

Karin Kleiner

**Elektrochemische und analytische  
Untersuchung der Ermüdungsprozesse  
in Lithium-Ionen-Akkumulatoren**



**Cuvillier Verlag Göttingen**  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



# Elektrochemische und analytische Untersuchung der Ermüdungsprozesse in Lithium-Ionen-Akkumulatoren





---

# **Elektrochemische und analytische Untersuchung der Ermüdungsprozesse in Lithium-Ionen-Akkumulatoren**

---

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines**

**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**

(Dr. rer. nat.)

**Fakultät für Chemie und Biowissenschaften**

**Karlsruher Institut für Technologie (KIT)–Universitätsbereich**

vorgelegte

**DISSERTATION**

von

**Dipl. Chem. Karin Kleiner**

aus

**Tettnang**

Dekan: Prof. Dr. Roesky, Peter  
Referent: Prof. Dr. Ehrenberg, Helmut  
Korreferent: Prof. Dr. Ellen Ivers-Tiffée  
Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2014



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2015

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2014

*Erster Gutachter*

**Prof. Dr. Helmut Ehrenberg**

*Zweiter Gutachter*

**Prof. Dr. Ellen Ivers-Tiffée**

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-996-7

eISBN 978-3-7369-4996-6



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Eggenstein-Leopoldshafen, den 04.06.2014



*“Es gibt Zeiten, wo die öffentliche Meinung die schlechteste aller Meinungen ist.”*

Nicolas Chamfort (1741-1794)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Ziel der Arbeit</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Gliederung der Arbeit</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Definitionen</b>	<b>11</b>
4.1	Kenngrößen von Akkumulatoren . . . . .	11
4.2	Fahrzeugtypen und Antrieb . . . . .	11
4.3	Kapazität . . . . .	12
4.4	Verschiedene Zelltypen . . . . .	13
4.5	Potential und Spannung . . . . .	14
4.6	Degradation . . . . .	14
<b>5</b>	<b>Zellen und Zellkomponenten</b>	<b>17</b>
5.1	Aufbau des 7 Ah JCS/Soft Lithium-Ionen-Akkumulators . . . . .	18
5.2	Zellchemie . . . . .	20
5.2.1	Kathode . . . . .	20
5.2.2	Anode . . . . .	21
5.2.3	Elektrolyt . . . . .	22
5.2.4	Separator . . . . .	23
5.2.5	Funktionsweise des Akkumulators . . . . .	24
<b>6</b>	<b>Experimententeil</b>	<b>27</b>
6.1	Alterungsversuche . . . . .	27
6.2	Zellöffnung und Probenpräparation . . . . .	29
6.2.1	Zellöffnung . . . . .	31



6.2.2	Probenpräparation . . . . .	33
6.2.3	Probenaufbewahrung . . . . .	34
6.2.4	Probleme und Auffälligkeiten einzelner Zellen . . . . .	36
6.2.4.1	Stark ermüdete Zelle 3008029 . . . . .	36
6.2.4.2	Ermüdete Zelle 3056099 . . . . .	37
6.3	Elektrochemische Charakterisierung . . . . .	37
6.3.1	Laborzellen . . . . .	38
6.3.1.1	Swagelokzellen . . . . .	38
6.3.1.2	<i>In situ</i> Zelle . . . . .	38
6.3.2	Elektrochemische Messmethoden . . . . .	39
6.3.2.1	Galvanostatische Zyklisierung . . . . .	39
6.3.2.2	Zyklovoltammetrie . . . . .	40
6.3.2.3	3-Elektroden- und Halbzellenmessungen in Kombination	40
6.4	Analytische Charakterisierung . . . . .	44
6.4.1	ICP-OES . . . . .	44
6.4.2	REM und FIB-Schnitte . . . . .	44
6.4.3	Pulverdiffraktion . . . . .	45
6.4.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	46
6.4.4.1	Messungen an der Ni K Kante . . . . .	46
6.4.4.2	Messungen an der Ni L, der O K und der Co L Kante . . . . .	48
6.4.5	Ramanmikroskopie . . . . .	49
6.4.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Vergleichbarkeit elektrochemischer Messungen</b>	<b>51</b>
7.1	Laborzellen und 7 Ah Akkumulatoren . . . . .	51
7.2	Spannungsfenster . . . . .	51
7.3	Kapazitätsangaben . . . . .	53
7.4	Strom und Stromrate . . . . .	55
7.5	Ort der Probenentnahme . . . . .	57
<b>8</b>	<b>Kathode</b>	<b>59</b>
8.1	Elektrochemische Charakterisierung von LNCAO . . . . .	62



8.1.1	Galvanostatische Zyklisierung von LNCAO gegen Lithium . . . . .	62
8.1.2	Zyklovoltammetrie . . . . .	65
8.2	Analytische Charakterisierung von LNCAO . . . . .	66
8.2.1	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	66
8.2.2	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	66
8.2.3	Pulverdiffraktion . . . . .	69
8.2.3.1	Rietveldverfeinerung . . . . .	71
8.2.3.2	Ergebnisse der Rietveldverfeinerung . . . . .	81
8.2.4	Diskussion . . . . .	92
8.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	94
8.3.1	Ni K Kante . . . . .	95
8.3.1.1	XANES Analyse . . . . .	97
8.3.1.2	EXAFS-Fit . . . . .	103
8.3.1.3	Ergebnisse der EXAFS-Analyse . . . . .	108
8.3.1.4	Elektronische Struktur . . . . .	121
8.3.2	Ni L Kante . . . . .	123
8.3.3	O K Kante . . . . .	135
8.3.4	Co L Kante . . . . .	141
8.3.5	Diskussion . . . . .	145
8.4	Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse . . . . .	152
<b>9</b>	<b>Anode</b>	<b>157</b>
9.1	Elektrochemische Charakterisierung von Graphit . . . . .	164
9.1.1	Galvanostatische Zyklisierung von Graphit gegen Lithium . . . . .	164
9.1.2	Verlust von aktivem Lithium . . . . .	167
9.1.3	Zyklovoltammetrie . . . . .	176
9.1.3.1	Zuordnung der Peaks in den Zyklovoltogrammen zu Redoxprozessen . . . . .	176
9.1.3.2	Variation der Entladeschlussspannung . . . . .	179
9.1.3.3	Beschleunigte Lade- und Entladevorgänge . . . . .	181



