



Andrea Held (Autor)
Kai Peter Birke (Herausgeber)
**Mathematische Modellierung der
Gasinnendruckveränderungen in zylindrischen
Lithium-Ionen-Zellen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8967>

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 globale Nachfrage nach Lithium-Ionen-Batteriesystemen wird in den kommenden zehn Jahren voraussichtlich signifikant zunehmen, wobei die benötigte Gesamtkapazität von etwa 700 GWh im Jahr 2022 auf ungefähr 4,7 TWh bis zum Jahr 2030 anwachsen wird [1]. Lithium-Ionen-Batterien gelten bereits als Stand der Technik für viele portable Anwendungen sowie für elektrische Antriebe. Der Hauptfaktor für die zunehmende Relevanz der Batterien ist die wachsende Bedeutung der Elektromobilität. Weitere Faktoren sind ihrer Einsatzfähigkeit zum Ausgleich von Leistungs-Fluktuationen, die bei erneuerbaren Energiequellen wie Wind und Photovoltaik auftreten, sowie in der portablen Energiespeicherung. [1, 2]

Der große Erfolg der Lithium-Ionen-Batterien ist auf ihre hohe Energie- und Leistungsdichte, lange Lebensdauer, vergleichsweise hohe Sicherheit und die stetig sinkenden Kosten zurückzuführen. Im Rahmen der laufenden Forschung wird versucht, diese Eigenschaften zu optimieren. Dabei beeinflussen die Elektrodenausdehnung und Gasentwicklung unter anderem die gewünschte Sicherheit und Lebensdauer der Zelle. Durch Elektrodenwachstum und Gasentwicklung steigt der Gasinnendruck, wodurch die Zelle mechanisch belastet wird. Dies bewirkt eine Alterung der Zelle. Des Weiteren führen erhöhte Drücke zu einer Beeinträchtigung des Ionentransports, insbesondere an der negativen Elektrode, was zu einer Verringerung der Leistung und des Wirkungsgrades führt. [2–4]

Daher ist es von Interesse, die Elektrodenausdehnung und den internen Gasdruck messtechnisch zu erfassen. Die Messung des Gasinnendrucks ist jedoch sehr unzuverlässig, kosten- und zeitintensiv. Vor allem in Batteriepacks ist nicht genügend

Platz für die Messtechnik. Mit einer mathematischen Modellierung könnten diese Versuche zukünftig großteils umgangen und der Zeitaufwand für Vorversuche deutlich reduziert werden. An erster Stelle dient jedoch die mathematische Modellierung dazu, das Verhalten von Lithium-Ionen-Zellen besser zu verstehen und zukünftig besser vorherzusagen. Mit einem besseren Verständnis über das Gasverhalten könnte in Zukunft eventuell thermisches Durchgehen, also Erhitzung der Zelle durch stark exotherme Reaktionen, vorhergesagt werden.

1.2 Ziel

Ziel dieser Arbeit ist die Gasinnendruckveränderung einer zylindrischen Lithium-Ionen-Zelle (INR 18650 MJ1 von LG Chem) einfach, mathematisch zu modellieren. Durch Experimente soll der Gasinnendruck gemessen werden, um das Modell validieren und gegebenenfalls weiterentwickeln zu können. Dabei stellt sich die Frage, ob reproduzierbare Messergebnisse möglich sind, da diese Grundvoraussetzung für die Validierung eines mathematischen Modells sind.

Zunächst ist die Ausdehnung der Elektroden zu modellieren. Anschließend soll die relative Gasinnendruckänderung mit Hilfe des von den Elektroden verdrängten Volumens und des idealen Gasgesetzes modelliert werden. Für die Experimente werden mehrere Versuchsaufbauten zur Messung des Gasinnendrucks und der Innentemperatur der Zelle vorbereitet. Ergänzend werden Untersuchungen zur Gaszusammensetzung durchgeführt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Zellen: Aufbau und Funktion

