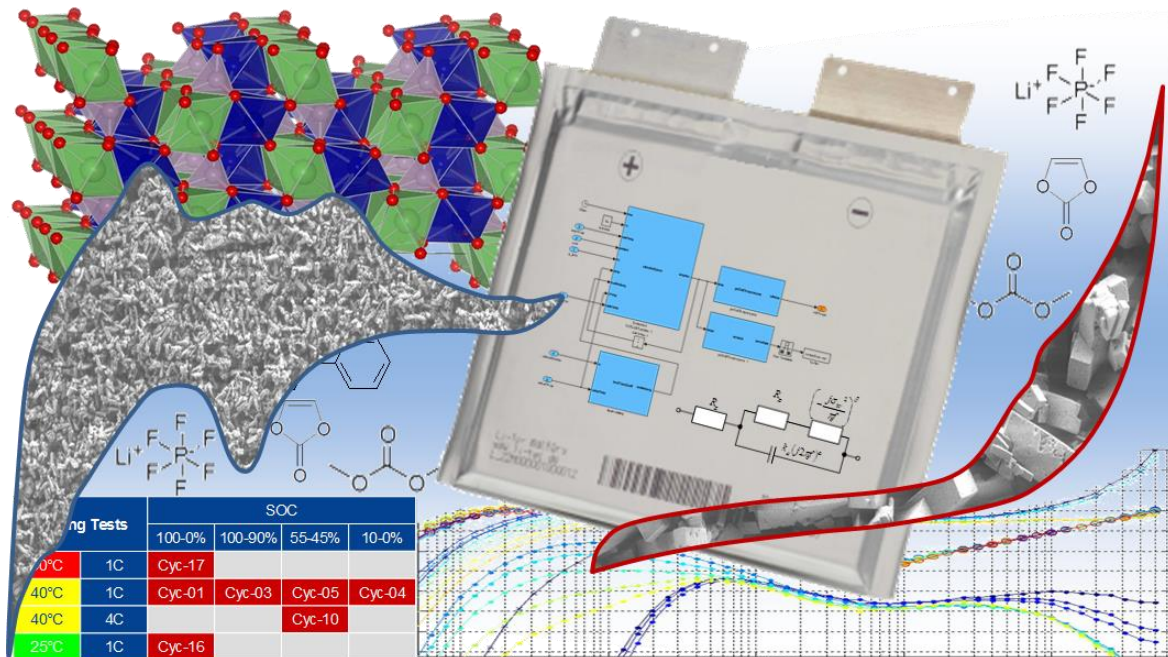




## Fünf-Volt-Lithiumionen-Zellen mit hoher Lebensdauer bei hoher Entladetiefe für Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeuge



## Abschlussbericht des Verbundprojekts Li-Five





März 2013

## BMBF-Rahmenkonzept „LIB2015“ im Förderprogramm „WING“

### *Fünf-Volt-Lithiumionen-Zellen mit hoher Lebensdauer bei hoher Entladetiefe für Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeuge*

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und vom Projektträger Jülich (PTJ) betreut.

Der Bericht stellt die Ergebnisse aus dem Verbundprojekt vor. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

#### **Förderkennzeichen:**

03X4613A	Continental AG
03X4613B	Deutsche ACCUotive GmbH
03X4613C	BASF SE
03X4613D	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, (RWTH-ISEA)
03X4613E	Clariant
03X4613F	Li-Tec Battery GmbH
03X4613G	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, (ZSW)

#### **Unterauftragnehmer:**

Daimler AG, Unterauftrag der Deutschen ACCUotive  
Technische Universität Chemnitz, (TUC), Unterauftrag der Continental  
Bar Ilan Universität, Unterauftrag der BASF

**Projektlaufzeit:** 01.03.2009 - 28.02.2013





## Autoren

Continental	Dr. Markus Schweizer-Berberich, Dipl.-Chem. Michael Schiemann, Dipl.-Ing.
ACCUotive	Tim Mitsch, Dipl.-Ing.
Clariant	Dr. Christian Brünig, Dipl.-Chem.
BASF	Dr. Günter Semrau, Dipl.-Chem.
Li-Tec	Dr. Dietrich Goers, Dipl.-Chem.
ZSW	Dr. Mario Wachter, Dipl.-Ing. Brita Emmermacher, Dipl.-Ing. (FH) Dr. Harry Döring, Dipl.-Ing.
RWTH-ISEA	Stefan Käbitz, Dipl.-Ing. Prof. Dr. Dirk Uwe Sauer, Dipl.-Phys.
TU Chemnitz	Dr. Uwe Tröltzsch, Dipl.-Ing. Paul Büschel, Dipl.-Ing.
Bar Ilan University	Prof. Dr. Aurbach, Dipl.-Chem.

Die Autoren und die beteiligten Institute und Firmen bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung und für die Betreuung durch den Projektträger Jülich.

Teile dieses Berichts sind aus dem Projektantrag entnommen und werden nicht explizit gekennzeichnet.



## Zusammenfassung und Ausblick

Das Projekt Li-Five lief über 4 Jahre. Sieben Projektpartner und drei Unterauftragnehmer haben die Entwicklung von neuartigen 5V Lithiumionen Zellen verfolgt. Die Entwicklung gliederte sich in zwei Themenschwerpunkte: zum einen die Materialentwicklung mit den Kathodenmaterialien, dazu passenden Elektrolyten und der Zellenherstellung, zum anderen dem Aufbau eines Verständnisses der Zellalterung mit intensiver Zellcharakterisierung bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen und geeigneter Simulationsalgorithmen. Um die Algorithmen über die gesamte Projektlaufzeit parallel entwickeln zu können wurden schwerpunktmäßig, bereits bekannte bzw. auch kommerzialisierte elektrochemische Systeme bezüglich ihres Alterungsverhaltens untersucht.

### Materialentwicklung

Von Süd-Chemie/Clariant wurden verschiedene Syntheserouten zur Darstellung des Hochvoltkathodenmaterials Lithiumkobaltphosphat getestet. Die Evaluierung der Ergebnisse ergab, dass die nasschemischen Verfahren (SC- und ZSW-Verfahren) den klassischen Festkörpersynthesen überlegen waren, da letztere zum Beispiel in Bezug auf die Stöchiometrie schwerer steuerbar sind. Beide nasschemischen Verfahren wurden im Labormaßstab weiterentwickelt, so dass phasenreine und feinpartikuläre Präparate erhalten werden konnten. Diese Eigenschaften sind Grundvoraussetzung für gute elektrochemische Ergebnisse. Die im Rahmen des Projekts durchgeführten Batterietests haben gezeigt, dass mit Standardelektrolyten keine ausreichende Zyklenfestigkeit mit Lithiumkobaltphosphat als Kathodenmaterial zu erreichen ist. Von Merck/BASF zur Verfügung gestellte Elektrolyte konnten die Zyklenfestigkeit verbessern, allerdings bei verringerten Kapazitäten. Zur Verbesserung der Zyklenfestigkeit des Kathodenmaterials wurden in der zweiten Projekthälfte Dotierungs- und Beschichtungsversuche von Seiten der Süd-Chemie/Clariant durchgeführt. Auch hier konnten phasenreine und feinteilige Muster synthetisiert werden. Die mangelnde Stabilität während der elektrochemischen Tests konnte durch Dotierung des Lithiumkobaltphosphats verbessert werden, aber auch hier zeigten sich verringerte Kapazitätswerte des Kathodenmaterials.

Süd-Chemie/Clariant hat Muster des neuartigen Lithiumkobaltphosphats, als auch das als Referenzmaterial definierte Lithiumeisenphosphat, den mit der Zellherstellung und Analyse betrauten Projektpartnern zur Verfügung gestellt.

Lithiumeisenphosphat ließ sich in Vollzellen mit „klassischen“ Lithiumionenelektrolyten mehr als 3500x zyklisieren. Die spezifische Kapazität der Kapazität von >150mAh/g konnte realisiert werden.

Lithiumkobaltphosphat wurde mit einer anfänglichen reversiblen Kapazität von bis zu 155mAh/g dargestellt. Erste Ansätze eines stabilen LCP Systems bis 100 Zyklen konnten mit einem Material niedrigerer Kapazität von ca. 110mAh/g verwirklicht werden.

Das Sicherheitsverhalten von Lithiumkobaltphosphat ist im Vergleich zu „klassischen“ Standardmaterialien wie Lithiumkobaltoxid als verbessert anzusehen. Es zeigte jedoch im Vergleich zum Referenzmaterial Lithiumeisenphosphat eine geringere intrinsische thermische Sicherheit. Durch Substitution von Teilen des Co durch Mn und Fe konnte das thermische Sicherheitsverhalten verbessert werden.

Die Unterschiede des Lithiumkobaltphosphats zu anderen Olivinen wie z.B. Lithiumeisenphosphat wurden vor allem auch in seiner Wechselwirkung mit den Elektrolyten von Merck / BASF intensiv untersucht. So zeigte sich eine spezifische Abbaureaktion, bei der freie HF Verunreinigungen im Elektrolyten den Phosphor im  $\text{LiCoPO}_4$  nukleophil angreifen und unter Wasserbildung abbauen. Ein neues, darauf angepasstes, Elektrolytssystem wurde von Merck entwickelt und dessen Leistungsfähigkeit konnte in Kathodenhalbzellen demonstriert werden. Es zeigte sich aber auch, dass diese Elektrolytentwicklung nicht nur kathodenseitig betrachtet werden darf. Zusätzlich ist eine Stabilisierung der Anode erforderlich.

Li-Tec hat im Projekt Zellen für die Projektpartner aufgebaut und bereitgestellt. Als Grundlage für die Parametrierung der entwickelten Alterungsmodelle dienen Zellen mit Lithiumnickelkobaltmanganoxid (NMC) als Standardsystem und mit Lithiumeisenphosphat (LFP) als Referenzsystem. Die Zellen wurden in seriennahen Prozessen produziert und zeigten eine niedrige Prozessstreuung.

Um die aufgetretenen Verzögerungen bei der Entwicklung der Hochvoltkathoden und des passenden Elektrolyten für weitere Alterungsexperimente zu nutzen, wurde eine zusätzliche Zellgeneration mit einer Blend-Kathode bestehend aus 80% LFP und 20% NMC eingeschoben. Die Blend-Kathode erforderte eine homogene Verteilung der beiden hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften sehr unterschiedlichen Aktivmaterialien. Diese Zellen wiesen, trotz zum Teil nur teilautomatisierter Herstellung, befriedigende Performance und eine akzeptable Prozessstreuung auf.

Zur Demonstration der entwickelten Hochvoltkathode mit LCP und des Hochvoltelektrolyten wurden von Li-Tec Demonstratorzellen hergestellt. Der Elektrolyt enthielt u.a. Additive, die speziell die Degradation des Lithiumkobaltphosphats verhindern können. Gegenüber dem Stand zum Projektanfang konnten alle Zelleigenschaften wie Kapazität, Innenwiderstand, Zyklenstabilität und irreversible Ladungsverluste im ersten Zyklus verbessert werden. Die in den Demonstratorzellen erreichte Zellperformance konnte jedoch in den durchgeführten Versuchen die Erwartungen nicht befriedigenden. Eine finale Erklärung für mögliche Ursachen gibt es zum Zeitpunkt des Projektabschlusses nicht.

Insgesamt konnten zahlreiche Erfahrungen mit der anspruchsvollen Thematik der Hochvoltsysteme gewonnen und die Zellperformance deutlich gesteigert werden. Diese Erkenntnisse werden dazu beitragen, Zellen mit hoher Betriebsspannung weiter zu entwickeln und konkret zu verbessern.

### **Lebensdauervorhersage mit geeigneten Algorithmen**

Die Untersuchungen der Alterung von Zellen mit unterschiedlicher Elektrochemie wurden am ISEA, am ZSW und bei Daimler durchgeführt. Hierzu wurden Testmatrizen zur Alterung mit Unterstützung von Continental und ACCUotive erstellt und die Zellalterung entsprechend der zuvor erarbeiteten Prüfroutinen vermessen. Die regelmäßigen Messungen bestanden aus Kapazitätstests, Widerstandsmessungen und Impedanzspektren der Zellen während der Alterungstests. Der Testzeitraum erstreckte sich je nach Zelltyp und Versuch über mehrere Monate (Blend-Kathoden) bis hin zu Zeitdauern deutlich über ein Jahr (NMC Kathoden). Hierbei wurden sowohl kalendarische Alterung als auch zyklische Alterung untersucht und Testparameter wie Stromstärke, Temperatur, Ladezustand und Zyklentiefe variiert.

Durch die Anzahl der Testpartner im Projekt war es möglich, die verschiedenen Randparameter für die Alterung intensiv zu untersuchen. Dies schaffte die Möglichkeit, entsprechend „engmaschig“ das Parameterfeld zu besetzen und entsprechende Korrelationen zur Alterung herauszuarbeiten und mit einer größeren Sicherheit die Parametrierung der Alterungsmodelle vorzunehmen.

Insbesondere die Vermessungen der Zellen mit NMC Kathode (eine herabskalierte, von Li-Tec kommerziell angebotene Zelle) bot eine ausgezeichnete Datenbasis, um unterschiedliche Modellansätze, mit dem Schwerpunkt die Zellalterung solide zu beschreiben und zu erproben.

Die kalendarische Zellalterung kann mittels gängigen Ansätzen aus der Literatur (z.B. Verhalten nach Arrhenius) gut beschrieben werden. Die Parametrierung des kalendarischen Modells hat, bedingt durch die umfangreichen Messdaten, sehr gut funktioniert. Demzufolge konnten Lebensdauervorhersagen hoher Güte durchgeführt werden. Neben der kalendarischen Modellierung der Zellen stand auch eine Betrachtung der zyklischen Zellalterung induziert durch Belastungsparameter im Fokus. Im Wesentlichen konnte eine plausible Superposition von kalendarischer und zyklischer Degradation gezeigt werden. Weiterhin konnten die bis dato nicht im Detail betrachteten Faktoren der zyklischen Alterung wie der Zyklenhub und der Einfluss des Stroms durch einen funktionellen Zusammenhang beschrieben werden. Zusammenfassend konnte insbesondere für die Modellierung der Zellen mit NMC Kathode ein Modell zur Beschreibung der kalendarischen und zyklischen Alterung sowie des Zusammenspiels dieser beiden Faktoren erzeugt werden.

Die Ergebnisse der Alterungstests wurden mit den Ergebnissen der post mortem Analysen verglichen. Bei Zellen mit NMC Kathode erscheint der Prozess der SEI-

Bildung als dominierender Alterungsprozess. Zellen mit LFP oder Blend-Kathode zeigten ein diffiziles Alterungsverhalten, welches nicht mit einem einzelnen dominierenden Alterungsprozess korreliert werden konnte.

Für die post mortem Analyse mussten zuerst die Prozeduren an das projektspezifische Zelldesign angepasst werden. Das unterschiedliche Alterungsverhalten der Zell-Chemien (NMC/Grafit, LFP/Grafit, LFP-NMC-Blend/Grafit) konnte bestätigt werden. Mithilfe eines einfachen Modells zur Diskussion der Kapazitätsabnahmen während der Zyklisierung von Anode, Kathode und Vollzelle konnte erklärt werden, dass in NMC/Grafit-Zellen die Anode eine besondere Empfindlichkeit gegenüber hoher Temperatur und NMC eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber hohen SOC Werten aufweist. Als dominierender Alterungseffekt für alle Zell-Generationen wurde der Verlust von aktivem Li in der Zelle (z.B. aufgrund von SEI-Wachstum auf der Grafit-Anode) gefunden.

Für die Alterung wurden zwei Aspekte als wesentlich angesehen: die kalendarische Zellalterung primär basierend auf Temperatur und Zellspannung, sowie die zyklische Zellalterung u.a. basierend auf dem SOC-Hub, der Stromrate, den Relaxationszeiten und dem Spannungsniveau.

Die im Projekt getesteten Einflüsse können Alterungsmechanismen initiieren, welche durch geeignete Modelle beschrieben werden können:

- Bildung von SEI auf Anode (und Kathode)
- Elektrolytzersetzung
- Volumenänderung der Aktivmaterialien beim Zyklisieren
- Korrosion der Ableiter
- Metallische Lithium-Abscheidungen auf der Anode
- HF-Bildung und damit Wasserbildung in der Zelle (Kettenreaktion)

Übliche Modelle basieren auf einem empirischen, einem semi-empirischen, oder auf einem physikalisch-chemischen Ansatz. Nach einer Literaturrecherche und dem Vergleich der Modellqualität, des Modellierungsaufwands und der Anwendbarkeit in Applikationen wurde ein semi-empirischer Ansatz als am aussichtsreichsten angesehen.

In einem phänomenologischen Modell wurde von Continental die Klemmspannung (funktional) als Antwort auf eine Leistungs- bzw. Stromanforderung beschrieben. Über ein Alterungsmodell wurde die Degradation des funktionalen Modells über die Lebenszeit dargestellt. Das thermische Modell lieferte die Verlustleistung und unter Berücksichtigung des konkreten Designs die für die Alterung entscheidende Temperatur. Die notwendigen Parameter wurden durch umfangreiche elektrische und thermische Messungen an Zellen mit NMC Kathode bestimmt.

Ein für die Alterungssimulation wichtiges Ergebnis stellt die Erkenntnis dar, dass eine ausreichend genaue Alterungsvorhersage durch eine Datenbasis gestützt werden muss, die ca. 30% der vorhergesagten Lebensdauer abdeckt.

Für verschiedene Alterungstests wurden von den Messpartnern Impedanzspektren vermessen und von der TU Chemnitz aufbereitet und ausgewertet, um das Zellverhalten besser verstehen zu können und eine Korrelation zur post mortem Analyse zu finden.

Die in Impedanzspektren bei kalendarischen Alterungsuntersuchungen beobachteten Parameterveränderungen weisen eine systematische Abhängigkeit von der aktuellen Kapazität auf und sind weitgehend unabhängig von den anderen Testbedingungen.

Zyklentests zeigten eine starke Ausnutzung der Aktivmaterialien bei hohen Ladezustandshüben in Form einer Verringerung des CPE-Exponenten  $\alpha$ . Dieses Verhalten wird mit einer Verteilung des Doppelschichteffektes in Verbindung gebracht. Ein niedriger Exponent wird durch eine breite Verteilung verursacht, was auf eine uneinheitliche Elektrodenmorphologie schließen lässt. Dies korreliert gut mit post mortem Analysen, bei denen eine verstärkte Streuung der Partikelgröße beobachtet werden konnte. Bei kalendarischer Alterung tritt eine vergleichbare Veränderung nur bei hohem Ladezustand und hohen Temperaturen auf. Damit bietet sich die Möglichkeit der Unterscheidung von kalendarischer und zyklischer Alterung.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren wesentlich größer ausfällt als die Ladezustandsabhängigkeit.

Bei ausschließlicher Betrachtung des Elektrodenhalbkreises konnte das LFP deutlich vom NMC Material unterschieden werden. Dies äußerte sich in einem flacheren Elektrodenhalbkreis beim LFP, was auf eine breitere Partikelgrößenverteilung schließen lässt. Derselbe Effekt konnte beim Blend Material beobachtet werden.

Der Bericht gliedert sich in einen allgemeinen Teil der in den Kapiteln 1-4 die Projektzielsetzung, -organisation und -ablauf darstellt. Diese Kapitel geben Hinweise auf die im Antrag gesetzten Ziele, die notwendigen Modifikationen, mögliche Weiterarbeit bzw. Verwertungsabsichten der Partner.

Kapitel 5 beschreibt die im Projektverlauf durchgeführten Arbeiten und die wissenschaftlichen Ergebnisse. Es ist der Hauptteil des wissenschaftlichen Abschlussberichtes.

Kapitel 6-7 fasst projektrelevante fremde und eigene Veröffentlichungen zusammen.

Kapitel 8 gibt Erklärungen zu den verwendeten Abkürzungen und Kapitel 9 listet die zitierte Literatur auf.





## Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung .....	25
1.1	Motivation und Problemstellung .....	25
1.2	Gesamtziel des Forschungsverbundes .....	27
1.3	Bezug zum BMBF-Rahmenprogramm LIB2015 .....	27
1.4	Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele .....	28
1.5	Projektstruktur – 2 Themenbereiche .....	29
2	Voraussetzungen der Projektdurchführung .....	30
2.1	Die Konsortialpartner .....	31
2.1.1	Continental AG (TAEM) .....	31
2.1.2	Deutsche ACCUotive GmbH .....	33
2.1.3	Clariant .....	34
2.1.4	BASF SE .....	36
2.1.5	Li-Tec Battery GmbH .....	37
2.1.6	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden- Württemberg (ZSW) .....	38
2.1.7	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (RWTH–ISEA) .....	40
2.2	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	41
2.2.1	Daimler AG (Unterauftrag der ACCUotive) .....	41
2.2.2	Technische Universität Chemnitz (Unterauftrag der Continental) .....	41
2.2.3	Bar Ilan Universität (Unterauftrag der BASF) .....	43
3	Wissenschaftlicher und technischer Stand .....	44
3.1	Wissenschaftlich-technischer Stand bei Projektbeginn .....	44
3.1.1	Problembeschreibung .....	44
3.1.2	Breitenwirksamkeit und Anwendungspotential .....	45
3.2	Internationaler Stand der Wissenschaft und Technik .....	45
3.2.1	Kathodenmaterial .....	45
3.2.2	Elektrolyt .....	46
3.2.3	Fertigungstechnik & Gehäuse .....	46
3.2.4	Komponenten einer Batterie .....	48
3.2.5	Eigenschaften von Lithiumionen-Zellen .....	49
3.2.6	Alterungsmodelle .....	51
3.3	Wissenschaftlich-technischer Stand bei Projektende .....	52
3.3.1	Zusammenfassung des technischen Standes bei Projektende .....	52
3.3.2	Fortsetzung der Arbeiten nach Projektende und Ausblick auf die Verwertungsplanung .....	55
4	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	58
4.1	Zeit- und Meilensteinplanung .....	58
4.1.1	Abbruchmeilensteine .....	59
4.2	Beschreibung der geplanten Umsetzungskette .....	60
4.2.1	Materialentwicklung .....	61
4.2.2	Materialfluss .....	61
4.2.3	Zellprüfung und Analyse .....	62
4.2.4	Alterungsmodelle .....	63

4.2.5	Untersuchung und Modellierung von Alterungseffekten .....	64
4.2.6	Ortsaufgelöste Modellierung .....	64
4.2.7	Lebensdauervorhersage .....	65
4.2.8	Unterstützung der Entwicklung der 5V-Zellen .....	66
4.3	Beschreibung der Arbeitspakete .....	66
4.3.1	Arbeitspaket 1: Materialentwicklung .....	66
4.3.2	Arbeitspaket 2: Zellaufbau und -test .....	66
4.3.3	Arbeitspaket 3: Prüfspezifikation & Testauswertung .....	67
4.3.4	Arbeitspaket 4: Zellprüfung & Analyse .....	67
4.3.5	Arbeitspaket 5: Alterungsmodell .....	68
4.4	Abweichungen im Projektablauf .....	68
4.5	Notwendigkeit einer Projektanpassung .....	69
5	Erzielte Ergebnisse .....	71
5.1	Materialforschung .....	71
5.1.1	Materialien für Generation 1 (NMC) .....	71
5.1.2	Materialien für Generation 2 (LFP) .....	72
5.1.2.1	Spezifikation LFP .....	72
5.1.2.2	Spezifikation Elektrolyt .....	73
5.1.3	Materialien für Generation 3 (Blend aus NMC und LFP) .....	74
5.1.4	Materialien für Generation 4 (5V Materialien) .....	75
5.1.4.1	5V Kathoden: Herstellungsprozess , Materialcharakterisierung und Optimierung .....	75
5.1.4.2	5V Elektrolyte: Herstellungsprozess und Optimierung .....	80
5.1.5	Charakterisierung der Generation 4 Materialien .....	81
5.1.5.1	Elektrochemische Basischarakterisierung der verschiedenen LCP-Proben: .....	81
5.1.5.2	Untersuchungen zur Elektrodenzusammensetzung und zu Zyklisierbedingungen .....	82
5.1.5.3	Wechselwirkung Kathode - Elektrolyt .....	84
5.1.5.4	Wechselwirkung Anoden – Elektrolyt .....	93
5.1.5.5	Laborzellen zur Materialcharakterisierung .....	95
5.1.5.6	LCP Kathode - Sicherheitsuntersuchungen .....	97
5.1.6	Mischphosphate .....	99
5.1.7	Stopp-/Go Meilenstein Zusammenfassung .....	107
5.2	Zellaufbau und Test .....	109
5.2.1	Standardzellen (Generation 1) .....	109
5.2.1.1	Zellformat .....	109
5.2.1.2	Zellfertigung .....	110
5.2.1.3	Elektrochemische Erstcharakterisierung .....	110
5.2.2	Referenzzellen (Generation 2) .....	111
5.2.2.1	Zellformat .....	111
5.2.2.2	Zellfertigung .....	111
5.2.2.3	Elektrochemische Erstcharakterisierung .....	112
5.2.3	Blend-Zellen (Generation 3) .....	115

5.2.3.1	Zellentwicklung .....	115
5.2.3.2	Zellformat.....	116
5.2.3.3	Zellfertigung .....	116
5.2.3.4	Elektrochemische Erstcharakterisierung .....	118
5.2.4	Demonstratorzellen (Generation 4).....	118
5.3	Prüfspezifikation .....	121
5.3.1	Literatur- und Normenrecherche: Alterungstests für Fahrzeugbatterien .....	121
5.3.2	Festlegung der Prüfmatrix und Definition der Prüfprogramme.....	121
5.3.3	Spezifikation der Prüfstände .....	125
5.3.4	Impedanzspektren zur vergleichenden Charakterisierung von beschleunigten und Standardtests .....	126
5.3.5	Aufbau einer zentralen Datenbank.....	129
5.4	Zellprüfung, Testauswertung und Analyse .....	129
5.4.1	Methodenentwicklung post mortem Analyse .....	129
5.4.2	Test und Ergebnisse der Generation 1 .....	132
5.4.2.1	Lagerungstest .....	132
5.4.2.2	Elektrische Zyklentests .....	134
5.4.2.3	Post mortem Analyse der Generation 1 .....	138
5.4.2.4	CT Analyse der Zellen der Generation 1 .....	144
5.4.3	Test und Ergebnisse der Generation 2 .....	145
5.4.3.1	Lagerungstest .....	145
5.4.3.2	Elektrische Zyklentests .....	148
5.4.3.3	Post mortem Analyse der Generation 2 .....	149
5.4.3.4	CT Analyse der Zellen der Generation 2 .....	157
5.4.4	Test und Ergebnisse der Generation 3 .....	158
5.4.4.1	Lagerungstest .....	158
5.4.4.2	Elektrische Zyklentests .....	161
5.4.4.3	Post mortem Analyse der Generation 3 .....	164
5.4.5	Test und Ergebnisse der Generation 4 .....	169
5.5	Alterungsmodell.....	173
5.5.1	Bestehende Modelle .....	173
5.5.1.1	Literaturrecherche.....	173
5.5.1.2	Schnittstellendefinition .....	176
5.5.1.3	Bewertungsmatrix und Priorisierung.....	177
5.5.1.4	Aus Modellen abgeleitete Vorgaben für die Messspezifikation .....	177
5.5.2	Das phänomenologische Modell .....	177
5.5.2.1	Grundlagen .....	177
5.5.2.2	Batteriemodell zur Spannungssimulation und Strom-/ Leistungsvorhersage.....	181
5.5.2.3	Batteriemodell zur Alterungsvorhersage.....	185
5.5.2.4	Grenzen der Alterungssimulation und Lebensdauervorhersage .....	187
5.5.2.5	Thermisches Modell .....	189
5.5.2.6	Ermittlung der thermischen Zellenparameter:.....	192
5.5.2.7	Thermisches Modell der Zelle und des Moduls .....	196

5.5.2.8	Batterieminutenmessungen .....	200
5.5.2.9	Parametrisierung neuer Zellen .....	202
5.5.2.10	Optimiertes Modell mit Diskussion der zyklischen Belastung .....	202
5.5.3	Impedanzorientiertes elektrochemisches Verhaltensmodell .....	207
5.5.3.1	Grundlagen .....	207
5.5.3.2	Untersuchungsumfang .....	209
5.5.3.3	Generation 1: Lithiumnickelmangankobaltoxid Kathode (NMC) .....	210
5.5.3.4	Generation 2: Lithiumeisenphosphat Kathode (LFP) .....	220
5.5.3.5	Generation 3: Blend Kathodenmaterial .....	222
5.5.3.6	Anpassung des elektrochemischen Verhaltensmodells an die 5V- Technik .....	224
5.5.3.7	Zusammenfassung .....	224
5.5.4	Korrelation eines orts aufgelösten Modells mit post mortem Daten .....	225
6	Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts .....	229
7	Dokumentation .....	231
7.1	Vorträge, Poster und Veröffentlichungen .....	231
7.2	Projektinterne Statusberichte .....	233
7.3	Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen .....	233
8	Abkürzungen und Glossar .....	235
9	Literaturverzeichnis .....	237

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Erwartete Entwicklung des Automobilmarktes im Übergang von konventionellen zu Hybrid- und Elektrofahrzeugen [1] zitiert in [2].....	25
Abbildung 2: Projektstruktur von Li-Five .....	29
Abbildung 3: Aufbau von Lithiumionen-Zellen.....	48
Abbildung 4: Umsetzungskette .....	60
Abbildung 5: Separation Separator mit Vliespolymer als Trägermaterial und keramischer Beschichtung [48].....	71
Abbildung 6: Messkurve spezifische Leitfähigkeit .....	74
Abbildung 7: Cyclisches Voltammogramm des Elektrolyten .....	74
Abbildung 8: Einfluss der Herstellungsprozedur auf das Erscheinungsbild von $\text{LiCoPO}_4$ .....	76
Abbildung 9: REM-Aufnahmen verschiedene LCP-Muster, SC-Verfahren .....	77
Abbildung 10: Röntgendiffraktogramme von zwei $\text{LiCoPO}_4$ -Mustern – Vergleich der metallischen Co-Verunreinigung.....	77
Abbildung 11: ZSW-Verfahren: Typische Partikelgrößenverteilung einer Labor-Probe (Laserbeugung).....	78
Abbildung 12: ZSW-Verfahren: Röntgendiffraktogramme in Abhängigkeit von der Prozessführung bei konstanter Gesamtstöchiometrie.....	79
Abbildung 13: ZSW-Verfahren: Partikelmorphologie und –größe in Abhängigkeit von der Prozessführung bei konstanter Gesamtstöchiometrie (Variante A) .....	80
Abbildung 14 ZSW-Verfahren: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Prozessführung bei konstanter Gesamtstöchiometrie (Variante A) .....	80
Abbildung 15: Vergleich der Lade- und Entladekapazitäten galvanostatischer Halbzellenmessungen ausgewählte LCP-Proben für den 1. Zyklus.....	82
Abbildung 16: Elektrochemie Muster „Colpo 110“ .....	83
Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zweier LCP Proben.....	85
Abbildung 18: XRD-Spektren der untersuchten LCP Proben .....	85
Abbildung 19: Entladung LCP, diverse Separatoren .....	86
Abbildung 20: XRD-Spektren der untersuchten LCP-Proben: Frisch (pristine) und zyklisiert mit Glassy Paper (GP) oder Polyethylen (PE) Separator .....	87
Abbildung 21: Raman-Spektren der untersuchten Proben.....	87
Abbildung 22: Zyklisierverhalten LCP mit angepasstem Elektrolyt.....	88
Abbildung 23: NMR Spektroskopie zur Analyse der Zersetzungsreaktion von $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , 1M $\text{LiPF}_6$ in EC:DMC=1:1; Polyolefinseparator.....	89
Abbildung 24: NMR Spektroskopie zur Analyse der Zersetzungsreaktion von $\text{LiCoPO}_4$ , 1M $\text{LiPF}_6$ in EC:DMC=1:1, Polyolefinseparator.....	90
Abbildung 25: REM-Bilder des unbehandelten Materials .....	91
Abbildung 26: REM-Bilder $\text{LiCoPO}_4$ in Kontakt mit LP30 .....	91
Abbildung 27: REM-Bilder $\text{LiCoPO}_4$ in Kontakt mit additiviertem Elektrolyt.....	91
Abbildung 28: Einfluss Elektrolytmenge auf das Zyklisierverhalten: Entladekapazität (links), irreversibler Verlust (rechts) .....	92
Abbildung 29: Einfluss der Konzentration des kathodenaktiven Additivs C1 auf Entladekapazität.....	92
Abbildung 30: Einfluss Additivkonzentration auf den irreversiblen Verlust .....	93

Abbildung 31: Halbzellenmessungen von Graphit in 1M LiPF <sub>6</sub> / E1 (a) ohne Additive, (b) mit Additiv C1, (c) mit Additiv A1 und (d) mit den Additiven C1 und A1.....	94
Abbildung 32: Halbzellmessung mit LCP-Kathoden in verschiedenen Elektrolyten: Erster Lade- und Entladezyklus .....	95
Abbildung 33: Halbzellmessung mit LCP-Kathoden in verschiedenen Elektrolyten: Kapazität beim Zyklisieren.....	96
Abbildung 34: DSC-Kurven (unten, durchgezogen) und TG-Kurven (unten, gestrichelt) sowie Gasentwicklung der LiCoPO <sub>4</sub> Elektrode (oben) .....	98
Abbildung 35: DSC-Kurven geladener LiCoPO <sub>4</sub> Elektroden in Gegenwart verschiedener Elektrolyte .....	99
Abbildung 36: Röntgendiffraktogramm „Colpo 162 AFV“ LiCo <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	100
Abbildung 37: REM-Aufnahme „Colpo 162 AFV“ LiCo <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	101
Abbildung 38: Elektrochemie Muster „Colpo 162“ LiCo <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	101
Abbildung 39: PSD / REM-Aufnahme „Colpo 195 AFV“ LiCo <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	102
Abbildung 40: Elektrochemie Muster „Colpo 195“ LiCo <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	102
Abbildung 41: PSD / REM-Aufnahme „Colpo 195 AFV_US“ LiCo <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	103
Abbildung 42: Elektrochemie Muster „Colpo 195_US“ LiCo <sub>0,66</sub> Fe <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	103
Abbildung 43: REM-Aufnahme „Colpo 200 AFV“ LiCo <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,33</sub> Mn <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	104
Abbildung 44: Elektrochemie Muster „Colpo 200“ LiCo <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,33</sub> Mn <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	104
Abbildung 45: Elektrochemie Muster „Colpo 198“ LiCo <sub>0,33</sub> Fe <sub>0,33</sub> Mn <sub>0,33</sub> PO <sub>4</sub> .....	105
Abbildung 46: Galvanostatische Lade/Entladekurven.....	106
Abbildung 47: DSC-Kurven der verschiedenen Mischphosphate im delithiierten Zustand nach dem Waschen und Trocknen. ....	107
Abbildung 48: SOC vs. OCV Kennlinie der Li-Five Generation 2 Zellen .....	113
Abbildung 49: Belastungstests von Generation 2 Zellen (links: ELA 0,5C - 5C, rechts: ELA 3C – 20C, jeweils Mittelwert aus 5 Zellen) .....	113
Abbildung 50: Zyklusstabilität der Generation 2 Zellen bei Standardbelastung.....	114
Abbildung 51: Zyklusstabilität der Generation 2 Zellen bei erhöhter Belastung .....	114
Abbildung 52: Voruntersuchung zur Rezepturentwicklung der Generation 3 in Halbzellen: Erster Zyklus verschiedener Kathodenblends mit Elektrolyt LP572 .....	115
Abbildung 53: Chronologische Auftragung der Lade- und Entladekapazitäten sowie (irreversiblen) Verluste im 1. Zyklus für Generation 3 Zellen .....	117
Abbildung 54: Zyklusstabilität der Generation 3 Zellen mit verschiedenen Elektrolyten, 23°C .....	118
Abbildung 55: Erster Zyklus LCP-Laborzellen mit Ladeschluss-Spannungen von 5,0V bzw. 5,2V .....	120
Abbildung 56: Impedanzspektren der LCP-Laborzellen mit EOCV von 5,0V bzw. 5,2V nach der Formation und nach 100 Zyklen mit C/2, .....	120
Abbildung 57: Ablaufdiagramm für den Parameteridentifikationstest am Beginn und Ende des Zellalterungstests .....	122
Abbildung 58: Testaufbau für zyklische Alterungstests von Zellen mit beidseitiger Kühlung und je ein Temperatursensor: Generation 1 (links), Generation 2 (rechts).....	126
Abbildung 59: Aufbau zur EIS Messung bei Generation 1 Lagerungstests. ....	126
Abbildung 60: Methoden zur Führung der Messleitung zur Impedanzspektroskopie.....	127
Abbildung 61: Auswirkung der Führung der Messleitung auf das Impedanzspektrum .....	128
Abbildung 62: Führung der Sense-Leitung bei verschiedenen Projektpartnern.....	128



Abbildung 63: Modell zur Kapazitätsverlustanalyse .....	131
Abbildung 64: Vergleich der ersten Lade/Entlade-Zyklen für gealterte und ungealterte Elektroden aus Zellen der Generation 1, die neu in Halbzellen verbaut und zyklisiert wurden. Links: Kathoden, rechts: Anoden .....	131
Abbildung 65: Leerlaufspannung der Generation 1 Zelle .....	132
Abbildung 66: Kapazitätsverlauf normiert auf die Anfangskapazität der Generation 1 Zelle im Alterungstest. (Mittelwerte als Linie, einzelne Zellen als Punkte).....	132
Abbildung 67: Arrhenius-Diagramm für Alterungsversuche an Zellen der Generation 1. Aufgetragen ist der logarithmierte relative Kapazitätsverlust gegenüber der reziproken Temperatur zu verschiedenen Alterungszeitpunkten in Tagen .....	133
Abbildung 68: Relativer Kapazitätsverlust bei verschiedenen Zellspannungen und einer Temperatur von 60°C. Scharparameter ist die Testdauer in Tagen .....	134
Abbildung 69: Relativer Kapazitätsverlauf für Vollzyklen bei einer Stromrate von 1C im Vergleich zu den korrespondierenden Lagerungstests. Ein deutlicher zusätzlicher Alterungseinfluss der Zyklen ist erkennbar .....	135
Abbildung 70: Relativer Widerstandszuwachs für Vollzyklen im Vergleich zu den korrespondierenden Lagerungstests. Auffällig ist das bessere Abschneiden des Tests bei Raumtemperatur. Die Zyklisierung hat in diesem Falle also einen positiven Effekt auf die Gesundheit der Zelle .....	135
Abbildung 71: Temperatureinfluss auf Kapazität und Widerstand bei Vollzyklen und 1C Stromstärke, Generation 1. ....	136
Abbildung 72: Einfluss der Stromrate bei 10% Zyklientiefe, 40°C und 50% mittlerem SOC. ....	137
Abbildung 73: Zyklentests ( $\Delta$ SOC= 10% bzw. 100%) bei 40°C, 1C Stromrate und einem mittleren Ladezustand von 50% SOC .....	137
Abbildung 74: Dicke, Massenbelegung und Porosität für (a) Kathoden und (b) Anoden der Zellen der Generation 1 .....	140
Abbildung 75: Alterungsanalyse für Zellen der Generation 1 auf Basis von Zyklisierungsdaten: Vergleich der Kapazitätsabnahmen von Vollzellen, Anoden und Kathoden .....	141
Abbildung 76: Mn-, Co- und Ni-Gehalte in den Anoden der Zellen der Generation 1 .....	142
Abbildung 77: Ortsaufgelöste <i>post mortem</i> Analyse der Zelle Cyc-10 der Generation 1 mit Positionen der analysierten Stellen. Die angegebenen %-Werte beziehen sich auf die Restkapazitäten (relativ zur Referenzzelle) .....	143
Abbildung 78: Aufnahme der Elektrodenschichten .....	144
Abbildung 79: Detektion von eingeschlossenen Luftblasen mittels CT-Analyse.....	145
Abbildung 80: Leerlaufspannung der Generation 2 Zelle .....	146
Abbildung 81: Arrhenius Diagramm bei 100% SOC bzw. 3,53V mit logarithmiertem relativem Kapazitätsverlust über der reziproken Temperatur für verschiedene Alterungszeitpunkte in Tage .....	146
Abbildung 82: Relativer Kapazitätsverlauf während Lagerung bei 50% SOC.....	147
Abbildung 83: Auffälligkeit in der Konstantspannungsphase bei 40°C und 50% SOC während eines Checkups .....	147
Abbildung 84: Relativer Kapazitätsverlust nach Zyklisierung bei 30°C und verschiedenen Stromraten .....	148
Abbildung 85: Relative Widerstandszuwachs nach Zyklisierung bei 30°C und verschiedenen Stromraten .....	149
Abbildung 86: Dicken und Massenbelegungen für (a) Kathoden und (b) Anoden der Zellen der Generation 2.....	151

Abbildung 87: Elementarzellen-Volumina der Phasen $\text{LiFePO}_4$ und $\text{FePO}_4$ in den Kathoden der Zellen der Generation 2.....	152
Abbildung 88: Kristallitgrößen der Phasen $\text{LiFePO}_4$ und $\text{FePO}_4$ in den Kathoden der Zellen der Generation 2.....	153
Abbildung 89: Fe-Gehalt in den Anoden der Zellen der Generation 2.....	153
Abbildung 90: Alterungsanalyse für Zellen der Generation 2 auf Basis von Zyklisierdaten: Vergleich der Kapazitätsabnahmen von Anoden und Kathoden .....	154
Abbildung 91: Ortsaufgelöste <i>post mortem</i> Analyse einer Referenzzelle Generation 2 .....	156
Abbildung 92: Ortsaufgelöste <i>post mortem</i> Analyse der Zelle Cyc-36 (zyklisiert mit 1C/1D bei 50°C) der Generation 2.....	156
Abbildung 93: CT Aufnahmen von Zellen der zweiten Generation.....	157
Abbildung 94: Spannungsverlauf der Generation 3 Zelle.....	158
Abbildung 95: Kapazitätsverlauf der Generation 3 Zelle während einer Lagerung bei 3,5V, 3,8V und 4,2V und verschiedenen Temperaturen (a .. c), bzw. der Vergleich der unterschiedlichen Lagerspannungen/SOC bei 40°C (d) .....	160
Abbildung 96: Auszug aus der ZSW <i>post mortem</i> Analyse: Bilanzierung des Lithiums in der Zelle .....	160
Abbildung 97: Einfluss der Stromstärke bei 30°C und 40°C; zum Vergleich je einen Lagerungsversuch.....	161
Abbildung 98: Kapazitätsverläufe der Zyklentests bei Generation 3. Vergleich der 40°C Tests untereinander und mit dem 3,8V Lagerungstest .....	162
Abbildung 99: Kapazitätsverläufe der Zyklentests im Übergangsbereich bei Generation 3. 162	162
Abbildung 100: Verlauf ausgewählter Zyklentests bei 40°C. Aufgetragen ist die Kapazität über die kumulierten entladenen Amperestunden.....	163
Abbildung 101: Einfluss der Stromstärke bei 50°C; zum Vergleich zwei Lagerungsversuche.....	163
Abbildung 102: Typische Lade/Entladekurve einer Vollzelle der Generation 3. Der Übergang zwischen LFP und NMC (bei ca. 8,2h) ist eingekreist .....	165
Abbildung 103: Analyse der Zellspannung und Elektrodenbalancierung einer Zelle der Generation 3. Aufbau der Zellspannung (grün) aus den in Halbzellen-Messungen gegen Li-Metall bestimmten Potentialen von Anode und Kathode.....	165
Abbildung 104: Vergleich der Spannungen einer Vollzelle der Generation 3 vor dem Alterungstests (nach Formierung und EPIT) und nach dem zyklischen Alterungstest (Zyklisierung im Übergangsbereich zwischen LFP und NMC mit 1C/1D bei 40°C). (a) Spannung, (b) Ableitung der Spannung nach der Kapazität (dU/dQ).....	166
Abbildung 105: Fe-Gehalt in den Anoden der Zellen der Generation 3.....	167
Abbildung 106: Alterungsanalyse für Zellen der Generation 3 auf Basis von Zyklisierdaten: Vergleich der Kapazitätsabnahmen von Vollzellen und Kathoden .....	168
Abbildung 107: Erster Zyklus von Demonstratorzellen der Generation 4 mit verschiedenen Parametern (vgl. Tabelle 20) .....	170
Abbildung 108: Zyklenstabilität für Demonstratorzellen der Generation 4 mit verschiedenen Parametern (vgl. Tabelle 20) .....	171
Abbildung 109: Erster Zyklus von Demonstratorzellen der Generation 4 mit verschiedenen LCP-Materialien (vgl. Tabelle 20) .....	171
Abbildung 110: Impedanzspektren der Generation 4 Zellen nach der Formation (vgl. Tabelle 20) .....	173
Abbildung 111: Veränderungs- und Alterungsprozesse an den Elektroden: Fehlerursachen und Fehlerfolgen.....	174



Abbildung 112: Einflussgrößen auf die Alterung eines Energiespeichers und typische Verhältnisse Fahren / Parken bei unterschiedlichen Fahrzeugtypen [82].....	178
Abbildung 113: Struktur des phänomenologischen Modells zur Vorhersage des Klemmverhaltens von gealterten Lithiumionen-Zellen .....	178
Abbildung 114: Pulsverlauf Generation 1 zur Modellbedatung.....	179
Abbildung 115: Relative Häufigkeitsverteilung von Temperaturen an ausgewählten Standorten.....	180
Abbildung 116: Ermittelte Zellenparameter $R_i$ für die Generation 1 in Abhängigkeit vom Ladezustand und Strom (links), sowie Vergleich der modellierten und gemessenen Spannungswerte anhand des erstellten Klemmspannungsmodells (rechts) .....	181
Abbildung 117: Ersatzschaltbild als Grundlage für die Ermittlung der Zellparameter und Basis zur Aufstellung des mathematischen Gleichungssystems.....	182
Abbildung 118: Modell für die Spannungssimulation .....	183
Abbildung 119: Problematik der Stromvorhersage.....	183
Abbildung 120: Modellierungsansatz der kalendarischen Alterung .....	185
Abbildung 121: Vergleich von Messwerten und Modellierung bei verschiedenen SOC (50, 80, 100%) und mittlerer Temperatur von 40°C für Zellen der Generation 1 .....	186
Abbildung 122: Abhängigkeit der täglichen Alterung von Temperatur und Ladezustand der Zellen der Generation 1 .....	187
Abbildung 123: Simulink-Modell für die Lebensdauervorhersage .....	188
Abbildung 124: Unterschiede der Lebensdauersimulation bei verschiedenen Datenbasen .....	188
Abbildung 125: Block für die Simulation der Verlustwärme .....	190
Abbildung 126: Vorgehensweise bei der Aufstellung der Systemmodellierung .....	191
Abbildung 127: Kühlfinne mit Wärmetauscherrohr .....	192
Abbildung 128: Aufbau zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität der Zelle.....	192
Abbildung 129: Kurvenverlauf zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität der Zelle ..	193
Abbildung 130: Aufbau zur Ermittlung des Wärmeleitwerts der Zelle in der Ebene.....	194
Abbildung 131: Kurvenverlauf zur Ermittlung des Wärmeleitwerts in der Zellebene.....	194
Abbildung 132: Aufbau zur Ermittlung des Wärmeleitwerts der Zelle in Schichtrichtung .....	195
Abbildung 133: Kurvenverlauf zur Ermittlung des Wärmeleitwerts der Zelle in Stapelrichtung .....	195
Abbildung 134: Aufbau zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten zu den Zelleleitern.....	196
Abbildung 135: Vergleich des Temperaturverlaufs zwischen Simulation und Messergebnis für ein typisches Fahrprofil (Rotterdam).....	197
Abbildung 136: Basismodul für die thermische Simulation.....	197
Abbildung 137: Gesamtaufbau zur thermischen und elektrischen Simulation .....	198
Abbildung 138: Gesamtaufbau des Aufbaus zur thermischen Simulation .....	199
Abbildung 139: Verteilung der jeweils 9 Temperatursensoren auf den Zellen 1..5 des Zellenmoduls (symbolische Darstellung) .....	200
Abbildung 140: Vergleich Messungen und Simulationen am Zellenmodul .....	201
Abbildung 141: Grundlegender Modellaufbau der Alterungssimulation.....	203
Abbildung 142: Wöhler-Charakteristik für die Entladetiefe (Fit und Messpunkte) .....	206
Abbildung 143: Vergleich Modellergebnisse und reale Messdaten .....	206
Abbildung 144: Modifiziertes Randles Ersatzschaltbild .....	207

Abbildung 145: Nyquist Diagramm mit gemessenem Impedanzspektrum und Modellfit für Generation 1 .....	208
Abbildung 146: Bode Diagramm mit gemessenem Impedanzspektrum und Modellfit mit Fehleranalyse.....	208
Abbildung 147: Temperaturabhängigkeit der Impedanz.....	211
Abbildung 148: Ladezustandsabhängigkeit der Modellparameter .....	212
Abbildung 149: Temperaturabhängigkeit der Modellparameter bei verschiedenen Entladezuständen.....	212
Abbildung 150: Messablauf zur Charakterisierung des nichtlinearen Verhaltens .....	213
Abbildung 151: Einfluss eines überlagerten Gleichstroms auf die Modellparameter .....	214
Abbildung 152: Einfluss der kalendarischen Alterung auf ausgewählte Modellparameter bei variablem Ladezustand.....	215
Abbildung 153: Einfluss der kalendarischen Alterung auf ausgewählte Modellparameter bei variabler Temperatur .....	215
Abbildung 154: Einfluss der kalendarischen Alterung auf ausgewählte Modellparameter bei „storage“ und „float“ Tests, 40°C und unterschiedlichem Ladezustand .....	216
Abbildung 155: Einfluss der kalendarischen Alterung auf ausgewählte Modellparameter bei variabler Temperatur, 50%DOD und Float-.....	217
Abbildung 156: Temperatureinfluss auf ausgewählte Parameter bei zyklischer Alterung ....	218
Abbildung 157: Einfluss der SOC Lage des 10% DOD Bandes und der Stromrate auf ausgewählte Parameter bei zyklischer Alterung .....	218
Abbildung 158: Einfluss der Ladezustandsänderung auf ausgewählte Parameter .....	219
Abbildung 159: Aufbrechen von Partikeln bei hoher Ladezustandsänderung (links) im Vergleich zu niedriger Ladezustandsänderung (rechts) .....	219
Abbildung 160: Vergleich von Generation 1 und Generation 2 .....	220
Abbildung 161: Vergleich der Ladezustandsabhängigkeit von Generation 1 und Generation 2 .....	221
Abbildung 162: Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Generation 1 und Generation 2.....	221
Abbildung 163: Zellspannung während der Entladung einer Generation 3 Zelle .....	222
Abbildung 164: Ladezustandsabhängigkeit der Impedanz mit Vergleich von Generation 1, 2 und 3 .....	223
Abbildung 165: Temperaturabhängigkeit für Zellen der Generation 3 .....	224
Abbildung 166: Segmentierte Lithiumionen-Pouchzelle (Auflösung 2 x 2 x 2) und Entsprechung im orts aufgelösten Ersatzschaltbild.....	226
Abbildung 167: Aufsicht auf die Temperaturverteilung in der Generation 1 Zelle .....	227
Abbildung 168: Seitenansicht auf die Temperaturverteilung in der Generation 1 Zelle .....	227
Abbildung 169: Verbesserung der Zyklenfestigkeit LCP nach Army Research Lab .....	229
Abbildung 170: Elektrochemische Charakterisierung nach Liu et al. ....	230

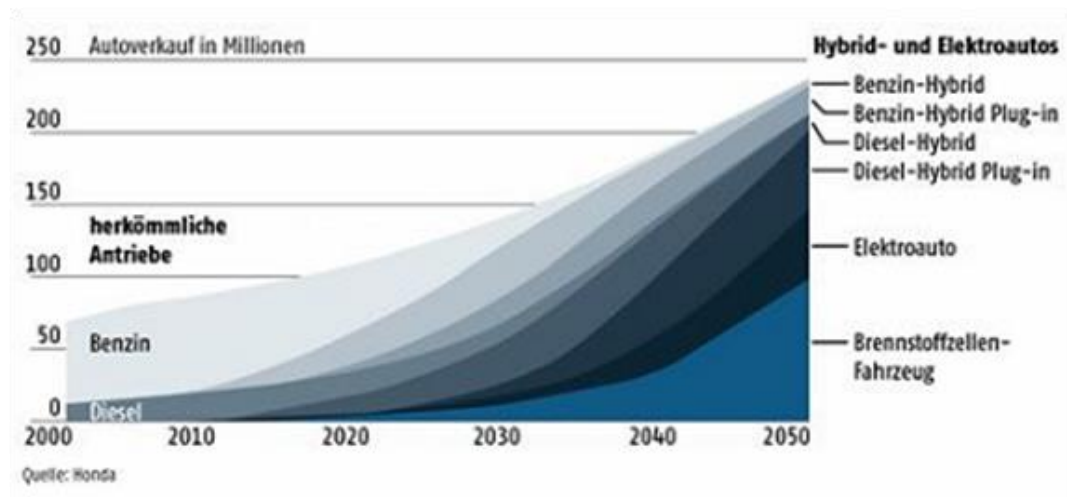
## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Partner mit dem Schwerpunkt Material- und Zellenentwicklung, sowie post mortem Analysen .....	30
Tabelle 2: Partner mit dem Schwerpunkt Alterungscharakterisierung und Simulation.....	30
Tabelle 3: Unterauftragnehmer der Li-Five Konsortialpartner .....	31
Tabelle 4: Eigenschaften von Kathodenmaterialien .....	51
Tabelle 5: Li-Five Meilensteine .....	58
Tabelle 6: Durchschnittliche Entladepotentiale von LiCoPO <sub>4</sub> und Co-Mischphosphaten (bestimmt über galvanostatische Zyklisierung mit C/5 in 1M LiPF <sub>6</sub> / EC:DMC (1:1 nach Gewicht)).....	106
Tabelle 7: Stopp/Go Meilensteine und deren Ergebnis.....	108
Tabelle 8: Steckbrief der Generation 1 Zellen, Li-Tec HEA10.....	110
Tabelle 9 Steckbrief der Generation 2 Zellen.....	111
Tabelle 10: Steckbrief der Generation 3 Zellen.....	116
Tabelle 11: Steckbrief der Generation 4 Zellen.....	119
Tabelle 12: Elektrodenrezeptur LCP-Kathode Generation 4 Zelle .....	119
Tabelle 13: Testmatrix Generation 1, kalendarische und zyklische Alterungstests .....	123
Tabelle 14: Testmatrix Generation 2, kalendarische und zyklische Alterungstests .....	124
Tabelle 15: Testmatrix Generation 3, kalendarische und zyklische Alterungstests .....	125
Tabelle 16: Testbedingungen, Testdauer und SOH am Testende der <i>post mortem</i> analysierten Zellen der Generation 1.....	138
Tabelle 17: Testbedingungen, Testdauer und SOH am Testende der <i>post mortem</i> analysierten Zellen der Generation 2.....	149
Tabelle 18: Testdauer und SOH am Testende der <i>post mortem</i> analysierten Zellen der Generation 3 .....	164
Tabelle 19: Versuchsmatrix Generation 4 Demonstratorzellen .....	169
Tabelle 20: Parametersätze der Generation 4 Demonstratorzellen .....	169
Tabelle 21: Lade- und Entladekapazitäten sowie (irreversible) Verluste im 1. Zyklus der Demonstratorzellen Generation 4.....	172
Tabelle 22: Untersuchung der Annährungsqualität mit verschiedenen Gleichungen anhand der Alterungsdaten der Generation 1 Zelle .....	187
Tabelle 23: Darstellung des Einflusses der Messdauer auf die Qualität der vorhergesagten Lebensdauer mit der prozentualen Abweichung vom tatsächlich erreichten Referenzmesswert (*) .....	189
Tabelle 24: Übersicht der thermischen Größen für die Zelle der Generation 1 .....	196
Tabelle 25: Im Rahmen der Alterungstests auswertbare Einflussfaktoren .....	209
Tabelle 26: Patentübersicht.....	234



# 1 Aufgabenstellung

Mobilität ist eine Grundvoraussetzung für das Funktionieren und die wirtschaftliche Leistungsfähigkeit moderner Gesellschaften und muss auch in Zukunft sicher gestellt sein. Die Verknappung fossiler Brennstoffe und der damit ansteigende Ölpreis, die Erhöhung der Treibhausgase in der Atmosphäre, die zur Erderwärmung führt, sowie die erwartete Zunahme der jährlichen weltweiten Automobilverkäufe um ca. 30% bis 2020 und um den Faktor 3 bis 2050 (Abbildung 1) zwingen die globale Automobilindustrie in den kommenden 10 Jahren, den Übergang von herkömmlichen Antrieben zu Hybrid- und Elektrofahrzeugen nachhaltig einzuleiten.



**Abbildung 1: Erwartete Entwicklung des Automobilmarktes im Übergang von konventionellen zu Hybrid- und Elektrofahrzeugen [1] zitiert in [2]**

Um eine breite Marktakzeptanz zu schaffen werden Lösungen benötigt, die als Gesamtkonzept ähnliche Performance aufweisen können wie heutige Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor. Für Elektrofahrzeuge ist das heute noch nicht gegeben. Aufgrund der Batterietechnologie ist die Reichweite, wenn auch für viele Anwendungen völlig ausreichend, so doch deutlich kleiner als von heutigen Fahrzeugen gewohnt.

Daher wurde als Projektziel die Entwicklung einer 5V-Lithiumionen-Zelle mit hoher Lebensdauer bei hohen Entladetiefen zur Nutzung in Plug-In und Elektrofahrzeugen neuartiger Reichweiten formuliert.

## 1.1 Motivation und Problemstellung

Zu Projektbeginn waren Li-Ionen Batterien in Großserie nur für Produkte wie Power Tools, Handys, Computer etc. verfügbar. Automobile Anwendungen starte-

ten mit ersten Kleinserien im Bereich von PKWs (Tesla Roadster, Mitsubishi i-MiEV, Nissan Leaf). Der Markt automobilfähiger Li-Ionen-Batterien wird heute wie damals von asiatischen Firmen dominiert [3]. Allen voran sind die Firmen Panasonic (J) und Prime Earth EV (J) zu nennen in denen auch Sanyo (J) aufgegangen ist und die mehr als  $\frac{3}{4}$  des Marktes beherrschen. Bereits weit dahinter liegen weitere asiatische Firmen in der Reihung ihrer Marktstärke wie LG Chem (SK), AESC (J), LEJ (J), Samsung SDI (SK), Blue Energy (J), SK-Innovation (SK), Hitachi (J), BYD (PRC). Andere Wettbewerber sind A123 (US), JCI (US), Saft (FR), Dow Kokam (US), Li-Tec (DE), Leclanché (DE/CH) und Gaia (DE).

Elektrifizierte Systeme werden dann als marktfähig betrachtet, wenn die Einsparung an Kraftstoff in einem wirtschaftlichen Verhältnis zu den erhöhten Anschaffungskosten der Fahrzeuge steht. Das Energiespeichersystem stellt kostenseitig den größten Einzelposten in einem Hybrid- oder Elektrofahrzeugsystem dar. Die Entwicklung und Optimierung der zugrunde liegenden Materialien hinsichtlich hoher Energiedichte und günstigem Wh-Preis, langer Lebensdauer und kostengünstiger Volumenproduktion sind daher Schlüsselaspekte für eine breite Markteinführung.

Dies allein ist aber nicht hinreichend. Um eine hohe Marktakzeptanz zu erlangen, müssen die Anwender Vertrauen in die neue Technologie bekommen, d.h. es muss sichergestellt werden, dass im Fahrzeugbetrieb die Reichweite verlässlich angezeigt und somit der Batteriezustand jederzeit bestimmt werden kann. Dafür sind präzise und nachvollziehbare Modelle zur Lebensdauervorhersage aber auch Algorithmen zur Zustandsbestimmung im laufenden Betrieb notwendig.

Ein Alterungsmodell ist die Voraussetzung, das Batteriesystem optimal in allen Betriebszuständen betreiben zu können zumal sich das Verhalten des Batteriesystems mit der Zeit verändert. Lade- und Entladevorgänge können so für jeden Zustand angepasst und eine längere Lebensdauer des Batteriesystems gewährleistet werden.

Mit Hilfe eines geeigneten Alterungsmodells kann in Abhängigkeit des gefahrenen Leistungsprofils die Alterung überwacht und ihr u.U. sogar entgegengewirkt werden. Der große wirtschaftliche Vorteil eines Alterungsmodells liegt somit in einer Verbesserung des Wirkungsgrades der Batterie (Minimierung von Energieverlusten) und damit in einer Reduzierung von Kosten wie sie üblicherweise im Rahmen einer Garantie (Kulanz) anfallen.

Mit Hilfe des Alterungsmodells können unter Verwendung optimaler Betriebspunkte der Batterie aber auch Komponenten im Fahrzeug geschont und somit die Betriebszeiten einzelner Komponenten erhöht werden – u.U. können sogar Komponenten im Fahrzeug entdeckt werden, die zusätzlich das Batteriesystem altern lassen und auf die Gesamtperformance einen negativen Einfluss haben. Alle As-



pekte zusammen genommen wirken sich positiv auf die Batterie-Lebensdauer aus und bewirken so eine erheblichen Ressourcenschonung.

---

## 1.2 Gesamtziel des Forschungsverbundes

---

Ziel des Verbundprojektes war die Erforschung und Entwicklung einer neuen langzeitstabilen 5V-Lithiumionen-Zelle, die einerseits keine lebensdauerbedingte Einschränkung der Entladetiefe auf wenige Prozent benötigt und andererseits aufgrund der 5V-Chemie eine höhere Energiedichte aufweist. Beides dient der Reichweitenvergrößerung und Kostenreduktion, welche den Durchbruch der elektrischen Antriebe in Straßenfahrzeugen derzeit entscheidend behindern.

Zwei Forschungsstränge haben das Projekt bestimmt. Einerseits wurden lebensdauerbestimmende Ausfallmechanismen erforscht, andererseits neue Materialien der 5V-Technologie entwickelt und eingeführt. Diese Kombination beider Themen wurde notwendig, da die höhere Zellspannung korrosive Ausfallmechanismen fördert und somit eine besondere technische Herausforderung darstellte.

Nach Abschluss des Projektes sollten Prototypen von Lithiumionenzellen zur Verfügung stehen, die bei gleicher Lebensdauer eine 40% höhere Energiedichte besitzen als die von Continental bei Projektbeginn eingesetzten Standardzellen.

---

## 1.3 Bezug zum BMBF-Rahmenprogramm LIB2015

---

Das Vorhaben orientierte sich an dem Rahmenprogramm „LIB2015“ des BMBF als anwendungsorientiertes Verbundprojekt. Es wurde Bezug genommen auf die Bekanntmachung „Richtlinien über die Förderung zum Themenfeld „Lithiumionen-Batterie (LIB2015)“, insbesondere auf das Themenfeld „Materialien und Komponenten“ sowie „systemtechnische Algorithmen“ und „zuverlässiger Betrieb unter Nutzung höchster Speicherkapazität“.

Im Rahmen der Kooperation konnten alle Verbundpartner ihr spezifisches Know-How weiterentwickeln und auf diese Weise ihre Position am Markt stärken. Die Wertschöpfungskette kann so in Deutschland etabliert und ausgebaut werden. Durch die Abbildung der gesamten Wertschöpfungskette innerhalb des Projekts wurde die wirtschaftliche Relevanz sowie die Umsetzbarkeit der Entwicklung im Hinblick auf nachfolgende Produkte gewährleistet.

Die Verfügbarkeit der in diesem Fördervorhaben bearbeiteten Materialkenntnisse, Alterungsmechanismen und Zellentwicklungen über die aus dem Projektergebnis entstammende Zelle bedeutet für die deutsche Automobilindustrie, die Kfz-Zulieferer und die Batteriezulieferindustrie eine Stärkung ihrer Wettbewerbsposition. Durch intensive Messungen und deren Auswertung wurden wissenschaftlich und wirtschaftlich relevante Beiträge sowohl zum Verständnis der Alterung von Zellen in Batteriesystemen als auch zu deren effizienteren Nutzung und zuverlässigen

sigeren Einsatz erzielt. Die erzielten Ergebnisse liefern einen Beitrag zum Ziel, Elektro- und Plug-In-Hybrid-Fahrzeugen durch Reichweitenerhöhung und Speicherkostensenkung zum Durchbruch zu verhelfen.

---

## 1.4 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele

---

Die Arbeitsziele des Projektes waren gestaffelt. Zwar hat man gelernt, die Lebensduranforderungen an Hybridfahrzeugbatteriesysteme mit Lithiumionen-Zellen durch Kompromisse bei der Entladetiefe zu erfüllen, muss dafür aber Mehrkosten für dementsprechend überdimensionierte Batteriesysteme in Kauf nehmen. Nun standen aber Fahrzeuge mit großen elektrischen Reichweiten und damit hohen Entladetiefen im Fokus des Projektes. Das technische Ziel des Projektes war es daher, die Alterung so gut in Modellen zu beschreiben und zu verstehen, dass die Ausnutzung der Zellen günstiger wird und der Zellalterung bereits in der Zellentwicklung begegnet werden kann. Gleichzeitig sollte verhindert werden, dass durch die anspruchsvolle Zellspannungserhöhung die Alterung beschleunigt wird.

Die effektive Energiedichte der Zellen wird durch die Erhöhung der nutzbaren Entladetiefe bereits erhöht. Das entscheidende darüber hinausgehende Forschungs- und Entwicklungsziel lag aber in der Kathodenentwicklung.

Gängige Hochenergie-Lithiumionenbatterien basierten bei Projektbeginn auf der Kathodenseite auf Schichtoxiden, die jedoch ein problematisches Sicherheitsverhalten bei Überladung und thermischer Belastung zeigen konnten, so dass die Verwendung in großformatigen Batterien als kritisch angesehen wurde. Neben Lithium-Übergangsmetalloxiden hat sich Lithiumeisenphosphat (LFP,  $\text{LiFePO}_4$ ) als alternatives Kathodenmaterial etabliert.  $\text{LiFePO}_4$  gilt als sicheres und kommerziell verfügbares Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien. Darüber hinaus zeigt es eine sehr gute Zyklenstabilität. Durch geeignete Modifizierung und Optimierung kann die Belastbarkeit von  $\text{LiFePO}_4$  deutlich gesteigert werden. Aufgrund seiner Eigenschaften bietet sich  $\text{LiFePO}_4$  als sicheres und stabiles Kathodenmaterial für Hochleistungsbatterien an. In der ersten Hälfte des Verbundprojektes hat Süd-Chemie dem Projektpartner Li-Tec  $\text{LiFePO}_4$  bereitgestellt, damit Referenzzellen entwickelt werden konnten, die von den Projektpartnern ZSW, ISEA, Daimler und Li-Tec getestet werden konnten.

Einschränkend im Hinblick auf den Einsatz in Hochenergiebatterien ist bei  $\text{LiFePO}_4$  die relativ niedrige spezifische Energie aufgrund des Potentials von nur 3,4V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Um die spezifische Energie einer elektrochemischen Zelle zu steigern, muss entweder deren Kapazität oder Spannung erhöht werden. Wird die Kapazität der Kathodenkomponente erhöht, steigert sich die spezifische Energie der Gesamtzelle nur gemäß dem Anteil der Kathode. Wirkungsvoller ist eine Erhöhung der Zellspannung, weil hierdurch die spezifische Energie der gesamten Zelle proportional zur Spannung ansteigt. Für das im Rahmen des Projektes gewählte Li-



thiumkobaltphosphat (LiCoPO<sub>4</sub>) liegt das Potential des Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>-Redoxpaares mit 4.8V deutlich höher als bei den meisten anderen Kathodenmaterialien.

Die Schwierigkeit bei der Entwicklung einer Zelle so hohen Potentials liegt in der Langzeitstabilität vor allem des Elektrolyten, aber auch der Ableiter und Zusatzstoffe aus dem Zellaufbau.

## 1.5 Projektstruktur – 2 Themenbereiche

Das Projekt Li-Five – Lithium Ionen Zellen mit 5V Materialien – wurde als Verbundprojekt konzipiert. Als Konsortialpartner haben sich die Firmen Continental AG (mit seiner rechtlichen Einheit „Temic Automotive Electric Motors GmbH“, die Deutsche ACCUmotive GmbH, Südchemie (bzw. der Nachfolger Clariant), Merck (bzw. der Nachfolger BASF SE), die Li-Tec Battery GmbH und die Forschungsinstitute ZSW und RWTH Aachen (ISEA) zusammengeschlossen. Zusätzlich waren die Daimler AG (ursprünglich als Projektbeantragende) als Unterauftragnehmer ihrer Tochter Deutsche ACCUmotive involviert, die Technische Universität Chemnitz im Unterauftrag der Continental AG und die Bar Ilan Universität im Unterauftrag von Merck/BASF SE.

Die Gesamtkoordination des Forschungsprojektes Li-Five erfolgte durch Continental. Die technischen Arbeiten wurden gemeinsam bearbeitet, wobei jeweils ein Partner die Federführung für ein bestimmtes Arbeitspaket übernahm.

Die Verbundpartner gliederten die durchzuführenden Arbeiten in zwei Entwicklungsstränge (Themenbereiche siehe Abbildung 2), die jeweils für sich in weitere Arbeitsbereiche untergliedert wurden. Insgesamt gab es 5 Arbeitsbereiche (siehe dazu die Meilensteinplanung in Tabelle 5).



Abbildung 2: Projektstruktur von Li-Five

## 2 Voraussetzungen der Projektdurchführung

Das Li-Five Konsortium setzt sich aus den nachstehend aufgeführten Verbundpartnern zusammen.

