

Schriftenreihe des Energie-Forschungszentrums Niedersachsen



Energie-Forschungszentrum
Niedersachsen



TU Clausthal

Entwicklung eines ereignisbasierten Lebensdauermodells und Validierung der linearen Schadensakkumulations- hypothese für NMC/Graphit Lithium- ionen Zellen

Eric Tchoupou Lando

Promotion an der Technischen Universität Clausthal

Band 72



Cuvillier Verlag Göttingen



Schriftenreihe des Energie-Forschungszentrums Niedersachsen (EFZN)

Band 72

Das EFZN ist ein gemeinsames
wissenschaftliches Zentrum der
Universitäten:







Entwicklung eines ereignisbasierten Lebensdauermodells und Validierung der linearen Schadensakkumulationshypothese für NMC/Graphit Lithium-Ionen Zellen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Eric Tchoupou Lando

aus Mbo-Bandjoun (Kamerun)

genehmigt von der

Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

18.12.2020



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2021

Zugl.: (TU) Clausthal, Univ., Diss., 2020 – D104

Dekan

Prof. Dr. rer. nat. Bernd Lehmann

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof.Dr.rer.nat. Hans-Jürgen Gursky

Betreuer

Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Beck

Gutachter

Hon.-Prof. Dr. Heinz Wenzl

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2021

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

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, 2021

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7533-0

eISBN 978-3-7369-6533-1

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Herrn Hon.-Prof. Dr. Heinz Wenzl und Herrn Prof. Prof. Dr.-Ing. Hans-Peter Beck, für die Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit.

Außerdem bedanke ich mich herzlich bei allen Mitarbeitern vom Institut für Elektrische Energietechnik und Energiesysteme der TU-Clausthal für die Unterstützung während meiner Arbeit. Hier besonders Herrn Dr.- Ing. Bengler für die umfangreiche Fachexpertise und die fachliche Hilfestellung, Frau Dipl. Ing. Ufkes das Korrekturlesen der Arbeit und Herrn Dipl.-Ing. Oberland für die vielen inspirierenden Diskussionen bedanken. Mein herzlicher Dank gilt an aller Mitarbeiter in der Werkstatt und das Sekretariat für die gute Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Studenten (Herr Alidou Nourou, Frau Bai Yinghe, Herr He Dun, Herr Zhou Fei, Herr Denis Hunger, Herr Christian Petcha, Herr Njeyon Tchana und Herr Farhan Abokar) bedanken, die ich im Laufe meiner Arbeit betreuen durfte.

Weiterhin möchte ich mich besonders bei meinen Freunden Herr Roger Sonwa, Herr Fabrice Tuegem, Herr Andre Toubé, Herr Emile Tsana, Herr Thierry Kenmogne, Frau Dr.-ing. Liliane Ngahane Nana Fotso and Frau Njaba Tatiana für ihre zahlreichen Unterstützungen während der gesamten Promotion bedanken.

Großer Dank gebührt meinen Geschwistern (Sylvie, Alain, Aurelien, Blondel[†], Damien, Didier, Joelle and Nathalie), meinen verstorbenen Eltern Maurice und Eilise Tchoupou, die immer an mich geglaubt haben und es mir ermöglicht haben, meine Studien und meine Promotion fortzusetzen.

Zum Schluss möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Frau Clemence und meinen Kindern Destiny, Perle-Nora und Kenny-Niels bedanken, die jederzeit für mich da waren und die mich sogar in den letzten Zügen der Dissertation ausgehalten haben.





Für Mama und Papa



Abstract

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung und Validierung eines ereignisbasierten Lebensdauermodells für Lithiumionenzellen mittels linearer Schadensakkumulation am Beispiel von Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid-Zellen mit Graphitanode. Es wird der Unterschied zwischen Alterungsuntersuchungen und Lebensdauerprognose thematisiert. Als Kriterium für das Lebensdauerende der Zellen wird eine Kapazitätsabnahme um 30 % bzw. Innenwiderstands Zunahme um 200 % verwendet. Versuche mit unterschiedlichen Entladeströmen und Zyklentiefen haben gezeigt, dass das Lebensdauerende unter der Annahme der Additivität des Lebensdauerverlusts pro Ereignis bzw. Zyklus bestimmt werden kann. Das Lebensdauerprognosemodell kann genutzt werden, um mit Hilfe synthetischer Lastprofile einen beschleunigten Lebensdauertest zu definieren und die Restlebensdauer bei Second-Life-Konzepten abzuschätzen.





Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Motivation	1
1.2	Gliederung.....	2
2	Grundlagen der Alterung und Charakterisierung von Lithiumionenzellen	5
2.1	Allgemeine Information zur Lithiumionenzelle	5
2.2	Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithiumionenzelle	6
2.2.1	Anode	7
2.2.2	Kathode	9
2.2.3	Separator	14
2.2.4	Elektrolyt und Leitsalz.....	14
2.2.5	Stromableiter.....	14
2.2.6	Bindemittel.....	15
2.2.7	Gehäuse	15
2.3	Alterungsmechanismen der Lithiumionenzelle.....	16
2.3.1	Alterung der negativen Elektroden	18
2.3.2	Alterung der positiven Elektrode.....	19
2.3.3	Alterung von nicht elektrochemisch aktiven Komponenten	20
2.4	Zusammenfassung der Alterungsmechanismen von Lithiumionenzellen und Beschreibung von unterschiedlichen Prozessen der Kapazitäts- und Innenwiderstandsänderungen.	21
2.4.1	Vergleich zwischen kalendarischen und zyklischen Alterungsprozessen	23
2.4.2	Zusammenfassung der für die Arbeit relevanten Belastungen und deren Degradationsmechanismen und Effekten.....	25
2.5	Beschreibung der Kapazitätsabnahme und der Innenwiderstandszunahme durch "State of Health" (SOH) oder Gesundheitszustand von Lithiumionenzellen	27



