



Daniel Müller (Autor)
**Identifikation, Modellierung und Maßnahmen zur
Verringerung von Alterungseffekten in Li-Ionen
Zellen**

Herausgeber: Prof. Dr. Kai Peter Birke

ENERGIE & NACHHALTIGKEIT
Elektrische Energiespeichersysteme

Daniel Rainer Müller

**Identifikation, Modellierung und Maßnahmen
zur Verringerung von Alterungseffekten
in Li-Ionen Zellen**

Elektrische
Energiespeichersysteme



Nachhaltige
CO₂-Kreisläufe



Elektromobilität &
Batterietechnologie



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler Wissenschaftlicher Fachverlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8695>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Die Energiewende ist im Gange, das Ende des fossilen Zeitalters steht bevor. Durch die Reduktion der Verbrennung fossiler Brennstoffe wird die Umwandlung regenerativer Primärenergie und die Nutzung regenerativ erzeugter Energie in allen Bereichen des Energiesystems weiter zunehmen. Der Umstieg auf fluktuierende Energieträger, wie Sonnen- und Windenergie, erfordert die Zwischenspeicherung elektrischer Energie im großen Maßstab. Auch der Einsatz von alternativen Antrieben in Fahrzeugen bedarf einem Speicher für elektrische Energie.

Eine Möglichkeit der Speicherung von elektrischer Energie ist der Einsatz von elektrochemischen Zellen. Mit hohen Energiedichten, hohen Leistungsdichten sowie langen Lebensdauern haben sich Lithium-Ionen (Li-Ionen) Zellen als Stand der Technik durchgesetzt [1, 2]. Li-Ionen Zellen werden in nahezu allen Bereichen eingesetzt und die Nachfrage steigt. Neben dem steigenden Bedarf an Traktionsbatterien für elektrische Fahrzeuge [3], vom Fahrrad über den Personenkraftwagen (PKW) bis zum Omnibus, oder die vermehrte Installation von stationären Speichern [4] ergeben sich auch neue Anwendungsfelder wie die elektrifizierte Luftfahrt [5]. Im Bereich der elektrischen PKWs sind sowohl die Reichweite und die Leistung des Fahrzeugs als auch die Lebensdauer des Batteriesystems und somit indirekt die Kosten wichtige Parameter. Auch wenn bereits intensiv an der nächsten Zellgeneration geforscht wird (z.B. Li-Metall [6]), können auch mit den jetzigen Li-Ionen Zellen noch schrittweise Verbesserungen bezüglich der genannten Parameter erreicht werden.

Diese Verbesserungen an der aktuellen Zellgeneration können praktisch die Weiterentwicklung von Zellkomponenten oder die Optimierung der gegenwärtigen Sys-

teme beinhalten. Zur erstgenannten Kategorie zählt beispielsweise die Erhöhung der Energiedichte durch die Zugabe von Silizium zur Graphit-Anode [7] oder die Entwicklung neuartiger elektrochemisch stabilerer Elektrolyte [8], um die Nutzung von zukünftigen Kathodenmaterialien mit höherer Spannung für höhere Leistungsdichte zu ermöglichen [9]. Die zweite Kategorie kann unter anderem Optimierungen bezüglich der Ladestrategie [10], eine verbesserte Zellüberwachung im Rahmen des Batteriemanagementsystems [11] oder erweitertes thermisches Management [12] beinhalten. Diese Bereiche betreffen vorrangig die Sicherheit und die Lebensdauer.