**Tabelle 1: Partner mit dem Schwerpunkt Material- und Zellenentwicklung, sowie post mortem Analysen**

	Clariant Ehemals Südchemie	BASF SE Ehemals Merck	Li-Tec Battery	ZSW
Organisation	AG	SE	GmbH	Institut
Abteilung	Energy Storage	GCN/EE	F&E	ECM
Straße	Ostenrieder Str. 15	Carl-Bosch-Str. 38	Am Wieseng- rund 7	Helmholtzstr. 8
Postleitzahl	85368	67056	01917	89081
Ort	Moosburg	Ludwigshafen	Kamenz	Ulm
Webseite	<a href="http://www.clariant.com">http://www.clariant.com</a>	<a href="http://www.basf.com">www.basf.com</a>	<a href="http://www.li-tec.de">www.li-tec.de</a>	<a href="http://www.zsw-bw.de">www.zsw-bw.de</a>
Ansprechpartner	N Schall C Brünig	G Semrau	D Goers	M Wohlfahrt- Mehrens M Wachtler

**Tabelle 2: Partner mit dem Schwerpunkt Alterungscharakterisierung und Simulation**

	Continental (Koordinator)	Deutsche AC- CUotive GmbH & Co. KG	Rheinisch West- fälische Techni- sche Universität	ZSW
Organisation	TAEM GmbH	GmbH	Institut	Institut
Abteilung	P / Hybrid Elec- tric Vehicles	F&E	ISEA	ECA
Straße	Sickingenstr. 42 - 46	Neue Straße 95	Jägerstr. 17/19	Lise-Meitner-Str. 24
Postleitzahl	10553	73230	52066	89081
Ort	Berlin	Kirchheim unter Teck / Nabern	Aachen	Ulm
Webseite	<a href="http://www.continental-corporation.com">www.continental-corporation.com</a>	<a href="http://www.accumotive.de">www.accumotive.de</a>	<a href="http://www.isea.rwth-aachen.de">www.isea.rwth-aachen.de</a>	<a href="http://www.zsw-bw.de">www.zsw-bw.de</a>
Ansprechpartner (Ehemals und aktuell)	M Bronold HG Schweiger M Schiemann M Schweizer- Berberich W Hackmann	D Andre T Mitsch	DU Sauer S Käbitz	H Döring B Emmermacher

**Tabelle 3: Unterauftragnehmer der Li-Five Konsortialpartner**

	TU Chemnitz	Daimler AG	Bar Ilan Universität
Unterauftrag terauftrag- nehmer von	Continental TAEM GmbH	Deutsche ACCUmotive GmbH & Co. KG	BASF SE ehemals Merck
Abteilung	Lehrstuhl für Mess- und Sensortechnik Elektro- und Informa- tionstechnik	Forschung HV-Speicher BZ, EV	Department of Chemis- try
Postleitzahl	09107	73230	52900
Ort	Chemnitz	Kirchheim u. Teck	Ramat-Gan
Webseite	<a href="http://www.tu-chemnitz.de/etit/messtech/">http://www.tu-chemnitz.de/etit/messtech/</a>	<a href="http://www.daimler.com">www.daimler.com</a>	<a href="http://ch.biu.ac.il/aurbach">http://ch.biu.ac.il/aurbach</a>
Ansprech- partner (Ehemals und aktuell)	O Kanoun U Tröltzsch P. Büschel	T Soczka-Guth A Gruhle	Prof. D Aurbach

Zum besseren Verständnis der Rollenverteilung im Projekt werden die Firmenprofile der Verbundpartner, sowie deren Vorarbeit und Zielsetzung auf den für Li-Five relevanten Themenfeldern vorgestellt.

## 2.1 Die Konsortialpartner

### 2.1.1 Continental AG (TAEM) <sup>1</sup>

#### Unternehmensprofil und strategische Kooperationen

Temic Automotive Electric Motors GmbH (TAEM) ist ein Unternehmen der Continental Gruppe mit 170 Mitarbeitern am Standort Berlin. Die Continental AG ist einer der weltweit führenden Zulieferer der Automobilindustrie mit umfassendem Know-how in der Reifen- und Bremsen-Technologie, der Fahrdynamikregelung, der Elektronik und der Sensorik. Continental beschäftigt rund 150.000 Beschäftigte in 36 Ländern und an nahezu 200 Werken, F&E-Zentren und Teststrecken.

Als Kompetenzträger für elektrische Antriebstechnik stellt die TAEM das Entwicklungszentrum für Hybridantriebssysteme in der Continental Gruppe dar und bildet den Kern des Geschäftsbereiches „Hybrid-Elektro-Antriebe“ der Continental.

Neben der Entwicklung geeigneter Elektromotoren ist ein Schwerpunkt der TAEM die Entwicklung von elektrischen Energiespeichersystemen für Hybrid- und Elektrofahrzeuge. Beide Schwerpunkte sind von großer Bedeutung für die Reifung kritischer Elektrofahrzeugkomponenten. Ersten Serien elektrische Antriebsstränge und Speichersysteme aus eigener Entwicklung werden bereits eingesetzt.

<sup>1</sup> Im Wesentlichen entnommen aus der Firmenpräsentation, dem Li-Five Antragstext oder bereits publiziert in S. Bonnekessel et al.: Schlussbericht Projekt FUEL, 2011 [6].

Continental TAEM versteht sich insbesondere bei den Energiespeichersystemen als Systemintegrator. Mit zugekauften Zellen werden Speichersysteme aus Gehäuse, Kühlung, Sicherheits- und Betriebselektronik komplettiert. Die Zelle als schwächstes Glied des Systems wird zugekauft und steht im Brennpunkt des Interesses.

Die Kunden von Continental benötigen entweder leistungsoptimierte Speicher für Hybridanwendungen oder energieoptimierte Speicher für Plugin- oder Elektrofahrzeuge. Innerhalb des Geschäftsbereiches werden Basisentwicklungen und Serienentwicklungen für verschiedene Automobilhersteller getätigt.

### **Historie in der Batterieentwicklung bei Continental**

Die Entwicklung von Antriebssystemen für Elektro- und Hybridfahrzeuge begann bereits Mitte der 90er Jahre. Schwerpunkte waren der „Integrierter Kurbelwellen Starter Generator“ sowie Konzepte zur Leistungselektronik und die Integration von Hochvolt-Komponenten in die Fahrzeug-Bordarchitektur.

Der Durchbruch gelang 2003 mit einem Mild-Hybridantrieb für den GM-Silverado. Damit war Continental 2003 der erste unabhängige Automobilzulieferer weltweit mit einer Serienproduktion von Hybrid-Antriebskomponenten. Produktionsstandorte wurden in Landsberg/Lech und Nürnberg aufgebaut.

2008 startete Conti die Produktion der weltweit ersten Lithiumionen-Batterie für Automobile. Die weltweit erste Serienanwendung dieser Batterietechnologie findet im Mercedes Benz S400 sowie im BMW ActiveHybrid 7 Anwendung. Basis dieser ersten Generation an Li-Ionen Energiespeichern von Continental stellt ein Hard-case Rundzellen-Format dar. Produktionsstandort ist ebenfalls Nürnberg. Ebenfalls in Nürnberg gefertigt wird die Leistungselektronik, die gemeinsam mit der Li-Ionen Batterie in der Daimler S-Klasse in Serie verbaut wird.

Continental und das japanischen Unternehmen ENAX haben in einer Gemeinschaftsentwicklung Softpackzellen entwickelt. Als Resultat verfügt Continental über Nutzungsrechte an diesen Zellen.

Um Zugriff auf eine mögliche Massenproduktion dieser und ähnlicher Zellen zu erreichen wurde von Continental zusammen mit SK Innovation Anfang 2013 ein Joint Venture mit Hauptsitz in Berlin gegründet. In dieses wurden die Batteriesystemaktivitäten verlagert. Das Joint Venture wird sich der Komponenten der Muttergesellschaften bedienen, d.h. der Batteriemangementelektronik von Continental und der Zellen von SK Innovation.

### **Vorarbeiten zum Projekt**

Continental (TAEM) konnte sich bereits vor Li-Five durch eine Beteiligung an mehreren öffentlichen Projekten umfangreiches Knowhow auf dem Gebiet der Energiespeicher aneignen. Besonders hervorzuheben sind:

## LIONHEART

Im EU Projekt LIONHEART (Partner Continental, Daimler, Saft) wurden von Anfang 2003 bis Ende 2005 die Grundlagen für die Steuerung der Lithiumionen-Zellen und –Batterien erarbeitet, die im Daimler S 400 BlueHybrid eingesetzt werden. Diese erste Generation von Steuerungs- und Überwachungselektronik für Lithiumionen Energiespeichersystemen wurde die Grundlage für weitere Generationen zur Anwendungen in Hybrid- oder Elektrostraßenfahrzeugen der PKW-Klasse aber auch für Nutzfahrzeuganwendungen mit Spannungen bis 900V (s. Fuel).

## HYSYS

Das EU Projekt HYSYS „Fuel Cell Hybrid Vehicle Component Development“ (u.a. Saft, Magna, Daimler u. Continental) wurde über eine Laufzeit von vier Jahren durchgeführt (1.12.2005 – 30.11.2009) [4]. Im Rahmen von HYSYS kamen die in LIONHEART entwickelten Batterien zum Einsatz und konnten funktional weiterentwickelt werden (Funktionstests im Fahrzeug, Fehleranalysen und -beseitigung). LIONHEART über HYSYS waren essentiell für die Industrialisierung der weltweit ersten Automotive Lithiumionen Batterie. Für diese Entwicklung wurde TAEM 2009 zusammen mit Daimler der Ferdinand Porsche Preis [5] und der ADAC „Gelbe Engel“ [6] verliehen.

## FUEL

Das Projekt FUEL [2] [7] wurde parallel zum vorliegenden Projekt bearbeitet. Dabei ging es um Batterien für die Anwendung in Hybrid-Nutzfahrzeugen, deren Anforderungen sich teilweise deutlich von denen für Personenkraftfahrzeugen unterscheiden, sowie deren Fertigung, Testung und Validierung. Es zeigte sich dass die elektrischen und mechanischen Belastungszyklen besondere Anforderungen an die Batterie stellen und diese bezüglich Kühlung und Stabilität speziell dafür ausgelegt werden muss. Es wurden Verfahren zur (halb)automatischen Fertigung von Lithiumionen Batterien aufgezeigt, aufgebaut und getestet. Die hergestellten Batterien werden derzeit in Versuchsfahrzeugen getestet.

### Firmenspezifische Zielsetzung

Verfügbare energieoptimierte Zellen erfüllen nach wie vor nicht die Anforderungen bezüglich der Lebensdauer, der Energiedichte und der Kosten. Continental erhoffte sich mit dem Projekt und den beteiligten Konsortialpartnern eine Technologie zu entwickeln, mit der der Durchbruch für die Wirtschaftlichkeit für Elektromobile erreicht werden kann.

#### 2.1.2 Deutsche ACCUotive GmbH

##### Unternehmensprofil und Vorarbeiten

Um die Industrialisierung der Lithiumionen-Technologie für automobiler Anwendung weiter vorantreiben zu können, gründete die Daimler AG zusammen mit der

Evonik Industries AG im April 2009 die Deutsche ACCUotive GmbH & Co. KG als Joint Venture. Zwei starke Unternehmen kamen hier zusammen und vereinten ihre Kompetenzen und ihr Engagement, um das gemeinsame Ziel der automobilen Elektrifizierung zu realisieren.

Die Entwicklung von leistungsfähigen, zuverlässigen und langlebigen sowie wettbewerbsfähigen Batterien gehört zu den Kernaufgaben der Deutsche ACCUotive GmbH & Co. KG. Der Gesellschaftssitz sowie der Forschungs- und Entwicklungsstandort der ACCUotive befindet sich in Kirchheim unter Teck / Nabern.

Die geographische Lage zu den Entwicklungsstandorten der Daimler AG in Sindelfingen und Ulm ermöglicht eine fahrzeugnahe Entwicklung der Batterietechnologie. Der Produktionsstandort der ACCUotive entstand im Jahr 2010 im Industriegebiet „Am Ochsenberg“ in Kamenz bei Dresden.

### **Vorarbeiten zum Projekt**

Die Deutsche ACCUotive konzipiert und baut Batterien für den automobilen Sektor. Neben einem umfangreichen Zelltestlabor besteht eine große Expertise im Bereich der Batterie- bzw. Zellmodellierung sowie der Charakterisierung. Insbesondere diese Aspekte konnten in das Projekt eingebracht werden.

### **Firmenspezifische Zielsetzung**

Als Zulieferer für die Automobilindustrie ist die Deutsche ACCUotive an Lithiumionen Zellen hoher Energiedichte interessiert, um das Gewicht des Gesamtsystems Batterie signifikant zu reduzieren. Das Konzept, die Energiedichte durch eine Erhöhung der Zellspannung zu erhöhen, wurde als interessant genug befunden, um sich an diesem Forschungsprojekt zu beteiligen.

Weiterhin sollte das aktive Mitwirken an der Charakterisierung unterschiedlicher Zellgenerationen einen Erkenntnisgewinn für das Unternehmen bewirken.

## 2.1.3 Clariant

### **Unternehmensprofil**

Clariant ist ein global tätiges, weltweit führendes Unternehmen der Spezialitätenchemie. Das Unternehmen ist global mit über 100 Konzerngesellschaften vertreten und beschäftigt aktuell etwa 21000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter. Der Hauptsitz ist Muttenz bei Basel in der Schweiz. Im Jahr 2012 erzielte Clariant einen Umsatz von 6,03 Milliarden Schweizer Franken. Das operative Geschäft ist in 7 Geschäftseinheiten gegliedert: „Additives“, „Catalysis“, „Pigments“, „Oil & Mining Service“, „Functional Minerals“, „Masterbatches und Industrial & Consumer Specialities“. Das Batteriematerialiengeschäft wird seit der Übernahme der Süd-Chemie AG durch die Clariant im Jahr 2012 als eigenständige Start-up Business Linie „Energy Storage“ geführt. Im Rahmen verschiedener strategischer Projekte,



entwickelt und produziert die Clariant seit über 10 Jahren verschiedene Kathoden- und Anodenmaterialien für Lithiumionen-Batterien.

### **Vorarbeiten zum Projekt / Firmenspezifische Zielsetzung**

Lithiumeisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ ) wird seit mehr als 10 Jahren bei der Süd-Chemie / Clariant auf seine Eignung als alternatives Kathodenmaterial in Zusammenarbeit mit mehreren Kooperationspartnern aus der Batterieindustrie untersucht [8] [9]. Hierzu wurde ein neues nasschemisches Verfahren im Labormaßstab entwickelt, für das in der Zwischenzeit diverse Patente angemeldet wurden [10] [11] [12]. Seit 2008 betreibt die Clariant eine Pilotanlage zur Produktion und Verfahrensentwicklung von Lithiumeisenphosphat mit einer Kapazität von 300 t pro Jahr. Anfang 2012 wurde die Produktionsanlage für LFP im kanadischen Candiac mit einer Kapazität von 2500 Jahrestonnen fertiggestellt und in Betrieb genommen.

Seit April 2005 ist die Clariant an der kanadischen Firma Phostech Lithium Inc. beteiligt, die im Augenblick über eine Kapazität von 500 Jahrestonnen Lithiumeisenphosphat verfügt. Mit der Beteiligung an der Phostech Lithium hat Clariant auch die exklusiven Basisrechte und -lizenzen für  $\text{LiFePO}_4$  erworben, die Clariant eine hervorragende Ausgangsposition für einen Markteintritt lieferten. In den letzten Jahren hat die Süd-Chemie / Clariant an mehreren Förderprojekten teilgenommen. Innerhalb des Förderprojekts REALIBATT („Ressourcenschonende Aktivmaterialien für Lithiumionen Hybridfahrzeugbatterien“, innerhalb des BMBF-Rahmenprogramms „WING“) wird bereits an der Verbesserung von  $\text{LiFePO}_4$  im Hinblick auf Strombelastbarkeit gearbeitet. Die Ergebnisse, die in diesem Projekt erzielt wurden, hatten so direkten Einfluss auf das Li-Five Projekt. Analog dem Li-Five Projekt ist auch REALIBATT mittlerweile abgeschlossen. Noch nicht abgeschlossen sind die Förderprojekte „EiSiBat“, „De-Lion“ und „Basta“ an denen die Clariant nach wie vor beteiligt ist. Die Förderprojekte EiSiBat und De-Lion zielen hierbei auf die Darstellung von Lithiumtitanat und die Verwendung in Lithiumionenzellen ab. Im Rahmen des „Basta“ Projekts geht es um die Weiterentwicklung von Lithiummanganeisenphosphat, sowie dessen Verwendung in Lithiumionenzellen.

Das Hauptprodukt der Business Line Energy Storage ist das Kathodenmaterial Lithiumeisenphosphat. Ähnliche Verbindungen der Olivinfamilie, die sich durch Kationensubstitution des Eisen gegen Mangan oder Kobalt darstellen lassen, liefern höhere Arbeitsspannungen in Lithiumionenzellen. Die Arbeiten im Rahmen dieses Förderprojekts zielen auf die Entwicklung von Syntheserouten für Lithiumkobaltphosphat ab. Lithiumkobaltphosphat (LCP,  $\text{LiCoPO}_4$ ) besitzt dieselbe Kristallstruktur wie  $\text{LiFePO}_4$ . Die Eigenschaften von  $\text{LiCoPO}_4$  sind in Tabelle 4 zusammengefasst und bieten langfristig die Chance den Energieinhalt im Vergleich zu  $\text{LiFePO}_4$  um 40% zu erhöhen. Erste Hinweise auf ein ähnliches Sicherheitsverhalten von  $\text{LiCoPO}_4$  und  $\text{LiFePO}_4$  hinsichtlich Überladung und thermischer Belastung sollten verifiziert werden, damit optimierte Zellen hergestellt werden können.

## 2.1.4 BASF SE

### **Unternehmensprofil**

Das Projekt startete bei der Merck KGaA, Darmstadt, und ging im April 2012 an die BASF SE, Ludwigshafen, über. Daher folgt eine Beschreibung beider Firmen.

Mit weltweit über 30.000 Beschäftigten, davon annähernd 8.000 am Firmensitz in Darmstadt, ist die Merck KGaA ein chemisch pharmazeutisches Unternehmen mit internationaler Ausrichtung.

Die Merck KGaA kann auf eine lange und erfolgreiche Geschichte in der Entwicklung und Herstellung von Chemikalien und Pharmazeutika verweisen. Insbesondere verfügt Merck über langjährige Erfahrung in der Entwicklung, Herstellung, Analyse und Charakterisierung hochreiner Spezial- und Industriechemikalien für die Optik, Elektronik, Optoelektronik und die Solartechnik mit kundenspezifischen Einzelprodukten und Multikomponentensysteme für neue Anwendungen und Technologien.

So ist Merck weltweit Marktführer für Flüssigkristalle für die Displaytechnik und Perlglanzpigmenten für Lacksysteme. Mit einem Anteil von 10% der Beschäftigten in aktiver Forschung demonstriert Merck konsequent seine starke Verpflichtung gegenüber Forschung und Entwicklung.

Die BASF AG verfügt als „The Chemical Company“ und das führende Chemieunternehmen der Welt über langjährige Erfahrung zu wesentlichen Prozessschritten der im vorliegenden Teilprojekt abgebildeten Prozesskette. Insbesondere sind Erfahrungen zur Synthese verschiedener organischer Lösungsmittel (darunter organische Carbonate). Auch liegen breite Erfahrungen in der Synthese von Elektrolytadditiven vor. Darüber hinaus beschäftigt sich die BASF mit der Formulierung von Elektrolyten.

BASF beschäftigt über 100000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter und erzielte im Jahr 2012 einen Umsatz von über 78,7 Milliarden €.

### **Vorarbeiten zum Projekt**

In Anbetracht der bedeutenden Wachstumsmöglichkeiten auf dem globalen Batteriemarkt hat BASF eine neue Geschäftseinheit aufgebaut, in der die aktuellen und künftigen Batterie-Aktivitäten für Elektromobilität zusammengeführt wurden. BASF investiert in Forschung, Entwicklung und Produktionsaufbau von Batteriematerialien, da Batterien die Schlüsseltechnologie für die Elektromobilität der Zukunft darstellen. Neben Materialien für Lithiumionen-Batterien, forscht BASF auch an zukünftigen Batteriekonzepten wie Lithium-Schwefel oder Lithium-Luft. Grundlegende Fragestellungen zu Materialien und Komponenten für diese neuen Batteriegenerationen werden gemeinsam mit internationalen Partnern im BASF Forschungsnetzwerk „Elektrochemie und Batterien“ erforscht.



BASF war u.a. an den Verbundprojekten HeLion und LINACORE beteiligt. Ersteres befasst sich mit der Entwicklung von Hoch-Energie Lithiumionen Batterien, letzteres bezieht sich auf Lithiumionen Batterien mit besonders hoher Leistung.

### **Firmenspezifische Zielsetzung**

Auf die Automobilindustrie entfallen bis zu 15 Prozent des BASF Gesamtumsatzes. Schon heute ist die BASF der weltweit größte Automobilzulieferer in der Chemieindustrie. Auch im Bereich Elektromobilität will sich die BASF als führender Partner und Anbieter innovativer Lösungen für ihre Kunden positionieren. Dabei verfolgt BASF einen ganzheitlichen Ansatz aus Stromerzeugung, Speicherung und Energieeffizienz.

## 2.1.5 Li-Tec Battery GmbH

### **Unternehmensprofil**

Die Li-Tec Battery GmbH entwickelt, produziert und vertreibt großformatige Lithiumionen-Batteriezellen für automobiler, industrielle und stationäre Anwendungen. Die Li-Tec wurde Anfang 2006 in Kamenz (Sachsen) gegründet. Die Firma übernahm die Gebäude und Anlagen der ehemaligen Ionity AG mit einer ausgezeichneten Infrastruktur, unter anderem einem sehr großen Trockenraum mit deutlich mehr als 2000 m<sup>2</sup> Fläche. Die Evonik ist seit August 2007 als strategischer Partner an der Li-Tec beteiligt. Seit Dezember 2008 ist die Li-Tec GmbH ein Gemeinschaftsunternehmen von Evonik Industries AG (50.1 %) und Daimler AG (49,9 %).

Die Elektrodenentwicklung und -fertigung, die einen wesentlichen Anteil der Wertschöpfung einer Li-Ionen Zelle darstellt, wird von Litarion, einer Tochtergesellschaft von Evonik, die im gleichen Gebäude angesiedelt ist, durchgeführt. Li-Tec konzentriert sich auf die Entwicklung und Fertigung großer Li-Ionen Zellen für industrielle und automobiler Anwendungen und verfügt über Produkte mit insbesondere hervorragendem Zyklenverhalten und sehr guten Sicherheitseigenschaften. Eine automatisierte Fertigung und Prüfeinrichtungen für elektrische Zell- und Batterietests (bis 1000A), sowie für Sicherheitstest nach UN-DOT [13] und für Freedom Car Abuse Tests [14] [15] oder IEC 61960 [16] stehen zur Verfügung.

### **Vorarbeiten zum Projekt**

Li-Tec arbeitet seit mehreren Jahren an der Entwicklung und dem Prototypenbau großer Li-Ionen Zellen für Anwendungen im Industrie- und Automobilbereich.

Durch den Einsatz hochwertiger Elektrodenmaterialien und eines keramischen Separators weisen die Zellen eine gute Zyklenstabilität und ein sehr gutes Sicherheitsverhalten auf. Li-Tec besitzt Erfahrung mit der Herstellung, Verwendung und analytischen Kontrolle von Komponenten für die Anwendung in solchen Zellen. Li-Tec unterhält eine FuE-Linie zur Herstellung von Li-Ionen Systemen.

Durch intensive Testung der bei Li-Tec gebauten Zellen, ebenso wie von Wettbewerberzellen besteht eine Datenbasis, die als Ausgangsbasis für die Entwicklungsergebnisse des Projekts herangezogen wurde.

Li-Tec Battery GmbH war u.a. im Rahmen der Innovationsallianz "Lithium Ionen Batterie LIB2015" an mehreren geförderten Projekten wie "HEBEL", "LESSY", "BatMan", sowie "LIB-Nano" als assoziierter Partner beteiligt. Durch die dabei erzielten Erkenntnisse wurde ein gutes Fundament für das Li-Five Projekt gelegt.

### **Firmenspezifische Zielsetzung**

Die Zielsetzung der Li-Tec ist es, einer der führenden europäischen Anbieter von großen Li-Ionen Zellen für mobile und stationäre Anwendungen zu werden. Li-Tec Zellen sind die einzigen in Europa industriell gefertigten Zellen mit LITARION<sup>®</sup> Elektroden und dem Hochleistungsseparator SEPARION<sup>®</sup> von Evonik. Dieser keramische Separator erhöht die Sicherheit der Zelle bei Kurzschluss und hohen Temperaturen. Zusätzlich verlängert er die Lebensdauer der Zellen über eine außerordentlich hohe Zyklenfestigkeit. Li-Tec fertigt die CERIO<sup>®</sup> Zellen in einem der größten Trockenräume Europas. Das ISO zertifizierte Unternehmen produziert nach dem allerneuesten Stand der Technik. Mit fortlaufenden Investitionen und konsequenter Expansion wird Li-Tec dem dynamischen Marktwachstum gerecht. So wurden dreistellige Millionenbeträge investiert und die Belegschaft wächst von Jahr zu Jahr rasant.

Innerhalb des Li-Five Projekts bestand die Zielsetzung in der Realisierung von Zellen mit der zu entwickelnden 5V-Technologie. Die dafür einzuleitenden Optimierungsschritte sollten aus den identifizierten Alterungsmechanismen von Lithiumionen Zellen abgeleitet werden.

## 2.1.6 Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

### **Unternehmensprofil**

Das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) gehört zu den führenden Instituten für angewandte Forschung auf den Gebieten Photovoltaik, regenerative Kraftstoffe, Batterietechnik und Brennstoffzellen sowie Energiesystemanalyse. Es wurde 1988 als gemeinnützige Stiftung des bürgerlichen Rechts gegründet und beschäftigt derzeit rund 230 Wissenschaftler, Ingenieure und Techniker und rund 120 wissenschaftliche und studentische Hilfskräfte an den drei Standorten Stuttgart, Ulm und Widderstall.

Der in Ulm ansässige Geschäftsbereich „Elektrochemische Energietechnologien“ widmet sich seit über zwanzig Jahren der Forschung und Entwicklung verschiedener Batterie- und Brennstoffzellensysteme. Die Arbeitsschwerpunkte liegen zurzeit insbesondere auf den Gebieten Li-Ionen-Batterien und PEM-Brennstoffzellen. Die Arbeiten erfolgen entlang der gesamten Wertschöpfungskette von Materialfor-

schung und -charakterisierung über Forschung an Prozesstechnologien für die vorindustrielle Fertigung von Batterien und Brennstoffzellen bis hin zur Untersuchung und Modellierung kompletter Zellen und Systeme. Die Forschungsaktivitäten erfolgen meist in enger Kooperation mit Industriepartnern.

### **Vorarbeiten zum Projekt**

Für das Projekt Li-Five konnte das ZSW auf langjährigen Erfahrungen und Arbeiten auf dem Gebiet der Lithiumionen-Batterien aufbauen. Die Arbeitsschwerpunkte waren (und sind) elektrische und Sicherheitstests von Zellmustern und Batterieprototypen, Entwicklung von Batteriemanagementsystemen, Materialentwicklung von Aktivmaterialien für Hochenergie- und Hochleistungsbatterien, und Forschung an Prozessen zur Elektroden- und Zellfertigung. Im Bereich der Materialentwicklung liegen insbesondere Erfahrungen in der Synthese und Charakterisierung neuer Aktivmaterialien und in der Untersuchung von Elektrolyt/Elektroden-Wechselwirkungen vor. Das ZSW verfügt über eine breite Ausstattung an Synthese- und Charakterisierungsmethoden wie XRD, REM/EDX, Partikelgrößenanalyse, Wasserbestimmung, thermoanalytische Verfahren, etc. sowie über zahlreiche elektrochemische Messplätze und Einrichtungen für Performance- und Sicherheitstests.

Seit dem 1.5.2006 untersuchte das ZSW im Rahmen des BMBF-Rahmenprogramms „Wing“ innerhalb des dreijährigen Förderprojekts REALIBAT „Ressourcenschonende Aktivmaterialien für Lithiumionen Hybridfahrzeugbatterien“ die Optimierung und Eignung von Lithiumeisenphosphat als alternatives Kathodenmaterial für Hochleistungsbatterien. Seit Ende 2007 nahm das ZSW innerhalb der DFG-Initiative „Funktionsmaterialien und Materialanalytik zu Lithium-Hochleistungsbatterien“ an einem dreijährigen Förderprojekt zu „Synthese und Charakterisierung von 4 bis 5V Lithium-Übergangsmetall-Mischphosphaten und -Fluorophosphaten“ teil. Erste Untersuchungen zur Identifizierung von Testparametern für beschleunigte Alterung von Lithiumionen-Zellen wurden innerhalb des von der EU geförderten Projekts LIBERAL „Lithium Battery Evaluation and Research - Accelerated life test direction“ durchgeführt.

### **Firmenspezifische Zielsetzung**

Die wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele des ZSW reichten vom Erkenntnisgewinn zu neuen Hochvoltmaterialien über den Aufbau von neuen Analysemethoden und Testprozeduren bis hin zum Erarbeiten von neuartigen Modellen, die eine Beschreibung des Betriebs bzw. der Alterung der Zelle erlauben.

Zu Beginn stand die Vorabcharakterisierung in laborüblichen Halb- und Voll-Zellen, um erste Erkenntnisse zum Zusammenspiel der neuartigen 5V-Kathodenmaterialien (auf Basis von  $\text{LiCoPO}_4$ ) und der neuen Elektrolyte sowie zu deren Sicherheitsverhalten zu gewinnen.

Mittels kontrollierten Zellprüfungs-, Lebensdauer- und Alterungstests an im Projekt gefertigten Zellen sollten die elektrischen Kernparameter sowie das Alterungsverhalten unter zyklischer und statischer Belastung bestimmt werden.

Mit Hilfe von *post mortem* Analysen sollten Alterungsphänomene auf Sub-Zell-Niveau verfolgt und das chemische und physikalische Verständnis der Alterung vertieft und mit den beobachteten Performance-Verlusten des Gesamtsystems in Verbindung gebracht werden. Dazu war es notwendig, bestehende Analyse-Methoden weiterzuentwickeln und neue Methoden aufzubauen. Dies sollte die technisch-analytische Kompetenz des ZSW stärken.

Die geplanten Arbeiten sollten ein umfassendes und grundlegendes Verständnis für die untersuchten Li-Ionen Batteriesysteme bringen, welches es ermöglicht, optimale Bedingungen für den Einsatz in elektrischen Antriebssystemen von Straßenfahrzeugen zu formulieren und maximale Lebensdauern zu erzielen.

#### 2.1.7 Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (RWTH–ISEA)

##### **Unternehmensprofil**

Die RWTH Aachen ist mit mehr als 30.000 Studenten eine der größten ingenieurstechnischen Universitäten in Europa. Die Arbeitsgruppe Elektrochemische Energiewandlung und Speichersystemtechnik am Institut für Stromrichtertechnik und elektrische Antriebe (ISEA) beschäftigt aktuell 45 Vollzeit Wissenschaftler und Ingenieure sowie etwa 80 Studierende, die sich vor allem mit systemtechnischen Fragestellungen der Energiespeicherung beschäftigen. Dazu gehören die Entwicklung von Modellen, Diagnostikalgorithmien, Spezialmesstechnik und Alterungsuntersuchungen an Batterien und Brennstoffzellen insbesondere für den Einsatz in Fahrzeugen. Durch Veröffentlichungen und die Veranstaltung von Seminaren und Konferenzen beteiligt sich das ISEA an der Weiterbildung und Verbreitung von fundiertem Wissen zu Batteriespeichern.

##### **Vorarbeiten zum Projekt**

An der RWTH Aachen wurden bereits in der Vergangenheit beschleunigte Alterungstests als auch umfangreiche Modelle zur orts- und zeitaufgelösten elektrischen und thermischen Simulation entwickelt. Diese Erfahrung wurde in das Projekt eingebracht.

##### **Firmenspezifische Zielsetzung**

Ziel der Forschungen der Arbeitsgruppe ist eine optimale Integration von Speicherelementen in Anwendungen. Dafür werden Modelle zur Beschreibung des elektrischen und des thermischen Verhaltens entwickelt, Modelle zur Vorhersage der Lebensdauer in bestimmten Anwendungen, Methoden zur Charakterisierung der elektrischen Leistungsfähigkeit und der Lebensdauer im Labor, Strategien zu optimierten Ladung und zum Betrieb von Batterien in Fahrzeugen. Wir verfügen

über eine umfangreiche experimentelle Ausstattung mit mehr als 300 Prüfkreisen. Außerdem stehen Temperiereinrichtungen und Impedanzspektroskopie zur Verfügung. Auch die Öffnung von Zellen ist möglich für Befunde an gealterten Batterien oder SuperCaps. Bearbeitet werden Bleibatterien, NiMH- und Lithiumionen-Batterien, SuperCaps und Brennstoffzellen, wobei für letztere nur Messtechnikverfahren und Alterungsmodelle entwickelt werden.

---

## 2.2 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

---

### 2.2.1 Daimler AG (Unterauftrag der ACCUmotive)

#### **Unternehmensprofil**

Das Unternehmen blickt auf eine mehr als hundertjährige Tradition zurück. Heute ist die Daimler AG ein führender Anbieter von hochwertigen PKW, Geländewagen und SUV, sowie der weltweit größte Hersteller von LKW über 6 t und Bussen über 8 t. Darüber hinaus ist die Daimler AG an der European Aeronautic Defence and Space Company (EADS), einem weltweit führenden Unternehmen der Luftfahrt-, Raumfahrt- und Verteidigungsindustrie, beteiligt.

Mit seinen starken Marken und dem umfassenden Angebot an Fahrzeugen, das vom Kleinwagen bis zum Schwer-Lkw reicht und um maßgeschneiderte Dienstleistungen entlang der automobilen Wertschöpfungskette ergänzt wird, ist die Daimler AG in nahezu allen Ländern der Erde vertreten. Die weltweite Vernetzung der Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten sowie der Produktions- und Vertriebsstandorte eröffnet die Daimler AG beachtliche Potenziale zur Effizienzsteigerung und damit Vorteile im internationalen Wettbewerb.

#### **Vorarbeiten zum Projekt**

Die Daimler AG blickt inzwischen auf eine 15 jährige Tradition bei der Entwicklung von hybriden Antriebssystemen zurück, beginnend mit einer C-Klasse Fahrzeug mit einem Parallel-Hybridantrieb im Jahre 1993. Die Orion Hybrid Busse der Daimler AG werden seit 1997 vertrieben. Die mit einer Lithiumionen Batterie ausgerüstete S-Klasse wurde 2009 in den Markt eingeführt. Für die darin eingesetzte Lithiumionen Batterie erhielt Daimler zusammen mit Continental den Ferdinand Porsche Preis und den Gelben Engel Award des ADAC.

### 2.2.2 Technische Universität Chemnitz (Unterauftrag der Continental)

#### **Unternehmensprofil**

Die Professur Mess- und Sensortechnik (MST), Prof. Dr.-Ing. O. Kanoun, an der Technischen Universität Chemnitz wurde im Jahr 2007 neu besetzt. Das Institut hat 17 Mitarbeiter, die in den drei Themengebieten Impedanzspektroskopie, „Energy Harvesting“ und neuartige Sensoren auf Basis von Kohlenstoff-

Nanoröhren arbeiten. Die Schwerpunkte in der Arbeitsgruppe Impedanzspektroskopie reichen dabei von der Diagnose elektrochemischer Speicher über die Materialcharakterisierung bis hin zu Bio-Impedanzmessungen. Speziell im Bereich der Batteriediagnose ist das Institut in verschiedenen öffentlich bzw. industriell geförderten Forschungsprojekten beteiligt. Für experimentelle Untersuchungen an Batterien steht umfangreiche Ausstattung zur Verfügung. Die Arbeitsgruppe Impedanzspektroskopie kann auf einen voll klimatisierten Messplatz zurückgreifen der sowohl zyklische als auch hochdynamische Tests an Energiespeichern erlaubt. Zur Messung der Impedanz bei kleinen Leistungen sind Impedanzmessgeräte und portable Messtechnik vorhanden. Zusätzlich ist umfangreiche Messtechnik zur thermischen Charakterisierung hervorzuheben.

### **Vorarbeiten zum Projekt**

Das Institut verfügt über mehrjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der Impedanzspektroskopie und der Speicherdiagnose mittels Impedanzspektroskopie. Für Lithiumionen Gerätebatterien wurden kompakte physikalisch-chemische Verhaltensmodelle entwickelt. Die elektrochemisch basierten Modellgleichungen beschreiben die Batterieimpedanz mit einer sehr guten Genauigkeit und haben dabei eine kompakte mathematische Struktur, die für die Parameterextraktion sehr gut geeignet ist [17]. Wesentliche methodische Beiträge zur Speicherdiagnose mit Impedanzspektroskopie wurden für die Konsistenzprüfung von Messdaten und die robuste Modellparameterextraktion mit stochastischen Optimierungsverfahren geleistet [18]. Um Stationaritätsprobleme bei langen Messungen zu mildern wurde eine Methode zur schnellen Aufnahme des Impedanzspektrums entwickelt [19]. Für die Demonstration der entwickelten Methoden und Verfahren wurde ein miniaturisiertes Messsystem zur Messung von Impedanzspektren speziell für Batterien entwickelt [20]. Die Ergebnisse wurden durch eine Vielzahl von wissenschaftlichen Veröffentlichungen dargelegt und unter anderem durch den Forschungspreis des ITIS e.V. (2005) ausgezeichnet [21]. Weitere Arbeiten des Instituts befassen sich mit der Zeitbereichsmodellierung und der Alterungsdiagnose an Batterien [22].

### **Firmenspezifische Zielsetzung**

Im Projekt wurden Impedanzmessungen von mehreren Generationen von Li-Ionen Zellen von verschiedenen Instituten durchgeführt. Diese Messungen sollten im Projekt kombiniert ausgewertet werden. Dazu war es notwendig zu betrachten, in wie weit die Daten konsistent ausgewertet werden können. Anschließend sollte untersucht werden, ob ein einzelnes Modell in der Lage ist, die Messdaten aller Zell Generationen sinnvoll abzubilden. Parallel zu den Arbeiten am Modell sollte die Korrelation von Modellparametern zur Test-Matrix und zu den Messdaten untersucht werden. Dabei stand die Frage im Vordergrund, ob sich die Alterung durch Zyklisierung und durch (kalendarische) Lagerung separieren lassen, auf



welchen Teil des Spektrums sich die jeweilige Alterungsart auswirkt und wie konzentriert sich die Alterungsmechanismen in Modellparametern abbilden lassen.

### 2.2.3 Bar Ilan Universität (Unterauftrag der BASF)

Der Unterauftrag von Merck/BASF an Prof. Aurbach von der Bar Ilan Universität war ein nicht öffentlich geförderter Unterauftrag. Daher wird auf eine detaillierte Vorstellung dieses Instituts verzichtet.

## 3 Wissenschaftlicher und technischer Stand

### 3.1 Wissenschaftlich-technischer Stand bei Projektbeginn

#### 3.1.1 Problembeschreibung

Zu Projektbeginn standen bereits marktfähige Lithiumionen-Zellen für die Anwendung in Hybridfahrzeugen mit nur kleinen rein elektrischen Reichweiten zur Verfügung. Für die nächste Generation optimierter Fahrzeuge stand eine erweiterte elektrische Reichweite auf der Agenda. Seinen Anfang nahm diese Entwicklung im Versuch einiger amerikanischer Staaten, Zero-Emission-Fahrzeuge einzuführen und dafür „Credits“ zu vergeben. Auch in London sollten vermehrt Fahrzeuge, die im Innenstadtbereich elektrisch fahren können, gefördert werden.

Die marktfähigen Zellen aus den Anwendungen für Hybridfahrzeug kleiner Reichweite ließen sich durch Anpassung der Materialschichtdicken oder andere Maßnahmen hinsichtlich ihres Energieinhalts vergrößern. Auch auf Batteriesystemebene konnte man noch manche Verbesserung erwarten. Jedoch waren diese erwarteten Verbesserungen alle nicht ausreichend, um ein deutliches Differenzierungsmerkmal gegenüber bestehenden Batteriesystemen herauszubilden (Erhöhung der Energiedichte) und einen größeren Sprung in der elektrischen Reichweite von Kraftfahrzeugen zu erzielen. Derartige bestehende Zellen mit einem Lithiumnickelkobaltmanganoxid wurden als „Standardzelle“ für den Projektstart ausgewählt.

Häufig wurden auch Lithiumeisenphosphatkathoden favorisiert und mit Graphit-Anoden kombiniert. Zu Projektbeginn waren solche Zellen bereits durch den amerikanischen Hersteller A123 verfügbar. Diese Zelle vereinigt hohe Lebensdauer auch unter großen Ladehuben mit gleichzeitig guten Sicherheitseigenschaften. Sie wurde als „Referenzzelle“ für das Projekt gewählt und ausführlich charakterisiert. Heute werden derartige Zellen bevorzugt in Kleinkraftfahrzeugen, wie z.B. Pedelecs oder e-Bikes eingesetzt. Aber auch für Elektrostraßenfahrzeuge wurden und werden sie diskutiert. Dabei muss mit diesem Zelltyp bei gleichem Gewicht sogar auf Reichweite verzichtet werden, was aber zugunsten der höheren intrinsischen Sicherheit in Kauf genommen wird.

Der Schlüssel zu mehr Reichweite bei vertretbarem Gewicht der Batterie liegt in einer höheren Energiedichte (respektive spezifischen Energie). Sprunghaft kann diese verbessert werden indem eine ganz andere Elektrochemie eingesetzt wird. Dabei müssen die neuen Materialien entweder eine höhere spezifische Kapazität (Zahl der Ladungsträger, kleineres Molgewicht, geringere notwendige „Matrix“)



aufweisen, oder ein höheres elektrochemisches Potential. Für das Projekt wurde die Möglichkeit hoher elektrochemischer Potentiale gewählt, um sich vom Stand der Technik abzuheben.

### 3.1.2 Breitenwirksamkeit und Anwendungspotential

Bis zu 40% mehr Energiedichte wurde von der 5V-Lithiumkobaltphosphatkathode des Projekts gegenüber den Zellen mit Lithiumeisenphosphatkathode erwartet. Die elektrische Reichweite der Plug-In oder Elektrofahrzeuge sollte damit um 40% vergrößert werden können, ohne Mehraufwand in der System- oder Fahrzeugintegration zu bewirken.

Die Zunahme des Energiedurchsatzes über die Lebensdauer wurde in einer ähnlichen Größenordnung definiert, wofür aber die kalendarische und zyklische Lebensdauer der Zellen erst noch auf vergleichbares Maß marktgängiger Zellen getrimmt werden müssten.

---

## 3.2 Internationaler Stand der Wissenschaft und Technik

---

### 3.2.1 Kathodenmaterial

Lithiumeisenphosphat wurde zuerst 1997 von Goodenough et al. als neues Kathodenmaterial für Lithiumbatterien bekannt gemacht [23]. Die Vorteile von  $\text{LiFePO}_4$  sind seine ökologische Unbedenklichkeit, die niedrigen Materialkosten und die vergleichsweise gute und langzeitige Verfügbarkeit der Rohstoffe. Das reine Material zeigt einige Nachteile, wie eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit, eine etwas niedrigere nominelle Spannung (3.3V anstatt 3.7V für herkömmliche Kathodenmaterialien) und eine geringere Belastbarkeit bei hohen Lade-/Entladeströmen, die auf die geringe intrinsische elektronische Leitfähigkeit des Lithiumeisenphosphats zurückzuführen ist. Die Leitfähigkeit und die Belastbarkeit können durch Bildung eines Komposits mit einer leitfähigen Komponente, wie z.B. Kohlenstoff, entscheidend verbessert werden. Der wichtigste Vorteil von  $\text{LiFePO}_4$  jedoch, gegenüber den herkömmlichen Kathodenmaterialien, ist das deutlich bessere intrinsische Sicherheitsverhalten bei Überladung und thermischer Belastung. Dieses lässt sich zum einen auf das stabile Redoxpaar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  und zum anderen auf das stabile Phosphatanionengitter zurückführen. Die hohe Stabilität von  $\text{LiFePO}_4$ -Komposit-Materialien im geladenen und ungeladenen Zustand macht es zu einem hervorragenden Kathodenmaterial für Lithiumionen-Batterien, wenn Sicherheit und Langzeitstabilität im Vordergrund stehen.

Lithiumkobaltphosphat  $\text{LiCoPO}_4$  besitzt dieselbe Kristallstruktur wie  $\text{LiFePO}_4$ . In einer ersten Abschätzung wurde für das  $\text{LiCoPO}_4$  ein ähnliches Sicherheitsverhalten hinsichtlich Überladung und thermischer Belastung vermutet wie für  $\text{LiFePO}_4$ . Die Kapazitäten von  $\text{LiCoPO}_4$  (167mAh/g) und  $\text{LiFePO}_4$  (170mAh/g) sind ähnlich groß. Der entscheidende Unterschied zu  $\text{LiFePO}_4$  liegt in der höheren Potential-

lage des  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ -Redoxpaares von 4.8V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Die höhere Potentiallage resultiert in einer deutlichen Erhöhung der theoretischen spezifischen Energie einer elektrochemischen Zelle (+40% verglichen mit  $\text{LiFePO}_4$ ). Wird  $\text{LiCoPO}_4$  mit  $\text{LiCoO}_2$  verglichen, so kann in  $\text{LiCoO}_2$  nur die Hälfte des Kobalts elektrochemisch genutzt werden. Es galt nachzuweisen, ob sich  $\text{LiCoPO}_4$  ähnlich wie  $\text{LiFePO}_4$  verhalten würde, sodass in  $\text{LiCoPO}_4$  der Kobaltanteil vollständig elektrochemisch verwendet werden könnte.

### 3.2.2 Elektrolyt

Der Elektrolyt ist unabdingbarer Bestandteil jeder elektrochemischen Zelle. Man unterscheidet klassische wässrige und nicht-wässrige Systeme, ionische Flüssigkeiten und feste anorganische wie auch organische/polymere Elektrolyte.

In heutigen 4V Systemen haben sich Lösungen des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  in organischen Carbonaten (Ethylen-, Propylen-, Dimethyl-, Diethyl-, oder Ethylmethylcarbonat) durchgesetzt. Allerdings sind diese Elektrolyte aufgrund ihrer limitierten Oxidationsstabilität nicht für 5V geeignet. Daher musste insbesondere im Hinblick auf die Zyklenstabilität, erst ein Elektrolyt entwickelt werden, der in Kombination mit  $\text{LiCoPO}_4$  verwendet werden konnte.

Zu Projektbeginn zeigten sich neuartige ionische Flüssigkeiten als Alternative. Ihr Eigenschaftsprofil, insbesondere ihre sehr hohe elektrochemische Stabilität ließ sie als viel versprechende Elektrolytkomponente für 5V Systeme erscheinen.

### 3.2.3 Fertigungstechnik & Gehäuse

In Lithiumionen Batterien wechseln Li-Ionen zwischen dem Übergangsmetalloxid (Kathode) und der überwiegend aus Grafit bestehende Gegenelektrode (Anode) und umgekehrt („Schaukelstuhl“ Prinzip). Der Vorteil dieses Systems ist, dass die Elektroden in Summe bei diesem Interkalations- und De-Interkalationsprozess nur geringe Volumenänderungen zeigen und die Elektrodenpartikel wenig Änderung der Morphologie aufweisen. Dadurch ist bei geeigneter Konstruktion der Zelle eine sehr lange Zyklenlebensdauer erreichbar.

Oben beschriebene Elektrodenmaterialien werden zusammen mit Binder und Leitmaterialien auf flächigen Stromableiterfolien (Cu für die Anode, Al für die Kathode) aufgetragen. Prozesstechnisch wird meistens ein Casting-Verfahren eingesetzt, manchmal auch Extrusionsverfahren ohne Lösungsmittel.

Als **Separator** werden fast ausschließlich Polyethylen-Separatoren eingesetzt. Sie können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden und unterscheiden sich in Dicke und Porosität. Als Alternative stehen auch noch Polypropylen-Separatoren, sowie Verbundmaterialien aus Polyethylen und Polypropylen zur Verfügung. Diese Separatoren haben den Nachteil, dass sie bei einem Kurzschluss oder starker Überladung stark schrumpfen können, weil sich die Zelle dann überhitzt. Der Schrumpfungseffekt führt dann zu einem direkten Kontakt zwi-

schen Anode und Kathode und damit zu einer noch stärkeren Überhitzung der Zelle, was letztlich zu einem Brand führen kann.

Als neue Entwicklung steht bei Li-Tec Battery ein von Evonik bereitgestellter, spezieller keramischer Separator (Separion) zur Verfügung, der insbesondere thermisch wesentlich stabiler ist ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ), als alle Polyolefin Separatoren. Abbildung 5 im Kapitel über die verwendeten Materialien visualisiert diesen.

Bei der Konstruktion von Lithiumionen Zellen gibt es verschiedene Ansätze:

Die klassische Konstruktion besteht aus einem Elektrodenwickel, in dem der Verbund Anode/Separator/Kathode in einem straffen Zellwickel verbunden ist. Dabei haben Anode und Kathode am Ende mindesten einen Stromableiter, der mit einer Poldurchführung mechanisch verbunden wird. Diese Konstruktion ist für kleine Zellen, etwa die Größe 18650 einfach und billig zu realisieren.

Bei großen Zellen, bei denen auch hohe Ströme über die Stromableiter fließen, reicht jedoch ein Stromableiter am Ende einer Elektrode nicht mehr aus, so dass mehrere Stromableiter aus dem Wickel herausgeführt werden und mit der Poldurchführung verbunden werden müssen. Dadurch werden die Konstruktion und die Herstellung einer solchen Zelle wesentlich komplizierter.

Für den Zellaufbau bietet sich noch eine Stapelvariante an. Li-Tec nutzt diese Alternative und hat sich darauf spezialisiert, Separion Separator in geeigneter Weise zu verbauen. Damit wurde insbesondere eine deutliche Verbesserung der Zellsicherheit erreicht. Abbildung 3C zeigt einen typischen Stapelaufbau einer Zelle, der mit Separion realisiert werden kann.

Die Prototypen für das Projekt Li-Five wurden auf der Basis einer Standardzelle der Li-Tec aufgebaut. Der Grundfläche dieser Standardzelle ist auf eine Zellkapazität von 10Ah ausgelegt.

Die technische Reife der Standardzelle mit der dazugehörigen Fertigungstechnik ist ausreichend und bildet keinen Forschungsbedarf. Als Verpackung wird ein sogenanntes Softpack-Konzept [24] verwendet, welches gegenüber etablierter Hart-rundgehäuse-Technik (s. Abbildung 3) folgende wesentliche Vorteile besitzt:

- Gewichtsvorteil (20 – 30%)
- erhöhte Designrobustheit durch reduzierte Teileanzahl & -vielfalt
- optimierte Wärmeabfuhr und Kühlmöglichkeit
- erhebliche sicherheitstechnische Vorteile: bei Überhitzung besteht keine Explosionsgefahr, sondern es erfolgt ein kontrollierter Druckabbau durch definiertes Öffnen der Siegelnähte

- vereinfachte Industrialisierbarkeit: der Lagenaufbau ermöglicht eine höhere Prozess-Sicherheit, der Formfaktor des Konzepts ermöglicht eine Design-Varianz bei geringem Investitionsaufwand für Werkzeugänderungen.

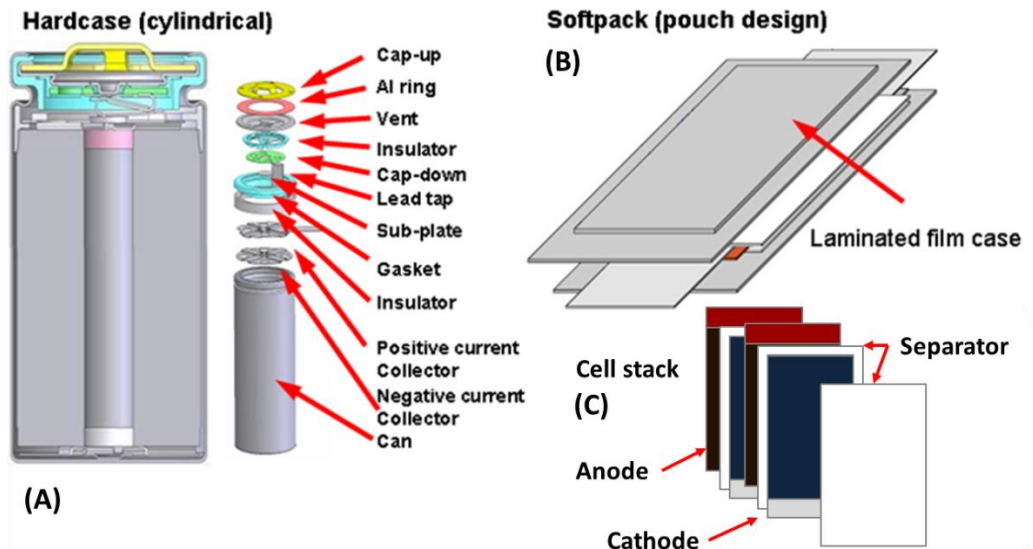


Abbildung 3: Aufbau von Lithiumionen-Zellen

### 3.2.4 Komponenten einer Batterie

Ein Energiespeicher für automobiler Anwendungen weist folgende Merkmale auf, war aber nicht Inhalt des vorliegenden Projektes:

*Batteriemodule:* Sie enthalten die Li-Ionen Zellen, welche innerhalb eines Moduls meist seriell teilweise auch zusätzlich parallel geschaltet sind. Die Batteriemodule selbst sind seriell verschaltet.

*Kühlsystem:* In Energiespeichern für Fahrzeughybridsysteme werden Luft-, Fluid-, oder Kältemittelkühlung eingesetzt. Eine Kühlung (manchmal auch Heizung) ist entscheidend für den Wirkungsgrad und die Lebensdauer der Li-Ionen Zellen im Speicher. Der Betrieb von Hybridsystemen mit ihren permanenten Lade- und Entlade-Zyklen bewirkt eine Selbsterwärmung der Zellen. Die Alterung der Zellen (irreversibler Kapazitäts- und/oder Leistungsverlust) setzt bei hohen Temperaturen ein. Als ideale Temperatur für den Betrieb der Energiespeicher wird meist 20 bis 40°C gesehen, wo ein guter Kompromiss zwischen Performance und Alterung gefunden wird.

*Schütze:* Diese verbinden und trennen die Batterie elektrisch vom restlichen Hybridsystem, je nach Anforderung und Systemzustand. Bei sicherheitsgefährdenden Systemzuständen (Isolationsfehler, Überstrom, Übertemperatur der Batterie und dergleichen) müssen die Schütze den HV-Stromkreis sicher unterbrechen.

*Vorladung:* Parallel zur Batterie geschaltet befindet sich im HV-Kreis eine Kapazität in Form des Zwischenkreiskondensators. Beim Zuschalten der Batterie muss dieser Kondensator über einen strombegrenzenden Vorladewiderstand auf die

Batteriespannung aufgeladen werden. So werden die Kontakte der Schütze geschont, welche sonst regelmäßig sehr hohe Ströme schalten müssten.

*Sicherung:* Im Fall von Überstrom oder Kurzschluss muss die Sicherung im Zusammenspiel mit den Schützen den HV-Stromkreis sicher unterbrechen.

*BMS (Battery Management System):* Überwachungselektronik der Batterie bestehend aus:

- *CSE (Cell Supervising Electronics):* Elektronik, welche Zellspannungen und -temperaturen messen und an die BMC weiterleiten. Auf den CSEs befinden sich auch die Ladeausgleichsschaltkreise für die einzelnen Zellen.
- *BMC (Battery Management Controller):* Steuergerät, welches sämtliche Messwerte des Batterie-Systems (auch von CSE und Stromsensor) erfasst und die Steuerung der Schütze, wie auch der Ausgleichsschaltkreise übernimmt. Das BMC übernimmt die Kommunikation mit den restlichen Hybridkomponenten.
- *Stromsensor:* Misst den Strom im HV-Kreis, mittels Messshunt oder Hall-Sensor.

*Wartungstrenner:* Hiermit kann der HV-Stromkreis sichtbar unterbrochen werden. Dies wird z.B. für die Wartung des Hybridsystems benötigt.

*Außengehäuse des Energiespeichers:* Dieses schützt sowohl die Batteriemodule als auch das Elektromechanikmodul vor Umwelteinflüssen, aber auch umgekehrt die Umwelt vor Hochspannungsgefahren durch die Batterie und nimmt die Schnittstellenfunktionen zum Fahrzeug wahr.

*Applikationssoftware:* Diese SW läuft auf dem BMS (vorwiegend auf dem BMC) und steuert die verschiedenen in HW implementierten Funktionen an, nimmt die Messwerte auf und entscheidet über Sicherheitsreaktionen. Im Kernel wird zusätzlich der Performance und der Alterungszustand der Batterie bestimmt und an das Fahrzeugsteuergerät kommuniziert.

### 3.2.5 Eigenschaften von Lithiumionen-Zellen

Für den Einsatz in Lithiumionenbatterien der nächsten Generation werden sicherere, langlebigere und leistungsstärkere Elektrodenmaterialien benötigt. Zu Projektbeginn wurden hauptsächlich Schichtoxide auf Basis von  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ -Mischoxiden eingesetzt. Die Entwicklung von Hochenergiebatterien erfordert den Einsatz neuer Materialien; wobei die Batterien trotzdem höchste Sicherheit und Lebensdauer besitzen sollen. Die kommerziell eingesetzten Schichtoxide sind bei hohen Ladezuständen teilweise sehr reaktiv. Bei hohen Temperaturen neigen sie zur Instabilität und können mit dem Elektrolyten reagieren. Diese unerwünschten Reaktionen führen zu einer Beschleunigung der Alterung und zu Sicherheitsprob-

lemen. Aufwändige bauliche und elektronische Sicherheitsmaßnahmen im Batteriedesign werden benötigt, um eine lange Lebensdauer und hohe Sicherheit zu gewährleisten.

Seit der ersten Veröffentlichung von Padhi et al. [23] hat sich die Klasse der Phospho-Olivine  $\text{LiMPO}_4$  mit ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ) als mögliche Alternative zu den etablierten positiven Elektrodenmaterialien herauskristallisiert. Von diesen isostrukturellen Verbindungen ist das  $\text{LiFePO}_4$  das bisher meistuntersuchte Material. Verglichen mit den Schichtoxiden bietet dieses Material eine erhöhte intrinsische Sicherheit, allerdings bei geringerer Energiedichte.

Höhere Potentiale und damit deutliche Steigerungen der Energiedichte lassen sich durch Ersatz von Eisen durch Mangan, Kobalt und/oder Nickel erreichen.

Von diesen Hochvolt-Phospho-Olivinen ist die kobaltbasierte Verbindung sehr interessant. Tabelle 4 zeigt, dass insbesondere der Ersatz von  $\text{LiCoO}_2$  durch  $\text{LiCoPO}_4$  Vorteile bietet. Neben seiner höheren theoretischen spezifischen Energie bietet das Phosphatsystem zudem den Vorteil, dass bei gleicher spezifischer Kapazität im Vergleich zum  $\text{LiCoO}_2$  nur die Hälfte an Kobalt benötigt wird, was eine deutliche Einsparung im Bereich der Rohstoffkosten bedeutet. Folgende Vorteile von Lithiumkobaltphosphat wurden bei Projektbeginn vermutet:

- Thermische Stabilität im entladenen und geladenen Zustand, da stabiles Phosphatanionengitter
- Keine Sauerstoffentwicklung bei Überladung, folglich intrinsisch höhere Sicherheit im Vergleich zu Lithiumübergangsmetalloxiden
- definierte Ladeschlussspannung im Gegensatz zu Schichtoxiden, folglich keine Überladung möglich
- Deutlich höhere spez. Energie als  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Zellen
- Höhere spez. Energie als Zellen mit  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , deren theoretische Kapazität von 1 Mol Li pro Mol  $\text{MO}_2$  praktisch nicht nutzbar ist

Obwohl  $\text{LiCoPO}_4$  nur wenig untersucht war, wurde erwartet, dass sich Materialoptimierungsstrategien und Syntheseverfahren für  $\text{LiFePO}_4$  erfolgreich auf  $\text{LiCoPO}_4$  umsetzen lassen. Neben der Entwicklung eines leistungsfähigen Aktivmaterials mussten die Elektrodenpräparation und das Elektrolytsystem dem Hochvoltaktivmaterial angepasst werden. Das Potential der Redoxreaktion von  $\text{LiCoPO}_4$  lag zu Projektbeginn am oberen Ende, bzw. außerhalb des Stabilitätsfensters damals gängiger Elektrolyte. Neben der Optimierung der Elektrolyte mit Additiven, war die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Elektrolyt denkbar. Es gibt eine Reihe von ionischen Flüssigkeiten, die über eine sehr hohe Oxidationsstabilität von bis zu 6V verfügen. Bisher liegen keine Untersuchungen zu Kompatibilität von Hochvolt-



phosphaten mit solchen neuen oxidationsstabileren Elektrolytsystemen vor. Ein solches System würde den Weg zu einer nicht entflammaren, sicheren Hochenergiebatterie eröffnen. Allerdings führt bisher die Co-Interkalation der Bestandteile der ionischen Flüssigkeiten in den Graphit der Anode zu einem raschen Kapazitätsabfall der Zelle.

**Tabelle 4: Eigenschaften von Kathodenmaterialien**

Material	Mittlere Spannung Graphit//Kathode [V]	Theor. Kapazität der Kathode [mAh/g]	Theor. spez. Energie Graphit**//Kathode [Wh/kg]
LiFePO <sub>4</sub>	3.4	170	397
LiMnPO <sub>4</sub>	4.1	171	480
LiCoPO <sub>4</sub>	4.8	167	553
LiNiPO <sub>4</sub>	5.1	167	588
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.9	148	413
LiCoO <sub>2</sub>	3.6	164 (0.5 Li)	410
LiAl <sub>0,05</sub> Co <sub>0,15</sub> Ni <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>	3.6	185 (0.7 Li)	445
LiNi <sub>0,33</sub> Mn <sub>0,33</sub> Co <sub>0,33</sub> O <sub>2</sub>	3,6	180	437

\*Basis Graphit mit 372mAh/g

Die Alterung von Lithiumionen-Batterien basiert auf komplexen Degradationsprozessen mit zahlreichen Einflussgrößen. Wichtige Parameter, die zu einer beschleunigten Alterung beitragen können sind Temperatur, Abschaltpotenziale, Ladestatus, Zyklientiefe und Zellchemie. Detailliertes Wissen über die Wechselwirkungen äußerer Betriebsparameter und Degradationsvorgänge im Innern der Zelle waren zu Projektbeginn kaum bekannt. Systematische Studien und Analysen an gealterten Zellen zur Identifizierung von Alterungsprozessen lagen kaum vor.

### 3.2.6 Alterungsmodelle

Zu Projektbeginn konnte man eine Reihe verschiedener Ansätze zur Modellierung des elektrischen und des thermischen Verhaltens von Lithiumionen-Batterien in der Literatur finden, sowie Ansätze zur Untersuchung und mathematischen Beschreibung einzelner Alterungseffekte [25] [26] [27] [28] [29] [30] [31]. Es fanden sich aber keine Ansätze, in denen die Modelle zu einer echten Lebensdauerprädiktion für einen dynamischen und zyklischen Betrieb weiter entwickelt wurden, der nicht auf der direkten Durchführung von Zyklientests basierte.

Die Vorarbeiten einiger Partner erstrecken sich auf alle Segmente der Modellierung von Batterien. Einige Ansätze wurden für andere Batterietechnologien entwickelt und können für Lithiumionen-Batterien adaptiert werden. Impedanz basierte Ansätzen werden ebenso diskutiert wie physikalisch-chemische Modellierungsansätze [32] [33] [34] [35] [36] [37] [38] [39] [40] [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47].



Ein vertieftes Verständnis der Alterungsvorgänge beruht auf der Korrelation von Modellen mit den zugrunde liegenden chemischen Degradationsprozessen in der Zelle. Hier zeigte sich eine Lücke, die im Projekt durch Zusammenführung von Material- und Algorithmenentwicklung geschlossen werden sollte. Als mögliches Resultat wurde eine mehr zielgerichtete Materialentwicklung, aber auch bessere Batteriezustandserkennung im Batteriebetrieb gesehen.

---

### 3.3 Wissenschaftlich-technischer Stand bei Projektende

---

Der wissenschaftlich-technische Stand bei Projektende ist detailliert in Kapitel 5 dargestellt. Eine Zusammenfassung ist direkt nachfolgend zu finden. Während der Realisierungsphase des Li-Five Projekts stieß man auf Schwierigkeiten. Um diese zu lösen, bzw. das Projekt sinnvoll fortzusetzen, wurde eine Anpassung des Projektablaufes erforderlich. Darauf wird in Abschnitt 4.4 und 4.5 im Detail eingegangen.

#### 3.3.1 Zusammenfassung des technischen Standes bei Projektende

##### **Arbeitspaket 1: Materialforschung**

Nach Evaluierung verschiedener Syntheserouten zu Beginn der Projektlaufzeit konnte in der Folge gezeigt werden, dass nasschemische Präparationsverfahren Vorteile gegenüber den klassischen Festkörpersynthesen zeigen. Die nasschemischen Verfahren (SC- und ZSW-Prozess) wurden im Labormaßstab soweit entwickelt, dass phasenreine sowie feinteilige Lithiumkobaltphosphat Muster dargestellt werden konnten. Die elektrochemische Charakterisierung der LCP-Muster erwies sich mit kommerziell verfügbaren Elektrolytsystemen aufgrund der mangelnden Zyklenfestigkeit als schwierig. Hierbei scheint nicht nur die zu erwartende hohe Belastung des Elektrolyten im Bereich um 5V eine Rolle zu spielen sondern auch Zersetzungsreaktionen des Kathodenmaterials als solchem. Mit den von Merck / BASF im Rahmen des Projekts zu Verfügung gestellten Hochvoltelektrolytsystemen konnten deutliche Verbesserungen des Zyklenverhaltens gezeigt werden. Von Seiten der Materialsynthese wurde während der zweiten Projekthälfte versucht die Beständigkeit des Lithiumkobaltphosphats durch Dotierung zu erhöhen. Zum Einsatz kamen hierbei sowohl elektrochemisch aktive (Mn, Fe) als auch inaktive Elemente (Zn, Al). Es konnte gezeigt werden, dass die Zyklenfestigkeit des Lithiumkobaltphosphats durch entsprechende Dotierung gesteigert werden kann. Die entwickelten Syntheserouten konnten den neuen Gegebenheiten angepasst werden. Nachteilig ist in diesem Zusammenhang allerdings eine Verringerung der Kapazität des Kathodenmaterials.

Ein Elektrolyt für das neue System  $\text{Li/LiCoPO}_4$  wurde entwickelt. Zykientests in Halbzellen wurden durchgeführt Bis zu 300 Zyklen sind möglich.

Das Verständnis für das Verhalten von  $\text{LiCoPO}_4$  in Verbindung mit verschiedenen Elektrolyten, sowie für den Einfluss unterschiedlicher Zyklisierbedingungen wurde entscheidend verbessert.

Erkenntnisse zum thermischen Sicherheitsverhalten von  $\text{LiCoPO}_4$  und von Co/Mn/Fe-Mischphosphaten liegen vor.

### **Arbeitspaket 2: Zellaufbau und -test**

Die Fertigung der Generation 1 Zellen (Standardzellen mit NMC-Kathode) erfolgte nach technischem und wissenschaftlichem Stand. Die Herstellung der Generation 2 Zellen (Referenzzellen mit LFP-Kathode) und insbesondere der Generation 3 Zellen (Blend-Kathode NMC + LFP) erforderte Anpassungen bei der Elektroden- und Zellfertigung. Durch die im Rahmen des Projekts erfolgte Entwicklung ist Li-Tec jetzt in der Lage, mit z.T. hygroskopischen Elektrodenmaterialien und Materialien mit sehr unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften erfolgreich Zellen zu produzieren.

Für die Generation 4 (Demonstratorzellen) wurden verschiedene Rezepturen mit Lithiumkobaltphosphat getestet. Die Bewertung der final ausgewählten Kathode kann aufgrund des spezifischen Degradationsmechanismus des LCP nur im Zusammenspiel mit einem passenden Elektrolyten erfolgen. Der entwickelte Hochvoltelektrolyt enthält diverse Additive, die spezifisch die Formation der Anode verbessern und gleichzeitig die LCP-Kathode vor schneller Degradation schützen. Dazu wurde der Degradationsprozess des LCP einer umfassenden wissenschaftlichen Studie unterzogen. Sowohl mit der Kathoden-, als auch mit der Hochvoltelektrolytentwicklung wurden erhebliche Fortschritte erzielt. Die Gesamtleistung der Generation 4 Demonstratorzellen konnte trotz umfassender Erkenntnisse und Verbesserungen nicht alle Projektmeilensteine erreichen.

