

Dünnschichttechnologien für Energiespeichermedien

Vakuumdünnschichtprozesse für die Zukunft der Energiespeichermedien

Forschung an Lithium- und Post-Lithium-Technologien

Elektrische Energiespeicher sind allgegenwärtig. Ob in Transportsystemen, Elektromobilität, tragbarer Kommunikationselektronik oder medizinischen Hilfsmitteln – leistungsfähige, zuverlässige und kostengünstige Akkumulatoren sind unverzichtbar. Meist wird dabei auf Lithium-Ionen-Batterien zurückgegriffen.

Allerdings gibt es weiterhin vielfältigen Verbesserungs- und Optimierungsbedarf, u.a. hinsichtlich:

- langer Lebensdauer
- kurzer Ladezeiten
- hoher Energiedichten
- Erhöhung der Sicherheit

Vakuumdünnschichtprozesse, eine Kernkompetenz des Fraunhofer FEP, bieten vielfältige innovative Ansätze zur Verbesserung und Optimierung einer Lithium-Ionen-Zelle über den gesamten Systemaufbau.

Beispielsweise:

- Diffusionssperrschichten
- Korrosionsschutzbeschichtungen
- Beschichtungen aus komplexen chemischen Verbindungen zur Realisierung aktiver Kathodenmaterialien
- Metallisierung dünner Polymerfolien als Ersatz von Metallfolien im Bereich der Stromableiter
- Abscheiden metallischen Lithiums zur Prelithiierung oder als metallische Anode

Auf den folgenden Seiten wird auf die einzelnen Ansätze, innovativen Technologien und Prozesse entlang des Aufbaus einer Lithium-Ionen-Zelle eingegangen. Darüber hinaus forschen wir bereits heute an den Technologien von Morgen für Energiespeichermedien jenseits von Lithium.

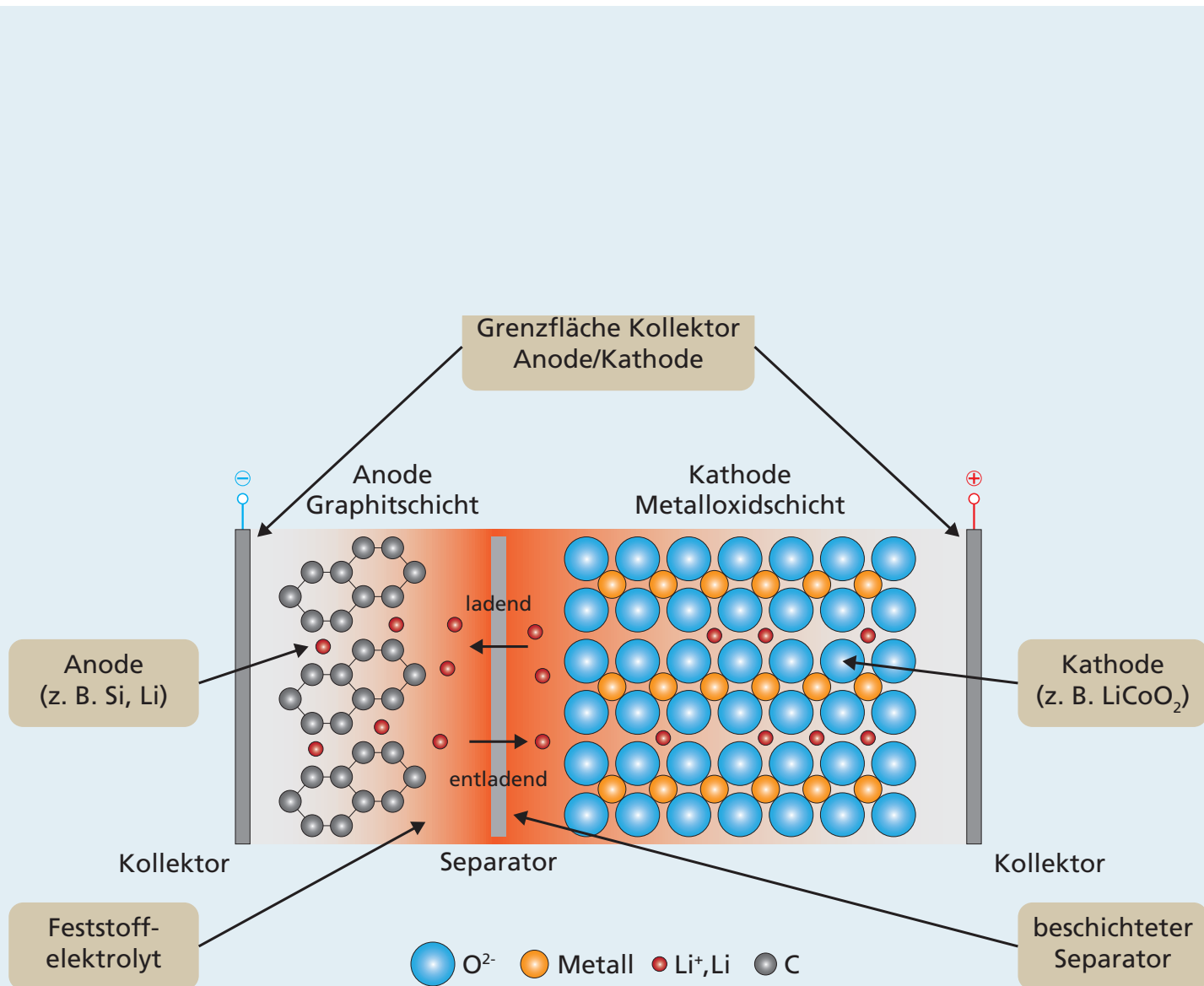


Unsere Vision sind kostengünstige Hochleistungsbatterien zur Förderung der Elektromobilität und Unterstützung der globalen Energiewende. Wir entwickeln Vakuumdünnschichtprozesse, die eine kostengünstige Produktion von Hochleistungskomponenten für Batterien möglich machen.«