2.6	Bestimmung der Kapazität von Lithiumionenzellen zur Ermittlung des Alterungszustands SOHC	27
2.6.1	Einleitung zur Kapazitätsbestimmung.....	27
2.6.2	Gesundheitszustand von Lithiumionenzellen bezogen auf die Kapazität SOH _C	29
2.7	Bestimmung der Ruhespannung einer Zelle in Abhängigkeit vom Ladezustand	31
2.7.1	Konstante Strommessung.....	31
2.7.2	Anwendung von ICA- und DVA-Methoden	32
2.7.3	Relaxationsmessung	35
2.8	Bestimmung des Widerstands von Lithiumionenzellen zur Ermittlung des Alterungszustands SOH _R	37
2.8.1	Elektrische Ersatzschaltbilder von Lithiumionenzellen	37
2.8.2	„Current Interruption Technique“ (CIT) zur Bestimmung der Impedanz einer Lithiumionenzelle nach dem Ladezustand.....	39
2.8.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	40
2.8.4	Analyse und Vergleich von CIT und EIS- Messung	41
2.8.5	Gesundheitszustand von Lithiumionenzelle bezogen auf Innenwiderstand SOH _R	42
2.9	Einfluss der Ladeverfahren auf die Alterung der Lithiumionenzellen.....	45
2.9.1	Grundlagendefinition bezüglich Anwendung bei Lithiumionenzellen.....	45
2.9.2	Beschreibung der Ladekennlinie in der Hauptladephase	46
2.10	Zusammenfassung der Betriebsparameter auf die Alterungsprozesse von Lithiumionenzellen.....	47
3	Unterschied zwischen Lebensdauerprognose und Alterungsuntersuchungen.....	52
3.1	Methode zur Festlegung des Lebensdauerendes	52
3.2	Allgemeine Betrachtung von Lebensdauerprognose und Alterungsuntersuchungen	54
3.3	Verfahren zur Untersuchung der Alterung bei Lithiumionenzellen unter Berücksichtigung von Anwendungsbereichen.....	56
3.3.1	Verfahren zur Untersuchung von Alterungsmechanismen an diversen Komponenten der Lithiumionenzelle.....	57



3.3.2	Verfahren zur Untersuchung von Alterungsmechanismen unter Berücksichtigung der gesamten Lithiumionenzelle	57
3.4	Verfahren zur Durchführung einer Lebensdauerprognose	59
3.5	Zusammenfassung der Methoden zur Untersuchung der Lebensdauer von Lithiumionenzellen	60
4	Einführung zu Lebensdauerabschätzungsverfahren der Betriebsfestigkeit und deren Anpassung an die Batterietechnologie	62
4.1	Analogien zwischen technischer Mechanik und Elektrochemie	62
4.2	Wöhlerkurve und Definition von Referenzmatrizen	66
4.3	Definition und Ermittlung von Lastkollektiven	71
4.4	Lebensdauer-Modell von mechanischen Bauteilen durch Nennspannungskonzept	74
4.5	Lebensdauer-Modell von mechanischen Bauteilen durch bruchmechanisches Konzept	76
4.5.1	Einführung in das bruchmechanische Konzept	76
4.5.2	Mechanisches Modell zur Untersuchung des Risswachstums in Elektrodenpartikeln	80
5	Stand der Technik von Lebensdauerprognosen bei Batterien	84
5.1	Amperestunden-Durchsatz Methode	84
5.2	Stand der Wissenschaft über die ereignisbasierten Modelle zur Lebensdauerabschätzung von Batterien	88
6	Methode zur Durchführung von Lebensdauerprognosen an Lithiumionenzellen durch das ereignisbasierte Modell	93
6.1	Beschreibung des neuen Ansatzes zur ereignisbasierten Methode zur Lebensdauerabschätzung von Lithiumionenzellen	93
6.2	Definition von Referenzmatrizen zur Anwendung in einer Batterie	95
6.2.1	Einleitung zur Referenzmatrizen	95
6.2.2	Hochrechnung des erwarteten Lebensdauerendes der Zellen bei zyklischen Belastungen in Bezug auf die Datenblattangaben der Zellen und die Bildung der Referenzmatrizen	100