In dieser Arbeit wird mit Hilfe eines erstellten pseudo-zweidimensionalen elektrochemischen Modells das Alterungsverhalten von Li-Ionen Zellen und Möglichkeiten zur Beeinflussung dessen untersucht. Die zwei verfolgten Ansätze zur Verlängerung der Lebensdauer sind auf der einen Seite die Modifikation der Ladestrategie und auf der anderen Seite die Anpassung der Anodenstruktur. Über die Ladestrategie kann, durch die Vermeidung bestimmter Zellzustände, Einfluss auf die Prozesse in der Zelle genommen und eine Reduktion der alterungsbestimmenden Nebenreaktionen erzielt werden. Die über die Anodendicke inhomogene Intensität der Alterung führt zum zweiten Ansatz zur Lebensdauererlängerung. In diesem wird die Porosität über die Dicke der Anode, an die verstärkte Ablagerung von Produkten der Nebenreaktionen an der Separatorseite, angepasst. Dadurch können einerseits bei identischer Alterung der verhängnisvolle Porenverschluss verzögert und andererseits auch die Nebenreaktionen an sich beeinflusst werden. Beide Ansätze erreichen im Modell eine Verbesserung gegenüber der Referenz. Die Herstellung dieser Zweischicht-Anoden und die Vermessung derer in unterschiedlicher Konfiguration liefern Ergebnisse über das elektrochemische Verhalten. Aus diesem können weitere nötige Schritte für zukünftige Untersuchungen abgeleitet werden.

1.2 Aufbau der Arbeit

In **Kapitel 2** werden die benötigten Grundlagen beschrieben. Es beginnt mit dem Aufbau, der Funktionsweise, den Bestandteilen und Kenngrößen von Lithium-Ionen Zellen. Darauf folgt die Erläuterung der wichtigsten Alterungsmechanismen durch Nebenreaktionen sowie deren Auswirkung und dem damit verbundenen Aspekt des Second-Life. Die Modellierung von Lithium-Ionen Zellen wird anhand von zwei verschiedenen, für die Arbeit relevanten, Ansätzen aufgezeigt. Abschließend wird noch auf die Charakterisierungsmethoden eingegangen.

Der Stand der Technik in **Kapitel 3** beinhaltet zwei Themenbereiche der Grundlagen welche jedoch von besonderer Bedeutung für diese Arbeit sind. Dies ist einerseits die Ladestrategie von Lithium-Ionen Zellen sowie die Struktur der porösen Elektroden. Dabei handelt es sich um die zwei in der Arbeit verfolgten Ansätze zur Verlängerung der Lebensdauer.

Kapitel 4 befasst sich mit dem simulativen Teil dieser Arbeit. Zuerst wird das verwendete Zellmodell erläutert und die Einbindung der Alterung beschrieben. Daraufhin werden die Simulationsergebnisse des umgesetzten grundlegenden Alterungsmodells bewertet. Danach werden Ansätze zur Verringerung von Alterungseffekten und Ansätze zur Minderung der Auswirkung der Alterung betrachtet. Die Verringerung von Alterungseffekten wird durch angepasste Ladestrategien erreicht. Über Modifikationen des Elektrodendesigns können die negativen Auswirkungen der Alterung beeinflusst werden.

In **Kapitel 5** werden die experimentellen Ergebnisse der Zweischicht-Anoden behandelt. Zuerst wird die Herstellung der Elektroden beschrieben und danach werden die produzierten Elektroden charakterisiert. Es folgt die Analyse der Zweischicht-Anoden in unterschiedlichen Zellkonfigurationen, symmetrische Zellen, Halbzellen und Vollzellen, sowie in unterschiedlichen Zellformaten, Knopfzellen und gestapelte Pouchzellen. Zur Charakterisierung, Auswertung und Bewertung der Zweischicht-Anoden werden unterschiedliche elektrochemische Verfahren und Methoden verwendet.

Kapitel 2

Grundlagen

Das folgende Kapitel beginnt mit den Grundlagen von Lithium-Ionen (Li-Ionen) Zellen. Dabei wird auf den Aufbau, die Funktion und die verwendeten Materialien eingegangen. Darauf werden Kenngrößen und Betriebsstrategien im Zusammenhang mit der Batterietechnik genannt. Im nächsten Abschnitt wird die Bedeutung der porösen Elektroden für elektrochemische Reaktionen erläutert. Anschließend werden die Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen Zellen sowie deren Effekte und Auswirkungen auf die Zellen genannt und auch das Prinzip des Second-Life skizziert. Danach wird die Modellierung von Zellen mit verschiedenen Modellierungsansätzen erläutert. Abschließend werden verwendete Charakterisierungs- und Testmethoden der Elektrochemie aufgelistet.