9.1.3.4	Konsequenzen für die Vollzelle im galvanostatischen Betrieb . . . . .	187
9.2	Analytische Charakterisierung des Anodenmaterials . . . . .	193
9.2.1	Untersuchung der Redoxprozesse mit Hilfe der Ramanmikroskopie	193
9.2.1.1	Interkalation von Lithium im Graphit . . . . .	195
9.2.1.2	Vergleich der verschiedenen gealterten Graphite . . . . .	200
9.2.1.3	Diskussion . . . . .	202
9.2.2	Fokussierte Ionenstrahlschnitte und Rasterelektronenmikroskopie	206
9.2.2.1	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Graphitoberflächen . . . . .	206
9.2.2.2	Fokussierte Ionenstrahlschnitte . . . . .	208
9.2.2.3	Diskussion . . . . .	210
9.2.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	215
9.2.3.1	Qualitative Auswertung . . . . .	215
9.2.3.2	Quantitative Auswertung . . . . .	221
9.2.3.3	Tiefenprofile der Graphitanode . . . . .	230
9.2.3.4	Diskussion . . . . .	233
9.3	Zusammenfassung und Einordnung der Ergebnisse . . . . .	235
<b>10</b>	<b>Stressfaktoren, Kapazitätsverlust und Innenwiderstand</b>	<b>241</b>
10.1	Kathode . . . . .	241
10.2	Anode . . . . .	246
10.3	Diskussion . . . . .	251
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>255</b>
<b>12</b>	<b>Ausblick</b>	<b>259</b>
<b>A</b>	<b>Tabellierte Ergebnisse der EXAFS Fits</b>	<b>291</b>
<b>B</b>	<b>Quantitative XPS Analyse</b>	<b>293</b>
<b>C</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>297</b>



<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	XI
<b>D Publierte, eingereichte und geplante Veröffentlichungen</b>	<b>307</b>
<b>E Lebenslauf</b>	<b>309</b>
<b>F Danksagung</b>	<b>311</b>





# Kapitel 1

## Einleitung

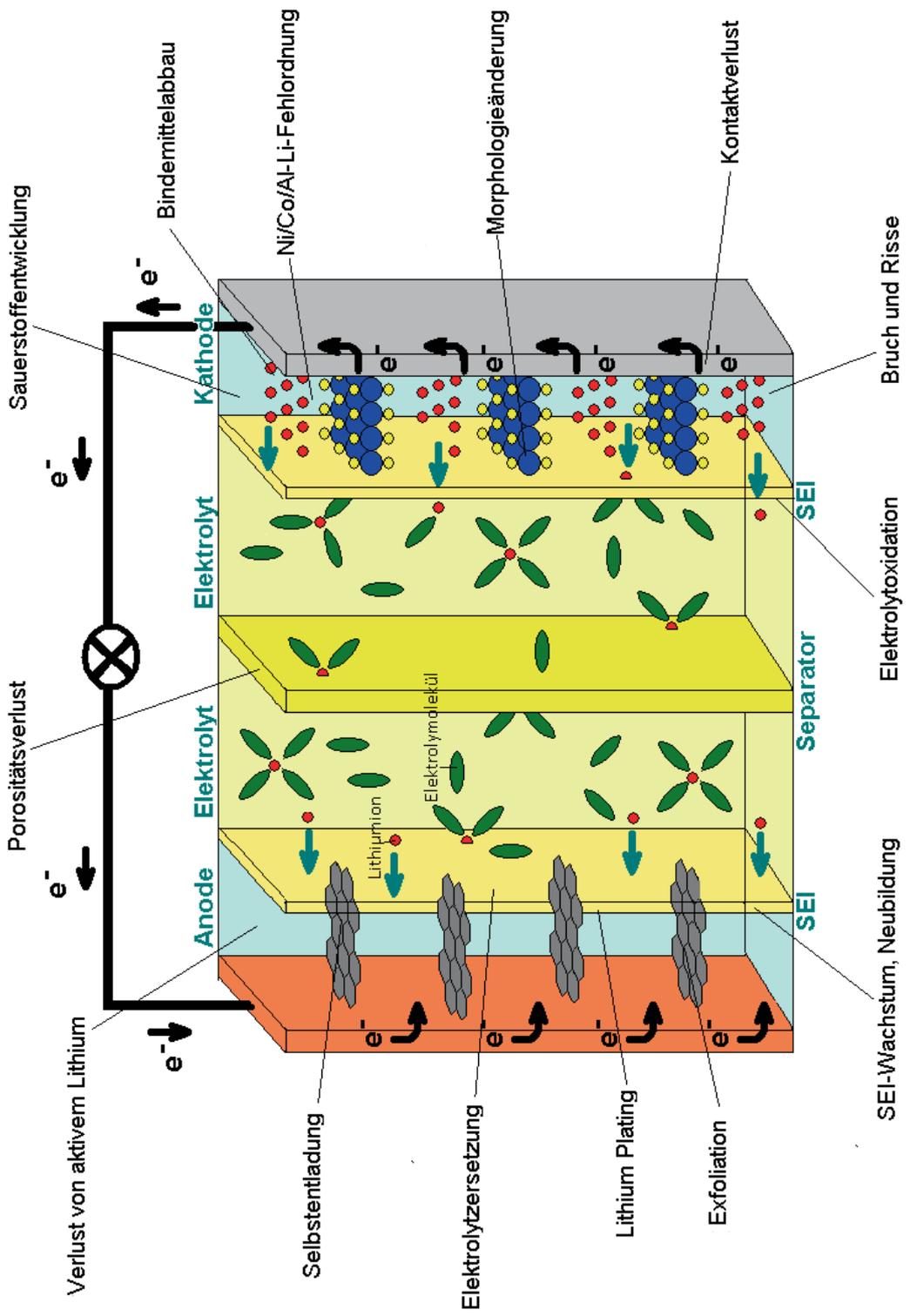
Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind aus unserer Gesellschaft kaum mehr wegzudenken, da sie aufgrund ihrer großen spezifischen Leistungs- und Energiedichte (von bis zu  $1200 \text{ Wkg}^{-1}$  und  $200 \text{ Whkg}^{-1}$  [1]) sowie durch ihre kompakte Form bereits heute standardmäßig in modernen Telekommunikationsgeräten, Notebooks und Haushaltsgeräten als Energiespeicher eingesetzt werden. Inzwischen ist ihre Anwendung nicht mehr nur auf Kleingeräte beschränkt. Vielmehr werden sie bereits serienmäßig in Fahrzeugen eingesetzt. Für die Anwendung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren in der Automobilindustrie sind neben einer hohen spezifischen Leistungsdichte für Hybrid-elektrische Fahrzeuge (englisch: *Hybrid Electric Vehicle*, HEV) und einer großen Energiedichte für den Einsatz in elektrischen und Plug-in Hybrid Fahrzeugen (englisch: *Electric Vehicle*, EV und *Plug-in Electric Vehicle*, PEV) auch die Zuverlässigkeit, die Lebensdauer und Sicherheitsaspekte unter Alltagsbedingungen wichtige Kriterien, welche berücksichtigt werden müssen. Während die letzten drei Kriterien aufgrund des relativ kurzen Produktzyklus von Kleingeräten (oft kürzer als ein Jahr) bislang kaum eine Rolle spielten, rücken sie mit dem Konzept des „alternativen Antriebs“ heute immer mehr in den Fokus.