6.3	Kriterien zur Identifizierung von Ereignissen am Beispiel von Daten aus einem Elektro-Auto mit Lithiumbatterien.....	102
6.4	Definition und Ermittlung von Lastkollektiven unter Anwendung in den Batteriesystemen.....	103
6.5	Durchführung einer Schädigungsanalyse und Lebensdauerbestimmung nach der ereignisbasierten Methode.....	110
7	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung zur Untersuchung der Lebensdauerprognose-Methode.....	113
7.1	Auswahl der zu untersuchenden Lithiumionenzelle für diese Arbeit.....	113
7.2	Beschreibung des Versuchsaufbaus und des Prüfstands.....	114
7.2.1	Aufbau der Zellen für den Versuch	115
7.2.2	Impedanzspektroskopie.....	116
7.2.3	Prüfsystem „Bitrode“ zum Zyklisieren der Zellen	117
7.3	Versuchsdurchführung	118
7.3.1	Parametrierung und Programmierung des Versuchs.....	118
7.3.2	Erstellen der Prüfmatrizen und der Belastungsprofile.....	123
7.4	Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung der Bereiche der Prüfmatrix.....	126
7.4.1	Kapazitätsverlauf der Zellen in Abhängigkeit des Ladezustandsbereichs und der Stromamplitude.....	126
7.4.2	Verläufe der Widerstände bei unterschiedlichen Monobelastungen.....	133
7.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	136
7.4.4	Fehlerabschätzung des Modells oder beim Auswerten der Messdaten	137
7.5	Klärung der Linearitätshypothese zur Addition der Belastungen am Beispiel von Lithiumionenzelle	142
7.6	Einführung eines Lebensdauerfaktors $\alpha L(T, I, SOC, DOD)$	147
7.7	Lebensdauerfaktor in Bezug auf die Lebensdauerverluste von Lithiumionenzellen bei Monobelastung.....	149
7.8	Validierung des Ansatzes zur ereignisbasierten Methode.....	151



8	Beschleunigte Alterung und synthetische Belastungsfunk-tionen	156
8.1	Stand der Technik zur beschleunigten Alterungsuntersuchung von Lithiumionenbatterie	156
8.2	Verfahren zur Ermittlung von gewichteten Schädigungsfaktoren und zum Generieren von synthetischen Lastprofilen	157
8.2.1	Einführung zum gewichteten Schädigungsfaktor.....	157
8.2.2	Ermittlung von gewichteten Schädigungsfaktoren zur Durchführung der beschleunigten Alterungsuntersuchung	158
8.3	Experimentelle Erprobung des Verfahrens zur beschleunigten Alterungsuntersuchung....	163
9	Anwendung des ereignisbasierten Modells zur Verlängerung der Lebensdauer einer Lithiumionenzelle.....	167
9.1	Versuchsdurchführung zur Untersuchung des Second-Life-Konzepts	167
9.1.1	Einleitung zum Second-Life-Konzept	167
9.1.2	Second-Life Konzept der Lithiumionenzellen ohne Kenntnisse über die Vorgeschichte der Alterungsprozesse.....	168
9.1.3	Second-Life Konzept der Lithiumionenzellen mit Kenntnissen über die Vorgeschichte der Alterungsprozesse.....	170
9.2	Anwendung des ereignisbasierten Modells im Batterie Management System (BMS).....	171
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	173
11	Literaturverzeichnis	178
12	Abkürzungsverzeichnis.....	190
13	Formelverzeichnis.....	192
A	Verfahren zur Charakterisierung und Parametrierung von Lithiumionenzellen.....	194
A.1	Untersuchung der Ruhespannung durch inkrementelle Kapazitätsanalyse (ICA) und differentielle Spannungsanalyse (DVA) Verfahren	194
A.1.1	Prinzip inkrementelle Kapazitätsanalyse (ICA) und differentielle Spannungsanalyse (DVA) Verfahren.....	194

A.1.2	Methoden zur Durchführung der inkrementellen Kapazitätsanalyse und differentiellen Spannungsanalyse	196
A.1.3	Durchführung Alterungsuntersuchung mittels ICA und DVA.....	199
A.2	Berechnung der Impedanz von elektrochemischen Komponenten der Lithiumionenzellen nach Kapitel 2.6.2	200
A.2.1	Berechnung der Impedanz von elektrochemischen Komponenten anhand von ESB- Modellen	200
A.2.2	Durchführung einer nichtlinearen Regressionsanalyse zur Bestimmung der Parameter L, R, C und Warburgskoeffizient σ eines Impedanzspektrums (nach Kapitel 2.8.3: Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS))	208
A.3	Parameter der Kapazität und Widerstandsfunktion aus Kapitel 2.....	216
B	Angabe zum Kapitel 4	218
C	Angabe zur Versuchsdurchführung	220
D	Angabe zum Kapitel 8	233
D.1	Abbildungen und Tabellen zum synthetischen Profil	233
D.2	Generierung von synthetischen Belastungsprofile Anhand der MMC-Methode.....	237
D.3	Allgemeine Anwendung der Methode zur Generierung von synthetischen Belastungszeitfunktionen an LIZ	239
D.3.1	Generieren eines synthetischen Belastungsprofils aus einer Belastung mit einer konstanten Stromamplitude (zyklische Belastungen)	241
D.3.2	Generieren von synthetischen BZF für Belastungsbereich mit Stromamplitude ungefähr null (kalendarische Belastungen) und der Kombination mit zyklischen Belastungen mit einer konstanten Stromamplitude	242
D.3.3	Generieren von synthetischen Belastungen aus einer Belastung mit einer dynamischen Stromamplitude und Temperatur	242

1 Einleitung

1.1 Motivation

Bis 2022 soll es laut der Bundesregierung etwa 1 Mio. elektrifizierte Fahrzeuge auf deutschen Straßen geben. Zudem sollen bis 2050 Treibhausgasemissionen um 80 % reduziert werden, bezogen auf den Ausstoß im Jahr 1990 (KLIMASCHUTZPLAN 2050), (BMUB 2016). Die Energieversorgung durch erneuerbare Energiequellen (Wasser, Sonne, Wind, ...) bietet im Vergleich zu konventionellen Energiequellen (Kohle, Gas, ...) gute Möglichkeiten zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen. Da die Energie Versorgung durch erneuerbaren Energiequellen starken Schwankungen unterliegt, müssen die Überschüsse an Energie gespeichert werden, um wiederum in Zeiten mit zu wenig Energieerzeugung den Mangel ausgleichen zu können. Elektrische Energie lässt sich direkt nicht in großer Menge speichern. Deshalb werden Verfahren entwickelt, die die Überschüsse an elektrischer Energie in speicherbare Energie umwandeln. Dabei zählt man als speicherbare Energie die elektrochemische Energie, die thermische Energie, die hydrodynamische Energie und viele andere.