Ein Akkumulator ist eine Batterie, in der reversibel elektrische Energie in Form von chemischer Energie gespeichert werden kann. Er ist demnach wiederaufladbar. Unter einer Batterie wird im Allgemeinen eine Zelle oder eine Gruppe von Zellen verstanden, die mit den für ihre Verwendung erforderlichen Komponenten wie Anschlüssen, Kennzeichnungen und Schutzeinrichtungen ausgestattet ist. [5]

Lithium-Ionen-Zellen sind der Stand der Technik für viele portable Anwendungen sowie für elektrische Antriebe [2]. Wie Abbildung 2.1 zeigt, bestehen diese im Wesentlichen aus einer negativen und einer positiven Elektrode, die durch einen Separator getrennt und in Elektrolyt getränkt sind. Im einfachsten Fall wird für die negative Elektrode Graphit und die positive Elektrode ein Lithium-Metall-Oxid verwendet. Zwischen den beiden Elektroden besteht eine Potentialdifferenz, die durch die elektro-chemische Spannungsreihe definiert wird. Der Elektrolyt besteht aus lithiumhaltigem Leitsalz, organischem Lösungsmittel und Additiven. An der negativen Elektrode befindet sich ein Ableiter aus Kupfer. Die positive Elektrode besitzt einen Aluminiumableiter. [5, 6]

Grundprinzip für die Funktion der Zelle ist eine Redoxreaktion zwischen Anode und Kathode während des Lade- und Entladevorgangs. Die Anode ist die Elektrode, an der elektrochemisch oxidiert wird (Elektronenabgabe). Die Kathode ist die Elektrode, an der elektrochemisch reduziert wird (Elektronenaufnahme). Abbildung 2.1 zeigt den Entladevorgang, der von der bestehenden Potentialdifferenz angetrieben wird. Lithium-Ionen werden an der negativen Elektrode (Anode) freigesetzt. Diese diffundieren durch den Elektrolyten und Separator zur positiven Elektrode (Kathode).

de). Der Separator ist eine poröse Membran, die Ionen durchlässt und Elektronen nicht. Dadurch wird ein Kurzschluss verhindert. Die Elektronen wandern über einen elektrischen Leiter zur Kathode, wo sie mit den Lithium-Ionen in das Material der positiven Elektrode, bis zum nächsten Ladevorgang eingelagert werden. Beim Laden der Zelle wandern die Lithium-Ionen wieder von der positiven Elektrode (nun Anode) durch den Elektrolyten und Separator zur negativen Elektrode (nun Kathode). Sie werden mit den Elektronen in das Elektrodenmaterial eingespeichert. [6]

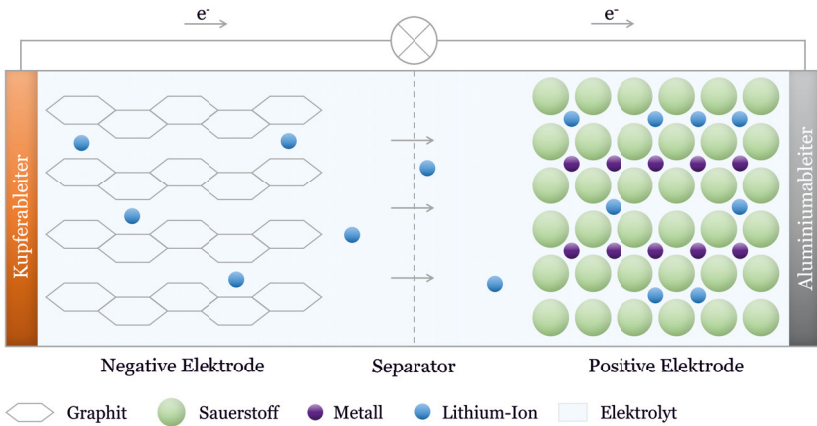
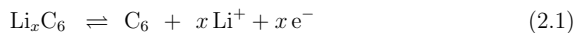
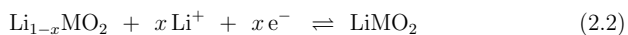


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle während des Entladevorgangs nach [7]. Sie besteht aus negativer Elektrode (hier: Graphit) und positiver Elektrode (Lithium-Metall-Oxid), Separator, Elektrolyt und Ableitern. An der negativen Elektrode wird oxidiert (Elektronenabgabe) und an der positiven Elektrode reduziert (Elektronenaufnahme).

