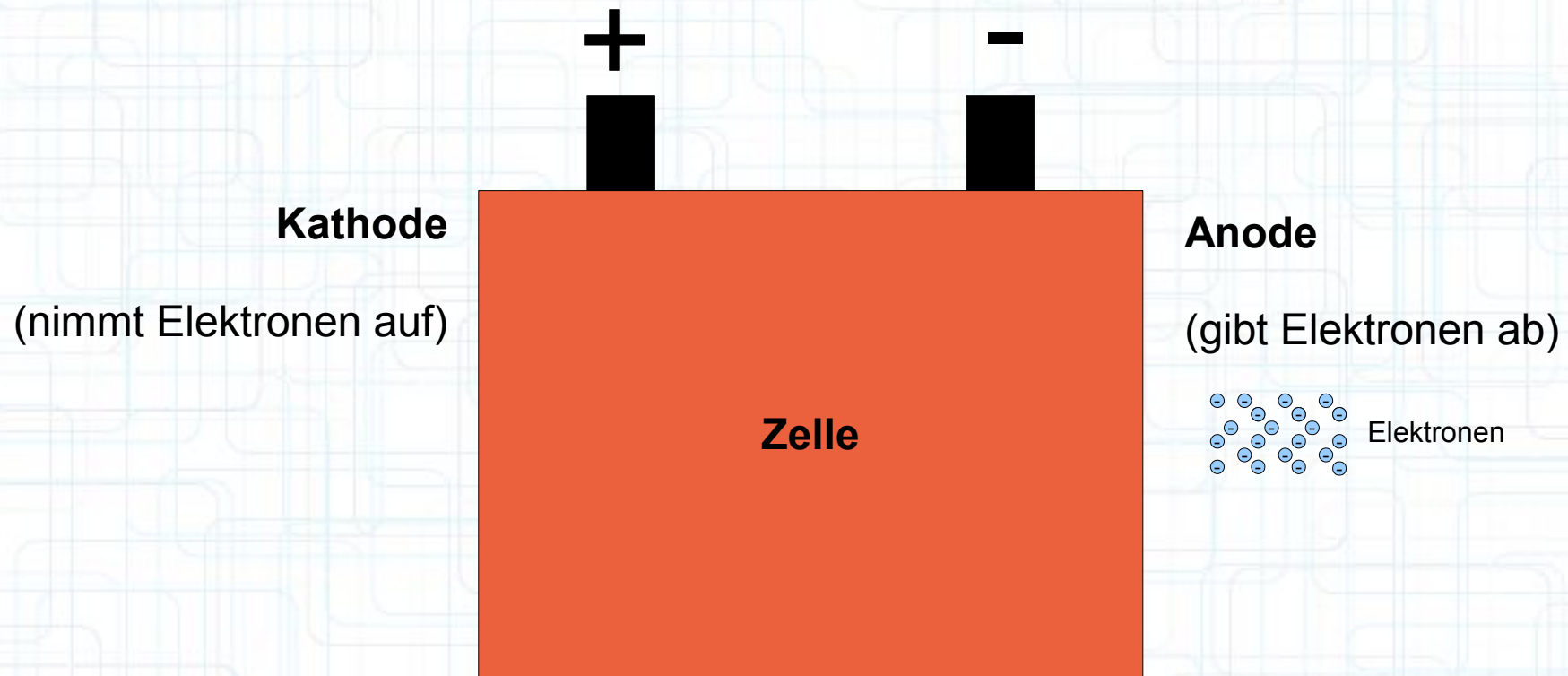


# **Lithium Polymer Akku-Technologie**

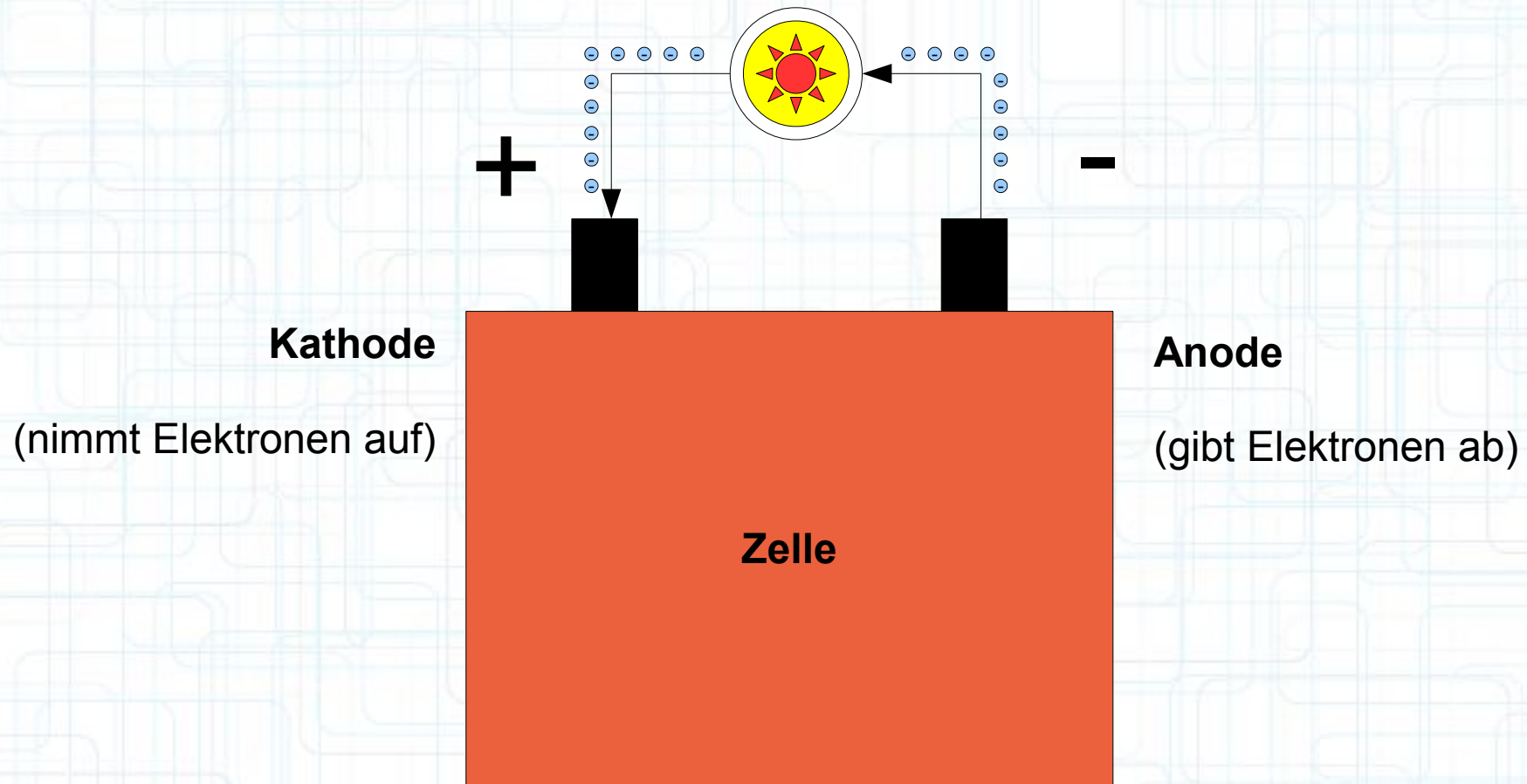
## **Eine Einführung**

Dipl.-Ing. Frank Siegert

# Von Aussen

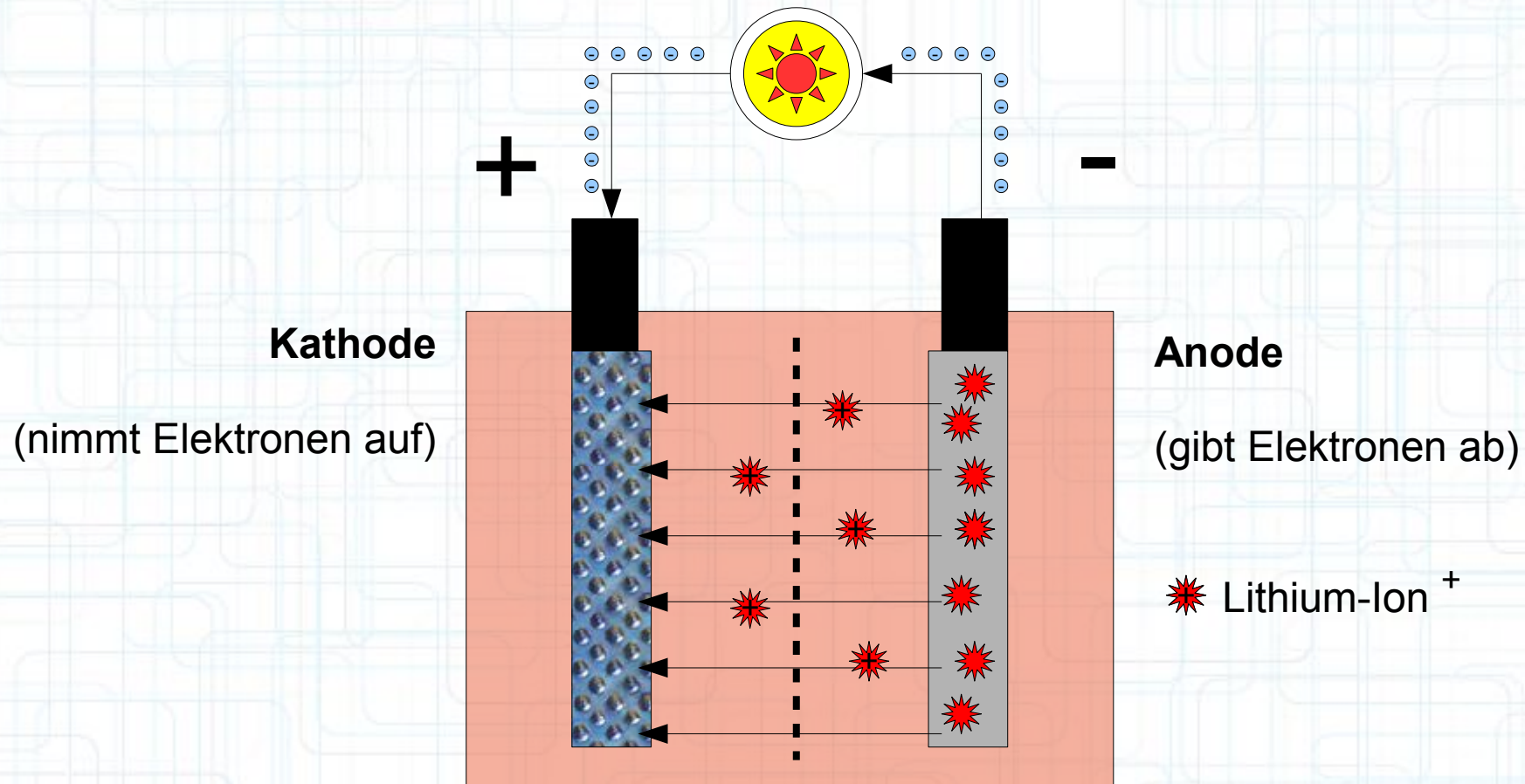


# Entladen - Aussen





# Entladen - Innen



Elektronen fließen ausserhalb,  
 $\text{Li}^+$ -Ionen fließen innerhalb.

Für Elektronen ist die Zelle ein Nichtleiter.

# Was fließt in der Zelle?

# Periodensystem der Elemente

Hauptgruppe(1-2)

I.

II.

Beschreibung:

Aggregatzustände:

Stoffgruppen:

Stofffreien:

III.

IV.

V.

VI.

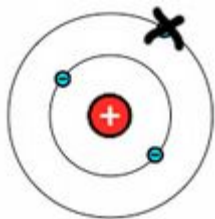
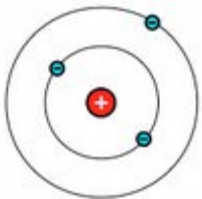
VII.

VIII.

Hauptgruppe(3-8)

1	2																	3					
H	He																	He					
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	Lanthanoide (57-71)		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Actinoide (89-103)		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo					
Lanthanoide (57-71)		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
Actinoide (89-103)		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

Quelle: Wikipedia: PSE, Julien Kluge, Hochwertiges Periodensystem der Elemente.

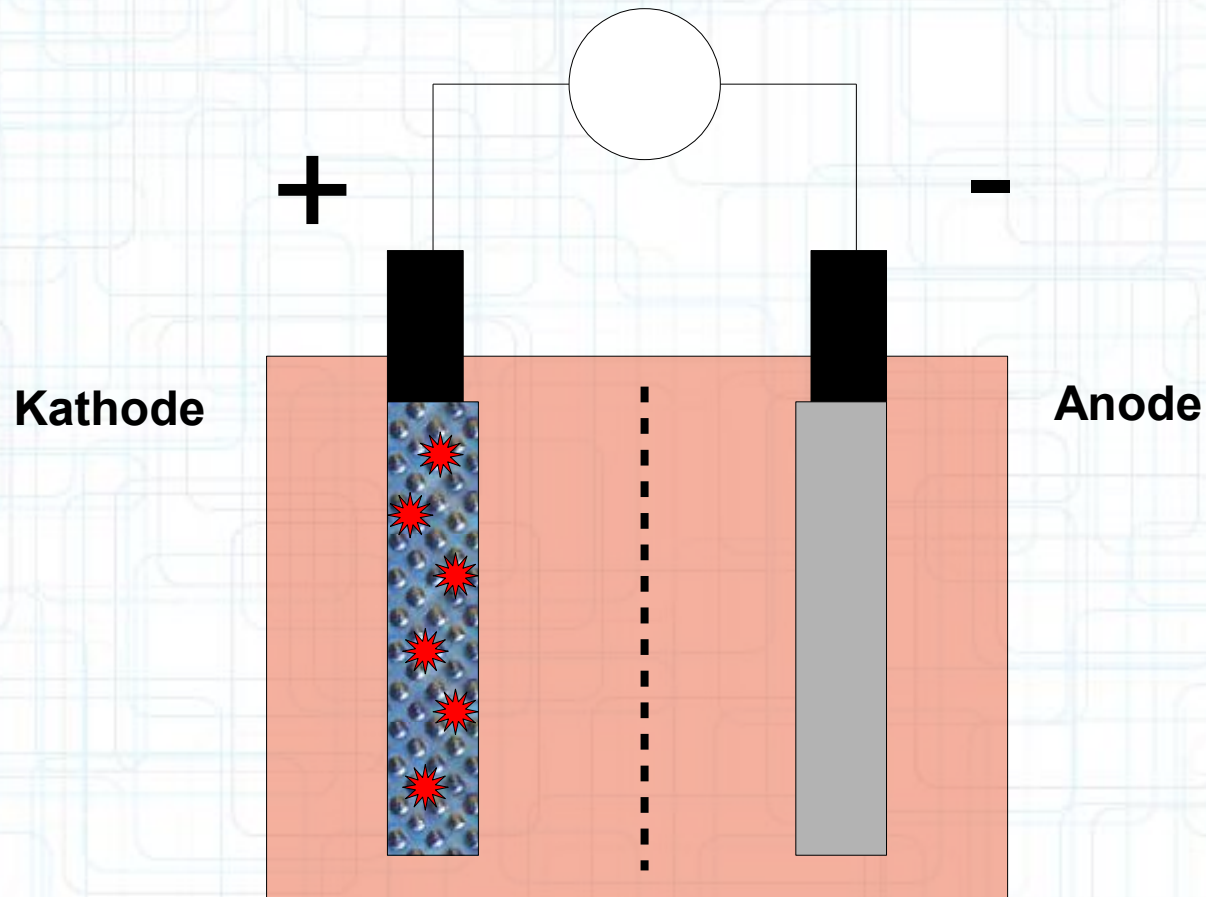


Lithium nach Wasserstoff und Helium das leichteste Element, Alkalimetall, 3 Protonen im Kern, 3 Elektronen in der Hülle.

Lithium-Ion hat 3 Protonen im Kern aber nur 2 Elektronen in der Hülle. Ist damit „positiv“ geladen.

