

Zerstörungsfreie Prüfung von Elektroden in Li-Ionen-Batterien mit Neutronen- und Röntgenstrahlung

VDI-TUM Expertenforum

15.09.2016

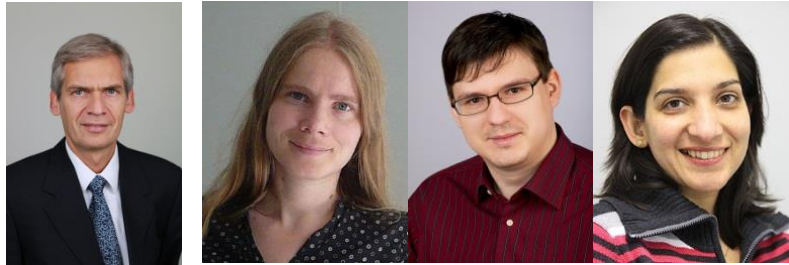
Stefan Seidlmayer

Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ) – Garching

MLZ is a cooperation between:

- Lithium-Ionen-Batterien
- Röntgendiffraktion
- Neutronen- & Röntgenstrahlen
- *in situ* Neutronendiffraktion
- Neutronentomographie

Batterieforschungsprojekte ExZellTUM und EEBatt @MLZ:



Ralph
Gilles

Veronika
Zinth

Stefan
Seidlmayer

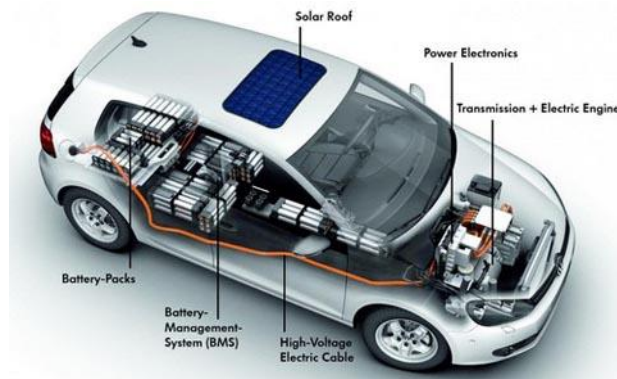
Neelima
Paul



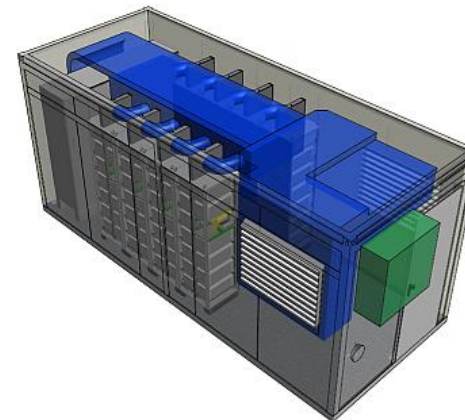
EEBatt-Projektgruppe



High-Energy
Lithium-Ionen-
Batterien



z.B. für elektrische Fahrzeuge



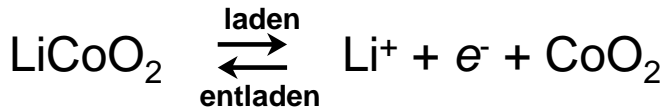
Stationäre
Speicher

Funktionsweise einer Li-Ionen Zelle

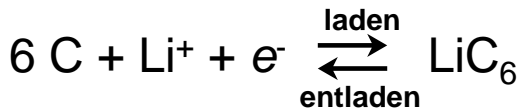
Prinzip:

Reversible Kopplung zweier, räumlich getrennter, elektrochemischer Reaktionen (Redoxprozesse)

Kathode: (Oxidation = laden)

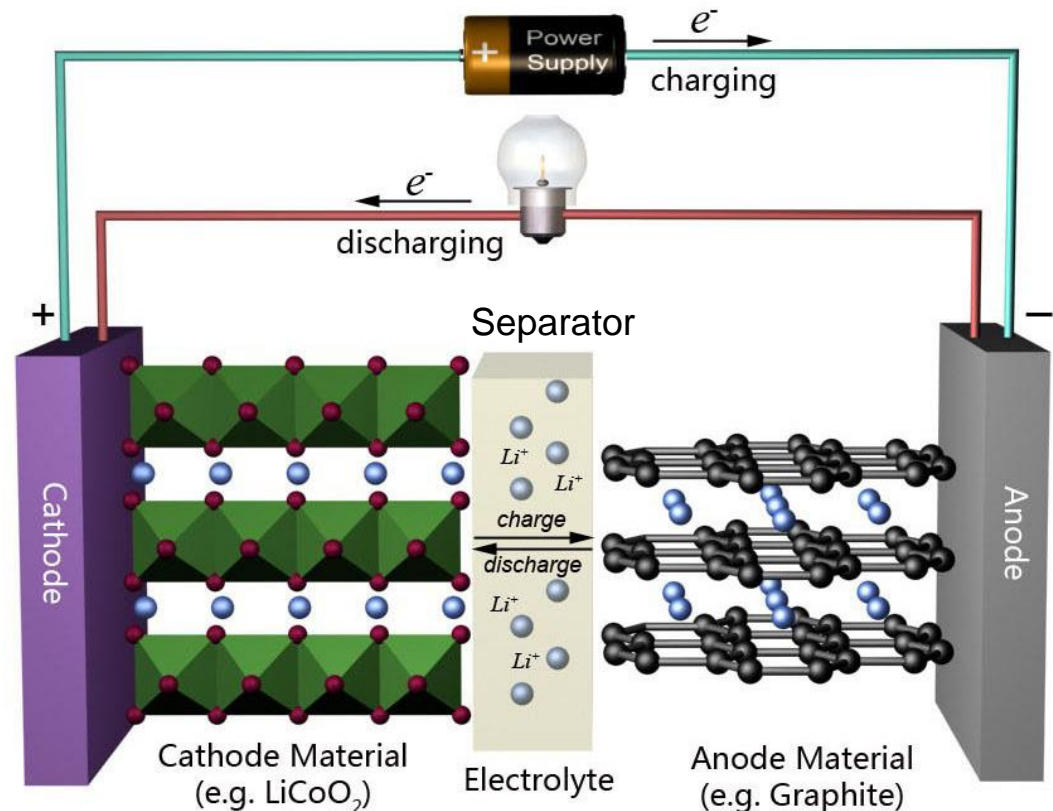


Anode: (Reduktion = laden)



Potentialdifferenz 4.2V

Ladungs- bzw. Stofftransport \triangleq Energiespeicherung



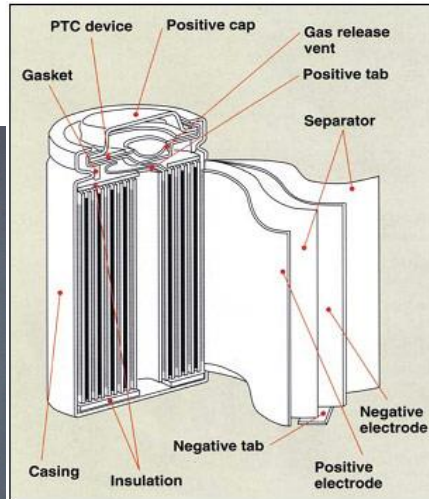
Elektrodenverarbeitung => unterschiedliche Zell- bzw. Modultypen
(Modul=Verbund aus mehreren Zellen)

Typ 18650 – z.B. Sony

z.B. in:



Batteriemodul
Laptop



gewickelte Elektrodenlagen



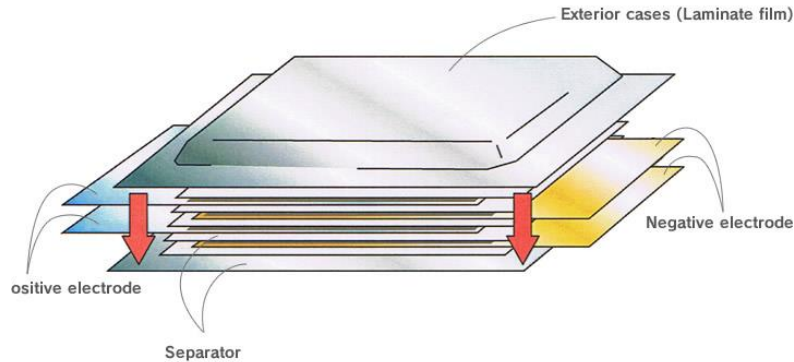
Batteriemodul
Tesla S

prismatische Zellen (hard case)



iPhones &
Batterieminidul

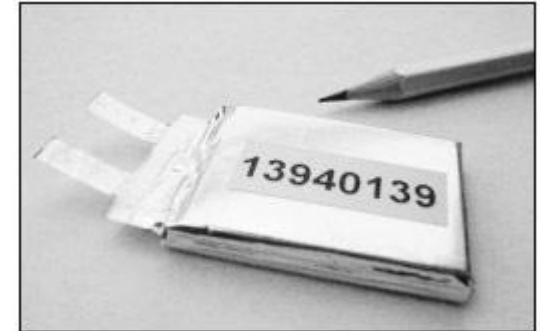
BMW i3 &
Batterieminidul



gestapelte Elektroden



Pouchbag (soft case)



Pouchbags

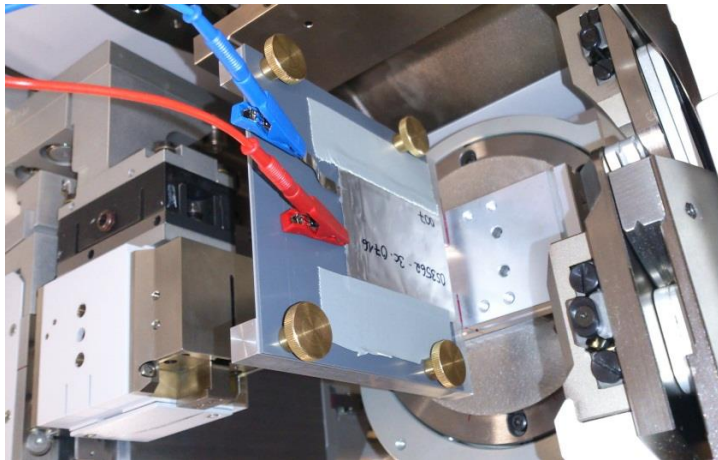
- oft Laborprototypen
- oft nur mit 1 Elektrodenlage

- Lithium-Ionen-Batterien
- Röntgendiffraktion
- Neutronen- & Röntgenstrahlen
- *in situ* Neutronendiffraktion
- Neutronentomographie