Dr. Nicolas Schiller

Bereichsleiter Plasmatechnik, Fraunhofer FEP

Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie und Ansatzpunkte für den Einsatz von Vakuumdünnschichtprozessen



Grenzflächen

ANWENDUNG

- Grenzfläche zwischen Stromkollektor und Elektrolyt oder Aktivmaterial und Elektrolyt
- Korrosionsschäden an verwendeten Aluminiumableitern durch Oberflächenbeschichtung verhindern/vermeiden/verringern
- Die Ausbildung von irreversiblen Grenzsichten (SEI – solid electrolyte interface) zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt beeinflussen
- Interne Übergangswiderstände steuern

ENTWICKLUNGSPARAMETER

- Beschichtungsprozess für Korrosionsschutzschicht
 - Substrat: Aluminiumfolie als Kathodenkontakt in einer Lithium-Metall-Polymer-Zelle (LMP)
 - Substratdicke: 30 µm, Schichtmaterial: z. B. Titannitrid (TiN)
 - Schichtdicke von ca. 100 nm, hohe Abscheiderate
- Entwicklung von Beschichtungsprozessen zur „künstlichen“ SEI-Bildung zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt

TECHNOLOGIE

- Entwicklung eines plasmaunterstützten Hochrateprozesses:
 - HAD (hollow cathode arc-activated deposition)
 - SAD (spotless arc-activated deposition)
- Elektronenstrahlverdampfung von Titan in Bandbeschichtungsanlage
- Reaktive Abscheidung von TiN durch zusätzlich eingeleiteten Stickstoff auf Folie
- Hohlkathodenbogenentladung mittels Plasma
 - Zur Steigerung der Reaktivität des Prozesses
 - Zur Verdichtung des Schichtgefüges
- Beschichtung von z. B. LiCoO_2 mit anderen oxidischen Materialien (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2) oder Kohlenstoff

VORTEILE

- Große Vielfalt der Materialien
- Hohe Schichtqualität bei gleichzeitig sehr geringer Dicke

Tropfen auf Vlies



Metallisierte Polymerfolien als Stromkollektor

ANWENDUNG

Metallisierte Polymerfolien als Stromkollektoren bieten gegenüber den bisher verwendeten Metallfolien interessante Angriffspunkte um sowohl die gravimetrische als auch die volumetrische Energiedichte zu erhöhen und gleichzeitig Sicherheitsaspekte der Batterie zu verbessern und knappe Ressourcen einzusparen.

- Dünne und leichte Stromkollektoren zur Steigerung der volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte
- Ersatz von Metallfolien durch metallisierte Polymerfolien

ENTWICKLUNGSPARAMETER

- Foliendicke (Grundsubstrat) $< 8 \mu\text{m}$
- Metalldicke $> 1 \mu\text{m}$
- Gesamtdicke $< 10 \mu\text{m}$

TECHNOLOGIE

- Rolle-zu-Rolle Prozess für Folienbreiten > 400 mm und Bandlängen > 100 m
- Doppelseitenbeschichtung mit Al oder Cu mittels
 - Elektronenstrahlverdampfung
 - Kathodenzerstäubung (magnetron sputtering)

VORTEILE

- Gewicht, Dicke
- Erhöhung der intrinsischen Sicherheit von Batteriezellen

Metallisierte Polymerfolien



Festkörperelektrolytschichten

ANWENDUNG

Nutzung von Vakuumdünnschichtprozessen zur Abscheidung von Festkörperelektrolytschichten zum Einsatz z. B. als:

- Alleiniger Elektrolyt in einer Dünnschichtzelle
- Ionenleitfähige Schutzschicht in einer konventionellen Zelle mit Flüssigelektrolyt