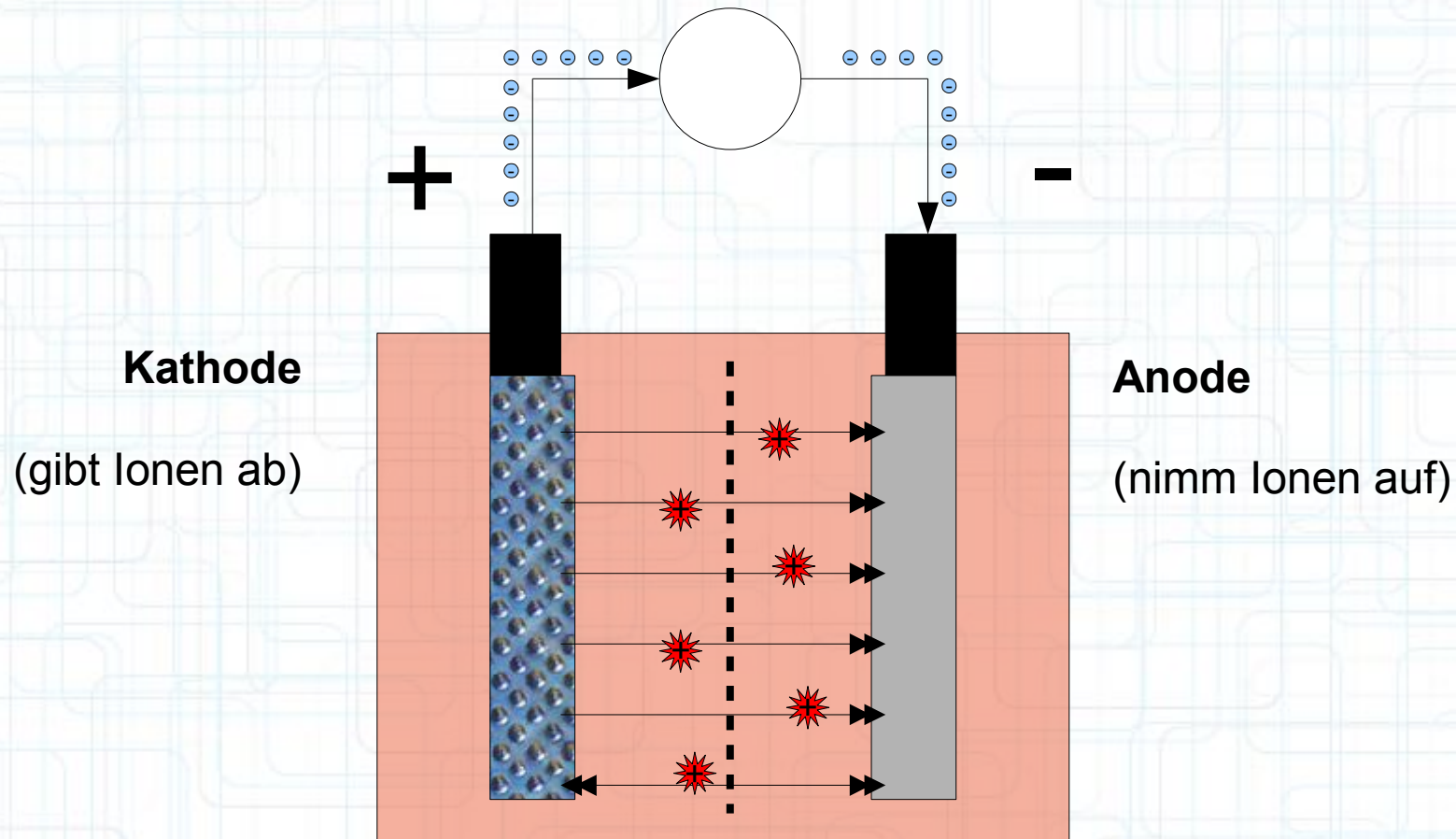


# Leere Zelle



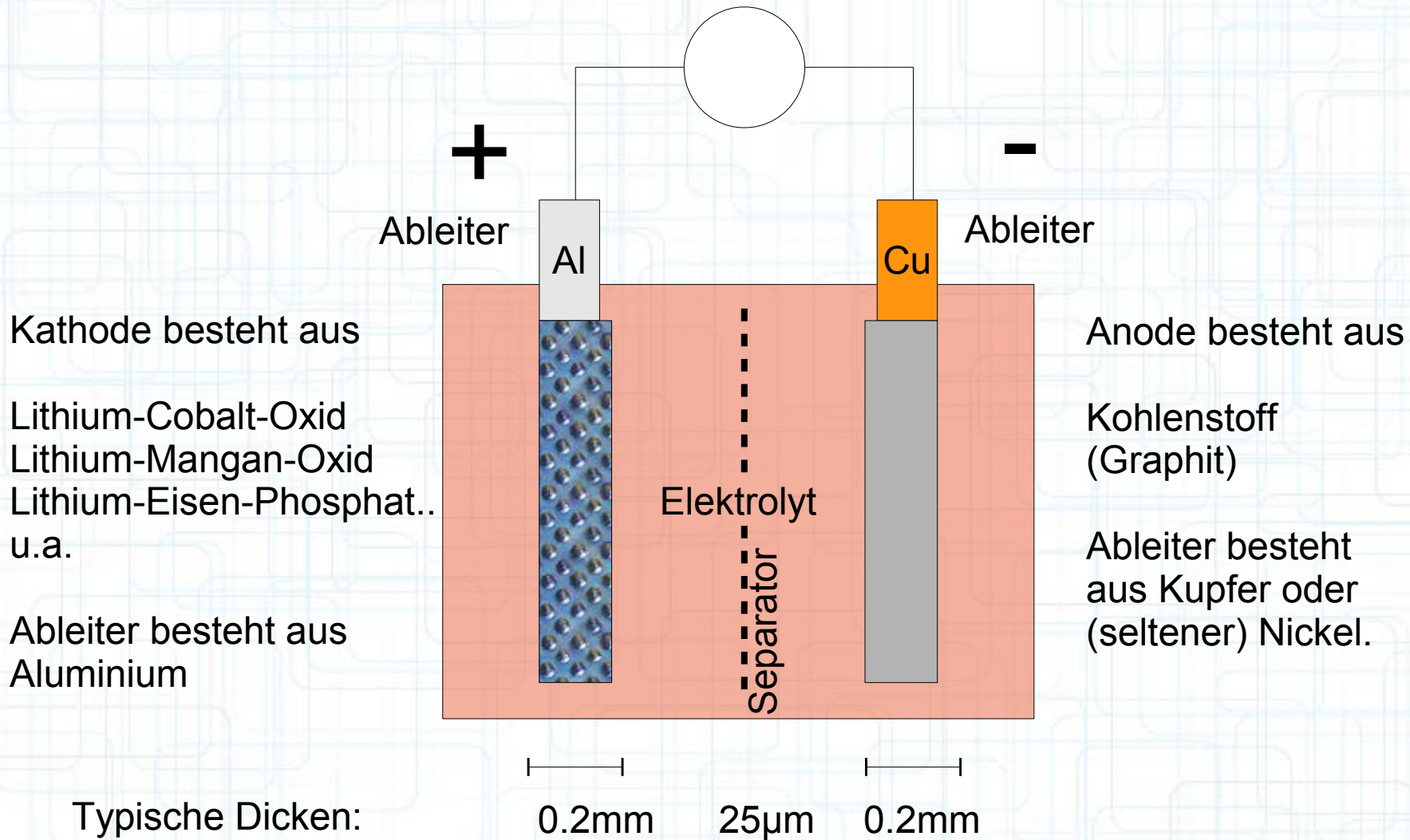
Zelle ist bestrebt den Zustand „niedrigster Energie“ zu erreichen. Dieser ist (theoretisch) dann erreicht wenn die Kathode wieder mit Lithium aufgefüllt ist.

# Aufladen



Beim Aufladen fließen Elektronen zur Anode,  $\text{Li}^+$ -Ionen ebenfalls.

# Zellaufbau





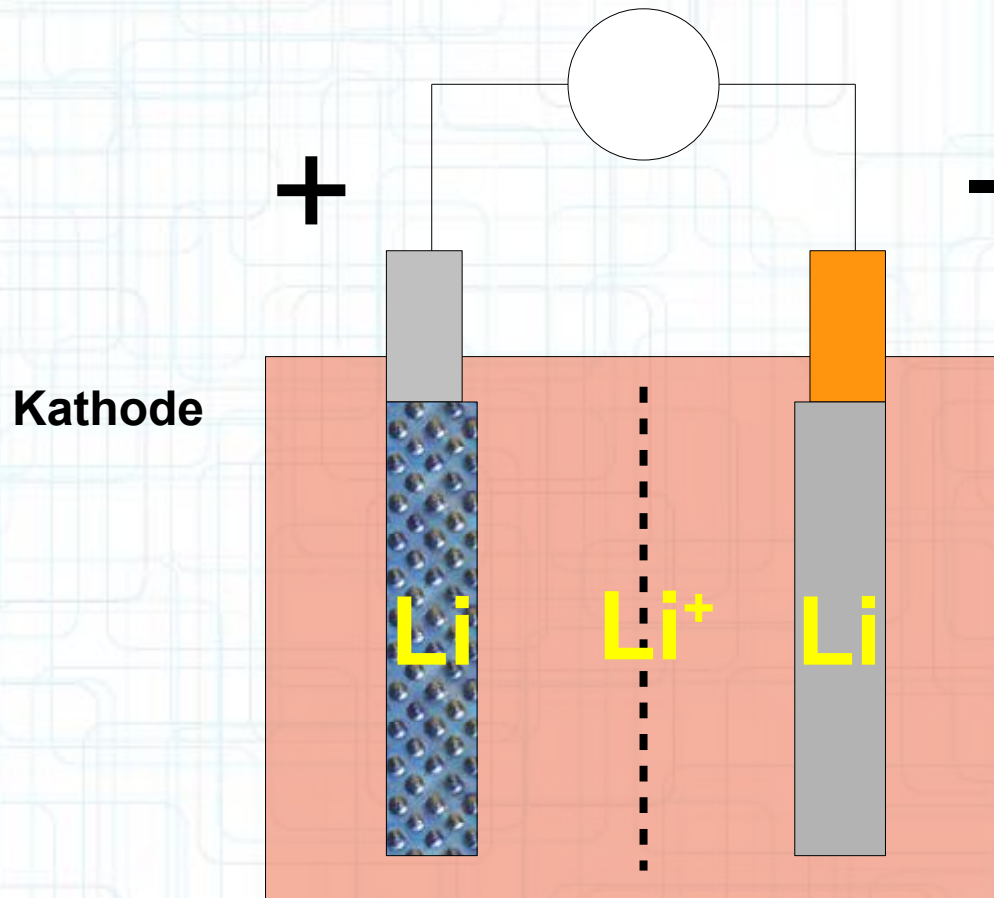
# Zellaufbau

Bei 1A Strom fließen jede Sekunde

$$6.2 * 10^{18}$$

Li<sup>+</sup> Ionen durch die Zelle.

# Spannungskurve



Anode

Spannungskurve

Li vs. Li<sup>+</sup> [V]

SOC [%]

unabhängig für jede Seite.

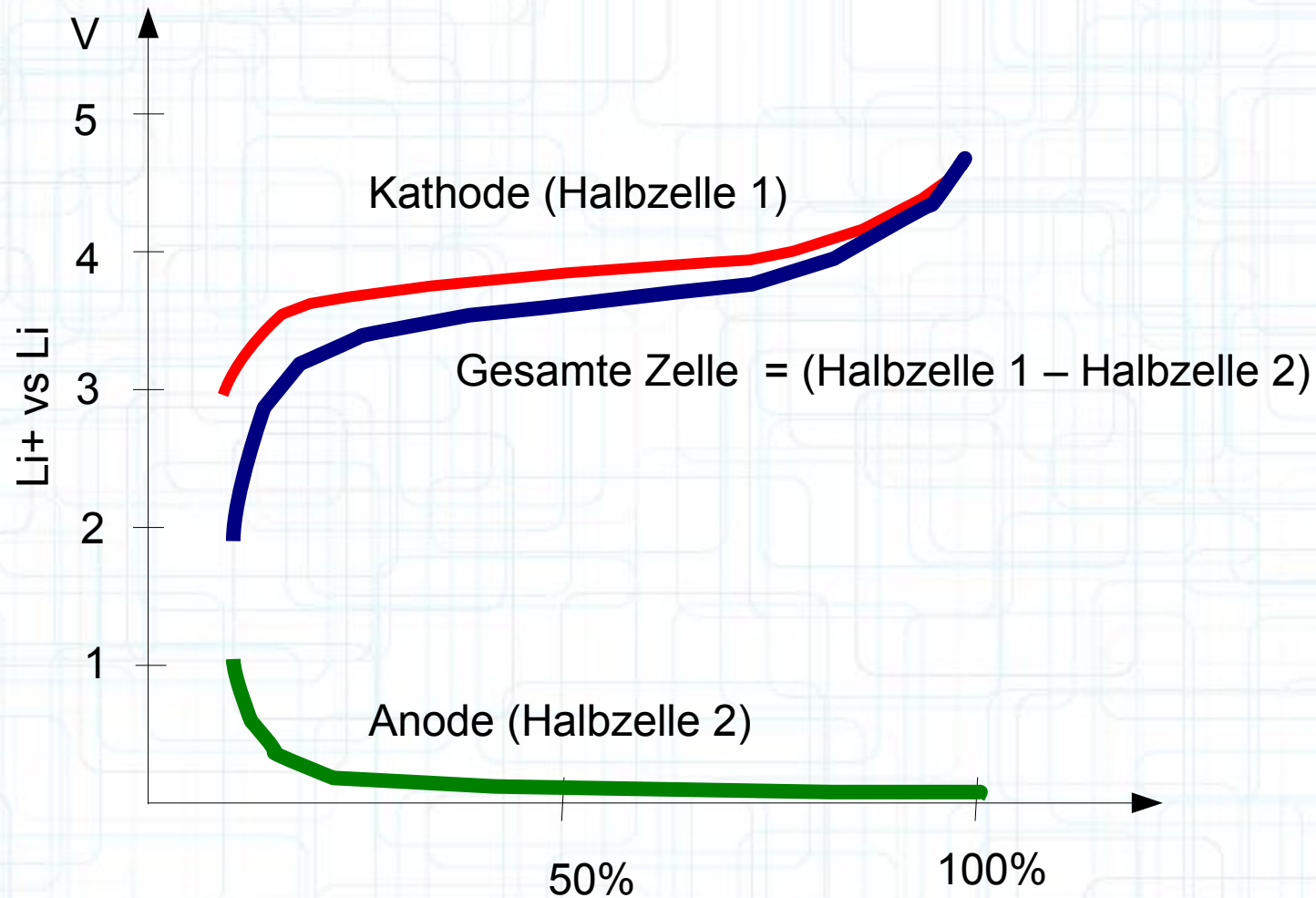
Betrachtung als

Halbzelle 1

Halbzelle 2

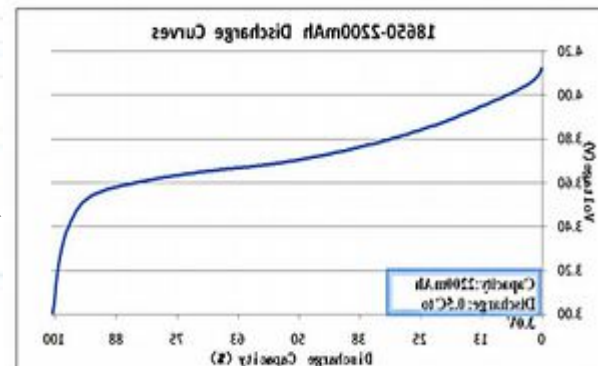
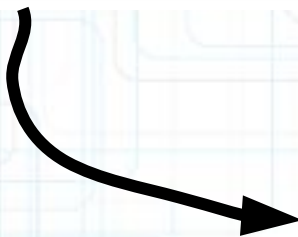
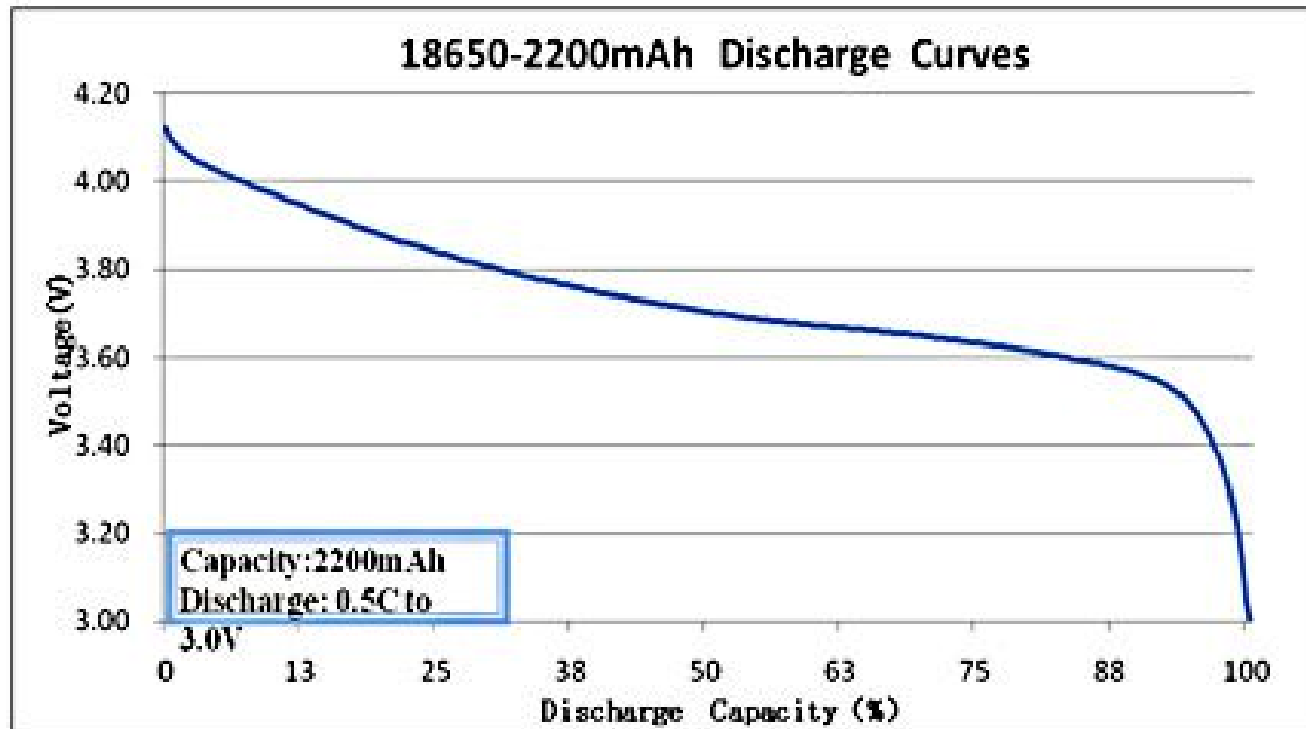


# Spannungskurve - Theorie



# Spannungskurve - Gemessen

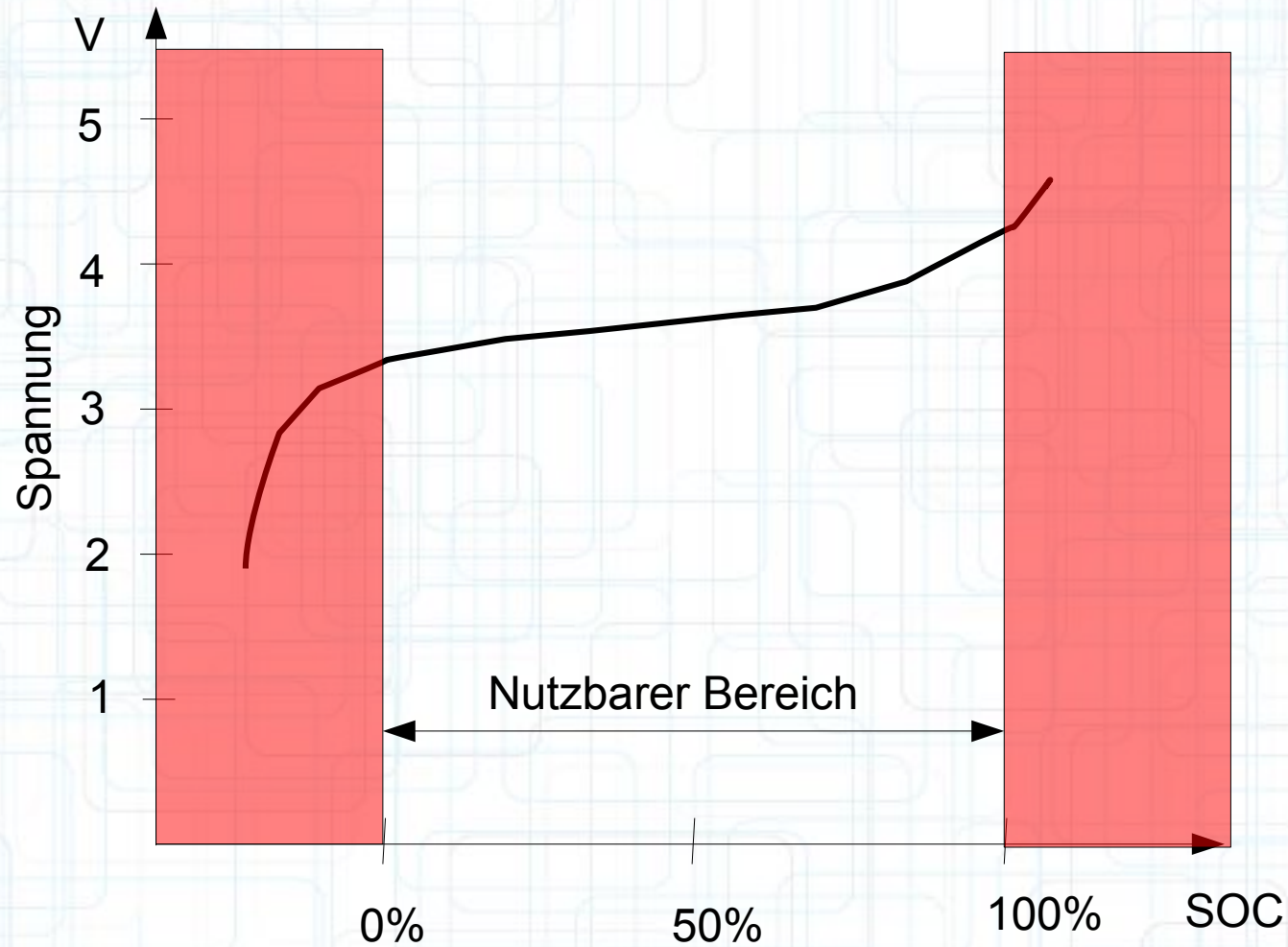
Spannung im unbelasteten Zustand ist ein Mass für den Ladezustand



Umgestellt auf SOC  
vergl. vorherige Folie →  
Kurve passt.