Die brandunterhaltende Reaktion von Schichtoxiden, welche in den meisten, kommerziellen Akkumulatoren als Kathodenmaterial eingesetzt werden, stellen ein Sicherheitsrisiko im Fahrzeug dar [2]. Um dieses Risiko zu minimieren, werden intelligente Betriebsmanagementsysteme eingesetzt, welche das Überhitzen der Zellen unter Extrembedingungen verhindern. Zusätzlich werden Separatoren verwendet, welche durch ihre drei Lagen Polypropylen, Polyethylen und Polypropylen bei Temperaturen über  $50^\circ\text{C}$

ihre Poren schließen. Damit wird der sogenannte *thermal runaway*, eine unkontrollierte und stark exotherme Entladung der Akkumulatoren, verhindert [3]. Da sich mit zunehmender Ermüdung der Materialien immer mehr elementares Lithium in Form von Dendriten auf der Anode abscheidet, welches im Brandfall oder bei sehr hohen Temperaturen explosionsartig abreagiert bzw. bei weiterem Betrieb durch den Separator wächst und dann einen Kurzschluss verursacht, sind Ermüdungszustände bei Kapazitätsverlusten von 20 % oder mehr für den Betrieb im Fahrzeug nicht mehr geeignet [4].

Neben den Sicherheitsaspekten ist es auch wichtig, dass die Zellen über den gesamten Lebensdauerzyklus eine relativ konstante sowie abschätzbare Leistung und Kapazität zeigen. Stressfaktoren wie extreme Temperaturen ( $>40\text{ °C}$  oder  $<0\text{ °C}$ ), ein hoher Ladedurchsatz (Stromrate  $>5\text{ C}$ ) und große Spannungsfenster, wie sie beim alltäglichen Gebrauch von Lithium-Ionen-Akkumulatoren in Fahrzeugen auftreten, können die Zellkomponenten nachhaltig schädigen und zu einem erhöhten Leistungs- und Kapazitätsverlust führen.

Abbildung 1.1 zeigt, dass bereits heute einige Degradationsmechanismen in Lithium-Ionen-Akkumulatoren bekannt sind. Kapazitätsverluste können dadurch auftreten, dass sich der Ladezustand der Anode gegenüber dem Ladezustand der Kathode verschiebt, ohne dass sich die Kapazität der Elektroden selbst ändert [11]. Der Ladezustand der Kathode relativ zum Ladezustand der Anode wird in der Batterieforschung als „Balancing“ bezeichnet [12]. Eine Ursache für eine Veränderung des Zellbalancing während der Zyklierung eines Akkumulators ist, dass außerhalb des Volumenmaterials aktives Lithium, welches eigentlich aus den Elektroden und in die Elektroden deinterkaliert/interkaliert wird, gebunden wird [11, 13]. Da der Elektrolyt bei niedrigen Potentialen, wie sie an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt vorliegen, thermodynamisch nicht stabil ist, werden diese Verlustprozesse Reaktionen auf der Anodenoberfläche zugeschrieben [9]. Dabei kommt es zu einer reduktiven Zersetzung von Elektrolytkomponenten, was zur Bildung von Lithiumsalzen und damit verbunden zum Verlust von aktivem Lithium führt [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung eines Lithium-Ionen-Akkumulators in Anlehnung an Xu et al. [5] sowie die Auflistung von Degradationsmechanismen, wie sie in Lithium-Ionen-Akkumulatoren auftreten können und in der Literatur beschrieben werden [6, 7, 8, 9, 10].