### **Arbeitspaket 3: Prüfspezifikation & Testauswertung**

Alterungstests an Lithiumionen-Batterien stellen eine große Herausforderung dar, denn letztlich ist eine Beschleunigung von Tests nur in engen Grenzen möglich. Trotz sorgfältiger Planung und Vortests traten auch in diesem Projekt einige unerwartete Fehlerquellen auf. Dies ist bei einer so komplexen und großen Messmatrix allerdings nicht überraschend. Alterungsanalysen mit weniger Zellen und Testszenarien stoßen oft erst gar nicht auf die benannten Probleme, bilden das tatsächliche Zellalterungsverhalten also nur unvollständig ab. Manche Fehlerquellen zeigten sich in der Tat erst nach einer tiefgehenden Analyse der Daten nach Ende der Tests. Nichtsdestotrotz sind aus dem Verbundprojekt gute Messdaten hervorgegangen, die auch in Zukunft noch zu Forschungszwecken herangezogen werden können. Insbesondere haben die Erfahrungen bei den Alterungstests Verbesserungen an Alterungsmatrizen und Prüfvorschriften insgesamt erlaubt, die wieder-

rum eine bessere Beurteilung der Qualität von Lithiumionen-Batterien ermöglichen.

Besonders die Generation 1 Zelle brachte, bedingt durch die Tatsache, dass sie technisch schon sehr ausgereift war, sehr gute Erkenntnisse hinsichtlich der stattfindenden Vorgänge in einer Zelle. Hier steht die SEI-Bildung an der Anode im Vordergrund und kann somit auch als Alterungsprozess verhältnismäßig gut in Alterungsmodelle integriert werden.

Auch die nachfolgenden Generationen zeigten interessante Effekte, deren Auftreten zumindest für zukünftige Zelluntersuchungen von Nutzen sein werden (z.B. die auftretenden Nachladephasen bei der Generation 2 und deren Folgen). Das teils zufällige Erscheinen diverser Prozesse bei Zellen im frühen Entwicklungsstadium, die außerdem miteinander wechselwirken können, macht ein Ableiten von einzelnen Alterungseffekten sehr schwierig. Hinzu kommt die starke Exemplarstreuung bei schneller und ausgeprägter Alterung.

Eng verknüpft mit den Alterungstests sind die daraus resultierenden Möglichkeiten der Modellierung der Alterung, z.B. für die Lebensdauerprognose. Die Modelle sind bisher nur durch Fittings zu bewerkstelligen und eher phänomenologischer Natur, auch wenn die verwendeten Gleichungen sich an den ausschlaggebenden Prozessen in der Alterung orientieren. Bei Generation 1 ist dies das Wachsen der passivierenden SEI Schicht, welches über die Zeit in der Rate wurzelförmig abnimmt. Ihre tatsächliche Extrapolationsfähigkeit bleibt dennoch fraglich, denn ab einer gewissen Alterung zeigen sich immer wieder rapide Abnahmen der Zellkapazität, die eben nicht mit einer stetig fortschreitenden SEI Bildung zu erklären sind, sondern aufgrund der plötzlichen Verhaltensänderung auf einen anderen Alterungseffekt hindeuten. Besonders quantitative Aussagen zu Alterungsprozessen, beispielsweise zur Zusammensetzung und Dicke der SEI in verschiedenen Elektrolyt/Grafit-Systemen, sind nach wie vor nicht ausgiebig erforscht und publiziert worden. Detaillierte materialwissenschaftliche Modelle können helfen, die oben beschriebenen Kippunkte in der Zellalterung besser zu verstehen und auch physikalische Modelle für die Zellalterung zu entwickeln.

#### **Arbeitspaket 4: Zellprüfung & Analyse**

Die Methodik zur post-mortem Analytik konnte erfolgreich an die Designs der im Projekt untersuchten Zellen angepasst werden. Einige Methoden wurden dabei weiterentwickelt, andere wurden neu entwickelt. Zu den letzteren zählt z.B. die elektrochemische Charakterisierung von Elektroden aus geöffneten Zellen in neu verbauten Halbzellen und die damit mögliche Bestimmung derer Restkapazitäten. Es wurde dazu ein einfaches Modell erstellt, das es ermöglicht, über Vergleich der Restkapazitäten von Vollzelle, Kathoden und Anoden Rückschlüsse auf die irreversible Alterung (irreversible Kapazitätsabnahme) der Elektroden, bzw. den Ver-

lust von aktivem Lithium in der Zelle, z.B. durch Wachstum der SEI auf der Anode, zu ziehen.

Einzigartig für dieses Projekt war die große Testmatrix unter verschiedensten (beschleunigten) Alterungsbedingungen. Das ermöglichte eine vergleichende Analyse und Interpretation der Analysedaten, und eine bessere Einschätzung des Einflusses spezifischer Testparameter (z.B. Temperatur, Strom, Zyklentiefe, durchschnittlicher SOC, Lagerungsbedingungen) auf das Alterungsverhalten von Anoden und Kathoden.

Die Zellen mit unterschiedlicher Zellchemie (Kathodenmaterialien und Elektrolyte) verhielten sich dabei unterschiedlich. Es konnten wertvolle Kenntnisse über die Alterungsmechanismen der unterschiedlichen Materialien und das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten der Zelle gewonnen werden.

### **Arbeitspaket 5: Alterungsmodell**

Die Modellierung von hochkomplexen elektrochemischen Systemen wie Lithiumionen Zellen stellen auch weiterhin eine Herausforderung dar. Bedingt durch die große Menge an Messdaten war es möglich eine solide Alterungsmodellierung solcher Zellen aufzustellen.

Speziell im Bereich der Modellierung der zyklischen Degradation konnten Fortschritte erreicht werden. Insbesondere die Erkenntnis, dass eine Separierung der Superposition von kalendarischer und zyklischer Alterung, zumindest bei der Generation 1, grundsätzlich möglich scheint, zeigt, dass eine Trennung der Messungen zur Parametrierung der Modelle sinnvoll ist. Dies hat den Vorteil, dass zukünftige Messmatrizen auch iterativ aufgebaut und bei Bedarf durch benötigte Messungen ergänzt werden können.

Unter Modellierungsaspekten muss jedoch auch angeführt werden, dass sich ein Modellansatz nicht ohne weiteres auf Zellen mit anderer Chemie (Kathode, Anode, Separator, Additive) übertragen lässt.

### **3.3.2 Fortsetzung der Arbeiten nach Projektende und Ausblick auf die Verwertungsplanung**

Mit Li-Five erarbeiteten sich die Projektpartner das Know-how für neue Batteriematerialien zur Steigerung der Energiedichte von Li-Ionen Zellen und für die Algorithmen zur Vorhersage ihrer Lebensdauer.

Obwohl nicht alle ursprünglich geplanten Ziele während der Laufzeit erreicht werden konnten, ist das Projekt Li-Five als Erfolg zu werten.

Das kommerziell verfügbare Hauptprodukt der **Süd-Chemie / Clariant** in Bezug auf Lithiumionenbatterien ist Lithiumeisenphosphat. Von Seiten der Clariant besteht nach wie vor großes Interesse an einer Weiterentwicklung der Mitglieder der Phosphat- / Olivinfamilie, da bei der Substitution von Eisen gegen Mangan oder

Kobalt höhere Arbeitsspannungen in Lithiumionenzellen erhalten werden und somit die Energiedichte der Zellen gesteigert werden kann. Versuche zur Synthese und Testung der verschiedenen Hochvoltphosphate oder Mischungen dieser sind ein fester Bestandteil der R&D Roadmap für die nächsten Jahre.

Der von Prof. Aurbach entwickelte Elektrolyt zeigte in ersten Tests, dass er möglicherweise in der Lage ist das System  $\text{Li}/\text{LiCoPO}_4$  zu stabilisieren. Weitere umfangreiche Versuche wären jedoch erforderlich, das Potenzial des Additivs auszuloten. Dazu gehören Stabilitätstests und insbesondere Langzeitversuche. Weiterhin sind Tests in Vollzellen erforderlich, um diese Arbeiten abzuschließen. Am Ende des Projekts waren für diese Arbeiten keine Zeit mehr vorhanden. Eine Fortführung des Projekts ist von **BASF** nicht geplant.

**Li-Tec** konnte durch den Aufbau der Zellen Generation 2 und 3 unter Verwendung des Kathodenmaterials LFP sehr wertvolle Erkenntnisse und Erfahrungen für die zukünftige Zellentwicklung mit neuen Kathodenmaterialien sammeln. Die spezifischen Anforderungen bei der Verarbeitung LFP-basierter Elektroden sind aufgrund der projektbezogenen Arbeiten definiert und können, sofern noch nicht erfolgt, in die Praxis umgesetzt werden. Dadurch wurde der Weg für neue Zelltypen in einem stark vergrößerten Anwendungsspektrum bereitet. Zusätzlich stehen Modelle zur Vorhersage der Zellperformance und Zellalterung von NMC- und LFP-basierten Zellen bereit, was bei der Weiterentwicklung genutzt werden kann.

Zusätzlich konnte Li-Tec umfangreiche Erkenntnisse im Bereich der Hochvoltmaterialien und -elektrolyte der Generation 4 sammeln. Auch wenn für die Zellen mit LCP-Kathode nicht die erhoffte hohe Energiedichte und Langlebigkeit nachgewiesen werden konnte, wurden doch während der Projektlaufzeit erhebliche Verbesserungen erzielt. Sowohl die Elektrodenrezeptur der LCP-Kathode als auch der Hochvoltelektrolyten wird als fortgeschrittene Ausgangsbasis für Weiterentwicklungen eine wichtige Rolle spielen. An die erarbeiteten Konzepte im Zusammenwirken von Elektroden und Elektrolyt kann für zukünftige Entwicklungen angeknüpft werden.

Am **ZSW** werden die Erkenntnisse zum Verhalten von  $\text{LiCoPO}_4$  und das Zusammenspiel mit dem Elektrolyten in die Entwicklung anderer Hochvoltmaterialien einfließen.

Im Bereich post mortem Analytik wurden bestehende Methoden weiter- und andere Methoden neu entwickelt, die in künftigen Projekten und Aufträgen eingesetzt werden können. Es konnte außerdem eine Mitarbeiterin zu diesem Thema ausgebildet werden.

Die große Anzahl an Zellen, die für jede Generation zur Verfügung standen, ermöglichten breit angelegte systematische Untersuchungen einer Vielzahl von Alterungsbedingungen – etwas das in dieser Systematik üblicherweise nicht möglich

ist. Sie lieferten wertvolle Erkenntnisse zum Einfluss der einzelnen Alterungsparameter auf die unterschiedliche Zell-Chemie und auch zu deren Zusammenspiel. Diese Erkenntnisse fließen direkt in neue Projekte und Aufträge zu Alterungsuntersuchungen ein und erlauben es, künftige Alterungsuntersuchungen noch spezifischer zu planen und zu optimieren.

Die aufgebauten Achsen der Zusammenarbeit mit den Partnerinstituten und der Industrie werden für die Bearbeitung künftiger Projekte verstärkt mit einbezogen, um die Potentiale und Spezialisierung der Partner für eine optimierte Projektbearbeitung zu nutzen.

Die wissenschaftlichen Ergebnisse werden in drei wissenschaftlichen Publikationen verwertet.

Die Algorithmen für die Alterungssimulation der NMC und LFP basierten Systeme können sofort für bereits heute vorhandene Speichersysteme eingesetzt werden. So werden in der Entwicklung bei **Continental** bereits heute die erarbeiteten Algorithmen für die optimierte Auslegung von Batteriesystemen entsprechend der Kundenanforderungen herangezogen. Einige Algorithmen haben Eingang in die SW des Batteriemanagementsystems gefunden, welches Continental anbietet. Batteriehersteller (z.B. Dt. ACCUmotive oder das neue JV SK-Continental E-motion), sowie OEMs, welche Batterien eigenständig bauen wollen, können durch Einsatz des Batteriemanagementsystems von diesem Projektergebnis profitieren.

Die erweiterten Erkenntnisse zu Hochvoltmaterialien ermöglichen es den Anwendern unter den Industriepartnern (Li-Tec, ACCUmotive und Continental) zukünftige Entwicklungen im Batteriemarkt besser abzuschätzen und strategische Entscheidungen für die mittel- bis langfristige Planung zu treffen.

Der größte Verwertungsnutzen aus Test und Modellierungssicht sind das Know-How welches sich aus der großen Messmatrix sowie deren Konzeption und Durchführung ergeben hat, als auch die Information wie sich mögliche Messmatrizen vereinfachen lassen und trotzdem ein solide Aussage über eine weitestgehend unbekanntes Zelle zulassen.

Weiterhin stellen die im Projekt erzeugten Modelle und Literaturrecherchen eine solide Basis für zukünftige Zellmodellierungen dar.



## 4 Planung und Ablauf des Vorhabens

### 4.1 Zeit- und Meilensteinplanung

Zur effizienten Überwachung des Projektfortschritts und zur frühzeitigen Erkennung möglicher Schwierigkeiten wurde eine Vielzahl von Meilensteinen definiert. Diese orientierten sich an den technischen Zielen entsprechend der Entwicklungs-Roadmap. Auf die Erreichung der einzelnen Meilensteine wurde in den Projektmeetings und v.a. bei Projektreviews und in den Zwischenberichten eingegangen.

**Tabelle 5: Li-Five Meilensteine**

Meilenstein	Monat																	
<b>Südchemie / Clariant</b>																		
M1.1	3	Alle verfügbaren Zellinformationen dem Projekt zur Verfügung gestellt															Li-Tec	
M1.2	2	Materialhersteller haben zum Zellaufbau nötige Materialien an Li-Tec geliefert															SC	
M1.3.G0	3	Hochvoltmaterial Gen.0 für Merck und ZSW bereitgestellt															SC	
M1.3.G0.5	12	Hochvoltmaterial Gen.0.5 für Merck und ZSW bereitgestellt															SC	
M1.3.M1	33	Stop-Go-MS Sicherheit															ZSW	
M1.3.M2	33	Stop-Go-MS Leistung															ZSW	
M1.3.G1	25	Hochvoltmaterial Gen.1 für Li-Tec bereitgestellt															SC	
M1.3.G2	31	1. Iteration: Material G2 für Li-Tec bereitgestellt															SC	
M1.3.G3	37	2. Iteration: Material G3 für Li-Tec bereitgestellt															SC	
M1.3.G4	41	3. Iteration: Material G4 für Li-Tec bereitgestellt															SC	
<b>Continental / Li-Tec</b>																		
M2.1	6	Ausreichende Anzahl an Benchmarkzellen an das ZSW geliefert															Li-Tec	
M2.2	18	Erste Zelle aus eigenen Mat. herstellt und erfolgreich auf Funktion getestet, Lieferung an Prüfstand															Li-Tec	
M2.3.1	30	Erste 5V-Zelle aufgebaut und erfolgreich auf Funktion getestet, Lieferung an Prüfstand															Li-Tec	
M2.3.2	33	Zweite 5V-Zelle aufgebaut und erfolgreich auf Funktion getestet, Lieferung an Prüfstand															Li-Tec	
M2.3.3	40	Dritte 5V-Zelle aufgebaut und erfolgreich auf Funktion getestet, Lieferung an Prüfstand															Li-Tec	
M2.3.4	42	Vierte 5V-Zelle aufgebaut und erfolgreich auf Funktion getestet, Lieferung an Prüfstand															Li-Tec	
<b>ISEA</b>																		
M3.1.1	4	Festlegung Prüfprogramm im Projekt für Dauertests															ISEA	
M3.1.2	12	Analyse von Normen und internationalen Prüfvorschriften															ISEA	
M3.2.1	12	Festlegung Prüfprogramm im Projekt für beschleunigte Tests															ISEA	
M3.2.2	33	Ergebnisse der beschleunigten Tests an den Zellen der 1. Generation															ISEA	
M3.2.3	48	Ergebnisse der beschleunigten Tests an den 5V-Zellen															ISEA	
M3.3.1	30	Bericht zu den Ergebnissen der Tests an den Zellen der 1. Generation															ISEA	
M3.3.2	42	Bericht zu den Ergebnissen der Tests an den Zellen der 2. Generation															ISEA	
M3.3.3	33	1. Zwischenbericht zu Ergebnissen der Tests an den Zellen der 3. Generation (5V-Zellen)															ISEA	
M3.3.4	39	2. Zwischenbericht zu Ergebnissen der Tests an den Zellen der 3. Generation (5V-Zellen)															ISEA	
M3.3.5	45	3. Zwischenbericht zu Ergebnissen der Tests an den Zellen der 3. Generation (5V-Zellen)															ISEA	
M3.3.6	48	Bericht zu den Ergebnissen der Tests an den Zellen aller Generation (5V-Zellen)															ISEA	
<b>ZSW</b>																		
M4.2.1	18	Methodenentwicklung Post-Mortem-Analysen abgeschlossen															ZSW	
M4.1.1	21	Prüfstandstests Generation 1 abgeschlossen															ZSW	
M4.2.2	27	Post-Mortem-Analysen Generation 1 abgeschlossen															ZSW	
M4.1.2	39	Prüfstandstests Generation 2 abgeschlossen															ZSW	
M4.2.3	42	Post-Mortem-Analysen Generation 2 abgeschlossen															ZSW	
M4.3	42	Prüfstandstests 5V Zellen abgeschlossen															ZSW	
M4.2.4	48	Post-Mortem-Analysen 5 V Zellen abgeschlossen															ZSW	
<b>Accumotive / Continental</b>																		
M5.1	23	Funktionsbeschreibung des Modells mit relevanten Schnittstellen															DAG	
M5.2.1	27	Lauffähiges plausibles Alterungsmodell aus priorisierten Modellansätzen erstellt															DAG	
M5.2.2	36	Verifikation des Alterungsmodells abgeschlossen															DAG	
M5.3	48	Modell der 5V Zellen validiert															DAG	



Das Projekt gliedert sich in fünf technische Arbeitspakete (Tabelle 5). Der Abschluss einzelner Aktivitäten wurde jeweils mit einem Meilenstein dokumentiert.

Als projektfortschrittsrelevant wurde ein Stopp/Go-Meilenstein definiert, der nach ungefähr 3/4 der Projektlaufzeit dem Projektträger nachgewiesen wurde.

#### 4.1.1 Abbruchmeilensteine

##### M1.3.M1 (Sicherheit – nach 33 Monaten)

Der Einsatz des neuartigen Kathodenmaterials  $\text{LiCoPO}_4$  ist nur sinnvoll, wenn es mindestens genauso sicher ist wie bekannte Kathodenmaterialien. Als relevanter Sicherheitstest wurde die thermische Untersuchung des Kathodenmaterials im (teil)geladenen Zustand  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$  definiert, wobei der Delithierungsgrad  $x$  im Idealfall gegen „1“ geht. Bei der thermischen Untersuchung wurden zum einen der Wärmefluss und zum anderen der Gewichtsverlust der Probe untersucht, um etwaige Zersetzungsreaktionen zu identifizieren. Für die Bestimmung des Wärmeflusses wurden DSC-Messungen (engl. Differential Scanning Calorimetry, Dynamische Differenzkalorimetrie) an (teil)geladenen Kathodenmaterialien durchgeführt, wobei gleichzeitig thermogravimetrisch (TGA) der Gewichtsverlust detektiert wurde. Als Referenz für den Wärmefluss wurde ein teilentladenes Schichtoxid der Zusammensetzung  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (= NCA) mittels DSC untersucht. Innerhalb der Gruppe der gängigen Kathodenmaterialien zeigt teilgeladenes NCA die stärkste Neigung, sich exotherm zu zersetzen. Als Referenz für den Gewichtsverlust wurde ein teilgeladenes Schichtoxid der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  (LCO) thermogravimetrisch untersucht werden.

*Stopp/Go-MS: Die beim Erhitzen von teilgeladenem  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$  freigesetzte Wärmemenge muss < 80% derjenigen von NCA sein, das Maximum des Hauptsignals muss bei einer Temperatur > 250°C liegen. Weiterhin muss der Gewichtsverlust geringer als der beim Erhitzen von teilgeladenem LCO sein.*

##### M1.3.M2 (Performance – nach 33 Monaten)

Der Einsatz von  $\text{LiCoPO}_4$  als Kathodenmaterial ist nur sinnvoll, wenn ein ausreichend großer Lithium-Anteil elektrochemisch aktiv ist, d.h. wenn sich ein möglichst großer Anteil der theoretischen spezifischen Kapazität der Kathode in der Batterie nutzen lässt. Die theoretische spezifische Kapazität von  $\text{LiCoPO}_4$  beträgt 167mAh/g. Um eine mit NCA vergleichbare Energiedichte zu erreichen, müssen mindestens 75% der Kapazität elektrochemisch nutzbar sein.

*Stopp/Go-MS: Die spezifische Kapazität der  $\text{LiCoPO}_4$ -Komponente in einer Halbzelle gegen metallisches Lithium muss mindestens 125mAh/g betragen.*

## 4.2 Beschreibung der geplanten Umsetzungskette

Die Umsetzungskette sollte sich auf zwei Stränge aufteilen. Diese sind in Abbildung 4 dargestellt.

Im ersten Strang wurde die Materialentwicklung durch Südchemie, Merck und ZSW betrieben, um 5V-Materialien bereitzustellen und in Halbzellen oder Probenzellen auf ihre Eignung zu prüfen. Materialien, die diese Prüfung überstanden haben, sollten in Prototypenzellen durch Li-Tec mit hoher Fertigungsqualität verbaut werden.

Im zweiten Strang wurden beschleunigte Alterungsverfahren mit deren Messtechnik, Auswertung und Alterungsmodellen anhand von Standardzellen (NMC=Generation 1) von Li-Tec und Zellen mit einem ersten Referenzmaterial (LFP=Generation 2) von Südchemie entwickelt. Es war das Ziel mit diesen Alterungsmodellen die im ersten Strang entstehenden neuen Zellen schnell auf ihre Alterungsbeständigkeit zu prüfen und deren Ausfallmechanismen zu verstehen.

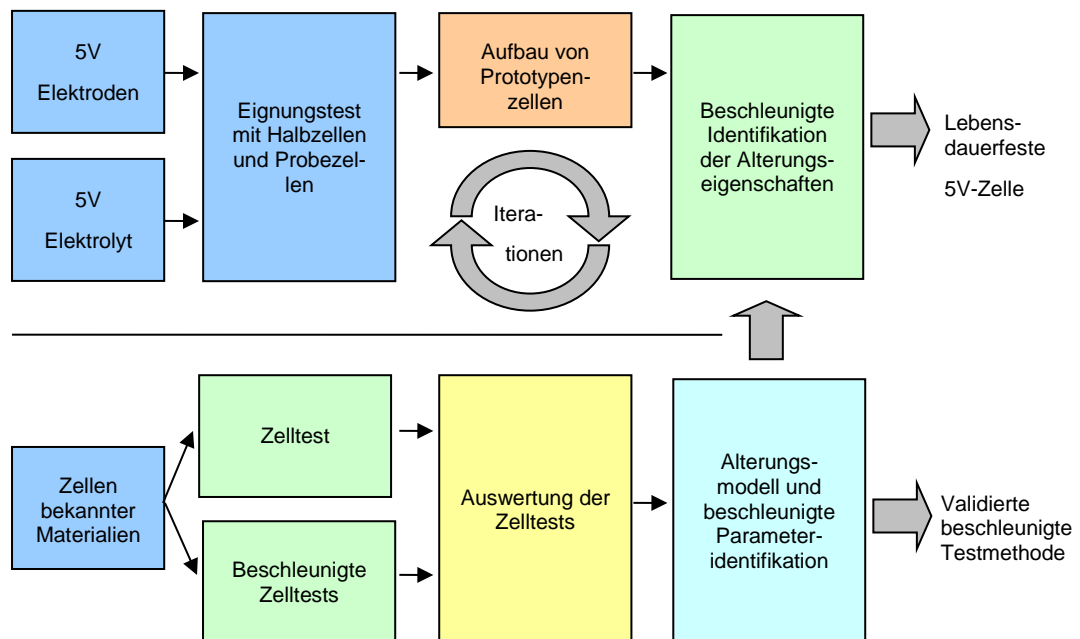


Abbildung 4: Umsetzungskette

Um Alterungseffekte in der Versuchsauswertung richtig deuten zu können, sollten alle Inhaltsstoffe der Zelle und der innere Aufbau bekannt sein.

Artefakte aus einer Prototypenfertigung sollten eliminiert werden, indem alle Zellgenerationen mit den gut erprobten Fertigungsprozessen von Li-Tec hergestellt werden sollten. Damit sollte eine gleichmäßige und hohe Qualität über allen Prototypenzellen hinweg gewährleistet werden.

Die ersten 5V-Zellen sollten ab dem 24sten Monat von Li-Tec zusammengebaut werden.

Anschließend folgende Iterationen der Materialverfeinerung und Prototypenfertigung sollten die Ausfallmechanismen blockieren und die im Automobil üblichen Anforderungen an Betriebstemperatur und Lebensdauer erfüllen.

#### 4.2.1 Materialentwicklung

Ziel der beteiligten Materialhersteller Merck/BASF und Süd-Chemie/Clariant war es,  $\text{LiCoPO}_4$  als Hochvolt-Kathodenmaterial mit einem dazu passenden Elektrolyten für den Einsatz in neuartigen Hochenergiebatterien zu entwickeln und den Projektpartnern zur Verfügung zu stellen.

Zu Beginn sollte ein Verfahren gesucht werden, um  $\text{LiCoPO}_4$  im Labormaßstab herzustellen. Vielversprechende Proben sollten den Projektpartnern ZSW und Merck für elektrochemische Untersuchungen zur Verfügung gestellt werden.

Im Hinblick auf die Langzeitstabilität war die enge Zusammenarbeit mit einem Elektrolythersteller (Merck/BASF) sinnvoll. Angepasste, spannungsfeste Elektrolyte für das „Hochvoltmaterial“  $\text{LiCoPO}_4$  mussten erst gefunden werden.

Dafür konnten die Elektrolytlösungen und die Kathodenproben in Halbzellen und kleinen Vollzellen beim ZSW, bei Merck und bei Li-Tec vorgetestet werden

Nach 24 Monaten sollte Süd-Chemie Li-Tec optimiertes  $\text{LiCoPO}_4$  für den Zellbau bereitstellen. Die Vollzellen sollten im Vergleich mit den  $\text{LiFePO}_4$ -Referenzzellen getestet werden.

Das Laborverfahren sollte am Ende des Projekts auf einen 10kg-Maßstab hochskaliert werden

In der Umsetzungskette wurden Industrie und vorindustrielle Forschungseinrichtungen gleichgewichtig eingeplant. Die gesamte Wertschöpfungskette vom Materialhersteller über Komponentenentwickler, Systemintegratoren und Automobilzulieferer bis hin zum OEM wurde vollständig über die Projektpartner abgedeckt.

#### 4.2.2 Materialfluss

*Standardzellen* der Li-Tec wurden in der ersten Phase genutzt, um Referenzmessungen aufzunehmen. Dazu lieferte Li-Tec gleich zu Beginn Zellen an die Prüfstände im Konsortium.

Zellen mit *Standardmaterialien der Projektpartner* Süd-Chemie und Merck folgten. Diese Materialien waren noch keine Hochvoltmaterialien aber wurden zu sogenannten Referenzzellen verbaut. Die Produktion dieser Zellen diente dem Einschleifen der Produktionskette. Die Vermessung der Zellen war eine Güteprüfung der Produktion mit der neu etablierten Lieferantenkette. Die Auswertung der Messungen diente dem Erstellen erster Alterungsmodelle von Zellen mit Metallphosphat. Der Vergleich zwischen beschleunigten und langsamen Messungen lieferte das Fundament für spätere beschleunigte Tests an den Lithiumkobaltphosphatzellen.

Der Verbau von *Hochvoltmaterialien* in Standardzellen im nun etablierten Prozess sollte in vier Iterationsschleifen wiederholt werden.

#### 4.2.3 Zellprüfung und Analyse

Die Aufgaben der Zellprüfung wurden bei 3 Partnern des Projekts ausgeführt (Dt. ACCUotive mit Unterauftragnehmer Daimler AG, dem ZSW und der RWTH), die dafür die entsprechenden Prüfstandskapazitäten (Klimakammern und Zyklisierstände) aufbauten. Die Zellprüfungen sollten an 3 Zellgenerationen ausgeführt werden, wobei alle Zellen die Auslegung „Hochenergiezelle“ hatten und im Kapazitätsbereich von ca. 10Ah liegen sollten. Die Zellprüfung hatte 3 Zielrichtungen:

- Bestimmung der elektrischen Kernparameter der Zelle (Baseline, Technologiebewertung)
- Ermittlung des Alterungsverhaltens unter zyklischer Belastung
- Ermittlung des Alterungsverhaltens unter statischer Belastung

Die anzuwendenden Testprozeduren für die Zellprüfung wurden im Arbeitspaket 3 mit dem Ziel erarbeitet, Korrelationen zwischen der Alterung und den verschiedenen Stressparametern zu erhalten.

Die Hauptstressfaktoren für die Alterung und die beabsichtigte Variationsbreite dieser Stressfaktoren, die es im Testbetrieb nachzubilden galt, waren vor allem:

- Stromstärken: 1C bis 3C
- Temperatur: 0°C bis 60°C
- Zyklentiefe ( $\Delta$ SOC, manchmal auch DOD): 10% bis 100% SOC
- SOC Operationsband (Ladezustandsbereich)
- Operationszeit (ursprünglich geplant bis ca. 10 Monate)

Mit Hilfe dieser Korrelationszusammenhänge und Faktoren wurden die im Arbeitspaket 5 erstellten Modelle parametrisiert und getestet. Aus den Ergebnissen wurden Schlussfolgerungen gezogen und auf das Arbeitspaket 3 zurückgespiegelt, um Testparameter für möglichst stark beschleunigte Tests zu erhalten.

Die Lagertests beinhalteten eine Lagerung der Zellen bei festgelegten Umwelt- und Ladezuständen. Regelmäßig werden Zellen aus dem Lager genommen, um Ihre Kennparameter zu vermessen. Die entstehenden Verläufe dienen der Parameteridentifikation der Alterungsmodelle bezüglich der kalendarischen Alterung.

Die Zyklentests beinhalteten eine kontinuierliche Belastung der Zellen durch Lade-Entladezyklen bei verschiedenen Strömen und Entladetiefen. Die Temperatur konnte zusätzlich variiert werden. Regelmäßig wurden die Zellen aus der Zyklisierung genommen, um Ihre Kennparameter zu vermessen. Die entstandenen Ver-

läufe dienten der Parameteridentifikation der Alterungsmodelle bezüglich der zyklischen Alterung.

Die Prüfstände waren jeweils etwa ein Jahr mit der Vermessung der Zelltypen Generation 1 und Generation 2 belegt.

Die Ergebnisse der Prüfstandsversuche wurden durch die Partner, schwerpunktmäßig durch RWTH, ausgewertet und dienten auch als Basis für das Verständnis der Alterung, der Reaktionen in der Materialauswahl und die anschließende Modellierung der Alterung.

Post mortem Analysen wurden ausschließlich beim ZSW durchgeführt. Ziel war es, die Methoden für die physikalische, chemische und elektrochemische Charakterisierung des internen Zellzustandes zu entwickeln (Zellöffnung, Freipräparation der Elektroden, physiko-chemische Analyse der Komponenten). Mit Hilfe dieser entwickelten Methoden wurden die Zellen im Neuzustand und nach unterschiedlicher Belastung (gealtert) physiko-chemisch analysiert. Auf Basis dieser Analyseergebnisse ließen sich Rückschlüsse auf den Alterungsmechanismus ziehen und schlussfolgern, welche der Stressparameter welchen Alterungsmechanismus beschleunigen. Die post mortem Analyse erfolgte zu etwa gleichen Teilen für jede Zellgeneration (ca. 15 Zellen je Zellgeneration).

Im Arbeitspaket 5 sollten die Analysenergebnisse der Modelle in Relation zu den Ergebnissen der post mortem Analysen plausibilisiert werden.

#### 4.2.4 Alterungsmodelle

Schwerpunkt des WP 5 war es, ein Alterungsmodell zur Lebensdauervorhersage zu erstellen, das auf einer genauen Abbildungen der chemisch-physikalischen Alterungseffekte und einem physikalisch-elektrotechnischen Modell basiert. Grundlage für die Parametrierung waren Messungen, die im Rahmen des Projektes durchgeführt wurden.

Das physikalisch-elektrotechnische Modell liefert für ein gegebenes Zelldesign und die verwendeten aktiven und passiven Komponenten in der Zelle zeitlich und räumlich aufgelöste Zeitreihen der Stromverteilung, der lokalen Potentiale, Ladezustände und Ladungsumsätze sowie der Temperatur. Diese Zustandsgrößen dienten den Modellen der wesentlichen Alterungseffekte als Eingangsdaten. Die Alterungsmodelle wurden mit den experimentellen Ergebnissen parametrierung. Damit war eine Extrapolation der spezifischen Laborergebnisse auf beliebige Belastungsprofile möglich.

Ein wichtiger Ansatz zur Bestimmung des Zustands von Batterien und zur Analyse von ablaufenden Alterungseffekten ist die Impedanzspektroskopie. Während die Messmethode selber bereits weit entwickelt ist, gibt es im Bereich der Interpretation der Daten und insbesondere der Halbzellenmessungen noch erheblichen For-

schungsbedarf. Damit soll auch bei langfristigen Alterungsuntersuchungen eine vollständige Charakterisierung über Impedanzspektroskopie möglich werden.

Mit diesen Ansätzen werden sowohl die Material- und Zellentwickler als auch die Anwender auf effiziente Weise unterstützt. Die Material- und Zellentwickler erhalten in kurzer Zeit Rückmeldungen über die Eignung neuer Materialien oder Zeldesigns in Bezug auf die Lebensdauer in den Zielmärkten und können dadurch wesentlich schnellere Entwicklungszyklen erreichen und kostenintensive Fehlentwicklungen minimieren. Die Anwender können in kurzer Zeit eine belastbare Aussage über die Eignung einer Batterie für deren Anwendung erhalten, die eine notwendige Voraussetzung für Investitions- und Markteinführungsentscheidungen ist.

Quasi als Nebenprodukt werden dabei auch detaillierte elektrische und thermische Simulationsmodelle weiter entwickelt bzw. optimiert. Diese werden als Grundlage für die Lebensdauermodelle benötigt und können ebenfalls für das Systemdesign mit eingesetzt werden und damit zu innovativen Systemlösungen auf Basis von Lithiumionen-Batterien führen.

Die durchgeführten Arbeiten unterstützten die Entwicklung von Materialien und Zellen. Sie werden zukünftig bei der Einführung von Lithiumionen-Batterien in Anwendungsbereichen mit dynamischer und zyklischer Belastung helfen. Die Lücke zwischen Materialforschung und Anwendung wird kleiner und damit die für die zukünftige Energieversorgung zentralen Themen der Elektromobilität und der Speicherung elektrischer Energie in Netzen mit hohen Anteilen fluktuierender, erneuerbarer Energien überschaubarer.

#### 4.2.5 Untersuchung und Modellierung von Alterungseffekten

In Lithiumionen-Batterien treten verschiedene Alterungseffekte auf, wie z.B. Wachstum der SEI (Solid Electrolyte Interphase), Korrosionsprozesse, Zersetzung des Elektrolyten, Veränderungen der Kristallstrukturen durch Volumenarbeit, oder Ablösung der Aktivmassen von den Stromsammlern. Diese Alterungseffekte werden in der Materialforschung vielfach untersucht. Ziel unserer Arbeiten war es, die Alterung zu quantifizieren und deren Fortschritt als Funktion der Zustandsgrößen Stromdichte, Ladungsumsatz, Potential und Temperatur zu beschreiben. Dazu wurden Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen und den nachfolgenden post mortem Analysen zusammengeführt, um eine Korrelation zwischen Alterungseffekt und Kapazitätsveränderung während des Alterungstests zu ermöglichen.

#### 4.2.6 Ortsaufgelöste Modellierung

Typischerweise wird das Verhalten von Batterien durch ihr Klemmenverhalten repräsentiert. Wir konnten aber bereits in der Vergangenheit zeigen, dass die zugrunde liegende Annahme einer homogenen Stromverteilung in der Zelle nicht korrekt ist. Insbesondere in Rundzellen entstehen Temperaturgradienten die wie-



derum durch ihren Einfluss auf die lokale Impedanz zu inhomogenen Stromverteilungen führen. In der Konsequenz ist auch mit einer inhomogenen Alterung zu rechnen.

Daher sollte eine orts aufgelöste Modellierung von Strom-, Potential- und Temperaturverteilung und in deren Folge auch des Ladezustands und der Alterungsprozesse angewendet werden. Hier konnte auf eine Reihe von Vorarbeiten aufgebaut werden. Zentrale offene wissenschaftliche Fragen waren u.a.:

- Vollständige Integration der Teilmodelle – Die getrennten Modelle zur Simulation der elektrischen Verhaltens, des thermischen Verhaltens und der Alterungseffekte sollten zusammengeführt werden. Damit wurde die Alterung in Abhängigkeit der echten lokalen Belastungsprofile bestimmbar.
- Parametrierung der Modelle – Die Impedanz basierte Parametrierung der Modelle hat sich als sehr erfolgreich erwiesen. Allerdings erhält man mit der Impedanzspektroskopie nur einen integralen Wert für die ganze Zelle. Wenn die Stromverteilung aber nicht homogen ist, kann die Impedanz der lokalen Elemente nicht durch eine lineare Skalierung abgeleitet werden. Hier mussten Algorithmen und theoretische Grundlagen geschaffen werden, um orts aufgelöste Modelle mit Impedanzmessungen an der Zelle parametrieren zu können.
- Rechenzeitoptimierungen – Der Grad der Ortsauflösung war und ist auch heute noch sehr begrenzt, da die Modelle mathematisch aufwändig sind und damit viel Rechenzeit benötigen. Hier wurden Ansätze zur Verwendung von parallelen Rechnerarchitekturen untersucht.

#### 4.2.7 Lebensdauervorhersage

Die Lebensdauervorhersage ergibt sich aus der Zusammenführung des Belastungsprofils im Betrieb, des physikalisch-elektrotechnischen Modells, das aus dem Belastungsprofil der Batterie als Ganzes die exakten Belastungen zu jedem Zeitpunkt an jedem Punkt der Zelle bestimmt und der Modelle für die verschiedenen Alterungseffekte. Die Alterung als Funktion von Stromdichte, Temperatur und Potential für unterschiedliche Alterungsprozesse wurde im Arbeitspaket 5.1 entwickelt. Die Alterungsmodelle wurden durch die Ergebnisse der Alterungstests parametrieren und mit den Ergebnisse der post mortem Analyse korreliert. Die Lebensdauervorhersage beruht also auf dem Ansatz, dass ein einzelner Alterungsprozess in seiner Abhängigkeit von den Zustandsgrößen Stromdichte, Potential und Temperatur abgebildet und modelliert werden kann. Der Gesamtmodellansatz lieferte diese Zustandsgrößen für jeden Punkt, so dass im Prinzip jedes Element der Zelle wie unter kontrollierten Laborbedingungen betrachtet werden konnte. Zur Verifikation wurden auch entsprechende Langzeitalterungsversuche mit verschiedenen Zellmaterialien durchgeführt.



#### 4.2.8 Unterstützung der Entwicklung der 5V-Zellen

Auf Basis der detaillierten Modelle aus den Arbeitspaketen 5.1 und 5.2 und der Lebensdauerprognosen in Abhängigkeit von Betriebsbedingungen, Materialien und Zelldesigns wurden systematische Untersuchungen in Bezug auf optimale Zelldesigns (z.B. Dicke der Aktivmassen, Aufbau der Zellen für optimalen Wärmetransport, Auslegung von positiver zu negativer Masse) und Batteriemangementstrategien (z.B. Entladetiefen und optimale Stromstärken) durchgeführt. Damit sollte die Zellherstellung der neuen 5V-Zellen bei einer Optimierung der Zellen für unterschiedliche Anwendungsprofile unterstützt werden. Insbesondere sollte damit eine Bewertung der betriebswirtschaftlichen Vorteile von individuellen Zelldesigns durch Berücksichtigung der Herstellungskosten sowie der Lebensdauererwartung in den unterschiedlichen Anwendungen und Batteriemangementstrategien erreicht werden. Ein Vergleich unterschiedlicher Varianten und Strategien sollte aufzeigen, welche Kostenvorteile über die Lebensdauer sich für den Anwender ergeben und damit umgekehrt, ob sich ein Spezialdesign jeweils lohnt oder nicht.

Insbesondere sollte aber eine schnelle Beurteilung neuer Materialentwicklungen ermöglicht werden. Auf Basis weniger experimenteller Untersuchungen sollte eine Extrapolation auf reale Betriebsbedingungen vorgenommen werden.

---

### 4.3 Beschreibung der Arbeitspakete

---

Die zentralen Inhalte der fünf Arbeitsbereiche werden kurz zusammengefasst:

#### 4.3.1 Arbeitspaket 1: Materialentwicklung

In diesem Arbeitspaket wurden durch Südchemie und Merck die Materialien ( $\text{LiFePO}_4$  und Elektrolyt) und deren Datenblätter für die Referenzzelle (Generation 2 = LFP) bereitgestellt.

Parallel dazu wurde die Entwicklung des 5V-Kathodenmaterials  $\text{LiCoPO}_4$  durch Südchemie und eines passenden Elektrolyten durch Merck betrieben.

Die Materialien wurden begleitend durch das ZSW bezüglich ihrer Sicherheit und ihrer elektrischen Performance in Halbzellen charakterisiert. Unterstützt wurden die Entwicklungsaktivitäten im Unterauftrag durch die Bar-Ilan Universität.

Aus den Untersuchungen des ZSW konnten die für den Stopp/Go-Meilenstein wichtigen Ergebnisse abgeleitet werden.

Die anschließende Umsetzung in Vollzellen sollte mit 4 Iterationszyklen und einer Skalierung der Prozesse optimiert und vervollständigt werden.

#### 4.3.2 Arbeitspaket 2: Zellaufbau und -test

Durch Li-Tec wurden Standardzellen (NMC = Generation 1) aus einem laufenden Prozess zur Charakterisierung zur Verfügung gestellt. An diesen Zellen wurden

die Verfahren zur Alterungssimulation und zur post mortem Analyse entwickelt und optimiert.

In einem weiteren Task wurden die im Projekt zur Verfügung gestellten Materialien zu Referenzzellen (LFP = Generation 2) verarbeitet. Dafür musste eine neue Rezeptur erarbeitet werden.

Aufgrund der noch im Detail darzustellenden Rückschläge bei der Überführung der 5V-Materialien in Vollzellen wurde eine weitere Rezeptur-Variante in das Projekt mit aufgenommen. Zellen mit einem Kathodenblend (NMC:LFP = Generation 3) wurden hergestellt um chemische Wechselwirkungen der Kathodenmaterialien auf die Alterungsmechanismen untersuchen zu können.

5V Materialien wurden erst sehr spät im Projekt durch Li-Tec zu Vollzellen (LCP = Generation 4) verarbeitet und auch, in Absprache mit den Projektpartnern, nur zu Labortestzellen. Die 4 Iterationszyklen wurden zugunsten der Generation 3 und der Materialentwicklung fallen gelassen.

#### 4.3.3 Arbeitspaket 3: Prüfspezifikation & Testauswertung

Hier wurden das Prüfprogramm und die anzuwendenden Spezifikationen für das Arbeitspaket 4 definiert. Dafür wurden die einschlägigen Normen gesammelt und ausgewertet.

Die Testspezifikationen wurden in enger Absprache der Projektpartner ISEA, ACCUotive, ZSW und Continental für die Standardzellen (Generation 1) definiert, für die Referenzzellen (Generation 2) modifiziert und für die Blend-Elektroden (Generation 3) gekürzt. Diese Aktivitäten wurden in Unteraufträgen von Daimler und TU Chemnitz unterstützt.

Für die Alterungsuntersuchungen wurden Beschleunigungsverfahren berücksichtigt und deren Einflüsse auf die elektrischen Eigenschaften. Die Impedanzspektroskopie wurde als ein zerstörungsfreies Analyseverfahren zur Detektion von Alterungsmechanismen durch die TU-Chemnitz untersucht.

In diesem Arbeitspaket wurden die Auswertungen und die Berichte zu den Alterungsmessungen durchgeführt. Durch das ISEA wurde ein Datenserver für das Projekt angelegt wo die Daten strukturiert abgelegt werden konnten.

#### 4.3.4 Arbeitspaket 4: Zellprüfung & Analyse

Die elektrische Charakterisierung und Alterung der Zellen (Generation 1 bis Generation 3) wurden durch das ZSW, ISEA und Daimler gemäß den erarbeiteten Prüfvorschriften aus dem Arbeitspaket 3 durchgeführt.

Die physiko-chemischen Methoden der post mortem Analysen wurden vom ZSW erarbeitet und für die gealterten Zellen durchgeführt. Zusätzlich wurden durch Daimler noch zerstörungsfreie Computer-Tomogramme aufgenommen, um über

die Korrelation mit den anderen Daten ein Verfahren zu finden, den Alterungsfortschritt der Zellen während des Tests festzustellen.

5V Zellen (Generation 4) wurden nur noch vom Zellhersteller Li-Tec direkt vermessen und ausgewertet.

#### 4.3.5 Arbeitspaket 5: Alterungsmodell

Durch ACCUmotive/Daimler wurde die Literatur zu Alterungsmodellen zusammengefasst und die verschiedenen Modelle bewertet. Schnittstellen für Alterungs-Batteriemodelle wurden auch mit Zuarbeit der TU Chemnitz definiert.

Continental und ZSW brachten phänomenologische Modellansätze in das Projekt ein und haben diese auf die vorhandene Standardzelle (Generation 1) angepasst.

Das ISEA hat ein impedanzorientiertes elektrothermisches und orts aufgelöstes phänomenologisches Modell verfolgt. Es sollte eine Korrelation der post mortem Analysen zu den Ergebnissen der Modelle durchgeführt werden.

Im Fortgang des Projekts wurden die Optimierung der Modelle und die Validierung anhand der Generation 1 Daten durchgeführt.

Der geplante Übertrag der Alterungsmodelle auf Zellen der weiteren Generationen konnte in der Projektlaufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

---

## 4.4 Abweichungen im Projektablauf

---

Nach Auswertung der in 2011 vorliegenden Ergebnisse bei der Entwicklung der 5V Materialien sahen die beteiligten Partner eine Änderung im Projektplan des Li-Five Projekts als sinnvoll an.

Trotz wesentlicher Fortschritte im Bereich der 5V Materialentwicklung erschien der erreichte Stand der Entwicklung als nicht ausreichend, um großformatige 5V-Vollzellen mit einem notwendigen Minimum an Lebensdauer herstellen zu können. Um den großen Aufwand für Alterungsuntersuchungen mit Lager- und Zyklentests, incl. post mortem Analysen und Alterungsmodellierung an über 100 großen Zellen rechtfertigen zu können, sollten die Zellen eine vernünftige Lebensdauer erwarten lassen.

Die Ergebnisse bis zum Stopp-/Go-Meilenstein bestätigen die Richtigkeit der Entscheidung. Zwar wurden die Kriterien für den Meilenstein formal erfüllt, wie im Kapitel 5.1.7 dargelegt wird, jedoch fehlte noch die Anwendungstauglichkeit, welche sich ganz wesentlich aus einer gewissen Alterungsstabilität heraus definiert. Diese ist aber notwendig, um praxisrelevante Ergebnisse und Alterungsmodelle zu erzeugen.

So wurde die Optimierung der 5V Materialien und die Rezepturdefinition für Zellen bis zum Projektende fortgeführt. Der Schritt von der Materialentwicklung zur Zell-

entwicklung hat sich als besonders schwierig erwiesen. Die in Halbzellen mühsam erreichten Stabilitätsdaten konnten in Vollzellen keineswegs reproduziert werden.

Daher wurde ein zusätzlicher Meilenstein für das Projekt definiert:

*Stopp/Go MS: Die Zyklenstabilität soll 100 Zyklen bis 80% Anfangskapazität bei einer Anfangskapazität von 130mAh/g erreichen. Beide Parameter sollen gleichzeitig in Li-Tec Labor-Vollzellen implementiert werden.*

Dafür wurden nicht mehr große, zu Generation 1 und 2 vergleichbare Zellen, eingeplant, sondern Labor-Pouchzellen. Die prozesstechnische Rezepturdefinition hat die restliche Projektlaufzeit in Anspruch genommen. Darüber hinaus wurden Schwierigkeiten bei den Stabilitäten der Materialien in Vollzellen erkannt. Es konnte ein erweitertes Verständnis des Zusammenspiels des Elektrolyten mit der Kathode als auch der Anode gewonnen werden. Die gewählten Komponenten des Elektrolyten waren nur hinsichtlich der 5V Kathoden ausreichend, nicht aber hinsichtlich der Anode. Einige der verwendeten Additive waren auf der Anodenseite nicht stabil. Daher mussten weitere Additive eingeführt werden, die die Filmbildung auf der Anode so steuern, dass die Kathoden-Additive erhalten bleiben.

Die am Schluss verbliebene Projektlaufzeit von 2 Monaten war nur noch ausreichend, die Funktion des Grundprinzips in Labor-Vollzellen nachzuweisen. Dabei handelt es sich um kleine Pouch-Zellen. Es wurden folglich nicht wie geplant vier Iterationszyklen an Zellen des Serienformats durchlaufen, es wurde kein Alterungsdatensatz generiert und es wurden keine Alterungsmodelle parametrisiert.

---

## 4.5 Notwendigkeit einer Projektanpassung

---

Laut Projektplan war geplant die dritte Generation der großformatigen Zellen mit 5V Materialien herzustellen. Da diese Entwicklung noch keine ausreichend stabilen Vollzellen geliefert hatte, wurde mit dem Projektträger in 2011 entschieden, stattdessen eine Interimslösung einzuschleusen. Diese Generation wurde als Blend aus LFP und NMC für das Kathodenmaterial definiert. Die Generation 1 Zellen im Li-Five Projekt wurde bereits mit NMC aufgebaut; die Generation 2 mit LFP. Die Alterungsuntersuchungen mit den Zellen der zweiten Generation zeigten, dass diese Zellen eine geringere kalendarische Lebensdauer haben als die Zellen der ersten Generation. Das Ziel war die Lebensdauer der LFP Zellen durch Kombination mit NMC zu verbessern. Auch aus Sicht der post mortem Analysen war diese Kombination sehr interessant, da hier vergleichende Untersuchungen zu den Zellen der Generation 1 und 2 durchgeführt waren und so detailliert die Auswirkung eines Blends auf chemischer Basis untersucht und verstanden werden konnte. Ähnliches galt auch für die Alterungsmodellierung. Nach Erstellung des Alterungsmodells für die Zellen der Generation 1 sollte untersucht werden in-

wiefern das Alterungsmodell auf die neue Zellchemie mit LFP oder gar auf Blend-Elektroden übertragbar sein könnte.

Aus Sicht der Testressourcen stellte die Änderung des Projektplans hinsichtlich der Blend-Elektroden kein Problem dar. Dank den Erfahrungen, die mit den Tests der ersten und zweiten Generation gewonnen werden konnten, war es möglich den Testumfang für die dritte Generation zu reduzieren. Vor dem Hintergrund der spät in 2012 fertig gestellten Zellen der Generation 3 war die Reduktion des Testumfangs sowieso notwendig. Geeignete Messtechnik für die kleinen Laborzellen, wie sie nun zur Untersuchung der 5V Materialien geplant wurden, stand bei den Projektpartnern zur Verfügung. So konnten die Testkapazitäten auf die Generation 4 und die eingeschobene Generation 3 aufgeteilt werden.

Für die Alterungsmodelle war es erst einmal unerheblich mit welchem Zelltyp die Rohdaten generiert wurden. Der neu geplante Arbeitsaufwand blieb daher unterhalb dessen der original beantragten Aktivitäten.

Da wider Erwarten die Blend-Elektroden Probleme in der Fertigung (z.B. Zusammenspiel der Materialmorphologie) aufwiesen und ein geändertes Verhalten im definierten Anoden- und Elektrolytsystem zeigten, konnten die Zellen erst Ende 2012 von Li-Tec fertiggestellt werden. So wurden schlussendlich für diese „Interimslösung“ zwar Alterungsdaten generiert, die aber nicht ausreichten, um ebenso intensive Alterungsuntersuchungen und Algorithmenentwicklung durchführen zu können, wie für Generation 1 und Generation 2.

## 5 Erzielte Ergebnisse

Die Detaildarstellung der technischen Ergebnisse folgt der in Abschnitt 3.1 gewählten und im Projektantrag vorgegebenen Struktur.

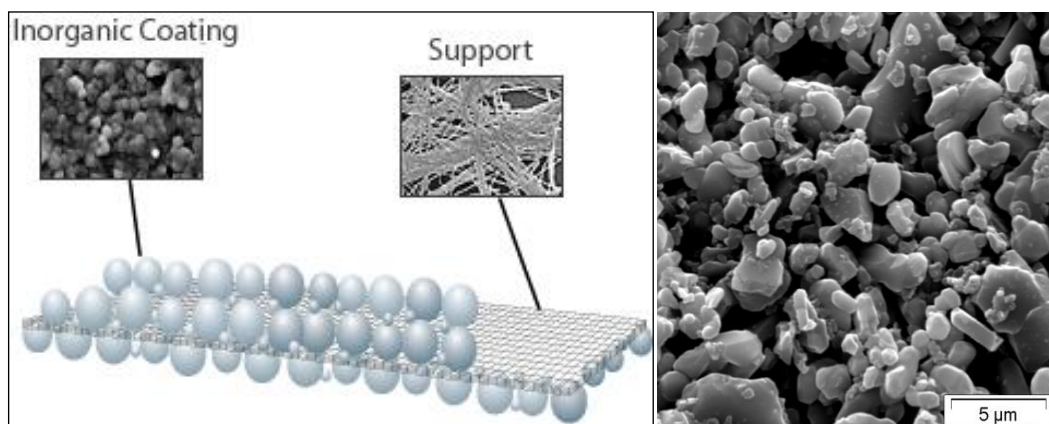
### 5.1 Materialforschung

#### 5.1.1 Materialien für Generation 1 (NMC)

Für die Anode und Kathode der Generation 1 Zellen wurden bewährte Aktivmaterialien mit industriell ausreichender Verfügbarkeit ausgewählt. Die Anode basiert auf Graphit mit einer durchschnittlichen spezifischen Ladungsmenge von mehr als 300mAh/g. Das Anodenmaterial erlaubt die Realisierung typischer Anforderungen an Lithiumionen Batterien wie gute Ladefähigkeit, Zyklenstabilität und ausgezeichnete Entladeraten.

Als Kathodenmaterial wurde Lithiumnickelkobaltmanganoxid (NMC) eingesetzt. NMC hat sich in Lithiumionen-Batterien besonders wegen seiner hohen praktischen spezifischen Ladungsmenge (ca. 150mAh/g), der Spannungslage (Durchschnittsentladepotential gegen Li-Metall ca. 3,7V) und gleichzeitig guten Sicherheitseigenschaften bewährt.

Eingesetzte Aktivmaterialien und Leitfähigkeitsadditive sind kommerziell in ausreichend großen Mengen verfügbar und können, aufgrund vorhandener Erfahrungen, als Standardmaterialien herangezogen werden. Die Rezepturen wurden über lange Zeit unabhängig vom Projekt kontinuierlich verbessert und sind dementsprechend hervorragend als Maßstab und Referenz für das Li-Five Projekt geeignet.



**Abbildung 5: Separation Separator mit Vliespolymer als Trägermaterial und keramischer Beschichtung [48]**

Die Zellen verwenden den keramischen Separator Separion, der hervorragende Sicherheitseigenschaften, gutes elektrisches Isolations- und Benetzungsverhalten und eine hohe Porosität aufweist. Separion besteht aus einem Vliespolymer (PET,



Polyethylenterephthalat) welches mit porösen Keramikmaterial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ ) beschichtet ist (vgl. Abbildung 5).

## 5.1.2 Materialien für Generation 2 (LFP)

### 5.1.2.1 Spezifikation LFP

Für den Zellaufbau der zweiten und dritten Zellgeneration wurde von der Clariant Lithiumeisenphosphat zur Verfügung gestellt. Verwendet wurde hierzu das Standardmaterial der Clariant „Life Power P2“. Eine Materialentwicklung hat in diesem Zusammenhang nicht stattgefunden. Zur Beschreibung des Materials sind im Folgenden die Inhalte des technischen Datenblatts dargestellt.

#### 1 Material Main Components

Element	Nominal	Tolerance	Unit	Analysis Method
Li	4.55	± 0.25	wt%	ICP-OES
Fe	32.9	± 0.8		Cerimetry ( $\text{Fe}^{2+}$ )
P	19.1	± 0.5		ICP-OES
C	2.25	± 0.25		CS-Analyzer

#### 2 Physical Characteristics

Term	Nominal	Tolerance	Unit	Analysis Method
PSD ( $d_{10}$ )	0.20	± 0.10	µm	Laser Diffraction (Malvern)
PSD ( $d_{50}$ )	0.45	± 0.10		
PSD ( $d_{90}$ )	2.5	± 2.0		
Sieve residue	0.0	N/A	wt%	Sieving (>100 µm)
Specific surface area	14.0	± 3.0	m <sup>2</sup> /g	Nitrogen adsorption (BET)
Tap density	0.60	± 0.15	g/ml	Automatic tap density analyzer
pH value	9.5	± 0.5		pH electrode
Crystal structure Olivine $\text{LiFePO}_4$	N/A	> 95	%	XRD

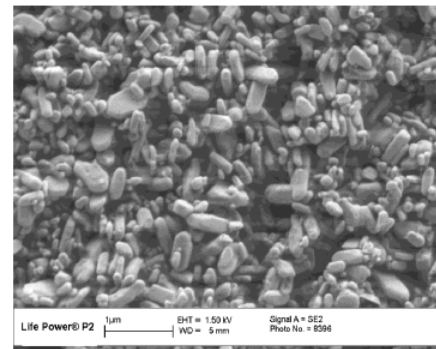
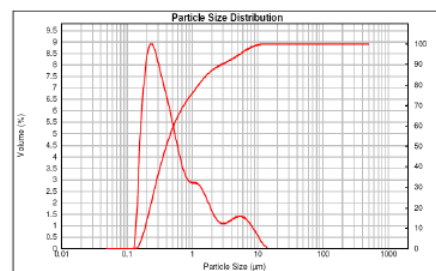
#### 3 Impurities

Element	Nominal	Tolerance	Unit	Analysis Method
Al	N/A	≤ 600	ppm	ICP-OES
Ca	N/A	≤ 500		
Cr	N/A	≤ 250		
Cu	N/A	≤ 20		
K	N/A	≤ 100		
Mg	N/A	≤ 100		
Mn	N/A	≤ 2200		
Na	N/A	≤ 200	CS-Analyzer	
S	N/A	≤ 1400		

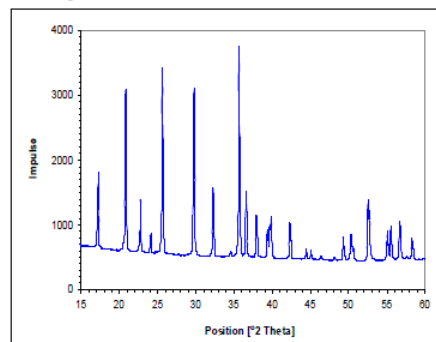
#### 4 Residual Moisture

Element	Nominal	Tolerance	Unit	Analysis Method
Moisture	N/A	≤ 700	ppm	Karl-Fischer titration

#### 5 Particle Size Distribution and SEM



#### 6 X-ray Powder Diffraction Pattern

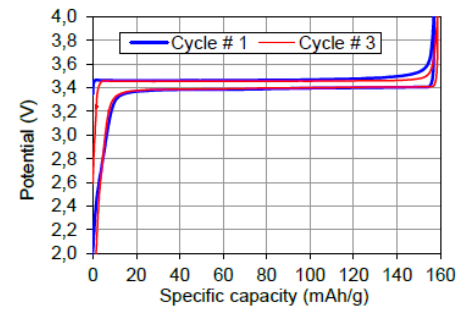


7 Electrochemical Characterization and Setup

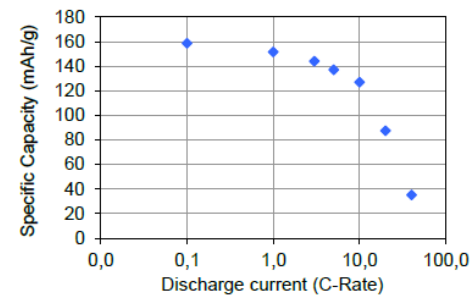
Term	Nominal	Tolerance	Unit	Analysis Method
Specific Capacity	N/A	≥ 150	mAh/g	LiFePO <sub>4</sub> /LiPF <sub>6</sub> – EC-DMC/Li Charge/Discharge at C/12, 25°C Range : 4.0 V – 2.0 V
C-rates were calculated by using a reversible specific capacity of 160 mAh/g				

Cathode Composition		Cell Configuration	
C-LiFePO <sub>4</sub>	90 (wt %)	Current collector	Carbon coated Aluminum
Carbon Black (Super P® Li, Timcal)	5 (wt%)	Electrolyte	EC-DMC 1:1 / LiPF <sub>6</sub> 1M
PVDF (Solef® 21216, Solvay)	5 (wt%)	Anode	Metallic Lithium
Loading	5.0 mg LiFePO <sub>4</sub> / cm <sup>2</sup>	Cathode active surface	1.33 cm <sup>2</sup>
Thickness (calendaring)	24 μm		

8 Charge and discharge curves obtained at C/12 for the 1<sup>st</sup> and 3<sup>rd</sup> cycle at 25°C



9 Specific capacity at different discharge current (C-Rate) at 25°C



5.1.2.2 Spezifikation Elektrolyt

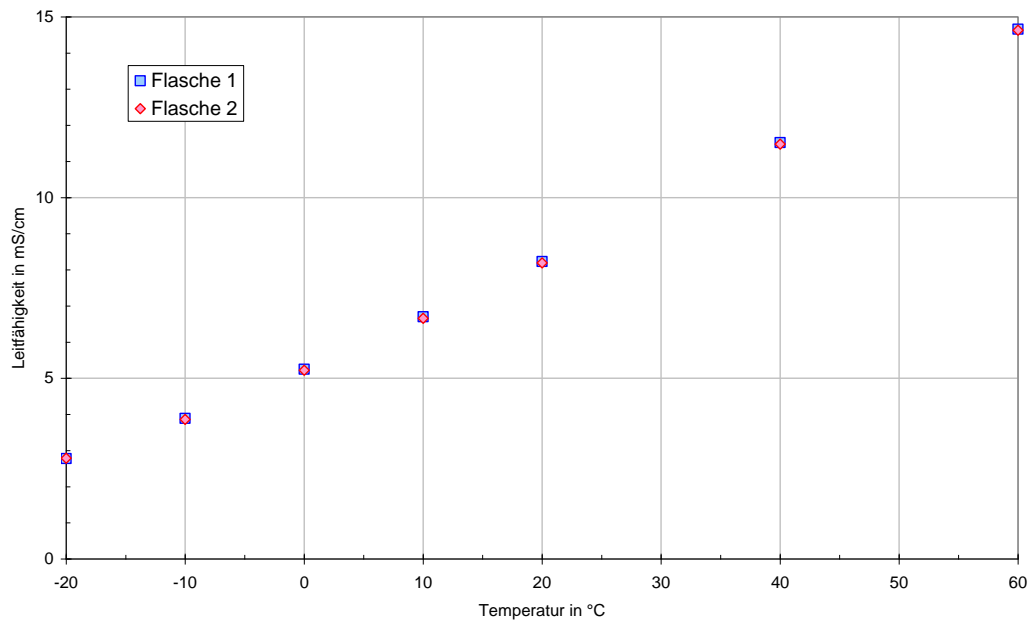
Für den Projektpartner Li-Tec wurden bei Merck Batterieelektrolyte für die Zellgenerationen 1 und 2 hergestellt. Dabei handelte es sich um einen Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung:

- LP57: 1mol/l LiPF<sub>6</sub> in EC : EMC (3:7 wt), bzw.
- LP572: 1mol/l LiPF<sub>6</sub> in EC : EMC (3:7 wt), 2% VC

Die Herstellung erfolgte sorgfältig unter wasserfreien Bedingungen, um den Wassergehalt und den Gehalt an freier Säure (Flusssäure, HF) möglichst gering zu halten. Garantiert waren ein Wasserwert <10 ppm und ein HF-Gehalt <50 ppm, die auch eingehalten wurden. Weiterhin wurden verschiedene Parameter des Elektrolyten kontrolliert. Im Einzelnen waren das:

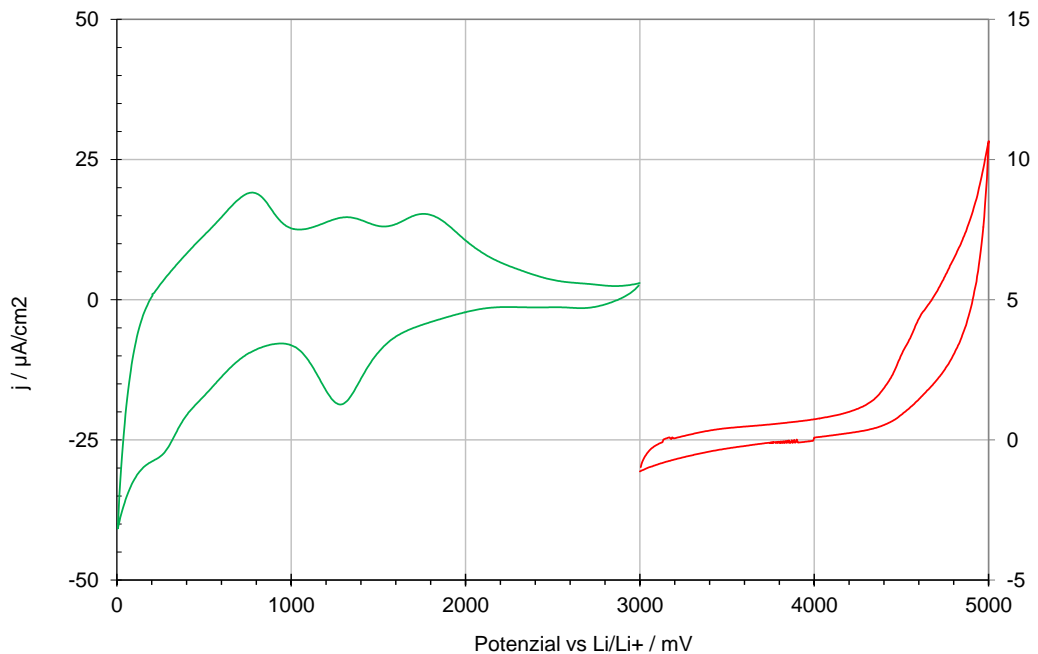
- Li-Gehalt
- Verhältnis der Lösungsmittel
- Dichte (1,19 g/cm<sup>3</sup> @ 20 °C)
- APHA-Wert (Farbzahl)
- Leitfähigkeit (-20 .. +60 °C) (s. Abbildung 6)
- anionische und kationische Verunreinigungen
- cyclische Voltammetrie

Die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten wurde im Temperaturbereich zwischen -30 und +60 °C bestimmt und beträgt bei 20 °C ca. 8,2 mS/cm.



**Abbildung 6: Messkurve spezifische Leitfähigkeit**

Das cyclische Voltammogramm zeigt Abbildung 7. Bei dem Diagramm ist zu beachten, dass die Nulllinien für die anodische und kathodische Teillast verschieden sind. Das gezeigte Voltammogramm ist typisch für einen Elektrolyten ohne Additiv. Würde man höhere Stromdichten messen, wäre das ein Hinweis auf Verunreinigungen, die sich möglicherweise auf die Leistungsfähigkeit der Zellen negativ auswirken könnten.



**Abbildung 7: Cyclisches Voltammogramm des Elektrolyten**

### 5.1.3 Materialien für Generation 3 (Blend aus NMC und LFP)

Die Kathode für die Generation 3 Zellen bestand aus dem Standard-Kathodenmaterial NMC und dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen

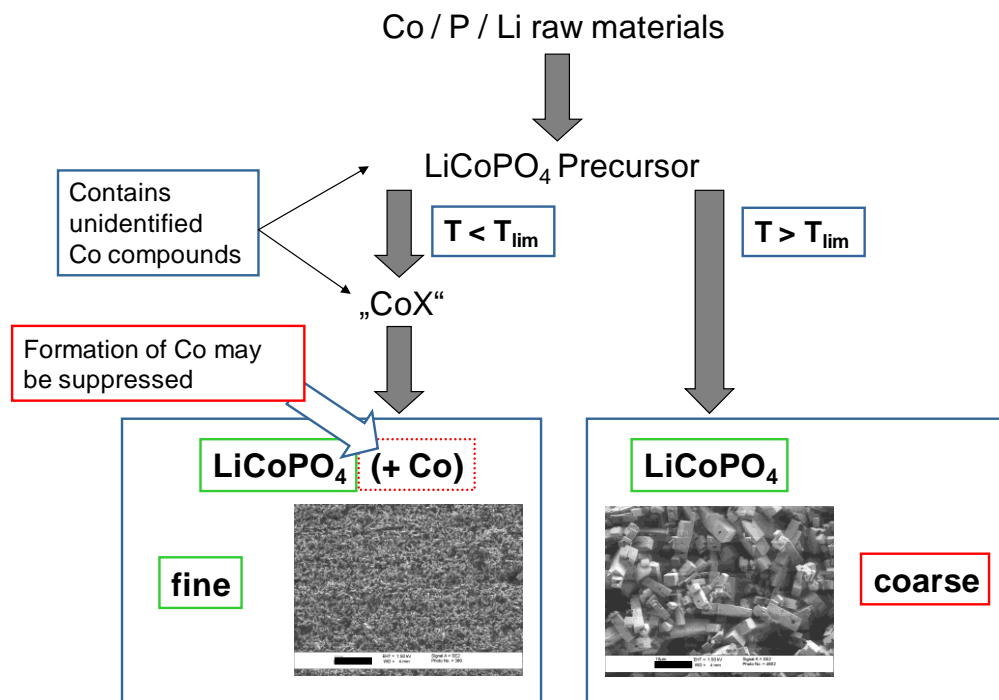
Lithiumeisenphosphat (LFP). Zur Herstellung des Blends wurden 20% NMC und 80% LFP zugrunde gelegt. Die Auswahl dieses Mischungsverhältnisses folgte im Wesentlichen den Erfahrungen mit der Elektrodenentwicklung aus der Zellgeneration Generation 2, weshalb der LFP-Anteil relativ hoch angesetzt wurde. Weitere Details finden sich in Kap. 5.2.3 .