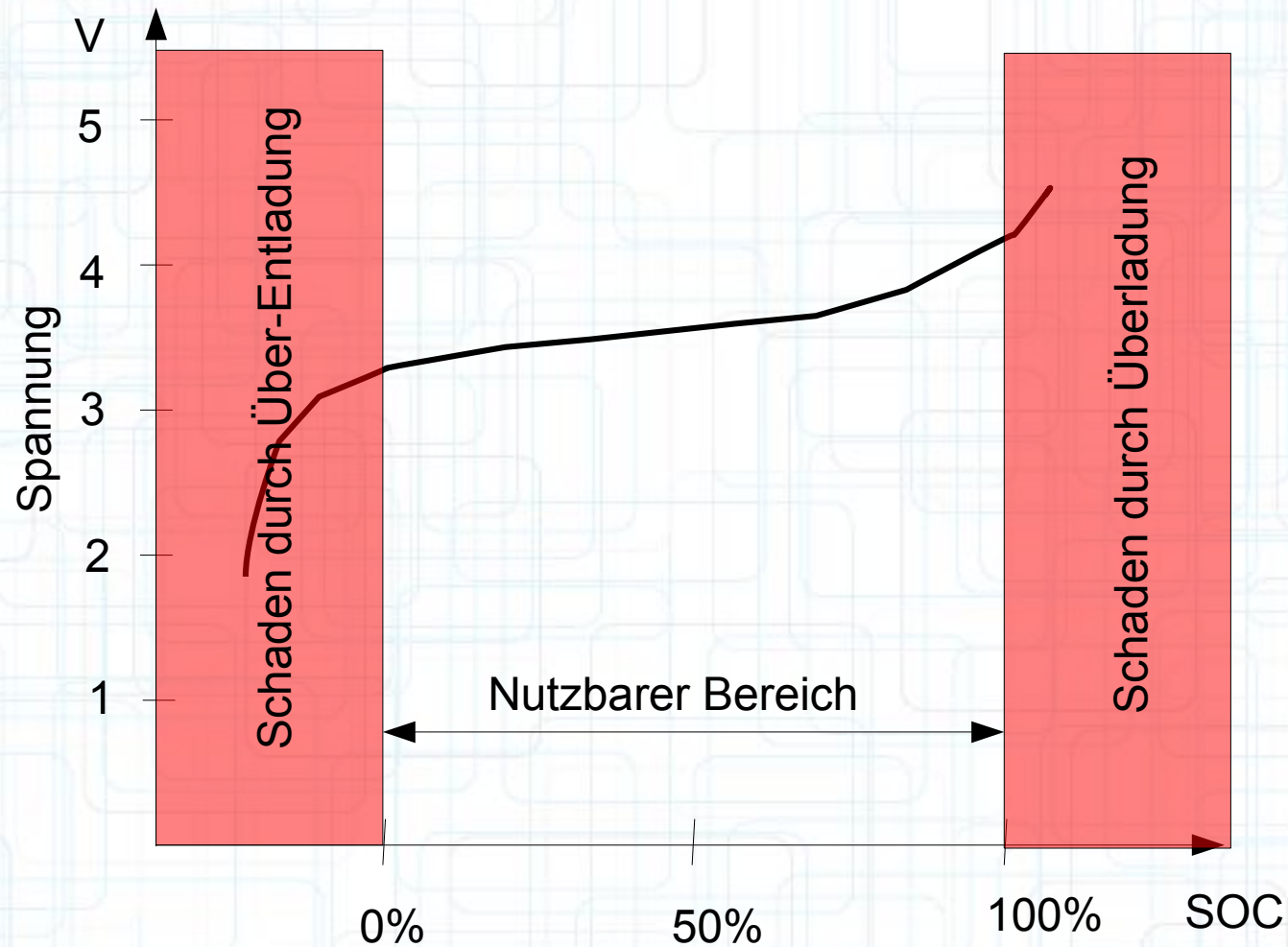


# Spannungskurve - SOC



SOC = State of Charge  
(„Ladezustand“)

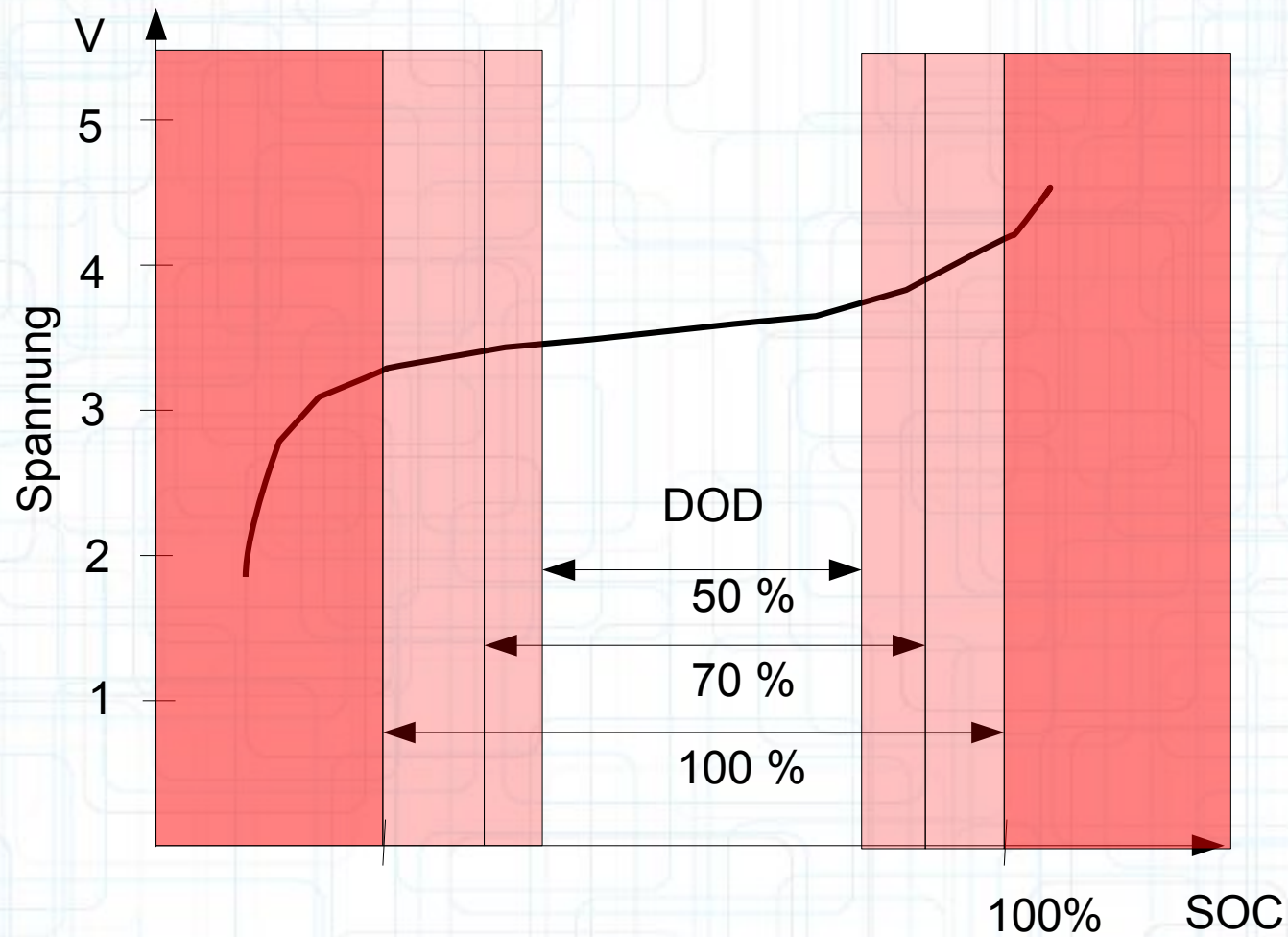
# Spannungskurve - SOC



SOC = State of Charge  
(„Ladezustand“)



# Spannungskurve - DOD



DOD = Depth of Discharge  
(„Ausnutzungsgrad der max. verfügbaren Kapazität“)

# Alterung - Zyklus

Depth of discharge	Discharge cycles	<b>Table 2: Cycle life as a function of depth of discharge</b>  A partial discharge reduces stress and prolongs battery life. Elevated temperature and high currents also affect cycle life.
100% DoD	300 – 500	
50% DoD	1,200 – 1,500	
25% DoD	2,000 – 2,500	
10% DoD	3,750 – 4,700	

Quelle: Batteryuniversity.com

**Maximale Ausnutzung → Minimale Lebensdauer**

Obige Zahlen für ~1C Entladevorgänge. Ins. Hochstromentladungen führen zu einer stark verminderten Zykluslebensdauer durch Akkumulation von Schäden in der Zelle.

**Maximale Stromentnahme → Minimale Lebensdauer**

# Alterung – Lagerung

Temperature	40% charge	100% charge	<b>Table 3: Estimated recoverable capacity when storing Li-ion for one year at various temperatures</b>  Elevated temperature hastens permanent capacity loss. Not all Li-ion systems behave the same.
0°C	98%	94%	
25°C	96%	80%	
40°C	85%	65%	
60°C	75%	60% (after 3 months)	

Quelle: Batteryuniversity.com

Die Lager-Alterung ist abhängig von

- Lagerspannung (je höher desto schneller)
- Lagertemperatur (je höher desto schneller)



# Alterung

Die Gesamt-Lebensdauer ergibt sich aus:

Zyklus-Alterung:

Schäden in der Zelle durch Auf-/Entladevorgänge

Lager-Alterung:

Schäden in der Zelle durch Alterung („Lagern“)

$$\text{Alterung}^{\text{Gesamt}} = \text{Alterung}^{\text{Zyklus}} + \text{Alterung}^{\text{Lagerung}}$$

# Alterung

Die Auswirkung der Alterung betreffen

- **Kapazität (sinkt)**
- **Innenwiderstand (steigt an)**
- **Stromlieferfähigkeit (sinkt)**
- **Maximal möglicher Ladestrom (sinkt)**

Eine Alterung erfolgt nicht linear, ab einem gewissen Grad der Zellschädigung tritt sie beschleunigt auf (siehe Abschnitt „Zellchemie“ für Details)



# Mechanischer Aufbau

- „Pouch Cell“
- Geschichtet oder gewickelt
- Im Plastiksack
- Befüllt mit Elektrolyt



Quelle: Wikipedia



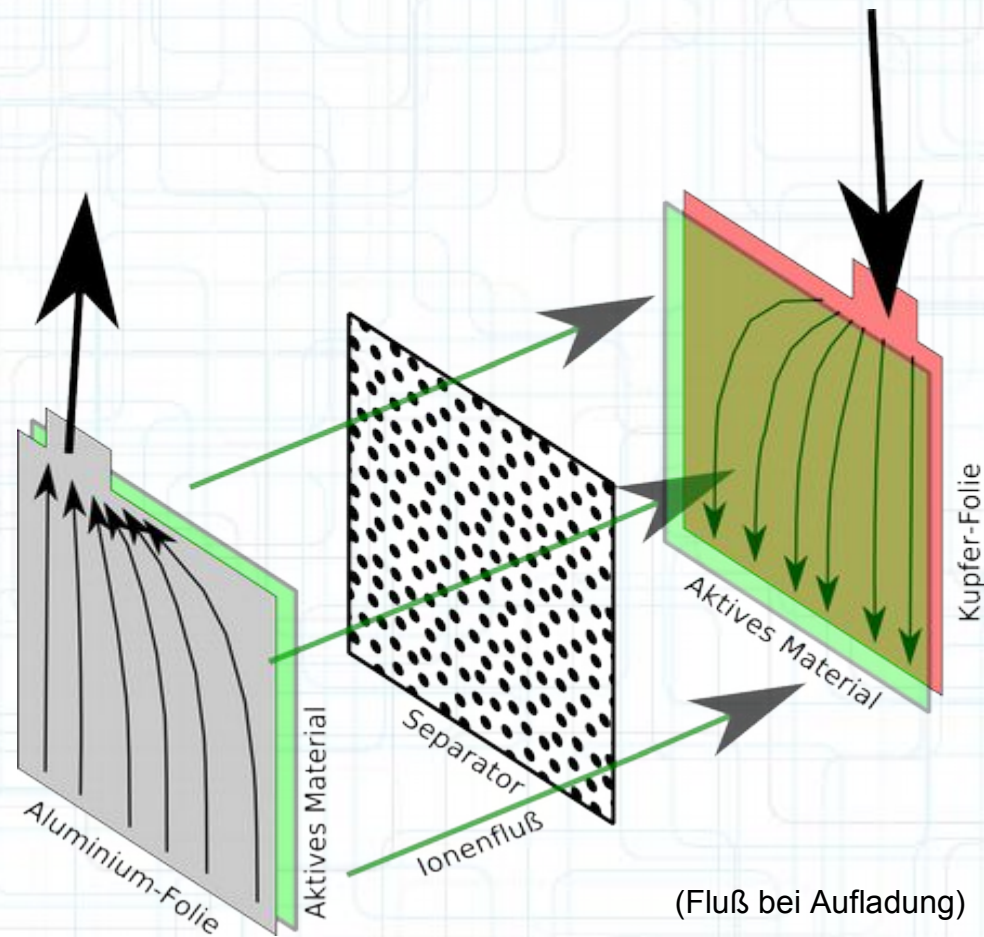
# Bauform

Dünne Schichten, gewickelt, gefaltet oder 'gestackt' für maximale Oberfläche



Quelle: Wikipedia

# Strom/Ionenfluß



→ Der Stromfluß in der Zelle ist nicht gleichverteilt, sondern auf die Ableiter konzentriert.



# Wärmeentwicklung

Die Wärmeentwicklung der Zelle bei der Ladung und Entladung setzt sich aus zwei Elementen zusammen:

## **- Irreversible Wärme**

Durch den ohmschen Widerstand bedingt, sowie elektrochemische Vorgänge beim Überladung/Schädigung.

## **- Reversible Wärme**

Elektrochemische Vorgänge während des normalen Lade/Entlade-Zyklus.

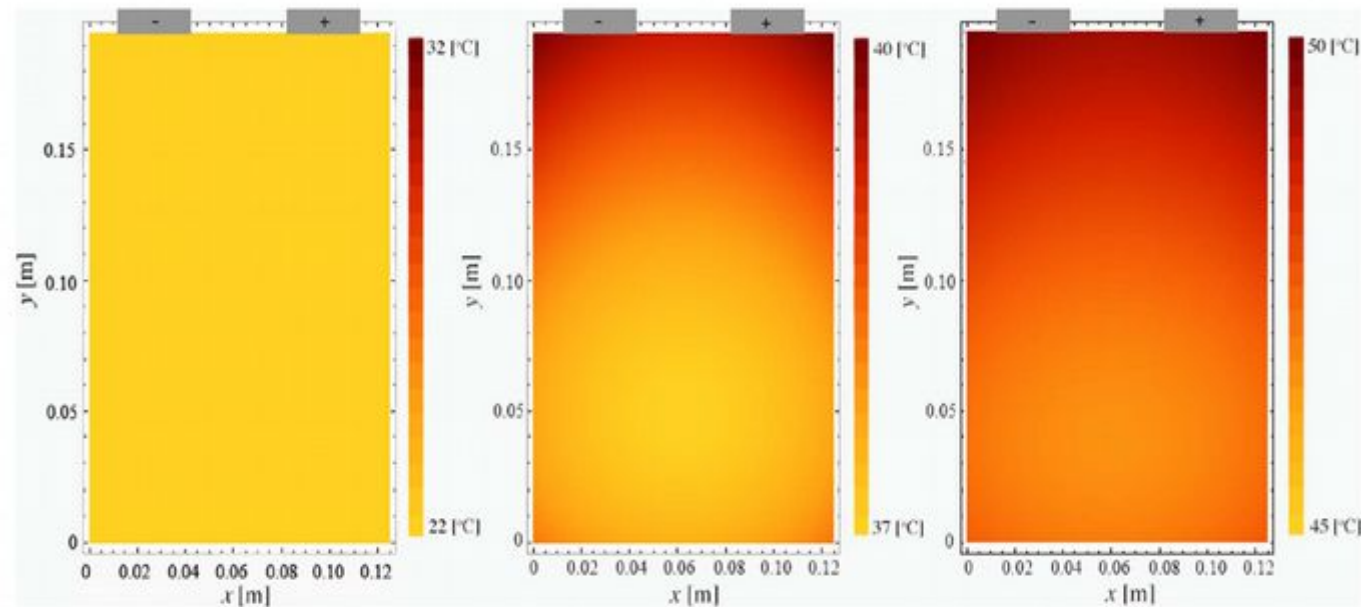
Für Hochstromanwendung dominiert die irreversible Wärmeentwicklung insbesondere bei der Entladung.

Für eine lange Zyklenlebensdauer ist es wichtig die Zelle in Ihrem optimalen Arbeitsbereich zu betreiben. Zu tief schadet, genauso wie zu hoch.



# Wärmeentwicklung

Die irreversible Wärmeentwicklung in der Zelle bei Hochstromentladung ist nicht gleichverteilt, sondern im Bereich der Ableiter lokalisiert.



0% Entladung

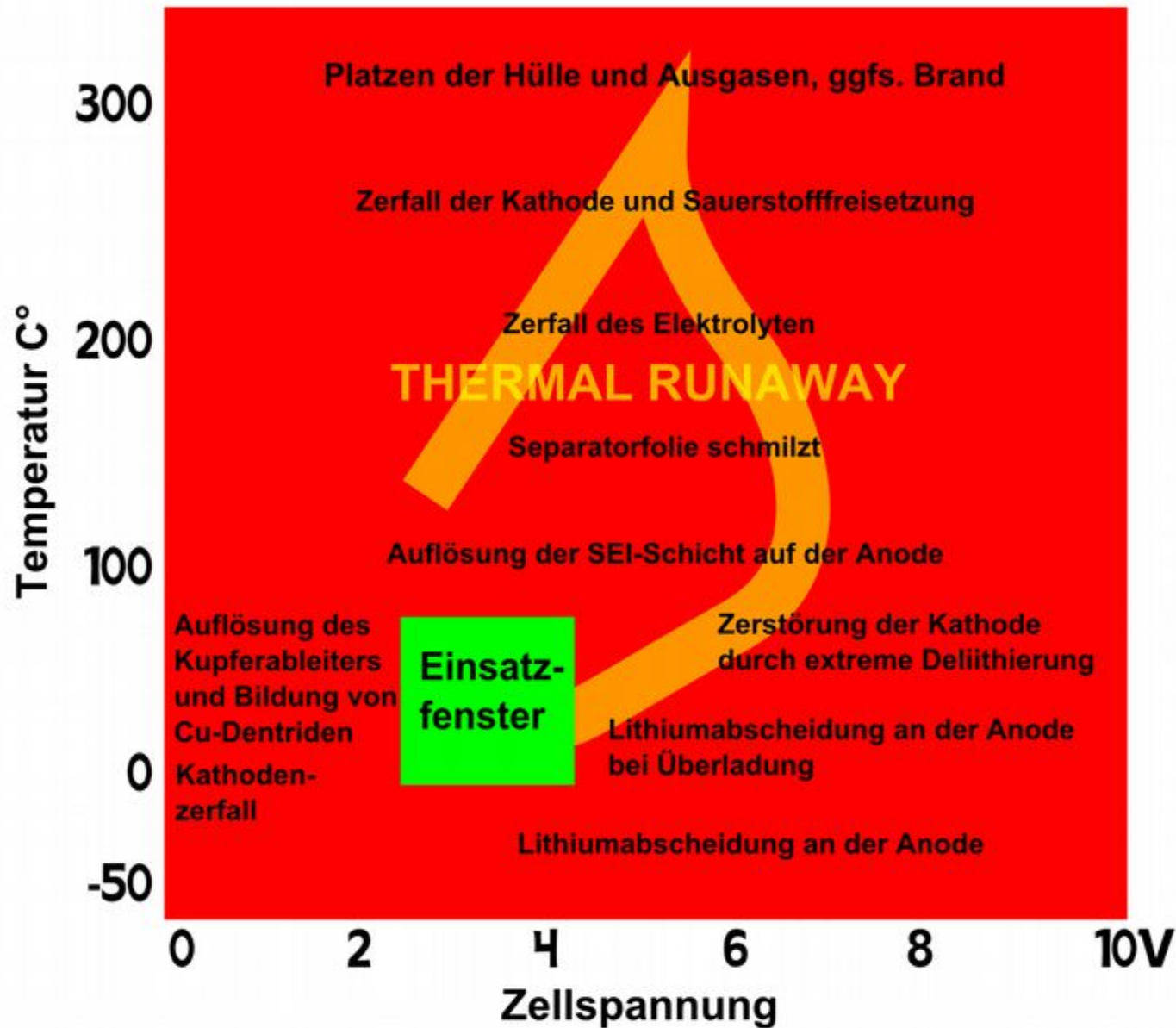
50% Entladung

90% Entladung

→ Zellen altern nicht gleichmäßig, es gibt höherbelastete Bereiche.

→ Zellenpacks altern nicht gleichmäßig, da innenliegende Zellen ihre Wärme schlechter abführen können.

# Einsatzfenster





# Zellchemie

**Positive Elektrode (Kathode):** Lithiierte Form eines Übergangsmetalls (z.b. Lithiumcobalt(III)oxid  $\text{LiCoO}_2$ , Lithiumnickeloxid  $\text{LiNiO}_2$  oder Lithiummanganoxid  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) und Mischformen.