Nichtsdestotrotz sind solche Reaktionen im ersten Lade-/Entladezyklus erwünscht, da sie zur Bildung der sogenannten *Solid Electrolyte Interface* (SEI, Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche) führen und damit die Elektrolytkomponenten vor einer weiteren Reduktion schützen [20]. Die SEI verhindert, dass Elektrolytmoleküle die Anodenoberfläche erreichen, da die relativ großen, organischen Moleküle nicht oder nur sehr schwer durch sie hindurch diffundieren können (kinetische Hemmung). Ist die SEI zu dünn oder nur in Form von Inseln auf der Graphitoberfläche zu finden, können Elektrolytmoleküle nicht nur auf dem Graphit reduziert werden. Sie können auch in die Graphitstruktur interkaliert werden und dort zu gasförmigen Produkten reagieren [22]. Dies führt zu Rissen und Brüchen in den Graphitschichten, der sogenannten Exfoliation [5, 10, 19]. Um eine deckende SEI-Bildung schon in den ersten Lade-/Entladezyklen zu erreichen, werden Additive (z.B. Polymerbildner) dem Elektrolyten zugesetzt [23]. Ein unbegrenztes Wachstum der SEI blockiert die Diffusion der relativ kleinen Lithium-Ionen, da die Lithiumsalze, aus welchen die SEI hauptsächlich aufgebaut ist, keine Ionenleiter sind. Wird die Diffusion von Lithiumionen durch die SEI geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion der Zelle (Akkumulator), bestimmt die Dicke der SEI den Innenwiderstand des Akkumulators [14].

Neben der reduktiven Zersetzung von Elektrolytkomponenten kann es auch thermisch initiierte oder durch die Zeit begünstigte Zersetzungsreaktionen geben. In hohen Ladezuständen neigt Graphit zum Beispiel zur Selbstentladung (Lithiumdeinterkalation, ohne dass ein Strom durch die Zelle fließt). Auch wenn kinetische Effekte eine Selbstentladung verhindern, so kann dies bei einer Lagerung über einen längeren Zeitraum oder bei einer starken, elektrochemischen Beanspruchung dennoch passieren [24]. Eine solche Entladung führt zu Nebenreaktionen auf den Elektrodenoberflächen. Die Folge sind Lithium Plating (Abscheidung von elementarem Lithium auf der Anodenoberfläche [25, 26]) oder die Neu- und Nachbildung der SEI [14].

Auch die Kathodenmaterialien unterliegen der Alterung. In hohen Ladezuständen sind sie thermodynamisch nicht stabil und neigen zu Morphologieänderungen [27, 28, 29]. Ein Beispiel dafür ist die Bildung einer NiO-ähnlichen Struktur auf der Oberfläche von



LiNiO<sub>2</sub>-Kathodenpartikeln oder strukturverwandten Schichtoxiden [30, 31]. Bei der Bildung dieser Struktur besetzen Nickelatome Lithiumplätze. Der Nickel-Lithium-Platzwechsel ist in der Literatur unter dem Stichwort Fehlordnung bekannt [29] und blockiert die Lithiumdiffusion im Kathodenmaterial. Die Morphologieänderungen gehen oftmals mit dem Verlust von Sauerstoff in der Kristallstruktur einher, wobei elementarer Sauerstoff entsteht [21, 27]. Das Gas kann wiederum Elektrolytkomponenten und Leitsalz oxidieren, was ebenfalls zu einem SEI-Wachstum und zum Verlust von aktivem Lithium führt.

Auch auf makroskopischer Ebene können Ermüdungserscheinungen auftreten. Die ermüdeten Elektroden zeigen oftmals Risse und Brüche, was zu Diffusionsproblemen und letztendlich zu elektronisch isoliertem Aktivmaterial führen kann [32]. Die Ursache hierfür ist die Volumenarbeit, die die Materialien durch die Interkalation- und Deinterkalation von Lithium während des Lade- und Entladevorgänge leisten müssen.





# Kapitel 2

## Ziel der Arbeit

Auch wenn bereits viele Ermüdungserscheinungen auf Materialebene bekannt sind, fehlt weitgehend eine Korrelation zwischen Materialveränderungen und der Ursache (Temperatur, Ladezustände, Strom etc.) sowie die Auswirkungen auf die Kapazität und Leistung eines Lithium-Ionen-Akkumulators. Dazu kommt, dass es eine Vielzahl von analytischen Methoden gibt, um einzelne Zellkomponenten zu untersuchen. Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, den Kapazitätsverlust und die Zunahme des Innenwiderstands von kommerziellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren, welche im Vorfeld dieser Arbeit unter definierten Bedingungen ermüdet wurden [33], auf chemische Veränderungen in den Zellbestandteilen zurück zu führen. Dafür sollen die Akkumulatoren geöffnet und hinsichtlich möglicher Materialveränderungen untersucht werden.

Um aus der Vielzahl der in der Einleitung aufgezeigten Degradationsmechanismen die Prozesse zu ermitteln, welche maßgeblich für die beobachteten Kapazitätsverluste und den Anstieg des Innenwiderstands verantwortlich sind, sollen die Zellkomponenten zunächst elektrochemisch charakterisiert werden.

An die elektrochemische Charakterisierung soll sich die analytische Charakterisierung der Zellkomponenten anschließen. Je nach Art der beobachteten Verlustprozesse sollen analytische Methoden wie die Pulverdiffraktion, die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), die Ramanmikroskopie, die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder die Rasterelektronenmikroskopie (REM) weitere Aufschlüsse darüber geben, welche Mechanismen zu einer Schädigung der Zellkomponenten führen. Aufgrund des großen



Zeitaufwands sollen an dieser Stelle nur drei Akkumulatoren mit dem gesamten Methodenspektrum charakterisiert werden.