#### 5.1.4 Materialien für Generation 4 (5V Materialien)

##### 5.1.4.1 5V Kathoden: Herstellungsprozess , Materialcharakterisierung und Optimierung

Bis zum Ende des ersten Projektjahres (02/2010) wurden drei prinzipielle Syntheseverfahren untersucht: 1) Festkörperv Verfahren; 2) Nasschemisches Verfahren (Süd-Chemie-Prozess); 3) Nasschemisches Verfahren (ZSW-Prozess). Die beiden nasschemischen Verfahren haben sich im Vergleich gegenüber dem Festkörperv Verfahren durchgesetzt, da reine Festkörperv Verfahren schwerer steuerbar sind sowie die dadurch erhaltenen Partikel zu groß sind. Im Vergleich der nasschemischen Verfahren untereinander haben Muster nach dem ZSW-Verfahren zu Projektbeginn höhere spezifische Kapazitäten gezeigt. Anfänglich zeigten die Muster nach dem SC-Verfahren Kapazitäten von knapp 135mAh/g verglichen mit bis zu 155mAh/g in der ersten Entladung nach dem ZSW-Verfahren. Damit lagen die Werte jeweils über den in der Literatur beschriebenen Werten. Auf Grund der besseren Werte für das ZSW-Verfahren wurde dieses Verfahren für die Optimierung favorisiert (Arbeitspaket 1.3, Aufgabe A1.3.4). Da sich aber auch gute Ergebnisse für das SC-Verfahren ergeben haben, wurde auch dieses Verfahren noch weiter verfolgt. Dies bot sich auch deswegen an, da Teile der beiden Verfahren Ähnlichkeiten aufwiesen. Insbesondere war die spezifische Kapazität nicht das alleinige Entscheidungskriterium für die Auswahl des Verfahrens. Weitere Kriterien waren Reproduzierbarkeit, Verarbeitbarkeit des Materials bei der Elektrodenherstellung sowie verfahrenstechnische Herausforderung, die oftmals erst bei der konkreten Skalierung in den Vordergrund treten. Diese Punkte stehen deshalb auch im Mittelpunkt der Aufgabe A1.3.4, bei der die Syntheseverfahren optimiert wurden.

SC-Verfahren: Beim SC-Verfahren bestand das Problem, dass phasenreines  $\text{LiCoPO}_4$  nur bei hohen Temperaturen auf direktem Weg zu erhalten war. Damit einher ging aber ein unerwünschtes Partikelwachstum, so dass zu große Partikel mit zu langen Diffusionspfaden für die  $\text{Li}^+$ -Ionen entstanden, d.h. die Materialien waren selbst bei geringen Strömen elektrochemisch nur eingeschränkt aktiv (< 20% der theoretischen Kapazität). Ausreichend kleine Partikel waren nur bei hinreichend niedrigen Temperaturen über ein Zwischenprodukt erhältlich. Das Zwischenprodukt besitzt eine unbekannte Struktur und Stöchiometrie, die die Bildung von metallischem Kobalt als Verunreinigung bei der anschließenden thermischen Behandlung zur Folge hatte.



**Abbildung 8: Einfluss der Herstellungsprozedur auf das Erscheinungsbild von LiCoPO<sub>4</sub>**

Das Auftreten des Co-Metalls war als ungünstig gedeutet worden, da Co-haltige Muster besonders hohe irreversible Anfangskapazitäten aufwiesen. Diese Fallunterscheidung war überraschend gefunden worden, nachdem LiFePO<sub>4</sub> kein derartiges Verhalten zeigt. Bei LiFePO<sub>4</sub> kann auf diesem Wege feinteiliges Pulver, das frei von unerwünschten Verunreinigungen ist, erhalten werden. Bei Temperaturen  $T < T_{lim}$  bildet sich während des nasschemischen Schritts nicht direkt LiCoPO<sub>4</sub>, sondern ein teilweise undefiniertes Gemisch, das neben Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eine nicht identifizierte Co-Verbindung enthält. LiCoPO<sub>4</sub> entsteht indirekt erst im nachgeschalteten thermischen Schritt, bei dem die Kohlenstoffbeschichtung aufgebracht wird. Die bei Temperaturen  $T > T_{lim}$  zur gewünschten Zusammensetzung LiCoPO<sub>4</sub> führende Ausgangsstöchiometrie führt bei niedrigeren Temperaturen zu Proben mit Co-Metallüberschuss. Erstaunlicherweise finden sich keine wesentlichen Li-, Co- oder P-Rückstände in der Mutterlauge oder im Waschwasser, die den Co-Überschuss im Gesamtsystem erklären könnten.

Im Co-Metall-freien Muster wird stattdessen ein leichter Überschuss an Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> festgestellt. Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ist eine vom LiFePO<sub>4</sub> her bekannte Nebenphase, die sich direkt oder indirekt positiv auf die Elektrochemie auswirkt. Der Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Überschuss bewirkt, dass alle Positionen entlang der Li-Kanäle im LiFePO<sub>4</sub> von Li<sup>+</sup>-Ionen besetzt sind. Umgekehrt können bei einem Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Unterschuss (oder Fe-Überschuss) Fe<sup>2+</sup> Ionen in den Li<sup>+</sup>-Kanälen eingelagert werden, die den Li<sup>+</sup> Ionen-transport signifikant behindern. Bei der Synthese von LiFePO<sub>4</sub> hatte sich gezeigt, dass ein kleiner Überschuss an Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> im LiFePO<sub>4</sub>-Endprodukt nötig ist, um die maximal mögliche spezifische Kapazität nutzbar machen zu können. Im Falle ei-

nes  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Mangels (bezogen auf die Gesamtstöchiometrie des Endprodukts) wurde ein überproportional starker Einbruch der spezifischen Kapazität beobachtet, der durch die Blockierung der Li-Ionen-Kanäle durch  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen erklärbar ist. Da  $\text{LiCoPO}_4$  isostrukturell mit  $\text{LiFePO}_4$  ist (Olivinstruktur), ist vorstellbar, dass bei  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ -Mangel die Li-Ionen-Kanäle ebenfalls durch  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen blockiert werden können. Durch Variation der Prozessführung sowie Anpassung der Vorgabestöchiometrie gelang es feinpartikuläre Proben herzustellen, die keine oder sehr viel geringere Co-Metall-Anteile aufwiesen.

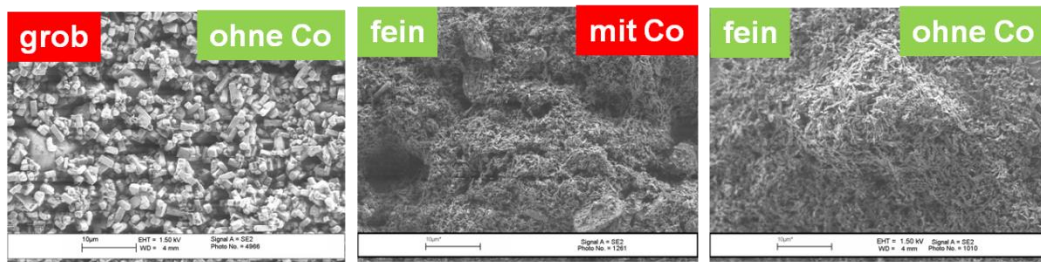


Abbildung 9: REM-Aufnahmen verschiedene LCP-Muster, SC-Verfahren

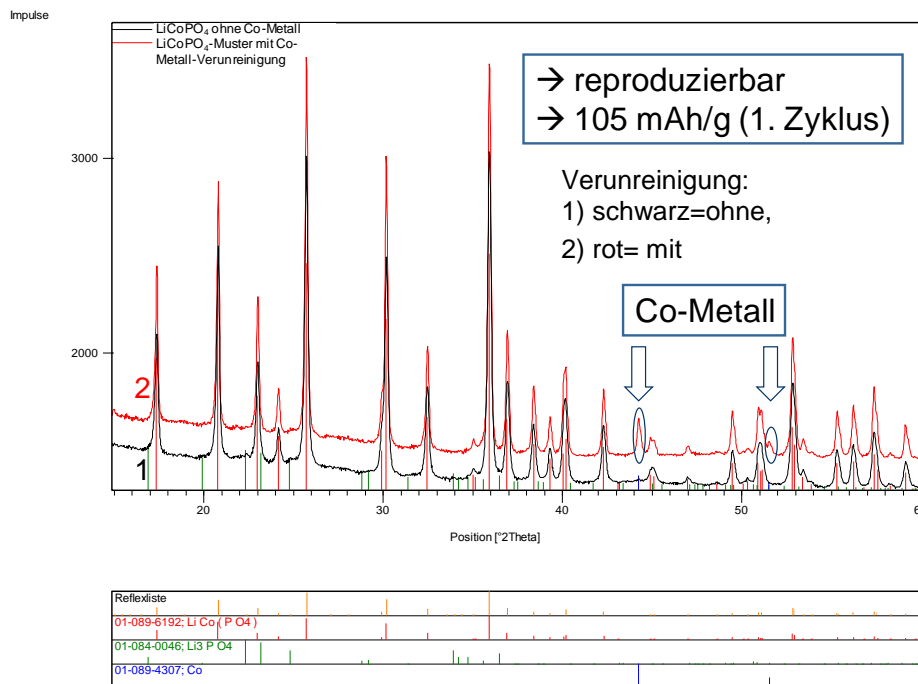


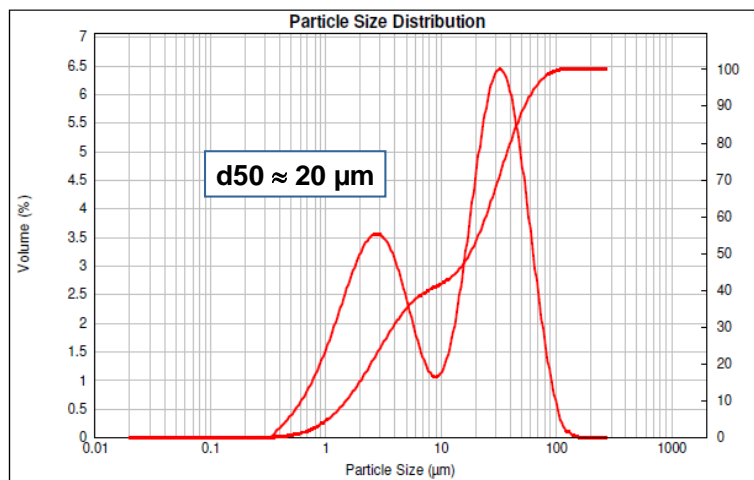
Abbildung 10: Röntgendiffraktogramme von zwei  $\text{LiCoPO}_4$ -Mustern – Vergleich der metallischen Co-Verunreinigung

Abbildung 9 zeigt drei Muster, die sich in der Partikelgröße und im Grad der Verunreinigung mit Co-Metall unterscheiden. Der Grad der Verunreinigung ist mittels XRD in Abbildung 10 untersucht worden. Muster mit größeren Partikeln bilden sich bei einer Temperatur  $T > T_{\text{lim}}$  während des nasschemischen Prozessschritts. In diesem Fall bildet sich  $\text{LiCoPO}_4$  direkt im nasschemischen Schritt. Die Reaktion lässt sich so führen, dass die Stöchiometrie wunschgemäß eingestellt werden kann, und die Bildung des undefinierten Zwischenproduktes ausbleibt. Jedoch



kann die Partikelgröße nicht weit genug reduziert werden wie es bei Temperaturen  $T < T_{lim}$  der Fall ist. Die unterschiedlichen Partikelgrößen lassen sich in den Abbildung 9 abgebildeten REM-Aufnahmen gut erkennen.

**ZSW-Verfahren:** Das ZSW-Verfahren beruht ebenfalls auf einer nasschemischen Fällung mit anschließender thermischer Nachbehandlung. Die im Labormaßstab erreichten Werte der spezifischen Kapazität von bis zu 155mAh/g konnten im größeren Maßstab gut reproduziert werden (140 – 145mAh/g). Jedoch sind diese Proben in Glasapparaturen hergestellt worden. Um eine verfahrenstechnisch saubere Skalierung zu ermöglichen, ist es nötig, Geräte im Technikum der Clariant zu nutzen, die als kleinste verfahrenstechnische Stufe anzusehen sind. Die im Labor hergestellten Muster weisen ein ungewünschte bimodale Partikelgrößenverteilungen auf und zudem einen für kommerzielle Anwendung zu große d50 Wert. Bei d50-Werten von 20 µm und d90-Werten von 55 µm besitzen die Agglomerate Dimensionen in der Größenordnung von Separatorfolien, wie sie typischerweise in Li-Ionen-Batterien eingesetzt werden. So große Partikel sind unerwünscht, da bei Auftreten harter Agglomerate ungünstigstenfalls ein Durchstoßen der Separatorfolie stattfindet, was zu einem internen Kurzschluss der Batterie führen würde.

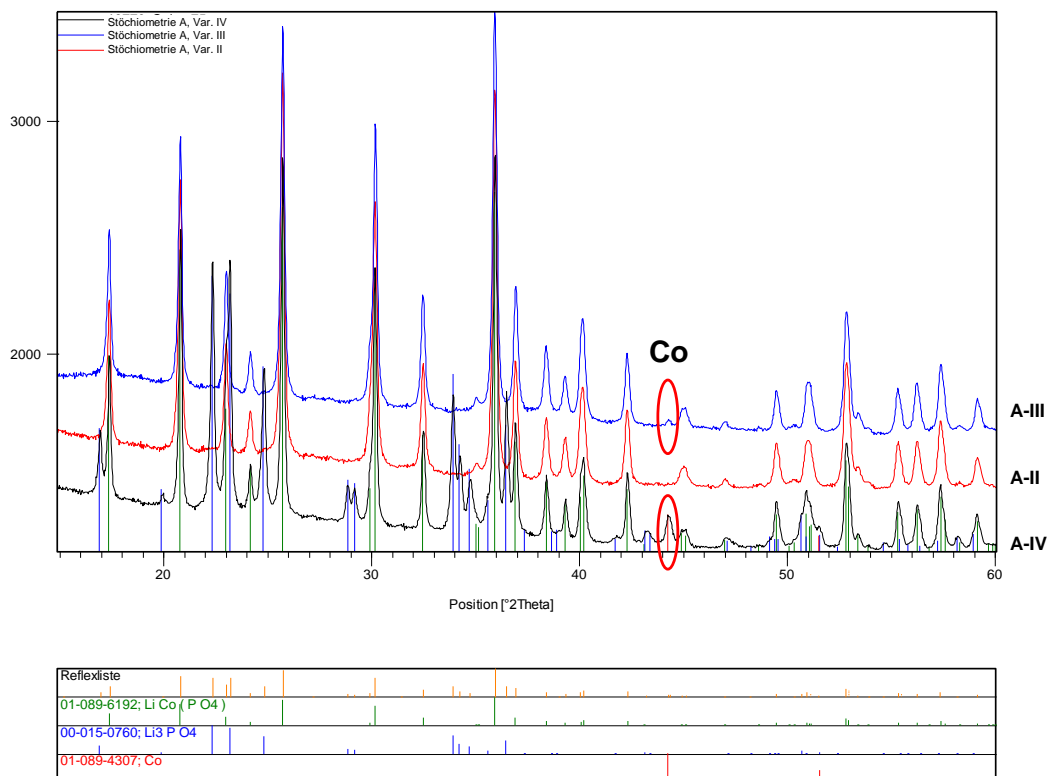


**Abbildung 11: ZSW-Verfahren: Typische Partikelgrößenverteilung einer Labor-Probe (Laserbeugung)**

Die zum Erhalt kleiner Partikel verwendeten Reaktionstemperaturen führten häufig zur Bildung einer Nebenphase von metallischem Kobalt. Diese unerwünschte Nebenphase konnte durch entsprechende Syntheseführung minimiert beziehungsweise vermieden werden. Gleiches gilt für die Partikelgrößenverteilung der nach dem ZSW-verfahren erhaltene Primärpartikel. Kleinere Teilchen konnten durch Anpassung der Prozessparameter dargestellt werden. Ebenso wie für das SC-Verfahren wurde ein Forschungsprogramm aufgestellt, das den Einfluss der Gesamtstöchiometrie auf die Produkteigenschaften untersuchte. Als zweiter Faktor wurde die Art der Prozessführung untersucht, d.h. die Art und Weise, wie die Vorfällung durchgeführt wird. Die Proben wurden ebenfalls mit einem Beschichtungs-

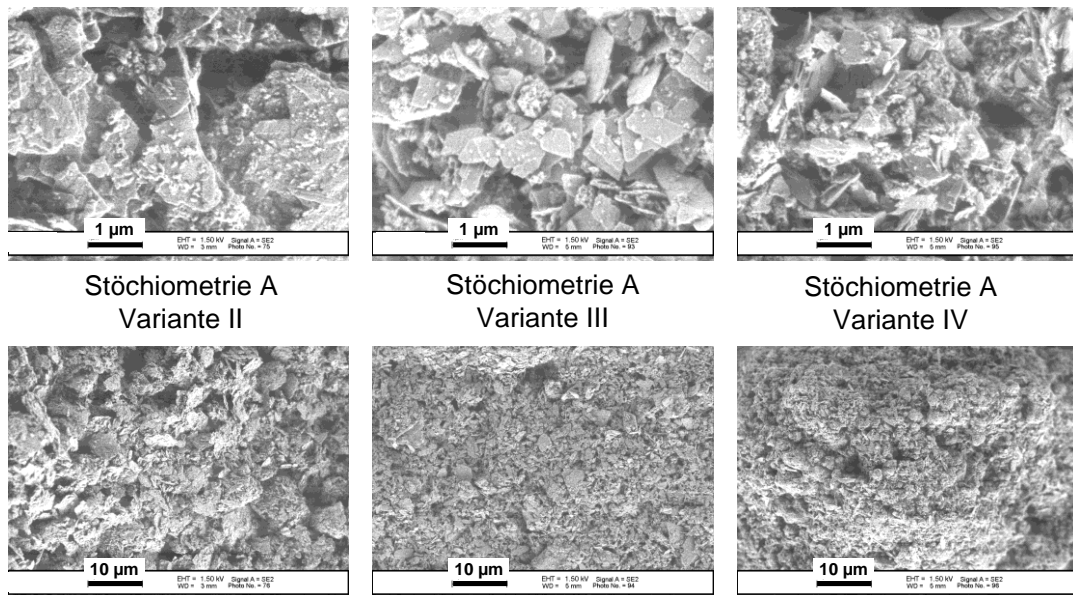
Precursor versetzt, der bei einer abschließenden thermischen Behandlung zu einer leitfähigen Beschichtung zersetzt wird.

Die Ergebnisse zur Zusammensetzung sind für Proben der Stöchiometrie A in Abbildung 12 in Abhängigkeit der Prozessführung dargestellt. Alle Proben enthalten  $\text{LiCoPO}_4$  als Hauptprodukt. Daneben tritt jedoch teilweise auch metallisches Co als Verunreinigung auf. Probe A-IV enthält zusätzlich  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  als Nebenprodukt, wobei die Menge größer ist, als aufgrund der vorgegebenen Stöchiometrie zu erwarten war.



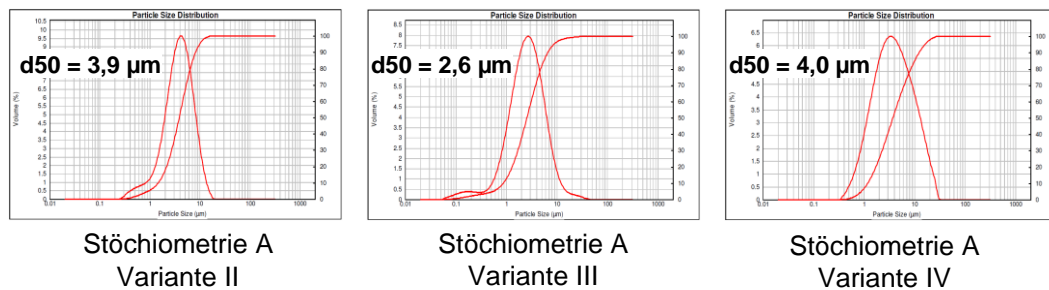
**Abbildung 12: ZSW-Verfahren: Röntgendiffraktogramme in Abhängigkeit von der Prozessführung bei konstanter Gesamtstöchiometrie**

Abbildung 13 zeigt REM-Aufnahmen der erhaltenen Produkte. Alle Produkte bestehen aus kleinen Plättchen oder Bruchstücken davon. Es sind keine grundsätzlichen morphologischen Unterschiede festzustellen, wobei die Partikelgröße und der Grad der Agglomeration zu variieren scheinen.



**Abbildung 13: ZSW-Verfahren: Partikelmorphologie und –größe in Abhängigkeit von der Prozessführung bei konstanter Gesamtstöchiometrie (Variante A)**

Ein Ziel war die Verringerung der Sekundärpartikelgröße. Alle drei Beispiele in Abbildung 14 zeigen, dass der D50-Wert 4 µm oder weniger beträgt. Ebenso liegen die d90-Werte deutlich unter 20 µm, d.h. die Partikelgröße der Laboransätze kann gezielt im Technikumsansatz verringert werden.



**Abbildung 14 ZSW-Verfahren: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Prozessführung bei konstanter Gesamtstöchiometrie (Variante A)**

#### 5.1.4.2 5V Elektrolyte: Herstellungsprozess und Optimierung

Die für die Entwicklung erforderlichen Elektrolyte, Lösungsmittel und Additive wurden den Projektpartnern von der Fa. Merck zur Verfügung gestellt. Die Herstellung und Charakterisierung erfolgte wie in 5.1.2.2 beschrieben.

Dabei handelte es sich um folgende Elektrolyte, deren genaue Zusammensetzung an dieser Stelle nicht veröffentlicht werden kann:

- LF50 (Merck Standardelektrolyt mit 1M LiFAP<sup>2</sup>),
- E1: 1mol/l LiPF<sub>6</sub> in modifiziertem cyclischen Carbonat : DMC = 1:4
- E2: 1mol/l LiPF<sub>6</sub> in modifiziertem cyclischen Carbonat : DMC = 1:1

<sup>2</sup> LiFAP = Lithium-fluoroalkyl-phosphate

- C1: kathodenaktives Additiv
- A1: anodenaktives Additiv
- LP30R073: E1 + C1 Additiv

## 5.1.5 Charakterisierung der Generation 4 Materialien

Die allgemeine Materialcharakterisierung der Kathode wurde bereits im vorausgegangenen Kapitel 5.1.4.1 dargestellt. Im Nachfolgenden wird auf die elektrochemische Charakterisierung, die Sicherheitsuntersuchung und die Wechselwirkung mit dem Elektrolyten eingegangen. Die Wechselwirkung mit der Anode und den Bau von Laborvollzellen spiegelt den Übergang in die Industrialisierung wieder.

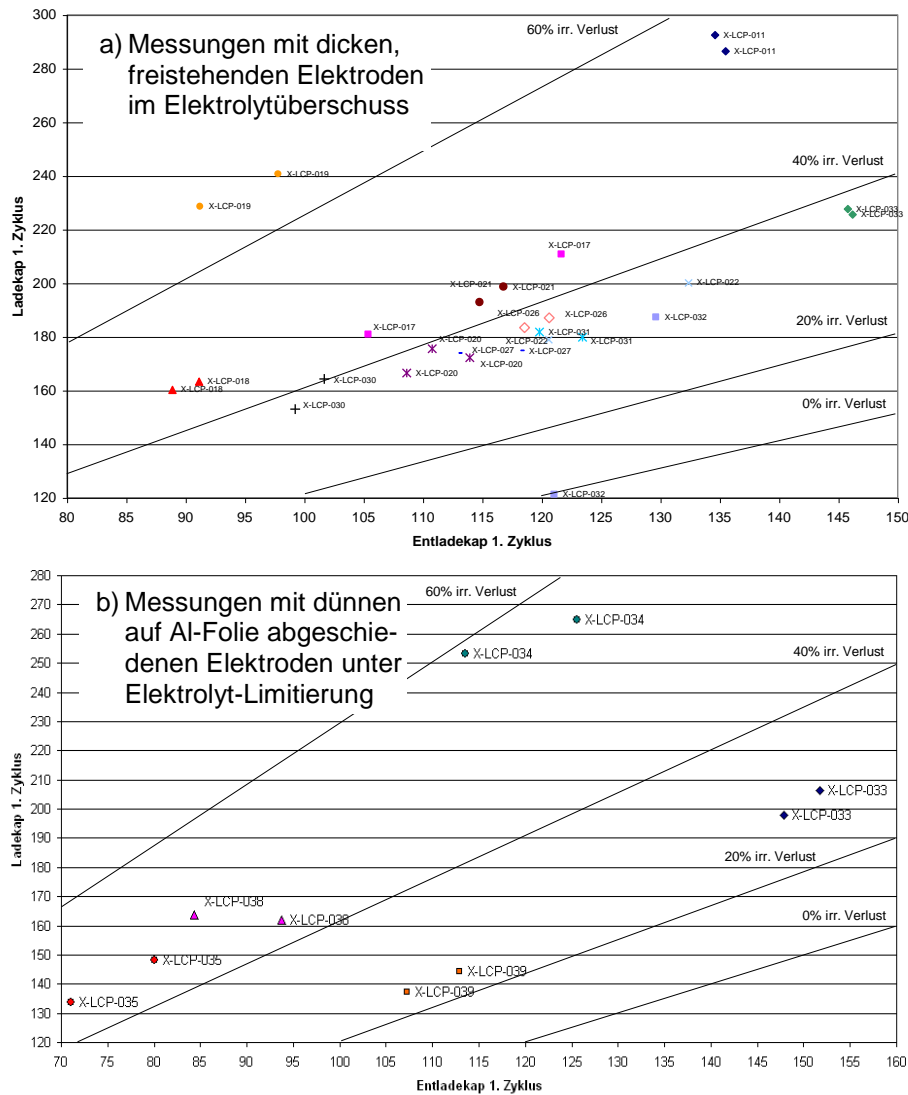
### 5.1.5.1 Elektrochemische Basischarakterisierung der verschiedenen LCP-Proben:

Am ZSW wurde für insgesamt 44 von Clariant zur Verfügung gestellten LCP-Proben (davon 5 Mischphosphate) die elektrochemische Grundcharakterisierung durchgeführt. Diese diente dazu, erste Aussagen zur reversiblen und irreversiblen Kapazität sowie zur Zyklenstabilität zu erhalten. Die Charakterisierung erfolgt über galvanostatische Messungen in Halbzellen mit Li-Metall Gegen- und Referenzelektroden in 1M LiPF<sub>6</sub> / EC:DMC (1:1 nach Gewicht) als Elektrolyt. Die Messungen erfolgten in Zellen mit freistehenden dicken Elektroden und Elektrolyt-Überschuss und/oder in Zellen mit auf Al-Folien beschichteten dünnen Elektroden mit Elektrolyt-Limitierung.

In Abbildung 15 sind für verschiedene LCP-Proben die Lade- und Entladekapazitäten des 1. Zyklus (bei einem Ladeschluss-Potential von 5,3V vs. Li/Li<sup>+</sup>) verglichen. Aus Sicht der Anwendung in der Vollzelle sollte die reversible Kapazität (= Entladekapazität) möglichst groß und die irreversible Kapazität (= Differenz aus Lade- und Entladekapazität) möglichst klein sein. Für die untersuchten LCP-Proben variierten die Entladekapazitäten zwischen 70 und 150mAh/g und die Ladekapazitäten zwischen 135 und 290mAh/g.

Die besten Proben waren einerseits LCP-033 (hergestellt nach dem SC-Verfahren) mit der höchsten Entladekapazität (reversiblen Kapazität) von 150mAh/g und einer Ladekapazität von 200mAh/g, was in einer irreversiblen Kapazität von 50mAh/g und einer Lade/Entlade-Effizienz von 75% resultierte, und andererseits LCP-039 (hergestellt nach dem ZSW-Verfahren), das zwar eine geringere Entladekapazität (reversible Kapazität) von 110mAh/g allerdings auch eine geringe Ladekapazität von nur 140mAh/g aufwies, was in einer sehr niedrigen irreversiblen Kapazität von nur 30mAh/g und einer höheren Lade/Entlade-Effizienz von 79% resultierte. LCP-039 war jenes Material, das später von Li-Tec zu Elektroden und Pouchzellen weiterverarbeitet wurde (vgl. Kapitel 5.1.5.5 und 5.2.4).

Die Zyklenstabilitäten waren für alle Proben im genannten Elektrolyten (1M LiPF<sub>6</sub> / EC:DMC=1:1 nach Gewicht) unzureichend.



**Abbildung 15: Vergleich der Lade- und Entladekapazitäten galvanostatischer Halbzellenmessungen ausgewählte LCP-Proben für den 1. Zyklus**

### 5.1.5.2 Untersuchungen zur Elektrodenzusammensetzung und zu Zyklisierbedingungen

Um die reversible Kapazität zu erhöhen und die irreversible Kapazität zu verringern, wurden mehrere Versuchsreihen zum Einfluss der Elektrodenzusammensetzung und der Zyklisierbedingungen durchgeführt. Dabei kamen zum Einsatz:

- 1M LiPF<sub>6</sub> / EC:DMC (1:1 nach Gewicht),
- 10,5wt% Lithium bis(oxalato)borat (LiBOB) / EC:DMC (1:1 wt),
- 1M LiPF<sub>6</sub> / E1 und
- weitere in der Literatur als hochvoltstabil bezeichnete Elektrolyten.

Mit keinem der untersuchten Elektrolyte konnte allerdings ein zufriedenstellendes Zyklisierverhalten erreicht werden.

Bei hohen Anteilen von Ruß (als leitfähigem Additiv auf der Kathodenseite) verstärkte sich die Elektrolytzersetzung, insbesondere bei Potentialen > 5,0V vs. Li/Li<sup>+</sup>, und erhöhte sich in Folge die irreversible Kapazität. Zu geringe Ruß-Anteile

wirkten sich negativ auf die Zyklenstabilität aus. Vermutlich kam es mit der Zeit zu Kontaktverlusten in der Elektrode. Bei maschinell gefertigten Elektroden und Zellen unter Druck bzw. Vakuum könnte dieser Effekt weniger stark ausgeprägt sein. Der optimale Ruß-Anteil für Labor-Elektroden und Labor-Zellen lag bei ca. 5wt%. Ein Ruß geringerer Oberfläche gab etwas höhere reversible und geringere irreversible Kapazitäten, allerdings nahm die Zyklenstabilität ab.

Mit steigender Stromrate (C/10 bis 1C) verringerte sich die irreversible Kapazität im ersten Zyklus und verbesserte sich die Zyklenstabilität. Vermutlich wurde die Elektrolytzersetzung zurückgedrängt, da die Elektrode bei hohen Strömen weniger lang in dem für den Elektrolyten kritischen hohen Potentialbereich verweilte.

Die maximale reversible Kapazität der LCP-Elektrode wurde erzielt, wenn die Elektrode bis zu einem Ladeschluss-Potential von 5,3V vs. Li/Li<sup>+</sup> geladen wurde. Allerdings kam es bei diesen hohen Potentialen zu Elektrolytzersetzung, was die irreversible Kapazität erhöhte und die Lade/Entlade-Effizienz erniedrigte. Eine Beschränkung auf 5,0V vs. Li/Li<sup>+</sup> verringerte die irreversible Kapazität, allerdings nahm damit auch die reversible Kapazität ab.

Alle diese Untersuchungen weisen darauf hin, dass die verwendeten Elektrolyte nicht ausreichend stabil waren. Der Schlüssel für die Verwendung von LCP liegt also im Auffinden eines hochvoltstabilen und mit LCP kompatiblen Elektrolyten (oder eines Elektrolytadditivs, das eine SEI-ähnliche Schutzschicht auf der Kathode aufbaut). Dazu sei auf die Abschnitte 5.1.4 und 5.1.5.3 verwiesen.

Das Probleme der mangelnden Stabilität sei hier nochmals in einer elektrochemischen Zyklenuntersuchung eines anfänglich guten LCP Musters dargestellt: Höheren Entladekapazitäten im ersten Entladezyklus stehen einer unzureichenden Zyklenstabilität gegenüber. Exemplarisch für diesen Sachverhalt ist in Abbildung 16 das Muster „Colpo 110“, welches nach dem SC-Verfahren dargestellt wurde und nach derzeitigem Kenntnisstand die höchste Entladekapazität im ersten Entladezyklus zeigt.

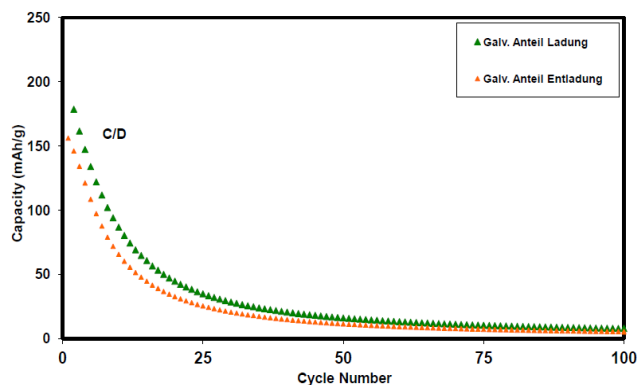


Abbildung 16: Elektrochemie Muster „Colpo 110“



Für die schwache Zyklenfestigkeit lassen sich verschiedene Gründe anführen. Möglich sind zum einen das Kathodenmaterial an sich sowie die mangelnde Stabilität des Elektrolyten oder des Aluminiumableiters gegenüber den hohen Potentialen von bis zu 5.2V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Hinsichtlich der Zyklenstabilität ließ sich kein signifikanter Einfluss des Herstellverfahrens feststellen. Es war erwartet worden, dass sich im Verlauf der Optimierung der Kapazität eine Verbesserung der Zyklenstabilität einstellen würde. Diese Erwartung hat sich jedoch nicht bestätigt.

#### 5.1.5.3 Wechselwirkung Kathode - Elektrolyt

Im WP1 wurde Merck Lithiumkobaltphosphat (LCP) vom Projektpartner Südchemie zur Verfügung gestellt. Dieses Aktivmaterial wurde an den Unterauftragnehmer von Merck, der Bar Ilan Universität weitergeleitet. Dort fand die Präparation und physikalisch-chemische Präparation des gelieferten LCP statt. Typischerweise wird das LCP mit einem Ruß versetzt, um die Leitfähigkeit der Elektrode zu verbessern. Um der Elektrode eine gute mechanische Stabilität zu verleihen, ist die Zugabe eines Binders (PVdF) unverzichtbar. Die fertigen Elektroden enthielten in Gewichtsanteilen: 80% LCP, 15% Leitruß und 5% Binder.

Getestet wurden diese Elektroden in Halbzellen, die als Gegenelektrode Lithium enthielten und als Separator fand Glasfaservlies (non-woven) oder eine poröse Polymerfolie Verwendung. Der mechanische Aufbau wurde in Knopf-Zellen vom Typ 2032 realisiert. Der Formation der Zellen folgten weitere galvanostatische Zyklen mit einer Lade- und Entladerate von C/10. Um die Ergebnisse vergleichen zu können wurden auch Zellen mit Lithiumeisenphosphat (LFP) gebaut und unter vergleichbaren Bedingungen getestet.

Die physikalische Charakterisierung der ersten LCP Muster mittels REM ergab, dass die Partikel je nach Herstellungsbedingungen sehr inhomogen waren (Abbildung 17). Einen Einfluss der Morphologie auf die elektrochemische Performance der LCP-Muster konnte nicht gefunden werden. Mittels Röntgenbeugung konnte in einigen Mustern auch das Vorhandensein von metallischem Kobalt nachgewiesen werden (Abbildung 18), was sich unter Umständen negativ auf die Leistungsfähigkeit der Testzellen auswirkt, weil sich lösliche Kobaltionen auf den Elektroden zu metallischem Kobalt abscheiden und damit zu Kurzschlüssen führen könnten.

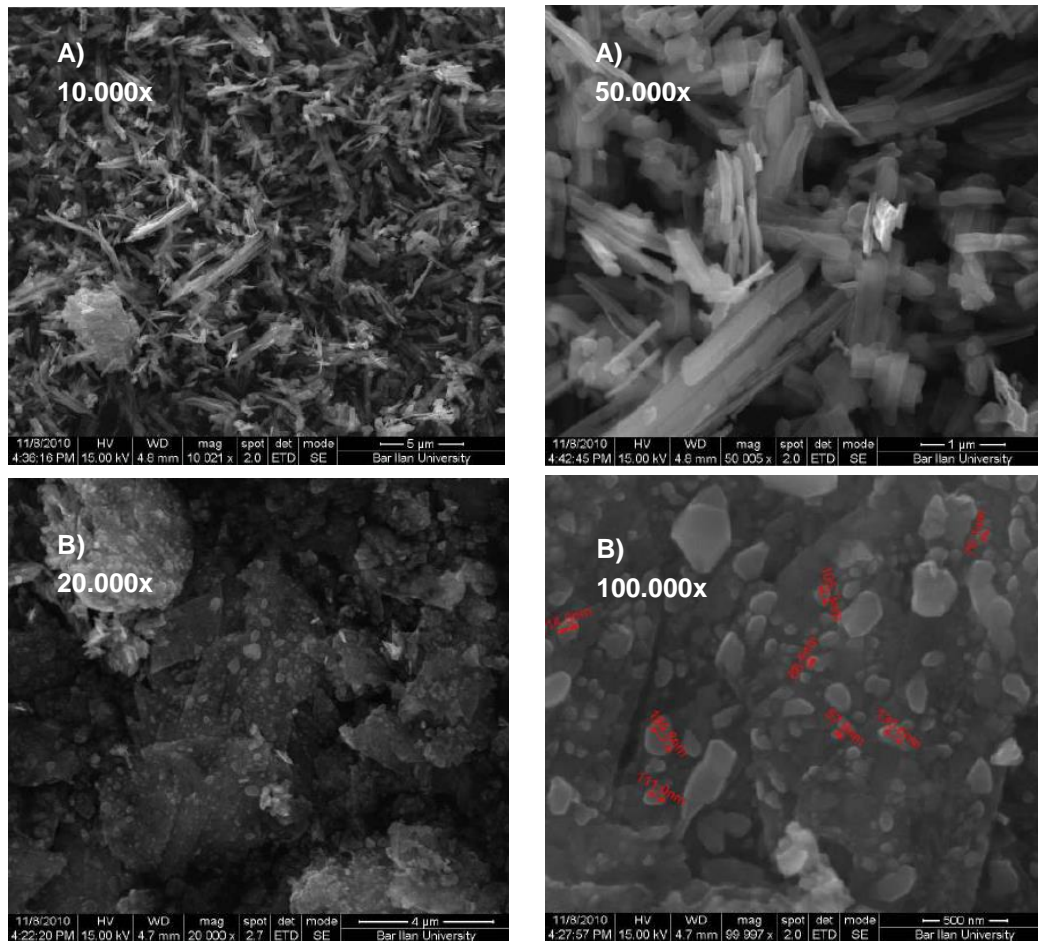


Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zweier LCP Proben

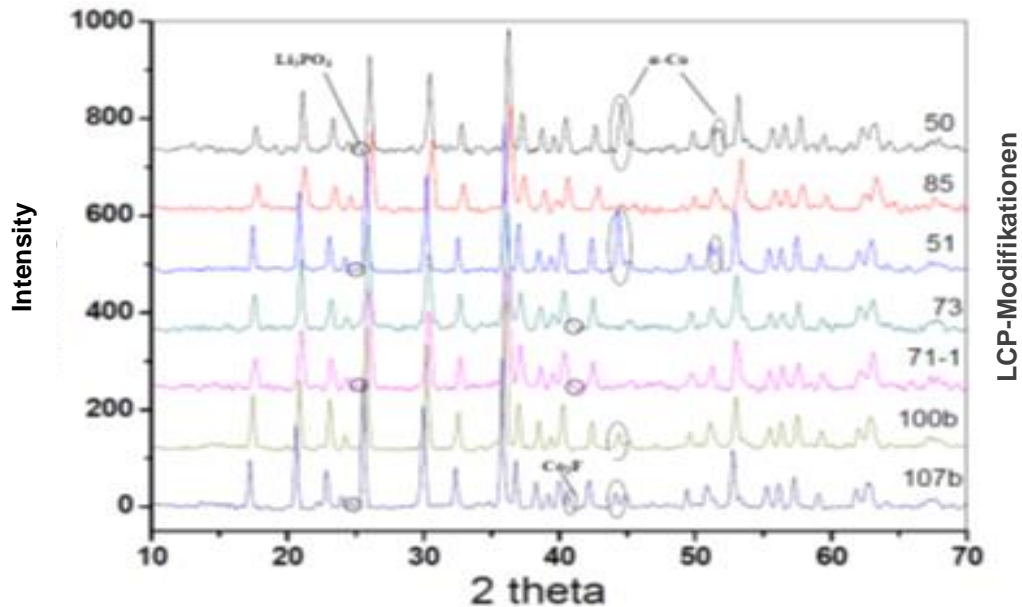


Abbildung 18: XRD-Spektren der untersuchten LCP Proben

Um die Leitfähigkeit zu verbessern, sind die LCP-Partikel üblicherweise mit einem Film aus Kohlenstoff überzogen. Dadurch verringert sich der interpartikuläre Widerstand in der aktiven Elektrodenschicht. Mittels Raman-Spektroskopie konnte al-

lerdings gezeigt werden, dass die Beschichtung mit Kohlenstoff nicht homogen ist und Defekte aufweist.

Im Laufe des Projektes wurde die Qualität der Muster entscheidend verbessert und die folgenden Untersuchungen konzentrierten sich auf die Untersuchung des Musters mit der Bezeichnung „EXM 1990 107b AFV“.

Die ersten Testergebnisse des LCP in Knopfzellen waren nicht erfolgreich. Im ersten Entladezyklus wurden lediglich 34 % der zu erwartenden Kapazität gefunden und der irreversible Verlust war sehr hoch. Die Kapazitäten nahmen sehr rasch ab und der Versuch wurde nach 5 Zyklen abgebrochen.

Weitere Versuche mit diversen Separatoren (PE (Tonen); PP (Celgard); Glassy Paper (Hollingsworth & Vose)) folgten. Lediglich das „Glassy Paper“ Material brachte einen Erfolg, jedoch blieb die spezifische Entladekapazität hinter den Erwartungen zurück. Ein interner Kurzschluss beendete den Versuch nach ca. 30 Zyklen (s. Abbildung 19 blaue Kurven).

Versuche mit verschiedenen Glasfaserseparatoren zeigten, dass diese basische Eigenschaften aufweisen und somit möglicherweise in der Lage sind, säurekatalysierte Prozesse in der Zelle abzufangen.

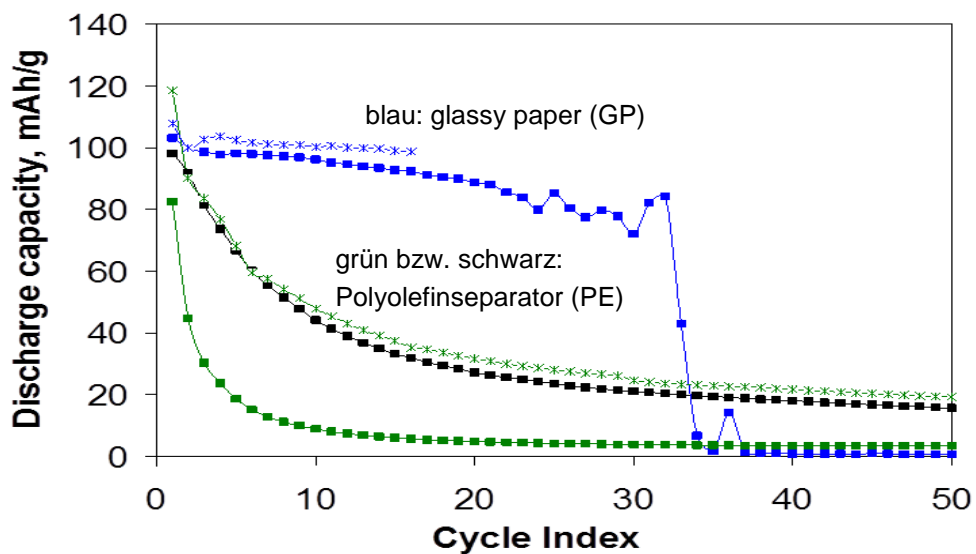
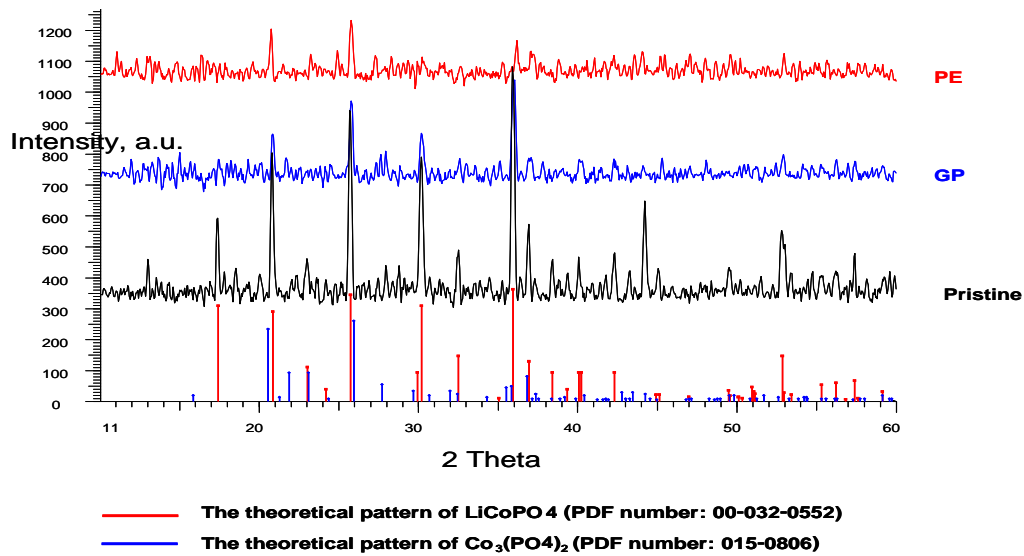


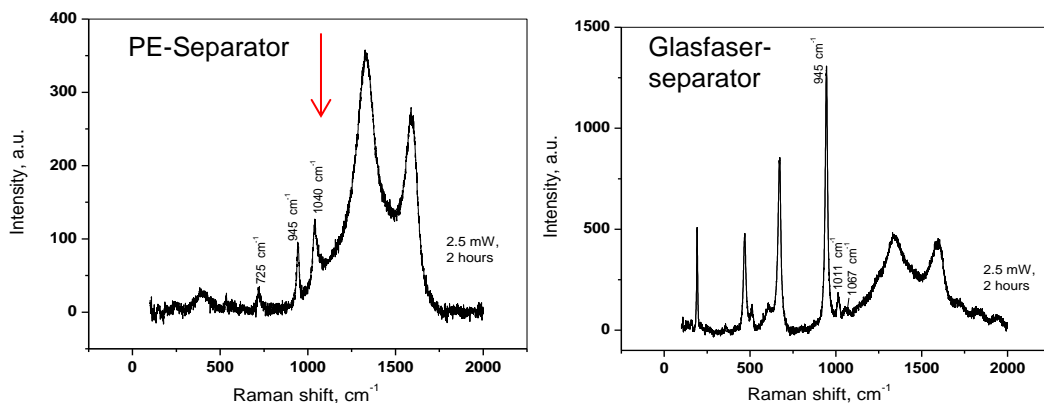
Abbildung 19: Entladung LCP, diverse Separatoren



**Abbildung 20: XRD-Spektren der untersuchten LCP-Proben: Frisch (pristine) und zyklisiert mit Glassy Paper (GP) oder Polyethylen (PE) Separator**

Röntgenbeugungsuntersuchungen (Abbildung 20) an frischem und zyklisiertem Material (75 Zyklen) zeigen, dass die Kristallstruktur des LCP in der Zelle mit Glasfaserseparator erhalten bleibt. In der Zelle mit Polyolefinseparator verliert das LCP seine Kristallinität, wird amorpher und die Bildung einer anderen Verbindung wird beobachtet (evtl.  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

In diesem Zusammenhang wurde eine Methode entwickelt, um die Rußschicht auf den Partikeln mittels Laserlicht abzutragen und mittels Raman-Spektroskopie Aufschlüsse über die Veränderungen zu erhalten, welche die LCP-Partikel während des Zyklisierens erfahren haben. Unverändert war das Spektrum bei Zellen mit Glasfaserseparator. Ein zusätzlicher Peak bei ca.  $1040 \text{ cm}^{-1}$  wurde in den Zellen gefunden, die einen PE-Separator enthielten. Dieser Peak konnte nicht der Olivinstruktur des LCP zugeordnet werden (s. Abbildung 21).

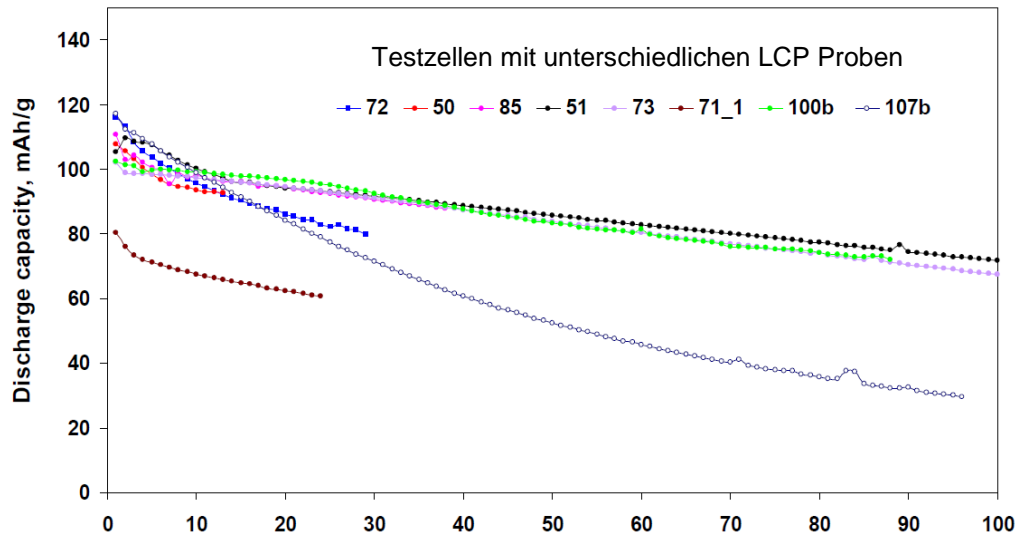


**Abbildung 21: Raman-Spektren der untersuchten Proben**

In der Folge gab es zahlreiche Versuche mit additiven Elektrolyten. Bekannte filmbildende Additive wie z. B. Vinylencarbonat aber auch andere wurden getestet. Weiterhin wurden auch Additive getestet, die sich bereits in der Vergangenheit als

HF-Fänger bewährt hatten. Letztendlich führte keines dieser Additive zu einer Verbesserung des Verhaltens der Zellen beim Zyklieren.

Daher wurde dem Unterauftragnehmer ein veränderter Elektrolyt zur Verfügung gestellt, mit einem Hauptbestandteil, der dafür bekannt ist, dass er für eine gute Passivierung der negativen Elektrode sorgt. Außerdem besitzt er im untersuchten Potenzialbereich eine ausreichende Stabilität.

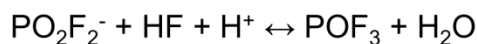
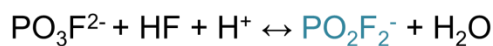
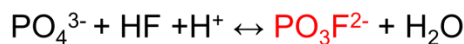


**Abbildung 22: Zyklierverhalten LCP mit angepasstem Elektrolyt**

Erste Versuche mit diesem Elektrolyten führten zu einem verbesserten Zyklierverhalten (Abbildung 22). Der irreversible Verlust ist zwar geringer geworden, aber mit 10 % immer noch zu hoch.

Als Ursache für die Zersetzung werden nachfolgende Reaktionen gesehen, die sich durch den neuartigen Elektrolyten unterbinden lassen:

Schema 1



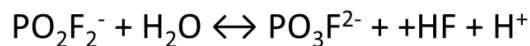
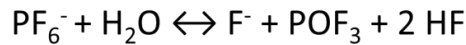
Im einem ersten Schritt (s. Schema 1) findet ein nukleophiler Angriff des Fluoridions auf das  $\text{LiCoPO}_4$  unter Spaltung der P-O-Bindung statt. In weiteren Schritten wird das  $\text{LiCoPO}_4$  komplett abgebaut und gleichzeitig entsteht Wasser, welches zusammen mit dem  $\text{LiPF}_6$  im Elektrolyten weiteres HF bilden und in Folgeschritten wiederum das Aktivmaterial angreifen und weiter abbauen kann.

Weiterhin ist bekannt, dass die Lithiumsalze der entstandenen fluorierten Phosphorsäuren im Elektrolyt gut löslich sind. Daher wird dem Aktivmaterial kontinuierlich Lithium entzogen und steht dem Lade-/Entladeprozess nicht mehr zur Verfü-

gung. Die Lade-/Entladekapazität sinkt dadurch kontinuierlich während des Zyklisierens.

Diese Spezies können auch durch die Hydrolyse des Hexafluorophosphat-Anions gebildet werden (Reaktionsschema 2):

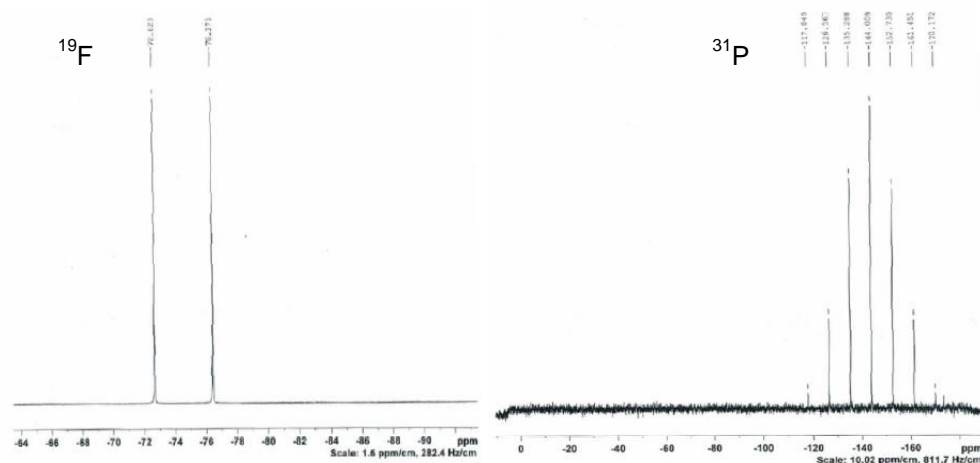
Schema 2



Allerdings ist die Konzentration der Spezies nach Schema 2 durch den Wassergehalt im Elektrolyten begrenzt, der in der Größenordnung von 10 ppm liegt.

Um diese Hypothese zu stützen wurden die Elektrolyte aus Zellen mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Als erstes wurden NMR-Spektren von Elektrolyt aus Zellen herangezogen, bei denen  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  als Aktivmaterial eingesetzt wurde. Im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum ist das typische Signal des  $\text{PF}_6^-$  Anions (Abbildung 23 links) zu erkennen und im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum (Abbildung 23 rechts) wird neben  $\text{PF}_6^-$  keine weitere Verbindung gefunden. Dieses Ergebnis lässt sich durch Schema 2 erklären, bei welchem die Konzentration der Reaktionsprodukte durch den geringen Wassergehalt zu niedrig ist, als dass man sie im NMR Spektrum sehen könnte.



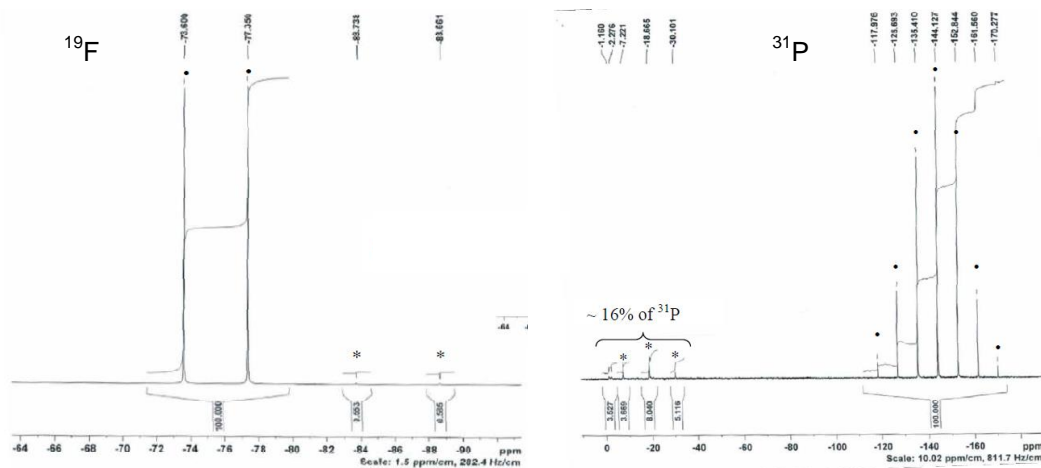
**Abbildung 23: NMR Spektroskopie zur Analyse der Zersetzungsreaktion von  $\text{Li-Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC=1:1; Polyolefinseparator**

Die Situation stellt sich anders dar, wenn LCP im Kontakt zum Elektrolyten ist. In jedem Teilschritt entsteht Wasser, das sich wiederum mit dem Leitsalz zu HF und anderen Produkten gemäß Schema (1) umsetzen kann. Spuren von Wasser im Elektrolyt führen zur HF Bildung nach Schema (2) welches wiederum eine Ketten-



reaktion nach Schema (1) in Gang setzt, die dazu führt, dass das Aktivmaterial LCP abgebaut wird.

Somit ergibt der Elektrolyt aus den Zellen mit  $\text{LiCoPO}_4$  im NMR ein anderes Bild. Es werden in den  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Spektren (Abbildung 24) zusätzliche Banden gefunden – markiert mit einem Stern –, die dem postulierten  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  zugeordnet werden können. Die Höhe der Banden lässt darauf schließen, dass ein sehr großer Teil des Phosphats aus dem Aktivmaterial abgebaut wurde, was nur durch die autokatalytische Reaktion des Schemas (1) zu erklären ist.



**Abbildung 24: NMR Spektroskopie zur Analyse der Zersetzungsreaktion von  $\text{LiCoPO}_4$ , 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC=1:1, Polyolefinseparator**

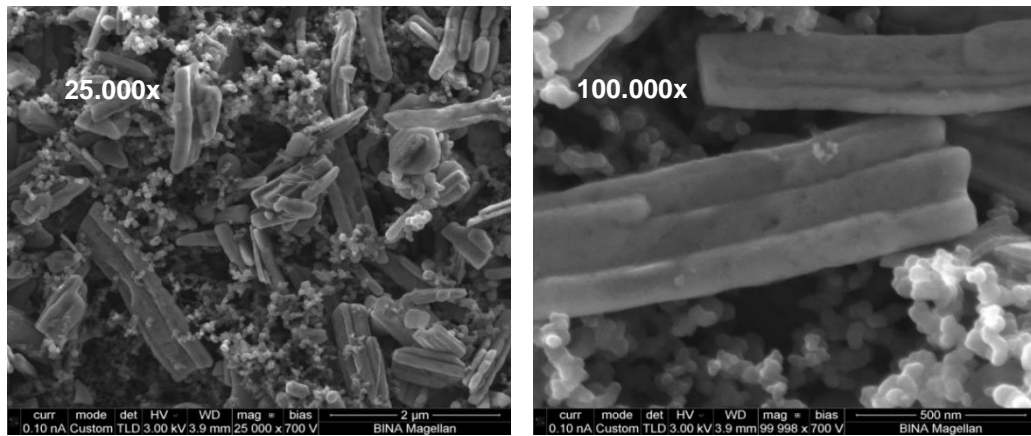
Elektrolyt aus Zellen, die statt mit Polyolefinseparator mit einem Separator aus Quarz ausgestattet waren, wurden ebenfalls untersucht. In diesem Elektrolyt wurde zwar auch  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$  nachgewiesen, allerdings in geringerer Konzentration. Möglicherweise lässt sich das durch die Tatsache erklären, dass  $\text{SiO}_2$  im Quarzseparator die Fluoridionen abfängt und so das Aktivmaterial vor deren Angriff schützt.

Die Anwesenheit von Fluoridionen wirkt sich zwar negativ auf das Aktivmaterial aus, allerdings ist eine geringe Konzentration für das Funktionieren der Zelle unentbehrlich, da sie einen erheblichen Beitrag zur Passivierung des Stromableiters, der üblicherweise aus Aluminium besteht, leisten. Diese Schutzschicht auf der Oberfläche ist unabdingbar, damit sich das Aluminium bei hohen Potenzialen nicht auflöst.

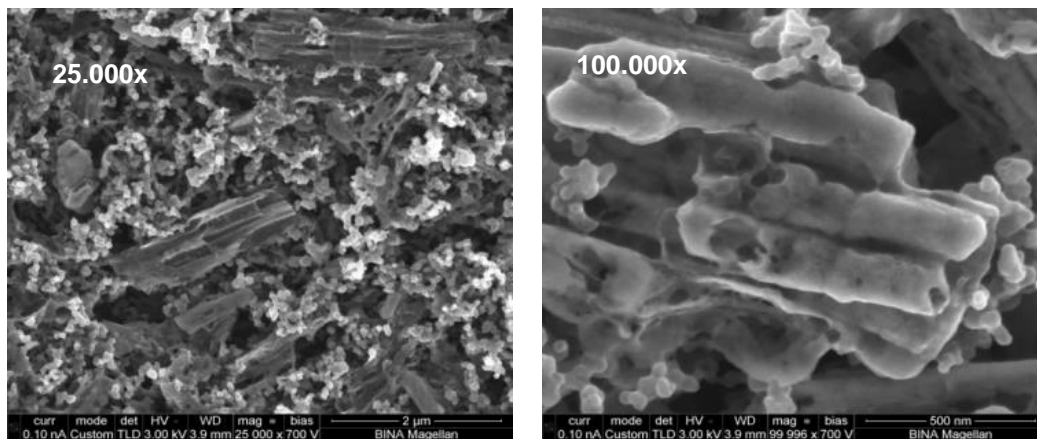
Weiterhin wurden das ursprüngliche Aktivmaterial, sowie Aktivmaterial aus Testzellen rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Abbildung 25 zeigt das unbehandelte Material. Deutlich sind prismatische Kristalle zu erkennen.

Aktivmaterial aus einer Zelle, die einen Elektrolyten ohne Additivzusatz enthielt und die zyklisiert wurde, zeigt Abbildung 26. In der größten Vergrößerung wird deutlich, dass das Aktivmaterial angegriffen wurde und große Bereiche des Kristalls fehlen. Das  $\text{LiCoPO}_4$  wurde herausgelöst und Kobaltverbindungen befinden sich in der flüssigen Phase. Mit dieser Erkenntnis lässt sich auch die starke Ab-

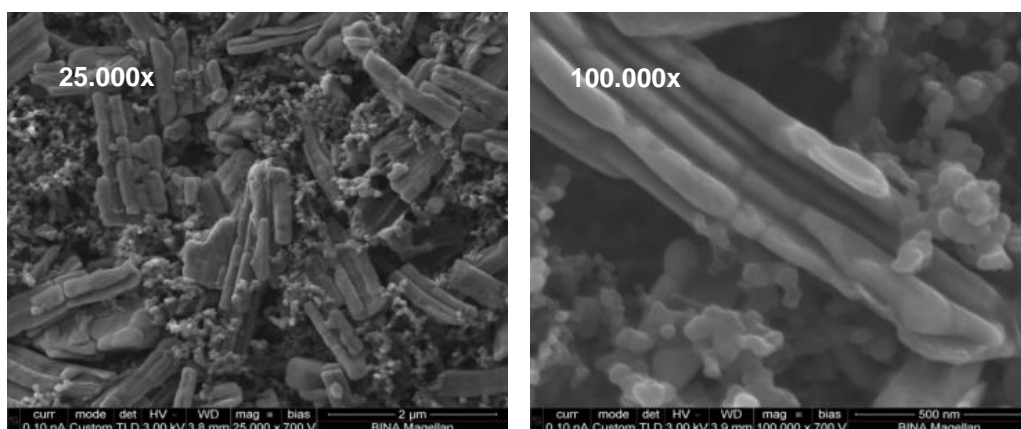
nahme der Zellkapazität erklären, weil sich die entstehende Kobaltverbindung im Elektrolyt löst und auf diese Weise dem Lade-/Entladeprozess entzogen wird.



**Abbildung 25: REM-Bilder des unbehandelten Materials**

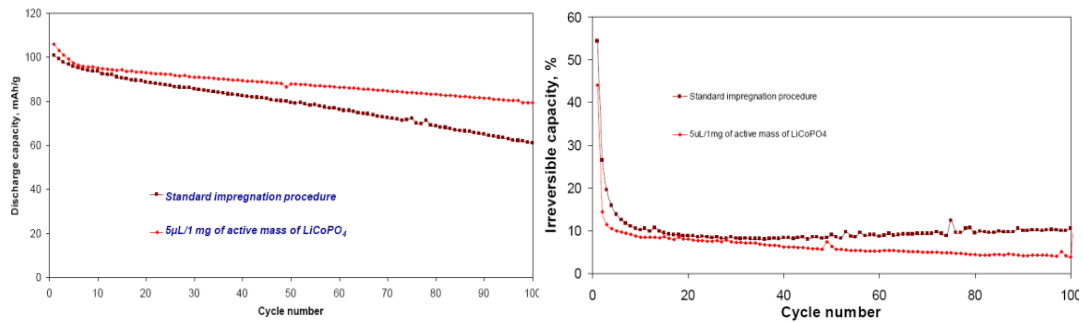


**Abbildung 26: REM-Bilder LiCoPO<sub>4</sub> in Kontakt mit LP30**



**Abbildung 27: REM-Bilder LiCoPO<sub>4</sub> in Kontakt mit additivem Elektrolyt**

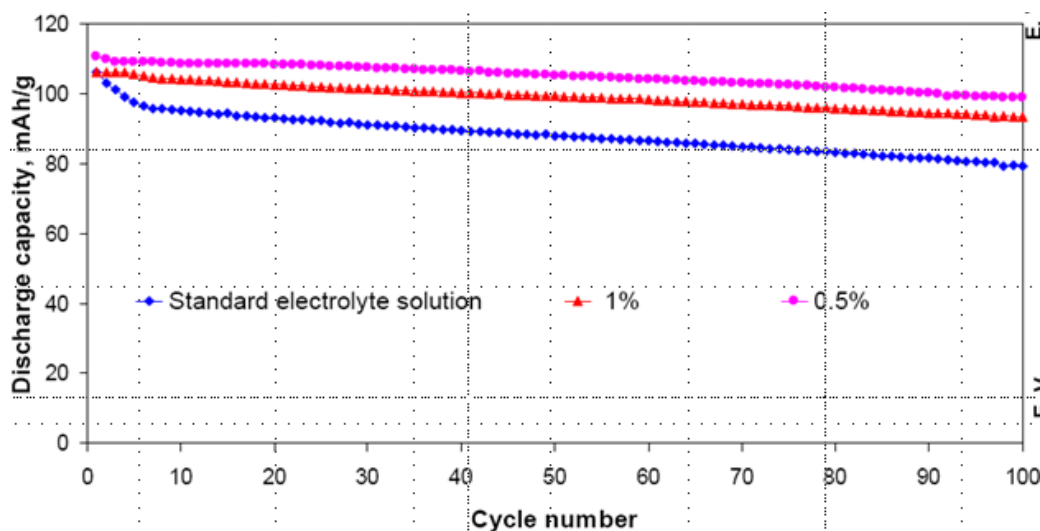
Kommt stattdessen ein Elektrolyt mit Additiven zum Einsatz, lässt sich das Zyklenverhalten der Zelle verbessern. Diese Verbesserung spiegelt sich auch beim Aktivmaterial wieder. Das Aktivmaterial wurde nicht angegriffen und ist komplett vorhanden und ähnelt dem Ausgangsmaterial (Abbildung 27).



**Abbildung 28: Einfluss Elektrolytmenge auf das Zyklierverhalten: Entladekapazität (links), irreversibler Verlust (rechts)**

Ein weiterer interessanter Aspekt ist der Einfluss der Elektrolytmenge in der Zelle. Abbildung 28 zeigt das Zyklierverhalten von 2 Zellen mit unterschiedlichen Füllmengen. Die braune Kurve gehört zu einer Zelle mit der Standardfüllmenge, die rote Kurve zeigt den Verlauf der Zyklen einer Zelle, bei der die Füllmenge auf 5 µl Elektrolyt pro Gramm Aktivmaterial begrenzt wurde. Die geringere Füllmenge beeinflusst das Zyklierverhalten dahingehend, dass die Kurve flacher verläuft, was eine höhere Anzahl von Zyklen bedeutet, bevor das Abbruchkriterium erreicht wird. Möglicherweise liegt das daran, dass die Menge an HF, die beim Füllen in die Zelle eingebracht wurde, absolut betrachtet geringer ist. In Abbildung 28 rechts ist die Kapazitätsabnahme beim Zyklieren dargestellt. Nach 100 Zyklen liegt die Kapazitätsabnahme der Zelle im Bereich von 5 %, was immer noch zu hoch ist, allerdings um den Faktor 2 kleiner, als eine Zelle mit größerer Füllmenge.