**Negative Elektrode (Anode):** Kohlenstoff (C), üblicherweise Graphit ( $\text{C}_6$ )

**Elektrolyt:** Lithiumsalze ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ) und organische Lösungsmittel (Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, u.a)



# Zellchemie

- Chemische Reaktion (Aufladung)

- Kathode



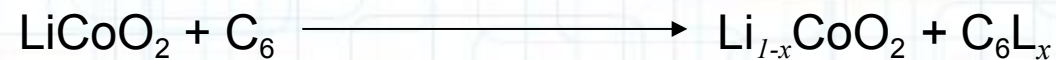
INNEN: Ionentransport

- Anode



AUSSEN: el. Strom

- Allgemein



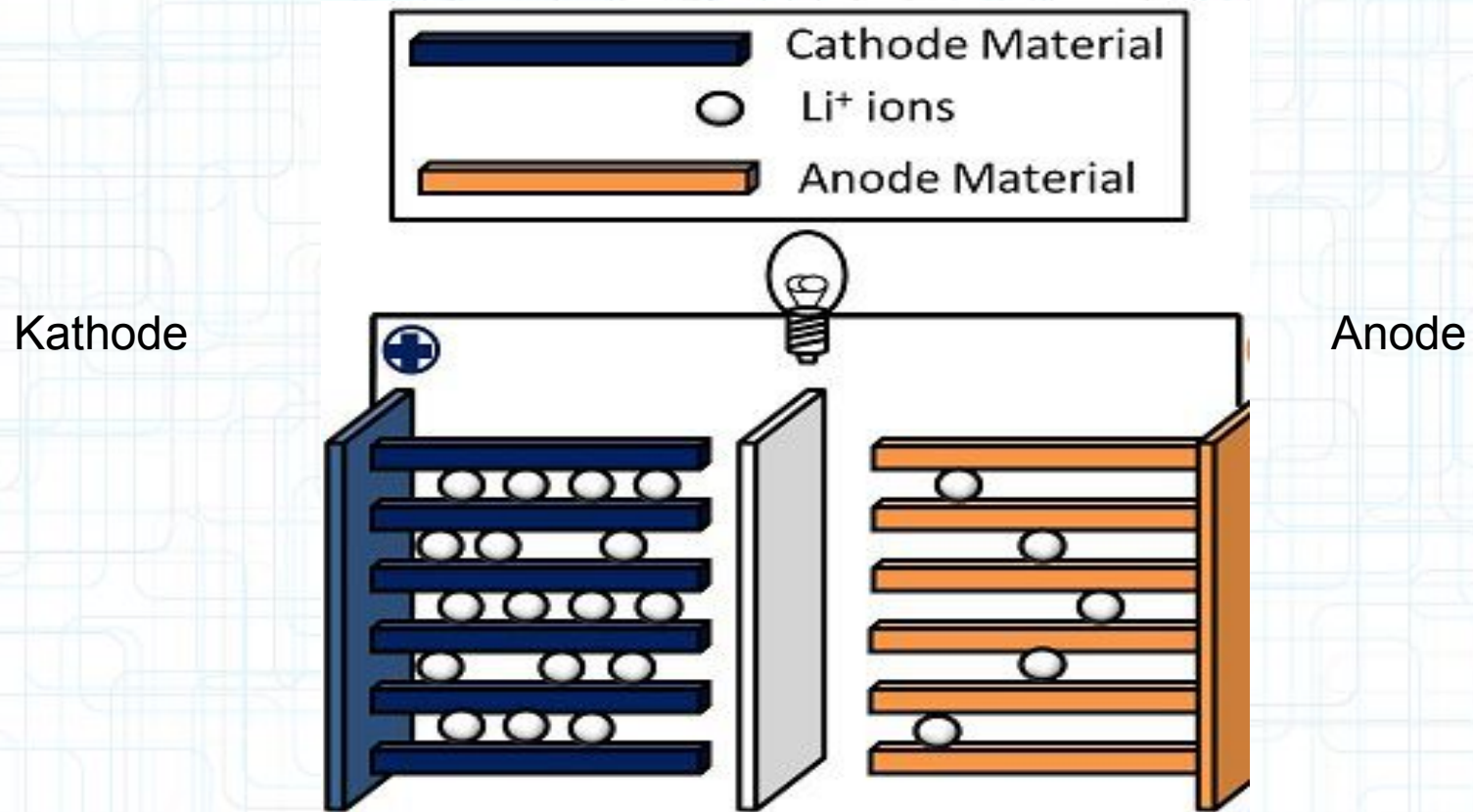
Kathode verliert Lithium beim Aufladen, Anode wird mit Lithium aufgefüllt.

# Zellchemie

## Interkalation

Unter Interkalation (von lateinisch intercalare = einschieben) im chemischen Sinn versteht man die Einlagerung von Molekülen, Ionen (selten auch Atomen) in chemische Verbindungen, wobei diese ihre Struktur während des Einlagerungsprozesses nicht wesentlich verändern.

# Zellchemie



Quelle: Wikipedia



# Zellchemie

**Die Leistungsfähigkeit der Zelle hängt ab:**

**Strom:**

**Ionentransportkapazität**

**„Wie viele Ionen können pro Zeiteinheit fließen?“**

→ **Hochstromzelle**

**Limitiert durch:**

- **Oberfläche**
- **Interfaces (Übergänge/Layers)**
- **Ableiter**
- **Temperatur**

**Kapazität:**

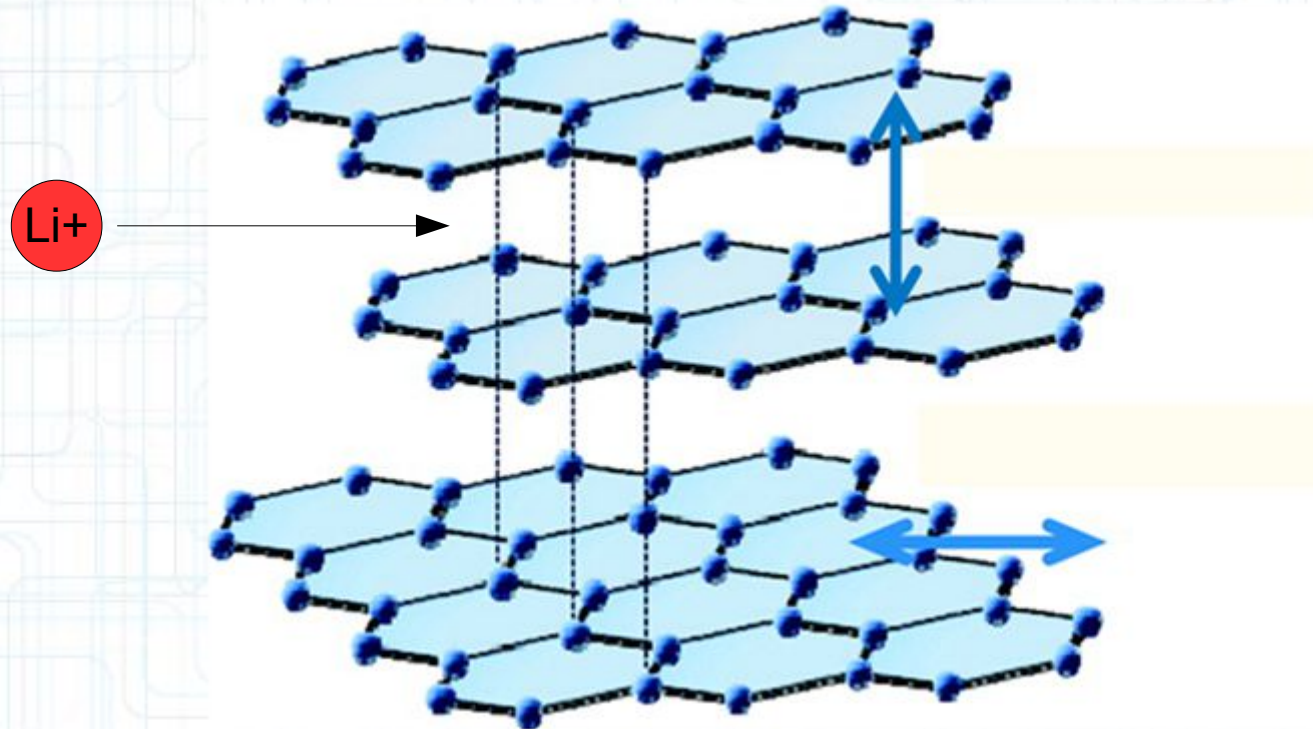
**Ionenabgabe und Ionenaufnahmekapazität**

**„Wie viele Ionen kann die Kathode beim Laden abgeben die auch in die Anode passen?“**

→ **Hochkapazitätzelle**

# Zellchemie - Anode

Graphit der Anode besteht aus Schichten



Ionen können nur „von der Seite“ her eindringen.

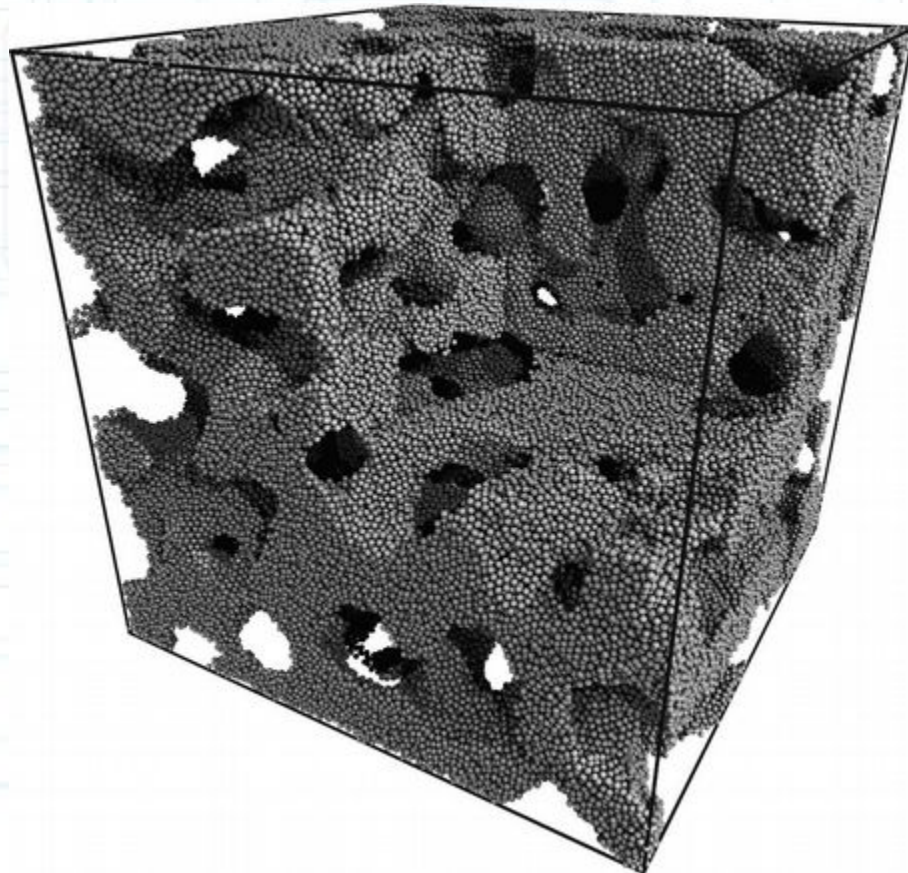
→ **Laderate allgemein kleiner als Entladerate**  
(‘rein geht schlechter als raus’)



# Zellchemie - Anode

**„Nanotechnologie“:**

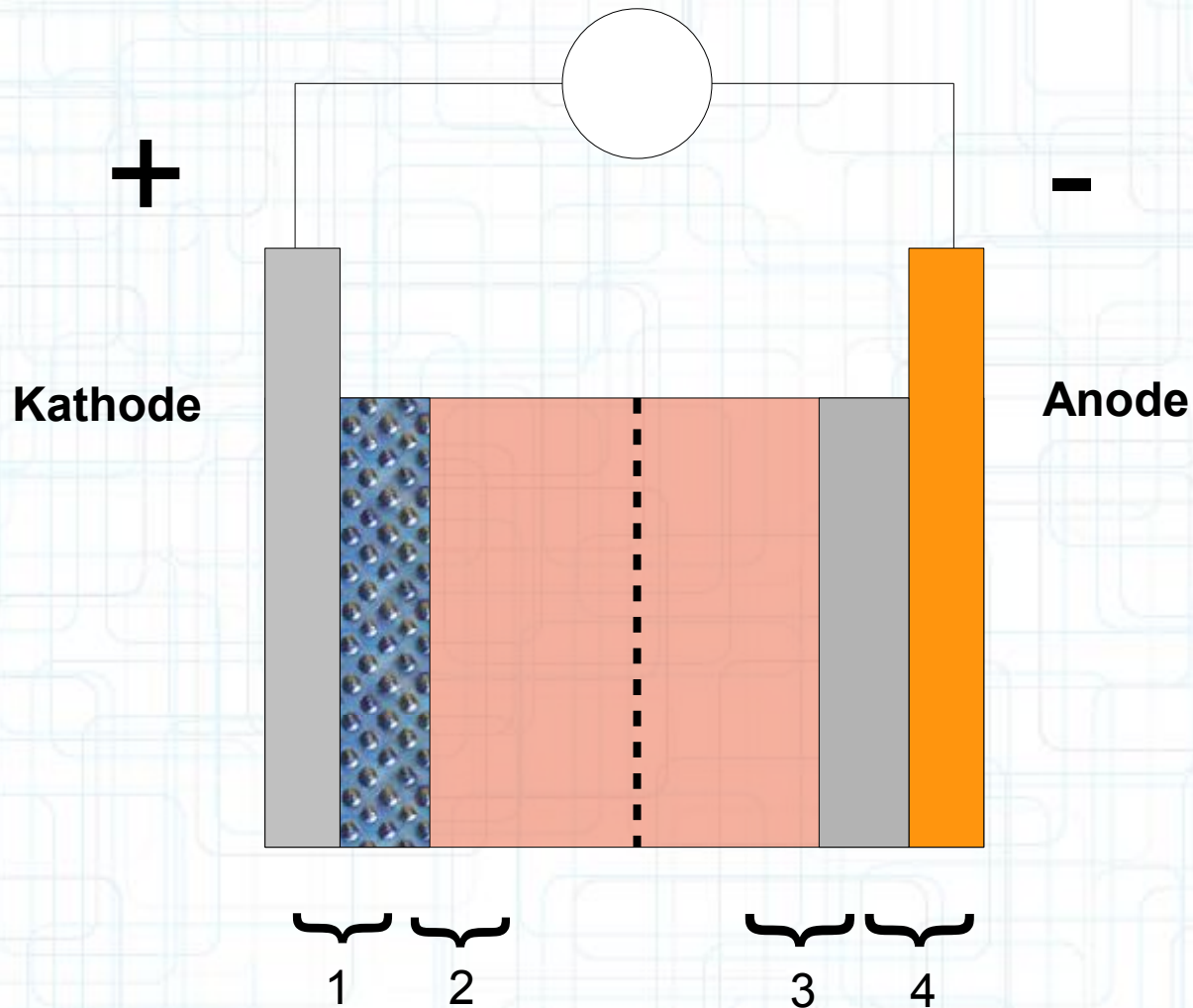
Graphitlayer mit feinerer („nanoporöser“) Struktur  
→ grössere aktive Oberfläche.



'Nanoporous Carbon', Quelle: ncsu.edu



# Übergangszonen (Interfaces)

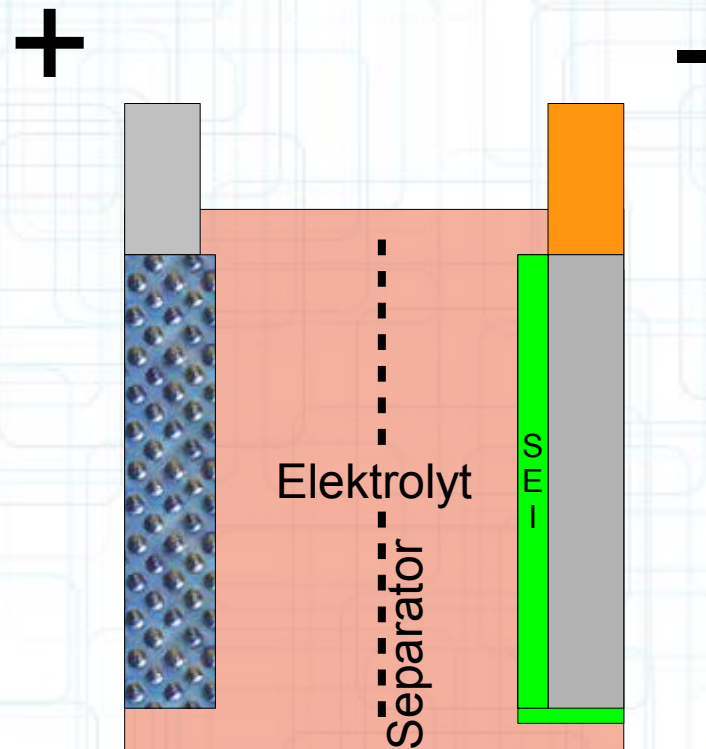


Relevant sind vor allem Zone 2: „Kathode – Elektrolyt“ und 3: „Elektrolyt – Anode“, insb. letztere ist extrem wichtig für die Funktion der Zelle.

# Zellchemie - Anode

Die Graphitanode würde durch Reaktionen mit dem Elektrolyten zerstört werden. Um diesen Prozess aufzuhalten muss eine Schutzschicht auf dem Kohlenstoff angelegt werden. Diese Schicht hat den Namen

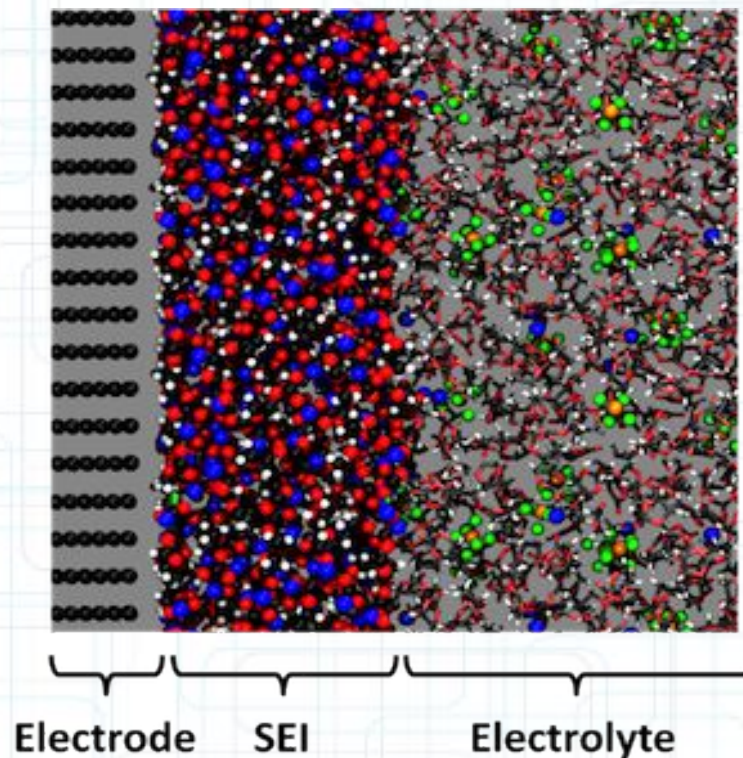
## Solid Elektrolyte Interphase (SEI)





# Zellchemie - Anode

Der SEI-Layer wird aus dem Elektrolyt und der Anode bei der initialen Formierung (erste Ladung beim Herstellungsprozess) aufgebaut. Lithiumionen müssen ihn während der Ladung und Entladung durchdringen.



Quelle: 'A snapshot of the interfaces between the graphitic anode, a representative SEI, and the electrolyte.' The University of Chicago, Searle Chemistry Laboratory, 2012, Martin McCullagh, Ruibin Liang, <https://vothgroup.uchicago.edu/research/renewable-energy-materials>



# Zellchemie - Anode

SEI-Layer:

- **Schutz und Stabilisierung der Anode**

Ohne SEI keine Zyklenfestigkeit.

aber auch

- **Anstieg des Innenwiderstands**

Je dicker, desto höher.

- **Verlust von freien Lithium**

Je dicker, desto weniger verbleibende Kapazität.

- **Verminderte Lithium-Transportfähigkeit**

Je dicker, desto empfindlicher für Plating beim Laden.