ENTWICKLUNGSPARAMETER

- Materialzusammensetzung
- Morphologie
- Ionenleitfähigkeit
- Abscheiderate

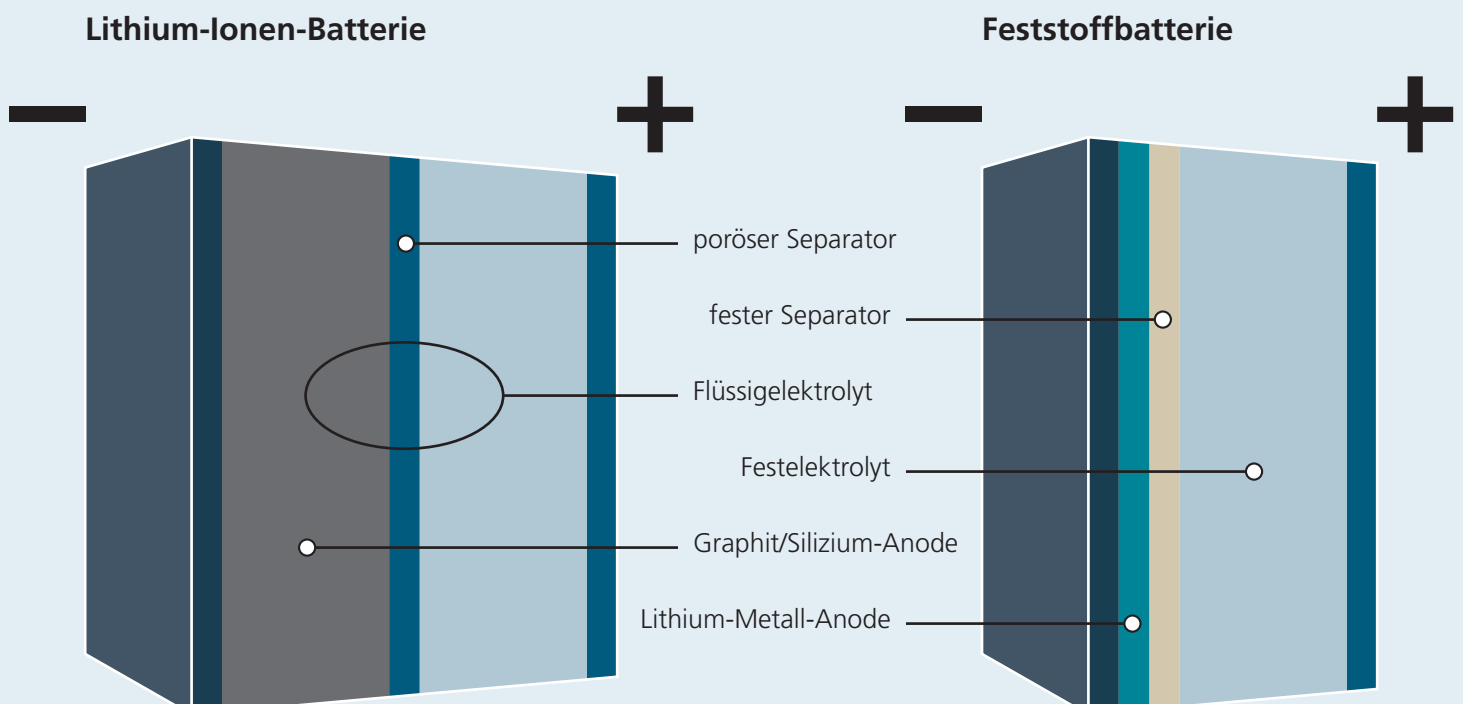
TECHNOLOGIE

- Verdampfung von Lithiumphosphat (LIPO) in Induktionsverdampfer
- Abscheidung von Lithiumphosphoroxinitrid (LIPON) durch reaktive Prozessführung mittels Stickstoff
- Nutzung eines intensiven Plasmas durch Hohlkathodenplasmaquellen
- Erzielte statische Abscheideraten von 100 bis 200 nm/min

VORTEILE

- Große Vielfalt der Materialien
- 10x höhere Abscheideraten im Vergleich zu Sputterprozessen

Schematische Darstellung einer Batterie



Separatoren

ANWENDUNG

Wichtige Eigenschaften des Separators und seiner Oberfläche wie die Benetzbarkeit, die Ionenleitfähigkeit oder die Durchstoßfestigkeit lassen sich über anorganische, teilweise keramische Beschichtungen beeinflussen. Das Fraunhofer FEP nutzt Vakuumdünnschichtprozesse zum Beispiel zur Beschichtung von Substratmaterialien mit SiO_x oder AlO_x .

ENTWICKLUNGSPARAMETER

- Grundsubstrat: Folien oder vliesartige Materialien
- Beschichtungsmaterial
- Beschichtungsrate

TECHNOLOGIE

- Rolle-zu-Rolle Prozess für Folienbreiten > 400 mm und Bandlängen > 100 m
- Beschichtung mittels
 - Elektronenstrahlverdampfung
 - Magnetron-Sputtern (Kathodenzerstäubung)
 - arcPECVD

VORTEILE

- Große Vielfalt der Materialien
- Hohe Abscheideraten im Vergleich zu Sputterprozessen

Beispiel eines Vliesseparators



Abscheidung von Aktivmaterialien auf Metallfolien

ANWENDUNG

Abscheidung von Aktivmaterialien mittels Vakuumdünnschichttechnologie, z. B.:

- Mischoxide auf der Basis von Lithium und einem oder mehreren Übergangsmetallen als Kathode
- Metallisches Lithium als Anodenmaterial für Festkörperzellen
- Silizium als Aktivmaterial für die Anode

zur Verringerung des Sicherheitsrisikos sowohl in der Produktion als auch im Betrieb der Zelle