Die elektrochemischen Energiespeicher zählen in der Mobilanwendung und bei der Energieversorgung (bzw. stationäre Anwendung) zu den meist genutzten Energiespeichern. In dem Fall wird die elektrische Energie durch chemische Prozesse umgewandelt und in Energiespeichern wie Batterien gespeichert. Bei Bedarf wird die elektrochemische Energie durch einen chemischen Prozess aus den Energiespeichern entnommen und in elektrische Energie umgewandelt. Die Umwandlungsprozesse von elektrochemischer Energie in elektrische Energie und umgekehrt haben einen großen Einfluss auf die Lebensdauer der Energiespeicher. Die Energiespeicher müssen so ausgewählt werden, dass sie eine lange Lebensdauer, eine maximalere Sicherheit, einen hohen Wirkungsgrad und gute Wirtschaftlichkeit liefern können. Deshalb ist eine hohe Lebensdauer von Batterien in der Mobilanwendung und bei der stationären Anwendung unverzichtbar. Als elektrochemische Energiespeicher kommen hauptsächlich Lithiumionenbatterien zum Einsatz. Die Betriebsbedingungen für die Batterien werden je nach Speicheraggregat und Nutzerverhalten stark schwanken. Es stellen sich somit die Fragen, wie hoch die Lebensdauer bei welcher Nutzung sein wird und wie sich Änderungen der Betriebsstrategie auf die Lebensdauer auswirken. Außerdem lassen sich die in Betriebsfestigkeit mit Schwingungen bewähren Verfahren zur Lebensdauerberechnung von mechanischen Bauteilen auf Batterien übertragen? Was zu den Untersuchungen der linearen Schadenakkumulation bei Batterien führt.

1.2 Gliederung

Lithiumionenbatterien stellen nach heutigem Stand der Technik das geeignete Speichersystem in der Mobilanwendung dar. Die verschiedenen Arten von Fahrstrecken, Nutzerverhalten mit unterschiedlichem Leistungsfluss und dynamischer Strombelastung (Schindler 2014) sowie langen Stillstandzeiten bei verschiedenen Ladezuständen und Temperaturen führen zu individuellen Belastungen der Batterie. Diese wiederum haben einen starken Einfluss auf die Lebensdauer. Benötigt wird ein Instrument, das auf Basis von Messdaten oder Simulationsdaten eine Aussage über die zu erwartende Lebensdauer bei einer komplexen Kombination unterschiedlicher Betriebsbedingungen ermöglicht. Wichtig ist insbesondere eine Abschätzung, ob Änderungen der Betriebsstrategien und der Batteriealterungsprozesse die Lebensdauer verändern und wie groß die Änderung der Lebensdauer ausfallen wird. Dies wird ergänzt um eine kurze Analyse, wo die jetzt eingesetzten Verfahren Grenzen und Mängel haben. Zugleich ist eine Abgrenzung zwischen Alterungsuntersuchungen und Lebensdauerprognose zu machen, denn die Alterungsmechanismen können bei den Zellen mit gleicher Bauart (bzw. Komponenten) unter gleicher Belastungsart unterschiedlich ablaufen, während die Lebensdauerprognose alle wirkenden Alterungsmechanismen zusammenfasst.

Mit Hilfe der folgenden Vorgehensweise wird eine Lebensdauerprognose möglich:

- Belastung der Batterien aus Messdaten, ggf. auch Simulationen ermitteln, in schädigende Ereignisse unterteilen und mit Hilfe von Zählverfahren klassifizieren, d. h. die Häufigkeit und Parameter der Belastungen zählen. Die Zahl und Charakteristika von Ereignissen (Stillstand in Abhängigkeit von Temperatur und Ladezustand, Nutzung in Abhängigkeit von Stromamplitude, Stromripple, Entladetiefe, etc.) werden ermittelt und es wird eine Häufigkeitsverteilung der auftretenden Ereignisse erstellt. Je ähnlicher die Häufigkeitsverteilungen der aufgetretenen Ereignisse bei unterschiedlichen Ereignissen ist, desto ähnlicher ist die Gesamtbelastung im Betrieb.
- Abschätzung der Zahl von Ereignissen, die die Batterie bei ausschließlicher Belastung mit nur einem Ereignis (Monobelastung) bis zum Lebensdauerende erreichen kann, realisiert durch experimentelle Daten und modellgestützter Verfahren, ggf. mit Rückgriff auf Datenblattangaben. Diese Abschätzung muss für jede Klasse von Ereignissen erfolgen. Aus der Zahl von Ereignissen bis zum Lebensdauerende wird der Lebensdauerverlust pro Ereignis berechnet.
- Durchführung einer Schädigungsanalyse auf Basis des Lebensdauerverlusts pro Ereignis.