Gleichungen 2.1 bis 2.3 stellen die allgemeine Reaktion in Entladerichtung dar. Mögliche Metalle M sind beispielsweise Cobalt oder eine Nickel-Mangan-Cobalt-Kombination [6, 8]. Die Reaktionsgleichung an der Graphit-Elektrode wird mit



beschrieben. Die Auswahl des Metalls M der positiven Elektrode bestimmt den Wert von x , der immer einem Wert zwischen $x = 0$ und $x = 1$ annimmt. Die Gleichung



beschreibt die Reaktion an der positiven Elektrode. Durch Kombination der beiden Reaktionsgleichungen an den Elektroden wird die Gesamtreaktionsgleichung erhalten, welche durch



beschrieben wird. Alle an der Reaktion beteiligten Materialien werden Aktivmaterial genannt. Materialien die für die Funktion der Batterie benötigt werden, jedoch nicht an der Reaktion beteiligt sind, werden als Passivmaterial bezeichnet. Typische Beispiele für Passivmaterial in einer Elektrode sind Binder für den Zusammenhalt der Elektrode sowie die Haftung am Ableiter und Leitruß für eine bessere elektrische Leitfähigkeit. [6]

2.2 Relevante Kenngrößen

Nennkapazität (in Ah)

Die Nennkapazität C_N ist die maximale Ladung, die unter Nennbedingungen gespeichert werden kann. Die Nennbedingungen sind vom Hersteller festgelegte Bedingungen wie Temperatur ϑ , Stromstärke I und Spannungsgrenzen U_{\min} und U_{\max} .

$$C_N = \int_{t(U_{\min})}^{t(U_{\max})} I dt \quad (2.4)$$

C-Rate (in C bzw. $\frac{1}{h}$)

Die C-Rate ist das Verhältnis zwischen dem Entlade- bzw. Ladestrom I und der Nennkapazität C_N . Sie entspricht dem Kehrwert der Entladegeschwindigkeit und bildet die Leistungsfähigkeit einer Zelle ab.

$$C - Rate = \frac{I}{C_N} \quad (2.5)$$

Ladezustand (in %)

Der Ladezustand (englisch State of Charge (SoC)) ist die eingespeicherte Ladungsmenge Q pro Nennkapazität C_N .

$$SOC = \frac{Q}{C_N} \quad (2.6)$$

Entladetiefe (in %)

Die Entladetiefe (englisch Depth of Discharge (DoD)) gibt an, wie viel Prozent der Nennkapazität C_N entladen ist.

$$DOD = 100\% - SOC \quad (2.7)$$

Lithiierungsgrad (in %)

Der Lithiierungsgrad x entspricht dem Ladezustand. In dieser Arbeit wird er für den Ladezustand der einzelnen Aktivmaterialien i einer Elektrode genutzt. Er gibt an, wie viel eingespeicherte Ladungsmenge Q pro Kapazität C des Aktivmaterials i lithiiert ist. Ist die Zelle vollständig geladen, beträgt der Lithiierungsgrad der Aktivmaterialien der negativen Elektrode 100 % und der positiven Elektrode 0 %. Im ungeladenen Zustand sind die Werte umgekehrt.

$$x = \frac{Q_i}{C_i} \quad (2.8)$$

Gesundheitszustand (in %)

Der Gesundheitszustand (englisch State of Health (SoH)) gibt den Kapazitätsverlust aufgrund von kalendarischer und zyklischer Alterung an. Er entspricht dem Verhältnis der aktuellen Kapazität C zur Nennkapazität C_N einer neuen Zelle.

$$SOH = \frac{C}{C_N} \quad (2.9)$$

2.3 Einfluss von internen Prozessen auf den Gasinnendruck einer Lithium-Ionen-Zelle

Bei Nutzung einer Lithium-Ionen-Zelle bilden sich Gase, die bei einer funktionsstüchtigen Zelle nicht entweichen können. Während der Lebensdauer einer Zelle kommt es durch externe und interne Einflüsse zu einer Änderung des Gasinnendruckes. Ein hypothetisches ideales Gas wird durch die allgemeine Gasgleichung (Gleichung 2.10) beschrieben, welche häufig auch das Verhalten realer Gase approximiert [9]. Sie setzt den Druck p , das Volumen V , die Stoffmenge n , die Temperatur T und die universelle Gaskonstante $R = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$ in Beziehung zueinander [10].

