. Planung und Ablauf des Vorhabens | 3 |
| 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde | 4 |
| 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen | 5 |
| II. Eingehende Darstellung | 6 |
| 1. Erzielte Ergebnisse | 6 |

Schlussbericht

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Im RoSiLiB-Projekt sollten neue nanoporöse Siliziummaterialien (Si) zur Verwendung als Elektrodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) entwickelt werden. Die Entwicklung sollte entlang der gesamten Wertschöpfungskette durchgeführt werden und die Verarbeitung zu Elektroden und Lithium-Ionen-Zellen für die Verwendung in Elektromobilitätsanwendungen umfassen. In dem Teilvorhaben „Elektrolytentwicklung und Elektrolytherstellung“ stand die Entwicklung von geeigneten LIB-Elektrolytformulierungen für Si-basierte LIBs im Fokus, die zur Verbesserung der Lebensdauer beitragen.

2. Voraussetzung, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Elektrolyt ist in vielen Energiespeichern maßgeblich verantwortlich für die Performance in Bezug auf die Energiedichte, die Be- und Entladegeschwindigkeit, Sicherheit im Betrieb, sowie die Möglichkeit des Einsatzes des Energiespeichers bei sehr hohen und/oder sehr niedrigen Temperaturen oder der Einsatz neuer Energiespeichertechnologien. Da es keinen Universalelektrolyten gibt, der alle Anforderungen und Performanceparameter eines Energiespeichers gleichzeitig erfüllen kann, werden exakt auf den Energiespeicher und die Endanwendung angepasste Elektrolytlösungen benötigt, um die optimale Einsatzfähigkeit eines Energiespeichers zu gewährleisten.

Die E-Lyte Innovations GmbH (E-Lyte) wurde im Mai 2019 im Rahmen eines EXIST-Forschungstransfers aus dem MEET-Batterieforschungszentrum der Universität Münster heraus gegründet

In nur 5 Jahren hat sich E-Lyte zu einem international agierenden Unternehmen und die Marke „E-Lyte“ als Synonym für innovative und qualitativ hochwertige Elektrolyte „Made in Germany“ im Energiespeichermarkt entwickelt. E-Lyte eröffnete im September 2024 eine bis zu 20.000 Tonnen Elektrolytproduktion am Standort in Kaiserslautern.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