Die weitere Arbeit konzentrierte sich auf den Test von Zellen, die additierte Elektrolyte enthielten. Insbesondere fanden Arbeiten statt, die versuchten die Wirkungsweise der Additive zu klären und die Additivmenge zu optimieren.

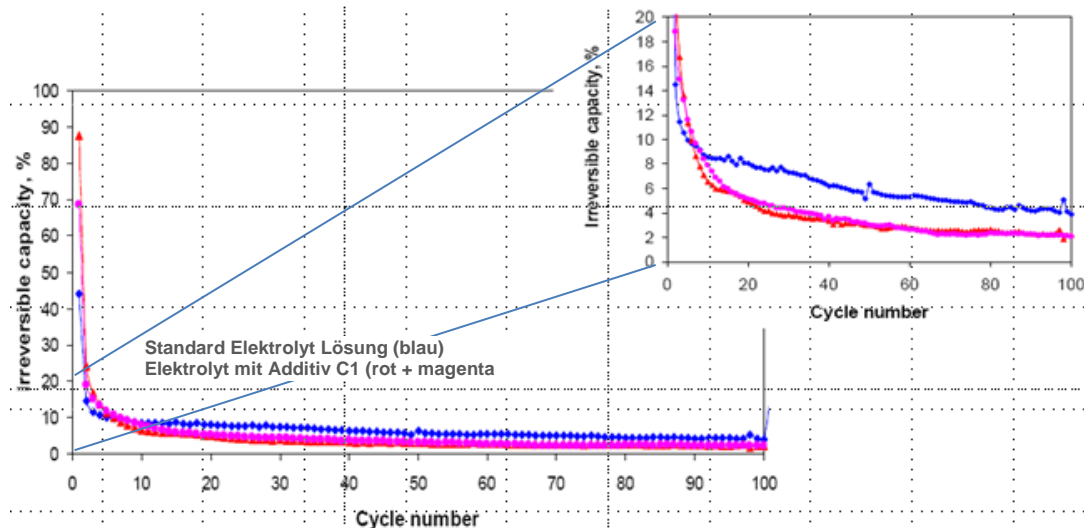


**Abbildung 29: Einfluss der Konzentration des kathodenaktiven Additivs C1 auf Entladekapazität**

Auch die Additivkonzentration hat Einfluss auf das Zyklierverhalten der Zellen (Abbildung 29). Bestes Ergebnis wurde mit einer Konzentration von 0,5wt% er-

reicht. Mit dieser Kombination konnten mehr als 100 Zyklen in einer Halbzelle erreicht werden.

Dieses gute Ergebnis ist nur durch eine Verringerung des irreversiblen Verlustes zu erreichen. In Abbildung 30 ist dies dargestellt. Der irreversible Verlust beträgt nach 10 Zyklen bei etwa 5 % und erniedrigt sich sukzessive. Nach 100 Zyklen sind etwa 2,5 % erreicht.



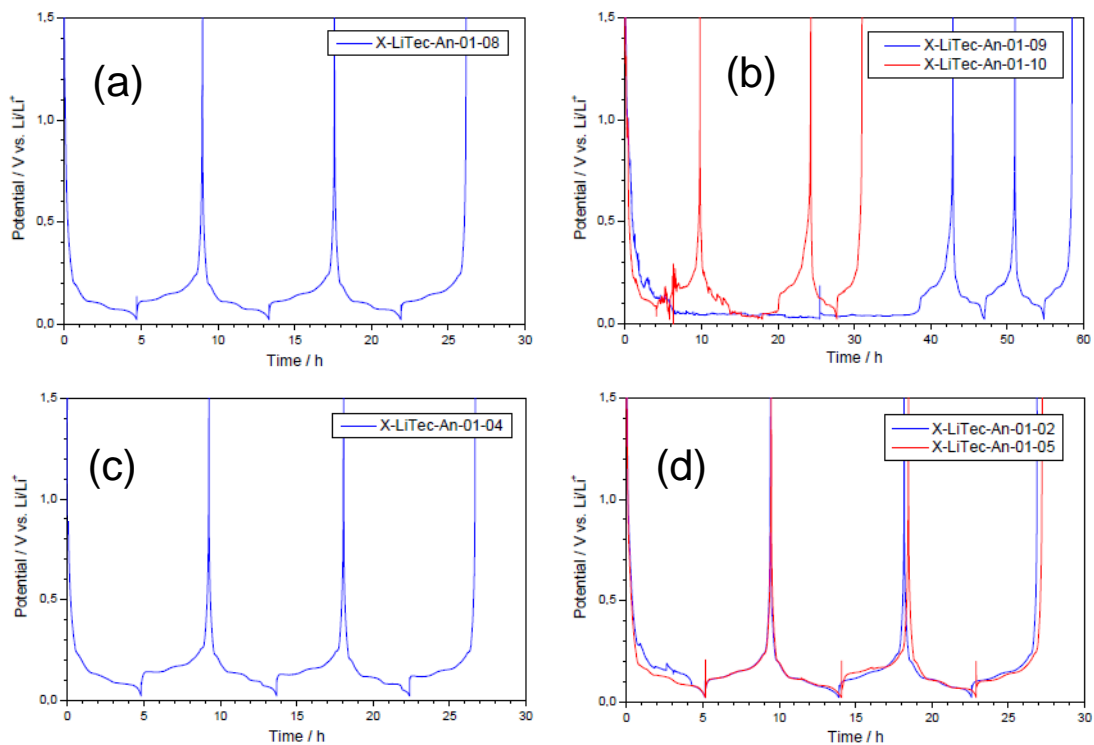
**Abbildung 30: Einfluss Additivkonzentration auf den irreversiblen Verlust**

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

- LCP ist ein komplett neues Aktivmaterial
- es verhält sich anders als vergleichbare Olivine, wie etwa das LFP
- Untersuchungen zum Verständnis der Abbaureaktionen plausibilisieren ein Interaktion des LCP mit Verunreinigungen im Elektrolyten
- ein neues, darauf angepasstes Elektrolytsystem, wurde entwickelt
- es gibt Ansätze zur Stabilisierung des Materials in Halbzellen
- eine Stabilisierung der Anode ist ebenfalls erforderlich

#### 5.1.5.4 Wechselwirkung Anoden – Elektrolyt

Um herauszufinden, ob der für die Kathode gefundene Elektrolyt samt Kathodenspezifischem Elektrolytadditiv auch mit der Graphit-Anode kompatibel ist, wurden am ZSW entsprechende Halbzellenexperimente durchgeführt. Die dafür verwendeten Graphit-Elektroden wurden von Li-Tec zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 31: Halbzellenmessungen von Graphit in 1M LiPF<sub>6</sub> / E1 (a) ohne Additive, (b) mit Additiv C1, (c) mit Additiv A1 und (d) mit den Additiven C1 und A1**

Wie aus Abbildung 31a ersichtlich ist, sind die Graphit-Anoden mit dem Basis-Elektrolyten 1M LiPF<sub>6</sub> / E1 kompatibel. Bei Zugabe des kathodenaktiven Elektrolytadditivs C1 (Abbildung 31b) wird die Elektrochemie allerdings empfindlich gestört und es kommt zu partieller Graphit-Exfolierung (Zerstörung des Graphits). Vermutlich behindert das Additiv C1 die Bildung einer effektiven *solid electrolyte interphase* (SEI, passivierende Deckschicht aus Elektrolytzersetzungsprodukten auf der Graphitoberfläche), wodurch es zur Co-Interkalation von Elektrolytspezies zusammen mit Li<sup>+</sup> in das Graphitgitter, gefolgt von Zersetzung dieser Spezies im Inneren des Graphits, kommen kann.

Um das zu verhindern, wurde von BASF ein zusätzliches SEI-bildendes Additiv A1 für die Anode vorgeschlagen, das bei einem Potential aktiv wird, das höher liegt als jenes, wo das Additiv C1 zu reagieren beginnt. Somit sollte die schützende SEI ausgebildet sein, bevor die anderen Elektrolytkomponenten unerwünschte Nebenreaktionen hervorrufen können.

In Abbildung 31c sieht man, dass das Additiv A1 alleine mit der Graphit-Elektrode kompatibel ist. Abbildung 31d zeigt schließlich, dass bei Verwendung des Additivs A1 Graphit auch in Anwesenheit des Additivs C1 zyklisiert werden kann. Dabei muss genau darauf geachtet werden, dass die Konzentration an C1 nicht zu hoch, bzw. die Konzentration an A1 ausreichend ist.



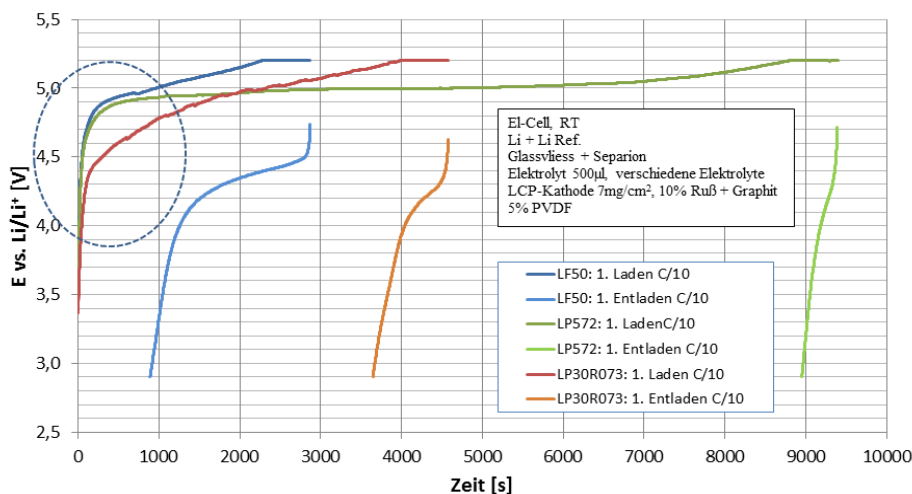
### 5.1.5.5 Laborzellen zur Materialcharakterisierung

Zur weiteren Charakterisierung der neuen Elektroden- und Elektrolytmaterialien wurden bei Li-Tec kleine Laborzellen im Pouchformat hergestellt. Die Laborzellen bestanden aus jeweils einer Grafitanode, einer LCP-Kathode, einem einzelnen Blatt Separation-Separator und dem Hochvoltelektrolyten. Auch dieser im Vergleich zu großformatigen Zellen sehr einfache Aufbau der Laborzellen erforderte eine möglichst optimale Abstimmung aller Komponenten untereinander. Basierend auf Untersuchungen der Projektpartner bezüglich des LCP-Materials und des Elektrolyten (vgl. vorangegangene Kapitel) waren weiterführende Charakterisierungen des Zellsystems unerlässlich. Dabei zielten die durch Li-Tec durchgeführten Versuche auf einen Erkenntnisgewinn im Zusammenwirken von Anode – Elektrolyt – Kathode ab. Gleichzeitig flossen erarbeitete Ergebnisse der Projektpartner direkt in die Versuche ein.

In ersten Halbzellenmessungen (Drei-Elektrodenanordnung mit Lithium als Gegen- und Referenzelektrode) wurde versucht, Versuchsergebnisse der Projektpartner in Li-Tec Testzellen nachzustellen und für den späteren Aufbau der Labortestzellen erforderliche Parameter wie optimale Kathodenrezeptur (Massebeladung, Elektrodendicke), Elektrolyt (Zusammensetzung und Menge) und mögliche Spannungsgrenzen zu ermitteln.

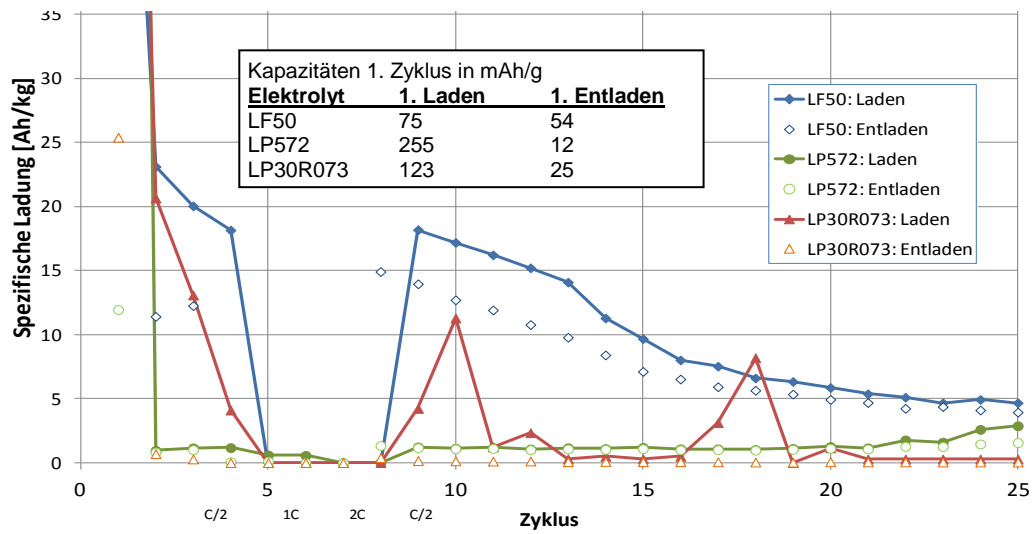
Die vom ZSW entwickelte aussichtsreichste LCP-Elektrodenrezeptur wurde für die weitere Charakterisierung der Kathode in Halbzellen und Labortestzellen zugrunde gelegt. Details zur Elektrodenherstellung finden sich in Kapitel 5.2.4 .

Erste Halbzellenmessungen unter Verwendung typischer Li-Ionen Elektrolyte, aber auch der ersten Version des Hochvoltelektrolyten „LP30R073“ zeigten eine sehr hohe Irreversibilität im ersten Zyklus, hohe Zellimpedanzen und keine Zyklenstabilität (Abbildung 33).



**Abbildung 32: Halbzellmessung mit LCP-Kathoden in verschiedenen Elektrolyten: Erster Lade- und Entladezyklus**





**Abbildung 33: Halbzellmessung mit LCP-Kathoden in verschiedenen Elektrolyten: Kapazität beim Zyklieren**

Die unbefriedigende Performance der Zellen wurde u.a. der hohen Ladeschluss-Spannung von 5,2V zugeordnet, die trotz der gewählten kurzen Konstantspannungsphase von nur 10min vermutlich eine zu hohe (oxidative) Schädigung der Zelle hervorruft. Bei Überschreitung der in klassischen Lithiumionen Batterien üblichen Zellspannungen von etwa 4,3V sind je nach Elektrolyt unterschiedlich ausgeprägte Nebenreaktionen erkennbar (siehe Umkreisung in Abbildung 33 oben). Der Hochvoltelektrolyt „LP30R073“ erwies sich zudem als nicht lagerstabil und fiel bereits zum Zeitpunkt der Zellpräparation durch eine braun-schwarze Färbung auf. Durch Versuche der Projektpartner wurde ein herstellerseitig zugesetztes Additiv für die Verbesserung der LCP-Elektrolytcompatibilität als ursächlich für die zeitliche Verfärbung des Elektrolyten identifiziert (vgl. vorangegangene Kapitel). Bei zukünftigen Versionen der Hochvoltelektrolyte wurde folglich dieses Additiv erst unmittelbar vor dem Zellbau zum herstellerseitig ohne Additiv präparierten Elektrolyten zugegeben.

Prinzipiell müssen Elektrolytadditive jedoch auch mit der Grafitanode kompatibel sein, um eine akzeptable Energiedichte und Zyklenstabilität zu gewährleisten. Durchgeführte Versuche unter Verwendung der ersten Version des Hochvoltelektrolyten und der vorgesehenen Grafitanode ließen jedoch Nebenreaktionen im ersten Ladeschritt im Potentialbereich zwischen 1.0V und 0.5V, erkennen die zu Performanceeinbußen der Labortestzellen führten. Die erhöhten irreversiblen Ladungsverluste an der Anode konnten ebenfalls dem erwähnten zeitlich instabilen Additiv zugeordnet werden

Um diese Inkompatibilität zu vermeiden, wurde vom Projektpartner BASF kurzfristig ein weiter modifizierter Elektrolyt zur Verfügung gestellt, der ein zusätzliches Additiv zur verbesserten SEI-Bildung auf der Anode enthält (vgl. Kapitel 5.1.5.4). Geringe Mengen dieses Elektrolyten standen jedoch erst zwei Monate vor Projek-

tabschluss zum Aufbau der finalen Demonstratorzellen zur Verfügung, so dass Li-Tec keine weiteren Voruntersuchungen zur elektrochemischen Performance möglich waren.

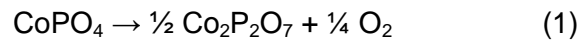
Als ein weiterer Lösungsansatz zur Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens der LCP-Systeme wurde ein möglichst großes Verhältnis LCP-Aktivmasse zu Elektrolytmenge verfolgt (vgl. auch Abbildung 28). Durch Versuche unter Federführung von BASF wurde ein optimales Verhältnis von 5µl Elektrolyt / mg LCP in Knopfzellenversuchen ermittelt. Die bei Li-Tec verfügbaren Halbzellen erfordern jedoch eine relativ hohe Elektrolytmenge, sodass die Versuchsergebnisse von Prof. Aurbach nicht nachgestellt werden konnten. Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse und fortgeschrittenen Projektzeit wurde die ursprünglich angestrebte Weiterentwicklung des Hochvoltsystems auf Halbzellenniveau zum Ende Q4/2012 zugunsten des Aufbaus der Demonstratorzellen fallen gelassen.

#### 5.1.5.6 LCP Kathode - Sicherheitsuntersuchungen

Neben der Performance war Sicherheit ein wichtiger Aspekt bei der Erforschung und Entwicklung des neuen 5V-Kathodenmaterials. Begleitend zur Materialsynthese, physikalisch-chemischen und elektrochemischen Charakterisierung wurden deshalb über 20 Sicherheitsuntersuchungen an Elektroden/Elektrolyt-Kombinationen mittels Thermoanalyse (genauer DSC-TG, *Differential Scanning Calorimetry – Thermal Gravimetry*) gekoppelt mit MS (Massenspektrometrie) durchgeführt. Für die Untersuchungen kamen die beiden LiCoPO<sub>4</sub>-Materialien LCP-033 und LCP-039, welche zuvor die besten elektrochemischen Eigenschaften gezeigt hatten (vgl. Kapitel 5.1.5.5), zum Einsatz. Es wurden verschiedene Parameter variiert: Elektrolyte, Ladezustände, nasse vs. gewaschene und getrocknete Elektroden, Messung im offenen vs. geschlossenen Tiegel.

Beide Materialien zeigten im geladenen (delithiierten) Zustand einen exothermen Peak A bei ca. 150°C (Abbildung 34b). Da dieser teilweise von Elektrolytverdampfung und -zersetzung (Peak B) überlagert war, wurden entsprechende Messungen an gewaschenen und getrockneten Elektroden wiederholt (Abbildung 34d). Auch hier konnte der exotherme Peak A mit einer maximalen Peaktemperatur von ca. 170°C nachgewiesen werden. Peak A war begleitet von einem Massenverlust von ca. 1,5% und einer deutlichen CO<sub>2</sub>-Entwicklung (Abbildung 34c). Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Wärmeentwicklung nicht auf eine Elektrolytreaktion zurückzuführen ist, sondern auf einer thermischen Instabilität des LiCoPO<sub>4</sub> basiert.

Bramnik et al. [49] haben die Zersetzung von Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub> bzw. CoPO<sub>4</sub> und die Bildung von Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bei ca. 200°C nachgewiesen. Aufgrund dieser Ergebnisse lassen sich folgende Zersetzungsreaktion für die delithiierte LiCoPO<sub>4</sub>-Phase formulieren (1 und 2):

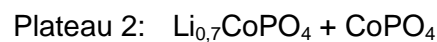
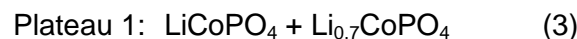


und in Gegenwart von Kohlenstoff:



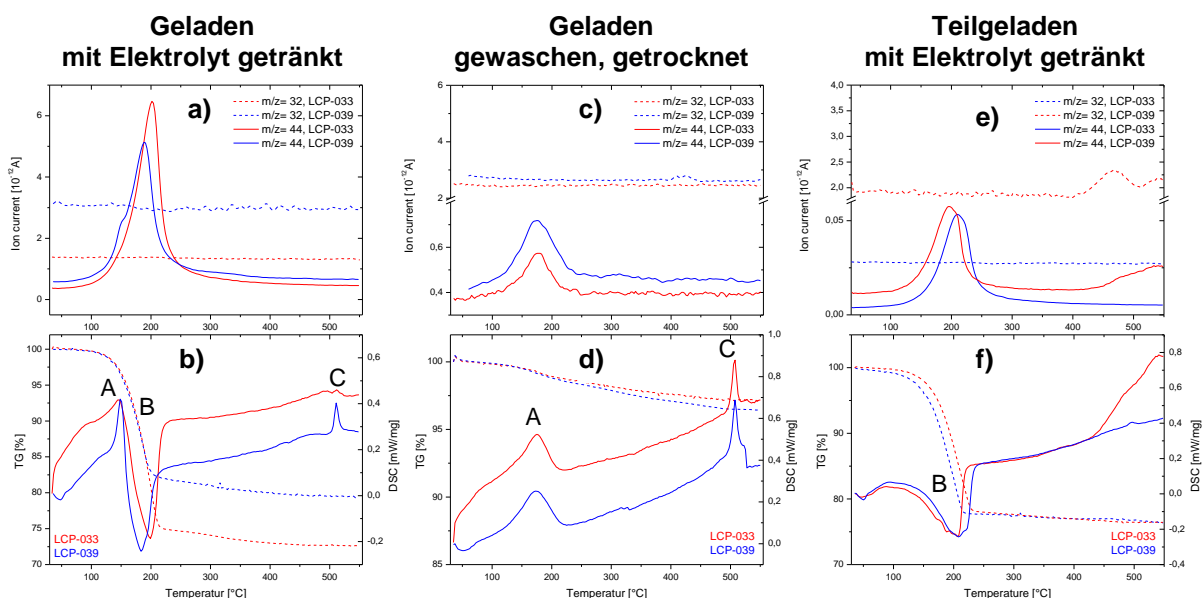
Die Exothermie A (170°C) und die CO<sub>2</sub>-Entwicklung, die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen wurden, lassen sich entsprechend mit der Bildung von Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und CO<sub>2</sub> gemäß der Zersetzungsreaktion (2) erklären.

Die Delithierung und Lithierung während des Lade- und Entladevorganges von LiCoPO<sub>4</sub> erfolgt über zwei 2-Phasenübergänge [50]:



Wie Abbildung 34f zeigt, trat in den teilgeladenen LiCoPO<sub>4</sub>-Elektroden kein exothermer Peak unterhalb 400°C auf. In Hinblick auf Gleichung (3) ist also nur die delithiierte Phase CoPO<sub>4</sub> thermisch instabil, LiCoPO<sub>4</sub> und Li<sub>0,7</sub>CoPO<sub>4</sub> besitzen höhere thermische Stabilitäten [51].

Der Vergleich (Abbildung 34) der beiden Materialien X-LCP-033 und X-LCP-039 ergab für alle Parameter ein analoges thermisches Verhalten. Die Partikelmorphologie hatte im Fall von LiCoPO<sub>4</sub> keinen wesentlichen Einfluss auf die thermische Stabilität.



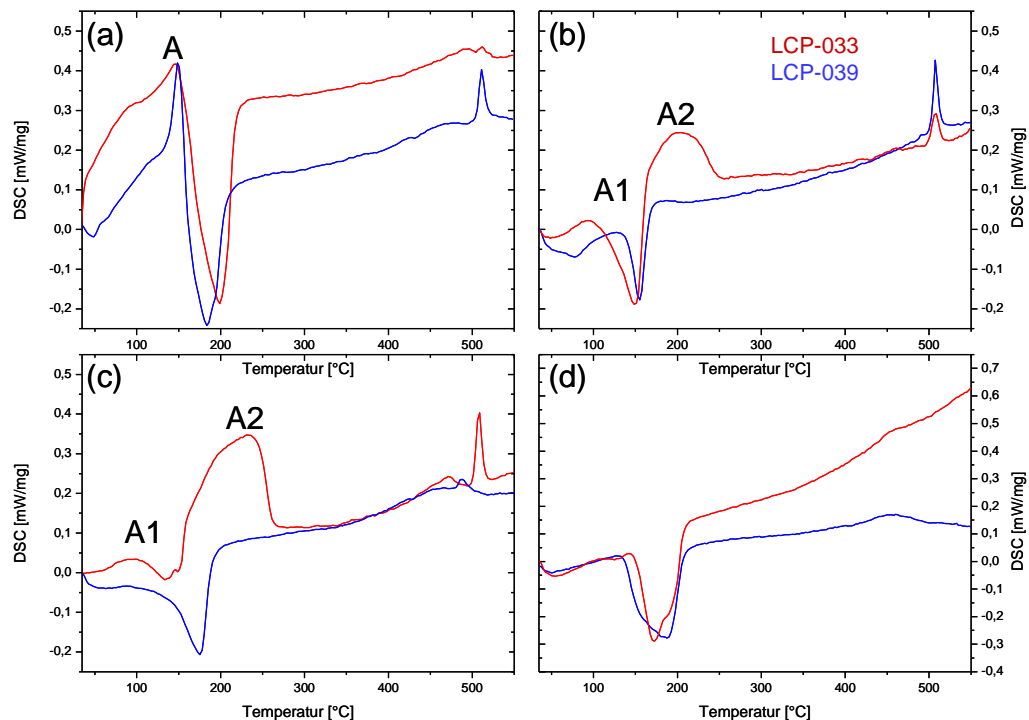
**Abbildung 34: DSC-Kurven (unten, durchgezogen) und TG-Kurven (unten, gestrichelt) sowie Gasentwicklung der LiCoPO<sub>4</sub> Elektrode (oben)**

**Links (a) und (b): im geladenen Zustand, mit Elektrolyt getränkt; Mitte (c) und (d): im geladenen Zustand, gewaschen und getrocknet; rechts (e) und (f): im teilgeladenen Zustand, mit Elektrolyt getränkt**

Auch der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf das thermische Verhalten von LiCoPO<sub>4</sub> wurde untersucht. Die verwendeten Elektrolyte waren:

- 1M LiPF<sub>6</sub> / EC:DMC (1:1 nach Gewicht),
- 1M LiPF<sub>6</sub> / E1,
- 1M LiPF<sub>6</sub> / E2,
- und eine Mischung aus 50wt% 1M LiPF<sub>6</sub> / EC:DMC (1:1 wt) und 50% 1M LiPF<sub>6</sub> / E2.

Wie oben erwähnt, war der Elektrolyt nicht an der Zersetzung von CoPO<sub>4</sub> beteiligt. Allerdings kam es bei der Verwendung von E1 und E2 zu einer Überlagerung der endothermen Elektrolyt-Reaktion B und der exothermen CoPO<sub>4</sub>-Zersetzungsreaktion (Abbildung 35). Die Wärmeentwicklung unterhalb 200°C kann also möglicherweise durch die Wahl eines geeigneten Elektrolyten verringert werden. Leider zeigten nicht alle Messungen diese Systematik. Eine endgültige Bewertung des Elektrolyteinflusses auf das Sicherheitsverhalten von LiCoPO<sub>4</sub> war entsprechend an dieser Stelle nicht möglich.



**Abbildung 35: DSC-Kurven geladener LiCoPO<sub>4</sub> Elektroden in Gegenwart verschiedener Elektrolyte**  
**(a) 1M LiPF<sub>6</sub> / EC:DMC (1:1 nach Gewicht), (b) 1M LiPF<sub>6</sub> / E2, (c) 1M LiPF<sub>6</sub> / E1 und (d) 50wt% 1M LiPF<sub>6</sub> / EC:DMC (1:1 wt) + 50wt% 1M LiPF<sub>6</sub> / E2**

### 5.1.6 Mischphosphate

Wie in Kapitel 5.1.5 dargestellt, war es nicht möglich unter Verwendung des reinen Lithiumkobaltphosphats ausreichende Erfolge zu erzielen. Deshalb wurden Strategien zur Verbesserung der Zyklenstabilität diskutiert: Möglich ist hierbei eine Modifikation der Oberfläche durch Aufbringen von Schutzschichten oder eine Dotierung des bulk-Materials, welche Änderungen in der elektronischen Struktur des

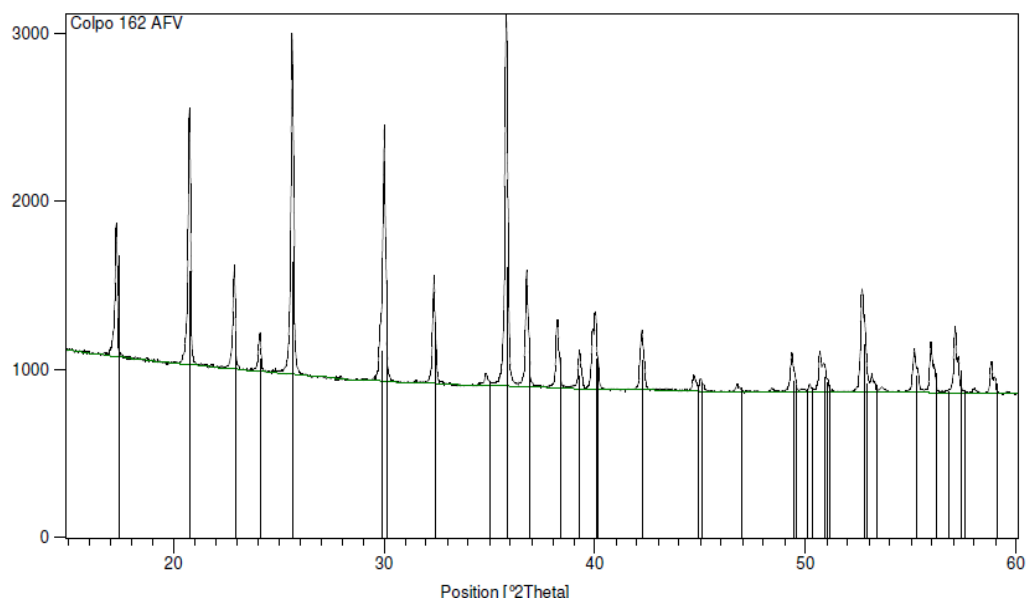
Festkörpers und gegebenenfalls Verbesserungen der Elektrochemie zur Folge hätte.

Nachfolgend werden die Ergebnisse für die Dotierung mit verschiedenen Elementen, bei der Kobalt durch ein oder mehrere Elemente substituiert wird, untersucht. Unterscheiden lässt sich hierbei der Einsatz von redoxaktiven Elementen wie Eisen oder Mangan, die an der elektrochemischen Reaktion beim Lade- beziehungsweise Entladevorgang beteiligt sind und elektrochemisch inaktiven Elementen, die die Struktur des Festkörpers im geladenen Zustand stabilisieren können. Als typische Vertreter seien hier Magnesium, Zink und Aluminium genannt. Folgende Mischphosphate wurden dargestellt:

- $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$
- $\text{LiCo}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$
- $\text{LiCo}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{PO}_4$
- $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$ .

#### 5.1.6.1.1 Allgemeine Charakterisierung (XRD, REM)

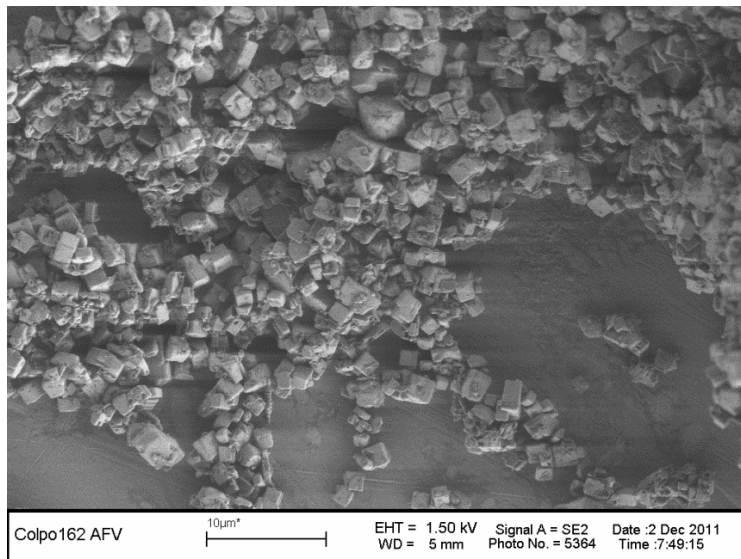
Begonnen wurde hierbei mit der Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ , welche Festlösungen darstellen. Als Ausgangspunkt diente  $\text{LiCo}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$ . Die Verbindung konnte bis auf geringe Anteile an metallischem Kobalt phasenrein synthetisiert werden. Die Gitterkonstantenverschiebung zeigt einen Einbau von Eisen in den Festkörper (Abbildung 36).



**Abbildung 36:** Röntgendiffraktogramm „Colpo 162 AFV“  $\text{LiCo}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$

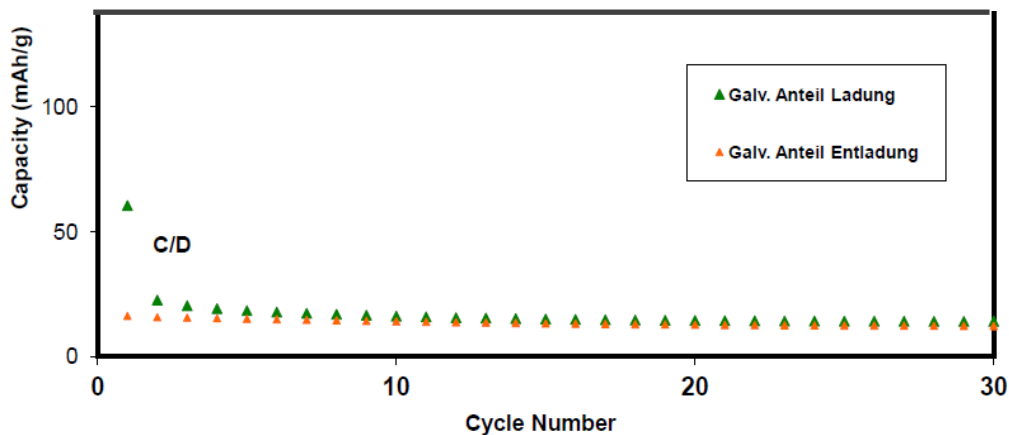
Die angefertigten REM-Aufnahmen (Abbildung 37) zeigen im Gegensatz zu undotierten  $\text{LiCoPO}_4$ -Mustern relativ große kubische Primärpartikel. Dass durch die Substitution mit Eisen die Morphologie der dargestellten Proben beeinflusst und

verändert werde kann zeigte sich bereits bei älteren Versuchen (Abbildung 8); hierbei wurden große plättchenförmige Strukturen erhalten.



**Abbildung 37: REM-Aufnahme „Colpo 162 AFV“  $\text{LiCo}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$**

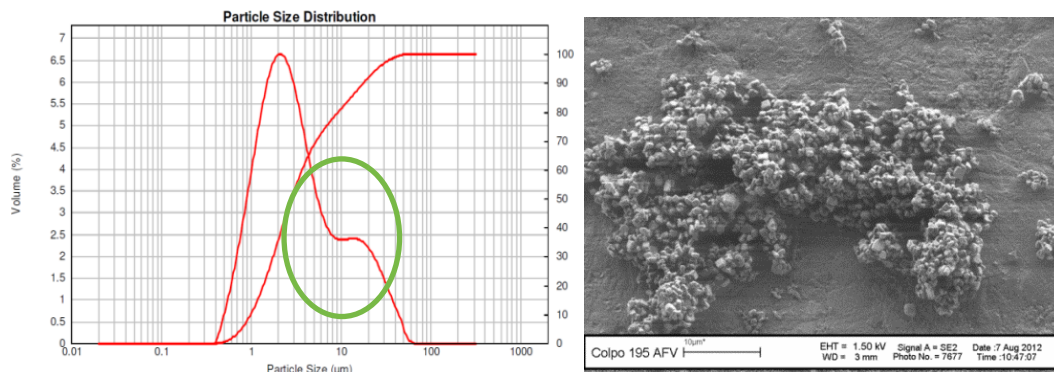
Die elektrochemische Testung in Abbildung 38 zeigt in Analogie zu älteren Messungen nur sehr geringe Kapazitätswerte. Zu Beginn der Synthesen war unklar, ob die in diesem Zusammenhang erzielten niedrigen Kapazitätswerte ausschließlich auf die veränderte Morphologie und die damit geringere spezifische Oberfläche zurückzuführen sind, oder die Substitution mit Eisen negative Effekte in Bezug auf die „elektronische Struktur“ des Festkörpers zur Folge hat.



**Abbildung 38: Elektrochemie Muster „Colpo 162“  $\text{LiCo}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$**

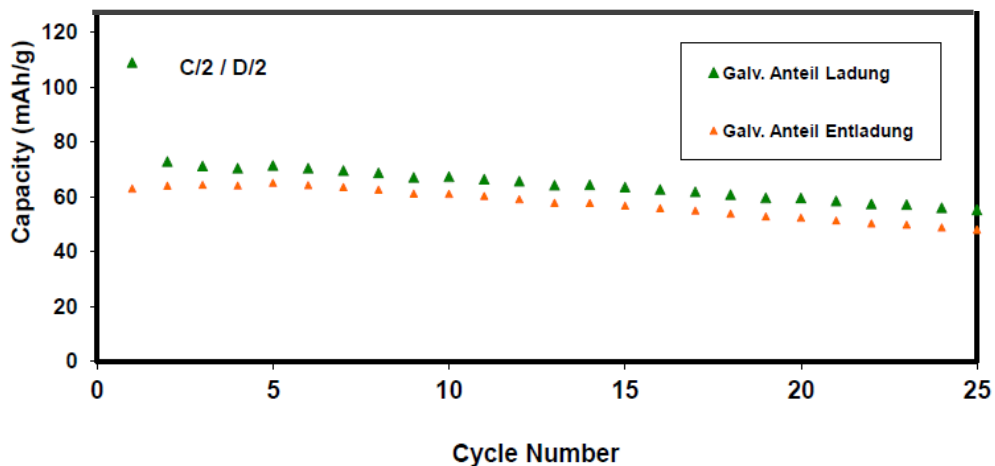
Im Verlauf der weiteren Synthesen konnte gezeigt werden, dass sich die Kapazität der dargestellten Muster durch eine Optimierung der Partikelgrößenverteilung, das heißt eine Reduzierung des groben Anteils der Muster, verbessern lässt. Abbildung 39 zeigt in diesem Zusammenhang die REM-Aufnahme sowie die Partikelgrößenverteilung eines Musters der Zusammensetzung  $\text{LiCo}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$ , welches unter angepassten Synthesebedingungen dargestellt wurde.





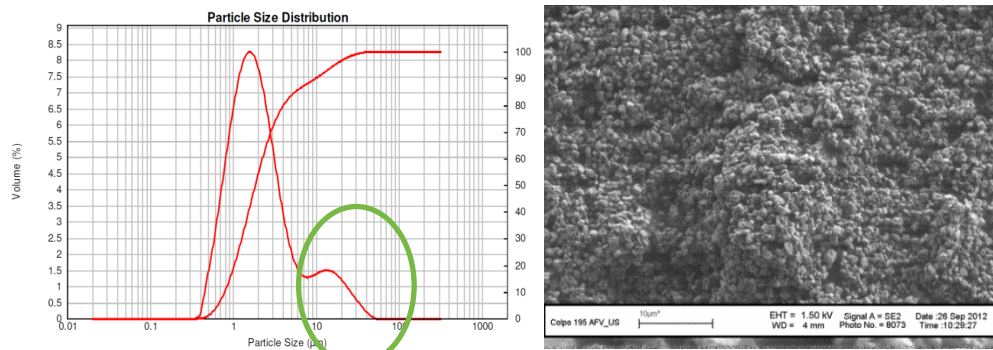
**Abbildung 39: PSD / REM-Aufnahme „Colpo 195 AFV“  $\text{LiCo}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$**

Durch die Modifikation der Primärteilchen konnten die elektrochemischen Testresultate verbessert werden. Die Zyklenfestigkeit beziehungsweise der Kapazitätsverlust in Abbildung 40 zeigt nicht das für Lithiumkobaltphosphat typische starke Einbrechen der Kapazität, allerdings waren auch die Anfangswerte weit unterhalb der theoretischen Kapazität der unsubstituierten Muster.



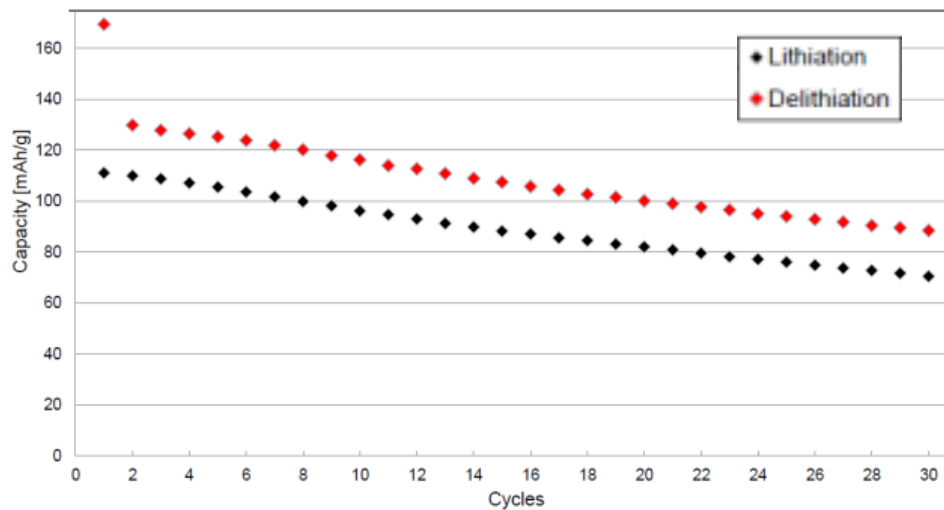
**Abbildung 40: Elektrochemie Muster „Colpo 195“  $\text{LiCo}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$**

Die Kapazität konnte durch die Anpassung der Oberflächenmorphologie verbessert werden. Ein Syntheseschwerpunkt lag im zweiten Halbjahr 2012 in einer weiteren Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften und damit in einer Verbesserung der Partikelgröße und Oberflächenmorphologie. Dies konnte durch entsprechende Nachbehandlung der synthetisierten Muster erreicht werden. Abbildung 41 zeigt Partikelgrößenverteilung (PSD) sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahme eines verbesserten Musters. Vergleichend zu Abbildung 39 zeigt sich eine deutliche Reduktion des Grobanteils des Materials (grüne Markierung).



**Abbildung 41: PSD / REM-Aufnahme „Colpo 195 AFV\_US“  $\text{LiCo}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$**

Durch die entsprechende Modifikation der Synthesebedingungen lassen sich die elektrochemischen Ergebnisse nochmals verbessern. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 42 gezeigt.



**Abbildung 42: Elektrochemie Muster „Colpo 195\_US“  $\text{LiCo}_{0,66}\text{Fe}_{0,33}\text{PO}_4$**

Vergleichend zu den in Abbildung 40 oder gar Abbildung 38 dargestellten Ergebnissen können Anfangskapazitäten über 100mAh/g erreicht werden. Der Kapazitätserhalt ist gegenüber undotiertem Lithiumkobaltphosphat deutlich verbessert.

Das Ziel weiterer Synthesen war die Kombination von möglichst hohen Kapazitäten mit dem Ausgleich der mangelnden Zyklenfestigkeit der dargestellten Muster. In diesem Zusammenhang ließen sich Verbesserungen erzielen, wenn neben Eisen als Substitutionselement Mangan in den Festkörper eingebaut wird. Der Einbau der beiden redoxaktiven Elemente Eisen und Mangan resultiert in deutlich kleineren sphärischen Primärteilchen, welche in Abbildung 43 gezeigt sind.

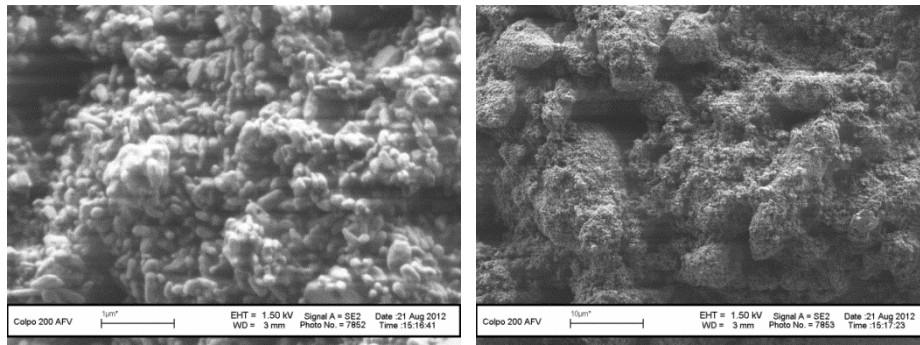


Abbildung 43: REM-Aufnahme „Colpo 200 AFV“  $\text{LiCo}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{PO}_4$

Muster der Zusammensetzung  $\text{LiCo}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{PO}_4$  zeigen in diesem Zusammenhang verbesserte Kapazitätswerte sowie ein Zyklenverhalten, das zwar einen Kapazitätsverlust während der ersten 30 Lade- und Entladezyklen zeigt (Abbildung 44), allerdings keinen drastischen Einbruch, wie er bis dato für unsubstituierte Lithiumkobaltphosphat-Muster beobachtet wurde.

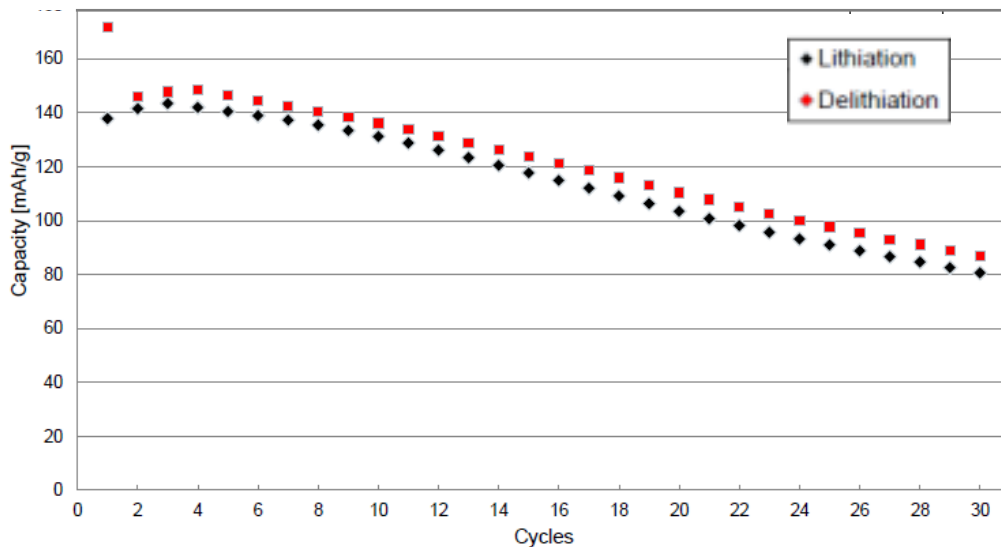


Abbildung 44: Elektrochemie Muster „Colpo 200“  $\text{LiCo}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{PO}_4$

Durch weitere Verbesserung und Anpassung der Versuchsparameter lassen sich Muster erzeugen, die vergleichend zum Muster „Colpo 200“ in den ersten Entladezyklen höhere Entladekapazitäten von annähernd 160mAh/g erzielen (Abbildung 45). Die Zyklenfestigkeit sowie irreversible Kapazität sind bei diesem Muster allerdings schlechter. In diesem Zusammenhang können Elektrolyteffekte nicht ausgeschlossen werden.

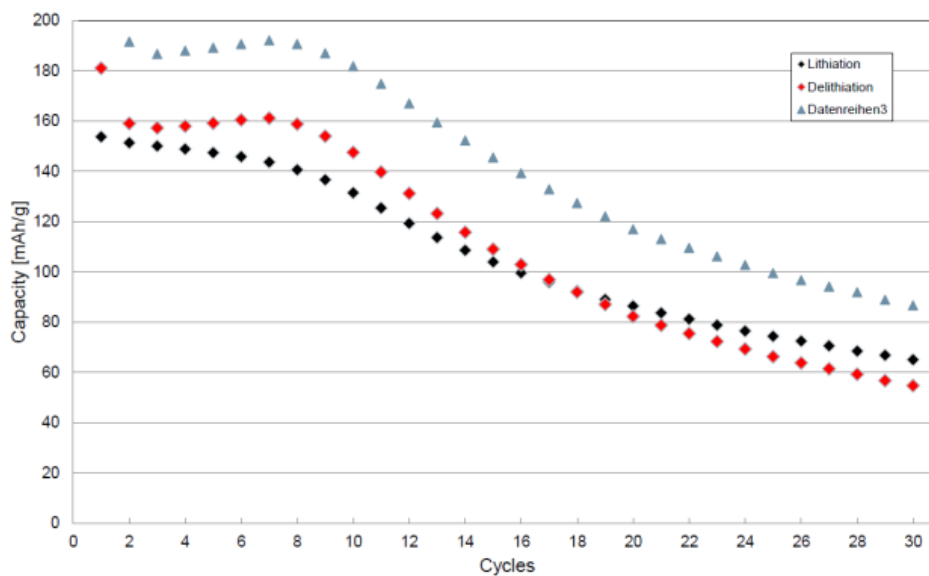


Abbildung 45: Elektrochemie Muster „Colpo 198“  $\text{LiCo}_{0,33}\text{Fe}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{PO}_4$

#### 5.1.6.1.2 Elektrochemische Charakterisierung

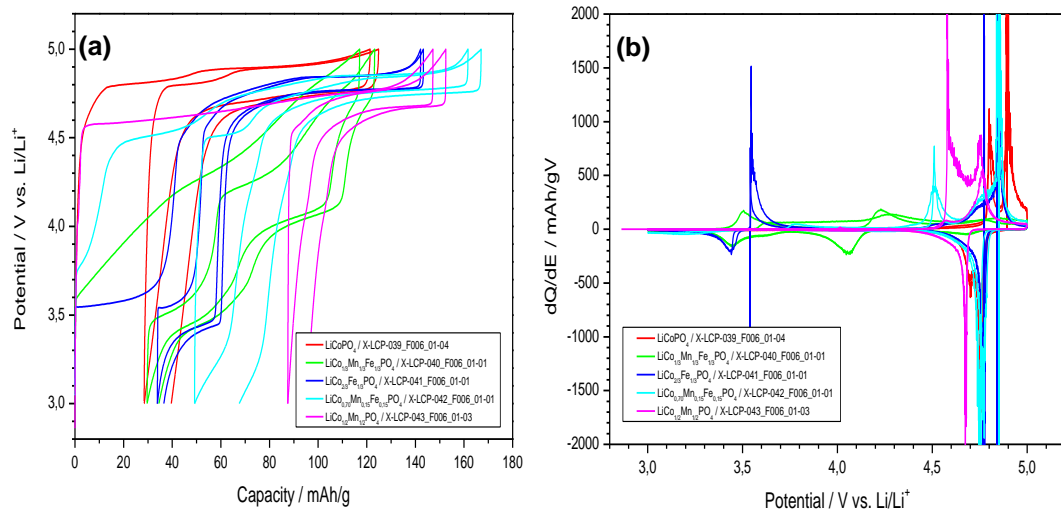
Die Mischphosphate wurden am ZSW auf ihre grundlegende elektrochemische Performance charakterisiert. Lade/Entlade-Potentialkurven bzw. Ableitungen der Kapazität nach dem Potential ( $dQ/dE$ ) für die ersten beiden Zyklen aus galvanostatischen Messungen in Halbzellen mit 1M  $\text{LiPF}_6$  / EC:DMC (1:1 nach Gewicht) als Elektrolyt sind in Abbildung 46 gezeigt.

Für  $\text{LiCoPO}_4$  finden sich die beiden typischen Plateaus (bzw. Peaks in der  $dQ/dE$ -Auftragung) für Co (bzw. den Übergang  $\text{Co}^{+II} \rightarrow \text{Co}^{+III}$ ) bei ca. 4,8 und 4,9V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . In  $\text{LiCo}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$  verschieben sich die Co-Plateaus/Peaks zu etwas niedrigeren Potentialen und schwächt sich der Co-Peak bei tieferem Potential zu einer Schulter ab (d.h. die Reaktion zieht sich über einen breiteren Potentialbereich hin). Bei ca. 3,5V vs.  $\text{Li/Li}^+$  erscheint ein neues Plateau für Fe (bzw. den Übergang  $\text{Fe}^{+II} \rightarrow \text{Fe}^{+III}$ ). In  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$  findet sich nur mehr ein breiter Peak für Co. Daneben treten Peaks für Fe bei 3,5V vs.  $\text{Li/Li}^+$  und für Mn (bzw. den Übergang  $\text{Mn}^{+II} \rightarrow \text{Mn}^{+III}$ ) bei ca. 4,2V vs.  $\text{Li/Li}^+$  auf. In  $\text{LiCo}_{0,70}\text{Mn}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{PO}_4$  verschiebt sich der Mn-Peak zu höheren Potentialen von 4,5V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . In  $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$  findet der Mn-Übergang erst bei 4,6V vs.  $\text{Li/Li}^+$  statt und für Co findet sich nur mehr ein Übergang bei 4,7-4,8V vs.  $\text{Li/Li}^+$ .

Der Hauptgrund für die Untersuchung von LCP im Projekt Li-Five war es, ein Kathodenmaterial zu finden, mit dem in Vollzellen höhere Energiedichten erzielbar sind, als sie Vollzellen mit  $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (NCA) aufweisen. Neben einer hohen Kapazität des Kathodenmaterials ist dafür insbesondere ein hohes Arbeitspotential erforderlich.

In Tabelle 6 sind die durchschnittlichen Entladekapazitäten für LCP und die Mischphosphate verglichen. Durch die Substitution eines Teils des Co sinkt das durchschnittliche Entladepotential generell ab. Für  $\text{LiCo}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ ,

$\text{LiCo}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{PO}_4$  und  $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$  bewegt sich diese Abnahme im Bereich 90 bis 160 mV. D.h. bei Erzielung entsprechender praktischer reversibler Kapazitäten (mindestens 135 bis 140mAh/g) ist mit diesen Materialien ein Energiegewinn gegenüber NCA zu realisieren. Für  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$  sinkt das durchschnittliche Entladepotential auf 3,85V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , also auf einen ähnlichen Wert wie für NCA. Damit könnte mit  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$  selbst bei Erreichen der theoretischen Kapazität die Energiedichte von NCA nicht übertroffen werden.



**Abbildung 46: Galvanostatische Lad/Entladekurven**

**1. und 2. Zyklus von  $\text{LiCoPO}_4$ , sowie der Mischphosphate  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiCo}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{PO}_4$  und  $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$ . (a) Potential, (b) Ableitung der Kapazität nach dem Potential ( $dQ/dE$ ).**

**Tabelle 6: Durchschnittliche Entladepotentiale von  $\text{LiCoPO}_4$  und Co-Mischphosphaten (bestimmt über galvanostatische Zyklisierung mit C/5 in 1M  $\text{LiPF}_6$  / EC:DMC (1:1 nach Gewicht)).**

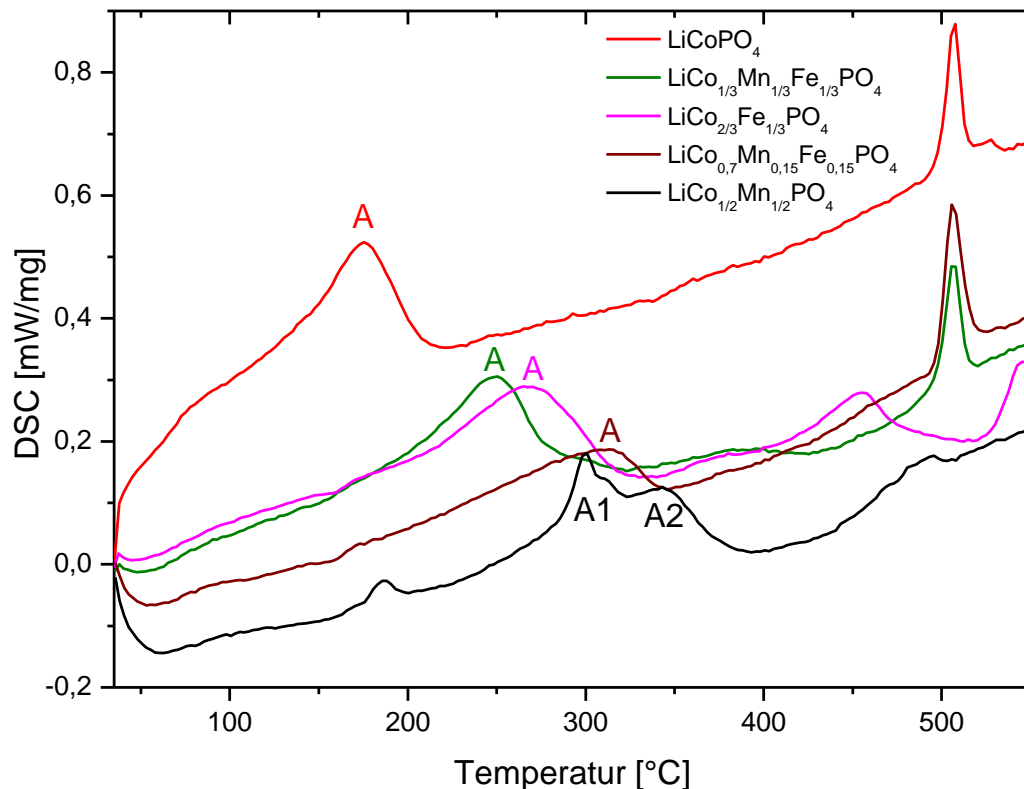
Material	Entlade-Potential V vs. $\text{Li/Li}^+$
$\text{LiCoPO}_4$	4,57
$\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$	4,48
$\text{LiCo}_{0,7}\text{Mn}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{PO}_4$	4,45
$\text{LiCo}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$	4,41
$\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$	3,85

### 5.1.6.1.3 Sicherheitsuntersuchungen

Im Vergleich zu  $\text{LiCoPO}_4$  (LCP) weisen die Kathodenmaterialien  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) und  $\text{LiMnPO}_4$  (LMP) gleicher Struktur auch im delithiierten Zustand hohe thermische Stabilitäten auf (LFP:  $>400^\circ\text{C}$  [52] [53], LMP:  $>200^\circ\text{C}$  [53] [54]). Die lückenlose Mischbarkeit der Phospho-Olivine bietet die Möglichkeiten, die niedrigere thermische Stabilität von  $\text{LiCoPO}_4$  durch den Einbau von Fe und/oder Mn zu erhöhen.

Entsprechend wurde am ZSW mittels DSC-TG-MS das thermische Verhalten der Mischphosphate untersucht:

Ausgehend vom reinen  $\text{LiCoPO}_4$  verschob sich die Exothermie A von ca.  $150^\circ\text{C}$  mit abnehmendem Co-Gehalt auf ca.  $300^\circ\text{C}$  ( $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$ ) (Abbildung 47). D.h. die Materialien wurden mit abnehmendem Co-Gehalt intrinsisch sicherer.



**Abbildung 47: DSC-Kurven der verschiedenen Mischphosphate im delithiierten Zustand nach dem Waschen und Trocknen.**

### 5.1.7 Stopp-/Go Meilenstein Zusammenfassung

Für den Monat 33 nach Projektbeginn wurde im Antrag ein Stopp-Go-Meilenstein definiert. Die für diesen Meilenstein relevanten Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln werden hier zusammengefasst.

Auf der Suche nach einem Prozess, einer geeigneten Stöchiometrie für das  $\text{LiCoPO}_4$  (LCP, Südchemie) und einem passenden Elektrolyten (Merck) wurden mehr als 40 Proben und Musterlieferungen des Kathodenmaterials und mehr als 10 des Elektrolyten zwischen den Materialherstellern, den Zellbauern und den Testinstituten ausgetauscht.

In nachfolgender Tabelle 7 sind die Meilensteinkriterien und das Ergebnis aufgelistet. Zusätzlich wird über die Meilensteinkriterien hinaus ein Bezug zu einer praktischen Anwendung gezogen, die weitere Kriterien fordern würde.



**Tabelle 7: Stopp/Go Meilensteine und deren Ergebnis**

Stop-Go Meilenstein M1,3 Kriterium Definition aus Zuwendungsbescheid	M1,3 Ergebnis	Meilenstein erreicht?	derzeitige Einschränkung für Anwendung	Stand zufriedenstellend?	
M1 Sicherheit	Die beim Erhitzen von teilgeladenem $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$ freigesetzte Wärmemenge soll <80% derjenigen von NCA sein.	Teilgeladenes LCP mit Elektrolyt zeigt keine Exothermie	Ja	LCP (mit Elektrolyt) aus vollgeladener Zelle zeigt Exothermie (50J/g), diese ist allerdings geringer als für NCA (140-150J/g).	Ja
	Das Maximum des Hauptsignals soll bei einer Temperatur > 250°C liegen.	Teilgeladenes LCP zeigt keine Exothermie. Evtl. wird Exothermie des LCP durch Elektrolytverdampfung kompensiert	Ja	LCP aus vollgeladener Zelle beginnt sich ab 150°C exotherm zu zersetzen. Die Exothermie des LCP wird z.T. über endotherme Elektrolytverdampfung kompensiert	Weiterarbeit nötig
	Der Gewichtsverlust soll geringer als der beim Erhitzen von teilgeladenem LCO sein.	Teilgeladenes LCP zeigt keinen Massenverlust.	Ja	LCP aus vollgeladener Zelle zeigt Massenverlust. Dieser ist allerdings geringer als für LCO. Weiters wird der Sauerstoff nicht als $\text{O}_2$ sondern als $\text{CO}_2$ freigesetzt und wirkt nicht brandfördernd.	Ja
M2 Performance	Die spezifische Kapazität der $\text{LiCoPO}_4$ -Komponente in einer Halbzelle gegen metallisches Lithium soll mindestens 125 mAh/g betragen.	Spezifische Kapazität größer 125mAh/g konnte in einer Rezeptur A für die ersten 3 Zyklen nachgewiesen werden	Ja	Zyklusstabilität ist für Rezeptur A nicht gegeben, jedoch konnte wesentlich bessere Stabilität für die Rezeptur B erreicht werden, welche aber keine 125mAh/g spezifische Kapazität liefert	Weiterarbeit nötig

Die Auflistung zeigt, dass die ursprünglich definierten Meilensteinkriterien erfüllt wurden. Die weitere Entwicklung des neuen 5V Kathodenmaterials konnte fortgesetzt werden. Es wurde aber auch klar, dass für kommerzielle Anwendungen dieses Materials noch weitere wesentliche Aspekte zufriedenstellend gelöst werden müssen. So ist die Sicherheit bei vollgeladenen oder gar überladenen Zellen noch nicht abschließend untersucht, die Zyklusstabilität ist verbesserungswürdig, die temperaturabhängige Lebensdauer und die Leistungseigenschaften sind noch nicht ausreichend charakterisiert, um einige zu nennen.

Ergänzend zu den Ergebnissen der Materialcharakterisierung standen noch Untersuchungen in Vollzellen aus, um die Anwendbarkeit abschließend beurteilen zu können. Dafür ist ein wesentlicher Aspekt die Rezepturentwicklung, die das Zusammenspiel der anderen Materialien einbezieht. Anodenmaterial, Separator und Elektrolyt wurden berücksichtigt, wobei der Elektrolyt eine große Rolle spielt.

Aufgrund der zum Meilenstein mangelnden Zyklusstabilität war es nicht sinnvoll mit einer großen Anzahl an Zellen in die Lebensdauer tests zu gehen. Stattdessen

wurde die in Kapitel 4.5 dargestellte Projektmodifikation eingeführt, nach der die Verbesserung des Zyklusverhaltens der Materialien und Zellen als vordringlich angesehen wurde. Dabei sollte die hohen Kapazitäten (Rezeptur A von ZSW und Süd-Chemie) und die gute Zyklusstabilität (Rezeptur B von Prof. Aurbach) verstanden und kombiniert werden. Die Sicherheit sollte mit anderen Elektrolytkombinationen erhöht werden. Auch die Modifizierung von LCP (Substitution von Kobalt durch andere Metalle, siehe Kapitel 5.1.6 zu den Mischphosphaten) kann der Stabilisierung im vollgeladenen Zustand dienen.

Der zusätzliche, während der Projektlaufzeit neu definierte Meilenstein zur Erreichung einer 100 Zyklen stabilen Vollzelle mit 130mAh/g Anfangskapazität konnte nicht erreicht werden, wie noch zu zeigen ist. Damit hat die Kombination aus Materialherstellung und Zellbau noch nicht den Zustand erreicht, um von einer anwendungstauglichen Technologie zu sprechen.

---

## 5.2 Zellaufbau und Test

---

Nach der Darstellung der Materialentwicklung soll jetzt die Fertigung von Vollzellen betrachtet werden. Die Vollzellen der verschiedenen Generationen wurden von Li-Tec gebaut. Die Materialien kamen von den Projektpartnern, oder von Li-Tec.

### 5.2.1 Standardzellen (Generation 1)

#### 5.2.1.1 Zellformat

In enger Abstimmung mit allen Projektpartnern wurde die Li-Tec HEA10 Hochenergiezelle als Standardzelle ausgewählt und die Zell-Spezifikationen den Partnern zur Auslegung und Aufbau der Teststände zur Verfügung gestellt. Im Projekt Li-Five wurde dieses Zellformat ausgewählt, da mit der Infrastruktur der Testinstitute ein breit aufgestelltes Testprogramm nur mit einer Zellkapazität  $\leq 10\text{Ah}$  durchführbar ist.

Die „Pouch“-Zelle weist eine hohe Kapazität von 10Ah auf und verwendet gegenüber angeordnete Ableiterfahnen. Zellen dieses Formats wurden für das Projekt im Zeitraum bis 2010 unter Serienbedingungen produziert und stellen dadurch eine geeignete Referenz dar. Die Spezifikation der Generation 1 Zellen und eine Abbildung sind in Tabelle 8 zu finden.

**Tabelle 8: Steckbrief der Generation 1 Zellen, Li-Tec HEA10**

<b>Physikalische Eigenschaften</b>		
Breite	155mm	
Länge	170mm	
Dicke	7.6mm	
Gewicht	310g	
<b>Zelle</b>		
Nennkapazität	10Ah	
Ladeschluss-Spannung	4,2V	
Entladeschluss-Spannung	3,0V	
<b>Elektroden</b>		
Kathode:	NMC	
Anode:	Grafit	
<b>Separator</b>		
Separion (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> )		
<b>Elektrolyt</b>		
Gen1-Elektrolyt (basiert auf organischen Carbonaten, LiPF <sub>6</sub> , Additive)		

### 5.2.1.2 Zellfertigung

Die Zellfertigung erfolgte, wie bereits erwähnt, unter Serienbedingungen. Standardisierte und ausgetestete Rezepturen für die Anode und Kathode lagen in der ersten Projektphase bereits vor. Als Separator wurde Separion eingesetzt.

Die Formationsdaten (Kapazität 10,6±0,4Ah, Innenwiderstand AC<sub>1kHz</sub> = 1,6±0,2 mΩ) zeigen einen gut entwickelten Fertigungsprozess mit niedriger Produktstreuung für alle produzierten Zellen. Die 250 Zellen der Generation 1 wurden, wie für Serienzellen üblich, bezüglich ihrer Formationsdaten und Selbstentladung überprüft und fristgemäß bis November 2009 den Projektpartnern zur Verfügung gestellt: Deutsche ACCUotive (45 Stk), ISEA Aachen (58 Stk), TU Chemnitz (20 Stk), ZSW Ulm, Zelltests + post mortem (53 Stk).

### 5.2.1.3 Elektrochemische Erstcharakterisierung

Die Charakterisierung der Generation 1 Zellen erfolgte weitgehend durch die Projektpartner und sind im Kapitel 5.4.2 zu finden. Vom ZSW wurden für die zu untersuchende 10Ah HE Li-Tec Zelle das Entladekennfeld für verschiedenen Stromraten im Bereich 0,25C bis 5C-Rate im Temperaturbereich -25 bis 40°C vermessen. Alle Zellen wiesen eine Kapazität oberhalb des Nennwertes von 10Ah auf, der Durchschnitt für 50 gemessenen Zellen betrug 10.34Ah (-3%...+2%). Gegenstand weiterführender Messungen war auch die Abhängigkeit der spezifischen Energie der Zellen von der Entladerate und der Temperatur. Im Bereich bis ca. 2C und Temperaturen größer 10°C werden ansprechende spezifische Energien erreicht. Hingegen ist die Belastbarkeit dieser Zellen bei tiefen Temperaturen deutlich eingeschränkt. Weiterführende Daten finden sich in den von den Projektpart-

nern ermittelten Kennlinienfeldern für Lade- und Entladeleistung und impedanzspektroskopischen Kenngrößen.


Zusammenfassend lieferte die Zellgeneration 1 eine ausgezeichnete Basis als Maßstab für nachfolgende Modellierungen und weitere Zellgenerationen.