- Überprüfung der Additivität des Lebensdauerverlusts pro Ereignis bei komplexer Belastung mit unterschiedlichen Ereignissen.
- Analyse der zu erwartenden Lebensdaueränderungen durch synthetische Lastprofile mit veränderter Ereignishäufigkeit zur Bewertung von Änderungen der Betriebsstrategien und zur Definition beschleunigter Lebensdauertests, die alle auftretenden Ereignisse berücksichtigt.

In Kapitel 2 werden zuerst allgemeine Informationen zu Lithiumionenzellen gegeben. Danach werden Komponenten (wie Elektroden, Elektrolyte, ...) erläutert, deren Veränderungen durch Alterungsmechanismen einen Einfluss auf die Lebensdauer haben. Die Alterungsprozesse und ihre Abhängigkeit von diversen Bedingungen werden ebenso beschrieben. Die Untersuchung von Alterungsprozessen ist zur Festlegung von Ereignisklassen wichtig. In der Arbeit relevante Begriffe (wie Ladezustand, Kapazität, Stromrate, und usw.) werden eingeführt. Zudem werden Verfahren zur Charakterisierung von Lithiumionenzellen (Elektrochemische Impedanzspektroskopie, Kapazitätsbestimmung, „Current Interruption Technique“, inkrementelle Kapazitätsanalyse und differentielle Spannungsanalyse) dargestellt.

Das Kapitel 3 stellt einen konzeptionellen Unterschied zwischen Lebensdauerprognose und Alterungsuntersuchungen von Lithiumionenzellen dar. Die Lebensdauerkriterien in Abhängigkeit von den Anwendungen werden behandelt. Zudem werden die relevanten Verfahren sowohl für die Alterungsuntersuchungen als auch für die Lebensdauerprognose klassifiziert bzw. erläutert.

In Kapitel 4 werden die Verfahren zur Ermüdungsanalyse der Materialeigenschaften (bzw. zur Lebensdauerbestimmung) von Bauteilen aus der Betriebsfestigkeit erläutert. Zuvor wird eine Analogie zwischen der Mechanik und der Elektrochemie hergestellt. Danach folgen die Erklärungen der Grundprinzipien von Wöhlerkurven, von Kollektiven und von der linearen Schadensakkumulations-Theorie. Anschließend wird das bruchmechanische Konzept aus der Betriebsfestigkeit mit einem angenäherten Verfahren für elektrochemischen Speicher, speziell Batterien, erläutert.

Der Stand der Technik über die Lebensdauerprognose von Batterien wird im Kapitel 5 zusammengefasst. Dabei werden die Entwicklungsfortschritte des Amperestunden-Durchsatz-Modells und des ereignisbasierten Modells dargestellt.

Die Methoden zur Untersuchung des Lebensdauerverlusts pro Ereignis von Lithiumionenzellen werden in Kapitel 6 behandelt. Zudem wird ein Modell zur Lebensdauerprognose eingeführt. Mit

der Analogie der Betriebsfestigkeit werden sowohl die Belastungen der Batterien durch Zählverfahren in Kollektiven transformiert als auch Methoden zur Ermittlung von Referenzmatrizen (sogenannte Wöhler-Matrizen oder Kombination von diversen Wöhlerkurven) entwickelt. Danach wird die allgemeine Methode zur Durchführung der Schädigungsanalyse von Lithiumionenbatterien hergeleitet.

In Kapitel 7 werden der Versuchsaufbau und die Laborgeräte zur Durchführung von Lebensdaueruntersuchungen dargestellt. Zudem erfolgen die Beschreibungen und die Begründungen für die gewählte Methodik der Zelluntersuchung (am Beispiel von NMC/Graphit-Lithiumionenzellen) für diese Arbeit. Die Linearität zwischen Ladezuständen bzw. Stromamplituden wird näher betrachtet. Dabei werden die Veränderungen der für die Lebensdauer relevanten Eigenschaften einzelner Zellen nach Ladezustandsänderungen und Stromamplituden untersucht. Die ermittelten Verläufe werden zur Klärung der Linearitätshypothese zur Addition der Belastungen verglichen. Mit den Kenntnissen aus den Vergleichen können die Annahmen zur Lebensdauerberechnung neu festgelegt werden, was zur Definition von Lebensdauerfaktoren und zur Einführung von Eigenschaftsprognosen führt. Damit wird das ereignisbasierte Modell am Beispiel von dynamischen Profilen validiert.

Wie schnell die Lebensdauerverluste der Zellen untersucht werden sollen, wird in dem Kapitel 8 erklärt. Zudem wird ein Verfahren zum Genieren von synthetischen Belastungszeitfunktionen in Abhängigkeit der vorherigen Belastungen anhand des Markov-Kette-Monte-Carlo-Prozesses (MCMC) durchgeführt. Es werden gewichtete Schädigungsmatrizen und Beschleunigungsfaktoren hergeleitet. Anschließend wird durch Erprobung das beschleunigte Lebensdauermodell validiert.

In Kapitel 9 werden Anwendungen des ereignisbasierten Modells behandelt. Zudem werden zuerst die Notwendigkeiten der Anwendungen des Modells zur Anpassung der Betriebsstrategie in Batterie Management Systemen (BMS) behandelt. Danach werden Möglichkeiten für den Ansatz von Second-Life Konzepten dargestellt.