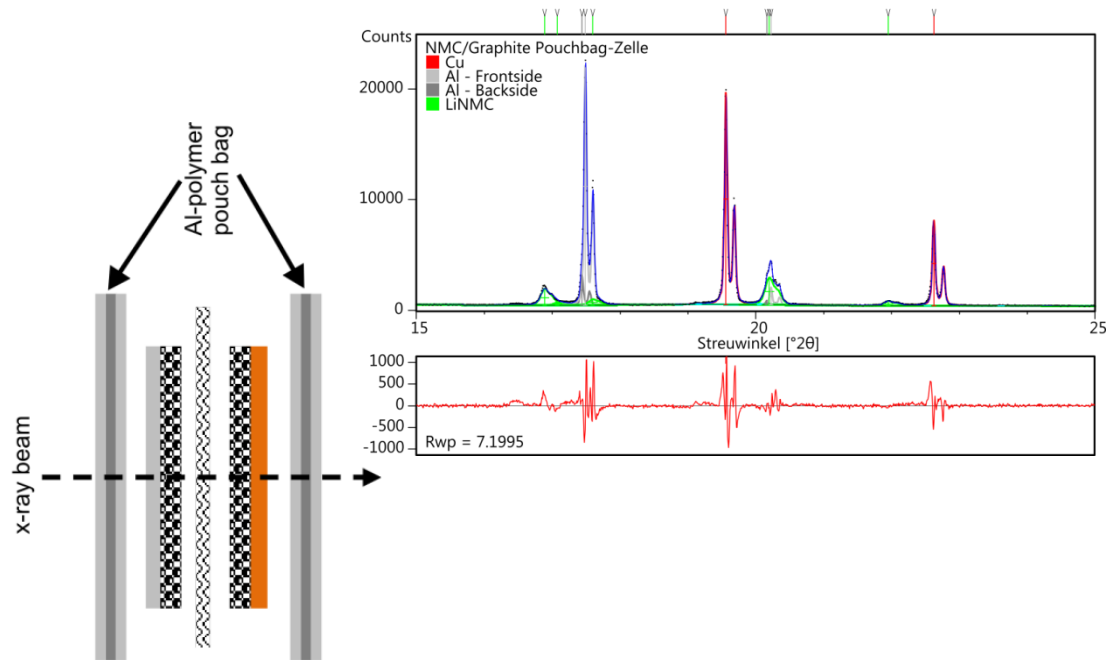


- Nutzung: Vorcharakterisierung einlagiger Laborprototyp-Zellen
- *in situ* möglich aber (limitiert durch Kontrast- und Penetrationsvermögen)
- ausreichend z.B. zur Bestimmung $x(\text{Li})$ an NMC-Kathoden für *ex-situ* Alterungsuntersuchungen [1]

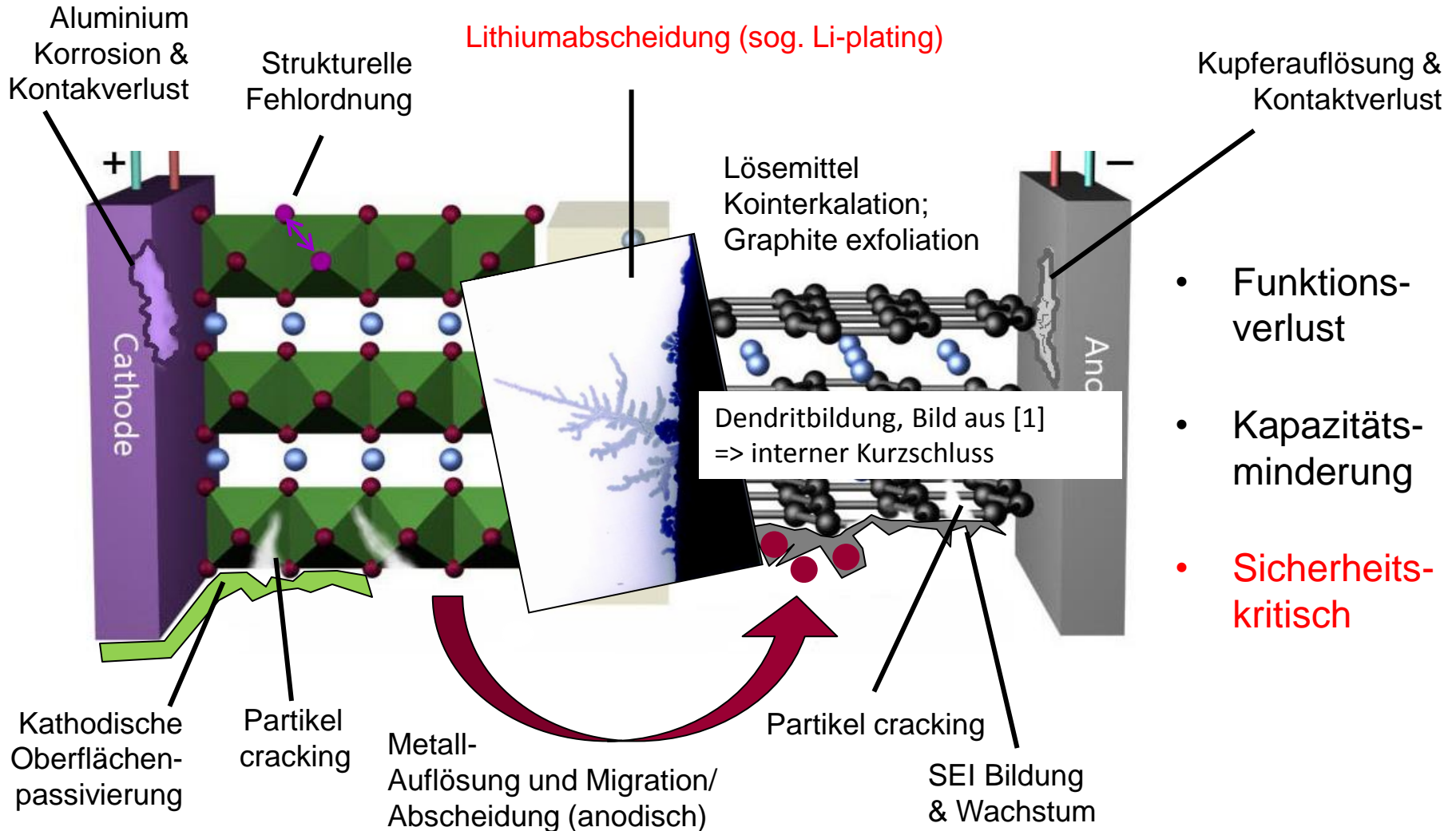
Mo-Röhre



Transmissionsgeometrie



Übersicht Batterie-Alderungsprozesse



- Funktionsverlust
- Kapazitätsminderung
- **Sicherheitskritisch**

- Li-Ionen-Batterien sind ein Komplexes System
- Prozesse treten bei Untersuchung isolierter Komponenten oft nicht auf
- *in situ / in operando* Studien zum Verständnis von Degradationsmechanismen **an Vollzellen ! => Neutronen !**



auch Ursache bei Galaxy Note iPhones ?
Bild: Tham Hua

Tesla Batterie-Brand nach Internem Kurzschluss
<http://www.cnet.com>
Screenshot by Wayne Cunningham/CNET

- Einleitung – Über das Heinz Maier-Leibnitz Institut (MLZ)
- Lithium-Ionen-Batterien
- Röntgendiffraktion
- **Vergleich von Neutronen- & Röntgenstrahlen**
- *in situ* Neutronendiffraktion
- Neutronentomographie

Eigenschaften von Neutronen

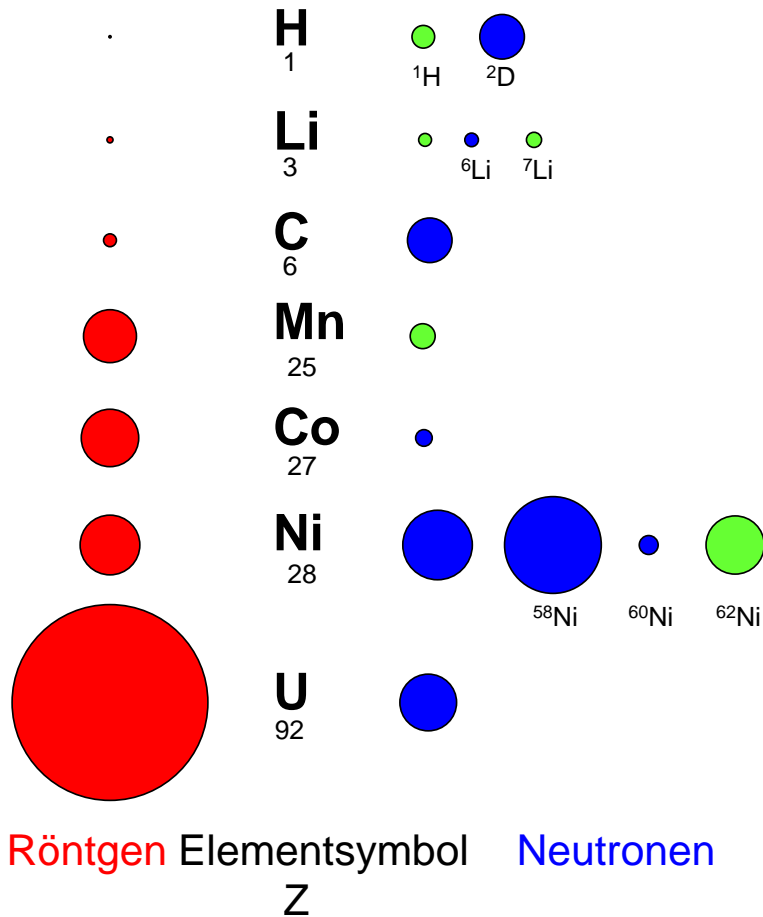
- Teilchen aus dem Atomkern
- Lebensdauer ≈ 15 min
- Elektrisch neutral

Neutronenstrahlung ist wie „Licht“ (Welleneigenschaften)

➤ unterliegt Beugungs- bzw. Streuprozessen

- magnetisches Moment
- Wechselwirkungsenergie $24.5 \text{ meV @ } 1.8 \text{ \AA} \Rightarrow$ **non-destruktiv**
- **Hohe Eindringtiefe**
- Streulängen von Neutronen- und Röntgenstrahlung sind verschieden !

Beispiele für Streulängen



Röntgen:
proportional $\sim Z^2$
abhängig von Streuwinkel

Neutronen:
Isotop-spezifisch
unabhängig von Streuwinkel

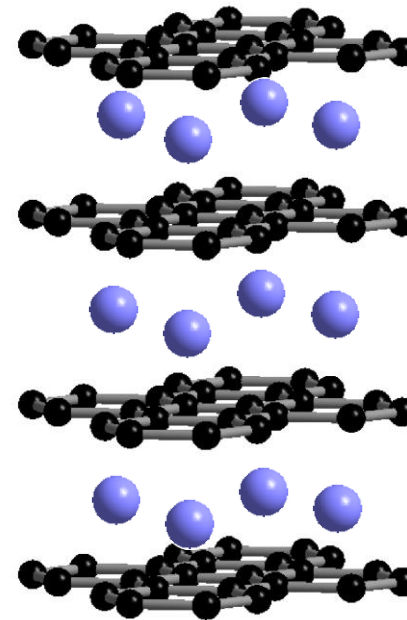
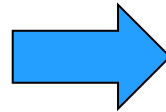
➤ spezielle Vorteile von Neutronen:

- Detektion leichter Elemente (z. B. H, Li)
- Unterscheidung benachbarter Elementen (z. B. Mn, Co, Ni)
- Komplementär zu Röntgenmethoden aufgrund des verschiedenen „Kontrasts“ !