## 5.2.2 Referenzzellen (Generation 2)

### 5.2.2.1 Zellformat

Für die Generation 2 Zellen aus Projektmaterialien, insb. Lithiumeisenphosphat (LFP) Elektroden und Projektelektrolyt, wurde im Projekt innerhalb des 1.HJ 2010 ein neues Zelldesign verabschiedet. Tabelle 9 zeigt die wesentlichen Zellspezifikationen und eine Abbildung.

**Tabelle 9 Steckbrief der Generation 2 Zellen**

<b>Physikalische Eigenschaften</b>		
Breite	172mm	
Länge	166mm	
Dicke	2,5mm	
Gewicht	350g	
<b>Zelle</b>		
Nennkapazität	8,5Ah	
Ladeschluss-Spannung	3,6V	
Entladeschluss-Spannung	2,3V	
<b>Elektroden</b>		
Kathode:	LFP (Südchemie, Grade P2)	
Anode:	Grafit	
<b>Separator</b>		
Separation	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> )	
<b>Elektrolyt</b>		
Generation 2-Elektrolyt	LP572	

Das für die Generation 1 Zellen verwendete Zellformat stand aus fertigungstechnischen Gründen für die Generation 2 Zellen nicht mehr zur Verfügung. Diese Anpassung basierte neben den wirtschaftlichen Aspekten auch auf einer technischen Optimierung im Hinblick auf die geänderte Zellchemie (Optimierung Energiedichte und Leistungsdichte, verbessertes Handling durch Optimierung von Anordnung und Design der elektrischen Anschlüsse sowie Nutzung (teil)automatisierter Fertigungstechnologien bei Elektrodenbeschichtung und Zellaufbau). Die Spezifikation der Generation 2 Zellen und eine Abbildung sind in Tabelle 9 zu finden.

### 5.2.2.2 Zellfertigung

Die Fertigung der Generation 2 Zellen erforderte aufgrund der Wasserempfindlichkeit des LFP Aktivmaterials und der signifikanten Abhängigkeit von Lebensdauer und Performance der LFP-Zellen vom Restwassergehalt in der Zelle eine umfas-

sende Überprüfung und Justierung des Fertigungsprozesses. Analysiert wurde sowohl der Wassereintrag über die eingehenden Rohstoffe als auch über den Fertigungsprozess, wobei auch Peripheriekomponenten, wie z.B. Verpackungsfolie, Versiegelband, etc., berücksichtigt wurden. Separation-Separator und LFP-Kathode tragen demnach maßgeblich zum Wassereintrag in die Zelle bei. Auf Basis der Ergebnisse wurde die Trocknung des Separators und der LFP-Kathode angepasst und Verarbeitungsschritte in deren Verkettung optimiert.

Basierend auf dem Zelldesign der Generation 1 erfolgte die Auslegung von Rezeptur und Beschichtung der  $\text{LiFePO}_4$  Elektroden unter Berücksichtigung der Anforderungen für den maximalen Lade- und Entladestrom (2C bzw. 10C).

Bedingt durch die vom Standardmaterial NMC stark abweichenden Eigenschaften des LFP wurden umfangreiche Anpassungen bei der Elektrodenpräparation und Verarbeitung der Komponenten notwendig.

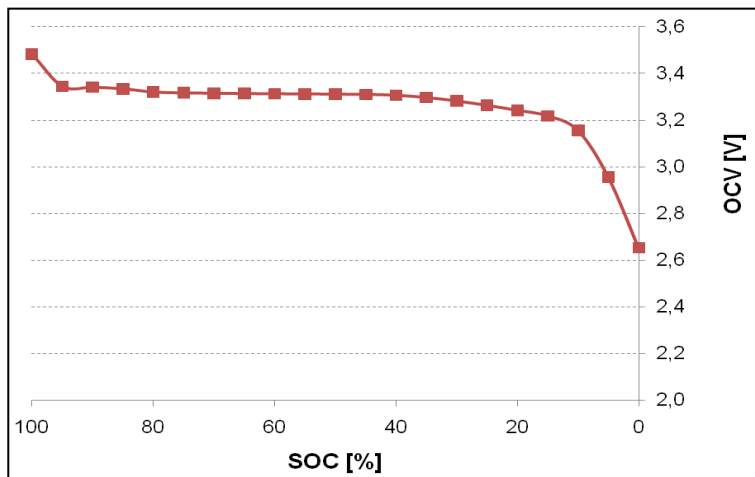
Unter Anwendung der optimierten Produkt- und Fertigungsparameter erfolgte der Zellbau bis Oktober 2010. Die erfassten Formations- und Produktionsparameter bestätigen eine sehr gute Qualität und Reproduzierbarkeit der Rohstoffe und des Zellbaus. Die durchschnittliche Entladekapazität betrug  $8,6 \pm 0,1 \text{ Ah}$ . Der Innenwiderstand  $AC_{1\text{kHz}} = 2,3 \pm 0,2 \text{ m}\Omega$ .

Auf Grundlage der elektrischen Zelleigenschaften erfolgte eine Klassifizierung und Aufteilung der Zellen auf die Projektpartner, wobei zwei Aufbau-/Liefertermine zu berücksichtigen sind (Nov. 2010 insgesamt 148 Zellen und Feb 2011 insgesamt 112 Zellen). Folgende Zellen wurden an die Projektpartner ausgeliefert: Deutsche ACCUotive (20/0 Stk), Daimler (85/75 Stk), ISEA (20/23 Stk), TUC (3/0 Stk) und ZSW (20/14 Stk).

### 5.2.2.3 Elektrochemische Erstcharakterisierung

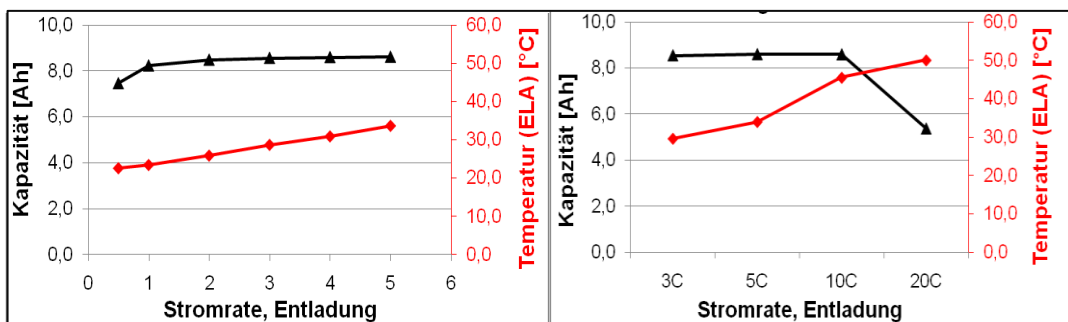
Vor der Auslieferung der Generation 2 Zellen an die Projektpartner wurde eine Grobcharakterisierung der elektrischen Zelleigenschaften vorgenommen. Diese beinhaltete sowohl a) Kurzzeittests zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Zellen als auch b) Schnell-Alterungstests zur Bestimmung der Lebensdauer der Zellen.

Die Ruhespannung wurde in Abhängigkeit vom Ladungszustand innerhalb der Spannungsgrenzen  $U_{\text{min}} = 2,3 \text{ V}$  und  $U_{\text{max}} = 3,6 \text{ V}$  bestimmt. Es zeigt sich das für Zellen mit LFP-Kathoden typische Verhalten der sehr flachen OCV-SOC Kennlinie.



**Abbildung 48: SOC vs. OCV Kennlinie der Li-Five Generation 2 Zellen**

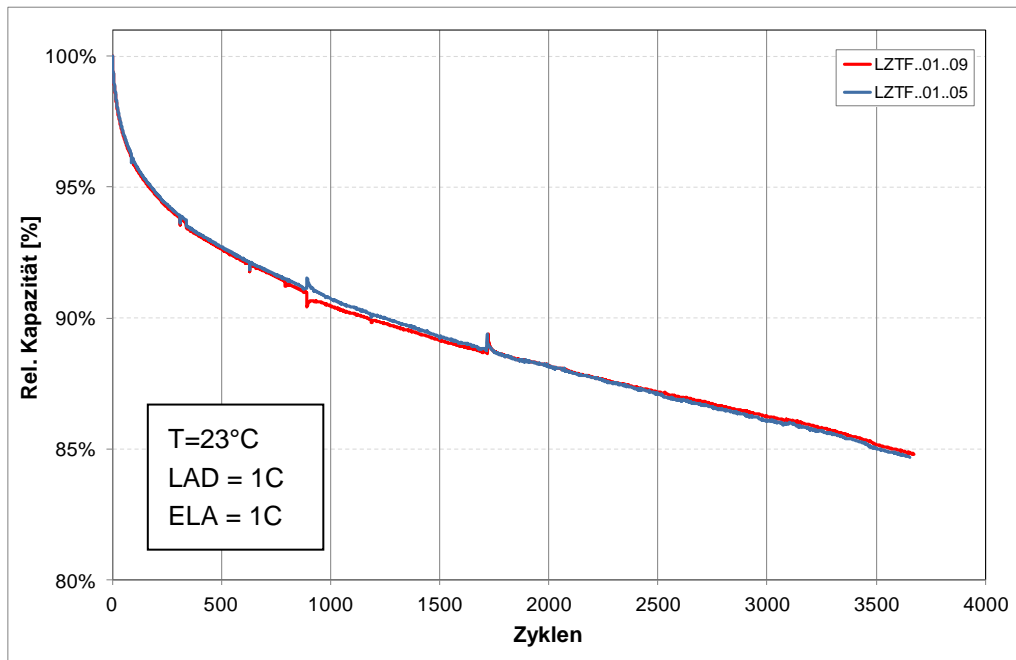
Für die Applikation der Li-Ionen Energiespeicher im Automotive-Bereich ist insbesondere die Strombelastbarkeit im Entladeschritt relevant. Diese wurde bei Raumtemperatur in 2 Stufen mit Stromraten zwischen 0,5 und 5C (vgl. Abbildung 49 links) sowie zwischen 3 und 20C (vgl. Abbildung 49 rechts) bestimmt. Im Bereich niedriger Ströme, bis ca. 5C, ist die gesamte Entladekapazität von ca. 8,5Ah verfügbar. Die Zelltemperatur, gemessen auf der Außenseite der Verpackung, zeigt dabei einen Anstieg von ca. 10°C. Im Bereich höherer Stromraten von 10 - 20C ist ein signifikanter Anstieg der Zelltemperatur und eine deutliche Verringerung der verfügbaren Entladekapazität zu erkennen (vgl. Abbildung 49 rechts).



**Abbildung 49: Belastungstests von Generation 2 Zellen (links: ELA 0,5C - 5C, rechts: ELA 3C - 20C, jeweils Mittelwert aus 5 Zellen)**

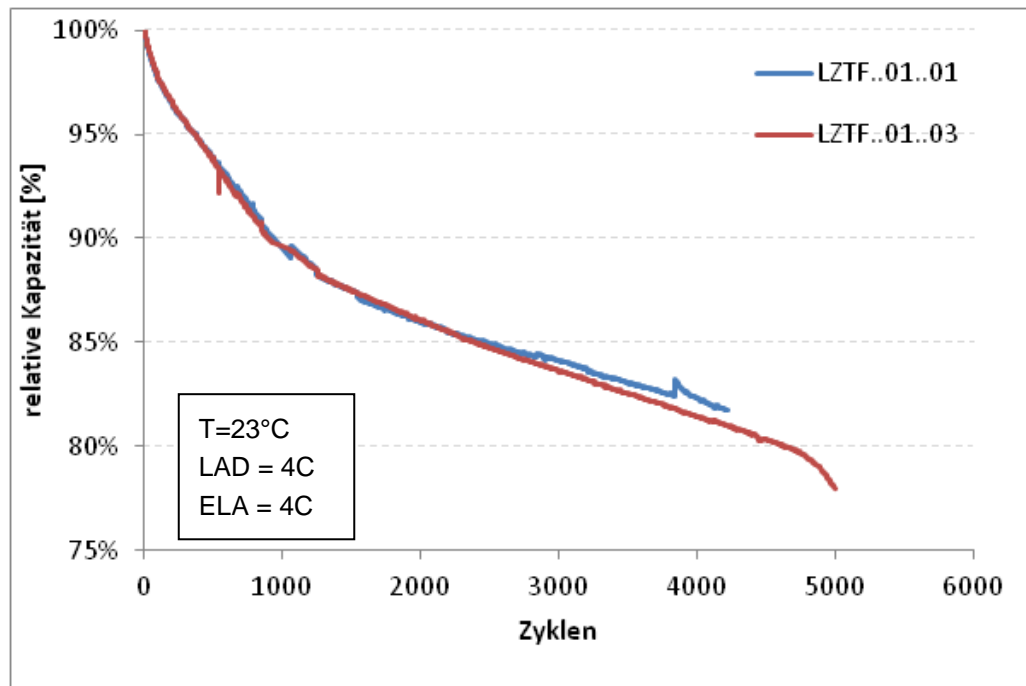
Die elektrochemische Erstcharakterisierung der Generation 2 Zellen umfasste außerdem zyklische Alterungstests. Die Zelltests mit Lade-/Entladeraten von 1C/1C wurden nach etwa 3600 Zyklen mit sehr guten 85% Restkapazität beendet (Abbildung 50). Während der Zyklisierung verblieb die Zelltemperatur annähernd konstant um 25°C und der Innenwiderstand stieg nur moderat um etwa 1/3 an.





**Abbildung 50: Zyklusstabilität der Generation 2 Zellen bei Standardbelastung**

In weiteren Zykluslebensdauererests bei Lade-/Entladeraten von 4C/4C und Hüben von 100% wurde das VDA „End of Life“ Kriterium von 80% der Anfangskapazität nach sehr guten 4561 Vollzyklen erreicht (Abbildung 51). Zudem wurde die Reproduzierbarkeit mit einer zweiten Zelle mit nahezu identischer Alterung nachgewiesen, was für die Prozessstabilität der Elektroden- und Zellfertigung spricht.



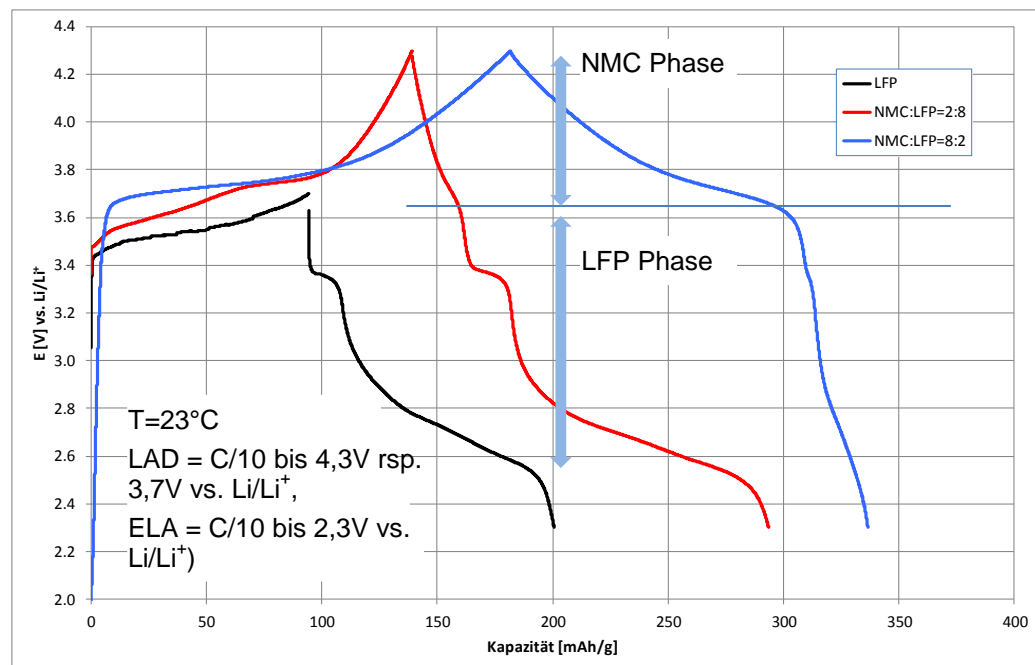
**Abbildung 51: Zyklusstabilität der Generation 2 Zellen bei erhöhter Belastung**

## 5.2.3 Blend-Zellen (Generation 3)

### 5.2.3.1 Zellentwicklung

Bei der Entwicklung einer geeigneten Rezeptur für Blend-Kathoden mussten die sehr unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Aktivmaterialien NMC und LFP berücksichtigt werden: Das eingesetzte LFP besteht aus sehr feinen Partikeln, die mit einer geringen Schüttdichte und hohen Lösungsmittelabsorption verbunden sind. Im Gegensatz dazu besteht NMC aus deutlich größeren, sphärischen Partikeln mit niedriger Oberfläche und weist dadurch eine deutlich höhere Dichte auf. Diese Unterschiede erfordern eine sorgfältige Vermengung aller Ansatzkomponenten. Ziel war die Gewährleistung einer weitgehend homogenen Materialverteilung in der Elektrode.

Das Mischungsverhältnis der Aktivmaterialien NMC und LFP wurde auf der Grundlage der Prozessierbarkeit der Materialien (Mischungsverhalten, Suspensionseigenschaften) sowie mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden (Haftung, elektrochemisches Verhalten) auf LFP:NMC = 8:2 festgelegt. Abbildung 52 zeigt exemplarisch den jeweils ersten Zyklus verschiedener LFP-NMC-Mischungsverhältnisse, gemessen in Halbzellen mit Versuchselektroden im Labormaßstab unter Anwendung des vorgesehenen Elektrolyten der Zellgeneration 2.



**Abbildung 52: Voruntersuchung zur Rezepturentwicklung der Generation 3 in Halbzellen: Erster Zyklus verschiedener Kathodenblends mit Elektrolyt LP572**

Erkennbar sind das typische Potentialplateau des LFP und die Charakteristik des NMC mit der dem jeweiligen Mischungsverhältnis entsprechenden Ausprägung. Ausschlaggebend für die Auswahl der LFP-reichen Kathodenmischung waren


auch die Erfahrungen mit der Zellgeneration 2 (LFP-Elektroden), die bezüglich der Prozessierbarkeit mit den LFP:NMC = 8:2 Kathoden vergleichbar war.

### 5.2.3.2 Zellformat

Der Aufbau der Generation 3 Zellen wurde planmäßig in großformatigen Zellen vorgenommen. Aus fertigungstechnischen Gründen musste allerdings erneut auf ein zur vorangegangenen Generation alternatives Zellformat ausgewichen werden. Die Zellkapazität der Generation 3 liegt mit etwa 7Ah in einer vergleichbaren Größenordnung wie bei Generation 2 (8,5Ah) und ermöglicht damit vergleichbare Alterungsexperimente und Modellansätze. Die Fertigung erfolgte in einem teilautomatisierten Prozess.

Tabelle 10 gibt einen Überblick über die Generation 3 Zellen. Die Spannungsgrenzen wurden entsprechend der Materialien des Kathodenblends auf 4,2V und 2,3V festgelegt.

**Tabelle 10: Steckbrief der Generation 3 Zellen**

<b>Physikalische Eigenschaften</b>		
Breite	110mm	
Länge	190mm	
Dicke	8,3mm	
Gewicht	195g	
<b>Zelle</b>		
Nennkapazität	7Ah	
Ladeschluss-Spannung	4,2V	
Entladeschluss-Spannung	2,3V	
<b>Elektroden</b>		
Kathode:	LFP:NMC = 80:20	
Anode:	Grafit	
<b>Separator</b>		
Separion (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> )		
<b>Elektrolyt</b>		
Gen1-Elektrolyt (basiert auf organischen Carbonaten, LiPF <sub>6</sub> , Additive)		

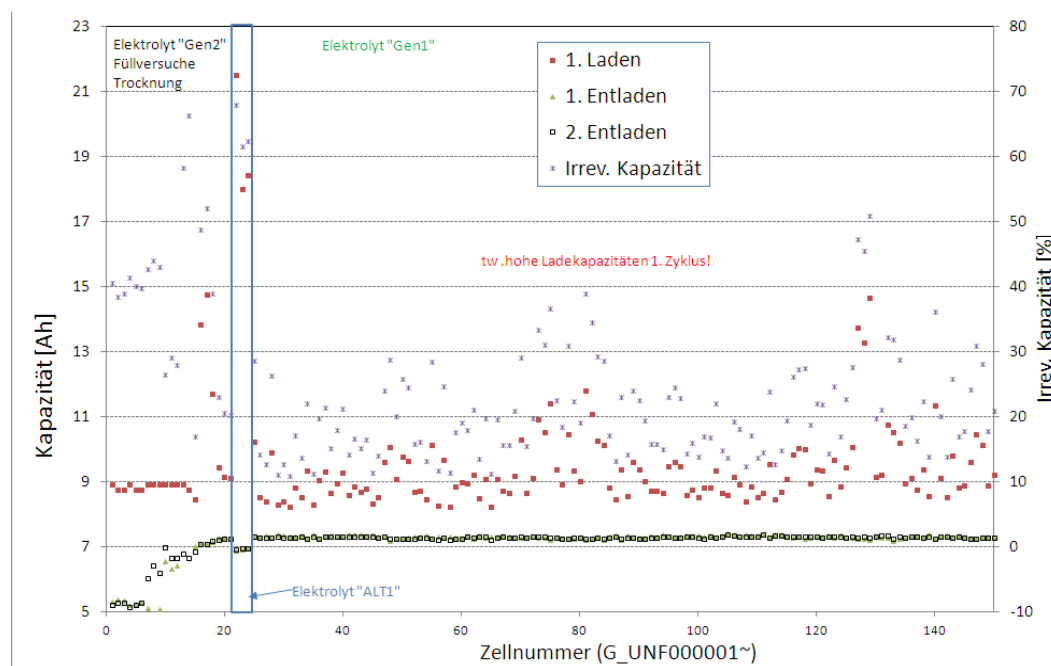
### 5.2.3.3 Zellfertigung

Die Blend-Kathode und das bereits beschriebene neue Zellformat erforderten neben zahlreichen Detailanpassungen auch eine Adaption des Elektrolyten. Die ursprüngliche Planung sah den für die Generation 2 Zellen eingesetzten Elektrolyten vor.

Nach anfänglichen Versuchen zur Festlegung einer geeigneten Elektrolytmenge und der schrittweisen Verbesserung der Trocknungsprozesse während der Zellfertigung war das Verhalten während der Formation immer noch nicht optimale. Durch Wahl alternativer Elektrolyte mit veränderter Zusammensetzung konnte das

ausgeglichen werden. Aufgrund der durchschnittlich erreichten niedrigsten irreversiblen Verluste im Formationsschritt fiel die Entscheidung auf den bereits in Zellgeneration 1 erfolgreich implementierten Elektrolyten „Gen1“. Die Entladekapazität der Generation 3 Zellen stabilisierte sich auf >7Ah im 1. Zyklus, die Kapazität im ersten Ladeschritt zeigte allerdings weiterhin unerwartet hohe Streuungen. In nachfolgenden Zyklen sind jedoch keine Unterschiede zu Zellen mit Ladeeffizienzen im erwarteten Bereich feststellbar. Eine schlüssige Erklärung wurde mit heutigem Stand nicht gefunden. Gezielte Untersuchungen belegten außerdem, dass die Leistungsfähigkeit (Zyklusstabilität, Selbstentladung und kalendarische Alterung) der betroffenen Zellen mit den Ergebnissen nicht-betroffener Zellen vergleichbar ist.

Abbildung 53 stellt erreichte Zellkapazitäten und irreversible Verluste im ersten Zyklus chronologisch über der Zellnummer dar. Erkennbar ist die iterative Verbesserung der Entladekapazität im ersten Zyklus durch verbesserte Trocknung der Materialien, eine angepasste Elektrolytmenge und Wahl des „Gen1“-Elektrolyten. Der in einigen Zellen getestete Alternativ-Elektrolyt „Alt1“ erwies sich als ungeeignet.

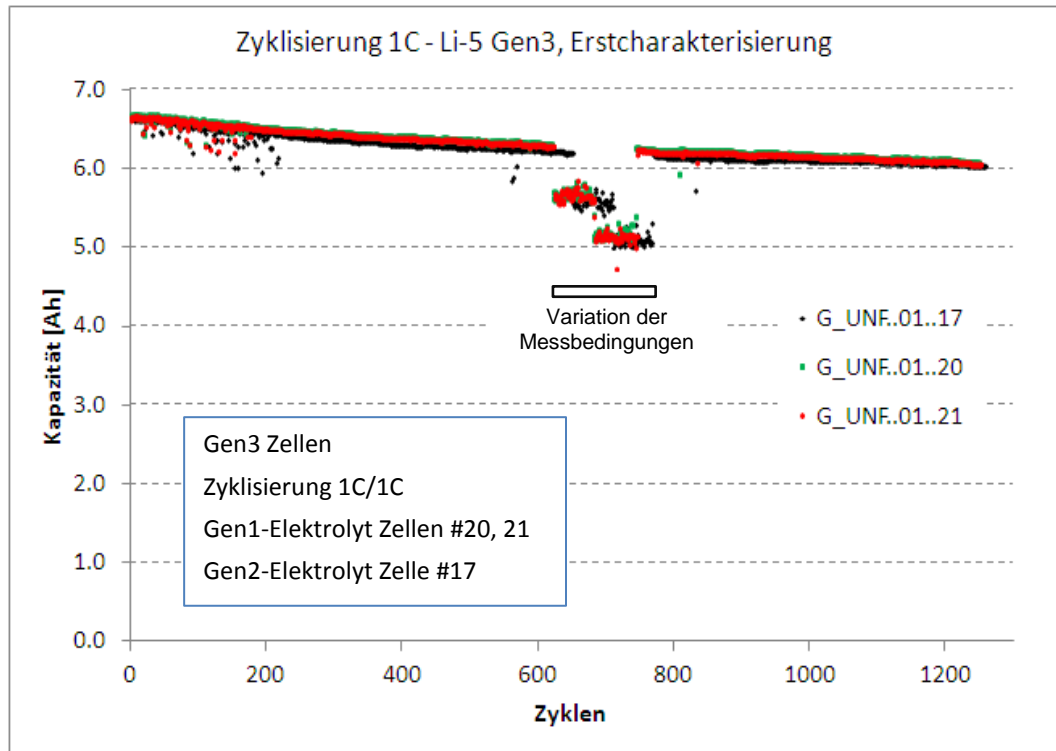


**Abbildung 53: Chronologische Auftragung der Lade- und Entladekapazitäten sowie (irreversiblen) Verluste im 1. Zyklus für Generation 3 Zellen**

Der Abschluss der Zellfertigung der Zellgeneration 3 erfolgte in Q3/12. Die Projektpartner erhielten insgesamt 98 Zellen. Die Zellen durchliefen dabei die bei kommerziellen Formaten üblichen Wareneingangskontrollen mit Prüfung auf Selbstentladung und Leistungsfähigkeit. Folgende Zellen wurden an die Projektpartner ausgeliefert: Deutsche ACCUmotive (18 Stk), Daimler (11 Stk), ISEA (30 Stk), TUC (3 Stk) und ZSW (36 Stk).

### 5.2.3.4 Elektrochemische Erstcharakterisierung

Trotz der sporadisch auftretenden hohen Ladekapazitäten im 1. Zyklus erwies sich die elektrochemische Performance der Generation 3 Zellen als gut, kalendarische Alterung und Selbstentladung als akzeptabel. Abbildung 54 zeigt beispielhaft die erreichte Zyklenstabilität bei 1C Laden und Entladen. Zwischen den Elektrolyten der Generation 1 und 2 besteht bzgl. der Zyklenstabilität kein signifikanter Unterschied und die erreichte Zyklenzahl entspricht der, vergleichbarer Zellen.



**Abbildung 54: Zyklenstabilität der Generation 3 Zellen mit verschiedenen Elektrolyten, 23°C**

### 5.2.4 Demonstratorzellen (Generation 4)

Durch die bereits beschriebenen Verzögerungen und Schwierigkeiten bei der herausfordernden Entwicklung dieses Hochvoltsystems war der Aufbau der Generation 4 Zellen als großformatige Zelle nicht sinnvoll. Alternativ wurde auf ein besser auf die Materialien und Elektrochemie adaptierbares Zellformat bestehend aus jeweils einem Blatt Anode, Kathode und Separator ausgewichen. Li-Tec besitzt eine langjährige Erfahrung mit Labortestzellen dieses Formats, die für die Zelle aufzuwendende Entwicklungszeit blieb damit überschaubar und der Fokus konnte gezielt auf die Entwicklung des Hochvoltsystems gelegt werden.

**Tabelle 11: Steckbrief der Generation 4 Zellen**

<b>Physikalische Eigenschaften</b>		
Breite	ca. 200mm	
Länge	ca. 130mm	
Elektroden	50 x 50mm <sup>2</sup>	
<b>Elektroden</b>		
Kathode:	LCP	
Anode:	Grafit	
jeweils 1x einseitig beschichtet		
<b>Elektrolyt</b>		
Generation 4 Elektrolyt (modifiziertes cyclisches Carbonat: DMC = 1:4, 1M LiPF <sub>6</sub> , Additive)		

Zum Aufbau der Generation 4 Zellen wurde die vom ZSW in Vorversuchen ermittelte aussichtsreichste LCP-Elektrodenrezeptur ausgewählt. Die Zusammensetzung der Elektrode ist in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 12: Elektrodenrezeptur LCP-Kathode Generation 4 Zelle**

Elektroden Dicke	100 – 120 µm
Elektrodenbeladung	7 mg/cm <sup>2</sup>
Bindergehalt	5 %
Aktivmassenanteil	85 %
Anteil Leitfähigkeitsadditive	10 %
Leitfähigkeitsadditiv	Ruß

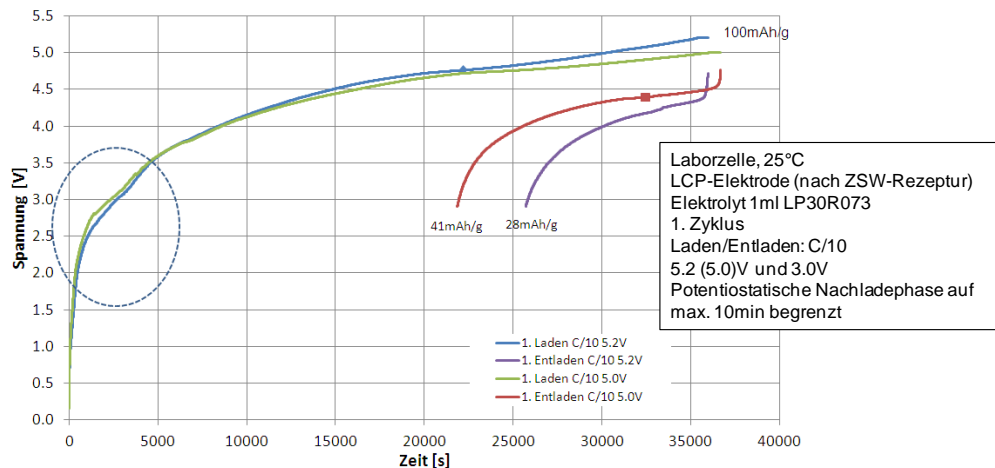
Die Beschichtung der Elektroden erfolgte im Labormaßstab. Gegenüber Standardmaterialien wie NMC waren Anpassungen aufgrund der geringen Partikelgröße mit hoher Lösungsmittelabsorption erforderlich. Das Beschichtungsbild der Elektroden war akzeptabel, jedoch aufgrund der begrenzten Optimierungsmöglichkeiten nicht ideal.

Erste Laborzellen unter Verwendung der beschriebenen LCP-Kathoden und dem Hochvoltelektrolyten „LP30R073“, der ersten Version des Hochvoltelektrolyten, zeigten eine unbefriedigende elektrochemische Performance (Abbildung 55). Vergleichbar mit Halbzellenmessungen wurden hohe Ladekapazitäten, niedrige Entladekapazitäten und hohe Polarisierung beobachtet. Bereits nach der Formation sind relativ hohe Übergangswiderstände zu verzeichnen, erkennbar am Durchmesser der halbkreisförmigen Nyquist-Plots in Abbildung 56. Gegenüber den Impedanzmessungen unmittelbar nach dem Zusammenbau der Zelle haben sich die Übergangswiderstände nach der Formation bereits um etwa den Faktor 18 vergrößert. Dieser unerwünschte Effekt könnte auf die bereits beschriebene (zeitliche) Instabilität des Elektrolyten bzw. Inkompatibilitäten zwischen Elektrolyt und LCP-Kathode hindeuten. Die Zyklenstabilität war zum Stand der gezeigten Messungen im Q1/2012 nicht gegeben. Durch die Zyklisierung der Zellen über 100

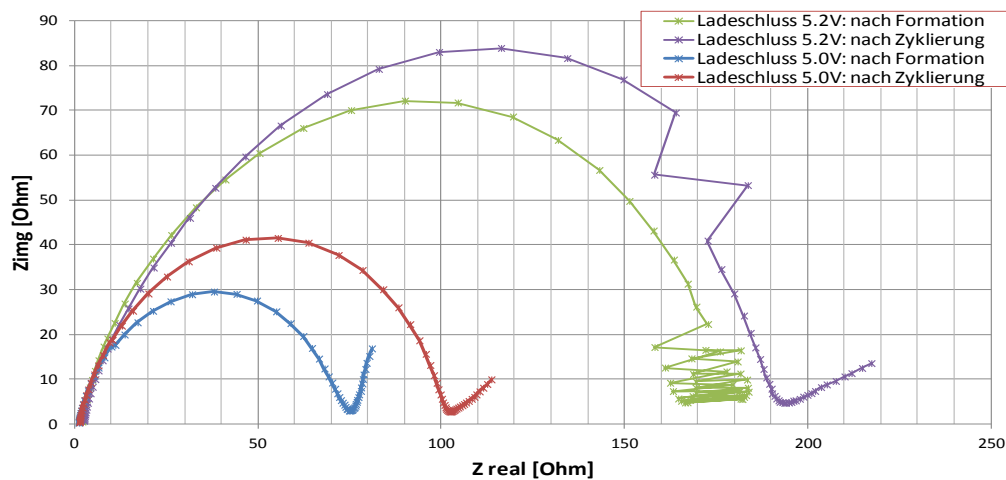


Zyklen mit einer nominellen Stromstärke von  $C/2$  vergrößert sich die Impedanz noch weiter (Abbildung 56).

Ebenfalls wie in Halbzellenmessungen war auch in den Laborzellen der schädigende Einfluss der hohen Ladeschluss-Spannung von 5,2V deutlich erkennbar. Die Entladekapazität der mit max. 5,0V geladenen Zelle liegt deutlich über der Zelle, die bis 5,2V geladen wurde. Die Ladeschluss-Spannung wurde nachfolgend auf 5,0V reduziert.



**Abbildung 55: Erster Zyklus LCP-Laborzellen mit Ladeschluss-Spannungen von 5,0V bzw. 5,2V**



**Abbildung 56: Impedanzspektren der LCP-Laborzellen mit EOCV von 5,0V bzw. 5,2V nach der Formation und nach 100 Zyklen mit  $C/2$ ,**

Aufbauend auf diesen Resultaten wurden für die zum Projektabschluss hergestellten Demonstratorzellen weitere Variationen vorgenommen, um einen möglichst weiten Parameterbereich zu überspannen und die geforderten Performancekriterien zu erfüllen. Entsprechend einer Versuchsmatrix wurden Versuchsparametersätze zusammengestellt, die eine Bewertung der einzelnen Einflussfaktoren ermöglichten und gleichzeitig stimmige Parametersätze darstellten. Die Ergebnisse werden in Kap. 5.4.5 dargestellt.

---

## 5.3 Prüfspezifikation

---

### 5.3.1 Literatur- und Normenrecherche: Alterungstests für Fahrzeugbatterien

Die Prüfspezifikation zur Ermittlung der Lebensdauer von Li-Ionen Zellen basiert auf langjährigen Erfahrungen mit Li-Ionen Zellen. Vor Erstellung der Testmatrix wurde nach bisherigen Vorschriften recherchiert. Allerdings fanden sich verhältnismäßig wenige Quellen für Prüfvorschriften speziell für Lithiumionen-Batterien. Die Spezifikationen VDA [55], USABC [56] [57], FreedomCar [58] [14] [15] und EUCAR [59] [60] wurden für die Erarbeitung der Spezifikation berücksichtigt.

### 5.3.2 Festlegung der Prüfmatrix und Definition der Prüfprogramme

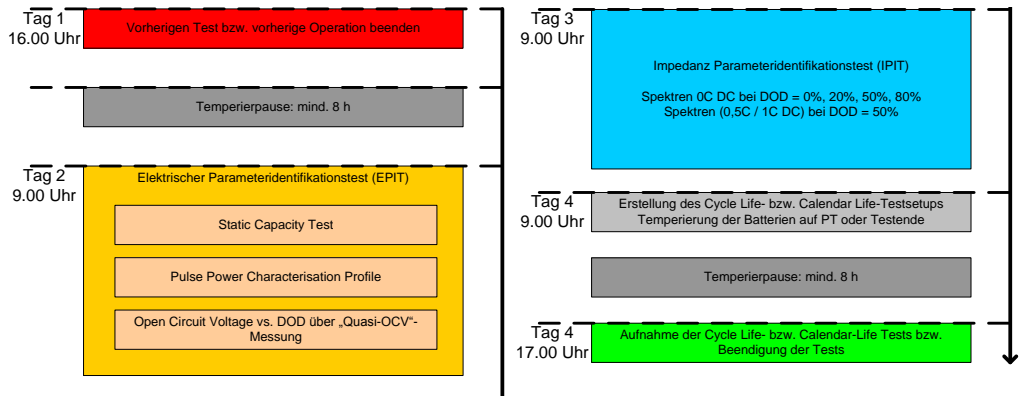
Die erstellte Test- und Prüfspezifikation gliedert sich grob in drei Abschnitte. Im ersten Abschnitt sind sämtliche Testprozeduren wie aktuelle Kapazitätsbestimmung, erweiterte Eingangsuntersuchung (zu BOL), erweiterte Ausgangsuntersuchung (zu EOL), elektrischer Parameteridentifikationstest (EPIT), Impedanz Parameter Identifikationstest (IPIT) usw. festgeschrieben und ihre Sequenzen hinterlegt. Der zweite Teil definiert die Methode der Durchführung, wie Temperierung der Zellen, Anordnung des Temperatursensors auf der Zelle, Auflösung und Genauigkeit der Temperaturmessung, Anforderungen an den Batterieprüfstand usw. von beschleunigten Alterungstests sowie der Datenauswertung. Der dritte Abschnitt legt die Testmatrizen für die kalendarische und die zyklische Alterung als Grundlage zur Untersuchung der Alterungsprozesse und Parametrierung des Alterungsmodells fest. In diesem Zusammenhang wird auch die Benennung, Dokumentation und Transfer der Daten behandelt.

Durch Kreuzmessungen wurde die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der einzelnen Institute sichergestellt.

Unter Laborbedingungen wurden die Zellen in verschiedenen Umgebungen (Temperatur) gelagert und zyklisch vermessen. Dabei wurden für die Modellierung relevante Kenngrößen wie Innenwiderstand und Ladungszustand (SOC) in Abhängigkeit von der Testzeit beobachtet und aufgezeichnet. Um auf eine lückenlose und vergleichbare Datenbasis zurückzugreifen, wurde eine ausgedehnte Testmatrix abgefahren. Bei der kalendarischen Alterung wurden die zwei Haupteinflussgrößen Temperatur und Ladezustand in den Grenzen einer automobilen Anwendung untersucht, sowie der Einfluss einer erzwungenen Spannungserhaltung versus eine freie Selbstentladung bei offenen Klemmen erforscht. Die zyklische Alterung erwies sich durch die große Anzahl von Einflussparametern als Herausforderung und es wurde eine entsprechend große Messmatrix unter Berücksichtigung der Haupteinflussgrößen erstellt.

Für jede Zellgeneration wurde eine Testspezifikation für die Alterungstests festgelegt. Diese enthält detaillierte Anweisungen zu den durchzuführenden Prüfungen,

den Prüfdatenformaten und den Anforderungen an die Prüfstände. Als Beispiel für einen spezifizierten Prozess sei hier in Abbildung 57 der Ablauf der Parameteridentifikation dargestellt.



**Abbildung 57: Ablaufdiagramm für den Parameteridentifikationstest am Beginn und Ende des Zellafterungstests**

Im Hinblick auf die Alterungsmodellierung wurden zusätzlich Messungen mit Veränderung mehrerer Parameter aufgesetzt, um die mögliche Superposition der Alterungseinflüsse zu testen.

Die Testmatrizen der Generation 1 sind in Tabelle 13 dargestellt.

Der Fokus der Testverläufe wurde auf die beschleunigten Alterungstests für Generation 1 bei 40°C gelegt, damit innerhalb des Prüfzeitraums von einem Jahr auch gegenüber der Exemplarstreuung eine signifikante Alterung gemessen werden kann. Bei dieser Temperatur wurden noch keine untypischen Alterungsvorgänge gegenüber nicht erhöhten Temperaturen erwartet. Hiermit ist z.B. die Elektrolytzersetzung von LiPF<sub>6</sub>-haltigem Elektrolyt gemeint, die erwartungsgemäß bei Temperaturen ab etwa 55-60°C einsetzt. Erhöhte Amperestundendurchsätze wurden durch andauernde Zyklisierung umgesetzt.

Des Weiteren wurden Pulstests (Belastungstest mit unterschiedlichen Lade- und Entladeströmen) unter variablen Bedingungen (SOC, Temperatur) vorbereitet und durchgeführt, um ein Zellspannungsmodell mit ausreichender Genauigkeit bereitstellen zu können. Diese Tests werden in Kapitel 5.5.2.1 näher beschrieben.

Für jede Zellgeneration wurden Vortests durchgeführt, um einen ersten Eindruck über das Alterungsverhalten zu gewinnen und so die Festlegung der Matrizen zu vereinfachen.

**Tabelle 13: Testmatrix Generation 1, kalendarische und zyklische Alterungstests**

**a) Kalendarische Alterung:**

erfolgte unter 5 verschiedenen Prüftemperaturen und 5 verschiedenen Ladezuständen. Temperatur-korrelationen wurden bei 50% SOC unternommen, Ladezustandskorrelationen bei 40 °C und 60 °C. Unterschieden wird zwischen Lagerung mit offenen Klemmen (S) und Lagerung an Spannungsquelle zur Ladungserhaltung (F)

SOC	100%	90%	80%	50%	20%	variabel
80°C				CAL13 (3F)		
60°C	CAL09 (3F)	CAL15* (2F)	CAL10 (3F)	CAL11 (3F)	CAL12 (3F)	
50°C				CAL08 (3F)		
40°C	CAL03 (2F/2S)	CAL14 (2F)	CAL04 (2F/2S)	CAL05 (2F/2S)	CAL07 (2F/2S)	CAL16*
25°C	CAL01 (3F)			CAL02 (3F)		
35/50°C			CAL17*			

**b) Zyklische Alterung**

wurden bei 3 Ladezustände, 4 Ladezustandsänderung, 6 Temperatur und verschiedenen Stromraten (xC = Laderate, xD= Entladerate) untersucht.

Temperatur	Lade-/Entlade Rate	SOC ΔSOC	100%-0%	100%-50%	100%-90%	55%-45%	10%-0%
			100%	50%	10%	10%	10%
60°C	1C/1D		CYC17				
40°C	1C/1D		CYC01	CYC02	CYC03	CYC05	CYC04
40°C	3C/3D				CYC11	CYC09	CYC12
40°C	3C/3D	Pause kurz			CYC06		CYC07
40°C	3C/3D	Pause lang			CYC08		
40°C	4C/4D					CYC10	
40°C	3C/1D		CYC21				
40°C	1C/3D		CYC22				
40°C	3C/3D	1w CAL / 1w CYC	CYC20				
40°C	5C/3C/1C				CYC19		
25°C	1C/1D		CYC16				
10°C	1C/1D		CYC15				
0°C	1C/1D		CYC14				
0°C	0,25C/1D		CYC18				
-10°C	1C/1D		CYC13				

Daimler/ACCUmotive

ISEA

ZSW

Aufbauend auf den Ergebnissen der Generation 1 wurde unter Federführung des ISEA die Aufgabenstellung des WP3 auf die Alterungsversuche mit Generation 2 Zellen übertragen und die Versuche gestartet. Dabei kam die zuvor erarbeitete Prüfspezifikation zum Einsatz, die an die Eigenschaften der Zellen der Generation 2 (flacher Kurvenverlauf der Ruhespannung abhängig vom Ladezustand) entsprechend angepasst wurde.

Nach den anfänglich durchgeführten und bewerteten Prüfungen wurden deutliche Abweichungen des Verhaltens der Zellen der Generation 1 im Vergleich zu der Generation 2 bereits bei den Vorprüfungen festgestellt. Insbesondere bei der kalendarischen Alterung bei vergleichsweise hohen Temperaturen ist das Verhalten der Zellen der Generation 2 deutlich schlechter, als bei der Generation 1, so dass insbesondere die vergleichende Untersuchung der Zellen der beiden Generationen in der post mortem Analyse von großem Interesse war. Die Differenzen zwischen den einzelnen Zellen und die ungewöhnlich hohen Nachladeströme bei ein-

zelenen Zellen, stellten jedoch bei der Testdurchführung eine große Herausforderung dar.

Bei den zyklischen Tests der Generation 2 und der nachfolgenden Generation 3 wurden, aufgrund des schlechteren Alterungsverhaltens in den Vortests, die Temperaturen um 10°C reduziert, um so auszuschließen, dass eventuell auftretende Effekte der Zyklisierung komplett durch die kalendarische Alterung überdeckt werden. Die Testmatrizen der zweiten Generation sind in Tabelle 14 dargestellt.

**Tabelle 14: Testmatrix Generation 2, kalendarische und zyklische Alterungstests**

**a) Kalendarische Alterung**

Die Matrix ist angelehnt an die Tests der Generation 1. Unterschieden wird zwischen Lagerung mit offenen Klemmen (S) und Lagerung an Spannungsquelle zur Ladungserhaltung (F).

SOC	100%	80%	50%	20%	0%
50°C	CAL19 (3F)		CAL20 (3S)		
40°C	CAL21 (2F)	CAL23 (3S)	CAL24 (3S)	CAL25 (3S)	CAL26 (3S)
40°C	CAL22 (2S)				CAL18 (2F)
30°C	CAL15 (3F)		CAL16 (3S)		CAL17 (3S)
20°C	CAL27 (3F)				

**b) Zyklische Alterung**

Die Matrix ist angelehnt an die Generation 1 Tests. Die hauptsächlich verwendete Testtemperatur wurde um 10 °C reduziert, um den Einfluss der Alterung auf die Zyklenversuche gering zu halten.

Temperatur	Lade-/Entlade	SOC	100%-0%	100%-50%	100%-90%	55%-45%
	Rate	$\Delta$ SOC	100%	50%	10%	10%
50°C	1C/1D		CYC36			
40°C	1C/1D		CYC35			
30°C	1C/1D		CYC34			
30°C	3C/3D		CYC38			
30°C	6C/6D		CYC43			
30°C	1C/3D		CYC41			
30°C	3C/1D		CYC42			
30°C	3C/3D			CYC46		
30°C	3C/3D				CYC44	
30°C	3C/3D	verpresst: 0,1 bar	CYC40			
30°C	3C/3D	verpresst: 1 bar	CYC39			
30°C	3C/3D					CYC45
30°C	1C/1C	Pause (22 h)	CYC47			
30°C	1C/1C	Pause (~1h)	CYC48			
30°C	1C/1C	12h CYC/12h CAL	CYC49			
20°C	1C/1D		CYC33			
20°C	3C/3D		CYC37			
10°C	1C/1D		CYC32			
0°C	1C/1D		CYC31			
-5°C	1C/1D		CYC50			
-10°C	1C/1D		CYC51			
-10°C	0,25C/1D		CYC52			
-10°C	0,166C/0,125D		CYC53			

Daimler/ACCUmotive

ISEA

ZSW

Die Generation 3 wurde als Blend-Material entsprechend in den getrennten Potentialbereichen für LFP- und NMC-Kathoden getestet (s. Tabelle 15). Bei Generation

3 wurde zusätzlich der Übergangsbereich zwischen den beiden Kathodenmaterialien gemessen. Diese Messung bestand in einer Ladung um 0.5Ah ab 3.6V und einer Entladung um 0.5Ah ab 3.3V.

**Tabelle 15: Testmatrix Generation 3, kalendarische und zyklische Alterungstests**

**a) Kalendarische Alterung**

Schwerpunkt der Untersuchung ist die Betrachtung der einzelnen Potentialbereiche der Mischelektrode und der Übergänge. Alle Versuche wurden als Lagerung an Spannungsquelle zur Ladungserhaltung (Float) ausgeführt.

Bereich	Ende NMC	Mitte NMC	Ende LFP	Mitte LFP
Spannung/SOC	4,2 V	3,8 V	3,5 V	20%SOC
50°C	CAL69 (3F)	CAL68 (3F)	CAL67 (3F)	
40°C	CAL65 (3F)	CAL64 (3F)	CAL63 (3F)	CAL66 (3F)
30°C	CAL62 (3F)	CAL61 (3F)	CAL60 (3F)	

**b) Zyklische Alterung:**

Die Untersuchung betrachtet die einzelnen Potentialbereiche der Mischelektrode und der Übergänge. Unterschieden wird zwischen CC<sup>\*)</sup> und CCCV<sup>\*)</sup> Zyklen. Der Übergangversuch wird ausgehend von 3,3V um 0,5Ah geladen oder ausgehend von 3,6 V um 0,5Ah entladen.

		LFP+NMC	LFP	NMC	Übergang
Temperatur	Lade-/Entlade	2,3-4,2V	2,3-3,6V	3,3-4,2V	+/- 0.5Ah
	Rate	CCCV	CC	CCCV	CC
50°C	1C/1D		CYC66		
50°C	3C3D		CYC67		
40°C	1C/1D	CYC69	CYC64	CYC61	CYC72
40°C	3C/3D	CYC70	CYC65	CYC62	CYC73
30°C	1C/1D	CYC68	CYC63	CYC60	CYC71

Daimler/ACCUotive	ISEA	ZSW
-------------------	------	-----

\*) Konstantstromzyklen (CC), Konstantstromzyklen mit folgender Konstantspannungsphase (CCCV)

### 5.3.3 Spezifikation der Prüfstände

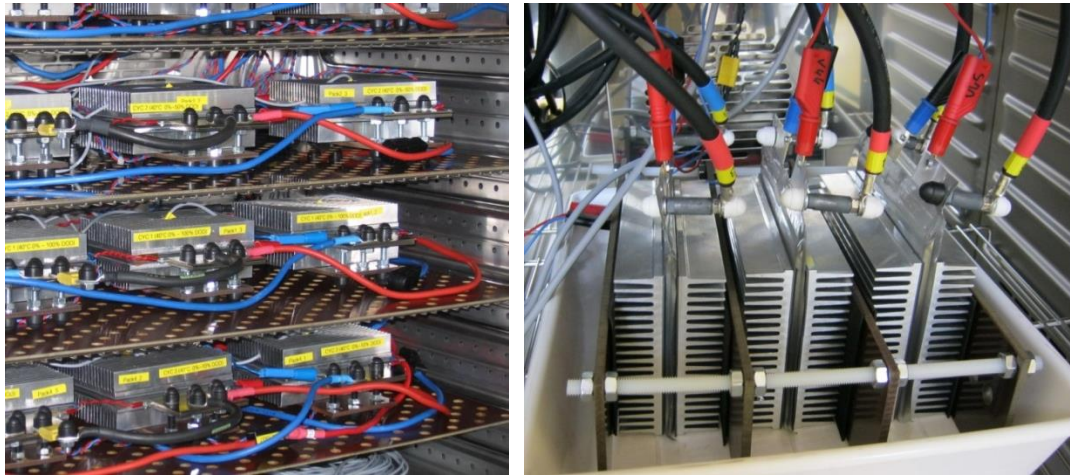
Die Anforderungen an die Batterieprüfstände als Kombination aus Batterieprüfgerät und Temperaturkammer wurden wie folgt festgelegt:

- Maximaler relativer Fehler von  $\pm 0,05\%$  des maximalen Stromes  $I_{max}$  des Testgerätes für Ströme  $I \leq 0,1 I_{max}$
- Maximaler relativer Fehler von  $\pm 0,5\%$  des gestellten Stromes für Ströme  $I \geq 0,1 I_{max}$
- Der Strom ist mit einer Auflösung von 0,01A aufzuzeichnen (2 Nachkommastellen).
- Maximaler absoluter Fehler in der Spannungsmessung von  $\pm 5mV$
- Maximaler absoluter Fehler in der Spannungsmessung von  $\pm 2,5mV$  für Zellen mit Metallphosphatkathoden anzustreben
- Auflösung der Spannungsmessung auf 3 Nachkommastellen (0,001V)
- Maximaler absoluter Fehler in der Temperaturmessung  $\pm 1K$ .



- Auflösung der Temperaturmessung auf 1 Nachkommastellen (0,1K)
- Maximale Abweichung der Zelloberflächentemperatur von der vorgesehenen Zyklentesttemperatur  $\pm 2K$ , Temperatur der Klimakammer wird entsprechend mit fortschreitender Alterung abgesenkt.

Abbildung 58 zeigt die Aufbauten für die Zelltests an der Generation 1 & 2. Der Aufbau in Abbildung 59 wurde bevorzugt für Impedanzmessungen verwendet.



**Abbildung 58: Testaufbau für zyklische Alterungstests von Zellen mit beidseitiger Kühlung und je ein Temperatursensor: Generation 1 (links), Generation 2 (rechts)**



**Abbildung 59: Aufbau zur EIS Messung bei Generation 1 Lagerungstests.**

#### 5.3.4 Impedanzspektren zur vergleichenden Charakterisierung von beschleunigten und Standardtests

Ziel der impedanzspektroskopischen Untersuchungen der TU Chemnitz im Projekt Li-Five waren die Identifikation von Alterungsmechanismen, deren qualitative Bewertung sowie die Charakterisierung des elektrischen Verhaltens von Lithiumionen Batterien verschiedener Entwicklungsstufen in Abhängigkeit von Ladezustand und Temperatur.

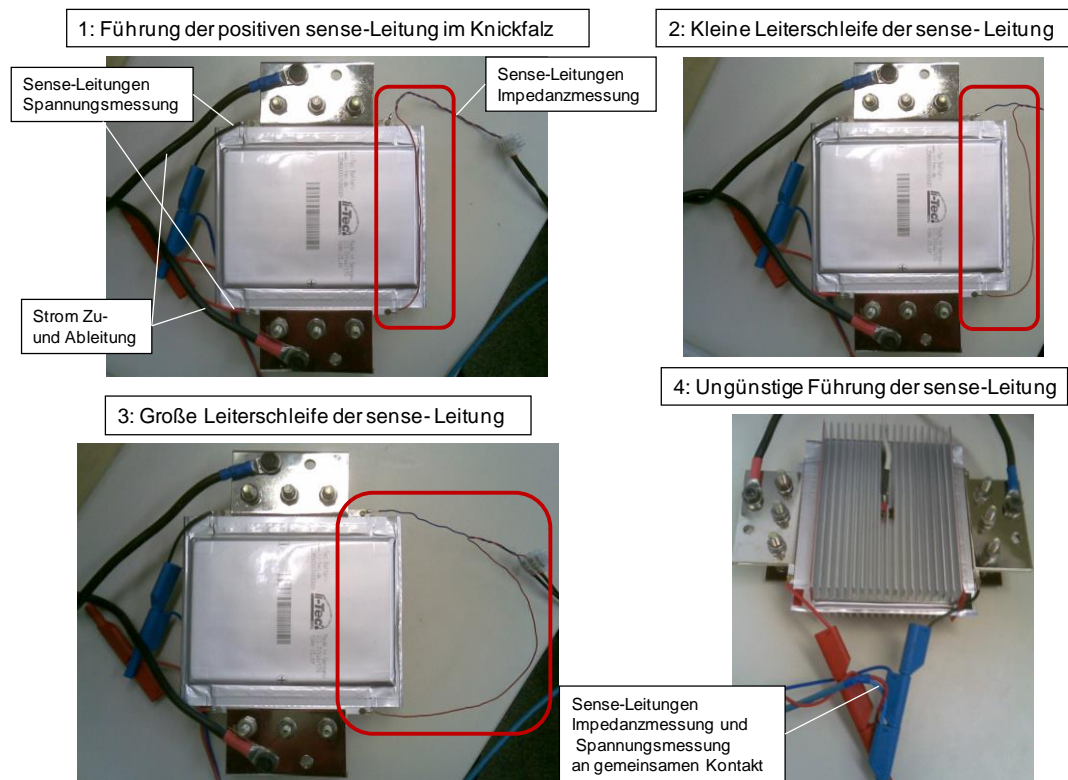
Dazu wurde die Impedanzspektroskopie als Messmethode verwendet. In Kombination mit einem elektrochemisch basierten Verhaltensmodell, mit dem sich Me-

chanismen, wie Durchtrittsreaktion, Doppelschichtkapazität und Diffusion, beschreiben lassen, wurde damit eine qualitativ/quantitative Auswertung ermöglicht.

Ausgewertet wurden Daten aus eigenen Messungen zur Abhängigkeit von Ladezustand und Temperatur sowie Messungen der Projektpartner die im Rahmen von Alterungstests in umfangreichen Testmatrizen durchgeführt wurden. Darüber hinaus sollten die Impedanzmessungen mit post mortem Analysen kombiniert werden, um spezifische Alterungsmechanismen mit in den Impedanzspektren sichtbaren Effekten korrelieren zu können.

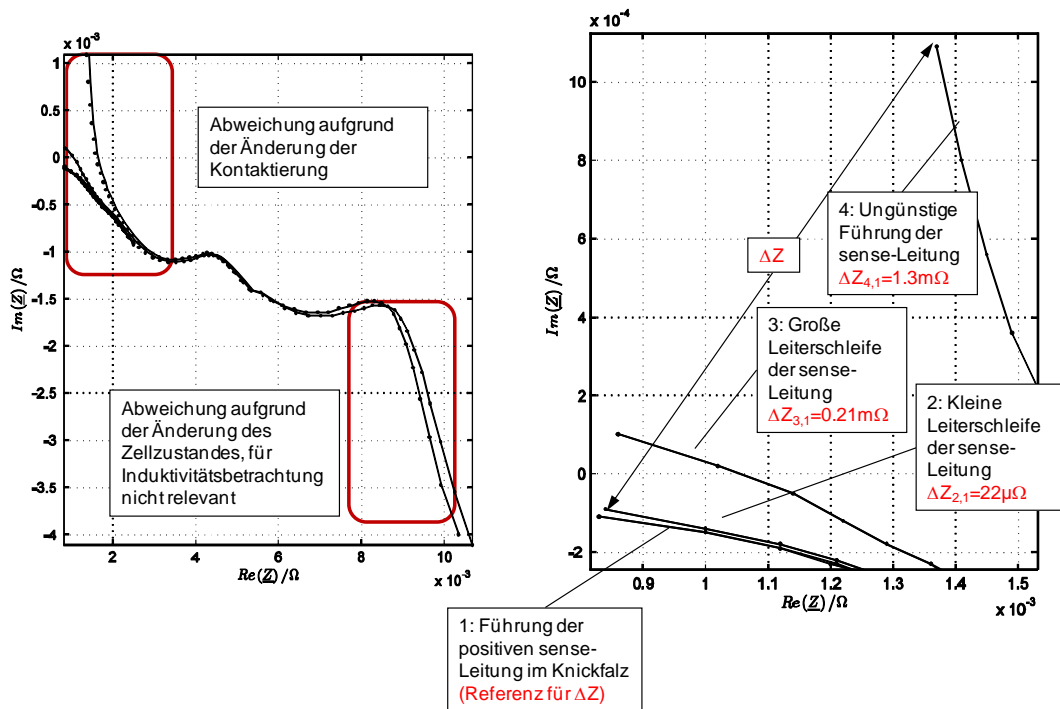
Dazu wurden neben umfangreichen Tests zusätzlich abgestimmte Testaufbauten verwendet, um Störeinflüsse frühzeitig identifizieren und vermeiden zu können.

Um eine gute Vergleichbarkeit von Impedanzmessungen bei verschiedenen Projektpartnern sicherstellen zu können ist eine Untersuchung des Messaufbaus erforderlich. Der Einfluss verschiedener Leitungsführungen auf die Qualität der Impedanzmessungen wurde dazu detailliert betrachtet. Abbildung 60 zeigt verschiedene Leitungsführungen die sich in der Schleifengröße in der Messleitung für die Impedanzmessung unterscheiden.



**Abbildung 60: Methoden zur Führung der Messleitung zur Impedanzspektroskopie**

Das Impedanzspektrum wurde mit jedem der verschiedenen Aufbauten gemessen. Abbildung 61 zeigt die Messergebnisse.



**Abbildung 61: Auswirkung der Führung der Messleitung auf das Impedanzspektrum**

Es ist deutlich zu beobachten, dass die Verlegung der Sense-Leitung wichtig für die Impedanzmessung ist. Der Aufbau nach Fall 1 ist gegenüber den übrigen Fällen zu bevorzugen da in dieser Anordnung induktive Einflüsse minimiert sind. Die nur geringe Abweichung zwischen Fall 1 und Fall 2 ( $22\mu\Omega$ ) zeigt, dass mit Fall 1 ein Aufbau nahe am Optimum erreicht ist. Der Unterschied liegt an der Auflösungs- bzw. Genauigkeitsgrenze der Messgeräte. Die Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen an der RWTH-Aachen und Messungen bei Daimler. Die Abbildung 62 zeigt die Aufbauten der genannten Projektpartner. Die daran vorgenommenen Untersuchungen kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass spezielle Anforderungen an die Verlegung der Sense-Leitungen zur Spannungsmessung für die Impedanzmessung bestehen. Die Sense-Leitungen dürfen keine Schleifen aufweisen durch die Magnetfelder eingekoppelt werden können und sollen dazu verdrillt sein.



**Abbildung 62: Führung der Sense-Leitung bei verschiedenen Projektpartnern**

### 5.3.5 Aufbau einer zentralen Datenbank

Continental hat im Rahmen des WP3 eine Dateiverzeichnisstruktur entworfen, die für den ISEA-Server verwendet wird. Die für automatische Erstellung von Berichten aus Messdaten wurde ein Matlab kompatibles Datenformat definiert und mit den beteiligten Projektpartner abgestimmt. Die Messdaten aus den Alterungsversuchen wurden seit 2010 in dieses Format überführt. Damit konnten automatisierte Parametrierungen der Modelle erfolgen (Grey-Box-Parametrisierung).

Die TU Chemnitz hat im Unterauftrag für Continental die Ergebnisse der Impedanzmessung systematisiert und diese in Bezug auf zyklische und kalendarische Alterungsfaktoren ausgewertet. Ziel war dabei die Identifikation dominanter Einflussfaktoren, die zur Vorhersage der Zellebensdauer genutzt werden könnten.

Die Dateistruktur auf dem Projektserver selbst wurde Ende 2012 vom ISEA nochmals neu aufgesetzt, um den gewonnen Erkenntnissen im Umgang mit der großen Datenmenge Rechnung zu tragen. Nun sind alle relevanten Daten aus Vortests, Alterungstests und Zellcharakterisierung hinterlegt. Die Messdaten (Excel, Matlab), Zwischenergebnisse, Präsentationen, sowie Veröffentlichungen des Projekts liegen ebenfalls in digitaler Form auf dem Server.

---

## 5.4 Zellprüfung, Testauswertung und Analyse

---

### 5.4.1 Methodenentwicklung post mortem Analyse

Um ein besseres physikalisch-chemisches Verständnis für die Alterungsphänomene zu gewinnen, wurden am ZSW systematische *post mortem* Analysen an ausgewählten Zellen durchgeführt. Für die *post mortem* Analysen konnte auf einer breiten mehrjährigen Erfahrung und Methodenentwicklung aufgebaut werden. Im Rahmen des Projekts Li-Five mussten einerseits einige dieser Methoden auf das neue Zellformat adaptiert werden und wurden andererseits neue Methoden entwickelt. Beispiele sind:

#### **Zellöffnung**

Die Methode zur Zellöffnung wurde an das Design der im Projekt Li-Five untersuchten Pouchzellen angepasst. Die Zellöffnung und Separation der Komponenten erfolgte vollständig in der Glovebox unter Schutzgas-Atmosphäre.

#### **Bestimmung von Elektrodenporositäten**

Die Auswertung der Porositätsmessungen der Elektroden wurde verfeinert.

#### **Elektrochemische Untersuchungen**

Ein wichtiger Punkt der *post mortem* Charakterisierung war die Erarbeitung einer Methode, die es erlaubt, die Restkapazitäten von Anoden und Kathoden getrennt zu bestimmen. Die Zellöffnung unter Schutzgas ermöglichte es dabei, die Anoden



und Kathoden zu isolieren und Teile derselben heraus zu präparieren und in neuen Laborzellen zu verbauen, ohne dass die Elektroden bzw. Elektrodenteile dabei mit Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff in Berührung gekommen wären, was eine zusätzliche Alterung und Verfälschung der Resultate bewirkt hätte.

### **Alterungsanalyse aus elektrochemischen Daten**

Der beobachtete Kapazitätsverlust der Vollzelle setzt sich aus der tatsächlichen irreversiblen Alterung von Anode und Kathode, sowie dem Verlust von elektrochemisch aktivem  $\text{Li}^+$  durch Seitenprozesse wie Bildung und Wachstum der *solid electrolyte interphase* (SEI) zusammen. Basierend auf Vollzellen-Messungen sowie auf *post mortem* getrennt für Anode und Kathode durchgeführten Halbzellen-Messungen, wurde eine Auswertemethode erarbeitet, die es erlaubt, die jeweiligen Anteile aufzuschlüsseln. (Der Begriff „Alterung“ beschränkt sich hierbei rein auf die Kapazitätsabnahme, und schließt die Abnahme der Strombelastbarkeit aufgrund von Impedanz- bzw. Innenwiderstandszunahme nicht mit ein).

Die für die Vollzellen während der Alterung beobachteten Kapazitätsabnahmen haben verschiedene Ursachen (vgl. Abbildung 63). Dazu zählt die irreversible Alterung / Kapazitätsabnahme der Elektroden. Den größten Anteil hat jedoch in den meisten Fällen der Verlust von aktivem  $\text{Li}^+$  in irreversiblen Nebenreaktionen. Wird z.B.  $\text{Li}^+$  für das Wachstum der *solid electrolyte interphase* verbraucht, steht es in der Folge nicht mehr für die vollständige Entladung der Kathode bzw. die vollständige Ladung der Anode zur Verfügung.

Aufgrund der verwendeten Elektrodenbalance (Kathoden-Limitierung) und relativen irreversiblen Kapazitäten von Anode und Kathode waren für alle untersuchten Zellen der Ladeschluss durch die Kathode und der Entladeschluss durch die Anode bestimmt. In der vollständig entladenen Vollzelle ist somit die Anode vollständig entladen während die Kathode nur teilgeladen ist.

Verbaut man diese teilgeladene Kathode in einer Halbzelle mit Li-Metall als Gegenelektrode, kann die Kathode nun vollständig entladen werden, da der Mangel an aktivem  $\text{Li}^+$  in der Zelle durch die überdimensionierte Li-Metall-Elektrode behoben ist. Für die durchgeführten Studien wurde die Halbzelle mit der teilgeladenen Kathode zuerst geladen und dann erst vollständig entladen (Abbildung 64). Die Differenz zwischen Entlade- und Ladekapazität (im ersten Zyklus) gibt in diesem Fall an, wie viel aktives  $\text{Li}^+$  in der Zelle verloren gegangen war (hier als „reversibler Kapazitätsverlust“ der Kathode bezeichnet). Ein Vergleich der Entladekapazität der Kathode aus der gealterten Zelle mit der Entladekapazität der Kathode aus der Referenzzelle gibt an, wie stark die Kathode während des Alterungstests unabhängig von  $\text{Li}^+$ -Limitierungen in der Zelle an Kapazität eingebüßt hat, also wie stark sie tatsächlich gealtert ist (als „irreversibler Kapazitätsverlust“ bezeichnet).

Analog gibt ein Vergleich der Entladekapazität der Anode aus der gealterten Zelle mit jener der Anode aus der Referenzzelle die tatsächliche „irreversible Kapazitätsabnahme“ der Anode an. (Die erste Ladekapazität ist üblicherweise geringfügig höher als die erste Entladekapazität. Das ist auf zusätzliche SEI-Bildung nach Verbauen mit frischem Elektrolyten in der Halbzelle zurückzuführen).