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.10)$$

Nach dieser Näherung hängt der Gasdruck in einer Batteriezelle mit starrem Gehäuse von der Gasmenge in der Zelle, dem freien Volumen im Zellgehäuse und der Temperatur ab. Das freie Volumen ist das Volumen, das das Gas einnehmen kann. [9]

Eine Änderung des Elektrodenvolumens findet während dem Lade- und Entladezyklus durch die Ein- und Auslagerung von Lithium in das Elektrodenmaterial (Lithiierung und Delithiierung) statt [9]. Die Ausdehnung des Elektrodenvolumens sowie

die Bildung einer Solid Electrolyte Interface (SEI) und Lithium-Plating führen zu einer Reduktion des freien Volumens [4]. Dadurch steigt bei ansonsten gleichen Bedingungen der Gasinnendruck. Der Vorgang der Gasbildung hat eine Erhöhung der Stoffmenge zur Folge [11] und somit bei gleichem Gasvolumen und gleicher Temperatur auch die Erhöhung des Gasinnendrucks. Ein Temperaturanstieg führt gemäß des idealen Gasgesetzes ebenfalls zu einem Anstieg des Gasinnendrucks. Eine Temperaturänderung kann des Weiteren zu Nebenreaktionen führen, die die Gasmenge in der Zelle und das freie Volumen im Zellgehäuse beeinflussen [11]. Abbildung 2.2 gibt eine Aussicht auf die in diesem Kapitel behandelten internen Prozesse, die einen Einfluss auf den Gasinnendruck haben.

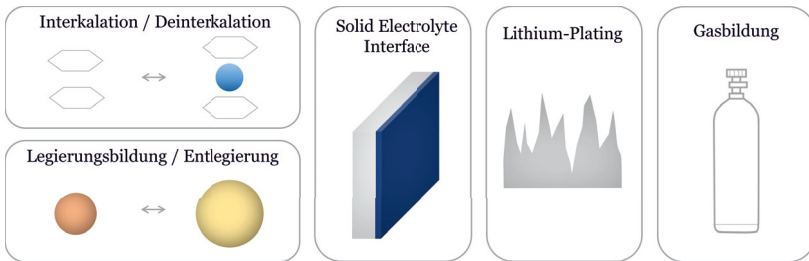


Abbildung 2.2: Interne Prozesse mit einem Einfluss auf den Gasinnendruck. Lithierung / Delithierung in Form von Interkalation / Deinterkalation und Legierungsbildung / Entlegierung, SEI und Lithium-Plating führen zu einer Änderung des freien Volumens in der Zelle. Durch Gasbildung ändert sich die Stoffmenge des internen Gases.

Mit fortschreitender Alterung steigt das Ausmaß der Temperaturabhängigkeit. Im Laufe langfristiger Zyklen ist ein irreversibler Anstieg des Drucks feststellbar. Der Anstieg des Druckes korreliert mit einem Kapazitätsverlust. Der Gasinnendruck ist daher grundsätzlich ein Indikator für den Gesundheitszustand einer Lithium-Ionen-Zelle. [9]

2.3.1 Interkalation und Deinterkalation

Interkalation bzw. Deinterkalation wird die Lithierung bzw. Delithierung in sogenannte Interkalationselektroden genannt. Dies ist derzeit der in der Anwendung am weitesten verbreitete Lithium-Ionen-Speichermechanismus. Die Lithium-Ionen

werden in Wirtsgitter je nach Lade- oder Entladevorgang ein- bzw. ausgelagert. Die Wirtsstruktur als solche bleibt dabei erhalten. Meist erfolgt die Einspeicherung von Lithium-Ionen in einer zweidimensionalen Kristallstruktur (Schichtstruktur) [12]. Es sind jedoch auch eine eindimensionale Olivinstruktur (Tunnelstruktur) oder eine dreidimensionale Struktur möglich [12]. Beispiele für Interkalationselektroden sind LiCoO_2 (positive Elektrode) und Graphit (negative Elektrode). Die Ausdehnung der Elektrode ist dabei stark materialabhängig. [13]