- Einleitung – Über das Heinz Maier-Leibnitz Institut (MLZ)
- Lithium-Ionen-Batterien
- Röntgendiffraktion
- Neutronen- & Röntgenstrahlen
- *in situ* Neutronendiffraktion
- Neutronentomographie

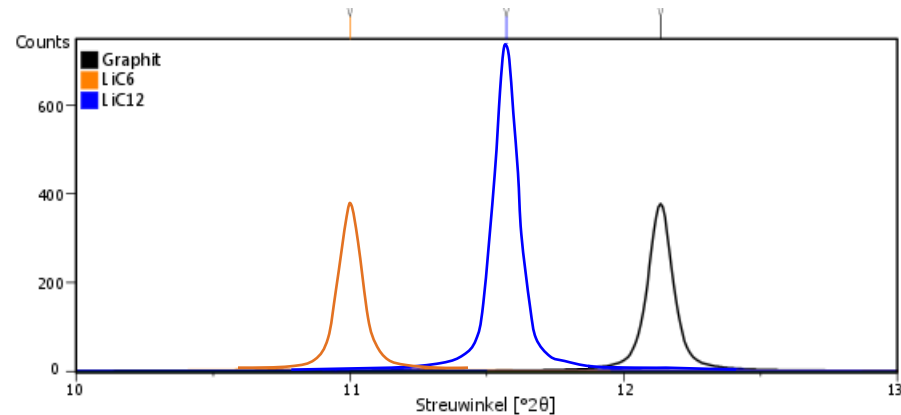
Lithiierung im Modell

Graphit



Graduelle Lithiierung der Anode während des Ladens

in situ Beobachtung mittels der Veränderung der stärksten Reflexe ((001) bzw. (002))



Streuwinkel => Welche Verbindungen
Streuintensität => Wie viel

Lithiierung im Experiment

Graphit



$\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$



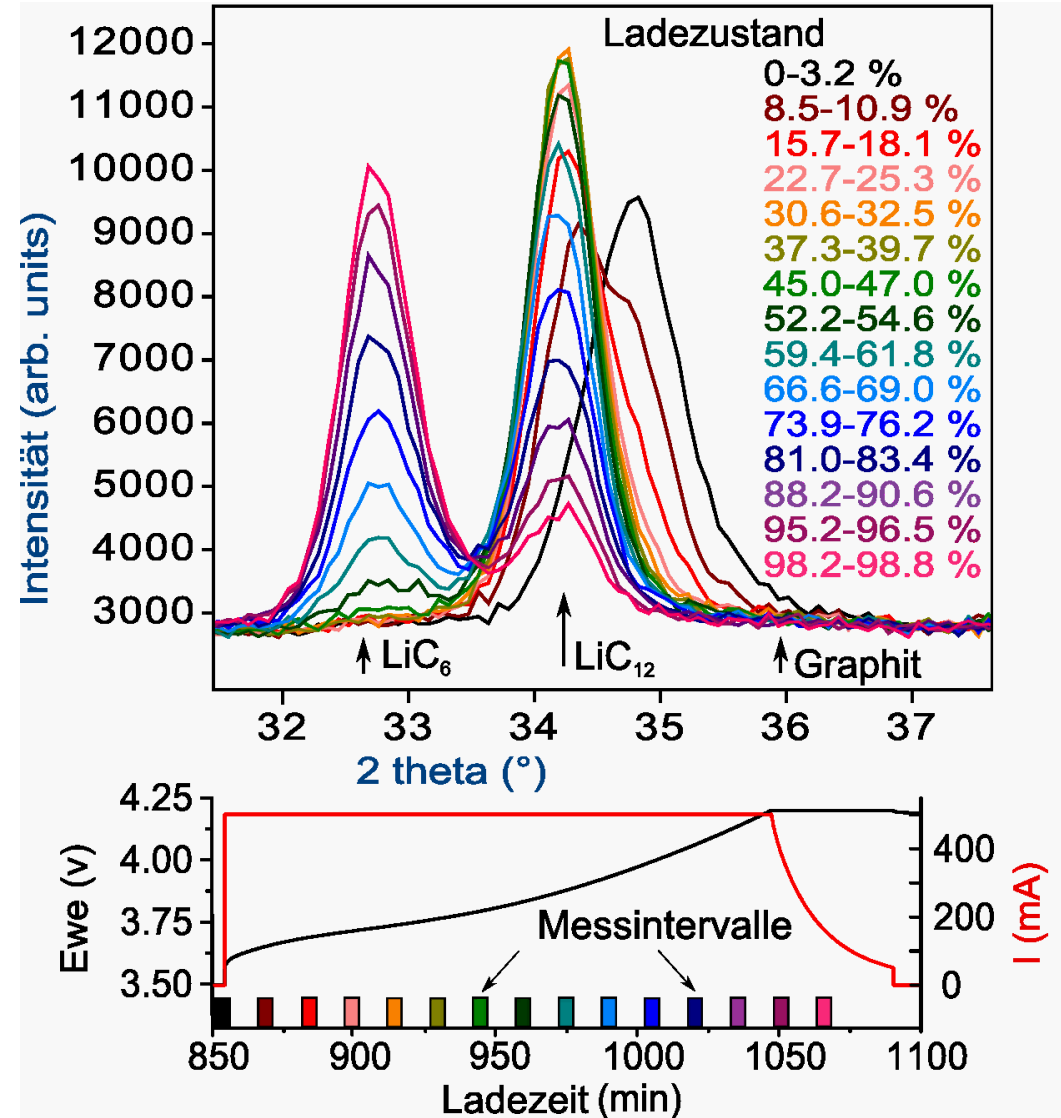
LiC_{12}



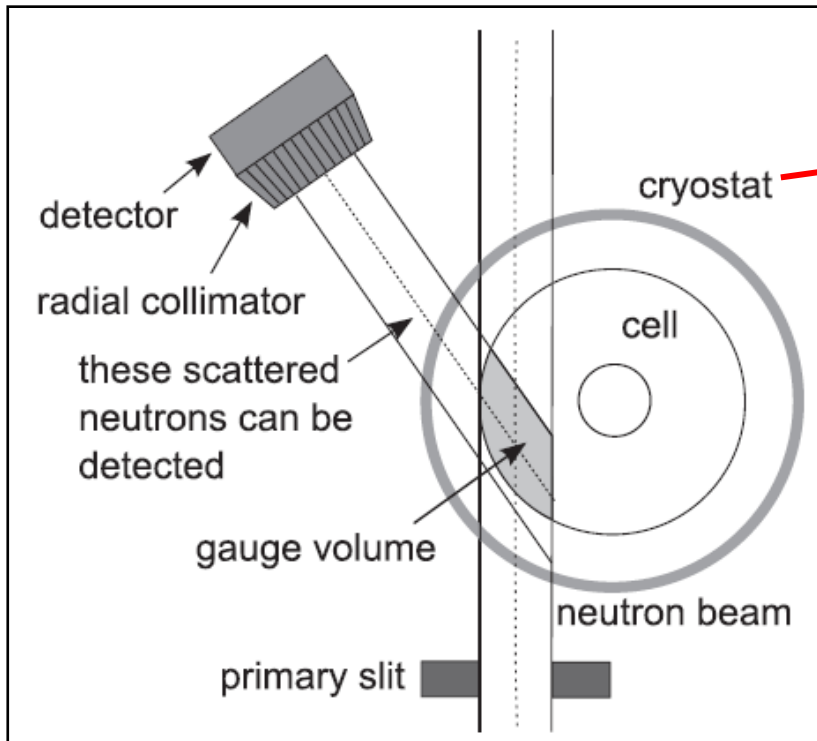
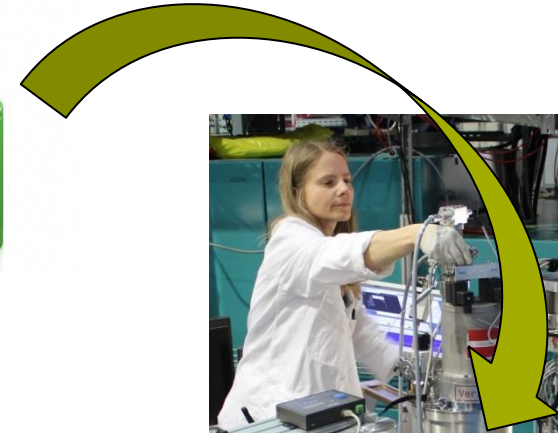
LiC_6

Graduelle Lithiierung der Anode während des Ladens

in situ Beobachtung mittels der Veränderung der stärksten Reflexe ((001) bzw. (002))



Setup für Li-plating

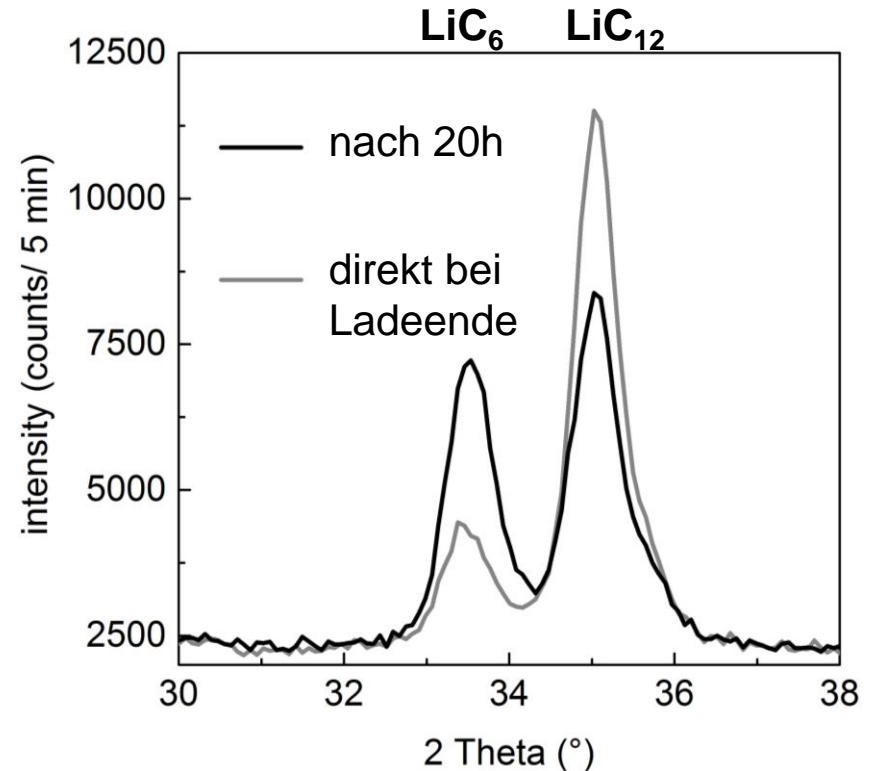
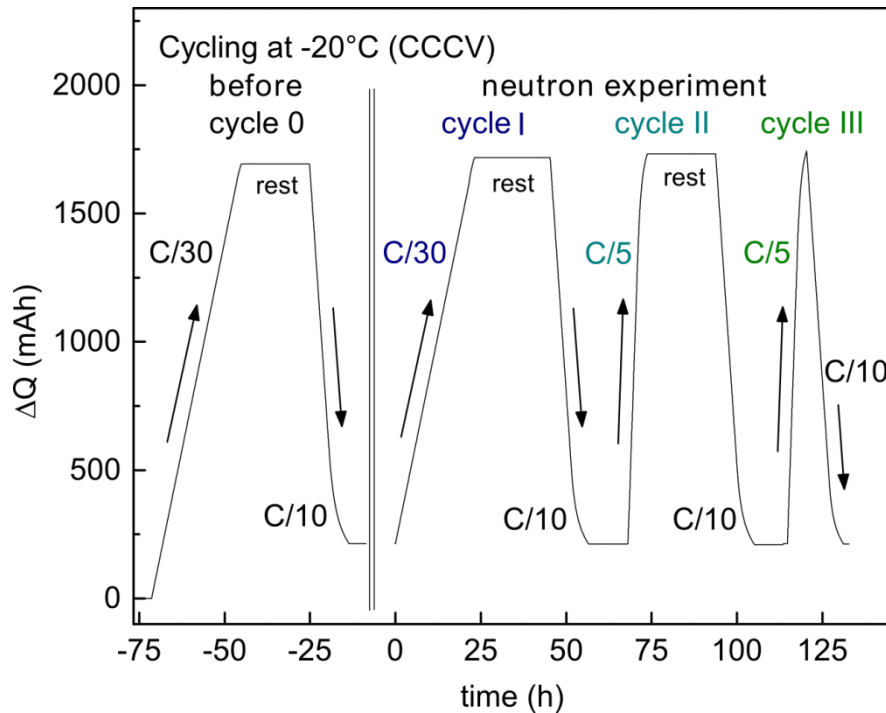