Um Kapazitätsverluste und die Zunahme der Innenwiderstände von Zellen auf Stressfaktoren zurück zu führen, sollen sechs weitere Akkumulatoren geöffnet und elektrochemisch charakterisiert werden. Dabei ist es wichtig, nicht nur die Verlustprozesse in den Elektroden, sondern auch das Zellbalancing und damit den Verlust von aktivem Lithium zu bestimmen. Mit Hilfe der Erkenntnisse aus der analytischen Charakterisierung und den zusätzlichen elektrochemischen Daten sollen Zusammenhänge zwischen Stressfaktoren, Verlustprozessen und Materialveränderungen abgeleitet werden.



# Kapitel 3

## Gliederung der Arbeit

Nach den einleitenden Abschnitten 1 bis 4 werden in Abschnitt 5 die in dieser Arbeit untersuchten 7 Ah Akkumulatoren, die darin enthaltenen Zellkomponenten und das Funktionsprinzip einer solchen Zelle beschrieben. Damit verbunden wird der Stand der Technik und der Literatur aufgezeigt.

In Abschnitt 6 wird das Lastprofil der untersuchten Zellen vorgestellt, das beschreibt, unter welchen Bedingungen die 7 Ah Akkumulatoren im Vorfeld dieser Arbeit ermüdet wurden. Daran anschließend wird die Zellöffnung und der Probenpräparationsprozess gezeigt. In den weiteren Unterabschnitten werden die für die elektrochemischen und analytischen Untersuchungen verwendeten Analyse- und Auswerteverfahren vorgestellt und erklärt. In Abschnitt 7 wird aufgezeigt, was berücksichtigt werden muss, um elektrochemische Messungen reproduzierbar durchzuführen.

Abschnitt 8 zeigt die elektrochemische und analytische Charakterisierung der Kathode, wobei hierfür neben den elektrochemischen Messungen hauptsächlich die Pulverdiffraktion und die Röntgenabsorptionsspektroskopie eingesetzt wurden.

Analog dazu wird in Abschnitt 9 die Charakterisierung der Anode beschrieben. Neben den elektrochemischen Messungen wurden die Ramanmikroskopie, die Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit fokussierten Ionenstrahlschnitten und die Röntgenphotelektronenspektroskopie eingesetzt, um die Materialien zu untersuchen.



In Abschnitt 10 werden elektrochemische Messungen an Materialien aus weiteren 7 Ah Akkumulatoren gezeigt, die sowohl Rückschlüsse auf das Zellbalancing wie auch auf die Kapazität der einzelnen Elektroden zulassen. Mit Hilfe dieser Messungen wird eine Korrelation von Stressfaktoren und Alterungserscheinungen in den Zellkomponenten ermöglicht. In Abschnitt 11 werden die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse zusammengefasst. Abschnitt 12 gibt einen Ausblick über mögliche, weiterführende Arbeiten.



# Kapitel 4

## Definitionen

### 4.1 Kenngrößen von Akkumulatoren

**Energiedichte.** Die Energiedichte (oder auch spezifische Energiedichte) ist der pro Masse eines Akkumulators gespeicherte Energiegehalt in  $\text{Whkg}^{-1}$ , wobei sich dieser aus dem Produkt der Ladungsdichte in  $\text{Ahkg}^{-1}$  und der Zellspannung in V ergibt [1].

**Leistungsdichte.** Als Leistungsdichte bezeichnet man die Leistung pro Masse eines Akkumulators, die innerhalb eines kurzen Zeitraums maximal entnommen werden kann. Sie wird normalerweise in  $\text{Wkg}^{-1}$  angegeben und ergibt sich aus dem Produkt des maximalen Stroms in A und der Zellspannung in V [1].

**Coulomb Effizienz.** Die Coulomb Effizienz gibt die im Entladevorgang entnommene Ladungsmenge relativ zu der im Ladevorgang zugeführten Ladungsmenge an. Damit wird auch der Wirkungsgrad eines Akkumulators beschrieben [34]. In dieser Arbeit beziehen sich die für die Coulomb Effizienz bestimmten Kapazitäten auf den Lade- und Entladeprozess der Vollzelle (Graphit gegen Lithium).

### 4.2 Fahrzeugtypen und Antrieb

**Hybrid-Elektrisches Fahrzeug.** Ein Hybrid-Elektrisches Fahrzeug (HEV, englisch: *Hybrid Electric Vehicle*) wird von zwei Energiewandlern angetrieben, wobei einer davon



ein Elektromotor darstellt. Die Energie dafür wird zum Teil in einer Speichereinrichtung wie einem Batteriestack und zum anderen Teil in einem Kraftstofftank gespeichert [35].

**Plug-in Elektrische Fahrzeug.** Plug-in Elektrische Fahrzeuge (PEV, englisch: *Plug-in Electric Vehicle*) werden alle Fahrzeuge genannt, welche von einer externen Stromquelle wieder aufgeladen werden können. Die Energie wird in wiederaufladbaren Batteriestacks gespeichert und dient dazu, die Räder des Fahrzeugs alleine oder zumindest zu einem Teil anzutreiben [35].

**Elektrisches Fahrzeug.** Ein elektrisches Fahrzeug (EV, englisch: *Electric Vehicle*) wird ausschließlich mit einem Elektromotor angetrieben. Die Energie dafür wird in wiederaufladbaren Batteriestacks gespeichert [35].