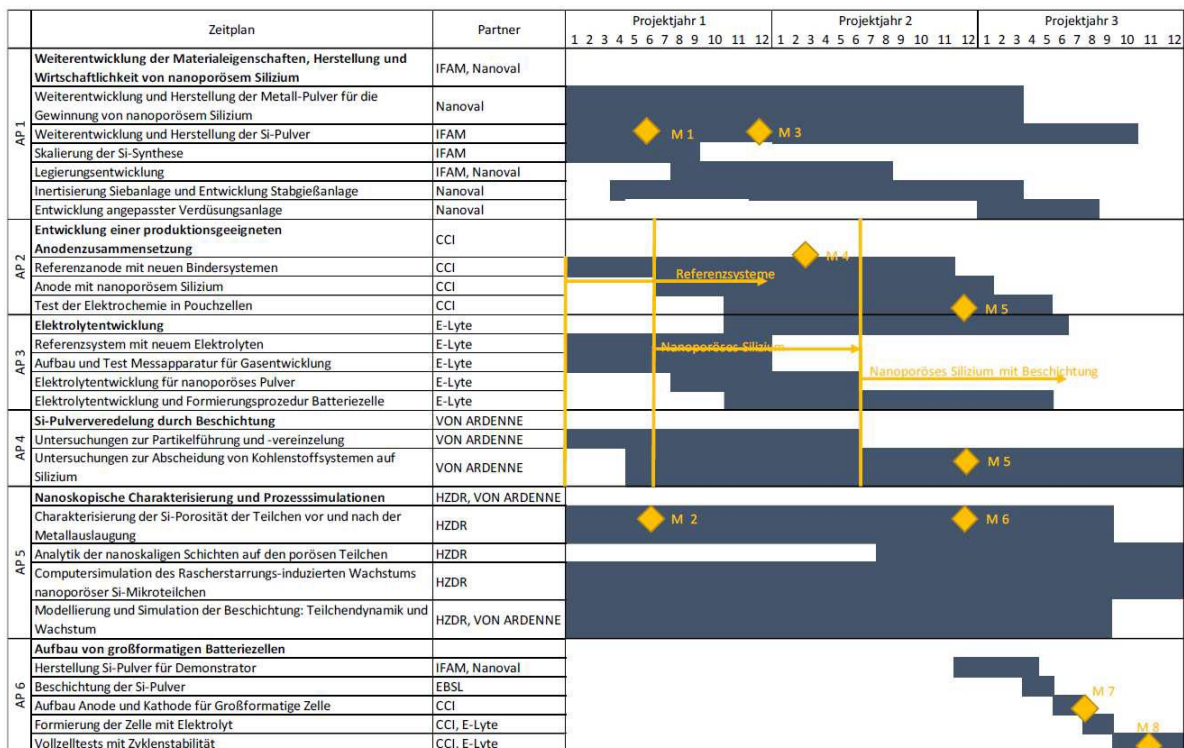


Abbildung 1: Darstellung des Projektablaufs.

Die E-Lyte war im Rahmen des Teilvorhabens „Elektrolytentwicklung und Elektrolytherstellung“ an den folgenden Arbeitspaketen beteiligt: AP 3 Elektrolytentwicklung mit den Unterarbeitspaketen AP 3.1 Referenzsystem mit neuen Elektrolyten, AP 3.2 Aufbau und Test Messapparatur für Gasentwicklung, AP 3.3 Elektrolytentwicklung für nanoporöses Pulver, AP 3.4 Elektrolytentwicklung und Formierungsprozedur Batteriezelle und AP 6 Aufbau von großformatigen Batteriezellen mit den Unterarbeitspaketen AP 6.4 Formierung der Zelle mit Elektrolyt und AP 6.5 Vollzelltests mit Zyklenstabilität. Der planmäßige Projektablauf ist in Abbildung 1 dargestellt.

Ziel des Teilvorhabens war die Entwicklung und umfassende Charakterisierung von neuen Elektrolytformulierungen für die Verwendung in siliziumhaltigen Zellen, die zur Verbesserung der Lebensdauer beitragen. Für die Elektrolytoptimierung wurde ein Referenzsystem verwendet. Dazu wurden kleinformatische, trockene Pouchzellen beschafft. In einem weiteren Schritt sollten die vielversprechendsten Formulierungen auf die

neuentwickelten Projektmaterialien adaptiert und feinangepasst werden. Zudem wurden Projektpartner regelmäßig mit Elektrolyten bemustert.

Aufgrund von Verzögerungen und Problemen bei der Materialsynthese und der nachfolgenden Weiterverarbeitung der Materialien zu Elektroden und zu Zellen im Projektkonsortium wurden einige Anpassungen im Vergleich zur ursprünglichen Planung notwendig. Es musste ein wesentlich größerer Teil der Elektrolytoptimierung unter Verwendung des Referenz-Setups durchgeführt werden als ursprünglich bei Antragstellung geplant war und die Übertragung der Elektrolytformulierungen auf die neuentwickelten Materialien konnte nur in einem geringen Umfang durchgeführt werden.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an dem angeknüpft wurde

Um die Energiedichte von LIBs auf Zelllevel zu erhöhen, werden im Wesentlichen zwei Strategien verfolgt. Zum einen die Erhöhung der Zellspannung und zum anderen die Erhöhung der Kapazität der Zellen. Im RoSiLIB-Projekt wurde die zweite Strategie verfolgt, nämlich die Erhöhung der Zellkapazität. Zur Erhöhung der Zellkapazität werden Materialien benötigt, die größere Mengen an Lithium-Ionen speichern können als die derzeit verwendeten Aktivmaterialien. Si ist in diesem Zusammenhang ein besonders vielversprechendes Aktivmaterial für die negative Elektrode aufgrund seiner fast zehn Mal höheren gravimetrischen Kapazität im Vergleich zu den bisher überwiegend verwendeten Graphiten. Die Verwendung von Si-basierten Anoden bringt jedoch einige Herausforderungen mit sich, da sich Si bei der Aufnahme/Abgabe von Lithium (Li) stark ausdehnt/zusammenzieht.

Das hat zur Folge, dass kontinuierlich Volumenänderungen auftreten, was zu Material- und Elektrolytverlust führt, da sich die Elektrolyt/Elektroden-Grenzphasen kontinuierlich verändern und neugebildet werden müssen. Es kommt zur Rissbildung im Silizium und einzelne Siliziumpartikel pulverisieren aufgrund der starken mechanischen Belastung. Zusätzlich kann Kontaktverlust der Si-Partikel zu dem elektronisch leitenden Netzwerk der Elektrode und dem Stromableitern auftreten.