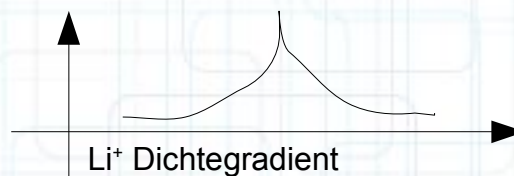
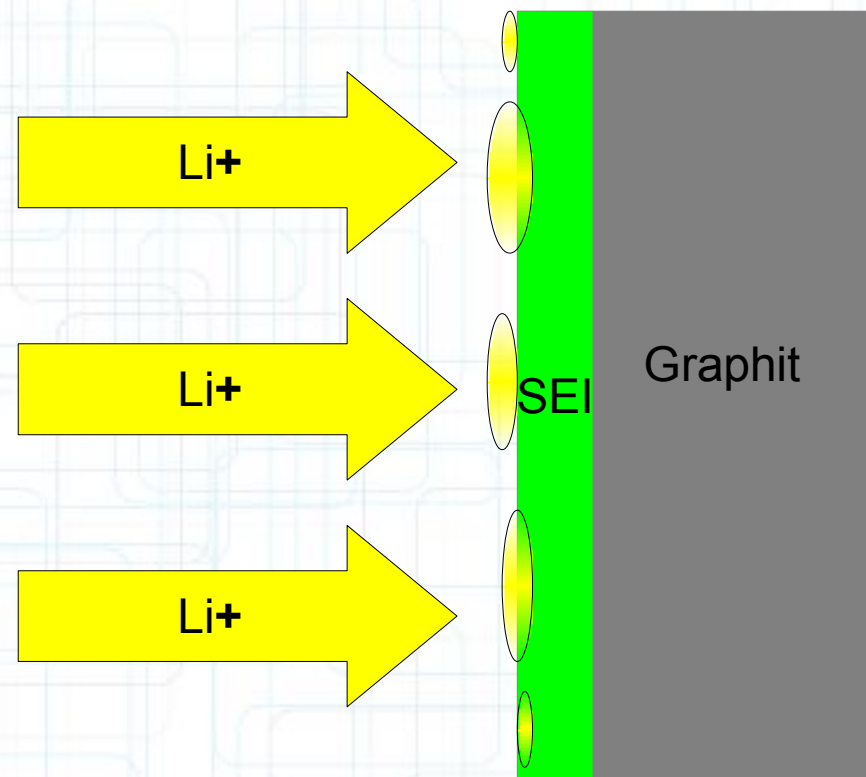
# Zellchemie - Anode

Der SEI-Layer wird grundsätzlich bei der Herstellung aufgebaut. Jede Zelle hat 'neu' bereits mindestens einen Zyklus „hinter sich“.

Der SEI-Layer wächst während der Lebensdauer der Zelle an, je mehr Abbauprodukte in der Zelle entstehen desto dicker wird er. Hohe Belastung und Temperaturen wirken hierbei beschleunigend.

# Zellchemie - Anode

Plating: Abscheidung von metallischen Lithium an der Anode bei der Aufladung.





# Zellchemie - Anode

Plating tritt auf wenn 'mehr  $\text{Li}^+$ -Ionen in die Anode wollen' als Aufnahme- und Transportkapazität vorhanden ist.

→ Bei Aufladung, nicht bei Entladung

Aufnahmekapazität erreicht:

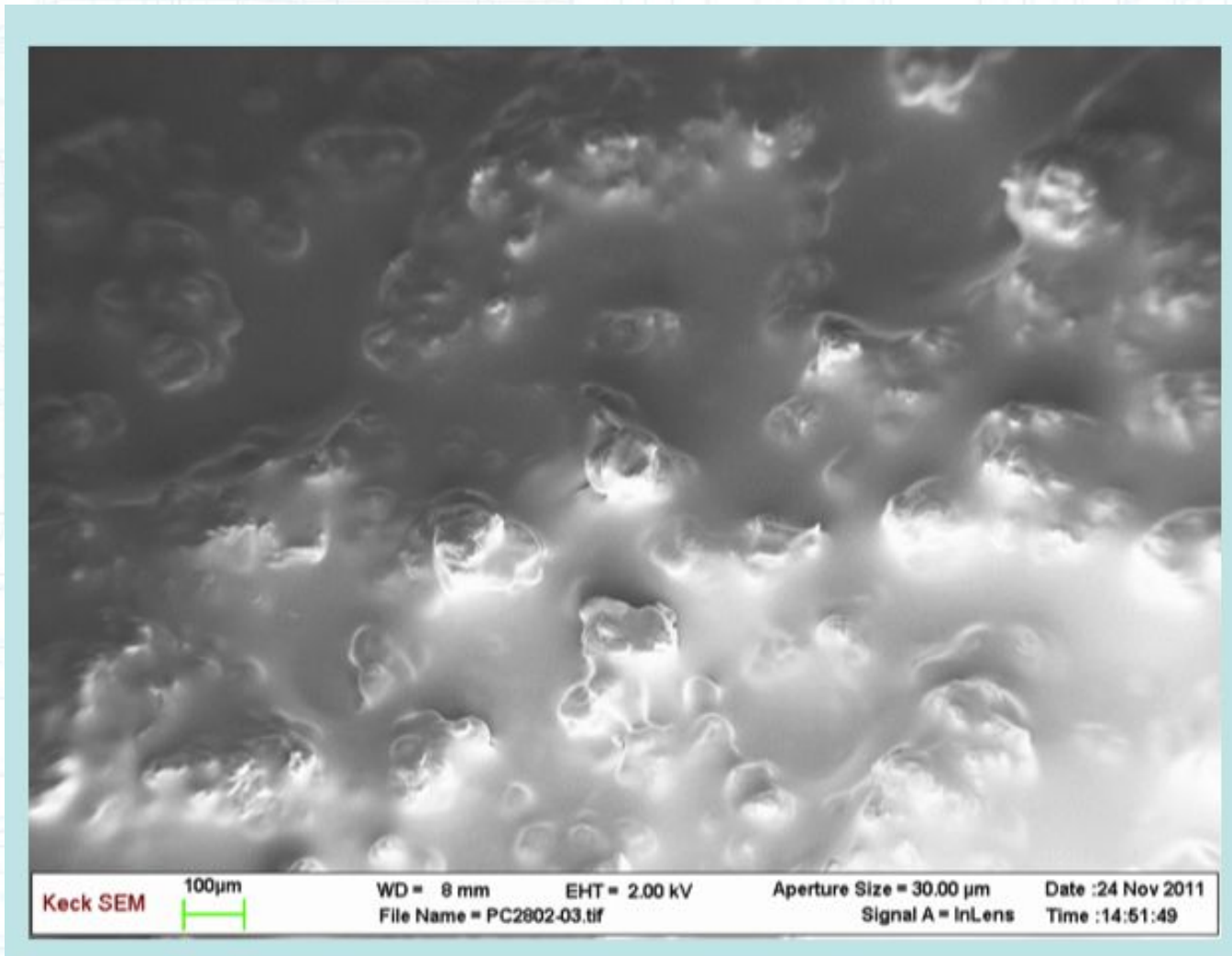
- Überladung, Anode bereits voll aufgefüllt ( $> 4.2\text{V}$  bei normalen Zellen)

Transportkapazität erreicht:

- Zu hoher Ladestrom
- Abhängig von Temperatur (je tiefer desto schlechter)
- Abhängig von Zellalter (Ablagerungen Oxidationsprodukte des Elektrolyts) und SEI-Layer-Dicke.

# Zellchemie - Anode

Li-Plating bildet keine saubere 'Schichten' sondern „Türmchen“ (Dendriten):

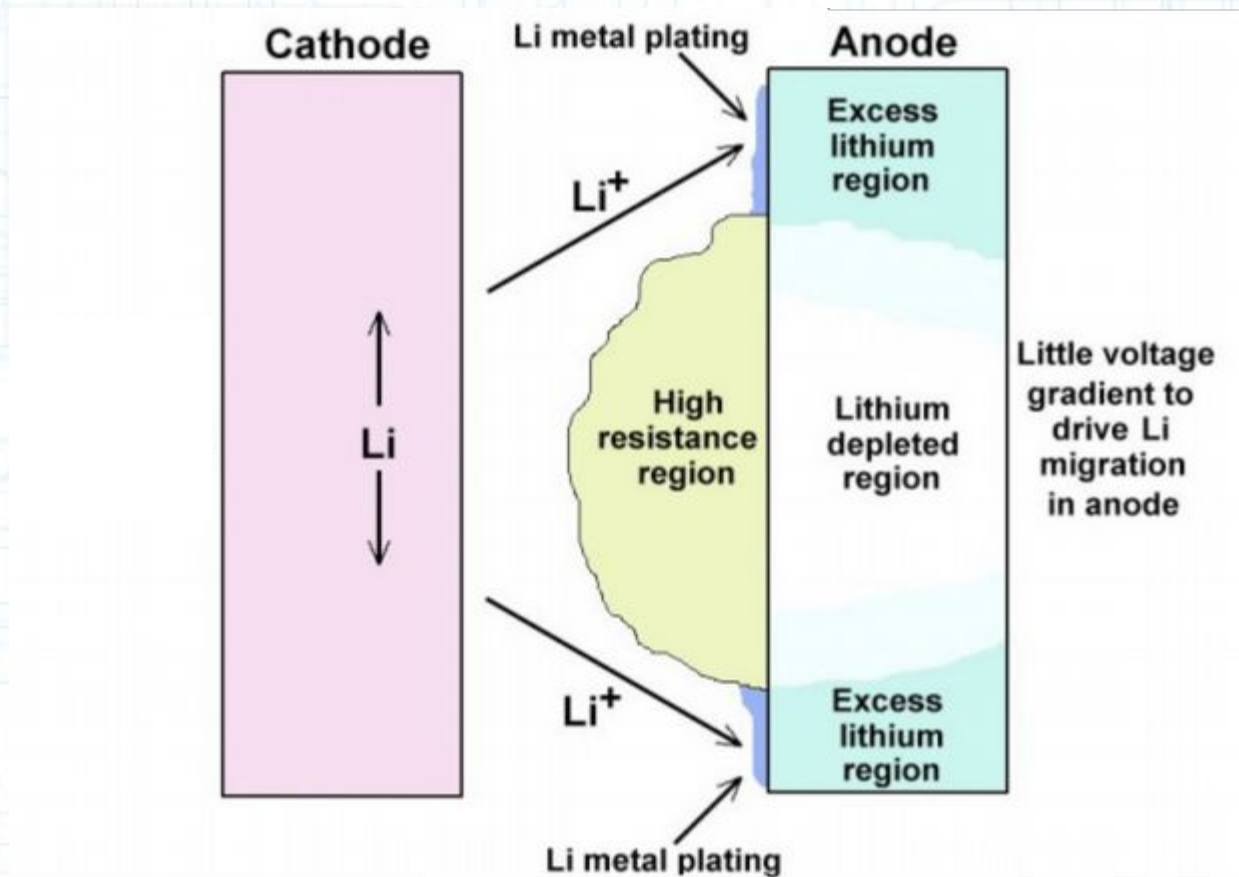


Quelle: Archer Group - Cornell University, 2011



# Zellchemie - Anode

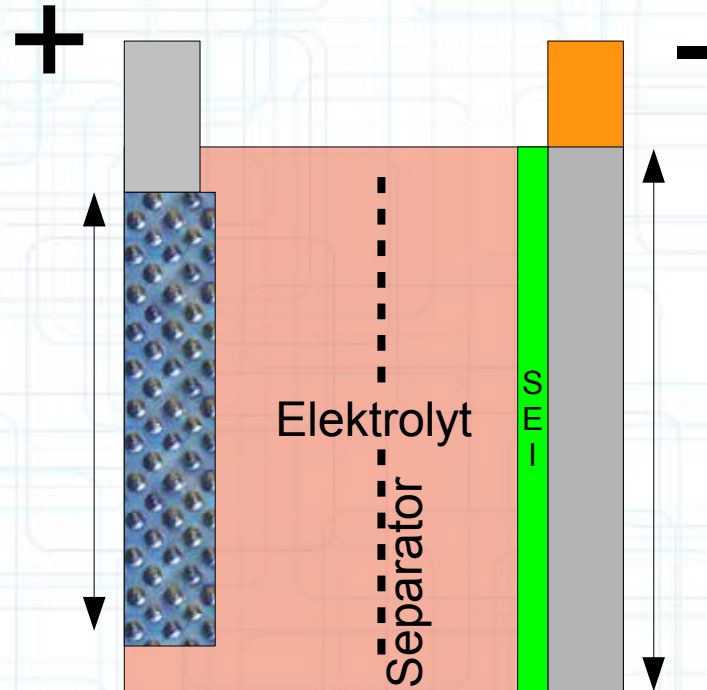
Plating wird auch von „Fehlstellen“ verursacht



Quelle: Lithium Plating in Lithium-Ion Cells, Albert H. Zimmerman and Michael V. Quinzio  
The Aerospace Corporation, Presented at the NASA Battery Workshop 16-18 November 2010, pg. 9

# Zellchemie - Anode

Deshalb wird bei der Herstellung auch immer die Anode etwas grösser als die Kathode ausgelegt da sonst in den Randzonen Plating auftreten würde.

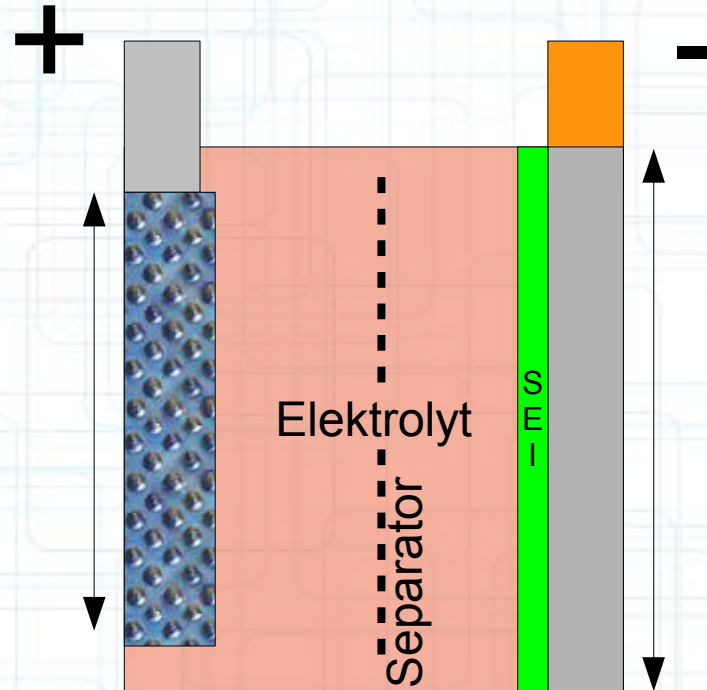


Dieses Übermaß wird als „Overhang“ bezeichnet.



# Zellchemie - Anode

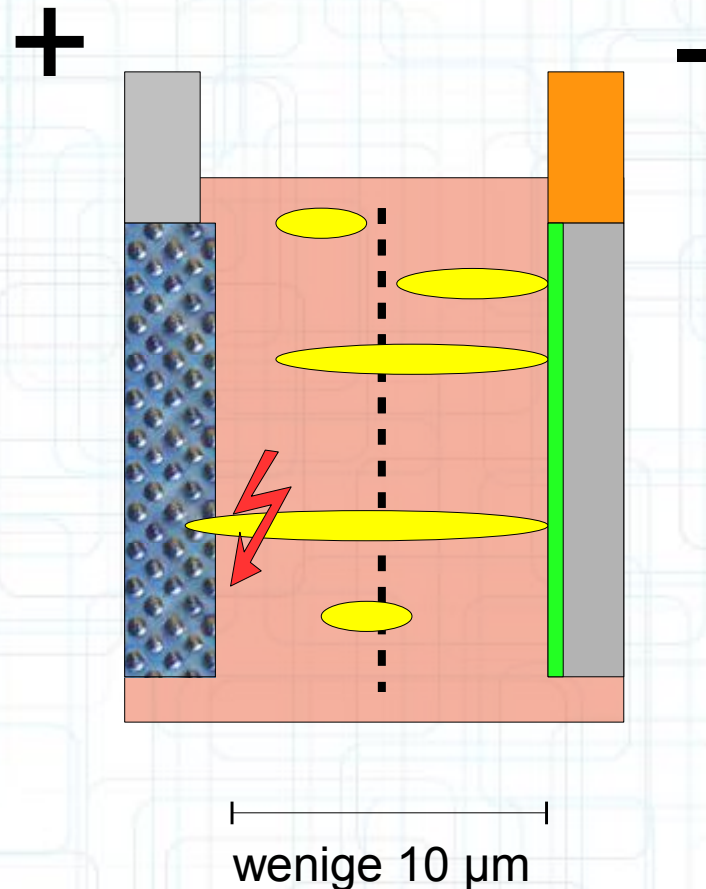
Deshalb wird bei der Herstellung auch immer die Anode etwas grösser als die Kathode ausgelegt da sonst in den Randzonen Plating auftreten würde.



Dieses Übermaß wird als „Overhang“ bezeichnet.

# Zellchemie - Anode

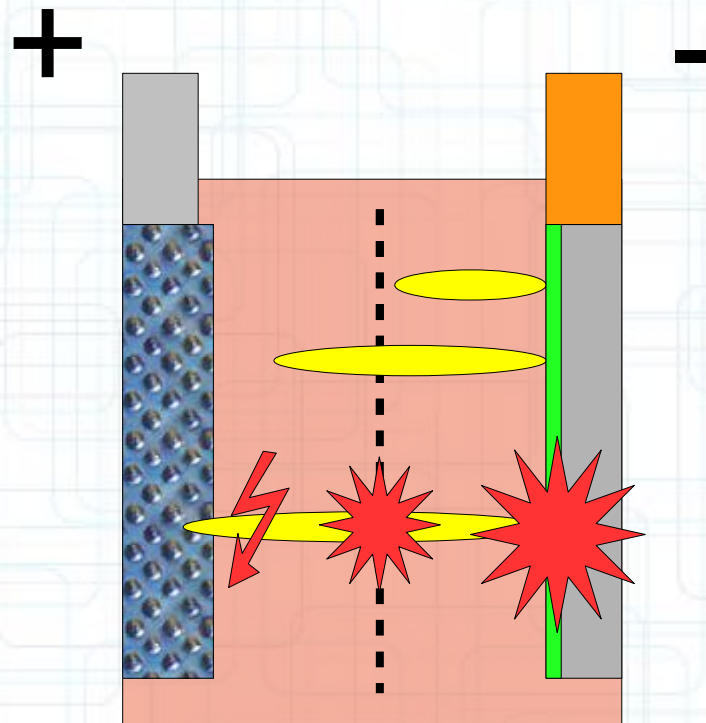
Plating verursacht: Lithiumverlust / Li-Dendritenbildung  
Wenn Separator überbrückt wird: „Micro Short“





# Zellchemie - Anode

„Micro Shorts“ können zu „Macro Shorts“ werden:



Extreme lokale Temperaturerhöhung:

- Separator wird beschädigt
- Lokaler Zusammenbruch des SEI-Layers: Exotherm!
- So entstandene Fehlstelle führt zu weiterem Plating