2.1 Aufbau und Funktion von Li-Ionen Zellen

Die kleinste Einheit einer Lithium-Ionen Zelle bestehen aus zwei Elektroden inklusive dem jeweiligem Stromableiter, welche durch einen Separator elektrisch und mechanisch getrennt aber über den Elektrolyten ionisch verbunden sind. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.1 abgebildet - von links nach rechts: Stromableiter, Elektrode (hier Anode), Separator, Elektrode (hier Kathode), Stromableiter. Wie alle elektrochemischen Energiewandler basiert die Li-Ionen Zelle auf Redox-Reaktionen, in diesem Fall werden die Elektrodenreaktionen mit Glg. (2.1) und Glg. (2.2) beschrieben.

Im Großteil der kommerziellen Li-Ionen Zellen wird noch eine kohlenstoffhaltige Elektrode, meist in Form von Graphit (C_6), verwendet. Vorteile des Graphits sind eine höhere theoretische spezifische Kapazität als die meisten Materialien der Gegen-

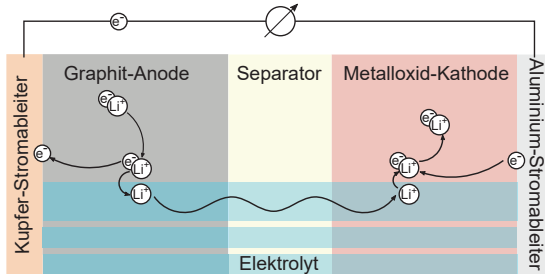
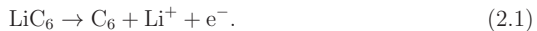


Abbildung 2.1: Schema des Aufbaus einer Li-Ionen Zelle sowie der Pfad der Li-Ionen im Entladefall. Eingelagertes Lithium diffundiert zur Oberfläche der Anode. Beim Durchtritt durch die Grenzfläche zum Elektrolyten wird ein Elektron abgegeben, welches über den Stromableiter und den äußeren Stromkreis zur Gegenelektrode transportiert wird. Das Lithium-Ion bewegt sich durch den Elektrolyten zur Kathode. Beim Durchtritt durch die Grenzfläche wird ein Elektron aus dem äußeren Stromkreis gebunden und das Lithium in der Elektrode eingelagert.

elektrode und im Vergleich zu seinen Alternativen das geringste Potential gegenüber Li/Li^+ [13], abgesehen von metallischem Li. Die Alternativen sind laut *Andre et al.* noch ungenügend ausgereift, um Graphit zu ersetzen [14]. Im Fall der Zellentladung wird an der Graphit-Elektrode ein Lithium-Ion (Li^+) ausgelagert und ein Elektron (e^-) abgegeben. Die vereinfachte Reaktion lautet



Das Li-Ion bewegt sich im Elektrolyten durch den Separator zur Gegenelektrode und das Elektron wird über einen Stromableiter aus Kupfer einem äußeren Stromkreis zugeführt. Die Graphit-Elektrode wird im Kontext der Li-Ion Technologie generell als negative Elektrode oder basierend auf der Entladung als Anode bezeichnet. Beim Laden der Zelle drehen sich die, den Ladungsdurchtritt beschreibenden, Reaktionsgleichungen Glg. (2.1) und Glg. (2.2) um.

Im Gegensatz zur Anode werden in kommerziellen Zellen verschiedene Verbindungen als Kathodenmaterial verwendet. Häufig werden Lithium-Übergangsmetalloxide eingesetzt, unter anderen Lithium-Cobalt-Oxid (LCO, LiCoO_2), Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid (NMC) zum Beispiel mit der Zusammensetzung von $\text{LiNi}_{1/3}\text{-Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) und Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid (NCA) als

$\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{O}_2$ mit $a + b + c = 1$. Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid besitzt im Vergleich hervorragende elektrochemische Eigenschaften, eine hohe spezifische Energiedichte, hohe Leistungsfähigkeit und eine gute Zyklenstabilität [15]. Aufgrund der Kosten werden NCA Elektroden hauptsächlich im Premiumsegment für Hochenergie- und Hochleistungs-Zellen verwendet. Hochleistungs-Zellen (engl. high-power) bezeichnen Zellen mit hohen zulässigen Stromraten, während Hochenergie-Zellen (engl. high-energy) auf die Energiedichte optimiert werden. Der Einsatz unterschiedlicher Materialien ermöglicht Zellen mit verschiedenen Eigenschaften herzustellen. Für eine NCA Elektrode lautet die vereinfachte Reaktionsgleichung bei der Entladung der Zelle



Ein Li-Ion wird aus dem Elektrolyten zusammen mit einem Elektron aus dem äußeren Stromkreis über einen Stromableiter aus Aluminium aufgenommen und in die Kathode eingelagert.