TECHNOLOGIE

- Magnetronspütern
- Thermisches Verdampfen
- Elektronenstrahlverdampfen

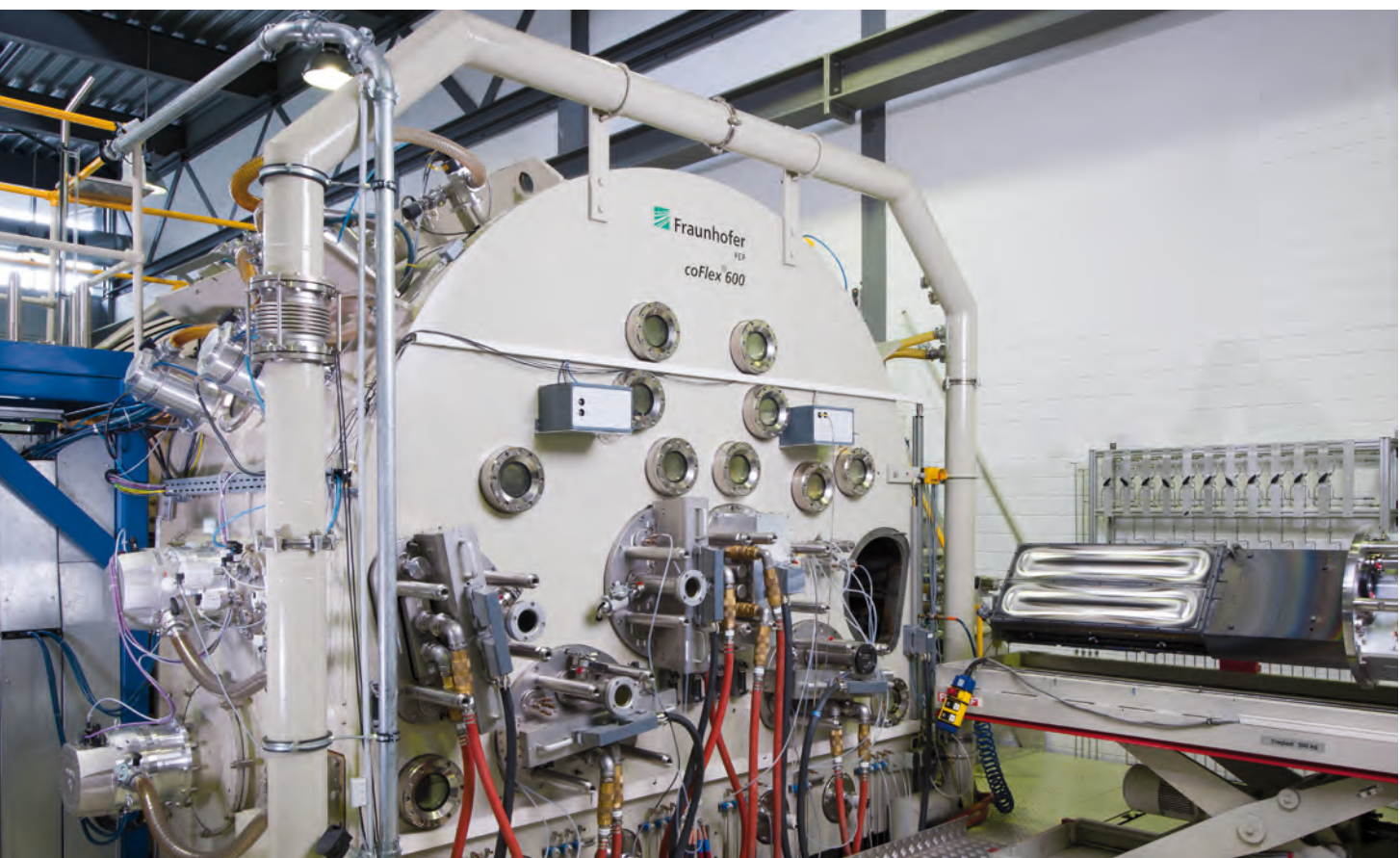
VORTEILE

- Große Vielfalt der Materialien
- Lösemittelfreie Prozesse (Trockenprozess)
- Einfache Kontrolle der Schichtdicken und Stöchiometrien

ENTWICKLUNGSPARAMETER

- Materialzusammensetzung
- Morphologie
- Hohe Abscheideraten

coFlex® 600 – Rolle-zu-Rolle Pilotbandbeschichtungsanlage



Nodulare Siliziumschichten mittels Rolle-zu-Rolle-Verfahren

ANWENDUNG

Reine Siliziumanoden in Lithium-Ionen-Zellen ermöglichen potenziell eine drastische Steigerung der volumetrischen Energiedichte. Um eine hohe Zyklenstabilität der Zellen zu ermöglichen werden poröse, nodulare Strukturen benötigt.

- Aufwachsen des Siliziums in nodularen Strukturen zum Einbau von Freiräumen in die Schicht zur Kompensation der Volumenausdehnung

ENTWICKLUNGSPARAMETER

- Siliziumflächenbeladung,
z.B.: 1 ... 4 mg_{Si}/cm² pro Folienseite
(entspricht einer geometrischen Schichtdicke von
ca. 5 ... 15 µm)
- Abscheiderate
- Porosität