Bei der Verwendung von Graphiten als negatives Elektrodenmaterial wird die Elektrolytzersetzung durch die Ausbildung einer Grenzphase an der Elektrolyt/Elektroden-Grenzfläche (Solid-Electrolyte-Interphase (SEI)) im ersten Lade-

/Entladezyklus der Zelle stark abgemindert. Die SEI-Bildung auf Si-haltigen Elektroden ist dagegen ein dynamischer Prozess. Das Aufbrechen und die Neubildung der SEI, die auf die Volumenänderungen der Elektrode zurückzuführen sind, führen zu einer großen irreversiblen Kapazitätsverlust, wobei das nur begrenzt vorhandene Li aus der Zelle verbraucht wird. Zudem kommt es zu einem Anstieg des Grenzflächenwiderstands und damit zu einer geringen zyklischen Lebensdauer.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projektvorhaben wurde in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Custom Cells, Nanoval, Fraunhofer IFAM, Von Ardenne und dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt. Die Projektpartner Von Ardenne und Custom Cells sind zu unterschiedlichen Zeitpunkten aus dem Projekt ausgeschieden, wodurch mehrere Anpassungen am Projekt notwendig wurden. Das Projekt wurde kostenneutral verlängert. Die im Rahmen des Projektkonsortiums durchgeführten Arbeiten entlang der Wertschöpfungskette reichen von der Materialsynthese über die Verarbeitung zu Elektroden bis zur Charakterisierung von LIB-Zellen. Als Elektrolythersteller steht E-Lyte relativ weit am Ende der Wertschöpfungskette, da die erfolgreiche Materialherstellung und Verarbeitung zu Elektroden und Zellen die Grundlage bilden, um elektrochemische Charakterisierungen und die Elektrolytentwicklung durchführen zu können. Aus diesem Grund war E-Lyte auf die Zuarbeiten der Projektpartner angewiesen, um die Feinanpassung der Elektrolytformulierungen auf die Projektmaterialien durchführen zu können.

II. Eingehende Darstellung

1. Erzielte Ergebnisse

Elektrolytentwicklung

Elektrolyte, die typischerweise in Lithium-Ionen-Zellen eingesetzt werden, beinhalten im Wesentlichen drei Komponenten: ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus mehreren Lithiumsalzen, ein Lösungsmittelgemisch und Additive. Alle Bestandteile müssen optimal aufeinander abgestimmt werden, um eine lange Lebensdauer der Zelle zu erreichen. Für jede Komponente gibt es unterschiedliche Parameter, die einen Einfluss auf die elektrochemische Performance haben können, wie in Abbildung 2 dargestellt. Für die erste Komponente, das Lithiumsalz, sind dies die Art der Salze (Art des verwendeten Anions), die Anzahl der verwendeten Salze, sowie die Konzentration der (des) Salze(s). Hierbei ist von besonderer Bedeutung, dass das Salz, bzw. die Salze eine hohe Löslichkeit in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch aufweisen und stark dissoziiert vorliegen, sodass keine Ausbildung von Kontaktionenpaaren stattfindet und folglich eine hohe Leitfähigkeit erzielt werden kann. Des Weiteren sollte das verwendete Salz zur Passivierung des Aluminium-Stromsammlers der Kathode und ebenfalls zur Ausbildung stabiler Elektrolyt/Elektroden Grenzflächen beitragen.