**Alternativer Antrieb.** Der Begriff “Alternativer Antrieb” bezieht sich auf Antriebsformen, die sich von den heute auf dem Markt üblichen Antrieben (überwiegend Verbrennungsmotoren) unterscheiden. Damit verbunden ist die Hoffnung, dass dadurch die Probleme wie Umweltverschmutzung und steigende Rohstoffknappheit, die herkömmliche Fahrzeuge mit Verbrennungsmotoren mit sich bringen, gelöst werden können.

## 4.3 Kapazität

**Nennkapazität.** Die Nennkapazität ist die vom Hersteller eines Akkumulators angegebene Kapazität des Energiespeichers. Sie entspricht der maximalen Ladungsmenge, welche aus einem Akkumulator, wird er in den vom Hersteller vorgegebenen Spannungsgrenzen zyklert, entnommen werden kann [36].

**Kapazitätsverlust.** Der Kapazitätsverlust ist die Kapazität, um welche die aktuelle Kapazität eines Akkumulators relativ zu seiner Nennkapazität abgenommen hat. Dabei hängt die aktuelle oder tatsächliche Kapazität eines Akkumulators stark von Betriebsbedingungen wie Strom und Temperatur ab, unter welchen sie bestimmt wurde [36].

**Ladezustand.** Der Ladezustand (englisch: *State Of Charge*, SOC) eines Akkumulators ist das Verhältnis von noch verfügbarer Kapazität zur Nennkapazität dieses Akkumulators [36]. Der SOC wird normalerweise in % vom vollgeladenen Zustand angegeben. Für die in dieser Arbeit untersuchten 7 Ah Akkumulatoren wird der Ladezustand bei einer Spannung von 4,0 V (Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid gegen Graphit) mit SOC=100 %, bei einer Spannung von 2,7 V (Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid gegen Graphit) als SOC=0 % bezeichnet, unabhängig davon, welchen Ermüdungszustand die Zelle hat oder wie viel Lithiumionen in den Elektroden gespeichert ist.

**Zellbalancing.** Der relative Ladezustand der Elektroden in einer Vollzelle wird als Zellbalancing bezeichnet [12]. Je nach Ermüdungszustand der Vollzellen kann die Lage der Halbzellenkurven von Kathode und Anode (relativ zueinander) variieren, wodurch sich definitionsgemäß das Balancing der Zelle verändert. Dies hat für die Vollzelle Kapazitätsverluste zur Folge.

## 4.4 Verschiedene Zelltypen

**Vollzelle.** Als Vollzelle wird in dieser Arbeit eine Zelle bezeichnet, in welcher Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid (LNCAO) gegen Graphit zyklisiert wird. Beide Elektroden sind polarisierbare Elektroden, was bedeutet, dass der Strom sich nicht linear mit der Spannung verändert. Eine Vollzelle liegt zum Beispiel in den hier untersuchten 7 Ah Akkumulatoren vor.

**Halbzelle.** In den Halbzellen wird LNCAO oder Graphit gegen eine nicht polarisierbare Bezugselektrode (in dieser Arbeit Lithium) zyklisiert. Eine solche Elektrode zeichnet sich dadurch aus, dass sie gegenüber dem Elektrolyten über den gesamten Spannungsbereich eine vom Stromfluss unabhängige, konstante Spannung aufweist. Das hat den Vorteil, dass Polarisierungseffekte direkt der Arbeitselektrode zugeschrieben werden können.



## 4.5 Potential und Spannung

**Potential.** Das Potential  $\phi$  beschreibt ladungsunabhängig die potentielle Energie einer Ladung in einem elektrischen Feld relativ zu einem frei gewählten Bezugspunkt [37].

**Spannung.** Durch die Verschiebung einer Ladung innerhalb eines elektrischen Feldes gewinnt oder verliert sie potentielle Energie. Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten (die nicht dem Bezugspunkt entsprechen) nennt man Spannung.

**Ruhspeisung.** Die im stromlosen Zustand messbare Spannung zwischen den Polen eines Akkumulators wird als Ruhspeisung (englisch: *Open Circuit Voltage*, OCV) bezeichnet.

**Chemisches Potential.** Das chemische Potential eines Stoffes  $i$  ist die freie Enthalpie, um die sich das offene System bei Zufuhr von einem Mol der Komponente  $i$  ändert.

**Elektrochemisches Potential.** Das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}_i$  einer Komponente  $i$  ist die Summe des chemischen Potentials dieser Komponente und deren potentieller Energie.

**Lade- und Entladeschlusspeisung.** Obere und untere Spannungsgrenze (Arbeitselektrode gegen Referenz- oder Gegenelektrode), bei welcher der Ladeprozess einer Zelle beendet wird.

## 4.6 Degradation

**Alterung.** Unter Alterung versteht man im allgemeinen eine Veränderung der chemischen oder physikalischen Eigenschaften eines Stoffes. In dieser Arbeit beinhaltet der Begriff Alterung sowohl die kalendarischen wie auch die durch den Betrieb der Akkumulatoren auftretenden Veränderungen in den Zellkomponenten.

**Ermüdung.** Chemische oder physikalische Veränderungen der Zellkomponenten während des Betriebs eines Lithium-Ionen-Akkumulators werden in dieser Arbeit unter dem Begriff Ermüdung zusammengefasst. In der Realität ist es aber nur vereinzelt möglich, eindeutig zwischen Ermüdung und Alterung zu unterscheiden.

**Ermüdete Zelle.** In dieser Arbeit werden Akkumulatoren, die während einer Ermüdung (mit einem vorher definierten Lastprofil) einen linearen Anstieg des Innenwiderstands als Funktion der aktuellen Kapazität (bzw. des Kapazitätsverlustes) zeigen, als ermüdet bezeichnet.

**Stark ermüdete Zelle.** In dieser Arbeit werden Akkumulatoren, die während einer Ermüdung (mit einem vorher definierten Lastprofil) einen nichtlinearen Anstieg des Innenwiderstands als Funktion der aktuellen Kapazität (bzw. des Kapazitätsverlustes) zeigen, als stark ermüdet bezeichnet.