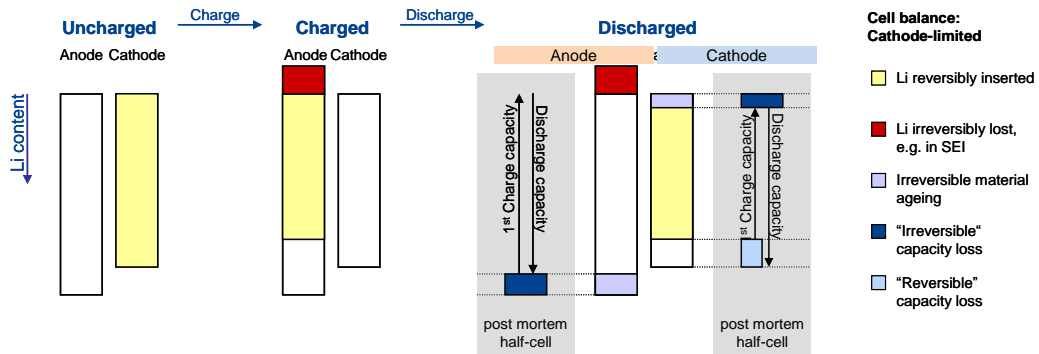


Abbildung 63: Modell zur Kapazitätsverlustanalyse

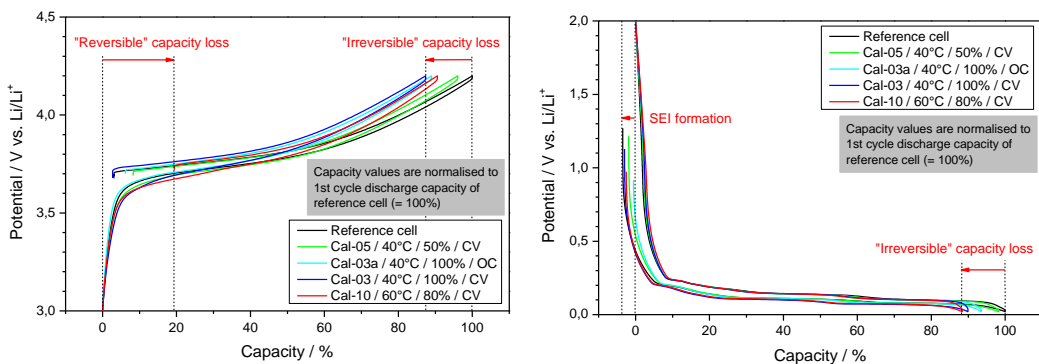


Abbildung 64: Vergleich der ersten Lade/Entlade-Zyklen für gealterte und ungealterte Elektroden aus Zellen der Generation 1, die neu in Halbzellen verbaut und zyklisiert wurden. Links: Kathoden, rechts: Anoden

### Einbettung von Zellen

Es wurden Verfahren zum Einbetten und Ausgießen von Pouchzellen in / mit Harz erforscht, die Querschnittspräparationen und das Anfertigen von Schliffen ermöglichen. Die Schliffe konnten anschließend im Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop auf Phänomene wie Ablösungen der Elektrodenmassen von den Stromableiterfolien analysiert werden.

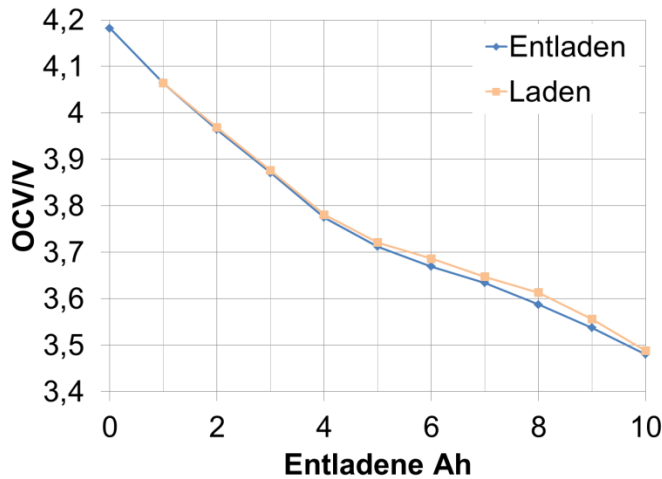
### Abschätzung der Reproduzierbarkeit

Ein wichtiger Punkt war schließlich die Abschätzung der Reproduzierbarkeit der Analysemethoden. Dazu wurden für die ersten beiden Zellgenerationen je 3 formierte (ungealterte) Zellen parallel geöffnet und untersucht, um für jede Zelle und Analysemethode ungefähre Aussagen über die Streubreite der Analyseresultate zu erhalten.



## 5.4.2 Test und Ergebnisse der Generation 1

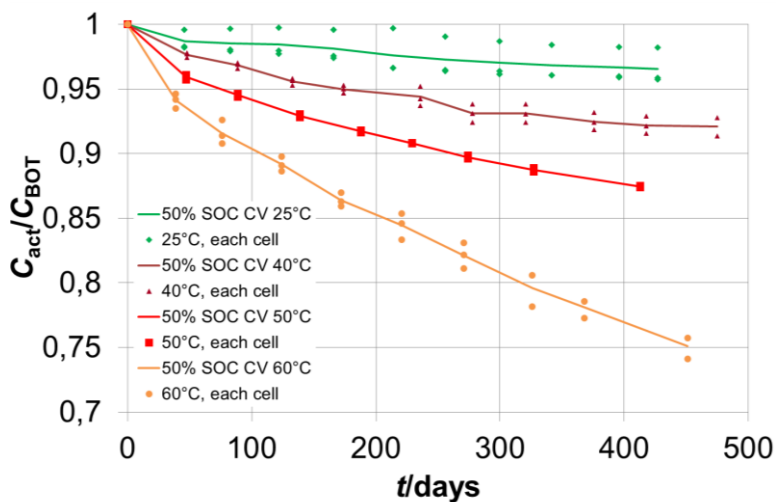
### 5.4.2.1 Lagerungstest



**Abbildung 65: Leerlaufspannung der Generation 1 Zelle**

Die Zellen der Generation 1 basieren auf einer NMC-Kathode und einer Graphit Anode mit einer Nennkapazität von 10Ah. Die OCV-Kurve einer Zelle ist in Abbildung 65 dargestellt. Die für diese Zellen angewendeten Alterungsmatrizen wurden bereits in Tabelle 13 dargestellt.

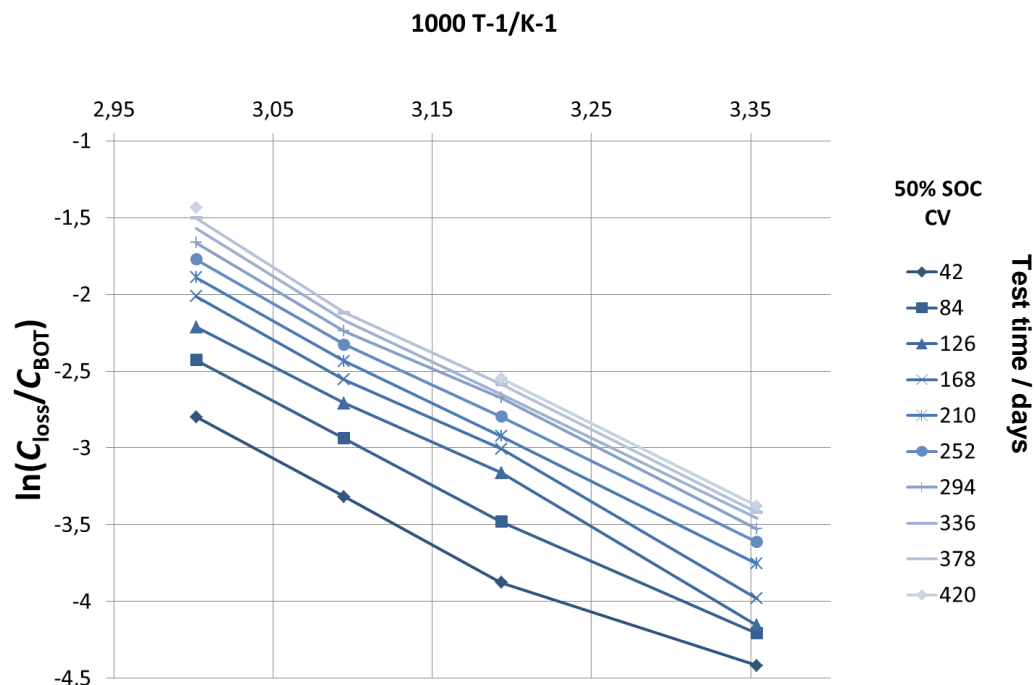
Bei Betrachtung der 25°C Kapazitäts-Datenverläufe der Generation 1 in Abbildung 66 zeigt sich, dass die Exemplarstreuung für einen solchen eher moderaten Alterungstest ohne Beschleunigung ähnlich groß ist wie die Auswirkung der Alterung. Hier ist also in einem vertretbaren Messzeitraum nur schwer eine Aussage über die Alterung zu treffen. Nichtsdestotrotz konnten die Daten bei Raumtemperatur zur Validierung der Gültigkeit der beschleunigten Tests verwendet werden.



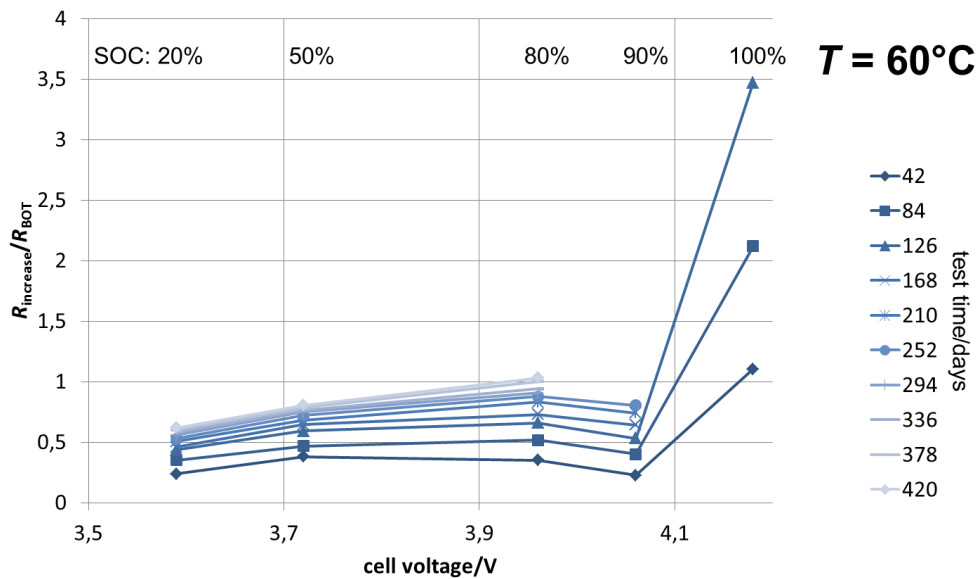
**Abbildung 66: Kapazitätsverlauf normiert auf die Anfangskapazität der Generation 1 Zelle im Alterungstest. (Mittelwerte als Linie, einzelne Zellen als Punkte)**

Besonders bei den kalendarischen Tests der Generation 1 zeigt sich, dass eine Beschleunigung der Alterung erwartungsgemäß funktioniert, so lange ein moderater und vom Mechanismus gleichbleibender Alterungsprozess angeregt wird. In diesem Fall wurde über die post mortem Analyse als Hauptalterungsprozess die SEI-Bildung an der Anode identifiziert. Tatsächlich lassen sich die Alterungsverläufe auch sehr gut in einem Arrhenius-Diagramm darstellen (Abbildung 67). Die verschiedenen Testtemperaturen liegen bei der Generation 1 bei moderaten SOC alle auf einer Geraden, der besagte Alterungsprozess wird also entsprechend der Arrhenius-Gleichung durch erhöhte Temperaturen beschleunigt, ohne dass zusätzliche Alterungsvorgänge angeregt werden. Vorausgesetzt der identifizierte Hauptalterungseffekt wird bei einer Extrapolation zu niedrigen Temperaturen nicht durch eine andere Fehlerquelle überlagert, die nicht beschleunigt werden kann, kann also der Temperatureinfluss auf die Alterung und somit auch die zu erwartende Lebensdauer mittels beschleunigter Tests bestimmt werden.

Die Spannungsabhängigkeit der kalendarischen Tests folgt keiner reinen Exponentialfunktion. Deutlich wird dies in Abbildung 68. Bei niedrigen SOC ist eine moderate Abhängigkeit der Alterung (=Widerstandszunahme) zu erkennen, oberhalb von 90% SOC ein plötzlicher Anstieg. Bei diesem Verlauf liegt es nahe, dass oberhalb von 90% SOC ein zusätzlicher Alterungseffekt angeregt wird, wahrscheinlich die Oxidation des Elektrolyten an der Kathode.



**Abbildung 67: Arrhenius-Diagramm für Alterungsversuche an Zellen der Generation 1. Aufgetragen ist der logarithmierte relative Kapazitätsverlust gegenüber der reziproken Temperatur zu verschiedenen Alterungszeitpunkten in Tagen**



**Abbildung 68: Relativer Kapazitätsverlust bei verschiedenen Zellspannungen und einer Temperatur von 60°C. Scharparameter ist die Testdauer in Tagen**

Für die kalendarische Alterung kann zusammengefasst werden, dass aus den beschleunigten Alterungsverläufen der Generation 1 gute Vorhersagen über die Temperaturabhängigkeiten abgeleitet werden können. Moderate Ladezustände bei qualitativ guten Zellen lassen mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Beschleunigung der Alterung durch die Temperatur und eine darauf basierende Extrapolation der Lebensdauer auf niedrigere Temperaturen zu.

#### 5.4.2.2 Elektrische Zykientests

Die Zyklen-Testmatrix legt verschiedene Stromstärken, Zyklientiefen und mittlere Ladezustände fest. Das unerwartete Einsetzen zusätzlicher Alterungseffekte begründet, warum nicht für alle variierten Parameter ein klarerer Trend aus den Messungen abgeleitet werden konnte. Nichtsdestotrotz lassen sich einige wertvolle Erkenntnisse aus den Zyklientests ableiten. Den Vergleich zwischen Lagerung und Zyklisierung zeigen Abbildung 69 für die relative Kapazität und Abbildung 70 für den relativen Widerstand. Während die Kapazität durch die Zyklen ausschließlich negativ beeinflusst wird, kommt es beim Widerstand bei Raumtemperatur sogar zu einer geringeren Alterung als beim korrespondierenden Lagerungstest. Die post mortem Analyse dazu hat ergeben, dass sich hier zwei Effekte überlagern. Erstens die Ausdehnung des Anodenmaterials mit der Zyklisierung, vermutlich bedingt durch Volumenarbeit bei der Lithiuminterkalation und -deinterkalation. Dieser Effekt führt zu einer erhöhten Porosität der Anode und damit zu einer Widerstandsabnahme. Zweitens die SEI-Bildung, welche Ablagerungen erzeugt und somit die Porosität verringert, also den Widerstand erhöht. Die Überlagerung dieser beiden Effekte bedingt die beobachtete Alterung. Die abgebildeten Vollzyklen haben alle die gleiche Stromstärke, den gleichen Ah-Durchsatz und verursachen damit in etwa den gleichen mechanischen Stress. Die durch die Volumenarbeit

bedingte Porositätserhöhung ist bei den dargestellten Zyklentests gleich, die SEI-Bildung wird aber durch die Temperatur beschleunigt (s.o.).

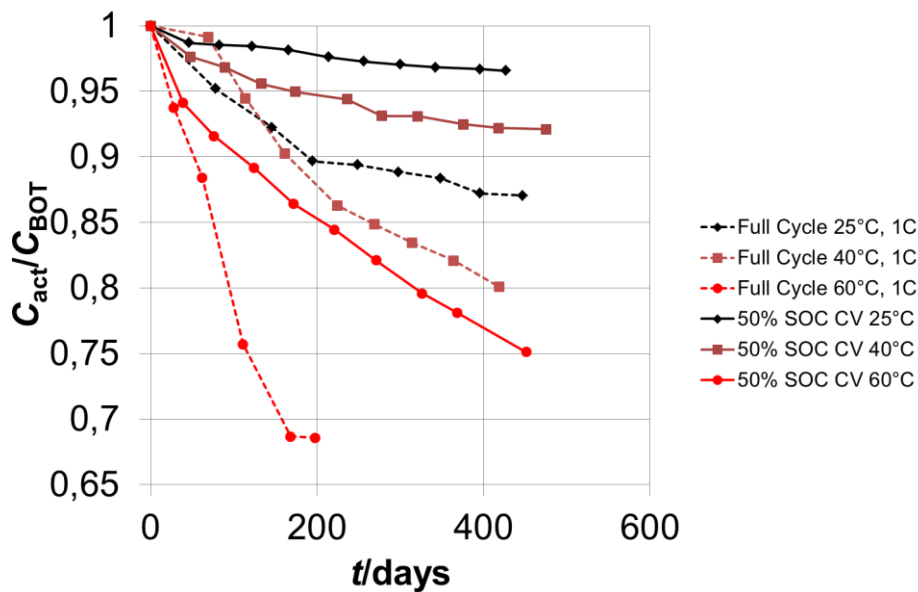


Abbildung 69: Relativer Kapazitätsverlauf für Vollzyklen bei einer Stromrate von 1C im Vergleich zu den korrespondierenden Lagerungstests. Ein deutlicher zusätzlicher Alterungseinfluss der Zyklen ist erkennbar

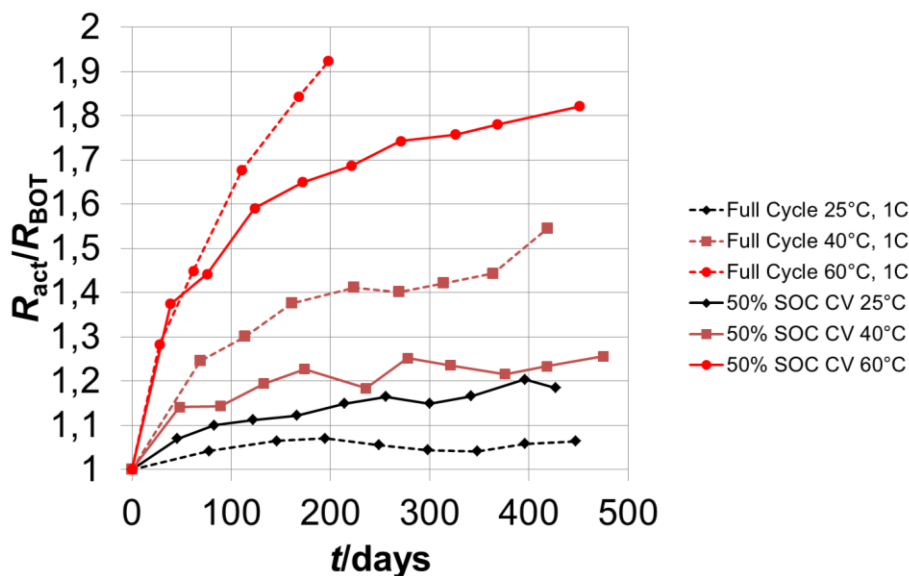
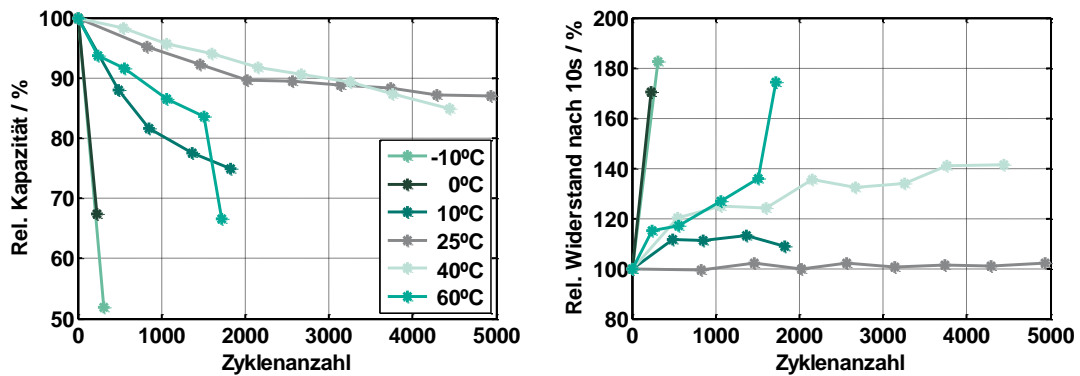


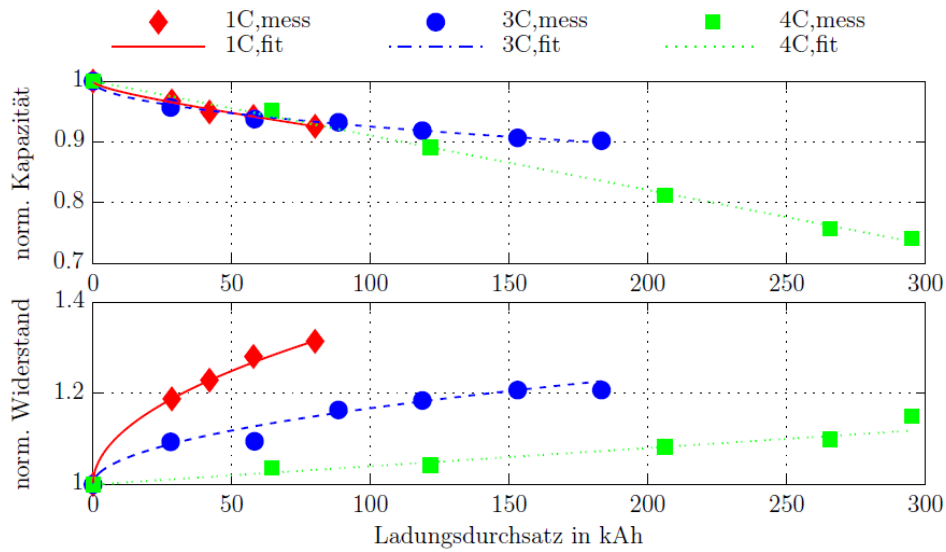
Abbildung 70: Relativer Widerstandszuwachs für Vollzyklen im Vergleich zu den korrespondierenden Lagerungstests. Auffällig ist das bessere Abschneiden des Tests bei Raumtemperatur. Die Zyklierung hat in diesem Falle also einen positiven Effekt auf die Gesundheit der Zelle

Die Differenzierung zwischen zyklischer und kalendarischer Alterung erweist sich jedoch als schwierig. Bei Temperaturen unter 10°C werden andere Effekte erkennbar, die eine Auswertung erschweren (Abbildung 71). Einige Tests konnten daher für eine Korrelation zwischen kalendarischer und zyklischer Alterung nicht genutzt werden.



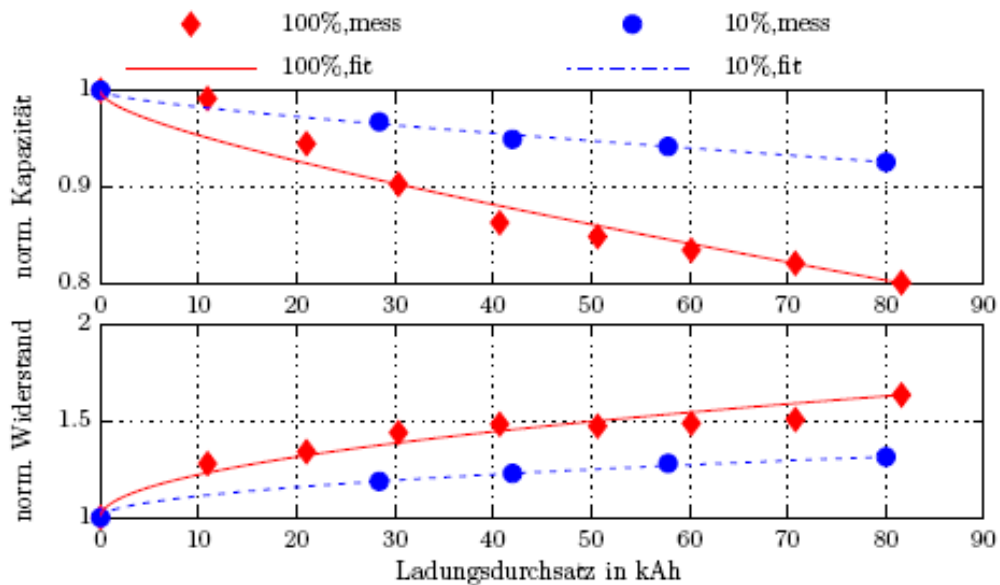
**Abbildung 71: Temperatureinfluss auf Kapazität und Widerstand bei Vollzyklen und 1C Stromstärke, Generation 1.**

Zur Analyse der Zyklenalterung wurde am ISEA unter anderem eine Diplomarbeit [61] zu dem Thema durchgeführt. Einige Ergebnisse der Arbeit sollen im Folgenden aufgezeigt werden. Der Einfluss der Stromstärke ist in Abbildung 72 dargestellt. Vor allem auf den Widerstand zeigt die Stromstärke einen, interessanterweise positiven, starken Einfluss. Die Fittings zeigen, dass mit zunehmender Stromstärke die Alterungsprozesse zunehmend einer linearen Funktion folgen, während bei Lagerungsversuchen eher ein wurzelförmiger Kurvenverlauf über der Zeit zu beobachten ist. Die Kapazitätsabnahme wird ebenfalls bei 4C beeinflusst, verschlechtert sich allerdings im Gegensatz zum Widerstand. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, dass hierbei ein anderer Alterungsprozess dominiert. Denkbar wäre hier das Zerschneiden der Aktivmasse aufgrund der erhöhten mechanischen Spannungen bedingt durch die Einlagerung bei hohen Strömen und ein daraus folgendes Ablösen von Aktivmaterial von der Elektrode. Dabei wäre auch möglich, dass dieser Prozess zu einer Erhöhung der aktiven Oberfläche der Elektrode führt. Im Gegensatz zum positiven Einfluss auf den Widerstand, zeigt sich eine verstärkte Abnahme der Kapazität bei hohen Strömen allerdings nicht bei allen Versuchen. Auch in der Abbildung 72 kann man einen marginal geringeren Kapazitätsverlust bei 3C gegenüber 1C erkennen. Eine merkliche Verschlechterung tritt erst bei 4C auf. Für ein ausgeprägtes „Zerschneiden“ des Aktivmaterials und des Elektrodenverbunds gab es in der post mortem Analyse jedoch keine Hinweise.



**Abbildung 72: Einfluss der Stromrate bei 10% Zyklentiefe, 40°C und 50% mittlerem SOC**

Ein signifikanter Einfluss von Pausen während der Zyklisierung konnte in den Versuchen nicht gefunden werden. Die zuvor bereits erwähnte Dominanz der kalendrischen Alterung, bzw. die nur schwach ausgeprägte zyklische Alterung, macht eine Auswertung des Einflusses der Zyklentiefe schwierig. Ein dennoch gut vergleichbarer Test ist in Abbildung 73 dargestellt. Hier zeigt sich eine Erhöhung der Alterung um den Faktor 2 zwischen Zyklen mit 10% Ladungsdurchsatz und Vollzyklen. Allerdings sei an dieser Stelle erwähnt, dass die NMC Kathode vermutlich im Bereich um 50% SOC durch einen Phasenübergang besonderen Belastungen ausgesetzt ist.



**Abbildung 73: Zyklentests ( $\Delta$ SOC= 10% bzw. 100%) bei 40°C, 1C Stromrate und einem mittleren Ladezustand von 50% SOC**



Für die Zyklentests lässt sich zusammenfassen, dass eine Beschleunigung der Alterung in gewissen Maßen möglich ist, allerdings kommt es hier im Gegensatz zu den kalendarischen Alterungstests zu mehr unerwarteten Phänomenen und damit zu Schwierigkeiten, den ausschlaggebenden Alterungsprozess zu identifizieren. Aufgrund der vielen unterschiedlichen Variationen in der Testmatrix und den dadurch angeregten unterschiedlichen Effekten ist es im Gegensatz zur kalendarischen Alterung nur schwer möglich, einen ausschlaggebenden Alterungsprozess zu identifizieren und zu modellieren. Die Zyklenstabilität ist jedoch ausgesprochen hoch (extrapoliert bei 25°C etwa 8000 äquivalente Vollzyklen), so dass für die Anwendung die kalendarische Alterung ausschlaggebend sein wird.

### 5.4.2.3 Post mortem Analyse der Generation 1

In den Zellen der Generation 1 kamen NMC-Kathoden und Grafit-Anoden zum Einsatz. Die Testmatrizen für die zyklischen und kalendarischen Lebensdauer tests wurden so definiert, dass ein möglichst breites Feld von unterschiedlichen Testbedingungen abgedeckt war. Aus den durchgeführten Alterungstests wurden 16 Zellen für *post mortem* Analysen, die am ZSW durchgeführt wurden, ausgewählt. Die Testmatrizen sind in Tabelle 13 zu finden. Die Auswahl erfolgte so, dass in mehreren Vergleichsreihen der Einfluss von Temperatur, Zyklisierstrom, Zyklientiefe und Lagerungsbedingungen erfasst werden konnte. Zusätzlich zu den gealterten Zellen wurden 3 ungealterte Zellen, die ausschließlich Formierung und EPIT durchlaufen haben, analysiert (= Referenzzellen). Die Testdauern und SOHs zum Zeitpunkt der Zellöffnung sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

**Tabelle 16: Testbedingungen, Testdauer und SOH am Testende der *post mortem* analysierten Zellen der Generation 1**

Test-ID	Testbedingungen			Testdauer d	SOH %
	Temperatur °C	SOC %	Strom Lad/Entlad Lagerbed.		
Cal-03	40	100	Float	364	82,2
Cal-03a	40	100	OCV	412	83,2
Cal-05	40	50	Float	439	92,4
Cal-10	60	80	Float	377	68,1
Cyc-16	25	100-0	1C/1D	470	86,1
Cyc-01	40	100-0	1C/1D	427	80,1
Cyc-03	40	100-90	1C/1D	413	80,3
Cyc-04	40	10-0	1C/1D	267	99,7
Cyc-05	40	55-45	1C/1D	331	90,9
Cyc-10	40	55-45	4C/4D	367	71,7
Cyc-17	60	100-0	1C/1D	198	67,4
Cyc-13	-10	100-0	1C/1D	10	53,1
Cyc-14	0	100-0	1C/1D	10	71,7
Cyc-18	0	100-0	0,25C/1D	352	86,1
Cyc-15	10	100-0	1C/1D	168	73,7
Cyc-19	40	100-90	5C/3C/1C	430	84,3

Optische Teilanalyse

Analyse, punktuell

Analyse, orts aufgelöst

## Dicke, Massenbelegungen und Porositäten

Für alle Zellen der Vollanalyse wurden die Dicken und Flächenmassen / Massenbelegungen sowie Porositäten (mittels Hg-Porosimetrie) der Anoden und Kathoden bestimmt. Die Werte sind in Abbildung 74 normiert auf die Werte der Referenzzelle (= 100%) dargestellt.

Die **Kathoden** zeigten während der **kalendarischen Alterung** nur sehr geringe Änderungen in der Dicke und Flächenmasse, welche nahe am Signifikanzlimit lagen. Die geringe Abnahme der Porosität könnte auf eine Oberflächenfilmbildung (z.B. durch Abscheidung von Elektrolytzersetzungsprodukten) hindeuten. Die Lagerung unter Float-Bedingungen (bei konstanter Spannung) resultierte erwartungsgemäß in stärkerer Alterung als jene unter OCV-Bedingungen.

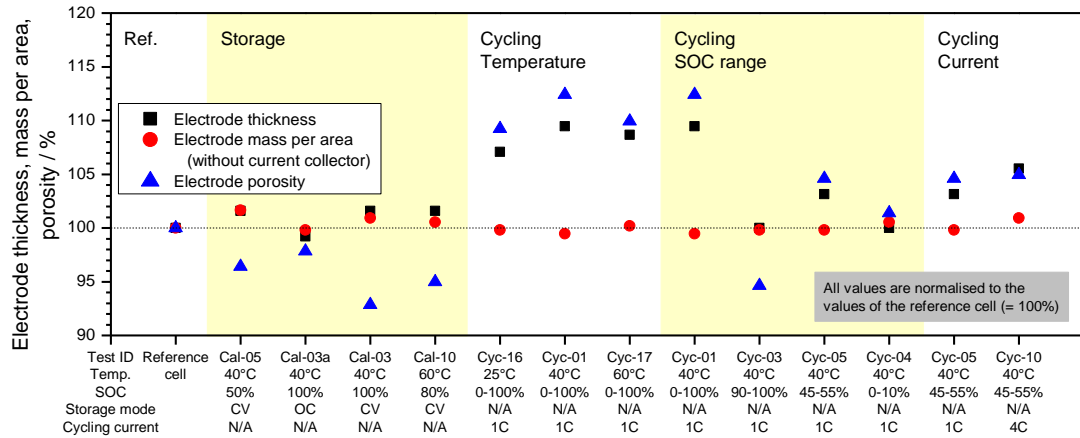
Auch während der **zyklischen Alterung** zeigten die **Kathoden** nur geringe Änderungen der Flächenmasse. Die Elektrodendicken nahmen zum Teil um bis zu 10% zu, wobei die Dickenzunahme bei einer Zyklentiefe von 100% deutlich größer ausfiel als bei einer von 10%. Die Porositäten nahmen ebenfalls zu und folgten mit Ausnahme der Zelle Cyc-03 den Dickenzunahmen. Die Zelle Cyc-03, die im obersten SOC-Band (zwischen 90 und 100%) zyklisiert worden war, zeigte eine Abnahme der Porosität. Dieser Effekt ähnelt jenem, der bei den kalendarisch bei hohem SOC und unter Float-Bedingungen gealterten Zellen beobachtet worden ist, und könnte wie dort auch ein Hinweis auf eine Beschichtung der Poren sein. Für die Kathoden der Zelle Cyc-04, die zwischen 0 und 10% SOC zyklisiert worden waren, also unter den mildesten SOC-Bedingungen, wurden keine Änderungen beobachtet. Dies stimmt gut mit der hohen Restkapazität der Vollzelle vor der Zellöffnung überein.

Für die **Anoden** wurde während der **kalendarischen Alterung** eine deutliche Massenzunahme beobachtet, welche umso stärker ausfiel, je höher die Lagerungstemperatur war. Diese ist vermutlich durch ein Wachstum der SEI bedingt. Ebenfalls fand sich eine Zunahme der Elektrodendicken. Die Porosität nahm insgesamt zu, was bedeutet, dass die Elektrodenausdehnung (welche die Porosität erhöht) eine größere Auswirkung hatte als das SEI-Wachstum (welches die Porosität durch Beschichtung der Poren erniedrigt). Allerdings war die Porositätszunahme bei hohen Temperaturen weniger stark ausgeprägt (trotz vergleichbarer Elektrodenausdehnung), was auf stärkere Filmbildung bei höheren Temperaturen hindeutet.

Während der **zyklischen Alterungstests** kam es für die **Anoden** zu einer Massenzunahme, die mit zunehmender Temperatur stärker ausgeprägt war. Die Elektrodendicken nahmen ebenso mit zunehmender Temperatur zu. Der höchste Wert der Dickenzunahme wurde für die Zelle Cyc-10, die beim höchsten Strom (4C) zyklisiert worden war, gefunden. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Elektrode beim schnellen Zyklisieren höheren mechanischen Belastungen ausge-

setzt ist, die in einer Expansion der Elektrode resultieren. Die Porositäten nahmen allgemein zu, wobei diese Zunahme wieder weniger stark ausgeprägt war, wenn die Zelle bei hohen Temperaturen zyklisiert worden war. Dies deutet wieder auf stärkeres SEI-Wachstum bei höherer Temperatur hin.

(a)



(b)

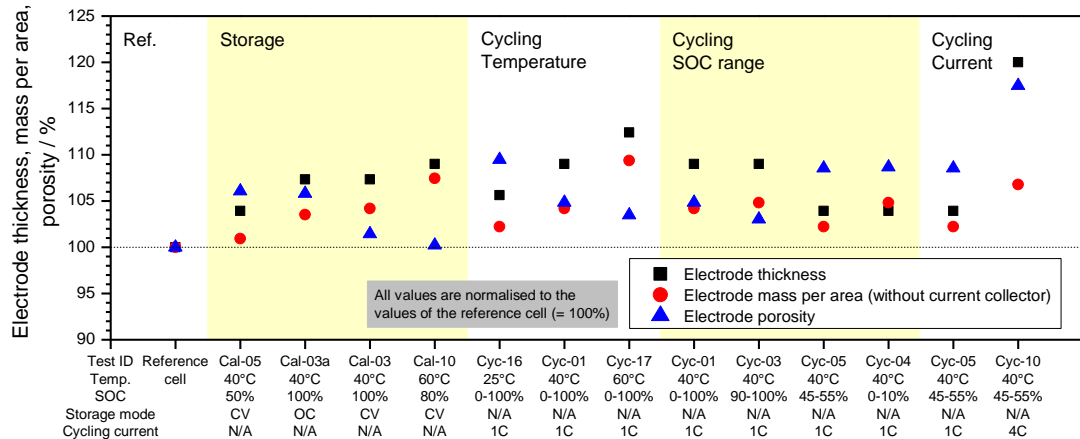


Abbildung 74: Dicke, Massenbelegung und Porosität für (a) Kathoden und (b) Anoden der Zellen der Generation 1

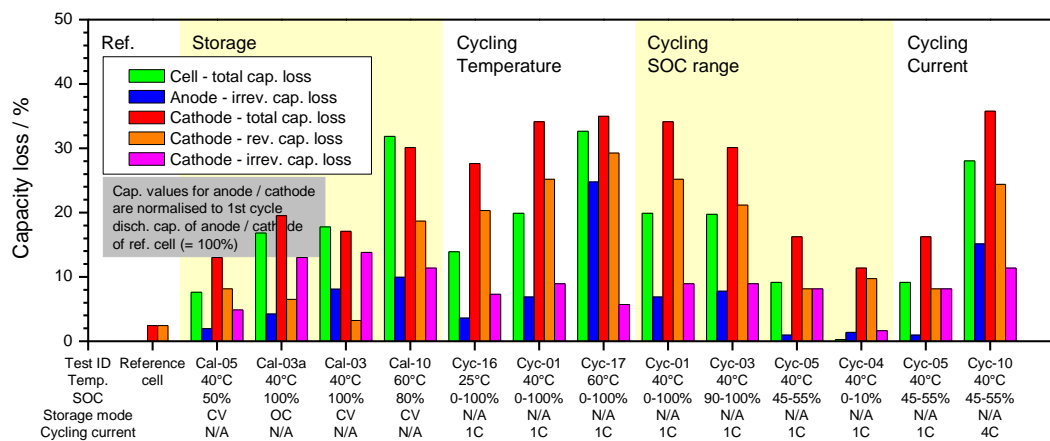
### Analyse der Kapazitätsabnahmen von Vollzellen, Anoden und Kathoden

Die Kapazitätsabnahmen der Vollzelle und Elektroden wurden gemäß des in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten Modells analysiert. Für die Bestimmung der Restkapazitäten wurden Anoden und Kathoden mit frischem Elektrolyten in Halbzellen mit Li-Metall als Gegen- und Referenzelektroden verbaut und galvanostatisch zyklisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 75 verglichen. Typische Lade/Entlade-Kurven der neu in Halbzellen verbauten Kathoden (NMC) und Anoden (Grafit) sind in Abbildung 64 gezeigt.

Die Kapazitätsabnahme der Vollzellen nahm mit steigender Temperatur zu und war höher bei hohen SOC's und hohen Strömen. Der Verlust an aktivem Li<sup>+</sup> in der Zelle (die sich im „reversiblen Kapazitätsverlust“ der Kathode widerspiegelt) nahm

mit steigender Temperatur, steigendem SOC und steigendem Strom zu, und war höher während der Zyklisierung als während der Lagerung. Der „irreversible Kapazitätsverlust“ der Kathode war während der Lagerung (insbesondere bei hohem SOC) höher als während der Zyklisierung, und höher bei hohem SOC als bei hoher Temperatur. Der „irreversible Kapazitätsverlust“ der Anode war höher bei hohen Temperaturen als bei hohen SOC.

Für die zyklischen Alterungstests lagen die für die Vollzellen beobachteten Kapazitätsabnahmen nahe an den „reversiblen Kapazitätsabnahmen“ der Kathode, also dem Verlust von aktivem  $\text{Li}^+$  in der Zelle. Für die kalendarischen Alterungstests lagen die Kapazitätsverluste der Vollzellen näher am gesamten Kapazitätsverlust der Kathoden (Summe aus „reversiblen“ und „irreversiblen Kapazitätsverlusten“). Mit Ausnahme der Zyklentests bei hoher Temperatur (60°C, Cyc-17) und hohem Strom (4C/4D, Cyc-10) zeigten die Kathoden stärkere „irreversible Kapazitätsverluste“ als die Anoden.



**Abbildung 75: Alterungsanalyse für Zellen der Generation 1 auf Basis von Zyklisierungsdaten: Vergleich der Kapazitätsabnahmen von Vollzellen, Anoden und Kathoden**

### Auflösung von Übergangsmetallen aus der Kathode

Ein Teil der Kathodenalterung hängt mit irreversiblen Strukturumwandlungen und Auflösung von Übergangsmetallen aus der Kathode zusammen (im Fall von NMC sind das Mn, Ni, oder Co). Die gelösten Metalle wandern dann über den Elektrolyten zur Anode, wo sie sich in der SEI abscheiden und deren Wachstum beschleunigen, sodass die Anode schneller altert. Da die Auflösung des Kathodenmaterials üblicherweise im Spurenbereich stattfindet, ist eine direkte quantitative Analyse der Abnahme des Übergangsmetallgehalts in der Kathode mit großen experimentellen Unsicherheiten verbunden (es handelt sich um Änderungen im ppm-Bereich bei einem Übergangsmetallgehalt im 2-stelligen Gewichtsprozent-Bereich). Deshalb wurden die Anoden auf Spuren von abgeschiedenen Übergangsmetallen untersucht, wo höhere Genauigkeiten erzielbar sind. Die Elementanalyse erfolgte mittels ICP-OES (*inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy*).

Tatsächlich wurden für beinahe alle Zellen Übergangsmetallspuren auf der Anode gefunden (Abbildung 76). Die Tendenz der Auflösung nahm dabei in der Reihe Co < Ni << Mn zu.

Generell war die Auflösung der Kathode bei hohen SOC, hoher Zyklentiefe, hohen Strömen und bei Lagerung unter Float-Bedingungen (bei konstanter Spannung) stärker. Des Weiteren war die Testdauer von entscheidender Bedeutung. So zeigte die Zelle Cyc-17 nach 198 Tagen weniger Auflösung als die Zellen Cyc-01 nach 427 Tagen oder Cyc-16 nach 470 Tagen, obwohl sie bei höherer Temperatur zyklisiert wurde. Generell scheint hohe Temperatur einen geringeren Einfluss auf die Auflösung der Kathode zu haben als ein hoher SOC und die Testdauer.

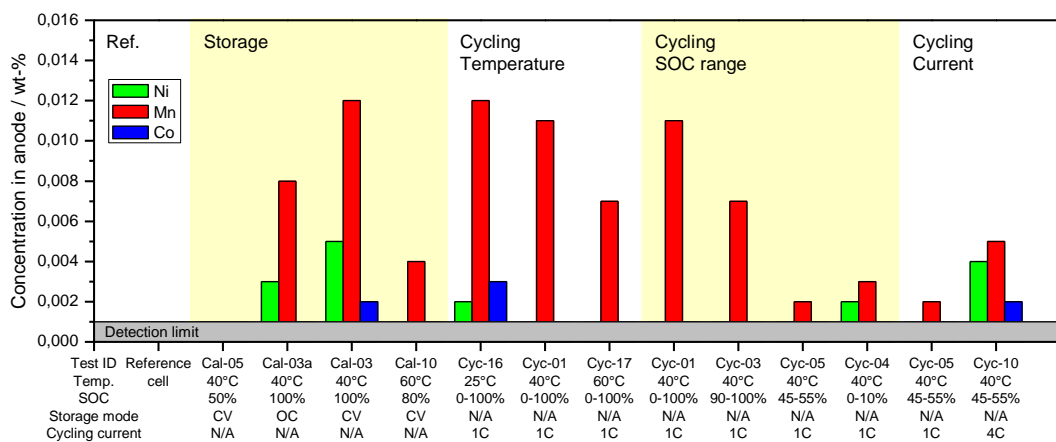


Abbildung 76: Mn-, Co- und Ni-Gehalte in den Anoden der Zellen der Generation 1

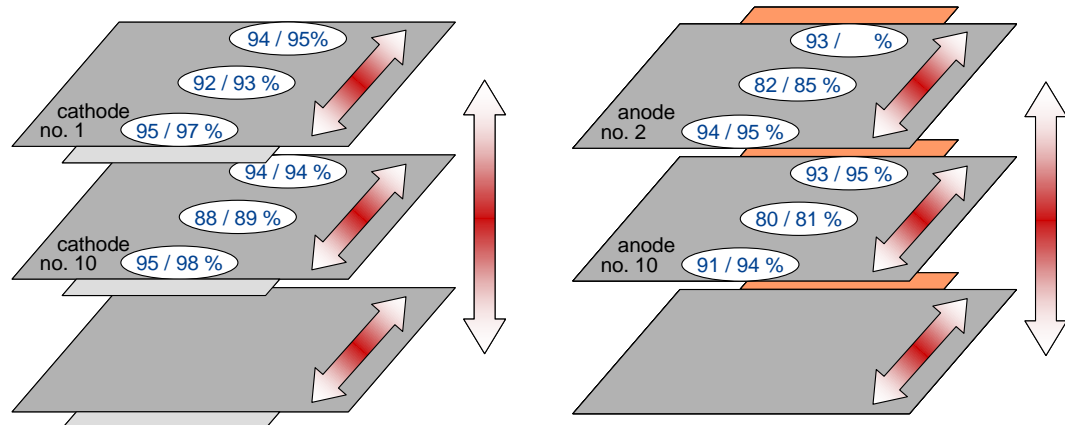
### Ortsaufgelöste post mortem Analyse

Für die Zelle Cyc-10 (zyklisiert bei 40°C mit 4C/4D zwischen 45 und 55% SOC) wurde eine ortsaufgelöste *post mortem* Analyse durchgeführt. Dafür wurden insgesamt 6 Stellen der Zelle getrennt analysiert (siehe Abbildung 77): aus einer äußeren Elektrode und einer Elektrode aus der Zellmitte, sowie innerhalb dieser Elektroden jeweils aus der Mitte und aus den Randbereichen in der Nähe der Kathoden- und Anoden-Stromableiterflächen. (Für alle zuvor genannten, nicht ortsaufgelösten Analysen wurden jeweils Stellen aus der Mitte einer Elektrode aus der Mitte der Zelle untersucht).

Sowohl für die Kathoden als auch die Anoden fand sich eine Zunahme der Alterung (bzw. Abnahme der Restkapazität) von den Rändern zur Mitte der Elektroden, sowie eine leichte Zunahme von der äußeren zur inneren Elektrode. Dieser Alterungsgradient war für die Anoden stärker ausgeprägt als für die Kathoden.

Die stärkere Alterung im Inneren der Elektrode bzw. Zelle ist vermutlich auf die Ausbildung eines Temperaturgradienten während des Zyklentests zurückzuführen. Da die Zelle Cyc-10 von allen untersuchten Zellen mit dem höchsten Strom (4C/4D) zyklisiert wurde, dürfte dieser Temperaturgradient hier am stärksten ausgeprägt gewesen sein. Der höhere Alterungsgradient der Anode (verglichen mit

der Kathode) passt in das Bild der höheren Temperatur-Empfindlichkeit der Anode (s.o.). Der Umstand, dass auch auf den äußeren Elektroden nahe der Zellhülle starke Alterungsgradienten gefunden wurden, legt zudem die Vermutung nahe, dass ein großer Anteil der während des Zyklisierens entstehenden Wärme über die Stromableiterfahnen abtransportiert wird oder dort entsteht, und der Wärmeabtransport über die Fläche nicht ausreicht, um ein gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen.



**Abbildung 77: Ortsaufgelöste *post mortem* Analyse der Zelle Cyc-10 der Generation 1 mit Positionen der analysierten Stellen. Die angegebenen %-Werte beziehen sich auf die Restkapazitäten (relativ zur Referenzzelle)**

### Zusammenfassung

Hohe SOC's und hohe Temperaturen, sowie die Lagerung unter Float-Bedingungen beschleunigen die Alterung sowohl der Anoden als auch der Kathoden. Für die Anode findet sich dabei ein größerer Einfluss von hoher Temperatur als von hohem SOC. Für die Kathode scheint ein hoher SOC schwerer zu wiegen als hohe Temperatur. Hohe Ströme scheinen insbesondere der Anode zuzusetzen und resultierten in großen Elektrodendickenzunahmen. Eine Auflösung der Kathode wurde in Spuren festgestellt, sowohl während kalendarischer als auch zyklischer Alterung, und war besonders bei hohen SOC's stark ausgeprägt.

Im Vergleich zeigt sich, dass unter den meisten Alterungsbedingungen die Kathode höhere irreversible Kapazitätsverluste erlitten hat als die Anode. Ausnahmen sind die Versuche bei hoher Temperatur und die Zyklisierung bei hohem Strom, wo die Anode stärker an Kapazität verlor. Der Hauptanteil der Kapazitätsabnahme der Vollzelle ist allerdings auf Verlust von aktivem  $\text{Li}^+$  in der Zelle zurückzuführen, welches insbesondere durch irreversibles SEI-Wachstum an der Grafit-Anode für die Lade/Entlade-Reaktionen verloren geht. Das ist ein typisches Verhalten für Grafit-Anoden (z.B. [62] [63]).

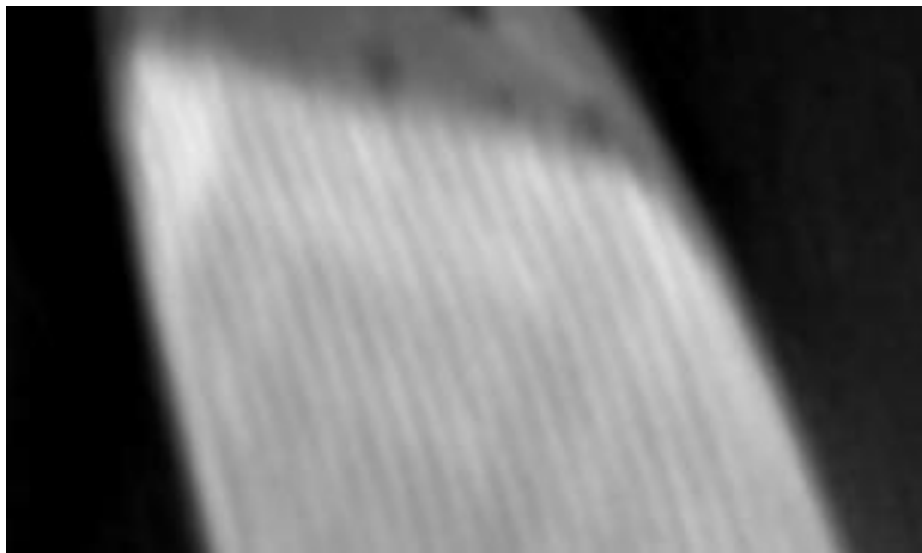
Jene Zelle, die bei 4C/4D zyklisiert wurde, wurde ortsaufgelöst analysiert. Dabei fand sich ein deutlicher Alterungsgradient von innen (stärkere Alterung) nach au-



ßen, was auf die Ausbildung eines für die Alterung signifikanten Temperaturgradienten bei der Zyklisierung bei diesen hohen Strömen hindeutet.

#### 5.4.2.4 CT Analyse der Zellen der Generation 1

Zur Evaluierung von zerstörungsfreien Analysemethoden wurde beispielhaft an zwei Zellen eine CT-Untersuchung durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden bei der Abteilung für Prüf- und Werkstofftechnik der Daimler AG von der Deutschen ACCUotive in Auftrag gegeben. Zusammenfassend kann man sagen, dass CT-Untersuchungen nur bedingt für Analysen im Kontext Zellaalterung geeignet sind. Dies hat primär mit der begrenzten Auflösung des Geräts zu tun, welche sich gleichmäßig über die geometrischen Ausmaße des Prüflings verteilt. Erkennbar sind bspw. größere Fehlstellen, Lufteinschlüsse, signifikante Gasbildung, Schweißpunkte oder Deformierungen. Abbildung 78 stellt eine Aufnahme in Elektroden-schicht-richtung dar und zeigt, bedingt durch die erkennbare Unschärfe, die Grenzen der Auflösung dieser Methode bei Pouch-Zellen dieser Größe.



**Abbildung 78: Aufnahme der Elektroden-schicht-richtung**

Abbildung 79 zeigt auf, dass die Methode durchaus zur Analyse größerer Fehler geeignet sein kann. Man erkennt, anhand des Kontrasts der unterschiedlichen Materialien, dass in der linken Abbildung eine offensichtliche Deformation der Zelle stattgefunden hat. Das rechte Bild zeigt einen Luft- oder Gaseinschluss zwischen den Elektroden-schichten, möglicherweise verursacht durch eine Elektrolytdegradation welche häufig Gasbildung zur Folge hat.



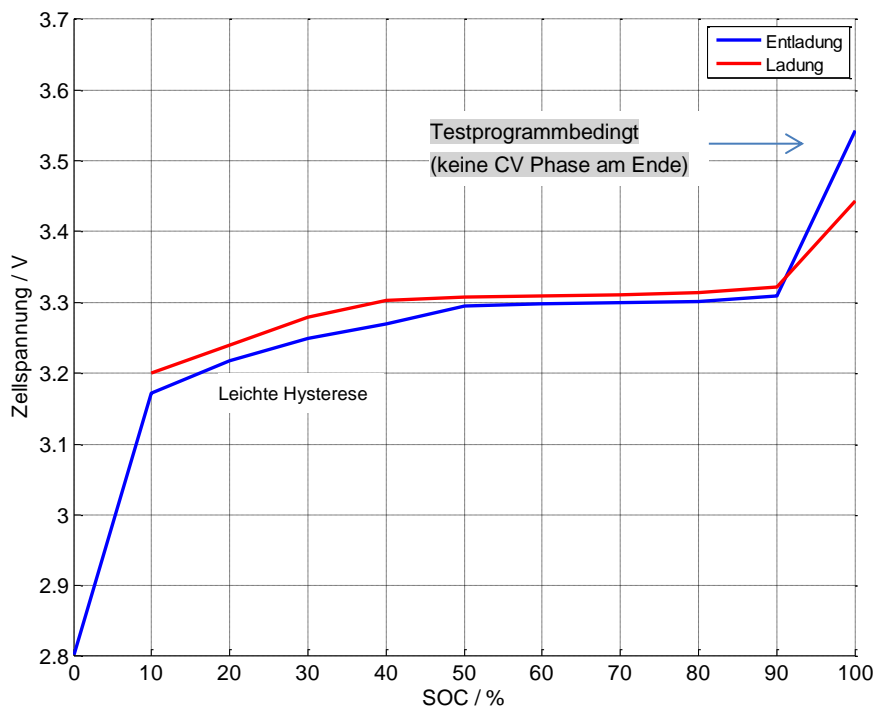
**Abbildung 79: Detektion von eingeschlossenen Luftblasen mittels CT-Analyse**

### 5.4.3 Test und Ergebnisse der Generation 2

#### 5.4.3.1 Lagerungstest

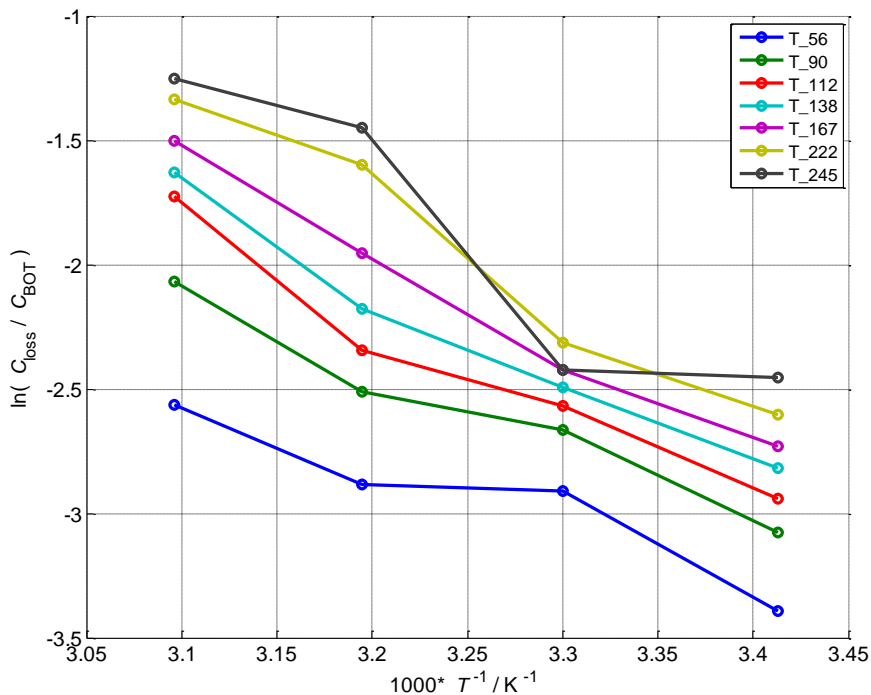
Die Zellen der Generation 2 wurden mit einer LFP-Kathode und einer Graphit Anode aufgebaut. Die Leerlaufspannung ist in Abbildung 80 dargestellt. Sie weist ein ausgeprägtes Plateau aus und unterscheidet sich damit deutlich von Zellen der Generation 1.

Eine Analyse der kalendarischen Alterung mittels Arrhenius-Diagramm, dargestellt in Abbildung 81, legt den Schluss nahe, dass im Gegensatz zu den Versuchen an der Generation 1 hier kein einzelner Alterungsprozess vorliegt. Die Steigungen verändern sich über die Alterung in Abhängigkeit der Temperatur unterschiedlich stark. Auffällig ist in Abbildung 82 die Alterungskurve des 40°C Tests. Hier scheint nach einer regulären Alterung nach knapp 150 Tagen ein zusätzlicher Alterungsprozess aufzutreten. Der ansonsten zumeist wurzelförmige Alterungsverlauf (bedingt durch Alterung durch SEI-Bildung, s. Generation 1) wird für eine gewissen Zeitraum von einem zusätzlichen Alterungseffekt überlagert. In der Analyse der Checkups ist schließlich aufgefallen, dass mit dem stärkeren Kapazitätsverlust ein irreguläres Verhalten beim Laden der Batterie einhergeht. Anstatt einer Verringerung des Stromes in der Konstantspannungsphase kommt es zu einem erneuten Anstieg (Abbildung 83). Dieser Strom führte zu einer Erwärmung der Zelle um bis zu 15°C an der Oberfläche. Vermutlich kommt es zu Mikrokurzschlüssen innerhalb der Zelle. Die starke Temperaturerhöhung deutet außerdem auf stattfindende Nebenreaktionen hin. Der „s-förmige“ Alterungsverlauf zeigt sich insbesondere bei den Zykletests (s. Abbildung 84). Überraschenderweise kommt es hier vor allem bei niedrigeren Strömen zu stärkerer Alterung als bei hohen Strömen.



**Abbildung 80: Leerlaufspannung der Generation 2 Zelle**

Die post mortem Analyse hat gezeigt, dass das Verhalten auf Austrocknungsprozesse innerhalb der Zelle zurückzuführen sein könnte, die zu inhomogenen Diffusionsprozessen und Materialverteilung führen würde. Allerdings lässt sich für dieses komplexe Zusammenspiel kein einfaches Alterungsmodell zur Interpretation der Alterungsverläufe erstellen.



**Abbildung 81: Arrhenius Diagramm bei 100% SOC bzw. 3,53V mit logarithmiertem relativem Kapazitätsverlust über der reziproken Temperatur für verschiedene Alterungszeitpunkte in Tage**

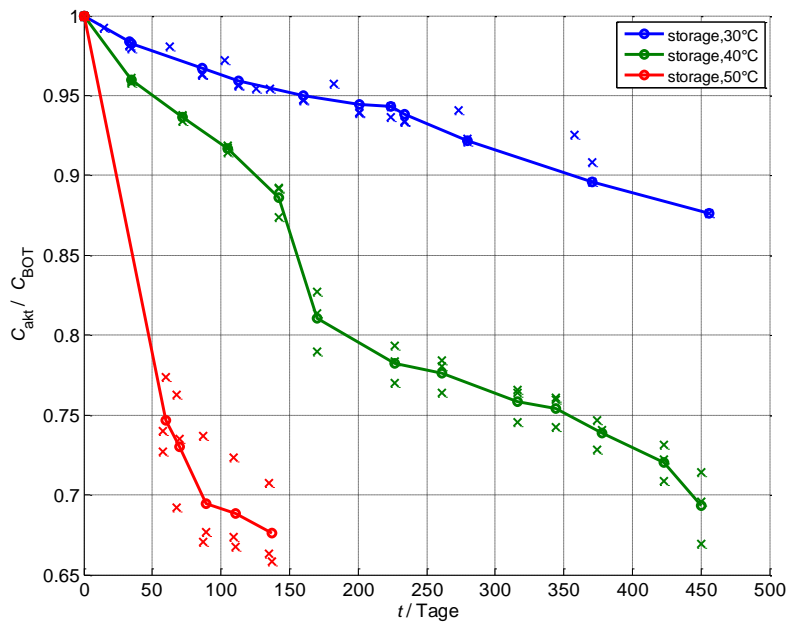


Abbildung 82: Relativer Kapazitätsverlauf während Lagerung bei 50% SOC

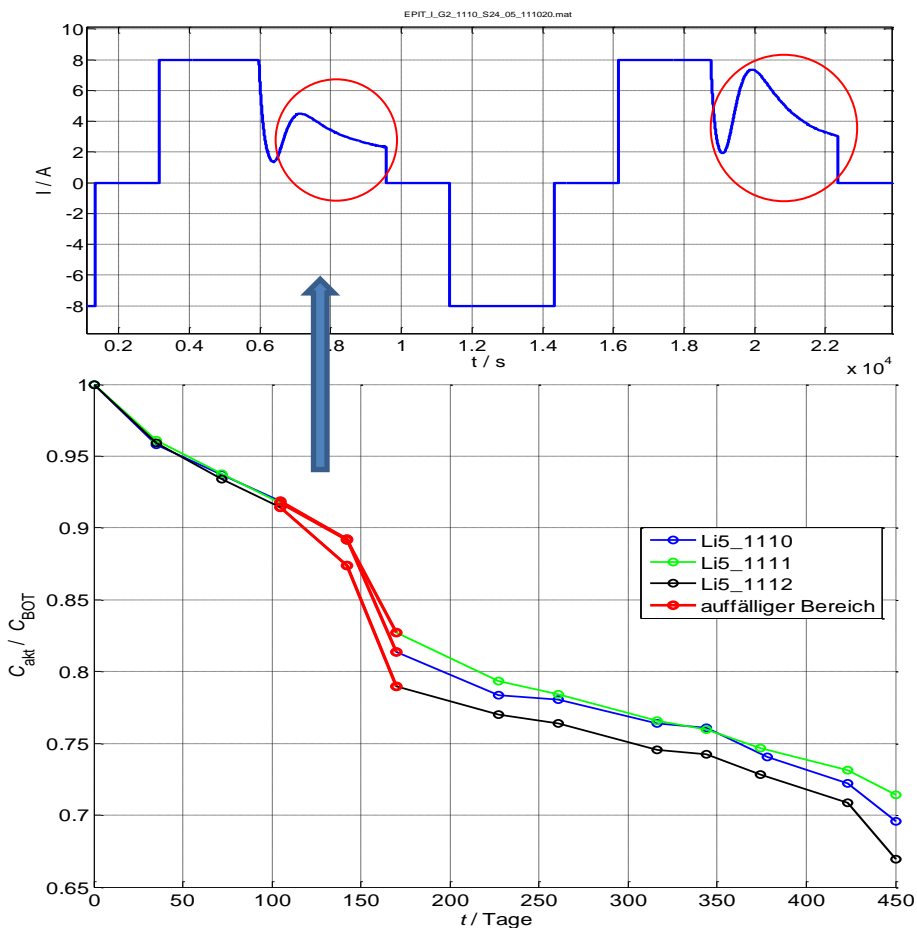
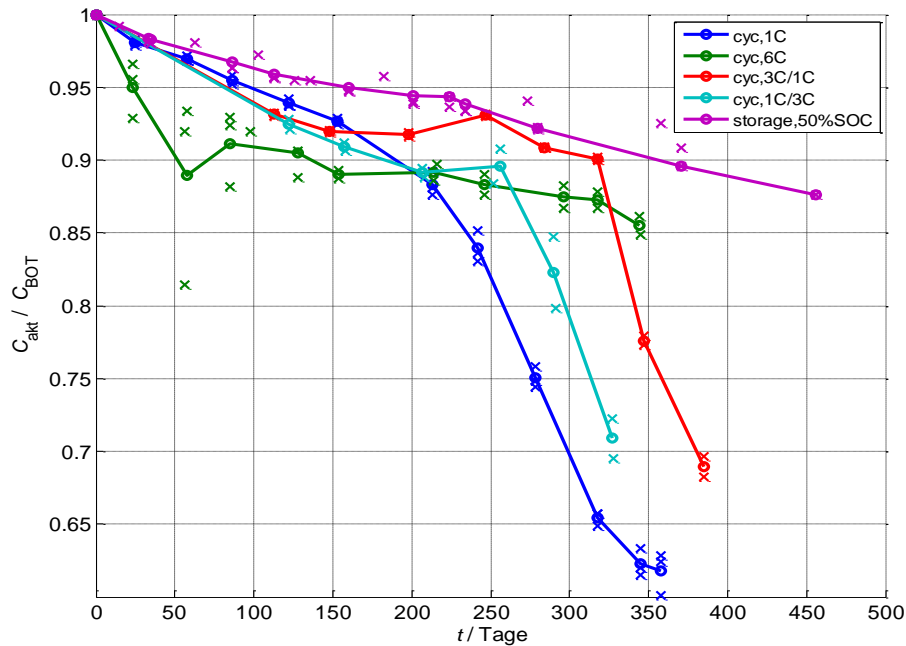


Abbildung 83: Auffälligkeit in der Konstanzspannungsphase bei 40°C und 50% SOC während eines Checkups  
 Oben: Stromanstieg in der Konstanzspannungsphase. Unten: Kapazitätsverlust während des Auftretens dieses Phänomens

### 5.4.3.2 Elektrische Zyklen tests



**Abbildung 84: Relativer Kapazitätsverlust nach Zyklisierung bei 30°C und verschiedenen Stromraten**

Die in Abbildung 84 dargestellten Verläufe der Zyklenversuche zeigen eine weitere Besonderheit der hier betrachteten Zellen. Es sind vor allem die Zellen mit niedrigen Stromstärken, die schnell altern bzw. in den Bereich der rapiden Alterung übergehen. Für langsames Zyklisieren sind längeres Verweilen bei hohem SOC und, aufgrund des geringeren Spannungsabfalls, größere Zyklenhübe zu vermuten, welche eine größere Stresssituation für die Zelle darstellen. Welcher Art genau der hier entstehende Schaden bei 1C Stromraten im Gegensatz zu 6C Stromraten ist, konnte in der post mortem Analyse aber nicht geklärt werden.

Die Widerstandsverläufe bei Generation 2 entsprechen den Kapazitätsverläufen. Exemplarisch ist der relative Widerstand für die Zyklenversuche bei 30°C in Abbildung 85 dargestellt. Ein gegenläufiges Verhalten wie bei Generation 1 konnte nicht gefunden werden.

Insgesamt kann anhand der Generation 2 Zellen erkannt werden, dass eine Zelle, welche hinsichtlich ihres Alterungsverhaltens nicht bereits sehr ausgereift und gut haltbar ist und somit nur wenige Alterungsprozesse überhaupt aufweist, mit jetzigem Kenntnisstand der Alterungsprozesse nur schwer für grundlegende Studien von Alterungsprozessen herangezogen werden kann. Ein komplexes Zusammenspiel unterschiedlicher Effekte führt offenbar zur beobachteten Gesamalterung. Die einzelnen zugrunde liegenden Prozesse sind nun aber nicht mehr einfach quantifizierbar. Die Komplexität des Systems einer Vollzelle und die miteinander interagierenden Alterungsvorgänge erlauben also nicht mehr einzelner Prozesse des Gesamtsystems zu modellieren, trotz Unterstützung durch die post mortem Analyse.