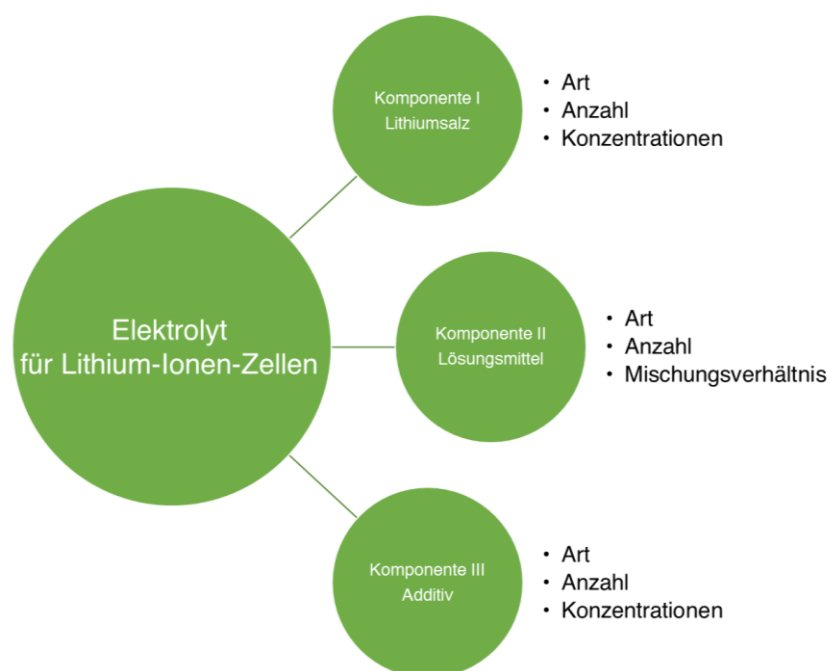


Abbildung 2: Typischer Aufbau eines Elektrolyten für Lithium-Ionen-Zellen und mögliche Optimierungsparameter, der unterschiedlichen Komponenten.

Als Lösungsmittel werden in Lithium-Ionen-Zellen typischerweise Gemische aus linearen und zyklischen Carbonaten verwendet. Neben der Salzlöslichkeit ist die Viskosität des Elektrolyten von hoher Bedeutung für seine Leitfähigkeit und kann über die Art, Anzahl und das Verhältnis der verschiedenen Lösungsmittelkomponenten maßgeschneidert werden. Die dritte Komponente eines Elektrolyten bilden die Additive, welche ebenfalls hinsichtlich unterschiedlicher Parameter, bspw. Art, Anzahl und Konzentrationen optimiert werden können. Für siliziumhaltige Lithium-Ionen-Zellen können vor allem durch „filmbildenden“ Additive signifikante Verbesserungen der Lebensdauer erreicht werden. Diese Additive helfen bei der Ausbildung einer stabileren Elektrolyt/Elektroden-Grenzfläche an der Anode (SEI). Die SEI muss flexibel genug sein, um den Volumenänderungen des Siliziums während des Zyklisierens standzuhalten. Insgesamt ergibt sich eine Vielzahl von Kombinations- und folglich auch von Optimierungsmöglichkeiten für jedes Elektrolytsystem.

Im Rahmen des RoSiLIB-Projekts wurde eine umfassende Elektrolytentwicklung für Si-basierte LIBs durchgeführt, die sämtliche Elektrolytkomponenten umfasste:

- Optimierung der Lithiumsalzauswahl
- Optimierung der Lithiumsalzkonzentrationen
- Optimierung der Lösungsmittelzusammensetzung bzgl. der Auswahl von linearen und zyklischen Carbonaten
- Optimierung der Lösungsmittelzusammensetzung bzgl. des Verhältnisses der linearen und zyklischen Carbonate zueinander
- Einfluss verschiedener Elektrolytadditive
- Kombinationen unterschiedlicher Elektrolytadditive
- Verwendung von Elektrolytadditiven als Co-Lösungsmittel.

E-Lyte hat das Ziel des Teilprojekts erreicht, nämlich ein grundlegendes Verständnis des Zusammenspiels zwischen Elektrolytzusammensetzung und elektrochemischer Performance zu erlangen. Auf der Basis der gewonnenen Erkenntnisse, wurden Elektrolytformulierungen entwickelt, die zu einer deutlichen Steigerung der Lebensdauer beitragen. Der Fokus lag dabei auf der Optimierung der Lebensdauer der Si-basierten

Zelle bei einer Temperatur von 40 °C. Optimierte Elektrolytformulierungen wurden den Projektpartnern ebenfalls für zusätzliche Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Zur zerstörungsfreien Untersuchung des Gasungsverhaltens von neuen vielversprechenden Elektrolyten für siliziumbasierten Lithium-Ionen-Zellen, wurde im Laufe des Projekts eine Apparatur basierend auf dem archimedischen Prinzip konzipiert, aufgebaut und verwendet. Mit der Apparatur wurden vielversprechende Elektrolytformulierungen analysiert, da das Gasungsverhalten einen bedeutenden Einfluss auf die Sicherheit einer Zelle hat.