**Lagerzelle.** Lithium-Ionen-Akkumulator, welcher bei 25 °C und mit einer Ruhespannung von 3,3V (über die Dauer der Ermüdung anderer Zellen mit einem definierten Lastprofil) gelagert wurde.

**Aktives Lithium.** Das aktive Lithium ist die Menge an Lithium-Ionen, welche während einem vollständigen Lade-/Entladeprozess zwischen den Elektroden ausgetauscht werden kann.



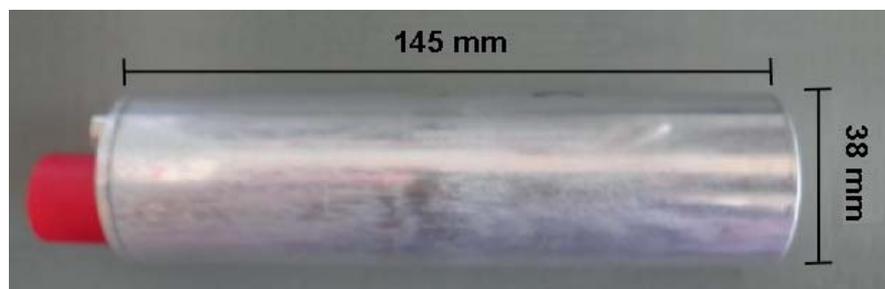
# Kapitel 5

## Zellen und Zellkomponenten

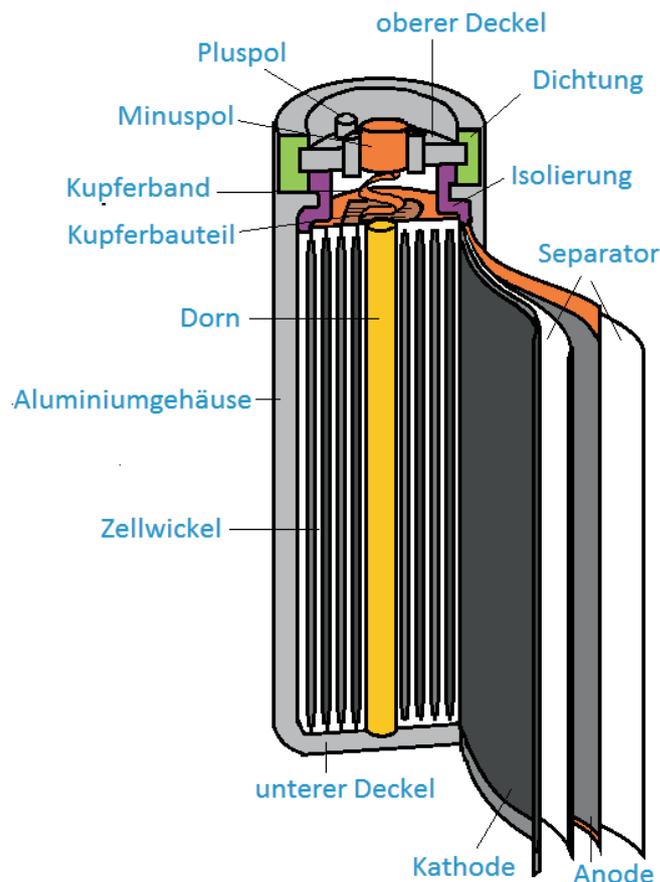
Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von zylindrischen 7 Ah JCS/Saft Zellen (VL P6), welche unter verschiedenen Bedingungen (Variation von Temperatur, Lade- und Entladetiefe, Strom) gezielt ermüdet wurden. Abbildung 5.1 zeigt einen solchen Lithium-Ionen-Akkumulator. In Tabelle 5.1 ist die Nennkapazität, das Spannungsfenster, die Energie und das Gewicht der Zelle aufgeführt.

Physikalische Größe	Wert
Nennkapazität	7 Ah bei 20 °C
Spannungsfenster	2,7 V-4,0 V
Energie	25 Wh
Gewicht	340 g

**Tabelle 5.1:** Die vom Hersteller angegebenen Kenngrößen (Nennkapazität, Spannungsfenster, Energie und Gewicht) eines 7 Ah JCS/Saft VL 6P Akkumulators [38].



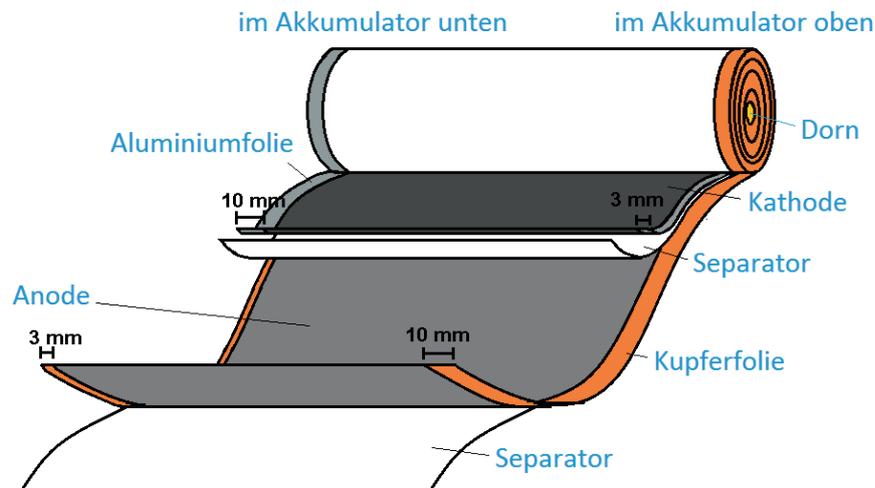
**Abbildung 5.1:** Bild eines JCS/Saft (VL 6P) 7 Ah Lithium-Ionen-Akkumulators. Die Untersuchung dieser Akkumulatoren im gealterten Zustand ist Grundlage dieser Arbeit.