Detektor

primäre
Schlitz-
blende

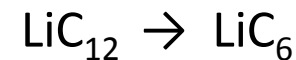
----- Neutronen-
Strahlen

Phasen-Relaxation nach der Ladung

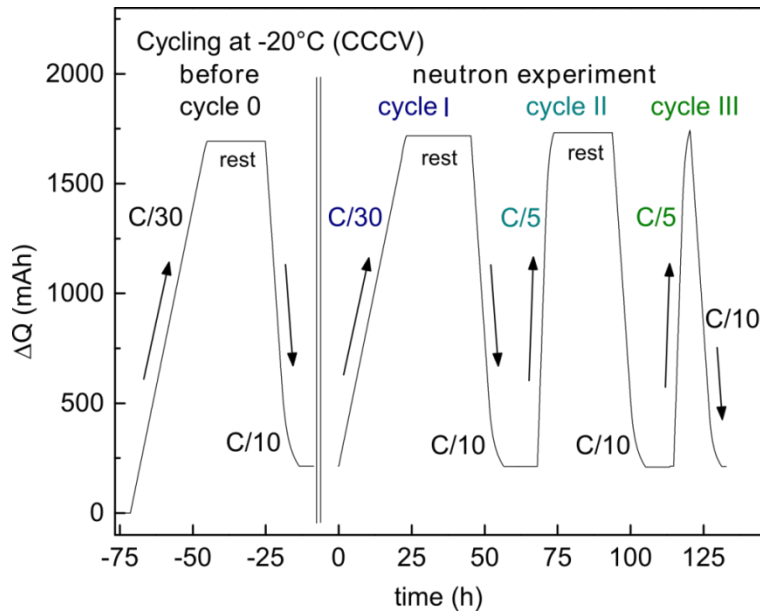


- Zyklus 1: langsam laden + 20h Ruhen
- Zyklus 2: schnell laden + 20h Ruhen
- Zyklus 3: schnell laden + direkt entladen

Während 20 h Ruhezeit bei -20 °C:
weitere Umwandlung

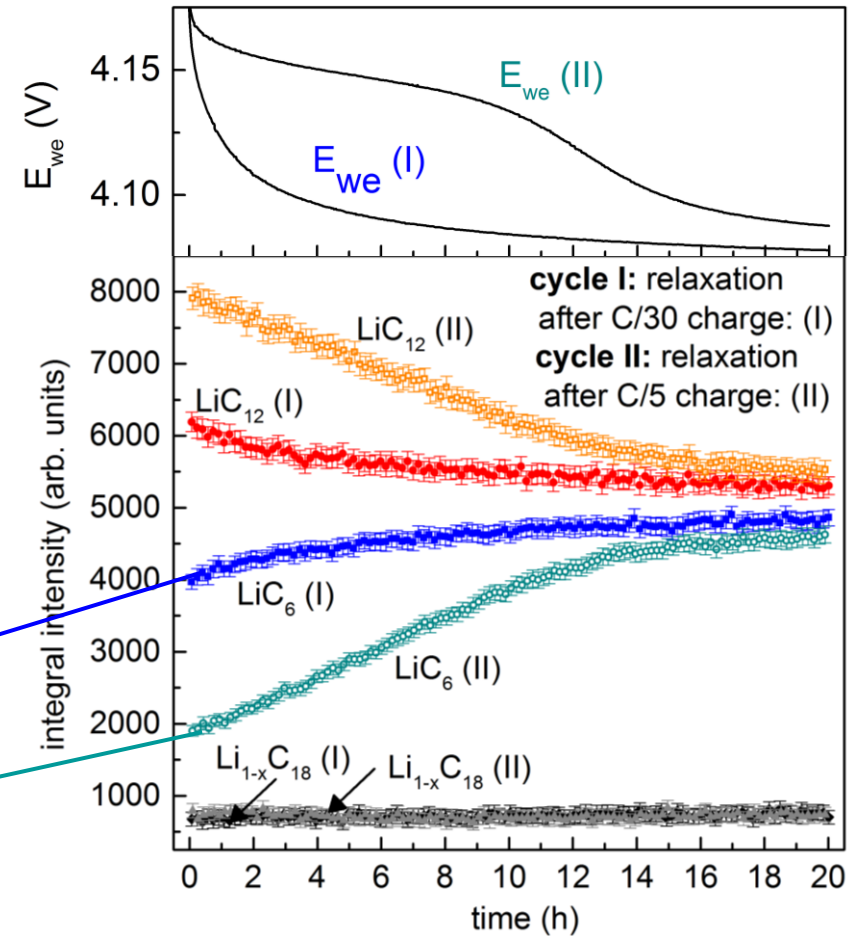


Phasen-Relaxation nach der Ladung



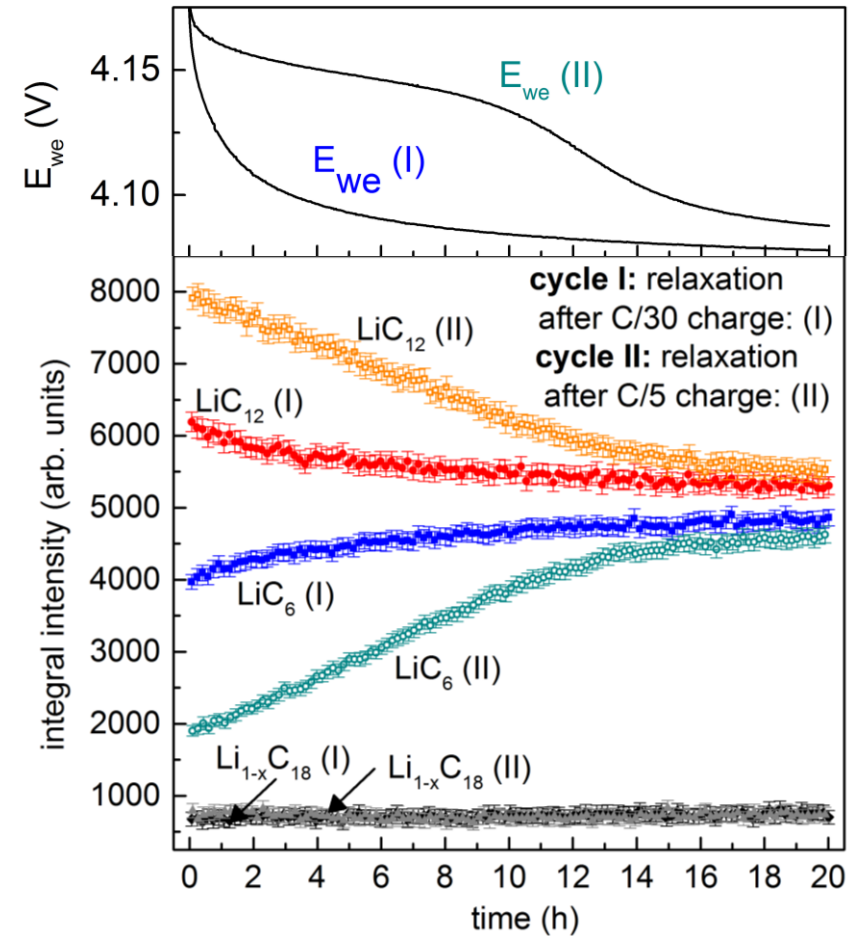
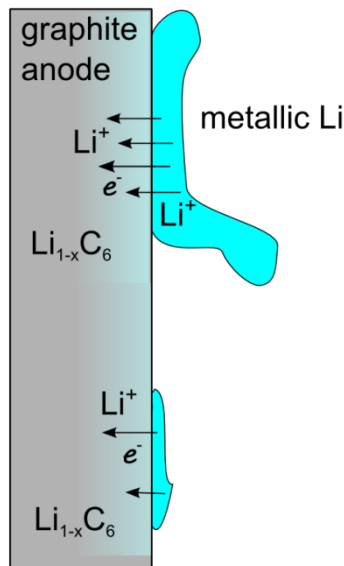
Zyklus (I) nach langsamer C/30 Ladung:
kaum Phasen-Relaxation

Zyklus (II) nach schneller C/5 Ladung:
verstärkte Phasen-Relaxation



Phasen-Relaxation nach der Ladung

- Erklärung für Phasen-Relaxation:
- Abscheidung von metallischem Li
- abgeschiedenes Li diffundiert in Ruhephase in die Anode
- Spannungsrelaxation mit Knick



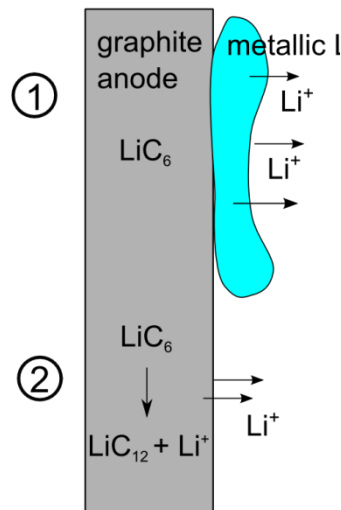
Entladung – indirekter Li-plating Nachweis

- **Cycle III**: schnelle (C/5) Ladung mit sofortiger Entladung

Entladung:

- Die Umwandlung $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{LiC}_{12}$ beginnt erst nach 115 min!