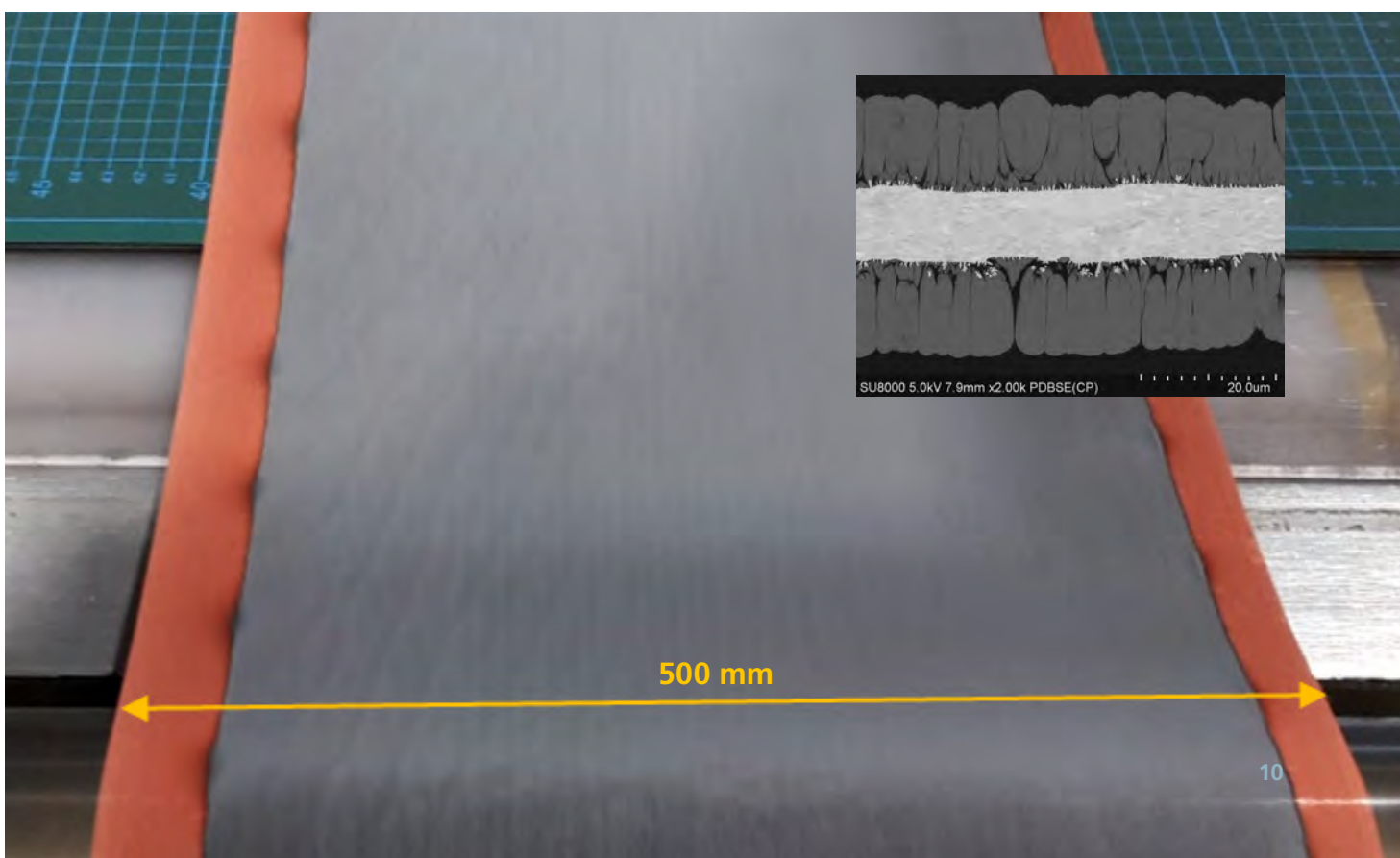
TECHNOLOGIE

- Rolle-zu-Rolle Prozess für Folienbreiten > 400 mm
- Beschichtung mittels Magnetronspütern
- Elektronenstrahlprozess in Vorbereitung

VORTEILE

- Hohe Ladekapazität poröser Siliziumschichten
- Gute Zyklenstabilität
- RzR-Prozess

Nodulare Reinsiliziumanode auf Kupferfolie



Elektronenstrahl-Co-Verdampfung für poröse Schichtstrukturen

ANWENDUNG

Poröse Schichten mit angepassten Eigenschaften werden bspw. in der Mikroelektronik für Sensoren, Aktoren und andere Funktionsschichten mit niedriger Dielektrizitätskonstante benötigt. In der Chemie werden poröse Schichten für Katalysatoren oder zur Filtration verwendet. Aufgrund der großen inneren Oberfläche poröser Materialien liegt der Fokus jedoch bei Anwendungen zur Energieumwandlung wie Superkondensatoren oder innovative Anoden für Lithium-Ionen-Batterien. Dafür ist u.a. Silizium ein vielversprechendes Material. Jedoch wird eine poröse Si-Matrix benötigt, um mechanische Spannungen während des Ladevorgangs auftretende Volumenausdehnung zu kompensieren.

ENTWICKLUNGSPARAMETER

- Eingesetzte Materialien
- Porosität und Morphologie
- Technologietransfer für Rolle-zu-Rolle-Verfahren

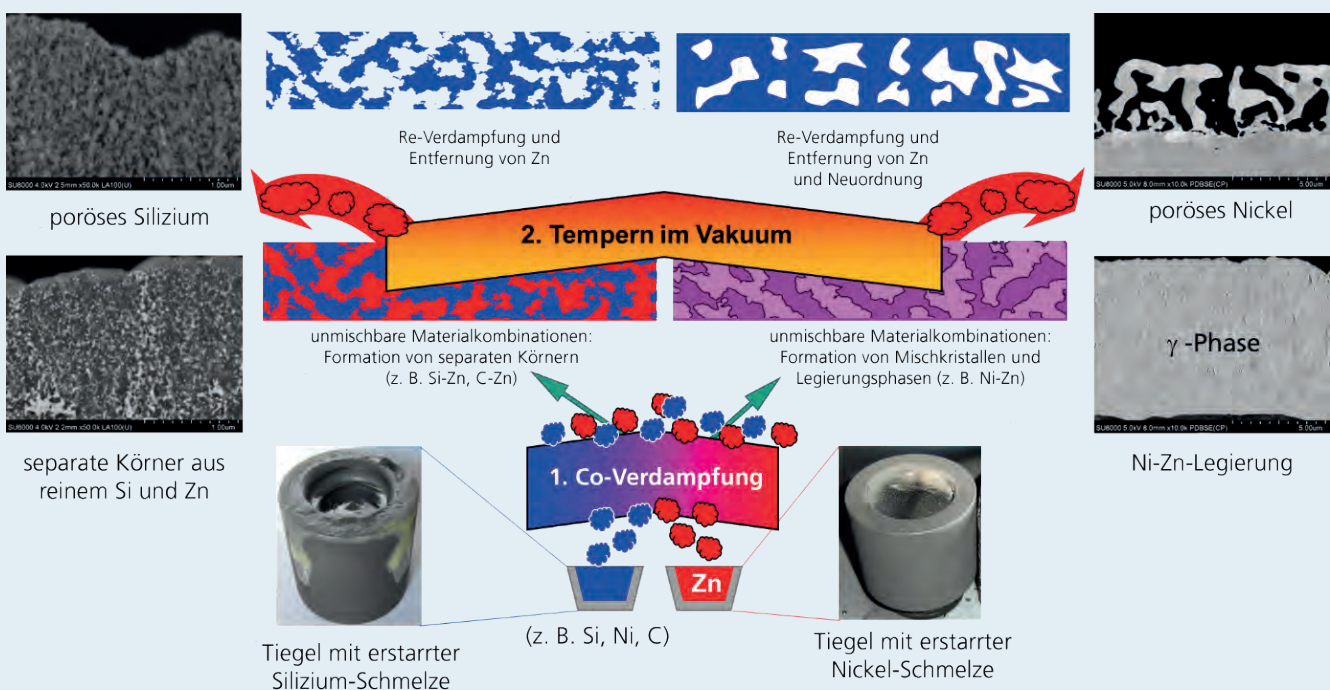
TECHNOLOGIE

- Co-Verdampfung von Silizium und Zink
- Mischung der beiden Elemente in der Dampfphase und Abscheidung von Verbindungsschichten auf Metallsubstraten
- Anschließende Temperbehandlung im Vakuum zur Re-Verdampfung von Zink und Strukturbildung