Kapitel 10 fasst die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick über die Anwendungen des ereignisbasierten Lebensdauermodells.

2 Grundlagen der Alterung und Charakterisierung von Lithiumionenzellen

2.1 Allgemeine Information zur Lithiumionenzelle

Im Jahr 1991 wurde die erste kommerzielle wiederaufladbare Lithiumionenbatterie (Sekundärzelle) von der Firma Sony in Japan vorgestellt. Aufgrund der besseren Eigenschaften (siehe Abbildung 2.1) wie geringeres Gewicht, höhere Zyklenfestigkeit und hohe Energiedichte und Leistungsdichte der Lithiumionenbatterien im Vergleich zu anderen Batterietechnologien wie Bleibatterien, Nickel-Cadmium-Batterien und anderen wurden Lithiumionenbatterien in vielen Anwendungen immer mehr bevorzugt (Korthauer 2013), (Gerschler 2012).

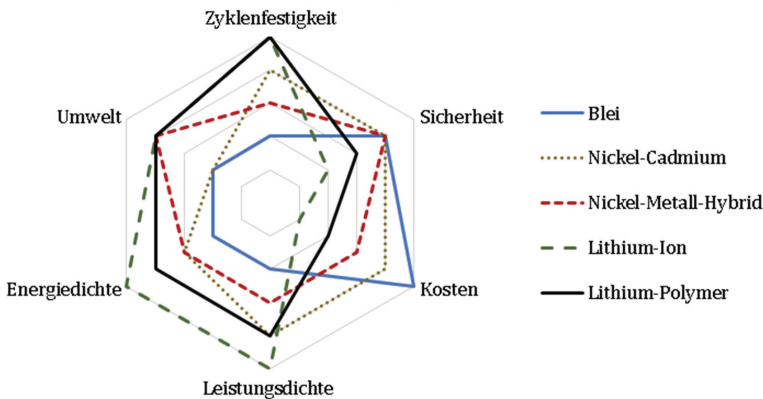


Abbildung 2.1: Zusammenfassung des Vergleichs diverser Batterietechnologien (Reuter 2012).

Der Entwicklungsprozess von Lithiumionenbatterien begann bereits im Jahr 1962. Zuerst wurde eine Primärbatterie (nicht wiederaufladbare Batterie) mit negativer Elektrode aus Lithiummetall und positiver Elektrode aus Mangandioxid gebaut. Im Jahr 1972 wurde diese primäre Lithiumbatterie von dem Unternehmen Sanyo kommerzialisiert. Eine detaillierte Geschichte über die Entwicklung der Lithiumionenbatterien ist bereits in Arbeiten von (Korthauer 2013), (Nishi 2014), (Yoshino 2014) dargestellt.

Der Begriff „Lithiumionenbatterie“ umfasst viele unterschiedliche Materialtechnologien mit unterschiedlichen Eigenschaften und Alterungsprozessen, so dass in dieser Arbeit entsprechende

Differenzierungen vorgenommen werden müssen. Ferner bezeichnet der Begriff auch Module und beinhaltet Steuerungen (CAN „Controller Area Network“, BMS „Batteriemanagementsystem“, ...) für einzelne Module oder die Gesamtbatterie. Ein Modul oder ein Zellenpack wiederum ist die Zusammenschaltung von Lithiumionenzelle in Reihen- oder in Parallelschaltung oder in Kombination von Reihen- und Parallelschaltung.

2.2 Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithiumionenzelle

Zur Untersuchung der Alterungsmechanismen von Lithiumionenzellen sind Kenntnisse über die Eigenschaften und die Funktionsweise der folgenden Hauptkomponenten: Separator, Anode, Kathode, Elektrolyt, Stromableiter und Gehäuse, erforderlich. Es wird untersucht, wie die diversen Komponenten in der Zelle gebaut sind, sowie woraus sie bestehen oder wie die Interaktionen zwischen den Komponenten ablaufen.

Eine Lithiumionenzelle besteht grundsätzlich aus einer positiv und einer negativ geladenen Elektrode und Elektrolyt zwischen den Elektroden. Poröse, offenporige Separatoren trennen die Elektroden und enthalten den Elektrolyten. Die Stromkollektoren sind mit den Elektroden verbunden und sorgen für den Elektronentransport (Käbitz 2016).

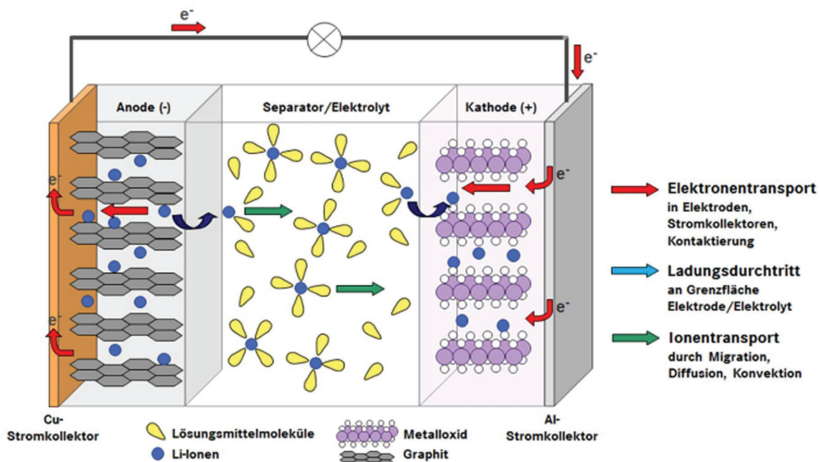


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Lithiumionenzelle (mit Graphit-Anode) während des Entladevorgangs (Birkenmaier 2016).