**Abbildung 5.2:** Schematische Illustration eines Querschnitts durch eine 7 Ah JCS/Saft-Zelle, wobei die einzelnen Bestandteile des Akkumulators beschriftet sind.

## 5.1 Aufbau des 7 Ah JCS/Saft Lithium-Ionen-Akkumulators

Abbildung 5.2 zeigt schematisch den Aufbau des in dieser Arbeit untersuchten, kommerziellen 7 Ah Akkumulators. Als Kathodenmaterial dient Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid, das zusammen mit Leitruß und Binder beidseitig auf einer Aluminiumfolie aufgebracht ist. Die Aluminiumfolie dient als Stromkollektor und ist ca. 485 cm lang und 11,5 cm breit. Das Aktivmaterial ist über eine Breite von 10 cm auf der Aluminiumfolie aufgebracht. Die Dicke der Aktivmaterialschichten beträgt 31  $\mu\text{m}$  [33]. Entlang der langen Seite der Kathode steht auf beiden Seiten ein unbeschichteter Aluminiumfolienrand über. Der obere Rand ist 3 mm, der untere Rand ist ca. 10 mm breit. Die Anode besteht aus einer mit Graphit und Binder beschichtete Kupferfolie. Die Schichtdicke



**Abbildung 5.3:** Zellwickel (Anode, Kathode und Separatoren) des 7 Ah JCS/Saft Lithium-Ionen-Akkumulators.

beträgt  $34 \mu\text{m}$  [33]. Die Kupferfolie ist ca. 498 cm lang und damit 13 cm länger als die Kathode. Die Breite der Kupferfolie entspricht der Breite der Aluminiumfolie. Auch die Anode besitzt einen Kupferfolienrand von ca. 10 mm (in Abbildung 5.2, oben) und 3 mm (in Abbildung 5.2, unten).

Abbildung 5.3 zeigt, wie die Elektroden mit zwei Lagen Separator auf einem Dorn aufgewickelt werden. Das aufgerollte Zellmaterial (Anode, Kathode und Separatoren) wird als Zellwickel bezeichnet. Durch zwei Lagen Separator getrennt werden die beiden Elektroden zusammen auf einem Dorn so aufgewickelt, dass im Akkumulator oben 7 mm Kupferfolie und im Akkumulator unten 7 mm Aluminiumfolie über den restlichen Zellwickel hinaus stehen. Die Separatorlagen bedecken dabei vollständig die Elektrode mit dem schmaleren, nicht aber die Elektroden mit dem breiteren, überstehenden Stromkollektorrand.

Die Anode ist ca. 13 cm länger als die Kathode, wobei der überstehende Rest im Wickel außen liegt. Die Kathode ist am unteren Deckel des Akkumulators eingeklebt sowie eingeklemmt und mit dem Gehäuse kontaktiert. Am oberen Ende des Akkumulators wird die Anode über ein massives Kupferbauteil (in das die Kupferfolie eingeklemmt ist) und über ein Kupferband nach außen auf den Minuspol kontaktiert.

## 5.2 Zellchemie

### 5.2.1 Kathode

Das Aktivmaterial der Kathode ist  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{0,05}$  (Lithiumnickelkobaltaluminiumoxid, LNCAO). LNCAO gehört zu der Stoffklasse der Schichtoxide [39], die bis heute kommerziell am häufigsten eingesetzten Kathodenmaterialien.

1958 beschrieb Goodenough die magnetischen und kristallografischen Eigenschaften von

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  (LNO), ein bei einer bestimmten Stöchiometrie zum LNCAO isostrukturelles Schichtoxid, welches in einer rhomboedrischen Struktur kristallisiert [40]. 22 Jahre später entdeckte er am Beispiel des  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) mit analoger Kristallstruktur, dass Schichtoxide als Interkalationsmaterial elektrochemisch Lithiumionen aufnehmen und wieder abgeben können [41].  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  kann allerdings nur bis zu einem Lithiumgehalt von  $x = 0,5$  reversibel delithiiert werden, weshalb die Energiedichte relativ gering ist. Dazu kommt, dass Kobalt selten und damit sehr teuer ist, was eine Anwendung in kommerziellen Lithium-Ionen-Akkumulatoren problematisch macht.

$\text{LiNiO}_2$  (LNO) kann nicht als Kathodenmaterial eingesetzt werden, da Nickel häufig Lithiumplätze im Kristallgitter besetzt und damit eine Lithiumdiffusion erschwert [29]. Dazu kommt, dass deinterkaliertes  $\text{LiNiO}_2$  zum Sauerstoffverlust neigt und somit in hohen Ladezuständen thermodynamisch nicht stabil ist [32, 40]. Durch eine Substitution von Nickelatomen mit Kobalt kann die Fehlordnung zurück gedrängt werden [42]. Eine weitere Substitution von Nickel durch Aluminium begrenzt die Menge an Lithium, welche deinterkaliert werden kann, da Aluminium im Oxidationszustand +3 schon in seiner höchsten Oxidationstufe vorliegt. Aluminium wird auch als Dotierelement eingesetzt, da es die Kristallstruktur stabilisiert [39, 43, 44, 45].

Heute sind viele Kathodenmaterialien bekannt, welche reversibel Lithiumionen ein- und auslagern können [21, 46]. Zu erwähnen sind hier die Spinelle (insbesondere Lithiumnickelmanganoxid,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ), die aufgrund ihrer sehr großen Ruhespannung und