VORTEILE

- Hohe Beschichtungsrate (bis zu 100 nm/s demonstriert)
- Schaffung einer porösen Struktur im Silizium, die Platz für dessen Ausdehnung im Ladeprozess bietet und Kapazitätsverlust minimiert
- Prozess anpassbar und optimierbar auf jeweilige, konkrete Batterieanforderung
- Wiederverwendung des Zinks im Prozess perspektivisch möglich
- Initiale Ladekapazität der Schichten über 3.000 mAh/gSi
- Vergleichsweise gute Zyklenstabilität

Konzept zur Synthese poröser Schichten durch Co-Verdampfung und anschließende Temperbehandlung im Vakuum



Pulverbasiertes Si-Anodenmaterial und Funktionalisierung im arcPECVD-Prozess

ANWENDUNG

Die Verwendung von kleinskaligen Si-Partikeln als Anodenmaterial stellt eine alternative Möglichkeit dar, die auftretenden Spannungen beim Zyklieren zu minimieren. Eine Kohlenstoffbeschichtung auf der Partikeloberfläche unterstützt zudem die elektronische Leitfähigkeit, stabilisiert das Silizium und unterbindet den Verlust von Lithium und Elektrolyt durch eine fortgesetzte SEI Bildung. Das Fraunhofer FEP verfolgt den Ansatz, die Si-Partikeloberfläche im arcPECVD-Prozess mit Kohlenstoff zu mit hoher Abscheiderate beschichten.

ENTWICKLUNGSPARAMETER

- Beschichtungsrate (≥ 35 nm/s auf Flachsubstraten bereits demonstriert)
- Pulverförderung im Vakuum eingerichtet
- Variation der Schichtdicke durch Manipulation von Einwirkdauer und Partikelverteilung möglich

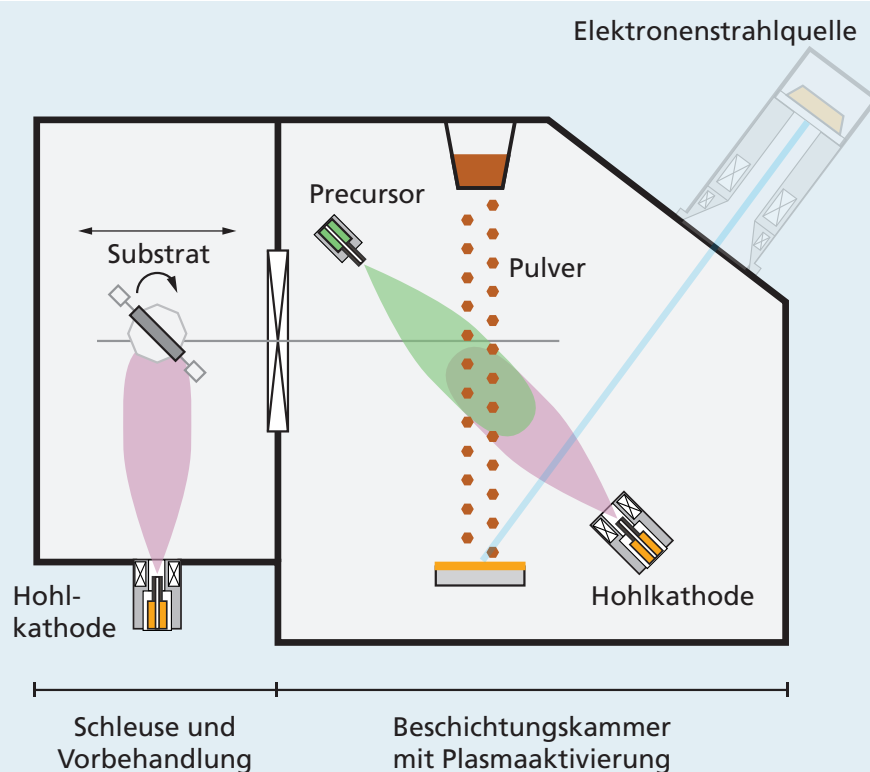
TECHNOLOGIE

- Durch Einwirkung eines intensiven Hohlkathodenplasmas werden Precursoren (z. B. C_2H_2) in kompakte Kohlenstoffbeschichtungen umgesetzt
- Das Pulver wird mit einem speziellen Fördermechanismus durch die Einwirkzone des Plasmas geführt und anschließend wieder aufgefangen

VORTEILE

- Allseitig Beschichtung der Partikel mit hohen Durchsätzen
- Hohe Freiheitsgrade hinsichtlich der Größenverteilung der Partikel
- Flexibilität des Schichtmaterials durch Nutzung verschiedener Precursoren

Versuchsanlage NOVELLA, ausgestattet mit zwei Hohlkathodenbogenquellen für die Vorbehandlung von Referenzsubstraten und für die arcPECVD-Beschichtung



Metallisches Lithium und Pre-lithiierung

MOTIVATION

Üblicherweise werden Lithiumschichten in Form von dünnen Folien durch Walzprozesse gefertigt, die auch das Verwenden von Schmiermitteln nötig machen. Durch thermisches Aufdampfen im Vakuum können Lithiumschichten ohne verunreinigende Zusätze in einer Dicke von 1–20 Mikrometer hergestellt. Dadurch können sehr reine und vor allem dünne metallische Lithiumschichten in reproduzierbarer Weise erzeugt werden.