Graphit

Graphit ist in hexagonalen, ebenen Gittern mit einer ABAB-Stapelfolge aufgebaut. Während die einzelnen Kohlenstoffatome innerhalb einer Schicht mittels kovalenter Bindungen haften, sind die Schichten untereinander über van-der-Waals-Kräfte gebunden. Bei der Interkalation bewegen sich die Lithium-Ionen daher zwischen den Ebenen. Dabei ordnet sich die ABAB-Stapelfolge in eine AA-Stapelfolge mit Lithium-Ionen zwischen den hexagonalen Gittern um, und der Abstand zwischen den Schichten wird größer. Dies hat eine Ausdehnung der Elektrode zur Folge. Das Lithium wird jeweils in der Mitte der C_6 -Ringe zwischen zwei Graphitschichten gespeichert [7]. Der Vorgang der Interkalation ist in Abbildung 2.3 dargestellt. [11]

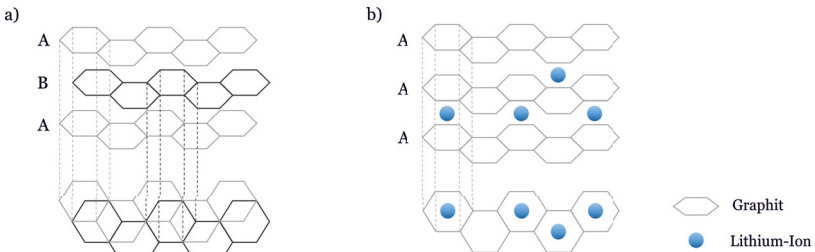


Abbildung 2.3: Aufbau von Graphit a) ohne Interkalation (ABAB-Stapelfolge) und b) mit Interkalation (AA-Stapelfolge) von Lithium-Ionen nach [11]. Die Abbildung zeigt die Seitenansicht der Graphitschichten (oben) und die Draufsicht (unten).

Aufgrund der Lithiuminterkalation dehnt sich Graphit mit $\Delta V_r = 7\text{-}12\%$ anisotrop aus [11]. Die Ausdehnung erfolgt nicht linear mit steigendem SoC [8].

Abbildung 2.4 stellt die beiden typischen Modelle für die Erklärung der stufenwei-

sen Volumenausdehnung bei der Interkalation in Graphit dar. Das Daumas-Hérold Modell und das Rüdorff Modell gehen im vollständig ungeladenen und vollständig geladenen Zustand beide von ebenen Graphitschichten aus. Im Daumas-Hérold Modell biegen sich die Schichten während dem Lade- und Entladevorgang jeweils um die interkalierten Lithium-Ionen herum. Das Rüdorff Modell geht jedoch davon aus, dass das Graphit zu jedem Zeitpunkt ebene Schichten ausbildet. [11]

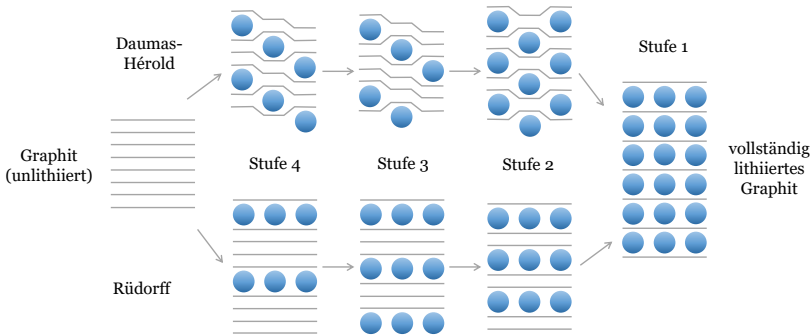


Abbildung 2.4: Interkalationsmodelle von Daumas-Hérold und Rüdorff nach [11]. In Graphitschichten werden über mehrere Interkalationsstufen Lithium-Ionen eingelagert. Anfangs (links) ist das Graphit unlithiiert. In der Stufe 1 (rechts) ist das Graphit vollständig lithiiert. Der Unterschied zwischen den Modellen ist das Verhalten der Graphitschichten während der Interkalation / Deinterkalation. Beim Daumas-Hérold-Modell krümmen sich die Schichten um die jeweiligen Lithium-Atome. Beim Rüdorff-Modell bleiben die Schichten eben.