Abbildung 2.2 stellt den Aufbau einer Lithiumionenzelle mit den Hauptkomponenten dar. Diese Hauptkomponenten werden einzeln in den folgenden Abschnitten beschrieben, wobei sich die Beschreibungen der einzelnen Komponenten auf die Grundlagen beschränken, weil die genauen Zusammensetzungen und Produktionsprozesse von Lithiumionenzellen ein intensives Forschungsthema sind. Vertiefte Beschreibung der einzelnen Komponenten der Lithiumionenzellen sind in der Arbeit von (Korthauer 2013), (Kurzweil und Dietlmeier 2015), (Warner 2015) zu finden. Hauptaugenmerk der Beschreibung wird auf Alterungsprozesse gelegt.

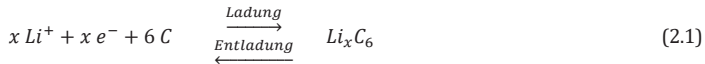
2.2.1 Anode

Die negative Elektrode oder Anode zählt zu den Aktivmaterialien der Lithiumionenzellen. Die Anode der meisten kommerziellen Lithiumionenzellen besteht aus Lithiummetall (Primärzellen) oder Graphit (wiederaufladbare Zellen). Zellen mit Titanoxid-Elektroden gehören zu den kommerziell vorhandenen Alternativen für das Anodenmaterial von Lithiumionenzellen.

Die ersten kommerziellen Lithiumionenzellmodelle wurden mit Lithiummetallelektroden wegen des negativen Potenzials und des niedrigen Gewichts des Lithiummetalls aufgebaut. Bei der Verwendung von Lithiummetallelektroden in Sekundärzellen werden beim Laden Dendriten gebildet (Kapitel 2.3.1). Die Entwicklung der wiederaufladbaren Lithiumionenzellen mit Lithiummetall als Anodenmaterial wurde aus Sicherheitsgründen nicht weiterverfolgt, weil diese Dendriten die Separatoren durchstechen können. Dies kann zur Schädigung und anschließend zur Explosion der Zelle führen (Stark et al. 2013). Eine Lösung zur Minimierung dieses Risikos ist die Einführung von Graphitelektroden.

Der Lade- bzw. der Entladevorgang einer Lithiumionenzelle mit Graphitelektroden geschieht durch elektrochemische Reaktionen. Beim Ladevorgang werden Lithium-Kationen aus der Kathode ausgelagert. Die Lithium-Kationen wandern danach durch den Separator und den Elektrolyten und werden anschließend in den Schichten des Graphits der Anode eingelagert. Beim Entladevorgang wandern die Lithium-Kationen in der entgegen gesetzten Richtung (Birkenmaier 2016). Diese Prozesse werden als Interkalation und Deinterkalation von Lithium-Kationen in Graphit bezeichnet. An den Elektroden (siehe Gleichung (2.1)) finden beim Laden und Entladen jeweils Oxidations- oder Reduktionsreaktionen statt.

Reaktionen an der Anode



Die Abbildungen 2.3 und 2.4 stellen den Übergang von einer lithiumfreien Elektrode zu einer mit Lithium gesättigten Elektrode dar. Der Übergang erfolgt in mehreren Stufen (Sole et al. 2014), die zu Steigungen auf der Potentialkurve der negativen Elektrode gegenüber Li/Li^+ führen.

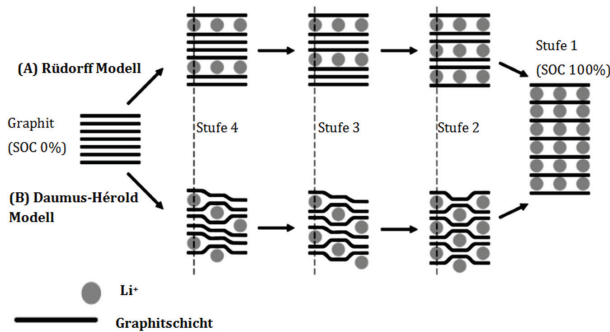


Abbildung 2.3: Darstellung des Rüdorff Modells (A) und des Daumus-Hérolde Modells (B) der Interkalation von Lithiumionen in Graphit bei der Ladung (Sole et al. 2014).

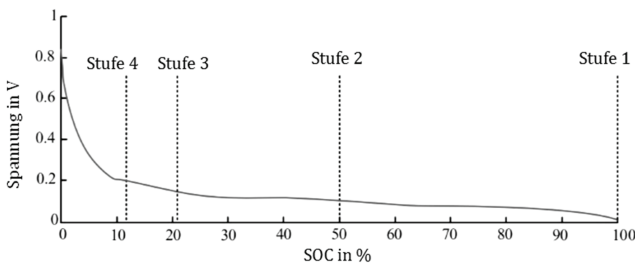


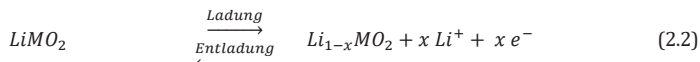
Abbildung 2.4: Potentialverlauf der Graphitelektrode gegenüber Li/Li^+ beim Ladevorgang (Sole et al. 2014). Die genannten Stufen beziehen sich auf unterschiedliche Interkalationsstufen gemäß Abbildung 2.3