FORSCHUNGSSTAND

- Herstellung reiner Lithium-Dünnschichten auf Metallsubstraten
- Optimierung der Schichtdicke und Schichtmorphologie
- Entwicklung geeigneter Passivierungsschichten
- Pre-lithiierung von Anoden

TECHNOLOGIE

- PVD von reinen metallischen Lithium-Schichten mittels thermischer Verdampfung bei Beschichtungsraten $> 100 \text{ nm/s}$ bzw. $> 1 \mu\text{m m/min}$
- Abscheidung von Li-Verbindungsschichten durch Co-Verdampfung aus separaten Tiegeln zur Erzeugung von Pre-lithiierten Schichten
- Abscheidung von Schutzschichten mittels PVD

VORTEILE

- Hoher Freiheitsgrad für die Anpassung der optimalen Anodendicke
- Höchste Reinheitsgrade
- Anpassung der optimalen Schichtmorphologie in Schichtwachstumsrichtung möglich
- Große Flexibilität in der Schichtzusammensetzung

Lithiumgranulat als Ausgangsmaterial für die Verdampfung



Post-Lithium-Technologien

MOTIVATION

Für die Elektrifizierung und damit Flexibilisierung energieintensiver Technologien, wie Heimspeicher oder Power-to-Grid, werden neue Energiespeicher benötigt. Hierfür wird weltweit an Alternativen zu lithiumbasierten Speichersystemen geforscht, da diese eine relativ geringe Energiedichte besitzen und der flüssige Elektrolyt wegen der potenziellen Brandgefahr problematisch ist. Weiterhin gilt der Rohstoff Lithium als umstritten.

Alternativen sind Feststoff-Batterien, in denen ein Festelektrolyt zum Einsatz kommt. Aluminium-basierte Batteriesysteme können dabei im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien deutlich höhere Energiedichten aufweisen und kommen ohne Lithium aus.

FORSCHUNGSSTAND

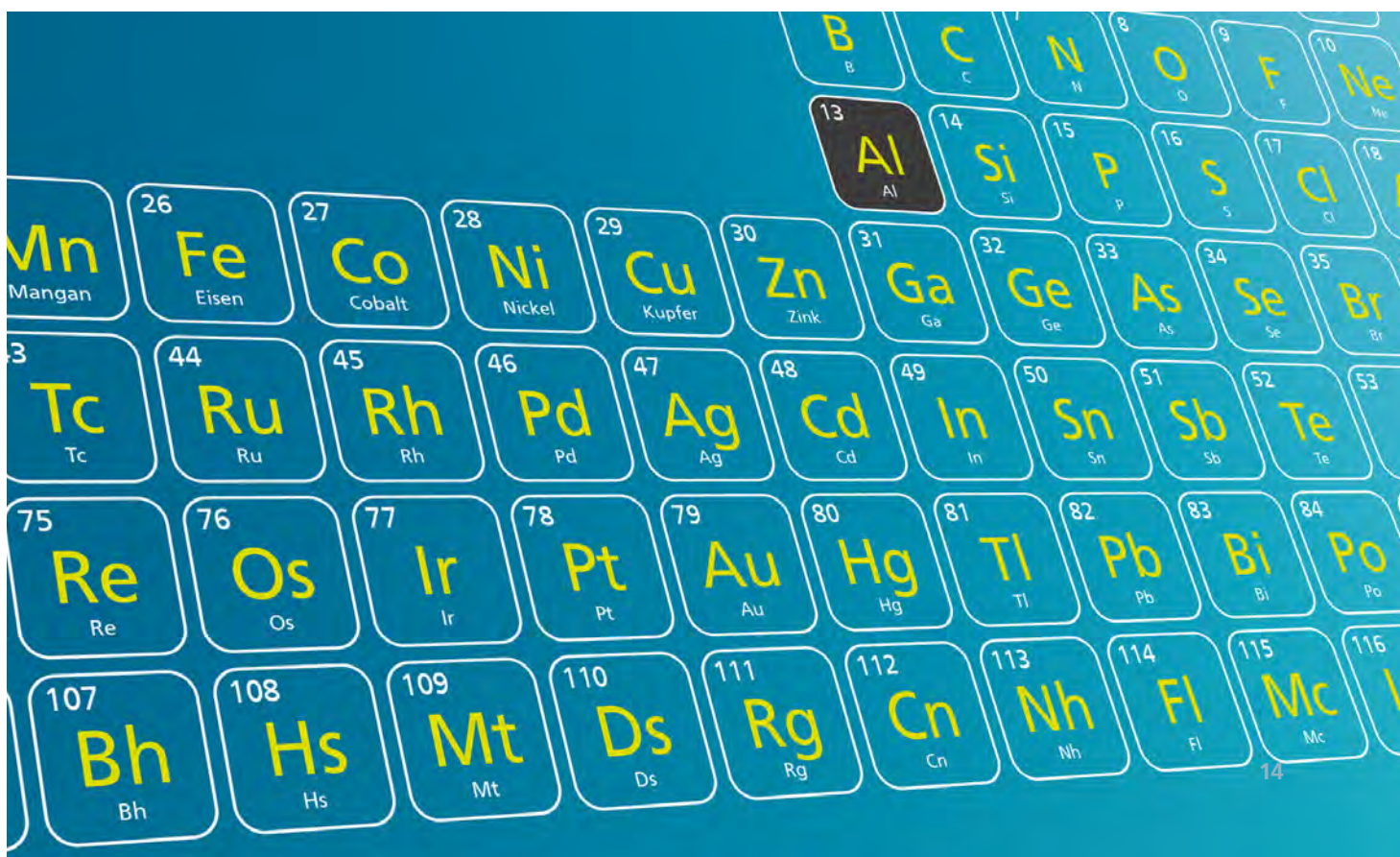
- Entwicklung einer neuartigen Technologie zur Fertigung elektrochemischer Energiespeicher als Alternative zu lithiumbasierten Batteriesystemen → Aluminium-Batterien
- Entwicklung einer Festkörperbatterie für mobile hochvalente Ionen
- Entwicklung einer Fertigungstechnologie für Festkörperelektrolyte und Elektroden