# Zellchemie - Runaway

„Selbsterwärmungsrate“  $> +10\text{ °C / Minute}$

ab ca.  $150\text{ °C}$  → Thermal Runaway

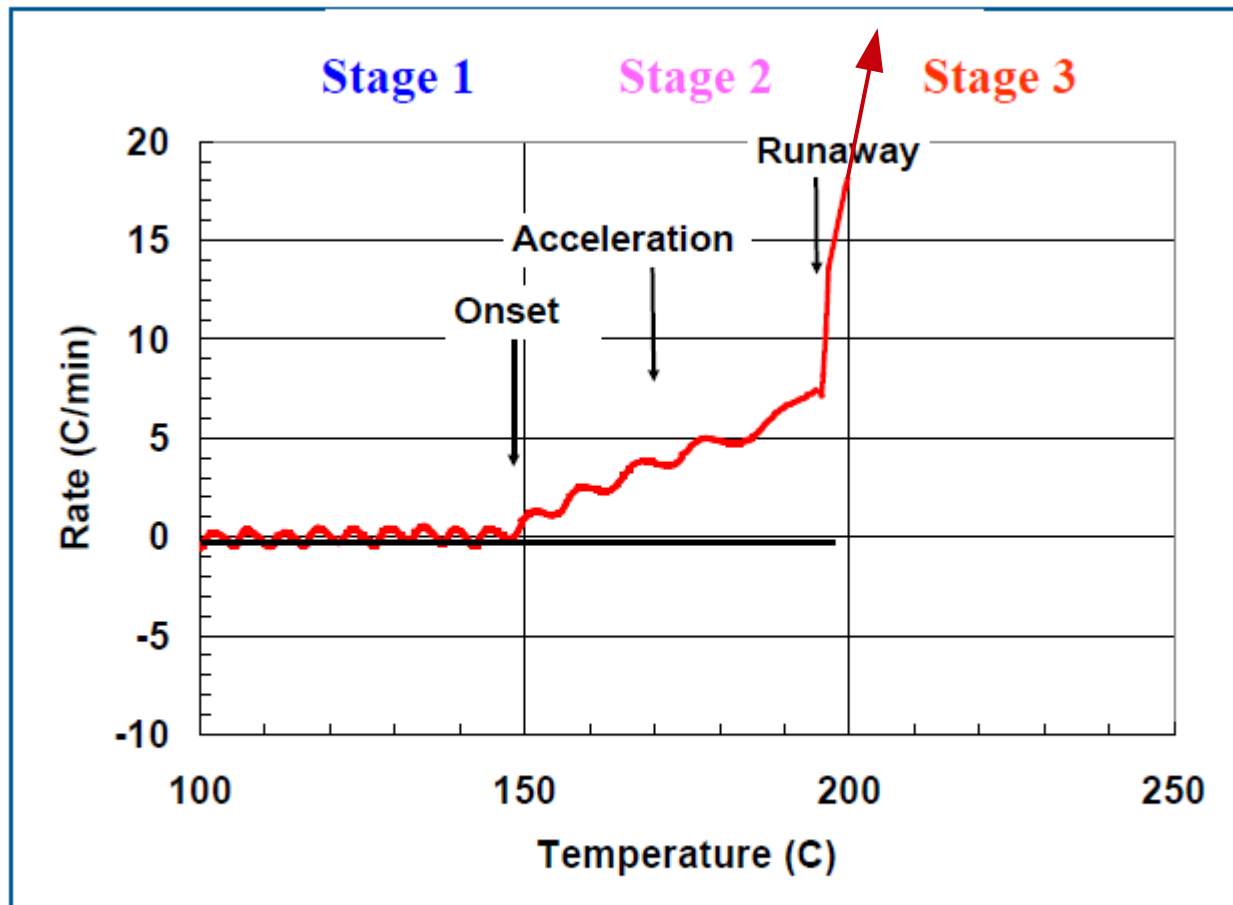


FIG. 3. Cell self-heating rate during forced thermal ramp test of Li-ion Gen 2 chemistry: anode = MCMC | electrolyte =  $1.2\text{ M LiPF}_6$  in EC:PC:DMC | cathode =  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  | separator = Celgard 2325 trilayer. (From Ref. 10)

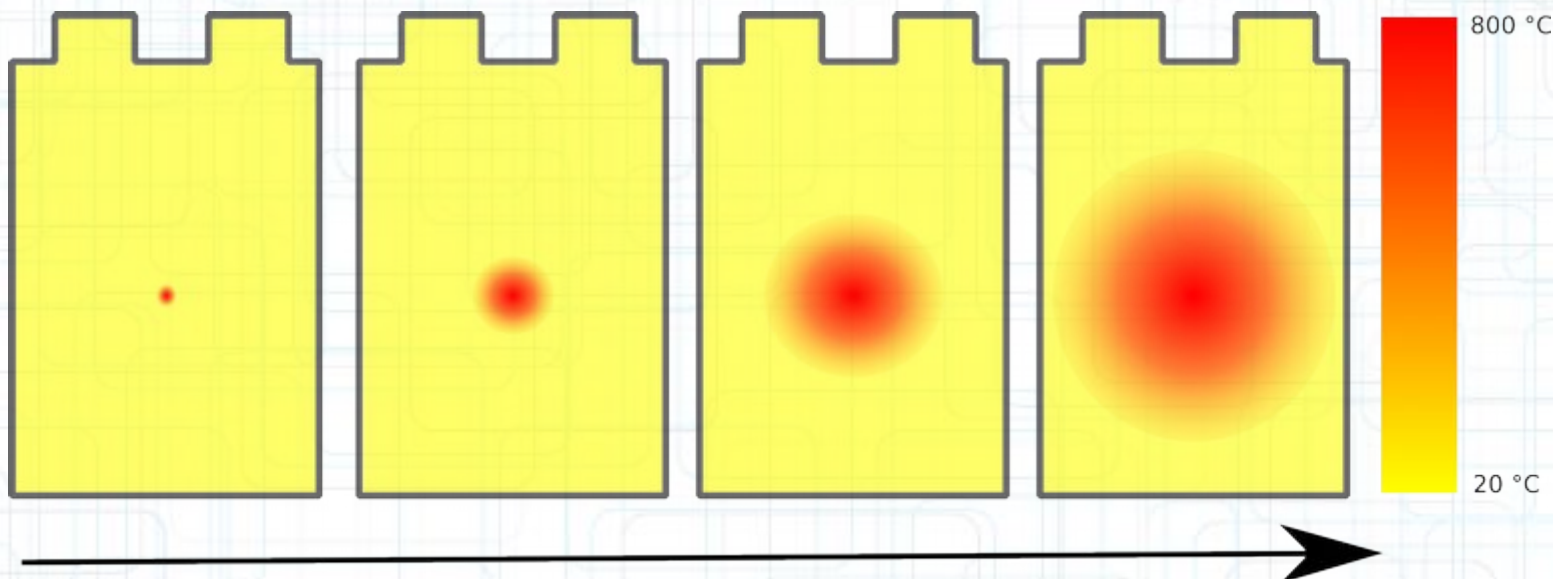
Quelle: A general discussion of Lilon Battery safety, Dan Doughty, E. Peter Roth, The electrochemical society Interface 2012. pg 39 (Roter Pfeil eingefügt)



# Zellchemie - Runaway

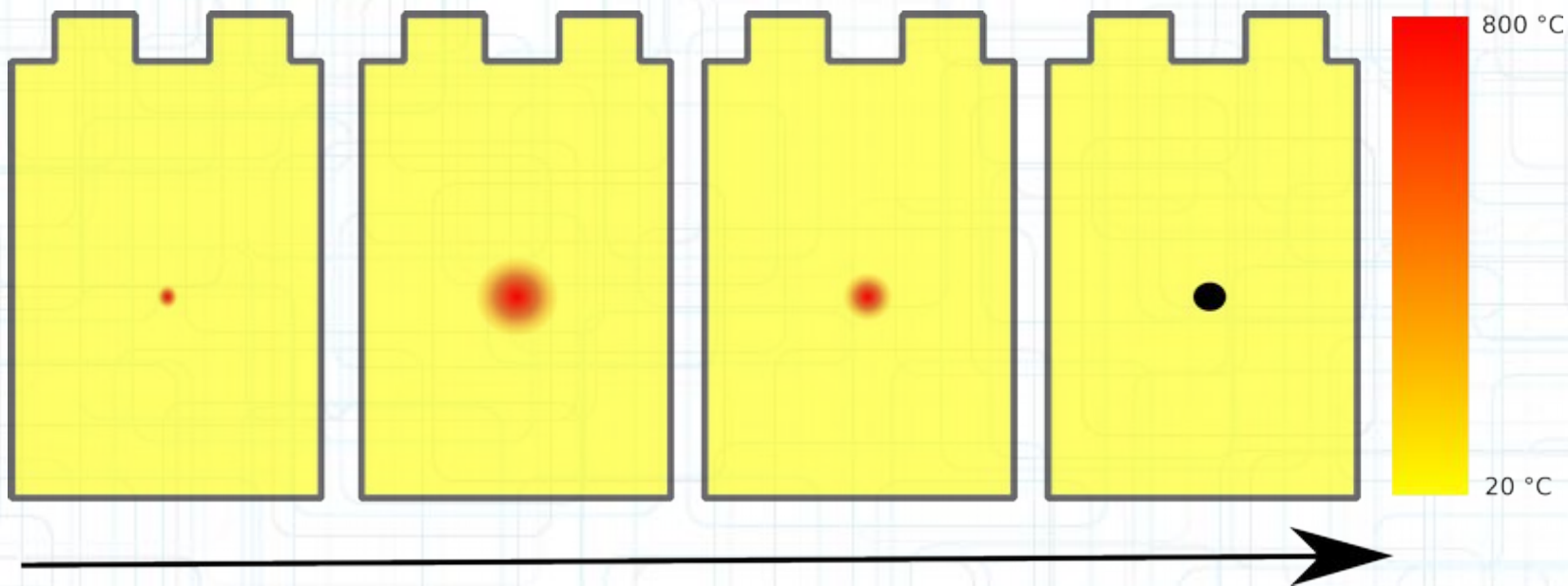
Runaway startet erst ab ca. 150 °C. Die Wärmeentwicklung bis zum 'Onset' basiert primär auf ohmscher Erwärmung durch den „Short“, ab ca. 250 °C setzen dann signifikante exothermische Zerfallsprozesse ein.

Ist die Runaway-Temperatur lokal erreicht und der betroffene Bereich ausreichend gross so setzt er sehr schnell in der gesamten Zelle ein.



# Zellchemie - Runaway

Reicht die Wärmeentwicklung nicht aus, so entsteht nur eine Fehlstelle. Die Selbstlimitierung erfolgt u.a. weil der Separator sich bei Erwärmung ausdehnt und damit lokal seine Ionen-Leitfähigkeit einbüßt. Solange der Separator nicht schmilzt wird der Kurzschluss damit limitiert. Diese Fehlstelle ist dann jedoch u.U. wieder ein Auslöser für weiteres Plating.





# Zellchemie - Runaway

Der Temperaturanstieg bis zum 'Onset' kann auch langsam erfolgen (Minuten bis Stunden) Sobald dieser jedoch erreicht ist beschleunigt sich die Erwärmung lokal rapide.

Die Erwärmung bis zum 'Onset' zehrt ihre Energie aus der Ladung der Zelle. In einer kühlen Lagerumgebung ist eine höhere Wärmeentwicklung nötig. Damit nimmt auch die nötige Größe des auslösenden 'Shorts' zu. Grössere 'Shorts' sind aber seltener und ab einer bestimmten Größe dann nur noch durch mechanische Beschädigung zu erreichen.

Von „ausser“ sind diese Vorgänge in der Zelle nicht einfach zu erkennen.

Bei kleiner Zellkapazität kann aus einer leicht erhöhten Selbstentladung auf Schäden geschlossen werden, bei grösseren Kapazitäten wird allerdings dieses Signal immer schwächer. Bei solchen Zellen können nur durch aufwändige Testläufe durch wiederholter langsamer Ladung/Entladung im niedrigen Zellenspannungsbereich ( $< 3.3\text{V}$ ) anhand kleiner, implusartiger Änderungen des Ladestroms problematische Zellen erkannt werden.

→ Micro-Shorts können nicht einfach ausgeschlossen werden, daher muss man die Wahrscheinlichkeit minimieren das sie Runaways auslösen.

# Zellchemie - Anode

- Zelle muss ausreichend Energie gespeichert haben, je höher der SOC desto wahrscheinlicher.
- Hohe Umgebungstemperatur begünstigt Runaway.
  - **Kühl ( $< 20^{\circ}\text{C}$ ) und „leer“ lagern**



# Zellchemie - Anode

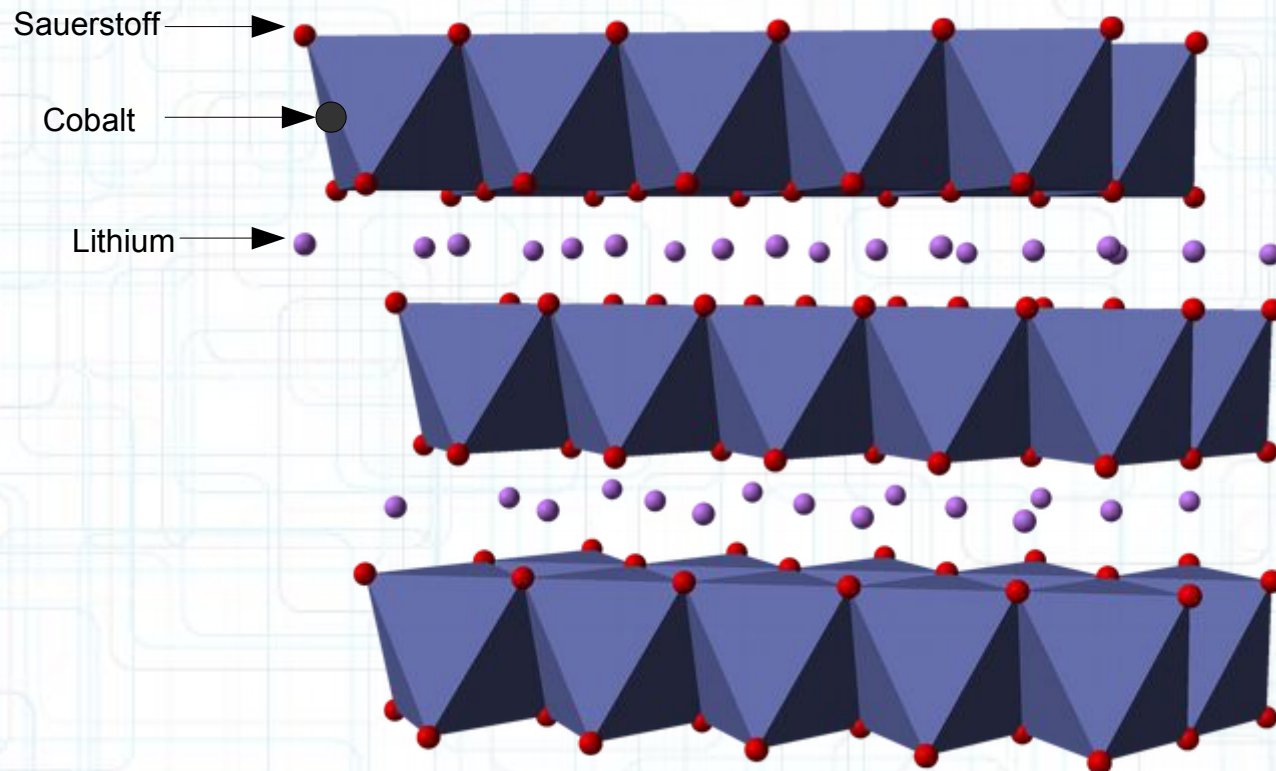
Faktoren für Entstehung von Plating:

- Hoher Ladestrom
- Tiefe Temperaturen (beim Laden)
- Alte/überlastete Zellen (dicker SEI-Layer)
- Fehlstellen (Herstellungsfehler/Schäden)
- Zu hoher Entladestrom (Erklärung s. Kathode)

→ Zellen niemals kalt mit hohen C-Raten aufladen!

# Zellchemie - Kathode

Kathode besteht aus Lithium-Metall-Oxiden, z.b.  $\text{LiCoO}_2$



Quelle: Wikimedia.org



# Zellchemie - Kathode

- Bei der Aufladung gibt die Kathode  $\text{Li}^+$  Ionen ab
- Bei der Entladung nimmt die Kathode  $\text{Li}^+$  Ionen auf
- Wie auch bei der Anode gibt es eine Übergangszone („Interface“) zum Elektrolyt.
- Im Gegensatz zur Anode wächst dort allerdings keine „SEI-Schicht“ an, stattdessen wandern Reaktionsprodukte ins Elektrolyt.

# Zellchemie - Kathode

Kathode steht bei hohen Entladeraten unter mechanischer Spannung.

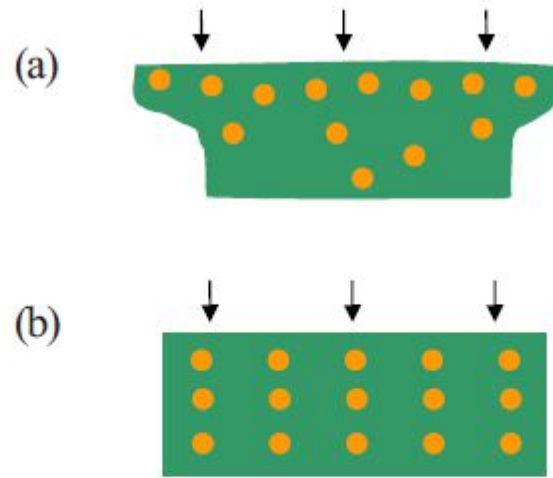
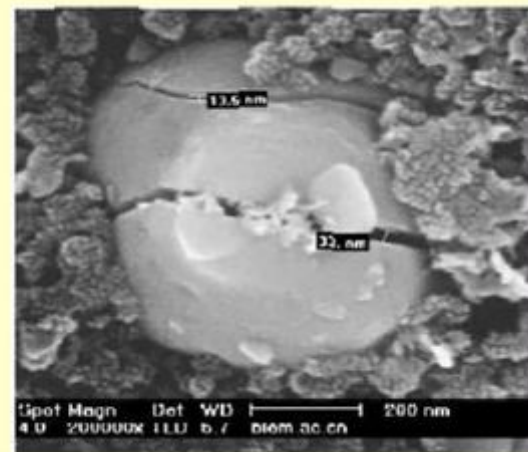
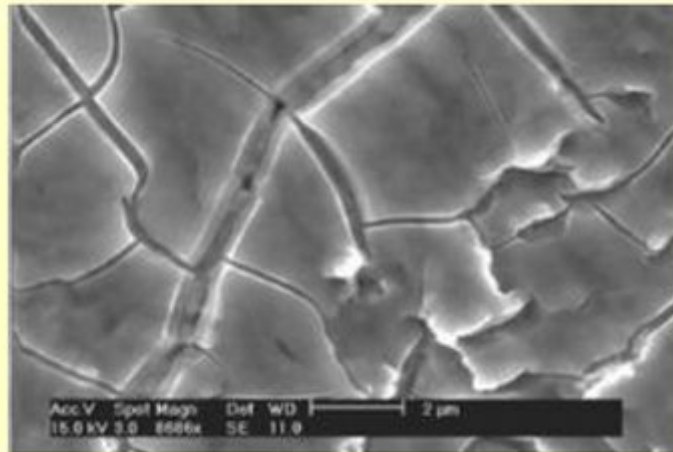


FIG. 2. (Color online) (a) When the rate of discharging is high, the distribution of lithium in the active particle is inhomogeneous, which causes a field of stress in the particle. (b) When the rate of discharging is low, the distribution of lithium in the particle is negligible. The arrows indicate the direction of lithium insertion.



# Zellchemie - Kathode

Zu hohe Entladeraten, insbesondere bei tiefen Temperaturen führen zu Rissen und Brüchen in der Kathode.



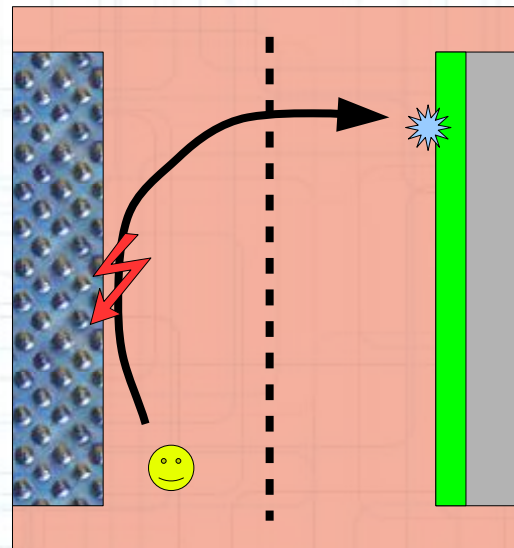
Quelle: Stress and Deformation Caused by Insertion in Li-ion Batteries,  
Department of Physics, Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA

→ Zellen niemals kalt hochbelasten!

# Zellchemie - Kathode

Zu hohe Temperaturen - auch lokal – und/oder Zellspannung ( $>4.1\text{V}$ ) führen zu Reaktionsprozessen (Oxidation) des Elektrolyts an der Kathode.