Was die Lithium-Titanat-Elektrode (LTO) angeht, hat sie eine hohe chemische und thermische Stabilität. Darüber hinaus ist dieses Anodenmaterial auch für Elektrofahrzeuge (EV) und Hybrid-Elektrofahrzeuge (HEV) aufgrund ihrer Schnellladefähigkeit sehr vielversprechend. Da das Potenzial der LTO-Anode höher als das von metallischem Lithium ist ($\sim 1,55$ V vs. Li^+/Li), kann LTO hohe Ladeströme im Vergleich zu Graphit ohne die Gefahr der Bildung von Lithium-Metall an der Grenzfläche aufnehmen. Nachteil ist die verringerte Zellspannung, die zu ca. 30 % geringerer spezifischer Energie führt. (Mohd 2017), (Sternner und Stadler 2017). Dieses macht LTO für batterieelektrische Plug-in-Hybrid uninteressant. Im weiteren Verlauf wird auf LTO als Elektrodenmaterial deshalb nicht mehr eingegangen.

2.2.2 Kathode

Viele Materialien können als positive Elektroden in Primärlithiumionenzellen verwendet werden, da die Reaktionen bei der Entladung nicht umkehrbar sein müssen. Bei Sekundärlithiumionenzellen kommen nur wenige Materialien in Frage, insbesondere Wirtsmaterialien. Lithiumionen sollen ohne wesentliche Veränderung der Kristallstruktur der Kathoden eingelagert werden (Riviere 2016). Die Ein- und Auslagerungen der Lithiumionen in den Kathoden erfolgen wie bei der Deinterkalation und Interkalation von Lithiumion in der Graphitelektrode (Anode, siehe Kapitel 2.2.1). Die Kristallstruktur der Kathodenmaterialien unterscheiden sich (Korthauer 2013) in drei Hauptgruppen mit unterschiedlichen Eigenschaften (Schichtstruktur, Spinellstruktur und Olivinstruktur).

Die allgemeine elektrochemische Reaktion an der Kathode lautet:



wobei M für Metalle (wie Ni , Co , Mn , Al) steht (Korthauer 2013).

2.2.2.1 Schichtstruktur

Zur Schichtstruktur (siehe Abbildung 2.5) gehören Lithium-Kobaltoxid LiCoO_2 oder (LCO)-Elektroden, das wie die Graphitelektrode (Anode) mehrschichtige Strukturen hat.

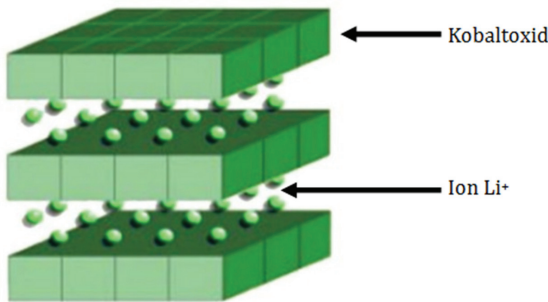


Abbildung 2.5: Kathodenmaterialien mit Schichtstruktur für Lithiumionenzellen (z. B.: Lithium-Kobaltoxid (LCO)-Elektrode, $LiCoO_2$) (Riviere 2016).

Dank ihrer sehr guten spezifischen Kapazität (ca. 130-150 mAh/g (Sternner und Stadler 2017)) sind LCO-Elektroden das meist verwendete Material für Lithiumionenzellen in der Mobilelektronik. Aber sie können beim Überladen oder bei höherer Stromamplitude ein erhöhtes Sicherheitsrisiko darstellen. Außerdem ist Kobalt ein sehr teurer Grundstoff.

Nickel-Kobalt-Aluminium (NCA) mit der allgemeinen Formel $LiNi_aCo_bAl_{1-a-b}O_2$ (z. B.: $a = 0,8$, $b = 0,15$) und Nickel-Mangan-Kobalt (NMC) mit der Formel $LiNi_{1-a-b}Mn_aCo_bO_2$ (z. B.: $a = 0,33$, $b = 0,33$) sind optimierte Entwicklungen von LCO. Zudem wird Kobalt aus Wirtschaftlichkeits- und Sicherheitsgründen durch Nickel ersetzt. Dies führt auch zur Erhöhung der spezifischen Kapazität der Lithiumionenzellen (NCA: ca. 190 mAh/g, NMC: ca. 150-190 mAh/g) (Sternner und Stadler 2017). Ein erhöhter Anteil an Aluminium bei NCA führt zu einer besseren Stabilität und zugleich einer erhöhten Zyklenfestigkeit. Trotz dieser Optimierungen können NCA und NMC unerwartet schnell altern (z. B. beim Überladen).

2.2.2.2 Spinellstruktur

Die Spinellstruktur (siehe Abbildung 2.6) ist die Struktur des Lithium-Manganoxids (LMO, mit der Formel $Li_xMn_2O_4$, $x: 0 - 1$). Die Lithium Ionen werden in die Kavitäten des Manganoxids eingelagert. Aufgrund der Spinellstruktur verfügt LMO im Vergleich zu LCO über eine geringere spezifische Kapazität von ca. 100-120 mAh/g (Sternner und Stadler 2017). Zudem weist LMO eine geringere Lebensdauer sowie einen schnelleren Kapazitätsverlust bei Lagerung bei hohen Temperaturen auf (Yoshino 2014).