In beiden Modellen wird nicht von einer willkürlichen, sondern von einer stufenweisen Interkalation ausgegangen. Die Interkalationsstufen sind potentialabhängig. Während der Füllung einer Stufe bleibt die Spannung jeweils nahezu konstant. Die Folge sind Spannungsplateaus beim Laden und Entladen des Graphits. [11]

Abbildung 2.5 zeigt hierzu experimentelle Ergebnisse von Pegel et al. [8]. Abgebildet ist das Potential Φ gegen Li/Li^+ in V über dem Lithiierungsgrad von Graphit x_{Graphit} in % für den Ladevorgang. Die Kurve für den Entladevorgang verläuft ähnlich und kann in die gleichen Stufen unterteilt werden wie die Kurve des Ladevorgangs. Die Kurve in der Abbildung ist über den Lithiierungsgrad in unterschiedliche Bereiche unterteilt. In den markierten Bereichen der Stufen 4 bis 1 finden Phasenübergänge

statt. Dazwischen befindet sich die Struktur in einem Phasengleichgewicht. Dabei nimmt der Anteil der Struktur einer Stufe ab und der der nächsten Stufe zu. Beispielsweise wird zwischen Stufe 4 und 3 der Anteil der Struktur von Stufe 4 geringer, während der Anteil an Struktur von Stufe 3 wächst. Die Struktur der Stufen 4, 3, 2 und 1 ist geordnet. Im Gegensatz dazu ist die Struktur der Stufe 2L ungeordnet. Außerdem befindet sich das Graphit im ersten Bereich der Lithiierung in einem Phasengleichgewicht zwischen einer ungeordneten Struktur und der geordneten Struktur aus Stufe 4. [14, 15]

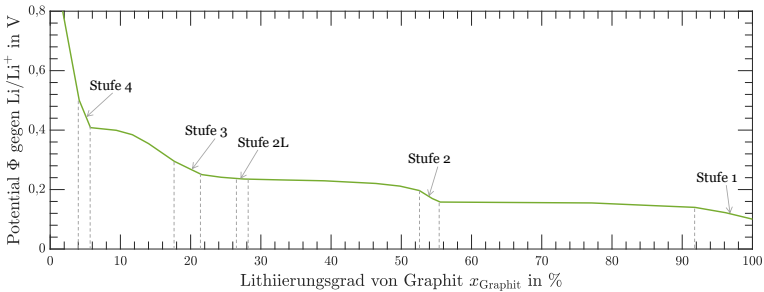


Abbildung 2.5: Potential Φ gegen Li/Li^+ in V über dem Lithierungsgrad von Graphit x_{Graphit} in % für einen Ladevorgang mit Messwerten von [8] und Stufen nach [14]. Die Stufen 4, 3, 2L, 2 und 1 wurden markiert.

NMC811

Bei Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) handelt es sich um ein Material, das häufig als positive Elektrode in Lithium-Ionen-Zellen verwendet wird. Die sogenannten NMC-Elektroden weisen vergleichsweise niedrige Kosten und eine erhöhte Energiedichte auf. Durch Variation der Anteile von Nickel, Cobalt und Mangan können die Eigenschaften des Materials angepasst werden. Eines der typischen NMC-Materialien ist $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ (auch: NMC811). [16]

Wie beim Graphit handelt es sich bei NMC-Oxiden um Schichtmaterialien [12]. Die Lithium-Ionen interkalieren in die Zwischenlagen [12]. Abbildung 2.6 a) zeigt die Gitterstruktur einer NMC-Einheitszelle. Sie besitzt eine rhomboedrische $R\bar{3}m$ -Struktur. Die Gitter-Parameter a und c verändern sich während dem Vorgang der Lithiierung