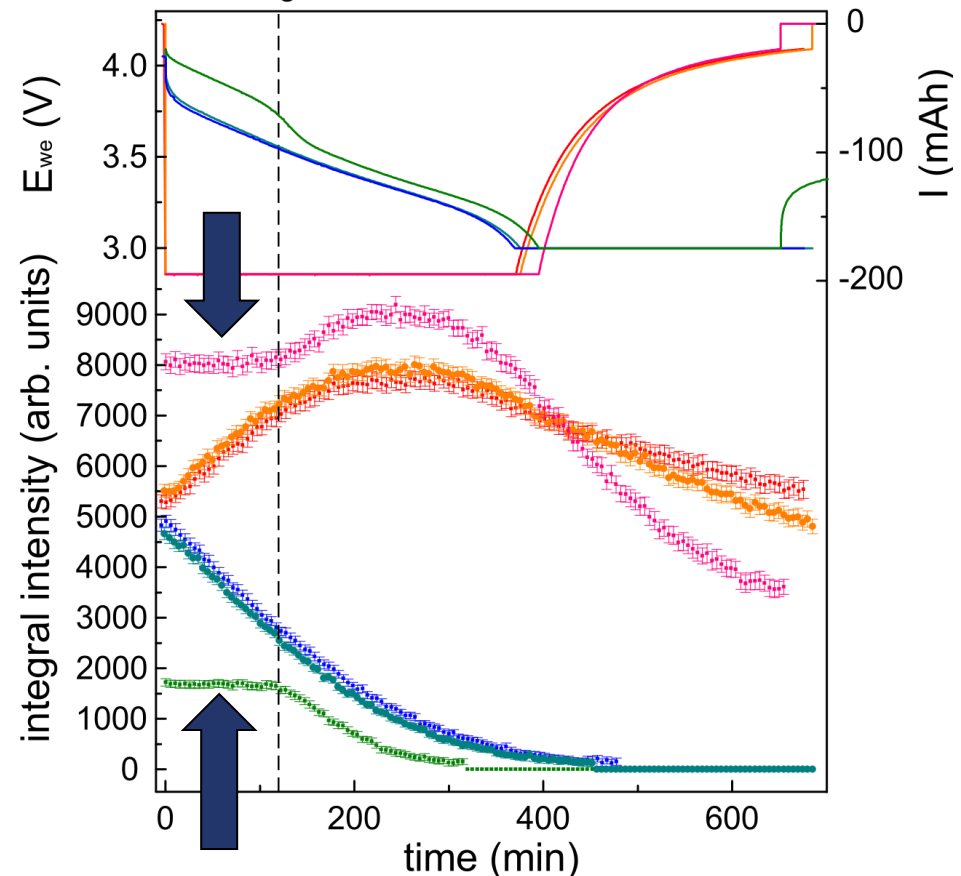
- Erklärung: zuerst Oxidation von metallischen Li



- Ca. 19 % der Zellkapazität !

C/10 discharge

after C/30 charge + relaxation: — E_{we} — I — LiC_{12} — LiC_6
 after C/5 charge + relaxation: — E_{we} — I — LiC_{12} — LiC_6
 after C/5 charge: — E_{we} — I — LiC_{12} — LiC_6

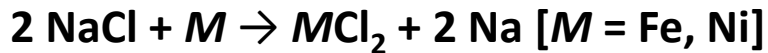


- Einleitung – Über das Heinz Maier-Leibnitz Institut (MLZ)
- Lithium-Ionen-Batterien
- Röntgendiffraktion
- Neutronen- & Röntgenstrahlen
- *in situ* Neutronendiffraktion
- Neutronentomographie

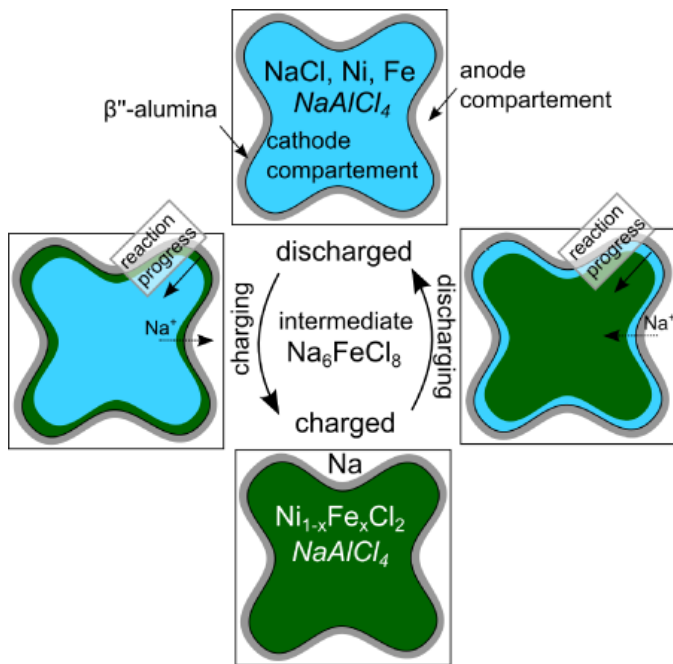
Die Metallhalid bzw. ZEBRA-Batterie



Zellreaktion:



Betriebstemperatur:
270 °C – 350 °C



in situ Neutronendiffraktion:
Wanderung einer Reaktionsfront
vom Rand der Zelle in das innere
zur Kathode

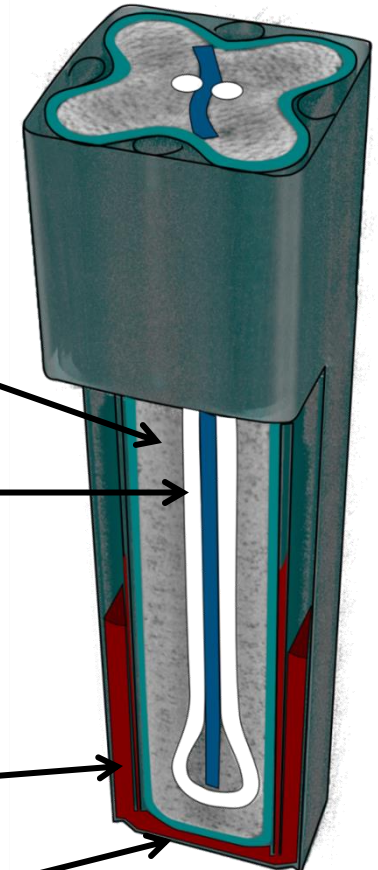
Zellaufbau - Schema

Kathode: Fe, Ni/ Ni_{1-x}Fe_xCl₂/ NaCl,

Kathoden Stromableiter

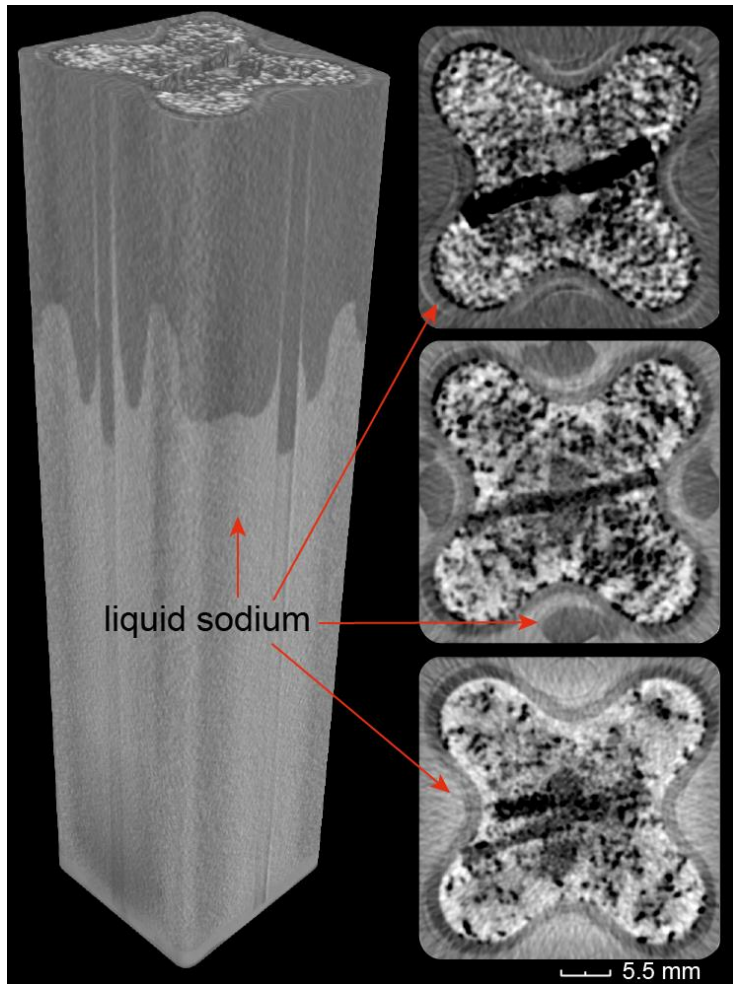
Anode: flüssiges Natrium

Stahlwand (Anode Stromableiter)



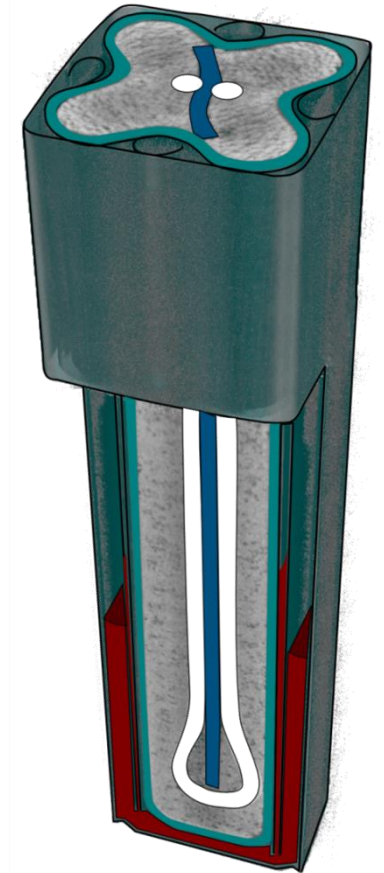
Wo ist das Natrium ?

flüssig => Diffraktion funktioniert nicht



Subtraktion der Tomographie einer ungeladenen von einer geladenen Zelle ermöglicht:

- Visualisierung des Na-Füllstandes
- Während des Ladens sammelt sich flüssiges Natrium im Anoden-Kompartement an
- Füllstand = Ladezustand



Vielen Dank !

und den ExZellTUM bzw. EEBatt-Projektgruppen, -partnern & Kollegen:

- Dr. habil. Ralph Gilles¹
- Dr. Veronika Zinth¹
- Dr. Neelima Paul¹
- Prof. Dr. H. Gasteiger²
- Dr. Irmgard Buchberger²
- Dr. Johannes Hattendorff²
- Armin Kriele¹