TECHNOLOGIE

- Schichtabscheidung für Elektrolyte oder Elektrodenmaterialien mittels Magnetron-Sputtern oder Elektronenstrahlverdampfen

VORTEILE

- Hohe erzielbare volumetrische Energiedichten, potenziell doppelt bis viermal so hohe Werte im Vergleich zu kommerziellen lithium-basierten Batteriesystemen
- Hohe Sicherheit
- Umfassende Verfügbarkeit der Materialien
- Recyclierbarkeit der Systeme
- Kostensenkungspotenzial bis zu 20 % bezogen auf den Preis pro kWh



Anlagentechnik

Für die Forschung und Entwicklung stehen am Fraunhofer FEP unterschiedliche Pilotfertigungsanlagen und Laboranlagen für die Rolle-zu-Rolle und Sheet-to-Sheet-Beschichtung zur Verfügung.

Ergänzt wird diese Basis durch die Entwicklung technologischer Schlüsselkomponenten im Haus.

- Beschichtungsbreiten bis 600 mm
- Hohe Beschichtungsraten, Bandgeschwindigkeiten 0,1 ... 100 m/min
- Rolle-zu-Rolle und Sheet-to-Sheet-Verfahren
- Dual-Magnetron-Sputter-Systeme
- Single-Magnetron-Systeme
- Ionenquellen
- Elektronenstrahl-Co-Verdampfung

Unser Angebot

Wir bieten umfangreiches Know-How auf dem Gebiet der Rolle-zu-Rolle-Vakuumprozesse und Hochrate-Elektronenstrahlverdampfungstechnologien auf großen Oberflächen, das wir für Ihre Anforderungen zur Forschung und Entwicklung von neuen Energiespeichermedien einsetzen. Prozesse können sowohl im Labor- als auch im Pilotanlagenmaßstab getestet werden.

Wir begleiten Sie von der Spezifikation der Kundenanforderung bis hin zum Technologietransfer in die Industrie.

novoflex® 600 – Rolle-zu-Rolle Pilotbandbeschichtungsanlage



Projekte

ProBaSol

Verbundvorhaben: Die Aluminiumbatterie: Herausforderungen für die industrielle Fertigung;
Teilprojekt: Entwicklung industrieller Vakuum-Dünnschichttechnologien zur Abscheidung elektrischer Funktionsschichten auf flexiblen Trägern zur Nutzung in Aluminiumbatterien

Förderkennzeichen: 03EI3014B



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

ProSoLitBat

Verbundvorhaben: ProSoLitBat Teilvorhaben: Innovative Rolle-zu-Rolle Verfahren zur Hochrate-Vakuumbeschichtung von Metallfolien mit Festelektrolytschichten

Förderkennzeichen: 13N13236



PolyCollect

Untersuchungen zu Technologien zur Hochratebedampfung dünner Kunststofffolien für Batteriestromableiter

Förderkennzeichen: 100385882

STAATSMINISTERIUM
FÜR WIRTSCHAFT
ARBEIT UND VERKEHR



ProSiSt

Prozesstechnologien für strukturierte Silizium-Schichten als Anoden in Hochenergie-Lithium-Batterien Teilvorhaben: Grundlagen der Dünnschicht- und Ätztechnik und der Zellkonzepte

Förderkennzeichen: 03XP0130D



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

PoSiBat

Hochporöse Silizium-Zink-Beschichtungen für Batterien mit sehr hoher Energiedichte

Förderkennzeichen: 3000659083



Europa fördert Sachsen.
EFRE
Europäischer Fonds für
regionale Entwicklung



Diese Maßnahme wird mitfinanziert
durch Steuermittel auf der Grundlage des
vom Sächsischen Landtag beschlossenen
Haushaltes.

NextBatt

Ressourceneffiziente Produktionsprozesse für Batterieanoden der nächsten Generation

Förderkennzeichen: L1FHG42421



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

PolySafe

Steigerung der Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien durch
Metall-Polymer-Komposit-Stromkollektoren

Förderkennzeichen: 03XP0408D



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Impressum

**Fraunhofer-Institut für Elektronen-
strahl- und Plasmatechnik FEP**
Winterbergstr. 28
01277 Dresden

Ansprechpartner

Claus Luber
Telefon +49 351 2586 123
claus.luber@fep.fraunhofer.de

Dr. Nicolas Schiller
Bereichsleiter Plasmatechnik
Telefon +49 351 2586 131
nicolas.schiller@fep.fraunhofer.de

battery@fep.fraunhofer.de

www.fep.fraunhofer.de

Folgen Sie uns!



Wir setzen auf Qualität und die ISO 9001.



Bildnachweis

Titel: MarySan / shutterstock
Fraunhofer FEP: 4, 10, 11, 12
Finn Hoyer: 5, 7, 8, 14
Jürgen Lösel: 6, 15
Janek Wieczorek: 9
Bjoern Wylezich / shutterstock: 13