**Kathode**



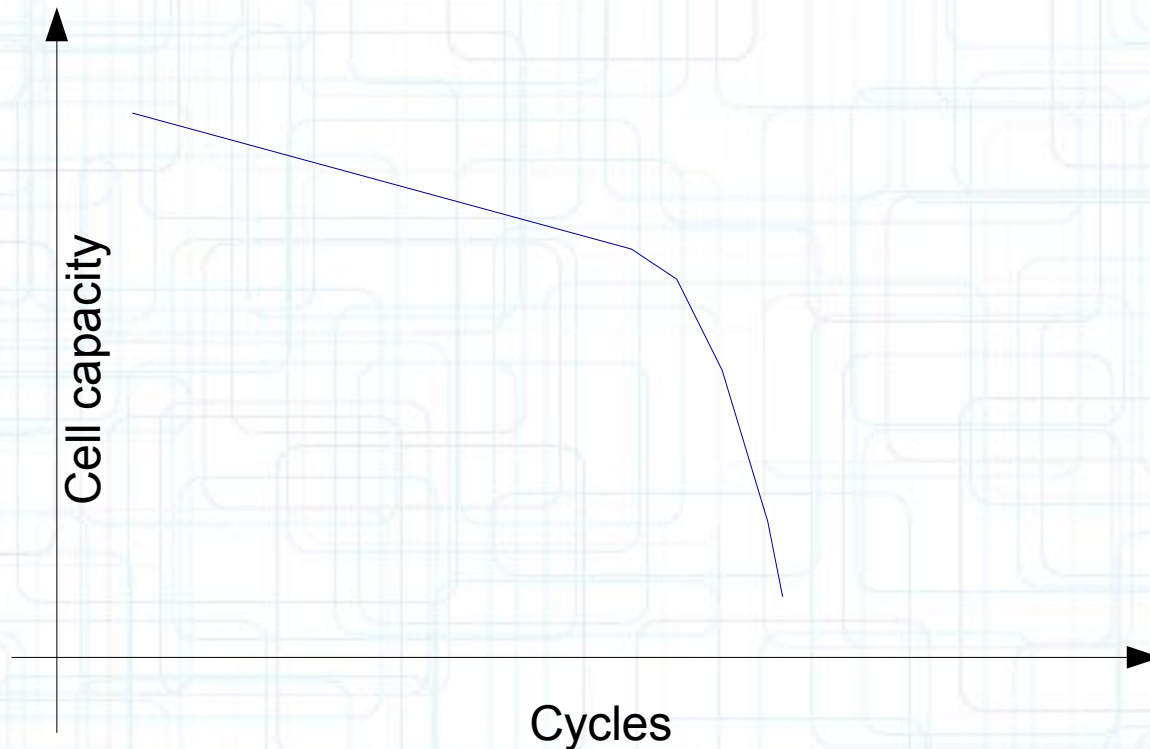
**Anode**

Die Reaktionsprodukte lagern sich dann primär am SEI-Layer der Anode ab → Erhöhung Innenwiderstand + Kapazitätsverlust

Diese Reaktionen erzeugen auch Gase (meist  $\text{CO}_2$ ), Hauptgrund für irreversible „Blähungen“ bei Überbelastung / Lagerung im vollen Zustand (insb. bei hohen Temperaturen).



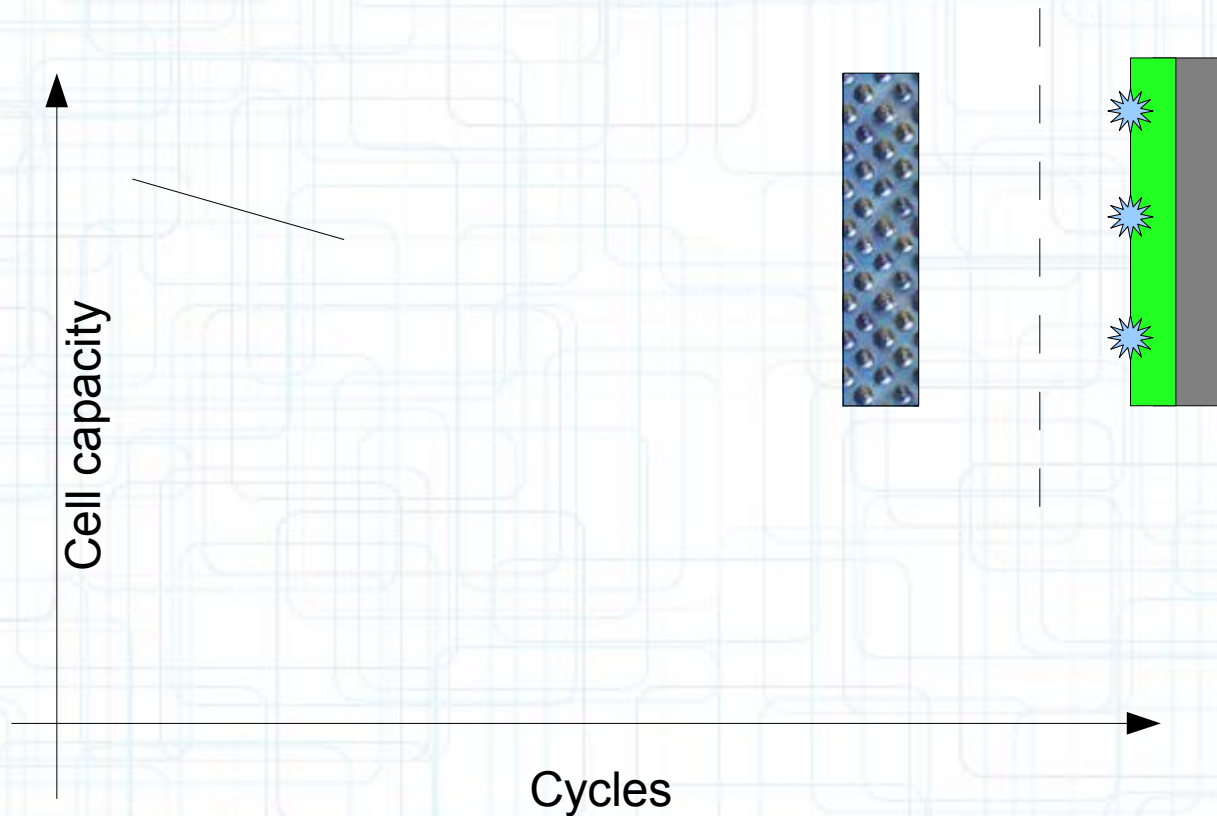
# Zellchemie - Kathode



Ansammlung von Oxidationsprodukten am SEI-Layer Hauptgrund für 'Knick' beim Kapazitätsverlust.

(Geht Hand in Hand mit einer Erhöhung des Innenwiderstands einher)

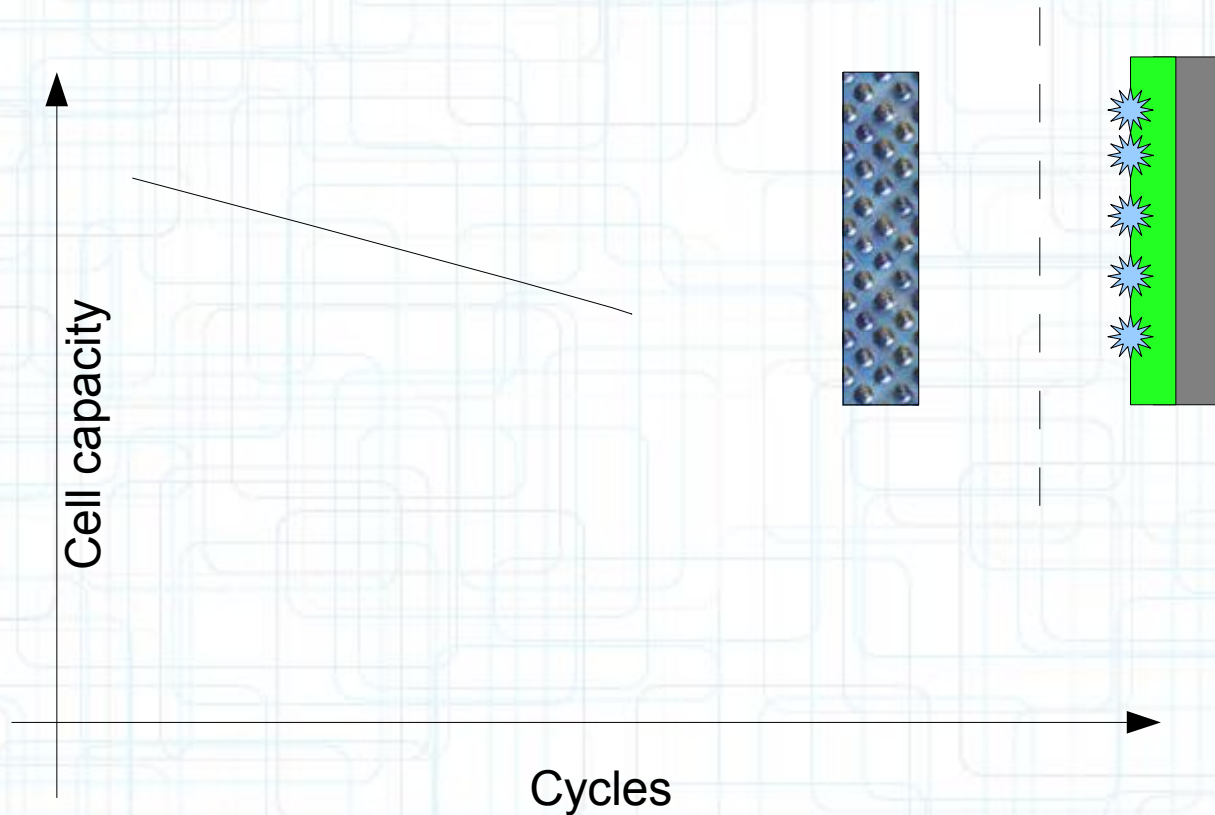
# Zellchemie - Kathode



Anfangs minimaler Effekt, SEI-Oberfläche noch ausreichend

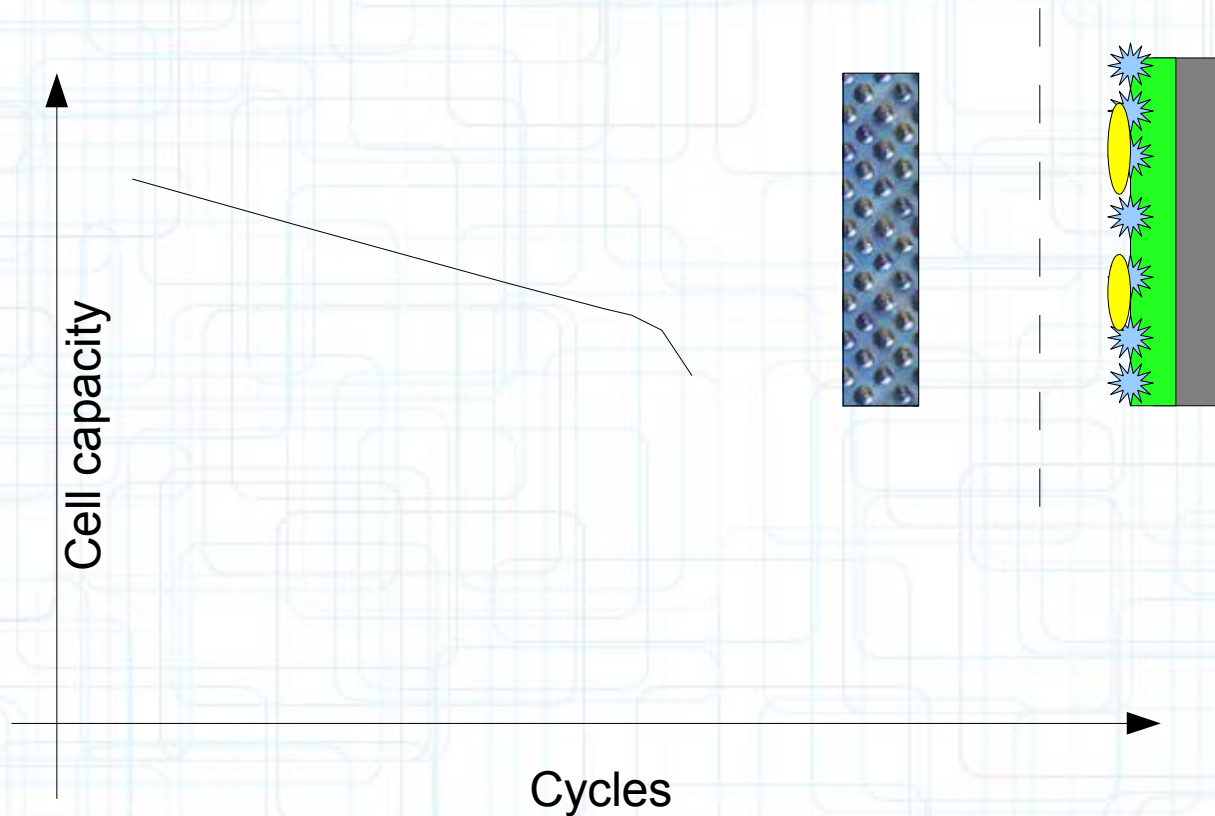


# Zellchemie - Kathode



Ansteigender Effekt, SEI-Oberfläche gerade noch ausreichend

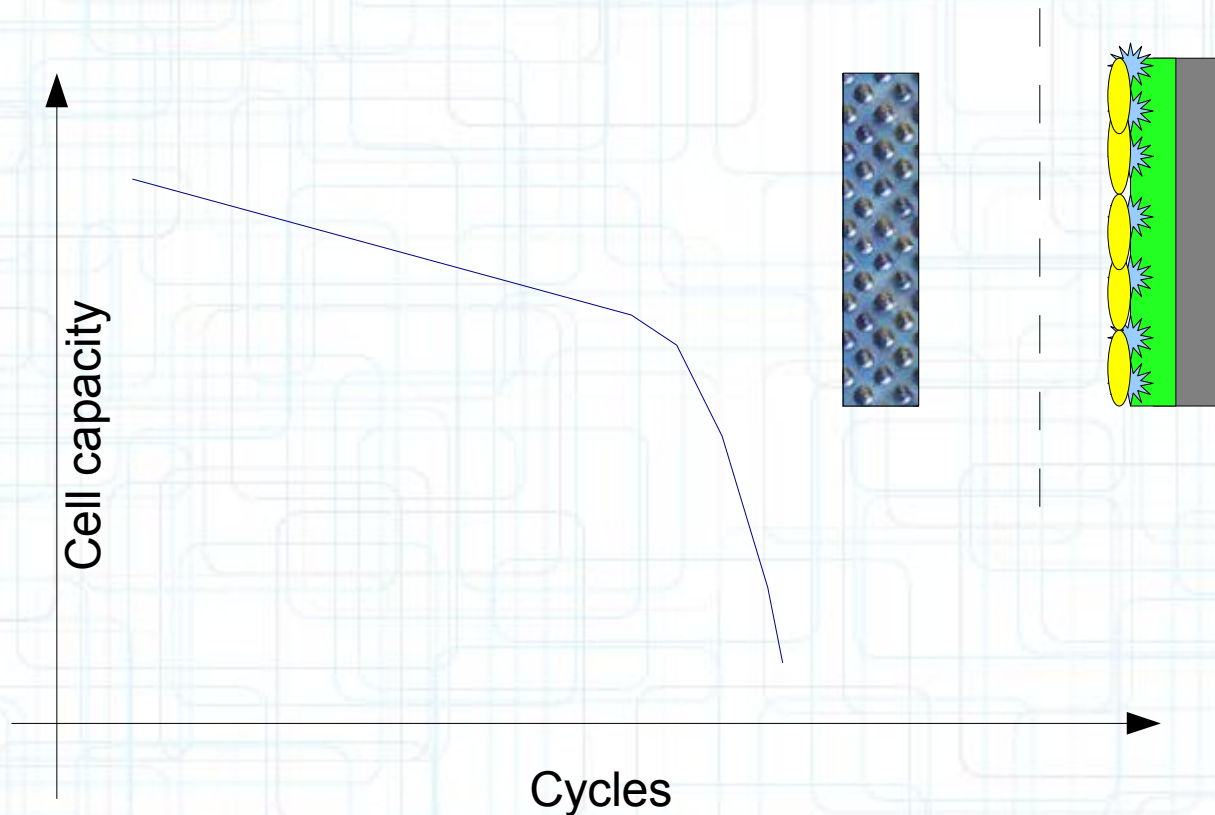
# Zellchemie - Kathode



Beginn der beschleunigten Alterung,  
Innenwiderstand deutlich angestiegen,  
Plating setzt ein, Lithiumverlust wird relevant.



# Zellchemie - Kathode



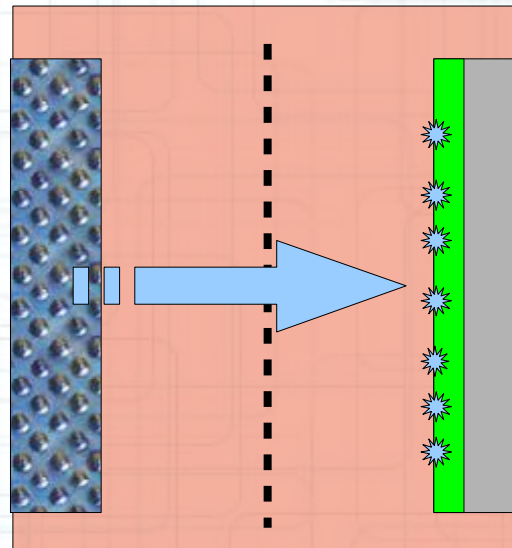
Plating wird dominierend, Lithiumverlust hoch,  
Zelle verliert deutlich Kapazität. Stark ansteigender Innenwiderstand.

→ **Daher: Zellen nicht überlasten / überladen!**

# Zellchemie - Kathode

Zu hohe Temperaturen führen auch zur Freisetzung von freien „Metallen“ an der Kathode.

**Kathode**



**Anode**

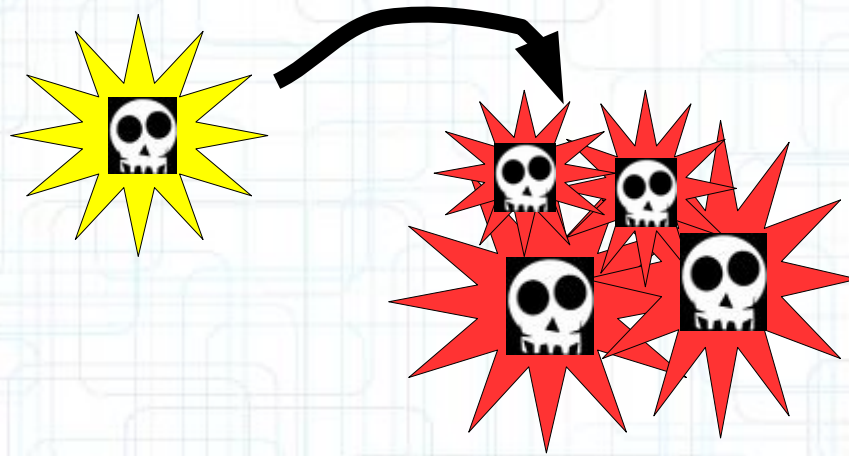
→ Bewirkt ebenso „Vergiftung“ des SEI-Layers

Problem betrifft vor allem bei  $\text{LiFePO}_4$  Zellen → Auslösung von Eisen bei Temperaturen  $> 45^\circ\text{C}$ .

→ Zellen nicht in zu warmer Umgebung lagern!



# „Schadensgedächtnis“



Zellschäden akkumulieren sich im Laufe der Benutzungsdauer

Eine Zelle vergisst keine Misshandlung!

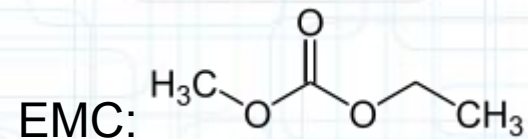
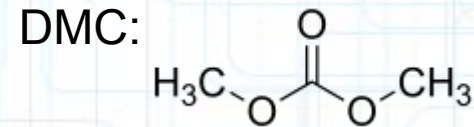
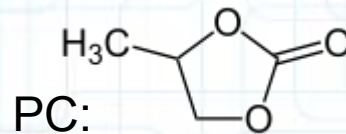
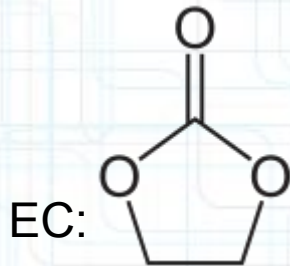
# Zellchemie - Elektrolyt

- Flüssig oder gelartig
- Drei Grundbestandteile:

- „Leitsalz“ (LiPo):  $\text{LiPF}_6$



- Organische Lösemittel, u.a.