¹ Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Lichtenbergstr. 1 85748 Garching

² Lehrstuhl für Technische Elektrochemie, Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



EEBatt

Bayerisches Staatsministerium für
Bildung und Kultus, Wissenschaft und Kunst

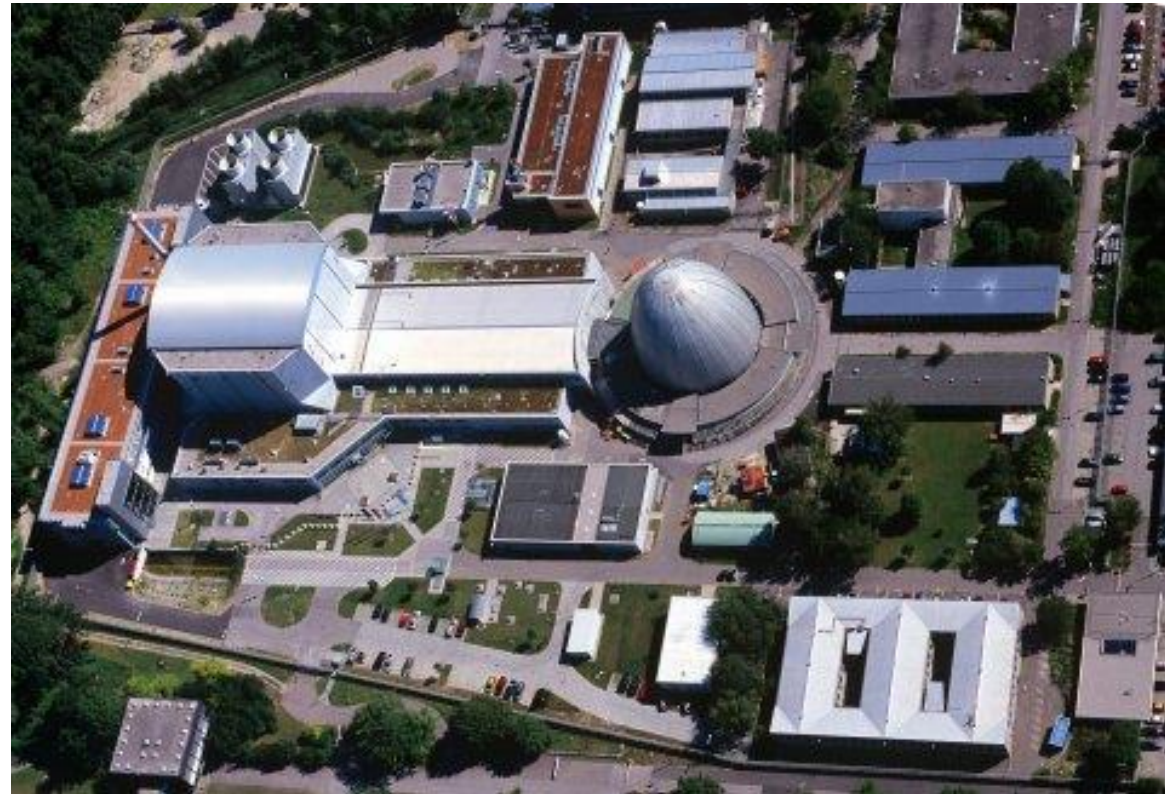


Grant number 03X4633A

Kooperationspartner @ MLZ



Technische Universität München



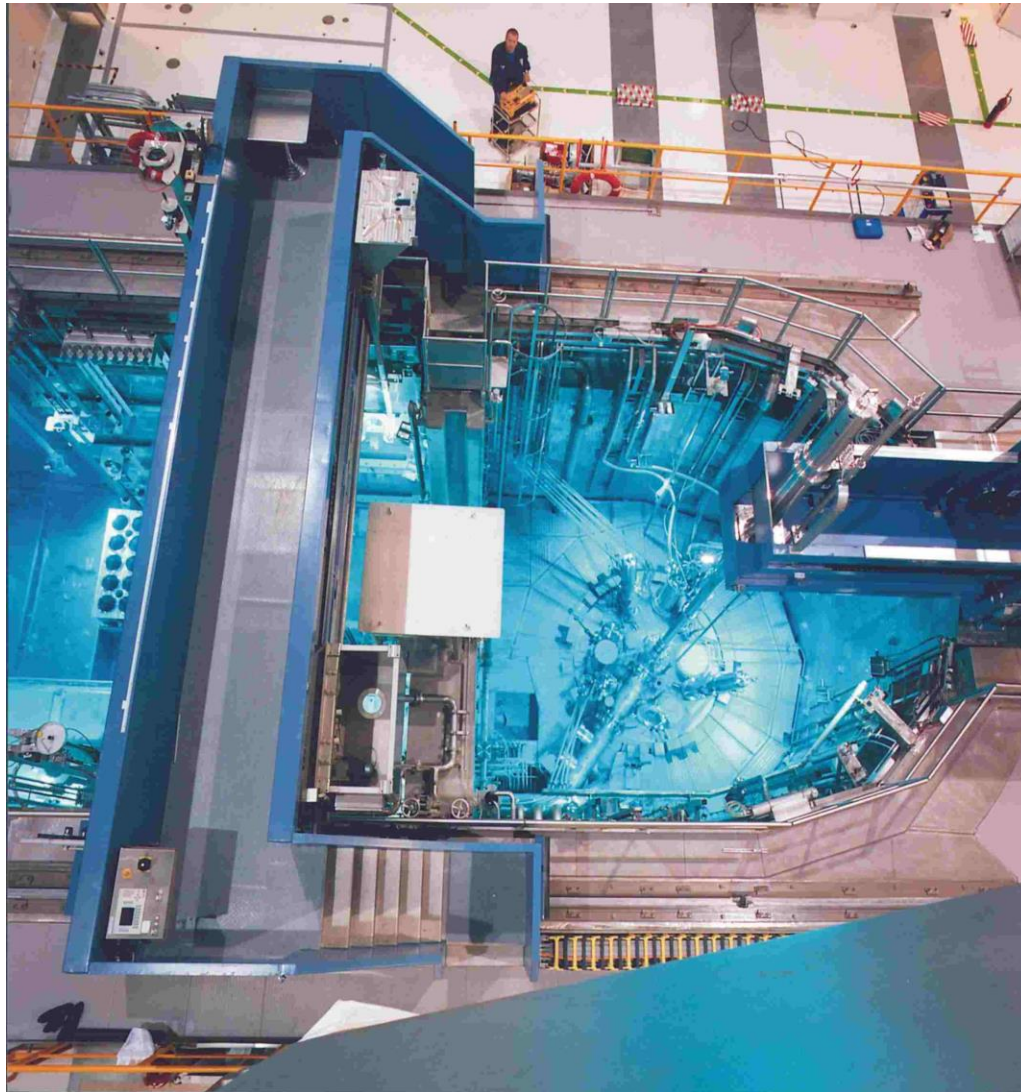
Picture: ©TUM

finanzielle Unterstützung:



Bayerisches Staatsministerium für
Bildung und Kultus, Wissenschaft und Kunst





Reaktorbecken mit Brennelementkammer

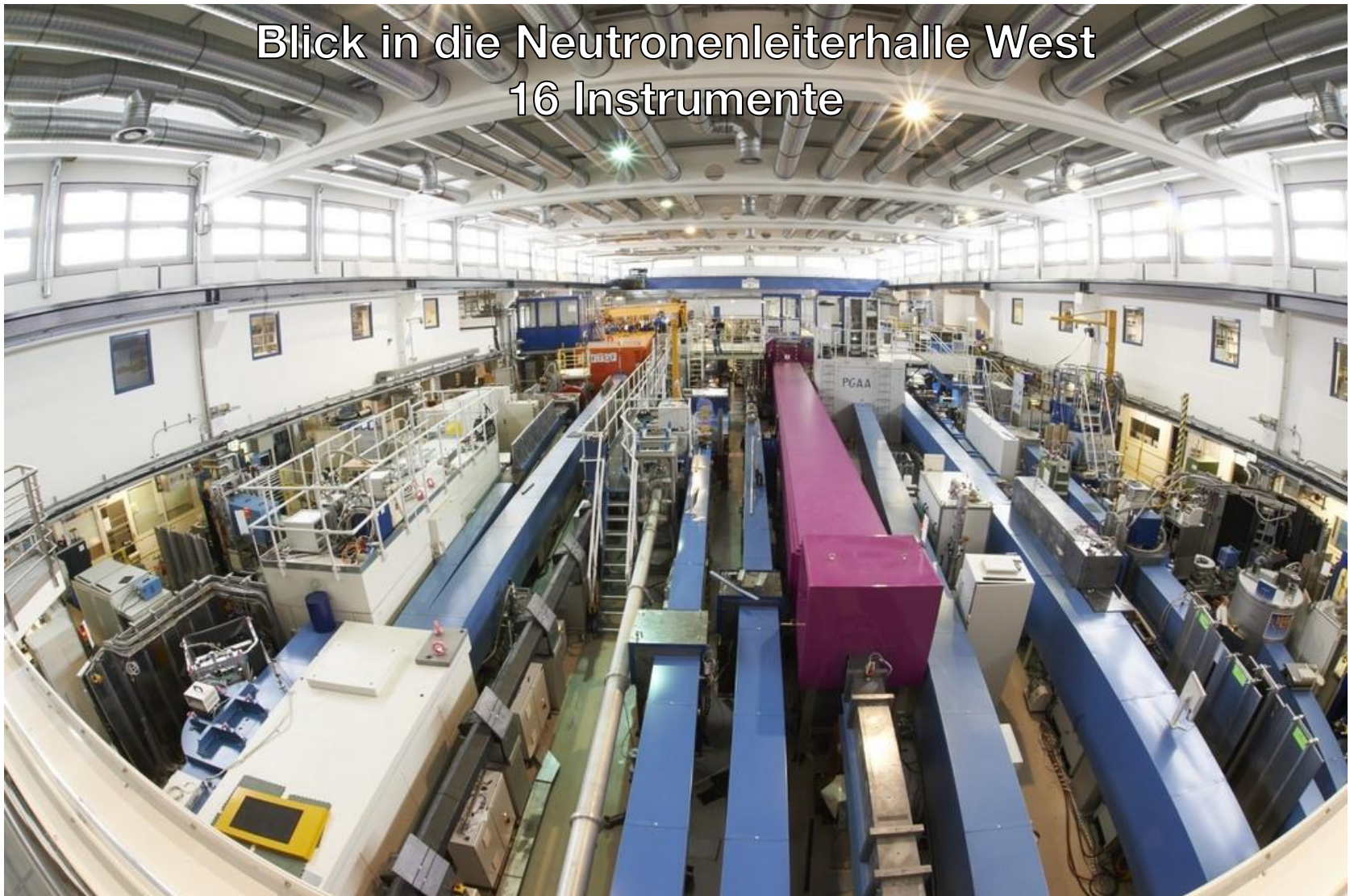
- FRM II – Hochfluss-Neutronenquelle
- Neutronen-Fluss-Maximum:
 $8 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(thermalisierte Neutronen)

liefert Neutronen für:

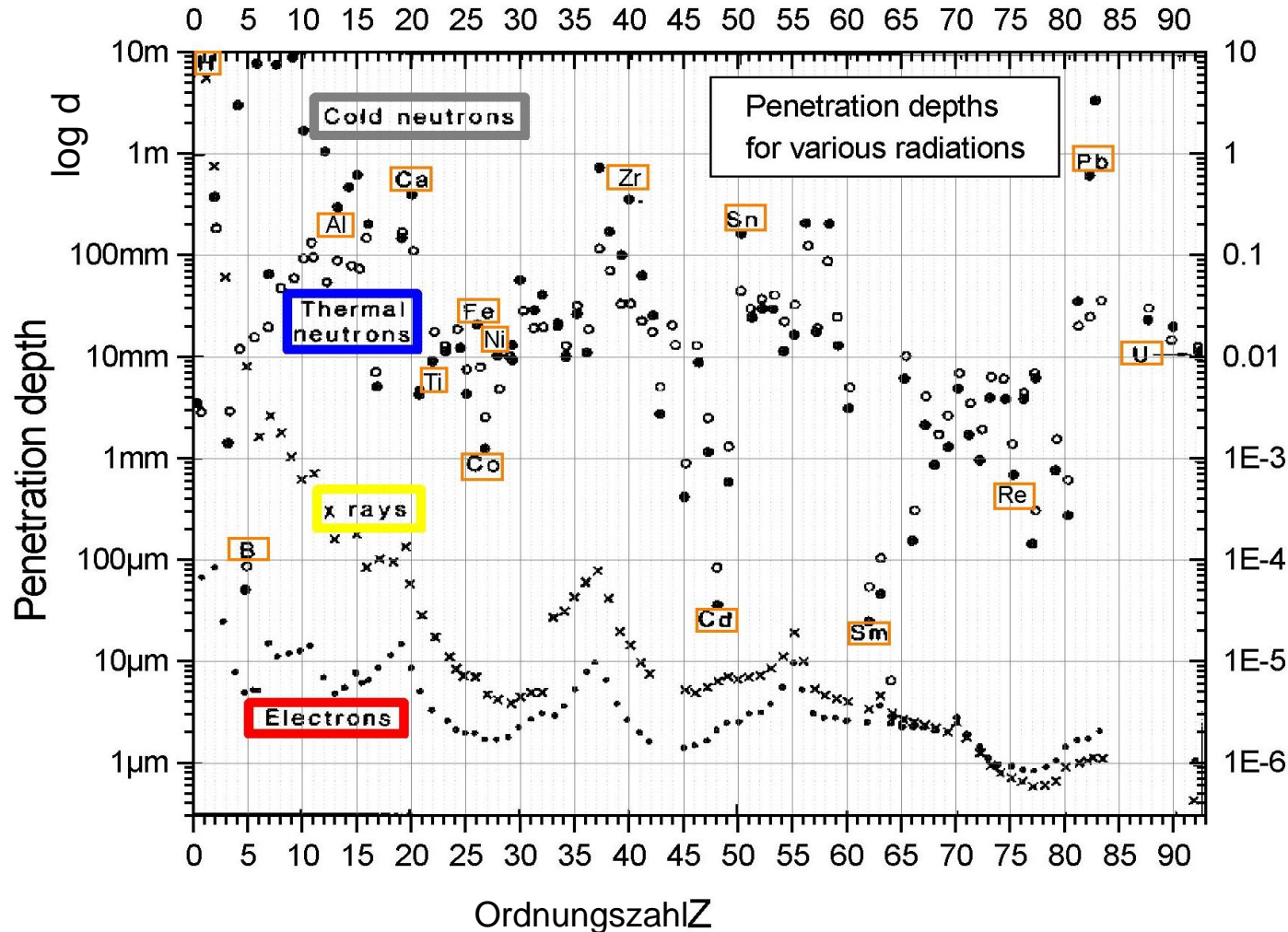
- Forschung
- medizinische &
- industrielle Anwendung

Blick in die Experimentier Halle 14 Instrumente





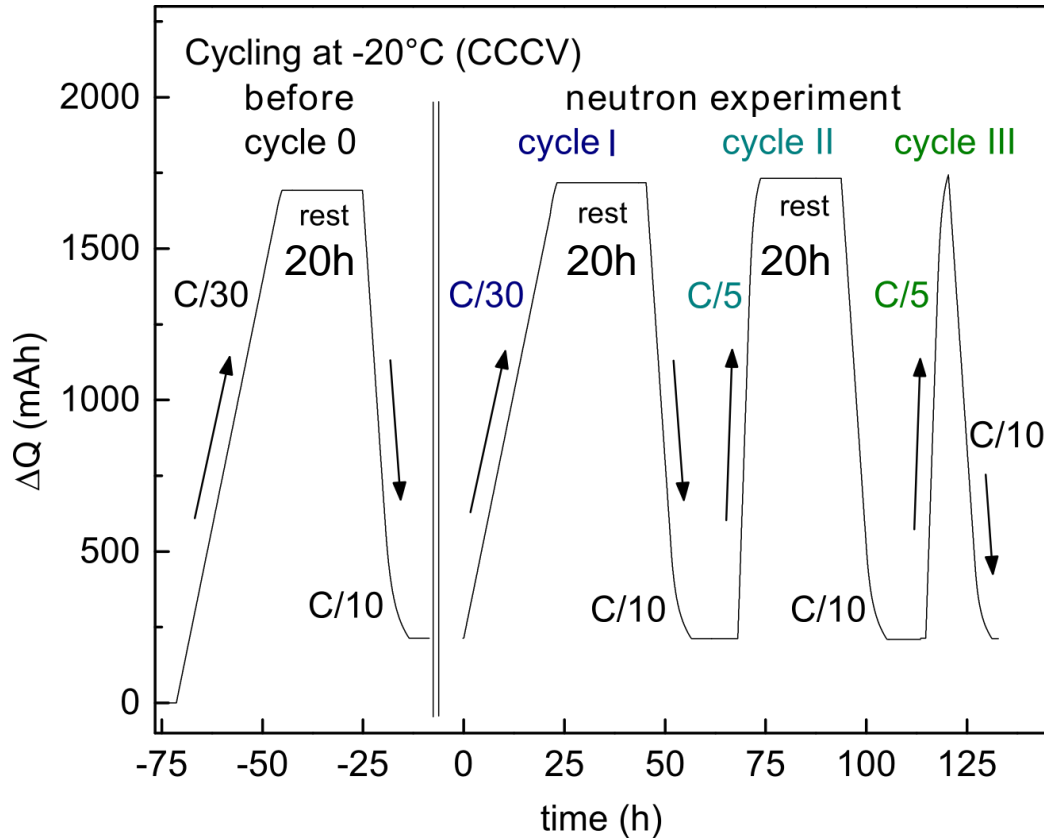
Neutronenstrahlen vs. Röntgenphotonen



=> Neutronen höhere Eindringtiefen !
=> Neutronen besonders geeignet für

in operando/in situ Experimente

Li-plating Experiment



Cycle I:

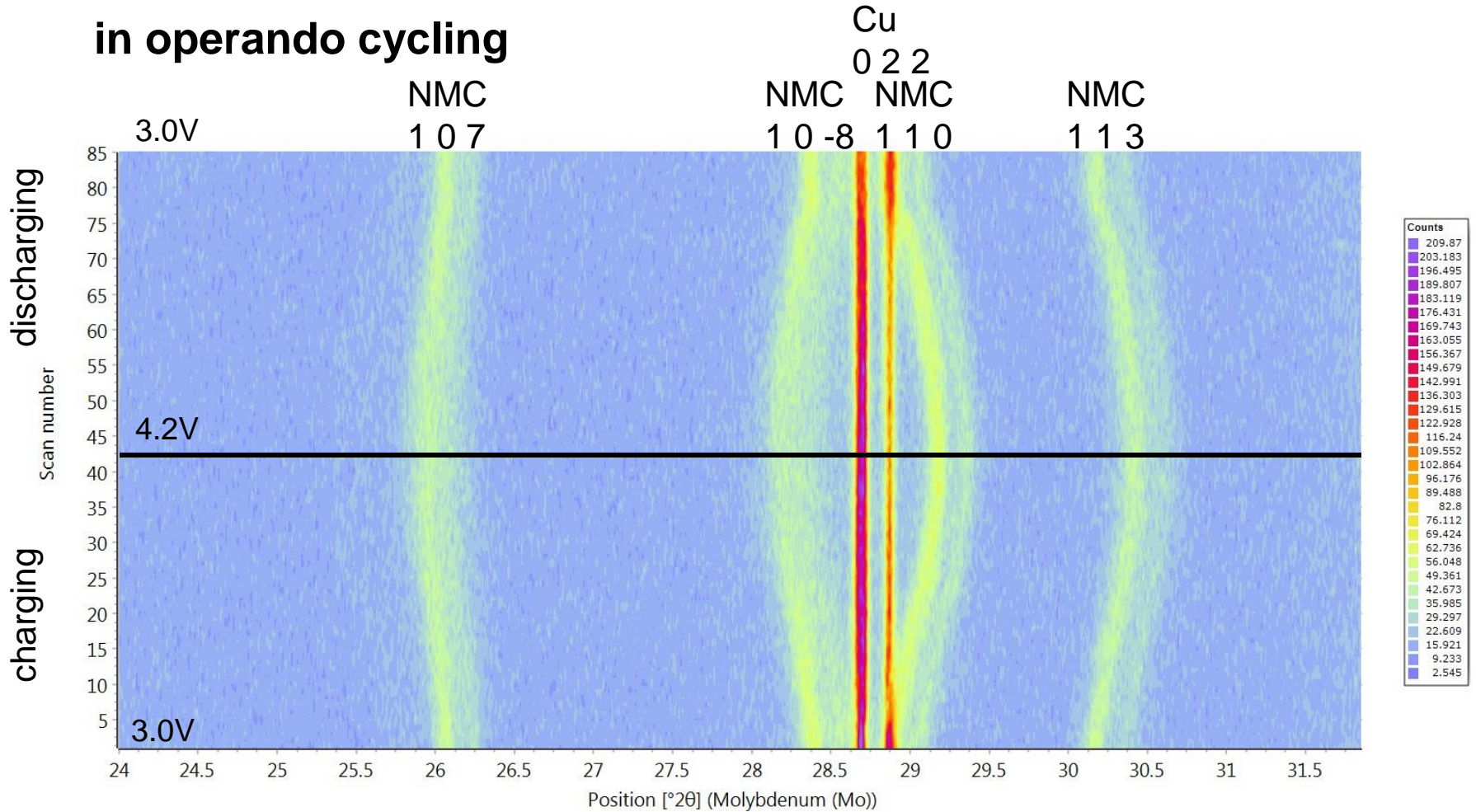
Langsame Ladung (C/30) +
Ruhezeit

Cycle II:

Schnellladung (C/5) +
Ruhezeit

Cycle III:

Schnellladung (C/5),
sofortige Entladung



continuous charge/discharge
 C/10 rate

each line = 12min diffraction pattern
 7- 55 $^{\circ}2\theta$)

Measurement examples

in operando cycling

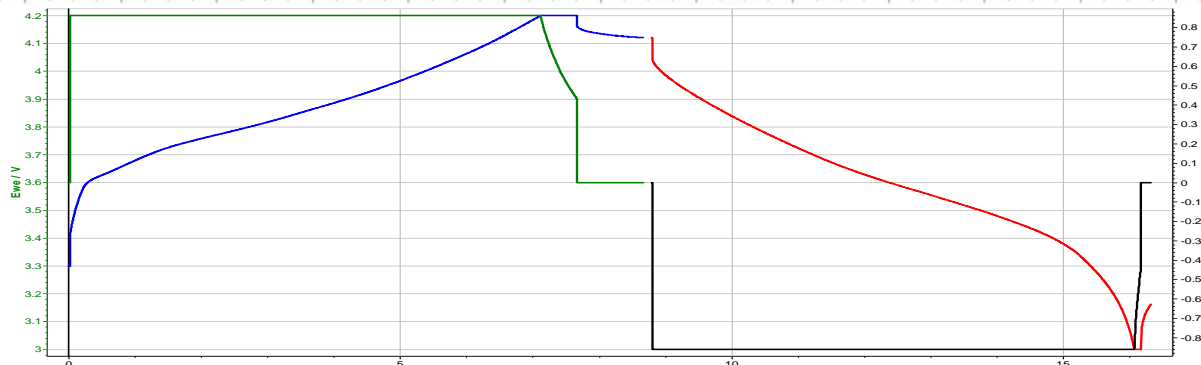
NMC
1 0 7

Cu
0 2 2
NMC NMC
1 0 -8 1 1 0

NMC
1 1 3



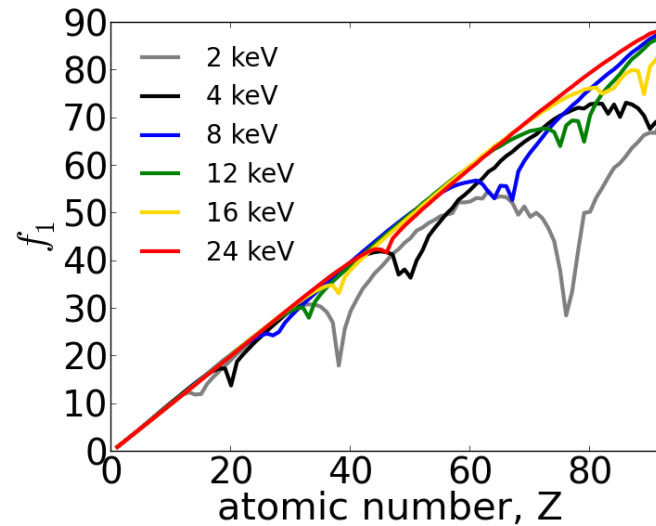
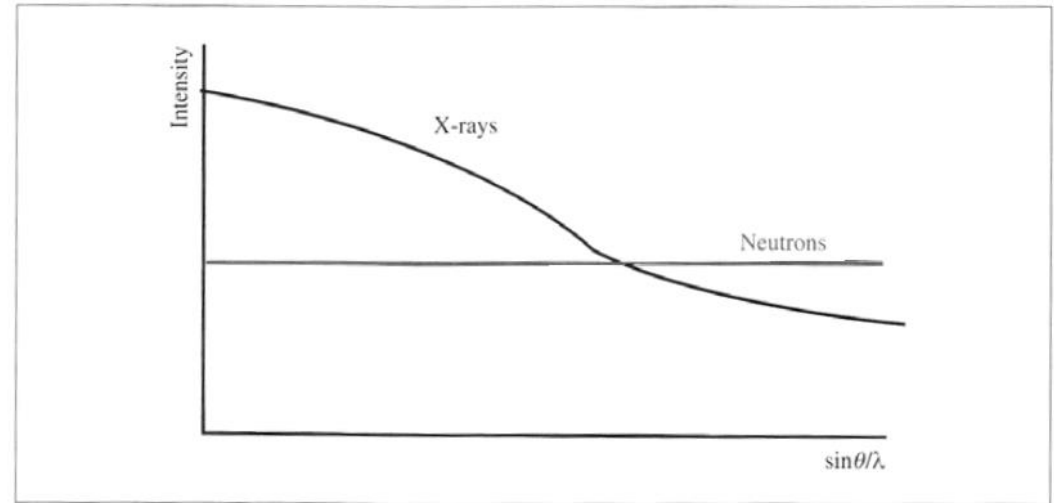
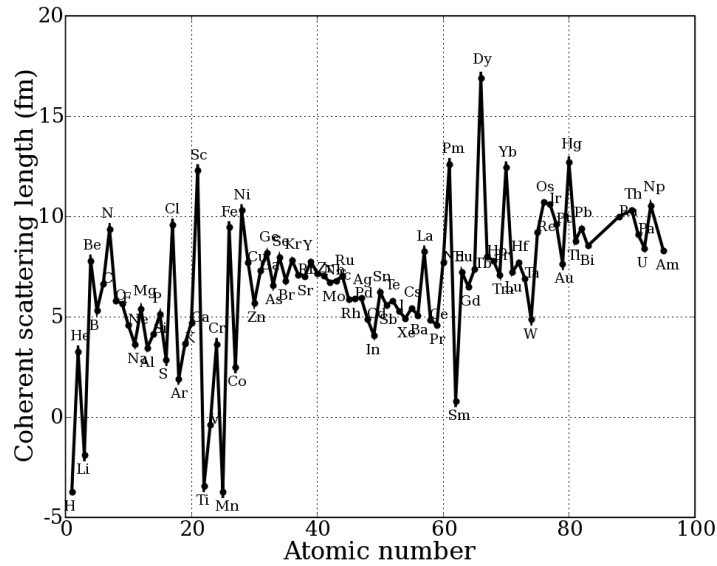
continuc
C/10 rat

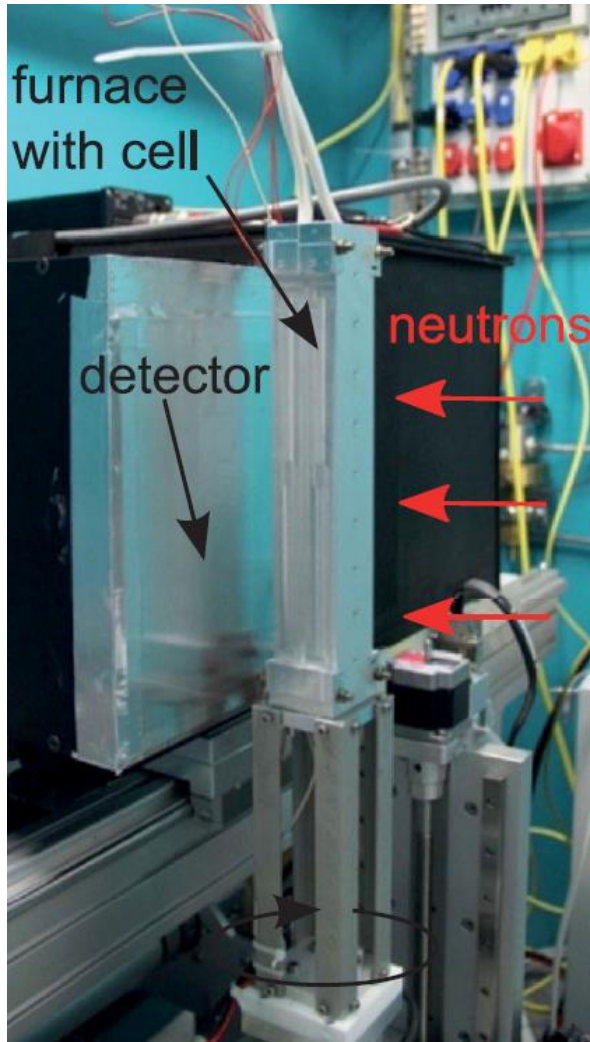


n pattern

Zusammenfassung

- ⇒ **Li-Abscheidung** geschieht z.T. schon bei moderaten im realen Betrieb möglichen Bedingungen
- ⇒ **~19% Li-plating** schon bei Laderate (C/5) und -20 °C !
- ⇒ **Li plating** zumeist reversibel
- ⇒ **Diffusion von Lithium in Graphit** während Ruhezeiten
(Bei RT Zeitdauer nur wenige Minuten bis Sekunden !)
- ⇒ Bei sofortiger Ladungsumkehr (Entladung) wird zuvor abgeschiedenes metallisches Li zuerst aufgelöst bevor die Umwandlung $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{LiC}_{12}$ erfolgt





Wo ist das Natrium ?

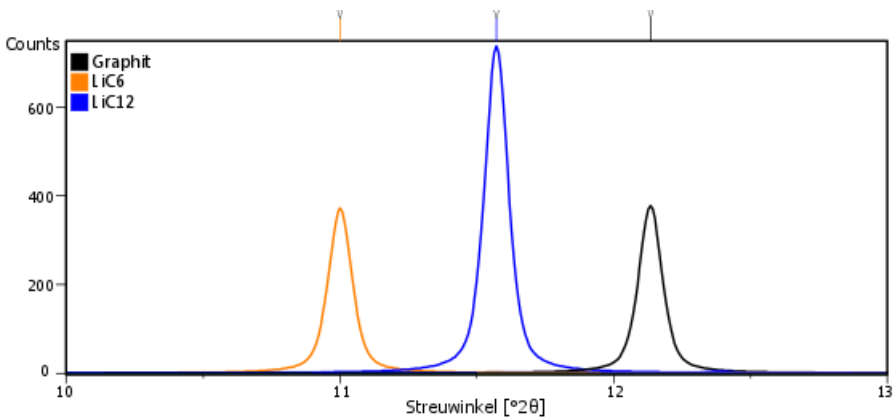
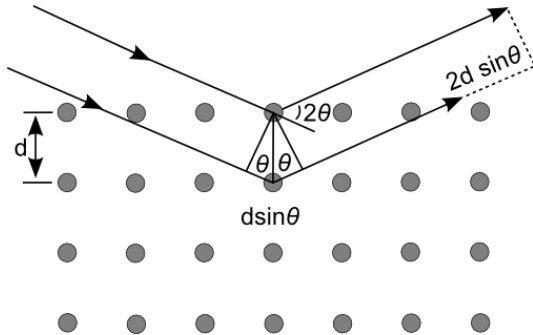
flüssig => Diffraktion nicht sinnvoll

in situ
Neutronentomographie-
Experiment

Neutronentomographie:

- bildgebungsverfahren – ähnlich wie Röntgenaufnahmen
- Kontrastunterschied Neutronen vs XRD !

Bragg's Law $n\lambda = 2d \sin\theta$



verschiedene LiC_x Phasen im
Diffraktogram