Sowohl die Graphit-Anode als auch die NCA-Kathode sind sogenannte Interkalationselektroden. Dies bedeutet, dass Li-Ionen reversibel in die Gitterstruktur des Wirtsmaterials eingelagert werden und sich die Struktur bzw. Abmessungen des Wirtsgitters im Vergleich zu Legierungs-, Umwandlungs- oder Metallelektroden kaum ändert. Bedingt durch die Ein- und Auslagerung beträgt die Volumenänderung zwischen vollständig ent- und beladenem Zustand bei Graphit rund 10 % [16]. In Li-Ionen Zellen werden poröse Elektroden verwendet, auf diese wird in Kapitel 3.1 detailliert eingegangen. Neben den Partikeln aus Aktivmaterial (AM), des für die Energiespeicherung benötigten Feststoffs, können je nach Art der Elektrode noch Binder zur mechanischen Stabilisierung und auf Kohlenstoff basierender Leitfähigkeitsverbesserer beigemischt sein. Für die prinzipielle Funktion der Zelle, haben beide Elektroden neben der Speicherung der Li-Ionen die Aufgaben: Elektronen zum und vom Stromableiter zu transportieren, eine Diffusion von Li-Ionen im festen Aktivmaterial sowie einen Transport von Li-Ionen im Elektrolyten zu ermöglichen.

Der Separator besteht meist aus einer mikroporösen Polymermembran, aus Glasfasern oder einer Kombination unterschiedlicher gestapelter Schichten. Im normalen Betrieb soll der Separator die Anode und Kathode mechanisch und somit elektrisch isolieren aber dem Elektrolyten ermöglichen Li-Ionen zwischen den Elektroden zu transportieren. Heutige flüssige Elektrolyte bestehen aus einer Mischung aus organischen Lösemitteln, einem Lithiumsalz und Zusätzen. Häufig wird Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als Leitsalz und Ester beziehungsweise Carbonate wie Etylen-

carbonat (EC, $C_3H_4O_3$) und Dimethylcarbonat (DMC, $C_3H_6O_3$) als Lösemittel verwendet.

2.2 Kenngrößen einer Zelle

Leerlaufspannung

Die Zellspannung im Leerlauf U_{OCV} (engl. open circuit voltage, OCV) ergibt sich aus der Differenz der Elektrodenpotentiale von Kathode ϕ_K und Anode ϕ_A . Diese Potentiale hängen vom Lithierungsgrad $0 \leq x_{Li} \leq 1$ der Kathode beziehungsweise Anode ab. Am Beispiel der Graphit-Anode $Li_{x_{Li}}C_6$ variiert das Potential zwischen $\phi_A(x_{Li} \rightarrow 0) > 1$ V und $\phi_A(x_{Li} \rightarrow 1) \approx 0$ V gegenüber der Referenz Li/Li^+ . Für eine geladene Zelle, mit einem Ladezustand (*SOC*) von $SOC \approx 1$, beträgt der Lithierungsgrad der Anode beispielsweise $x_{Li,A} \approx 0,9$ und der Kathode $x_{Li,K} \approx 0,2$. Eine komplette Ladung oder Entladung findet zum Schutz der Aktivmaterialien nicht statt. Der Zusammenhang zwischen der Leerlaufspannung, den Elektrodenpotentialen und des Ladezustands und somit auch der Lithierungsgrade ist in Abb. 2.2 dargestellt.