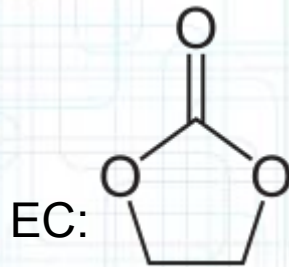


- Additive



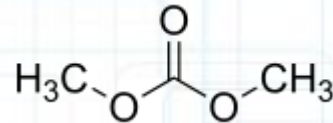
# Zellchemie - Elektrolyt

Das Mischverhältnis der organischen Lösemittel bestimmt ob es bei Raumtemperatur eher flüssig oder gelartig ist.



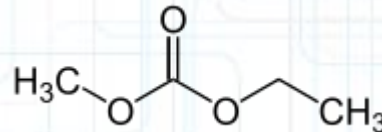
„Ethylencarbonat“

DMC:



„Dimethylcarbonat (Kohlensäuredimethylester)“

EMC:

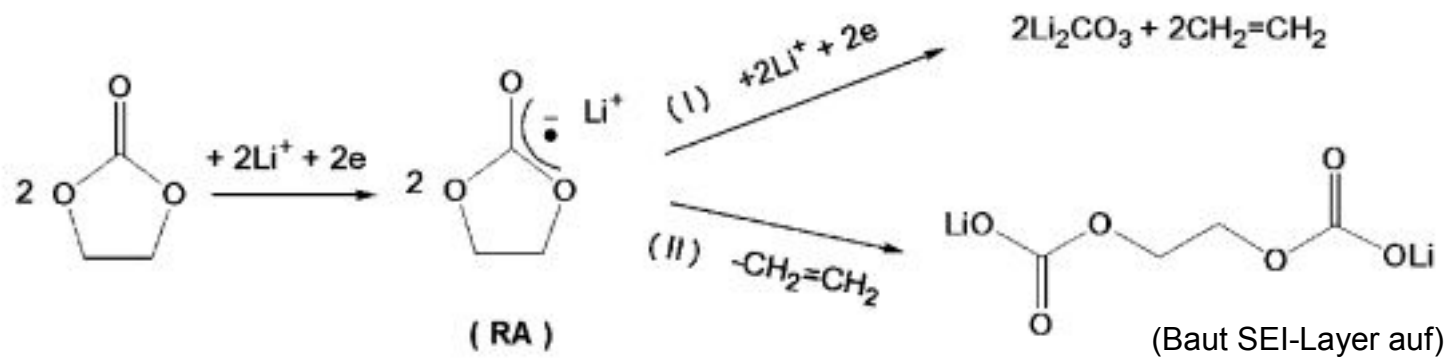


„Ethylmethylcarbonat (Kohlensäureethylmethylester)“

Vereinfacht: Je höher der EC Anteil am Mischverhältnis desto 'fester', dafür temperaturstabiler bei hohen Temperaturen.

# Zellchemie - Elektrolyt

Ethylencarbonat (EC) ist immer in der Mischung enthalten da es für die Formierung des SEI-Layers auf der Anode notwendig ist



Quelle: A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 162 (2006) 1379–1394

EC  $\xrightarrow{\text{erster Zyklus, Formierung}}$  SEI-Layer



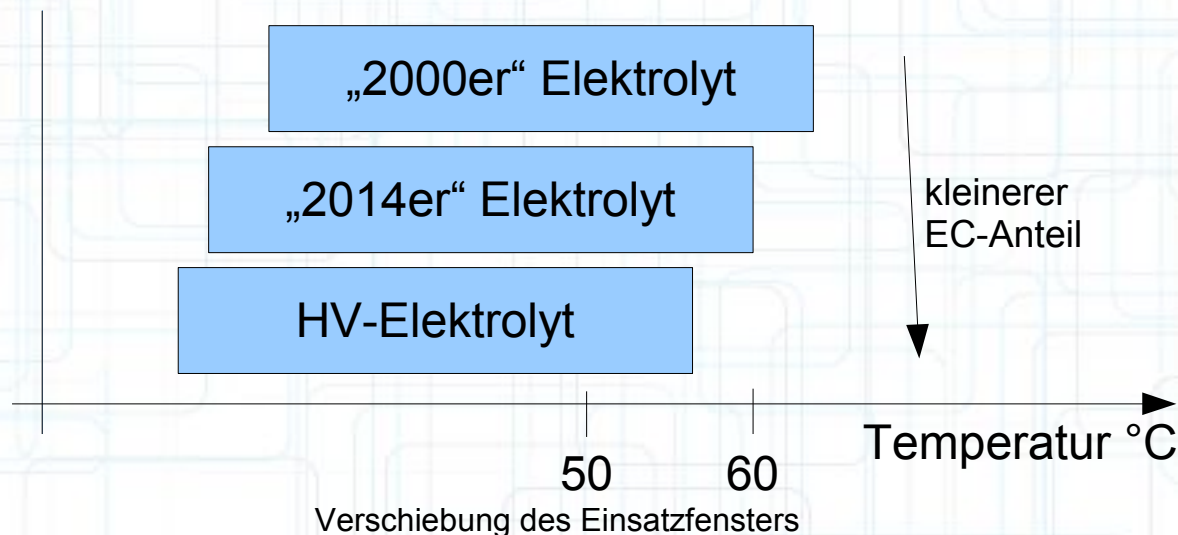
# Zellchemie - Elektrolyt

Mischverhältnis bestimmt Temperatur- und auch Spannungsfestigkeit.

EC/DMC 1:1 Elektrolyt wird ab ca. 4.25V instabil.

Im Vergleich: z.b. EC/DMC/Diethylcarbonat (DEC) im Verhältnis 3:3:4 ist stabil bis 4.5V.

EC-Anteil sank in den letzten Jahren ( $\sim 50\% \rightarrow \sim 25\%$ ).  
HV-Zellen haben auch kleinere Anteile EC im Elektrolyt und sind daher auch geringfügig weniger temperaturstabil.



# Zellchemie - Elektrolyt

Je nach Elektrolyt-Zusammensetzung ist die Formierung nach der ersten Ladung noch nicht vollständig beendet. Eine schonende Behandlung der Zelle in den ersten Zyklen kann daher sinnvoll sein.

Electrolyte-Type	Rev.Cap mAh/g (1st Cycle)	Irr.Cap mAh/g (1st Cycle)	Rev.Cap mAh/g (5th Cycle)	Irr.Cap mAh/g (5th Cycle)
EC+DEC+DMC (1:1:1)	306.5	51.8	310.8	85.9
EC+DEC+DMC+MA (1:1:1:1)	201.5	36.9	236.5	56.9
EC+DEC+DMC+EA (1:1:1:1)	210.4	49.9	214.2	68.5
EC+DEC+DMC+EP (1:1:1:1)	233.4	49.06	340.75	88.30
EC+DEC+DMC+EB (1:1:1:1)	272.0	55.6	309.46	90.86

Reversible and irreversible capacities of graphite electrodes (Li-C cell) in contact with various electrolytes.

Quelle: The Role of Electrolyte Upon the SEI Formation Characteristics and Low Temperature Performance of Lithium-Ion Cells with Graphite Anodes, M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, S. Greenbaum and S. Surampudi, Jet Propulsion Laboratory;  
MA = methyl acetat, EA = ethyl acetat, EP = ethyl propionate, EB = ethyl butyrate, PC = propylen carbonate



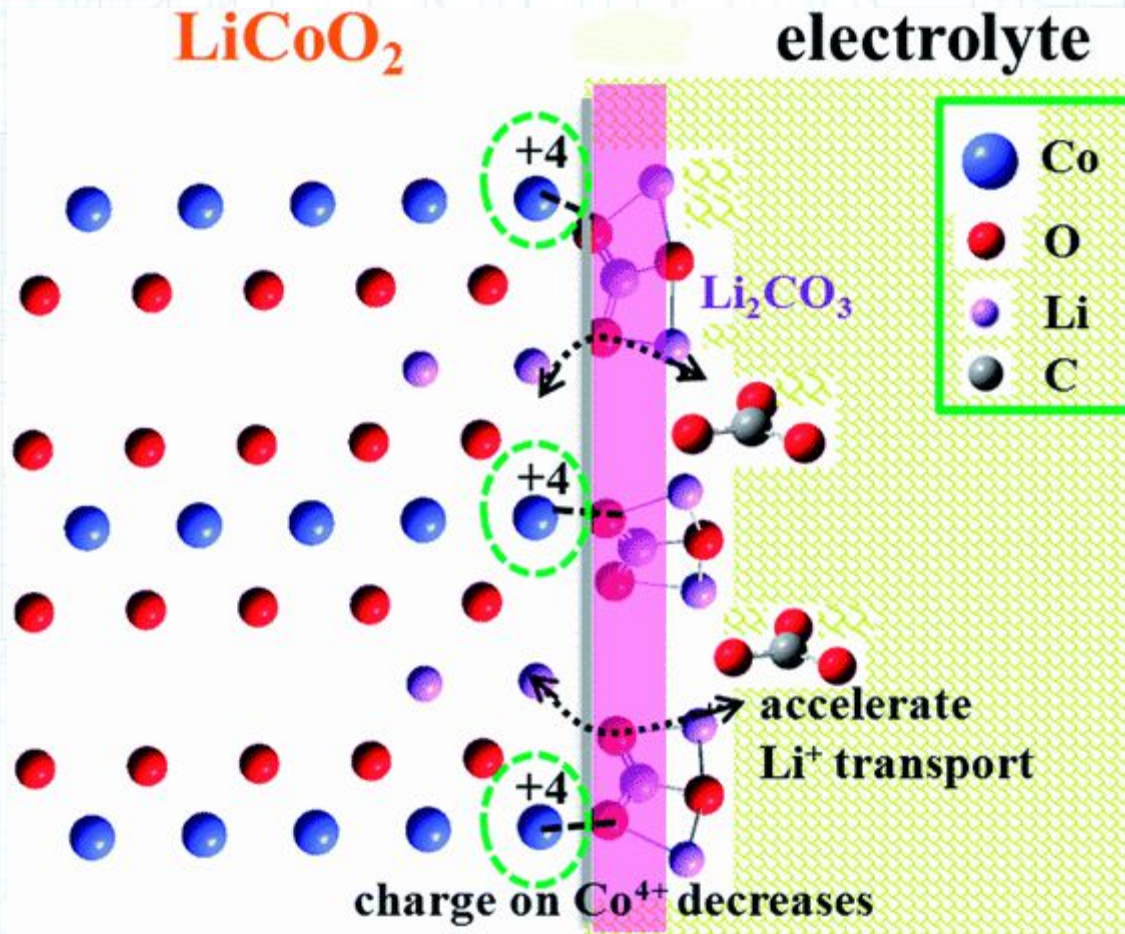
# Zellchemie - Additive

- Verbesserung der SEI-Formierung
- Schutz Kathode/Elektrolyt (Oxidationshemmung / Li-Retention)
- $\text{LiPF}_6$  Temperaturstabilisierung
- Überladungsschutz („Redox Shuttle“)
- Brandschutz („Fire-Retardant“)
- 'Wetting agent' (Herstellung, Benetzung der Elektroden)
- Korrosionsschutz Aluminiumableiter

**Stand 2014: Etwa 3-5 Additive in jeder Zelle**

# Zellchemie - Additive

Beispiel: Verbesserte Kathodenstabilität durch Additiv  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei HV-Zellen



Quelle: Effect of lithium carbonate precipitates on the electrochemical cycling stability of  $\text{LiCoO}_2$  cathodes at a high voltage, RSC Advances, Issue 20, 2014



# Versagen

Spannungsabhängig:

## **Zu hoch ( $> 4.25V$ ):**

Kathode:

Stress durch  
extreme Delithiierung

Anode:

Lithium-Plating  
→ Li-Dendritenbildung

Elektrolyt:

Zerfall (Oxidations-  
prozesse an der Kathode)

## **Zu niedrig ( $< 2V$ ):**

Kathode:

Stress durch  
hohe Lithiierung,  
Sauerstofffreisetzung

Anode:

Kupferableiter  
löst sich auf  
→ Cu-Dendritenbildung

Elektrolyt:

# Versagen

Temperaturabhängig:

**Zu hoch ( $> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $> 55\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei neueren Zellen):**

<u>Kathode:</u>	<u>Anode:</u>	<u>Elektrolyt:</u>
-----------------	---------------	--------------------

Sauerstofffreisetzung

SEI-Zusammenbruch

Zerfall

Erhöhte Gefahr eines Thermal Runaways!

**Zu niedrig ( $< 15\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hohe C-Rate):**

<u>Kathode:</u>	<u>Anode:</u>	<u>Elektrolyt:</u>
-----------------	---------------	--------------------

Stress durch zu  
hohem  $\text{Li}^+$ -Flow,  
Bruch/Risse  
(bei Entladung)

Lithium-Plating  
(bei Aufladung)



# Versagen

Lastabhängig (zu hoher Strom):

## **Zu hoch (Entladung):**

<u>Kathode:</u>	<u>Anode:</u>	<u>Elektrolyt:</u>
-----------------	---------------	--------------------

Oxidation des Elektrolyts  
(ins. bei hohen Temp.)

Akkumulation  
Abbauprodukte

Zerfall

Stress durch hoher  
Li+-Flow, Bruch / Risse  
(insb. bei niedrigen Temp.)

## **Zu hoch (Ladung, ins. bei niedrigen Temperaturen):**

<u>Kathode:</u>	<u>Anode:</u>	<u>Elektrolyt:</u>
-----------------	---------------	--------------------

Plating

# Versagen

„Geblähte“ Zellen unterteilen sich in zwei verschiedene Arten:

## „Reversible“ Blähung:

- tritt bei Hochstromentladung auf, bildet sich nach Abkühlung zurück
  - Grund: Verdampfende Anteile des Lösemittel im Elektrolyt
  - Anzeichen für Überlast, aber Zelle kann noch benutzt werden.

## „Irreversible“ Blähung:

- bildet sich nach Abkühlung nicht zurück.
  - Grund: Zerfallsprozesse des Elektrolyts bilden  $\text{CO}_2$  und andere Gase.
  - Anzeichen für Defekte in der Zelle. Mit Kapazitätsverlust und erhöhtem Innenwiderstand ist zu rechnen.
  - Wenn bei Tiefentladung aufgetreten sofort Zelle entsorgen.  
Schäden an der Kathode einhergehend mit Sauerstofffreisetzung wahrscheinlich!



# Versagen

Beschädigte Zellen riechen 'süßlich' / 'fruchtig' falls Elektrolyt austritt.

Solche Zellen sofort entsorgen. Nur mit Schutzhandschuhen anfassen, Leitsalz im Elektrolyt ist giftig und ätzend. Einige Additive ebenso.

## **Leitsalz („LiPo“) $\text{LiPF}_6$ :**

R34: Verursacht Verätzungen.

R24: Giftig bei Berührung mit der Haut.

R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

## **Leitsalz („LiFePo“) $\text{LiBF}_4$ :**

R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

R31: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.

R34: Verursacht Verätzungen.

R36/37/38: Reizt die Augen, die Atmungsorgane und die Haut.

R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

R11: Leichtentzündlich.

# Langes Leben

- Kühl, trocken und leer (3.7V / Zelle) lagern ( $< 20\text{ °C}$ )
- Vor Laden und Entladen auf Arbeitstemperatur bringen
- Niemals überladen ( $> 4.2\text{V/Zelle}$ , entspr.  $> 4.25\text{-}4.35\text{V/Zelle}$  bei HV)
- Niemals tiefentladen ( $< 3.0\text{V/Zelle}$  und falls mal doch sofort wieder aufladen!)
- Arbeitstemperatur  $> 25\text{ °C}$ , optimal  $30 - 40\text{ °C}$
- Nur solange auf Arbeitstemperatur halten wie unbedingt nötig
- Nicht übermäßig warm betreiben ( $< 55\text{-}60\text{ °C}$ )

## Noch längeres Leben:

- Nicht bis  $4.2\text{V}$  laden (Zykluslebensdauer bei Ladung bis nur  $4.1\text{V}$  verdoppelt\*)
- Nicht tiefentladen, flache Zyklen (Lebensdauer bei  $< 70\%$  DOD verdoppelt\*)
- Niedrige Lasten, nicht schnellladen (insb. bei niedrigen Temperaturen)

\* insb. für niedrige Lasten



# Abspann

Erstellt von

Dipl.-Ing. Frank Siegert  
eMail [frank@wizards.de](mailto:frank@wizards.de)

Juni 2015.



*Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons  
Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter  
gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz.*

## References / Quellennachweise:

Seite 6: Illustration: Wikipedia, Quelle: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PSE.png>

Seite 7 und 8: Tabellen: Battery University, Quelle:  
[http://batteryuniversity.com/learn/article/how\\_to\\_prolong\\_lithium\\_based\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_prolong_lithium_based_batteries)

Seite 21 und 22: Bilder Lithium Pouch Cell, Quelle:  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:3.7V\\_1000mAh\\_Li-Polymer\\_Battery.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:3.7V_1000mAh_Li-Polymer_Battery.jpg)  
<https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Lipolyo4rp.jpg>

Seite 25: A Distributed Analytical Electro-Thermal Model for Pouch-Type Lithium-Ion Batteries  
Maryam Yazdanpour, Peyman Taheri, Abraham Mansouri, and Majid Bahramia,  
Laboratory for Alternative Energy Conversion (LAEC), School of Mechatronic  
Systems Engineering, Simon Fraser University, Surrey, BC V3T 0A3, Canada, Department of  
Mechanical Engineering, American University in Dubai, Dubai 28282, UAE, Journal of The Electrochemical  
Society, 161 (14) A1953-A1963 (2014), Seite 1962

Seite 30: File:Schematic of a Li-ion battery.jpg, Public Domain,  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic\\_of\\_a\\_Li-ion\\_battery.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_of_a_Li-ion_battery.jpg)

Seite 33: Nanoporous Carbon, Development of Improved Molecular Models of Amorphous Nano-porous Materials,  
Gubbins Group, <http://chumba.che.ncsu.edu/research.html>

Seite 36: : 'A snapshot of the interfaces between the graphitic anode, a representative SEI, and the electrolyte.'  
The University of Chicago, Searle Chemistry Laboratory, 2012, Martin McCullagh, Ruibin Liang,  
<https://vothgroup.uchicago.edu/research/renewable-energy-materials>

Seite 41: Archer Group, Electrochemical Energy Storage, Dendrite propagation, 348 Olin Hall  
Cornell University, Ithaca, NY 14853, [https://archergroup.cbe.cornell.edu/dend\\_grw.html](https://archergroup.cbe.cornell.edu/dend_grw.html)

Seite 42: Lithium Plating in Lithium-Ion Cells, Albert H. Zimmerman and Michael V. Quinzio  
The Aerospace Corporation, Presented at the NASA Battery Workshop 16-18 November 2010, pg. 9

Seite 46: A general discussion of LiIon Battery safety, Dan Doughty, E. Peter Roth, The electrochemical society  
Interface 2012. pg 39 (Modified: Red arrow inserted, Verändert: Roter Pfeil eingefügt)

Seite 52: File:Lithium-cobalt-oxide-3D-polyhedra.png, Public Domain,  
<https://en.wikipedia.org/wiki/File:Lithium-cobalt-oxide-3D-polyhedra.png>

Seite 54: Effect of Ion flow on cathode. Journal of applied Physics 108, 073517 2010, Kejie Zhao, Matt Pharr,  
Joost J. Vlassak, and Zhigang Suo, School of Engineering and Applied Sciences and Kavli Institute,  
Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA, pg 2

Seite 55: Stress and Deformation Caused by Insertion in Li-ion Batteries, Department of Physics,  
Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA

Seite 66: A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 162 (2006) pg. 1379

Seite 68: The Role of Electrolyte Upon the SEI Formation Characteristics and Low Temperature Performance of  
Lithium-Ion Cells with Graphite Anodes, M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, S. Greenbaum and S. Surampudi,  
Jet Propulsion Laboratory;

Seite 70: Effect of lithium carbonate precipitates on the electrochemical cycling stability of LiCoO<sub>2</sub> cathodes at a high  
voltage, RSC Advances, Issue 20, 2014

## Danksagung:

Ich bedanke mich bei Gerd Giese für sein hilfreichen Tips und Korrekturlesen sowie Ludwig Retzbach für seine  
hilfreichen Hinweise. Auch gilt mein Dank RC-Network.de für die Bereitstellung einer Plattform für Diskussionen über  
Lithium-Akku Technologie.