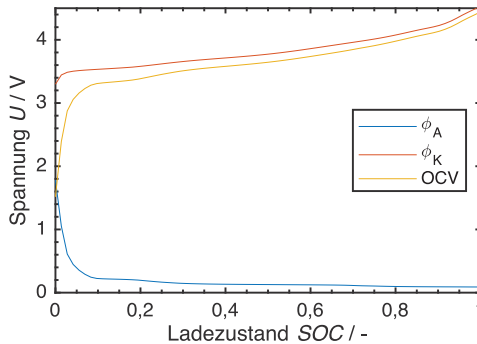


Abbildung 2.2: Elektrodenpotentiale ϕ_A und ϕ_K sowie die Leerlaufspannung U_{OCV} in Abhängigkeit des Ladezustands *SOC* einer Zelle.

Zellspannung

Die Zellspannung unter Last U_Z entspricht nicht der Leerlaufspannung. Die Differenz wird häufig unter dem Begriff Polarisationsüberspannung η_{Pol} zusammengefasst und kann entsprechend des physikalischen Ursprungs aufgeteilt werden [17, 18]

$$U_Z = \phi_{\text{K}}(x_{\text{Li,K}}) - \phi_{\text{A}}(x_{\text{Li,A}}) - \eta_{\text{Pol}}. \quad (2.3)$$

Eine Möglichkeit zur Aufteilung wird folgend genannt. Ein ohm'scher Anteil der Überspannung η_{Ω} wird durch die elektrische Leitfähigkeit der Ableiter, die elektrische Leitfähigkeit in den Elektroden, der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten und des Kontaktwiderstands zwischen den Partikel sowie zum Ableiter bestimmt. Die ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten hat oft den höchsten Einfluss [19]. Der zweite Anteil wird dem Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze zugeschrieben, die Durchtrittsüberspannung η_{D} hängt mit der elektrochemischen Reaktion zusammen und findet in der Butler-Volmer Gleichung Anwendung. Die Diffusionsüberspannung η_{Dif} tritt durch sich aufbauende Konzentrationsgradienten im Aktivmaterial und im Elektrolyten auf.

Kapazität

Die Nennkapazität C_N beschreibt die, unter vom Hersteller definierten Nennbedingungen, entnehmbare Ladungsmenge C_n einer voll geladenen und neuwertigen Zelle. Zu diesen Nennbedingungen zählen die Temperatur T , die Stromstärke I bzw. C-Rate sowie die minimale U_{min} und maximale Zellspannung U_{max} . Im Laufe der Lebenszeit oder unter abweichenden Bedingungen ändert sich die entnehmbare Kapazität C_n einer Zelle. Auf theoretischem Weg kann die Nennkapazität unter gewissen Annahmen vereinfacht über die Mengen an Aktivmaterial in den Elektroden berechnet werden.

C-Rate

Für eine bessere Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Zelltypen kann der Zellstrom I_Z mit der Nennkapazität der jeweiligen Zelle C_N in die sogenannte C-Rate umgerechnet werden

$$\text{C - Rate} = \frac{I_Z}{C_N}. \quad (2.4)$$

Eine Stromrate von 1C beschreibt die nötige Stromstärke zu einer vollständigen Ladung oder Entladung der Zelle in einer Stunde. Für eine beispielhafte 24 Ah Zelle

entspricht eine Rate von 1C einem Strom von $I_{Z,1C} = 24 \text{ A}$.

Ladezustand

Über den Ladezustand (engl. state-of-charge, *SOC*) wird der aktuelle Ladezustand der Zelle beschrieben. Eine vollständig entladene Zelle besitzt einen *SOC* von 0 % und dementsprechend eine vollständig geladene Zelle einen *SOC* von 100 %.

Gesundheitszustand

Der Gesundheitszustand (engl. state-of-health, *SOH*) dient zur Bewertung der Degradation einer Zelle. Der Gesundheitszustand zum Nutzungsbeginn (engl. begin-of-life, BOL) beträgt $SOH_{\text{BOL}}=100 \%$. Mit der nutzbaren Kapazität C_n und der initialen C_0 oder Nennkapazität C_N der Zelle kann der SOH_C wie folgt definiert werden

$$SOH_C = \frac{C_n}{C_N}. \quad (2.5)$$

Auch eine Definition des *SOHs* über den aktuellen Innenwiderstand R_i im Verhältnis zum initialen Innenwiderstand $R_{i,0}$ ist möglich

$$SOH_R = 2 - \frac{R_i}{R_{i,0}}. \quad (2.6)$$

Kriterien für das Lebensende (engl. end-of-life, EOL) hängen stark von der jeweiligen Anwendung ab. Im automobilen Umfeld wird häufig zum Nutzungsende ein $SOH_{C,EOL}$ von 80 % angesetzt [20]. Äquivalent dazu gibt es auch Werte für den auf den Widerstand bezogenen Gesundheitszustand, beispielsweise $SOH_{R,EOL} = 0 \%$.

2.3 Degradation von Li-Ionen Zellen

Neben der gewünschten Interkalation, gegeben in Glg. (2.1) und Glg. (2.2), treten in einer Li-Ionen Zelle weitere chemische Reaktionen auf. Diese Nebenreaktionen werden im Allgemeinen als Zellalterung bezeichnet. Sie verursachen einen Rückgang der Leistungsfähigkeit und eine Degradation der Kapazität.

Grundsätzlich kann zwischen kalendarischer Alterung, während der Lagerung, und zyklischer Alterung, während der Nutzung, unterschieden werden. Alterungsmechanismen der zyklischen Alterung treten während der Lagerung nicht auf, jedoch überlagern sich kalendarische und zyklische Alterung im normalen Gebrauch [21].

Die verschiedenen Arten der Alterung verursachen einen Verlust von Aktivmaterial in der Anode und Kathode (engl. loss of active material, LAM), einen Verlust von zyklisierbarem Lithium (engl. loss of lithium inventory, LLI) und eine Verringerung der Leitfähigkeit (engl. loss of conductivity, LC) [22]. Diese Alterungseffekte führen dann zum bereits erwähnten Kapazitätsverlust und zum Rückgang der Stromfähigkeit [23]. In Abb. 2.3 sind die vielzähligen Alterungsmechanismen an der Anode schematisch dargestellt. An der Graphit-Anode muss zuerst die Bildung einer Deckschicht (engl. solid electrolyte interface, SEI) genannt werden. Dieser Effekt wird in Kapitel 2.3.1 ausführlich beschrieben. Ein weiterer Alterungsmechanismus ist das Abscheiden von metallischem Lithium (engl. lithium plating) und die Dendritenbildung (siehe Kapitel 2.3.2). Durch Korrosion des Kupferableiters [24] und der Degradation des Binders [25] kann der elektrische Kontakt zum Stromableiter und zwischen den AM-Partikeln verloren gehen oder verringert werden und die Zellimpedanz erhöht werden. Die co-Interkalation von Lösemittel und daraus folgende Graphitdelamination [26], Gasentwicklung durch Elektrolytzersetzung [27], Partikelbrüche [28] und Risse in der Deckschicht [29] wirken sich teilweise direkt oder indirekt durch neue SEI-Bildung auf die Zelleigenschaften aus. Auch auf der Seite der Kathode kommt es zu ähnlichen Alterungseffekten. Die Korrosion des Stromableiters [30] und die Degradation des Binders führen auch hier zum Kontaktverlust. Des Weiteren bildet sich auch auf der Kathode eine Deckschicht (engl. cathode electrolyte interface, CEI) [31] und auch die Partikel der Kathode können von Partikelbrüchen betroffen sein. Ein der Kathode eigener Alterungsmechanismus ist die Auslösung von Übergangsmetallen, die daraus folgende Strukturänderung und der Abscheidung derer in der Anode [32]. Generell wird der Einfluss der Kathode auf die Zellalterung als geringer eingeschätzt [33].

2.3.1 Solid Electrolyte Interface

Bereits in den ersten Ladevorgängen, der sogenannten Formierung, lagert sich auf der Oberfläche der Graphit-Elektrode eine passivierende Schicht aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten ab. Diese Deckschicht wird Solid Electrolyte Interface (SEI) genannt. Eine SEI ist essentiell für den Betrieb einer Li-Ionen Zelle, da diese in der Theorie weitere Elektrolytzersetzung und strukturelle Veränderungen der Graphitschichten verhindert [34]. Da jedoch nicht alle Anforderungen, ein hoher elektrischer Widerstand, eine hohe ionische Leitfähigkeit, eine möglichst geringe Dicke sowie eine hohe mechanische und chemische Stabilität in einem weiten Temperatur-