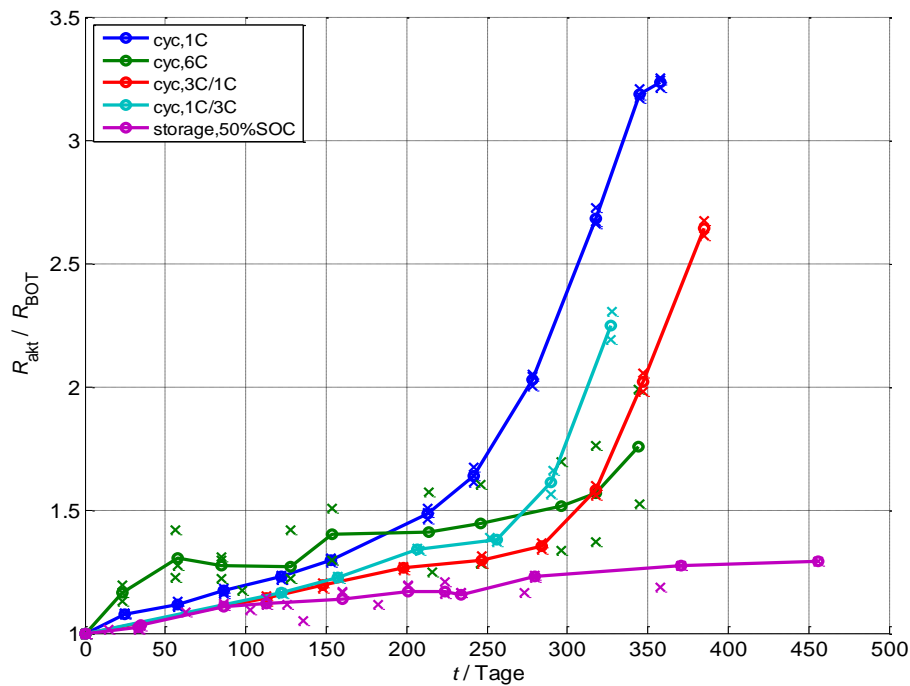


Abbildung 85: Relative Widerstandszuwachs nach Zyklisierung bei 30°C und verschiedenen Stromraten

#### 5.4.3.3 Post mortem Analyse der Generation 2

Tabelle 17: Testbedingungen, Testdauer und SOH am Testende der *post mortem* analysierten Zellen der Generation 2

Test-ID	Testbedingungen				Testdauer d	SOH %
	Temperatur °C	SOC %	Strom Lad/Entlad	Lagerbed.		
Cal-15	30	100		Float	366	88,5
Cal-21	40	100		Float	357	74,8
Cal-19	50	100		Float	117	64,9
Cal-20	50	50		OCV	148	68,9
Cal-17	30	0		OCV	426	96,9
Cal-18	40	0		Float	360	92,8
Cyc-33	20	100-0	1C/1D		347	86,2
Cyc-34	30	100-0	1C/1D		358	55,0
Cyc-38	30	100-0	3C/3D		132	84,7
Cyc-43	30	100-0	6C/6D		86	92,1
Cyc-44	30	100-90	3C/3D		217	79,1
Cyc-45	30	55-45	3C/3D		180	84,9
Cyc-35	40	100-0	1C/1D		211	75,6
Cyc-36	50	100-0	1C/1D		94	63,1
Cyc-31	0	100-0	1C/1D		443	86,3
Cyc-32	10	100-0	1C/1D		439	86,3
Cyc-39*	30	100-0	3C/3D		132	84,7

Optische Teilanalyse

\*) 1 bar Anpressdruck

Analyse, punktuell

Analyse, orts aufgelöst



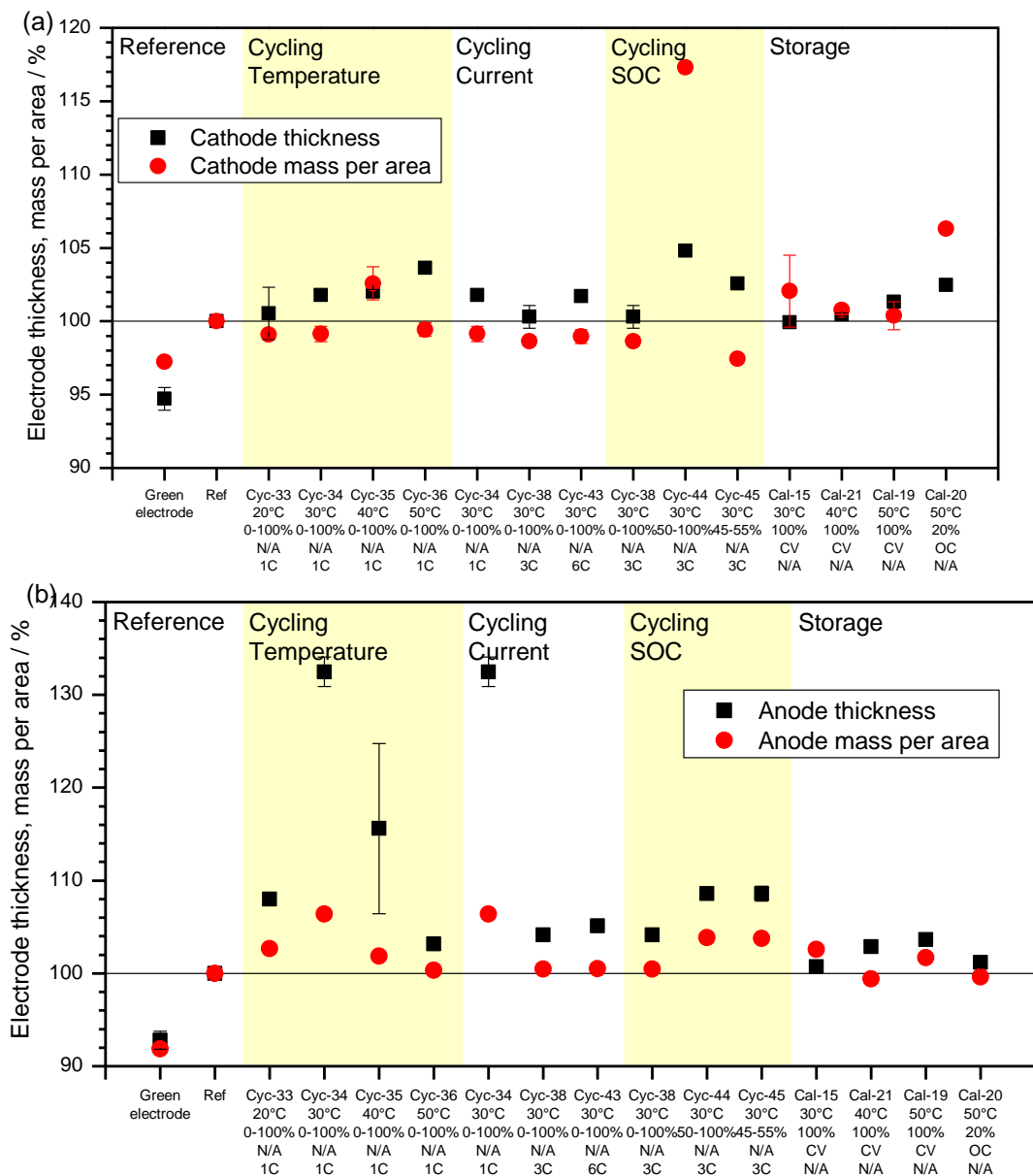
Die Testmatrizen in Tabelle 14 geben einen Überblick über die durchgeführten Alterungstests. Deren wesentliche Informationen für die am ZSW *post mortem* analysierten Zellen sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Insgesamt wurden 19 gealterte Zellen sowie 3 nicht gealterte Zellen (welche nur Formierung und EPIT durchlaufen haben) analysiert. Die Testdauer und SOHs zum Zeitpunkt der Zellöffnung sind in Tabelle 17 aufgenommen.

### Dicke und Massenbelegungen

Die Dicken und Massenbelegungen (Flächenmassen) für die Kathoden und Anoden sind in Abbildung 86, jeweils normiert auf die Werte der Referenzzellen (= 100%), dargestellt.

Für die **Kathoden** findet sich bei der **Zyklisierung** eine Zunahme der Elektrodenstärke, die mit steigender Temperatur zunimmt. Ebenfalls eine leichte Ausdehnung wird während der Lagerung beobachtet; auch diese nimmt mit steigender Temperatur zu. Ein Vergleich der Kathoden, die in unterschiedlichen SOC-Bändern und mit unterschiedlichen Ladetiefen zyklisiert wurden (allerdings bei gleichem Ladungsdurchsatz), zeigt eine Dickenzunahme, die umso stärker ausfällt, je höher der SOC war, auf dem sich die Elektrode befand, bzw. je länger sich die Elektrode auf hohen SOC befand. Für die Massenänderungen ließen sich keine eindeutigen Trends feststellen.

Für die **Anode** fand sich während der **Zyklisierung** bei unterschiedlichen Temperaturen, eine Zunahme der Dicke und Masse bis 30°C und danach eine Abnahme. Hier ist allerdings zu beachten, dass die Zellen Cyc-35 bei 40°C und Cyc-36 bei 50°C das „End-of Life“ Kriterium schon frühzeitig erreicht haben und nur 211 und 94 Tage im Test waren. Entsprechend wurde weniger Ladung durchgesetzt als bei den Zellen Cyc-33 bei 20°C und Cyc-34 bei 30°C, die jeweils 350 Tage im Test waren. Die Testdauer hatte also entscheidenden Einfluss auf die Anodenalterung. Es darf spekuliert werden, dass bei vergleichbarer Testdauer und vergleichbarem Ladungsdurchsatz die Alterung vermutlich weiter mit der Temperatur angestiegen wäre. Für die Zyklisierungstests bei unterschiedlichen Strömen findet man hohe Dicken- und Massen-Zunahmen für den Test bei 1C/1D (Cyc-34) und nur geringe Dickenzunahmen für jene bei 3C/3D (Cyc-38) und 6C/6D (Cyc-43). Alle drei Zellen wurden bis zum gleichen Ladungsdurchsatz zyklisiert, weshalb die 1C/1D-Zelle ca. 12 Monate im Test war, die 3C/3D-Zelle ca. 4 Monate und die 6C/6D-Zelle nur ca. 2 Monate. Offensichtlich hat die Dauer der Zyklisierung einen deutlich größeren Einfluss als der Zyklisierstrom. Für die kalendarisch gealterten Anoden findet man eine leichte Ausdehnung der Elektrode, die mit steigender Temperatur zunimmt.



**Abbildung 86: Dicken und Massenbelegungen für (a) Kathoden und (b) Anoden der Zellen der Generation 2**

### XRD-Untersuchungen und Bestimmung der Kristallitgrößen

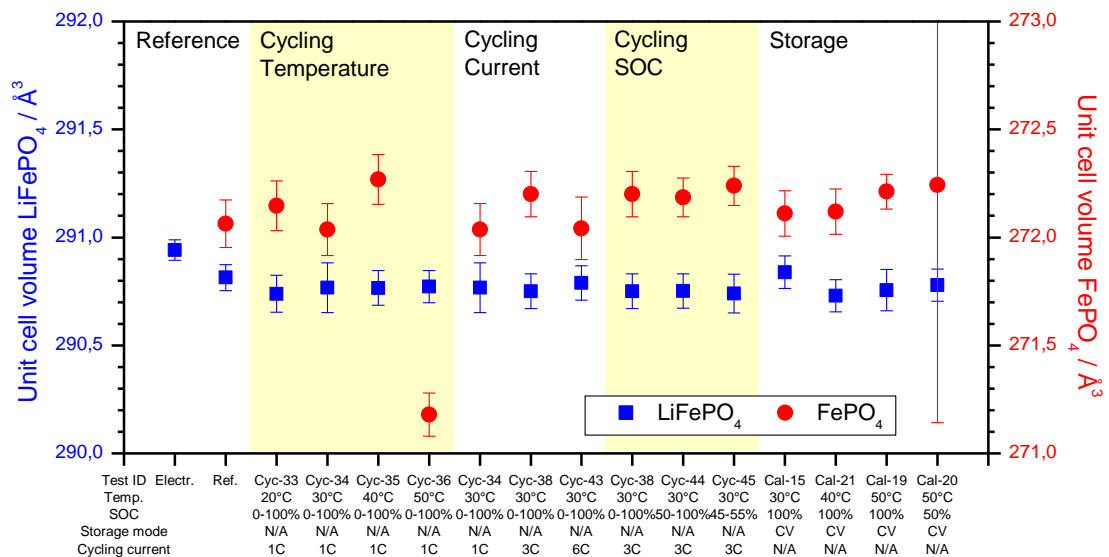
In erster Näherung reagiert  $\text{LiFePO}_4$  während des Ladens und Entladens gemäß eines 2-Phasenmechanismus unter der Bildung von  $\text{FePO}_4$ . Ausgehend vom ungeladenen Material bildet sich während des Ladens die neue Phase  $\text{FePO}_4$ , die mit zunehmendem SOC auf Kosten der Phase  $\text{LiFePO}_4$  wächst, bis im vollständig geladenen Zustand nur  $\text{FePO}_4$  vorliegt. Während des Entladens findet der umgekehrte Vorgang statt. Bei mittleren SOC liegt also immer eine Mischung (ein Gleichgewicht) der beiden Phasen vor.

Für die Kathoden der ungealterten und gealterten Zellen wurde versucht, für beide Phasen die Gitterparameter, Elementarzellen-Volumina und Kristallitgrößen mittels „whole powder pattern decomposition“ (Profilanalyse ohne Berücksichtigung der

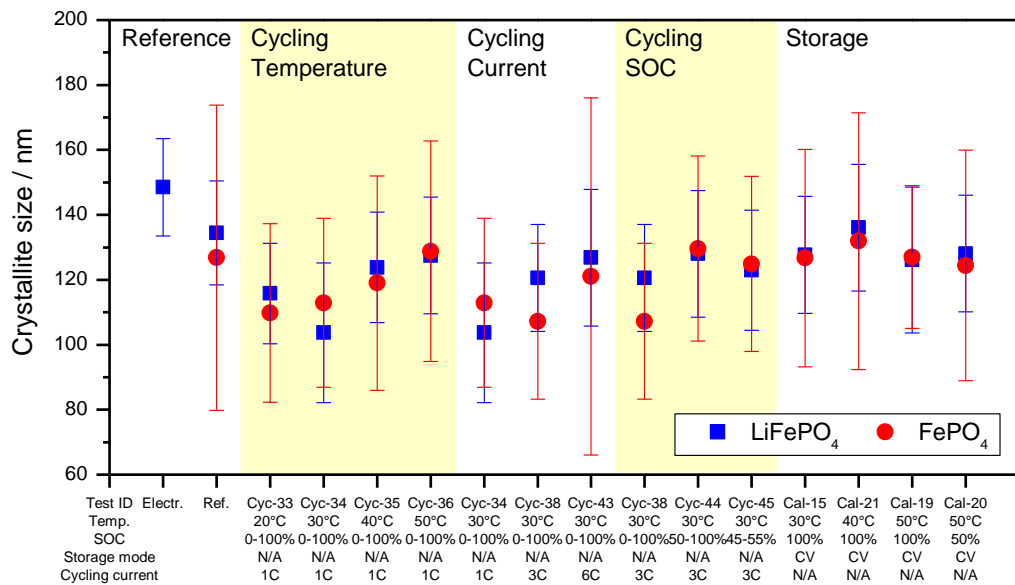
Besetzung der Gitterpositionen) zu bestimmen. Aufgrund der starken Überlappung der Reflexe von  $\text{LiFePO}_4$  (ungeladene Form des Aktivmaterials) und  $\text{FePO}_4$  (geladene Form des Aktivmaterials) gestaltete sich dieses z.T. sehr schwierig, weshalb die Ergebnisse mit Vorsicht zu interpretieren sind.

Für die Phase  $\text{LiFePO}_4$  wurde ausgehend von der unzyklisierten Elektrode über die Elektrode aus der Referenzzelle hin zu den gealterten Zellen eine leichte Abnahme des Elementarzellen-Volumens beobachtet (Abbildung 87). Das könnte mit der geringen Phasenbreite von  $\text{LiFePO}_4$  zusammenhängen [64] [65]. Zwischen den gelagerten und zyklisierten Zellen finden sich unabhängig von SOC / Li-Gehalt keine signifikanten Unterschiede, was in Übereinstimmung mit dem 2-Phasenmechanismus steht. Die entsprechenden Werte für die Phase  $\text{FePO}_4$  streuten deutlich stärker und ließen keine eindeutigen Aussagen zu.

Die Kristallgrößen, die für  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{FePO}_4$  berechnet wurden, stimmen sehr gut miteinander überein (Abbildung 88). Dies steht in gutem Einklang mit dem Reaktionsmechanismus, gemäß welchem die beiden Phasen sich während des Ladens und Entladens ineinander umwandeln. Es fand sich eine leichte Abnahme der Kristallitgrößen in der Reihe Elektrode > Referenzzelle ~ gelagerte Zellen > zyklisierte Zellen. Dies weist auf leichte Pulverisierung des Aktivmaterials während der Zyklisierung hin.



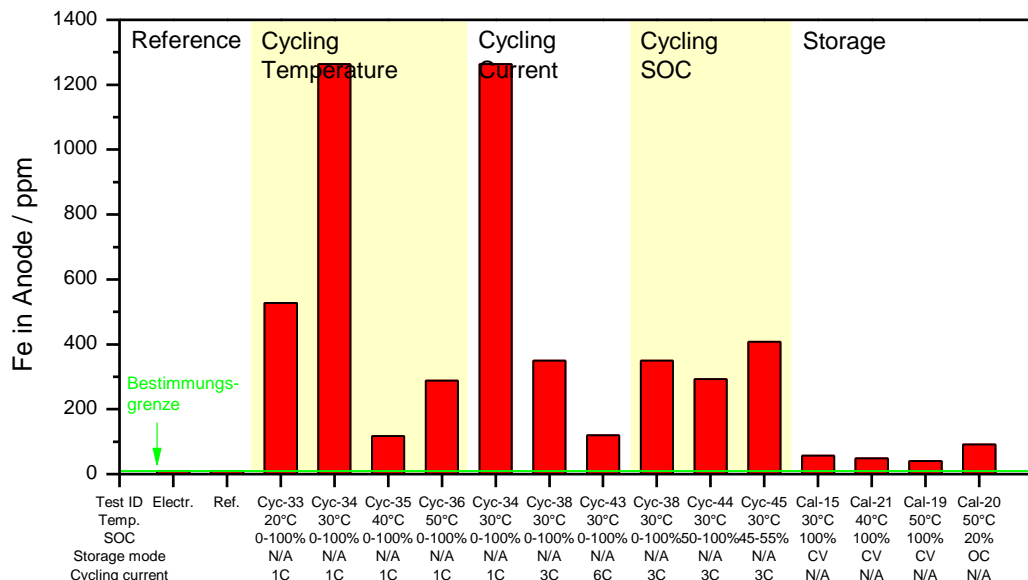
**Abbildung 87: Elementarzellen-Volumina der Phasen  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{FePO}_4$  in den Kathoden der Zellen der Generation 2**



**Abbildung 88: Kristallitgrößen der Phasen LiFePO<sub>4</sub> und FePO<sub>4</sub> in den Kathoden der Zellen der Generation 2**

### Auflösung von Fe aus der Kathode

Wie in Abbildung 89 ersichtlich wurden in den Anoden bis zu 1250 ppm Fe gefunden, welches sich aus der Kathode gelöst und auf der Anode abgeschieden haben muss. Dieser Wert lag ca. 10x höher als die Mn-Auflösung bzw. ca. 7x höher als die gesamte Auslösung von Übergangsmetallen (Mn, Ni und Co) aus der NMC-Kathode der Zellen der Generation 1.



**Abbildung 89: Fe-Gehalt in den Anoden der Zellen der Generation 2**

Die Auflösung war insbesondere während der Zyklisierung stark ausgeprägt. Sie fiel umso höher aus, je länger die Zelle zyklisiert wurde

- Serie 1: (Cyc-36/94d) < (Cyc-35/211d) < (Cyc-33/347d ~ Cyc-34/358d)
- Serie 2: (Cyc-43/3m) < (Cyc-38/6m) < (Cyc-34/12m).

Ebenfalls scheint sie mit zunehmender Temperatur zugenommen zu haben

- (Cyc-33/20°C) < (Cyc-34/30°C bei gleicher Zyklisdauer, Cyc-35/40°C) < (Cyc-36/50°C trotz höherer Zyklisdauer von Cyc-35).

### Analyse der Kapazitätsabnahmen von Anoden und Kathoden

Die Kapazitätsanalyse der Anoden und Kathoden erfolgte gemäß dem beschriebenen Modell in Abschnitt 5.4.1. Die Ergebnisse sind in Abbildung 90 vergleichend zusammengefasst.

Die „irreversiblen Kapazitätsverluste“ der Kathoden waren mit Werten < 3% sehr gering und lagen in den meisten Fällen unter den „irreversiblen Kapazitätsverlusten“ der Anode mit Werten < 6%. Damit unterscheiden sich die Zellen der Generation 2 deutlich von den Zellen der Generation 1, für die höhere „irreversible Kapazitätsverluste“ gefunden wurden, und für welche die Kathode stärker alterte als die Anode (vgl. Abschnitt 5.4.2.3).

Der Verlust an aktivem Li<sup>+</sup> in der Zelle (der sich im „reversiblen Kapazitätsverlust“ der Kathode zeigt) nahm während der Zyklisierung umso stärker zu, je höher die Temperatur war und je länger die Zelle im Test war. Unterschiedliche SOC-Bereiche und Zyklientiefen scheinen weniger Einfluss gehabt zu haben. Während der Lagerung wurden für unterschiedliche Temperaturen und Lagerbedingungen (Float vs. OCV) keine großen Unterschiede festgestellt. Der Verlust von aktivem Li<sup>+</sup> fiel mit Werten bis 40% für die Zellen der Generation 2 höher aus als für jene der Generation 1 mit Werten bis 30%. Da Li<sup>+</sup> vor allem für SEI-Wachstum verbraucht wird und das Wachstum der SEI über auf der Anode abgeschieden Übergangsmetallspuren katalysiert wird, stimmt dieses Ergebnis gut mit der höheren Metall-Auflösung der Kathode überein.

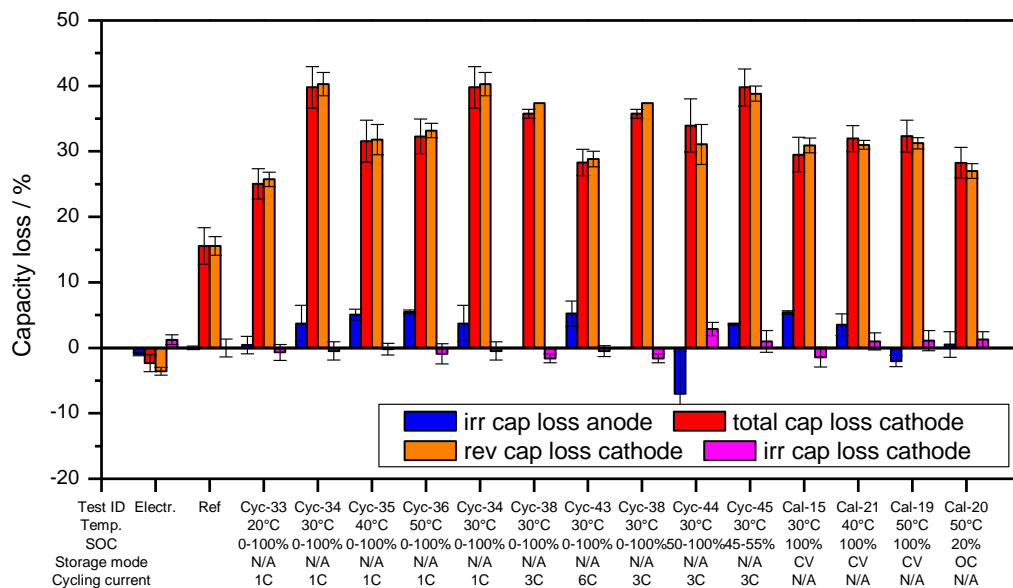


Abbildung 90: Alterungsanalyse für Zellen der Generation 2 auf Basis von Zyklisierungsdaten: Vergleich der Kapazitätsabnahmen von Anoden und Kathoden

## Ortsaufgelöste post mortem Analysen

Motiviert durch den hohen Alterungsgradienten der für die einzige ortsaufgelöst untersuchte Zelle der Generation 1 gefunden wurde, wurden für die Zelle der Generation 2 insgesamt 5 Zellen ortsaufgelöst untersucht. Neben einer Referenzzelle wurden dafür Zellen die bei niedriger und hoher Temperatur und niedrigem und hohem Strom zyklisiert wurden, sowie eine Zelle, die bei hoher Temperatur unter Float-Bedingungen gelagert wurde, ausgewählt (siehe Tabelle 18, violett markierte Zellen). Aufgrund des anderen geometrischen Aufbaus der Zelle (mit den Stromableiterfahnen für die Anoden und Kathoden auf derselben Seite), wurden jeweils 8 Stellen innerhalb der Zelle untersucht: auf einer inneren und äußeren Elektrode jeweils eine Stelle in der Elektrodenmitte, je eine am Rand nahe der Kathoden- und Anoden-Stromableiterfahnen, sowie eine am Rand auf der Ableiterabgewandten Seite der Elektrode.

Abbildung 91 zeigt die Ergebnisse für die Referenzzelle. Wie erwartet fanden sich keine Gradienten. In Abbildung 92 sind die Ergebnisse für die Zelle Cyc-36 (zyklisiert mit 1C/1D bei 50°C) als Beispiel für eine gealterte Zelle dargestellt. Hier fanden sich, wie für die anderen untersuchten gealterten Zellen auch, lokale Unterschiede, insbesondere für die Anoden.

Generell waren für alle Zellen die Alterungsgradienten geringer ausgeprägt als für die Zelle der Generation 1, auch bei der mit 6C/6D zyklisierten und der bei 50°C und 100% SOC gelagerten Zelle.

Für die Anode wurde ein geringfügig höherer „irreversibler Kapazitätsverlust“ auf der Ableiterfahnen-abgewandten Seite gefunden als auf der Ableiterfahnen-zugewandten.

Für die Kathode fanden sich gar keine Gradienten in der irreversiblen Alterung. Allerdings war in vielen Fällen der „reversible Kapazitätsverlust“ (Li-Abnahme in der Kathode) etwas höher auf der Ableiterfahnen-abgewandten Seite.

Für das auf den Anoden abgeschiedene Fe wurden sehr unterschiedliche und un-systematische Verteilungen innerhalb der Zelle gefunden. Diese sollte zu starken lokalen Unterschieden der Alterung (SEI-Wachstum und der damit einhergehenden Impedanzzunahme der Anode) führen. Punktuelle, lokal begrenzte Abscheidungen von Elektrolytzersetzungsprodukten auf der Anode täuschten z.T. starke Dickenzunahmen vor.



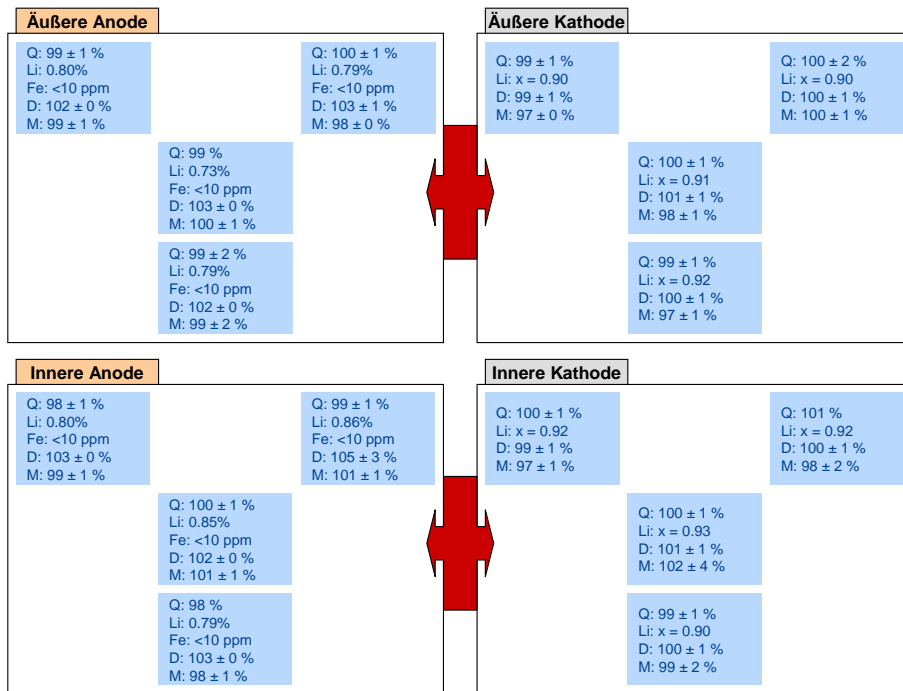


Abbildung 91: Ortsaufgelöste *post mortem* Analyse einer Referenzzelle Generation 2 (Q: Restkapazität, Li: Li-Gehalt in wt% in der Anode bzw. x in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , Fe: Fe-Gehalt, D: Elektrodenndicke und M: Flächenmasse, normiert auf die durchschnittlichen Werte der Referenzzellen)

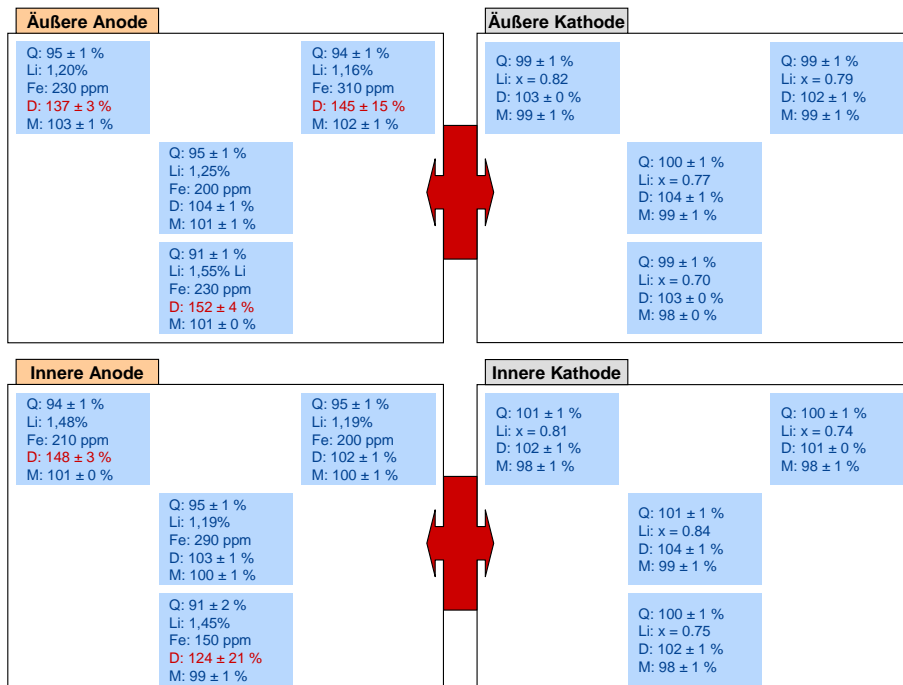


Abbildung 92: Ortsaufgelöste *post mortem* Analyse der Zelle Cyc-36 (zyklisiert mit 1C/1D bei 50°C) der Generation 2

(Q: Restkapazität, Li: Li-Gehalt in wt% in der Anode bzw. x in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , Fe: Fe-Gehalt, D: Elektrodenndicke und M: Flächenmasse, normiert auf die Werte der Referenzzelle)

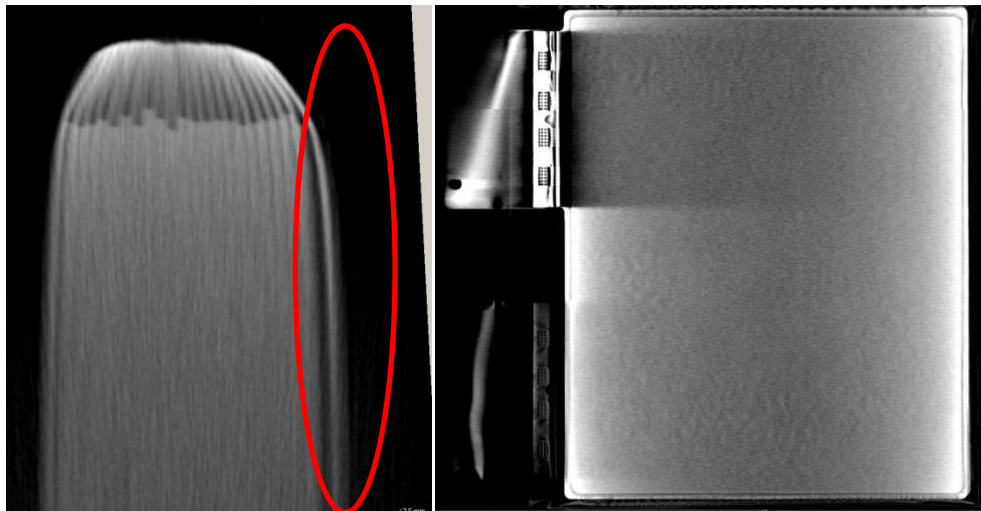
### Zusammenfassung:

Die irreversiblen Kapazitätsverluste von Anode und Kathode waren geringer als für die Elektroden der Zellen der Generation 1. Die Hauptalterungsquelle war der Verlust von aktivem  $\text{Li}^+$ . Sehr stark ausgeprägt war die Lösung von Fe aus dem Kathodenmaterial und dessen Abscheidung auf der Anode. Die Abscheidung erfolgte dabei nicht homogen über die ganze Zelle, sondern war lokal stark unterschiedlich ausgeprägt.

Innerhalb der Zelle waren deutlich geringere Gradienten der Alterung vorhanden als für die Zelle der Generation 1. Dabei war die Alterung („irreversibler Kapazitätsverlust“ der Anode und Verlust an aktivem  $\text{Li}^+$ ) auf der Ableiterfahnen-abgewandten Elektroden-seite geringfügig höher als in der Elektrodenmitte und in Ableiterfahnen-nahen Bereichen. Für die Kathoden wurden keine Gradienten für den „irreversible Kapazitätsverlust“ gefunden.

#### 5.4.3.4 CT Analyse der Zellen der Generation 2

Analog zur ersten Generation war im Projektplan eine Untersuchung mittel CT bei den Zellen vorgesehen. Da die Zellen ähnliche geometrische Abmaße aufwiesen, konnte durch die Kenntnis des Verfahrens und der entsprechenden Messtechnik ein ähnliches Ergebnis erwartet werden. Abbildung 93 zeigt beispielhaft zwei extrahierte Bilder aus dem CT-Rohbildmaterial.



**Abbildung 93: CT Aufnahmen von Zellen der zweiten Generation**

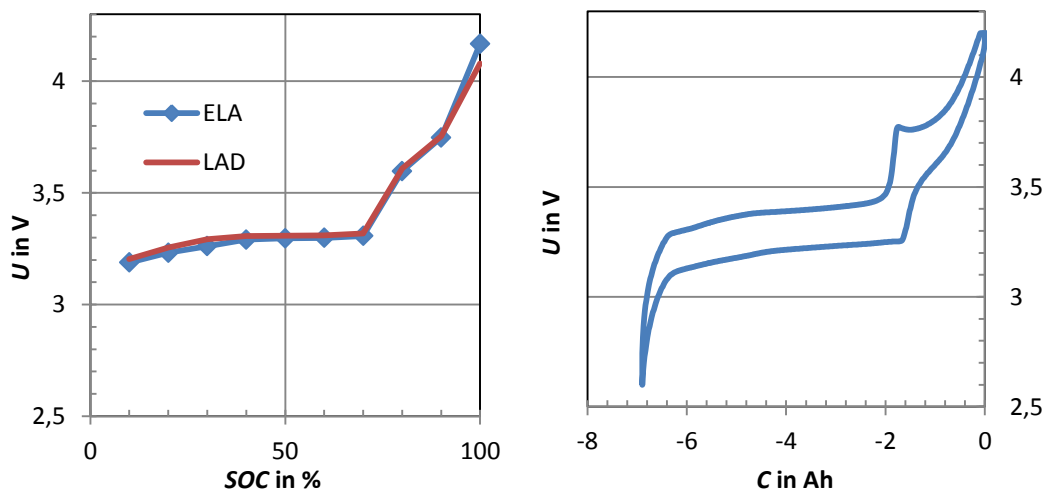
Deutlich zu erkennen sind die Ableiter im oberen Bereich der Zelle welche zu den Schweißpunkten (vgl. rechtes Bild) geführt werden. Leider bietet der Kontrast und die Auflösung keine Möglichkeiten Ableiter, Aktivmaterial und Separatoren eindeutig zu unterscheiden; das liegt zum einen daran, dass oftmals ähnliche Materialien (z.B. Metalle) verwendet werden, die im Röntgenspektrum sehr ähnliche Reflektions- und Absorptionseigenschaften aufweisen. Deutlich zu erkennen auf den lin-

ken Bild ist jedoch ein Gas/Lufteinschluss zwischen der ersten Anoden- und Kathodenschicht, hervorgehoben durch die rote Markierung. Hier zeigt sich das Potential von kontrastdominierten Verfahren wie CT. Allerdings eignen sich CT-Untersuchung an großformatigen Zellen lediglich für die Detektion großer Fehlstellen, Lufteinschlüssen oder Schweißungsproblemen. Die Computertomographie im Kontext Alterungsanalytik kann nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

#### 5.4.4 Test und Ergebnisse der Generation 3

##### 5.4.4.1 Lagerungstest

Die Generation 3 Zelle ist ein System mit einer 80% LFP und 20% NMC Kathode und verhält sich schon in der Leerlaufspannung entsprechend zweigeteilt (Abbildung 94, links). In diesem System wurde der Elektrolyt der Generation 1 verwendet, da dieser bei der Formierung der Zelle bessere Ergebnisse zeigte. Dennoch wurden im ersten Ladezyklus hohe irreversible Verluste gemessen, deren Ursache ungeklärt blieb. Erste Vortests deuteten auf schnelle Alterung bei erhöhten Temperaturen hin, allerdings zeigte die Zelle bei moderaten Bedingungen später bessere Alterungseigenschaften als erwartet.



**Abbildung 94: Spannungsverlauf der Generation 3 Zelle.**

**Links: Leerlaufspannung mit leichter Hysterese im LFP Bereich, keine CV Phase am Ende. Rechts: Lade- und Entladekurve mit Peak vor dem 2. Plateau. Es zeigt sich eine Spannungsüberhöhung beim Übergang vom LFP auf das NMC Potential**

Eine Lade- / Entladekurve der Zelle ist ebenfalls in Abbildung 94 (rechts) gezeigt. Besonders interessant ist der Übergangsbereich zwischen der-LFP Kurve bei etwa 3,3V zur NMC-Kurve bis 4,2V. Hier zeigt sich ein Peak der auf eine Innenwiderstandsüberhöhung hindeutet, wenn die Zelle geladen wird. Das NMC Material steuert nur etwa ein Fünftel der Zellkapazität bei, trägt demnach also bei einer 1C Ladung der Zelle (bezogen auf die gesamte Zelle) für sich genommen etwa 5C Strom (bezogen auf den Materialanteil NMC in der Kathode). Um zu überprüfen, ob die hohe relative Stromstärke für das kinetisch eher als langsam einzustufende

NMC-Kathodenmaterial zu zusätzlichen Schädigungen führt, wurde daher in der Testmatrix der Übergangsbereich zwischen NMC- und LFP-Kathodenbereich und deren Einzelbereiche mit den in der Tabelle 15 dargestellten Matrizen überprüft. Abbildung 95a und b zeigen die Ergebnisse der kalendarischen Alterungsversuche an den Zellen bei verschiedenen Temperaturen und 3,5V bzw. 3,8V. Bei diesen Kurven fällt auf, dass die Temperaturänderung von 30°C auf 40°C keinen Einfluss auf das Zellverhalten hat und lediglich die Spannung deutlich auf die Alterung einwirkt (vgl. auch Abbildung 95d). Bei 50°C wiederum zeigt sich ein starker Anstieg der Alterung. Zusammen mit den schlechten Ergebnissen der Vorversuche bei 60°C scheint hier eher ein Kipppunkt bei Temperaturen über 40°C erreicht zu werden, der einen zusätzlichen Alterungsprozess erzeugt, als das ein kontinuierlicher Temperatureinfluss diagnostiziert werden kann. Bis zu diesem Kipppunkt ist die Zellalterung vor allem hinsichtlich der Spannung sensitiv. Erst bei hohen Spannungen kommt auch ein deutlicher Temperatureinfluss hinzu (s. Abbildung 95c für den Temperatureinfluss bei 4,2V).

Hier zeigt sich nach 20 Tagen etwa eine Verdopplung der Alterung pro 10°C entsprechend eines Arrhenius-Verhaltens. Bei niedrigen Potentialen ist eine solche Abhängigkeit bei Generation 3 Zellen nicht sichtbar. Dies steht im Gegensatz zum Alterungsverhalten der Generation 1, welches über weite SOC-Bereiche gut mittels eines Arrhenius-Ansatzes beschrieben werden konnte. Es liegt die Vermutung nahe, dass bei der dritten Zellgeneration potentialabhängig unterschiedliche Alterungsprozesse angeregt werden und nicht nur ein einzelner Prozess beschleunigt wird. Besonders interessant ist hinsichtlich der post mortem Analyse an Generation 3, dass zwischen den einzelnen Versuchen keine Unterschiede in den anodenseitigen Lithiumgehalten gefunden werden konnte, wie in Abbildung 96 zu erkennen ist. Auch hier zeigt sich der Unterschied zur Generation 1, bei welcher auch der Li-Anteil in der Anode mit dem Kapazitätsverlust stieg, was als Hinweis für die SEI Bildung während der Alterung gewertet wurde. Auch die eher wurzelförmigen Kapazitätsverläufe der Tests legen einen Prozess ähnlich der SEI-Bildung nahe, der bedingt durch zunehmende Schichtdicke mit der Zeit langsamer abläuft. Der nahezu konstante Li-Gehalt der Generation 3 Anoden lässt allerdings eher auf einen anders gearteten Alterungseffekt schließen. Die Untersuchungen der Elektroden haben jedoch gezeigt, dass keine nennenswerten Schädigungen an den Aktivmaterialien aufgetreten sind. Ein einzelner Alterungsprozess konnte aus den kalendarischen Tests nicht schlüssig ermittelt werden.

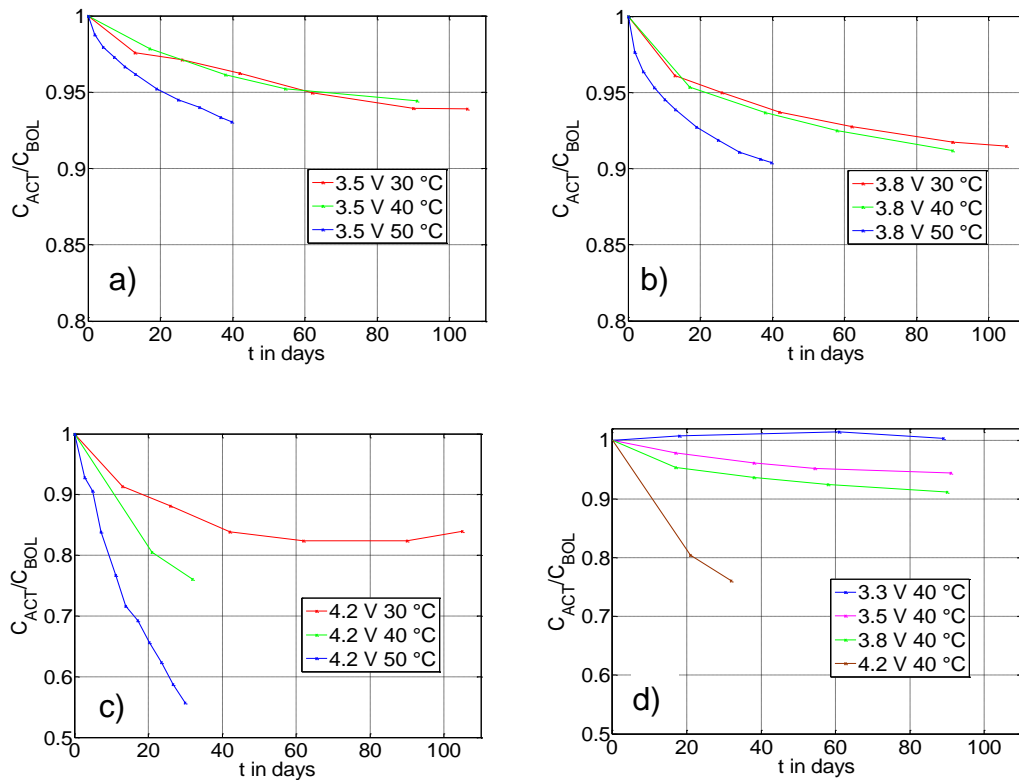


Abbildung 95: Kapazitätsverlauf der Generation 3 Zelle während einer Lagerung bei 3,5V, 3,8V und 4,2V und verschiedenen Temperaturen (a .. c), bzw. der Vergleich der unterschiedlichen Lagerspannungen/SOC bei 40°C (d)

### Li-Haushalt

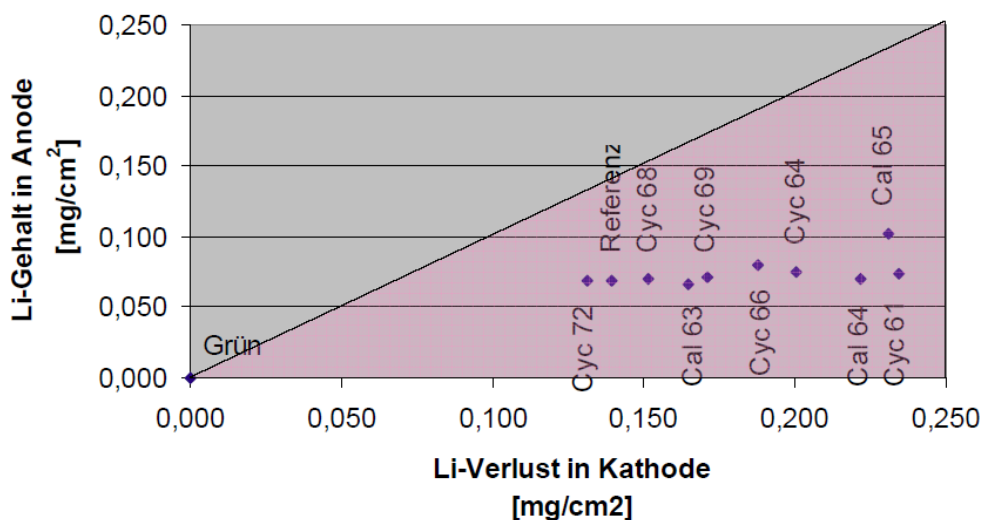
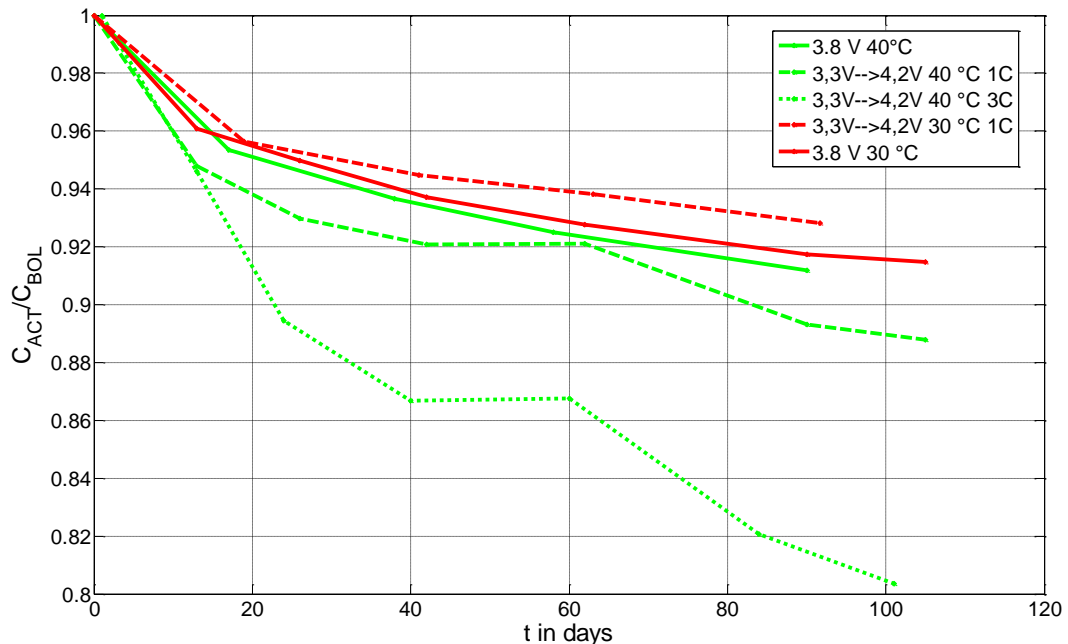


Abbildung 96: Auszug aus der ZSW post mortem Analyse: Bilanzierung des Lithiums in der Zelle

#### 5.4.4.2 Elektrische Zykientests

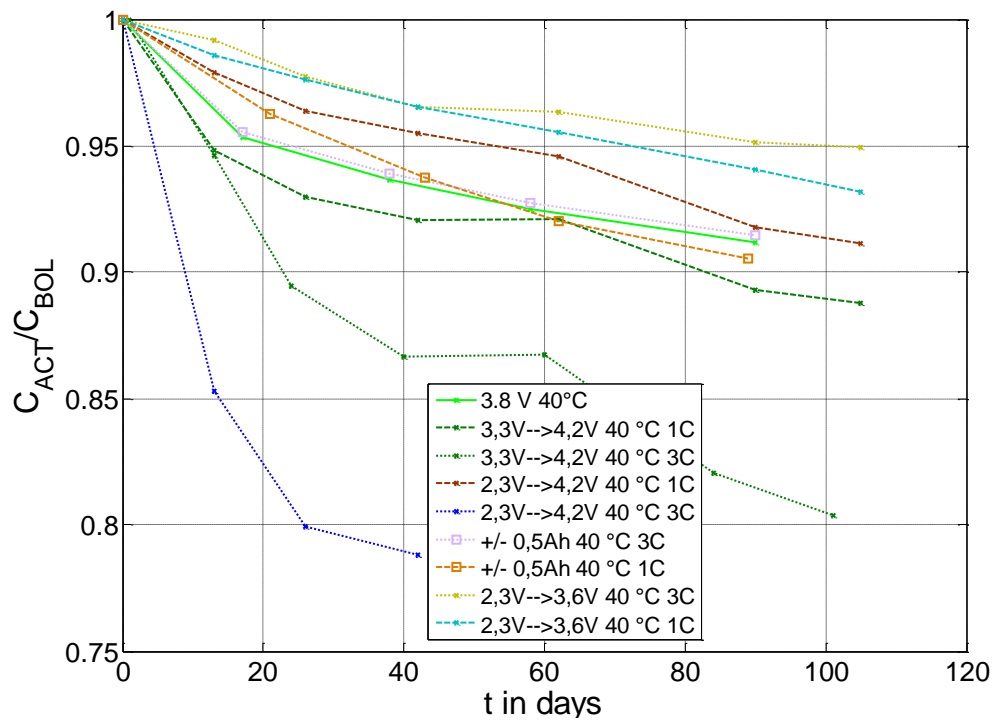


**Abbildung 97: Einfluss der Stromstärke bei 30°C und 40°C; zum Vergleich je einen Lagerungsversuch**

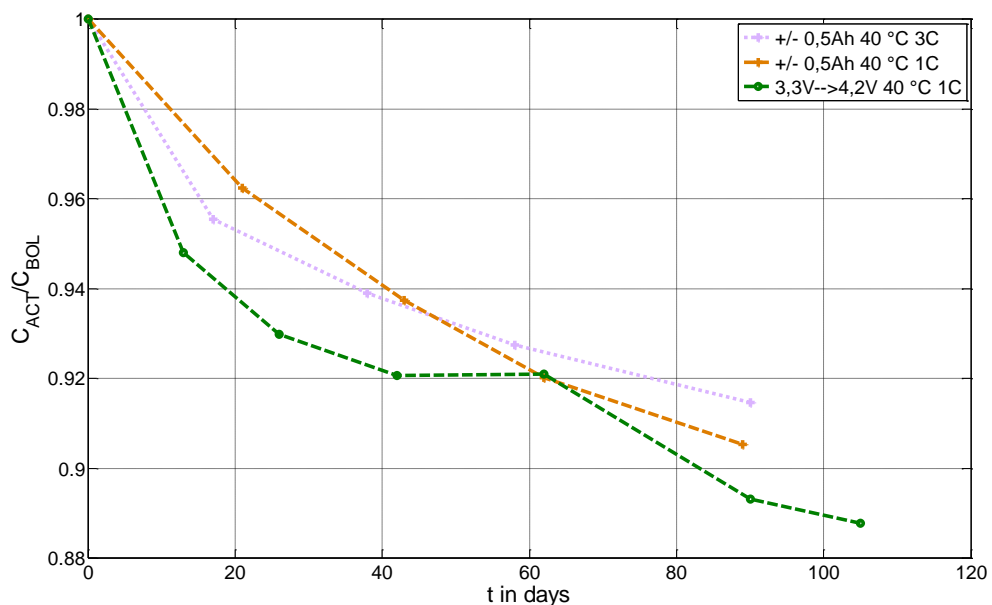
Abbildung 97 zeigt den Einfluss von Lade-Entladezyklen bei unterschiedlichen Stromstärken im NMC-Spannungsbereich. Erkennbar ist, dass die Unterschiede bei 1C Stromstärke gegenüber einem Lagerungstest ähnlicher Spannungslage nur gering ausfallen. Der Versuch mit 3C Stromstärke zeigt jedoch deutlich verstärkte Degradation. Entsprechend den vorherigen Erläuterungen war dieses Verhalten in gewissem Maße zu erwarten, da das NMC Kathodenmaterial am Ende der Ladung allein mit umgerechnet 15C belastet wird. In Abbildung 98 sind die verschiedenen Zyklenversuche bei 40°C dargestellt. Der oben genannte Teilzyklus bei 3C zeigt insgesamt das zweitschlechteste Alterungsverhalten in dem Test. Nur der Vollzyklus bei 3C altert noch stärker. Die Tests im Übergangsbereich (Ladung um 0,5Ah ab 3,3V und einer Entladung um 0,5Ah ab 3,6V), dargestellt in Abbildung 99, altern in etwa so wie die 1C Belastung im NMC-Potentialbereich und zeigen nahezu keine Stromabhängigkeit. Es fällt schwer aus diesem Verhalten einen Gesamttrend abzulesen. Abbildung 100 zeigt die relative Kapazität der Zyklenversuche bei 40°C, aufgetragen über die entladenen Amperestunden. Hieraus wird ersichtlich, dass kein einfacher linearer Zusammenhang mit dem Ladungsumsatz bezüglich der Alterung der 3C Tests im NMC-Potentialbereich besteht. Die Grafik zeigt auch sehr deutlich, wie stark der Einfluss der Exemplarstreuung bei diesen Tests im Falle starker Alterung ist. Die beste Zelle aus dem Test bei 3C im NMC-Potentialbereich (Zelle 17) liegt auf dem Niveau der Zellen im Test bei 1C im NMC-Potentialbereich. Die Tests zeigen außerdem, dass das Alterungsverhalten im LFP-Bereich genau umgekehrt ist, also die 3C Tests weniger altern als die 1C Tests. Dieser Trend bestätigt sich auch bei Temperaturen von 50°C wie Abbil-



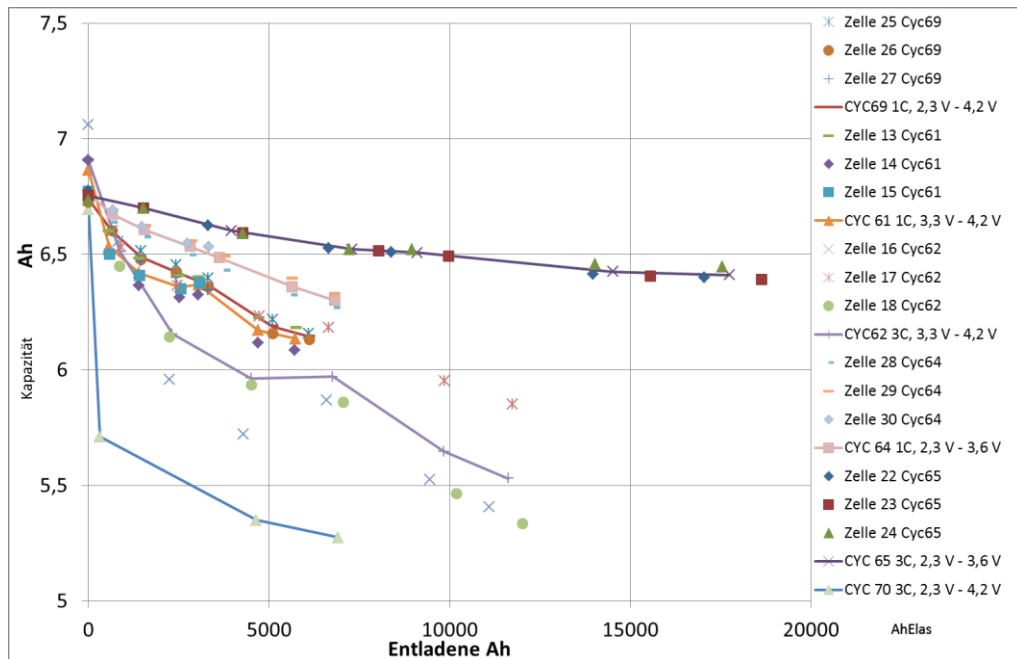
dung 101 zeigt. Dies erinnert an die Tests mit der Generation 2 (Abbildung 84). Der genaue physikalische Hintergrund dieses Phänomens bleibt weiterhin unklar.



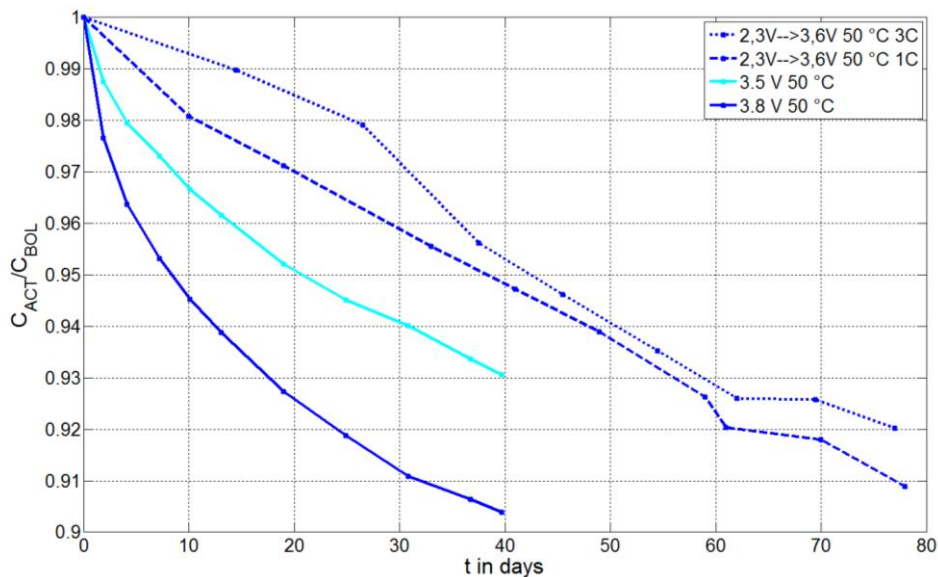
**Abbildung 98: Kapazitätsverläufe der Zyklentests bei Generation 3. Vergleich der 40°C Tests untereinander und mit dem 3,8V Lagerungstest**



**Abbildung 99: Kapazitätsverläufe der Zyklentests im Übergangsbereich bei Generation 3**



**Abbildung 100: Verlauf ausgewählter Zyklentests bei 40°C. Aufgetragen ist die Kapazität über die kumulierten entladene Amperestunden**



**Abbildung 101: Einfluss der Stromstärke bei 50°C; zum Vergleich zwei Lagerungsversuche**

Weder die post mortem Analyse noch die Alterungstests an der Generation 3 erlauben eindeutige Ergebnisse hinsichtlich der stattfindenden Alterungsprozesse. Ein Arrhenius-ähnliches Verhalten kann für den Großteil der Tests nicht gefunden werden. Eine Eingrenzung auf einzelne Alterungseffekte ist nicht möglich.

Es zeigt sich also bei der dritten Zellgeneration wieder die Schwierigkeit, einen Test sinnvoll zu beschleunigen, ohne zusätzliche Alterungsprozesse anzustoßen, die in einer realen Anwendung kaum oder gar nicht auftreten würden. Besonders bei einer Zelle in einem frühen Entwicklungsstadium treten immer wieder eine

Vielzahl unerwarteter Alterungsphänomene auf, die bedingt durch Interaktion miteinander die Interpretation der einzelnen Testpunkte erschweren.

#### 5.4.4.3 Post mortem Analyse der Generation 3

Von den Zellen der Generation 3 (mit Grafit-Anode und Blend-Kathode aus 20wt% NMC und 80% LFP) wurden eine ungealterte Referenzzelle (nach Formierung und EPIT) sowie 9 gealterten Zellen am ZSW geöffnet und analysiert. Die Alterung erfolgte gemäß den Testmatrizen in Tabelle 15, deren wesentliche Informationen für die post mortem untersuchten Zellen in Tabelle 18 zusammengefasst sind. Alle Zellen waren nur ca. 2 Monate im Test und die Kapazitätsabnahme lag – mit einer Ausnahme – bei 3 bis maximal 8%.

**Tabelle 18: Testdauer und SOH am Testende der *post mortem* analysierten Zellen der Generation 3**

Test-ID	Testbedingungen			Testdauer d	SOH %
	Temperatur °C	SOC %	Strom Lad/Entlad Lagerbed.		
Cal-63	40	3,5	Float	53	95,3
Cal-64	40	3,8	Float	56	92,5
Cal-65	40	4,2	Float	24	75,9
Cyc-68	30	2,3-4,2	1C/1D	59	94,2
Cyc-61	40	3,3-4,2	1C/1D	ca. 60	94,2
Cyc-64	40	2,3-3,6	1C/1D	ca. 60	96,6
Cyc-69	40	2,3-4,2	1C/1D	ca. 60	94,3
Cyc-72	40	Ü+/-0,5Ah*	1C/1D	61	92,0
Cyc-66	50	2,3-3,6	1C/1D	54	92,8

Optische Teilanalyse

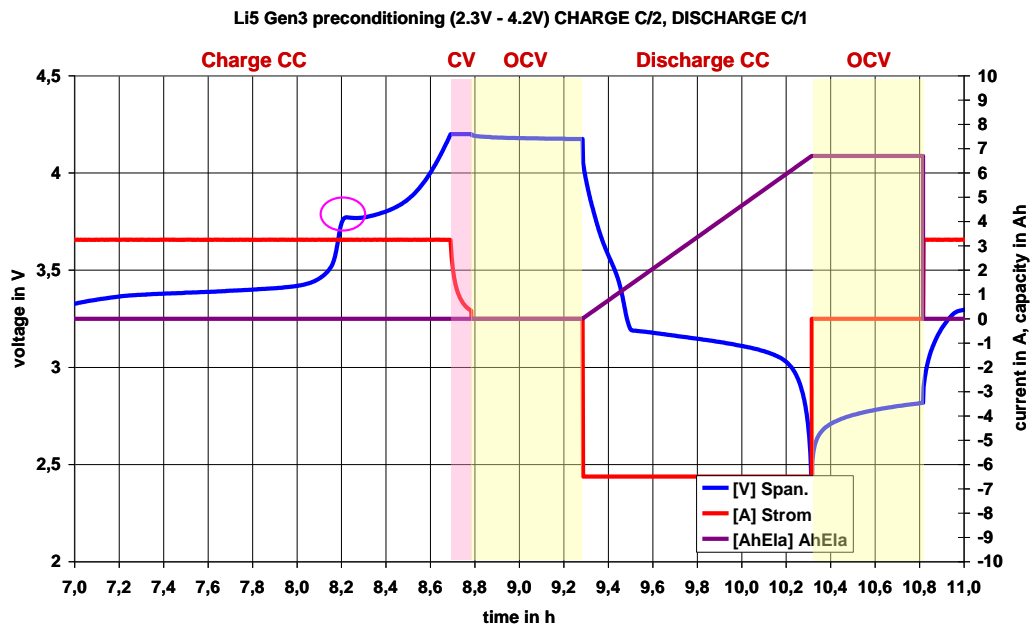
Analyse, punktuell

Analyse, orts aufgelöst

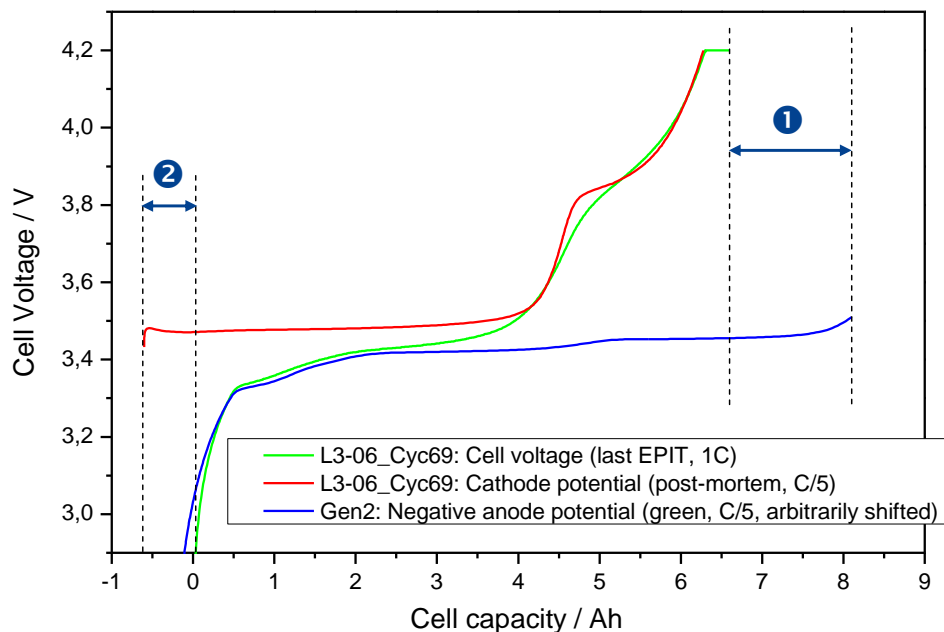
\*) Zyklisiert im Übergangsbereich LFP/NMC +/- 0,5 Ah

#### Analyse der Lade/Entlade-Spannungskurven der Vollzellen

Abbildung 102 zeigt eine typische Lade/Entlade-Spannungskurve einer Zelle der Generation 3. In der Blend-Kathode arbeiten die Komponente  $\text{LiFePO}_4$  in einem Potentialbereich von 3,4 bis 3,5V vs.  $\text{Li/Li}^+$  und die Komponente NMC im Potentialbereich von 3,7V bis ca. 4,2V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . (vgl. dazu auch die rote Kurve in Abbildung 103). Entsprechend findet man im Spannungsverlauf der Vollzelle eine Spannungsstufe zwischen 3,5 und 3,7V, die das Ende der Ladung der LFP-Phase und den Beginn der Ladung der NMC-Phase markiert. Zudem findet sich in der Vollzellenspannung eine kleine Spannungsstufe bei ca. 3,3 bis 3,4V, welche von einem Phasenübergang in der Grafit-Anode herrührt.



**Abbildung 102: Typische Lade/Entladekurve einer Vollzelle der Generation 3. Der Übergang zwischen LFP und NMC (bei ca. 8,2h) ist eingekreist**



**Abbildung 103: Analyse der Zellspannung und Elektrodenbalancierung einer Zelle der Generation 3. Aufbau der Zellspannung (grün) aus den in Halbzellen-Messungen gegen Li-Metall bestimmten Potentialen von Anode und Kathode**

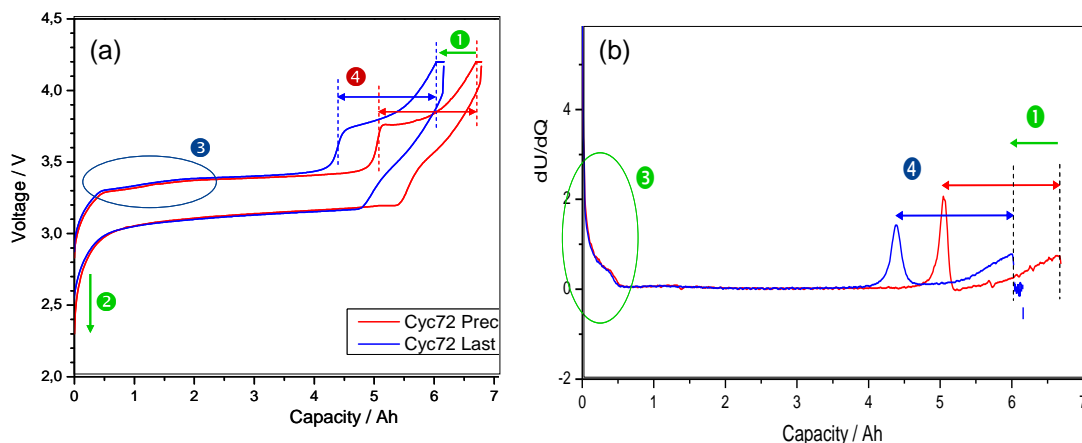
In Abbildung 103 wurde versucht, die Spannungskurve der Vollzelle aus den in Halbzellenmessungen gegen Li-Metall bestimmten Elektrodenpotentialen zusammenzusetzen. Dabei wurde die Potentialkurve der Kathode (durch Dehnung / Stauchung in x-Richtung) so angepasst, dass sie die Spannungsstufe bei 3,5 bis 3,7V sowie den Spannungsverlauf darüber möglichst exakt nachbildet. Die Anode wurde so angepasst, dass sie den Bereich bei 3,3 bis 3,4V nachbildet. Aus der relativen Lage von Anoden- und Kathoden-Potential sieht man, dass in der Zelle die

Anode überdimensioniert ist (Punkt 1 in Abbildung 103) und dass der Entladeschluss der Vollzelle durch die vollständige Entladung der Anode bestimmt ist während die Kathode noch teilgeladen vorliegt (Punkt 2).

Eine ähnliche Herangehensweise wurde gewählt, um aus der Änderung der Spannungsverläufe der Vollzelle während der Alterungstests auf Verschiebungen der Elektrodenbalance und Alterung (Kapazitätsabnahmen) der einzelnen Komponenten schließen zu können. Abbildung 104 zeigt als Beispiel die Zelle Cyc-72 vor dem Alterungstests (nach Formierung und EPIT) und nach einem zyklischen Alterungstest (Zyklisierung im Übergangsbereich zwischen LFP und NMC mit 1C/1D bei 40°C). Für die Zelle wurde, wie erwartet, eine Abnahme der Zellkapazität beobachtet (Punkt 1 in Abbildung 104a). Sowohl vor als auch nach dem Alterungstest ist in der vollständig entladenen Vollzelle die Anode vollständig entladen (Punkt 2). In der vom Grafit-Potential dominierten Region sind die Spannungskurven vor und nach der Alterung deckungsgleich (Punkt 3). D.h. es hat keine merkliche irreversible Alterung der Grafit-Anode stattgefunden (diese hätte in einer Verkürzung der Spannungskurve resultieren müssen).

Die Breite des Potentialbereichs zwischen 3,7 und 4,2V, in dem NMC arbeitet, ändert sich während der Alterung nicht (Punkt 4). D.h. auch die NMC-Phase altert nicht merklich irreversibel. Aussagen zur LFP-Phase sind nicht möglich, vermutlich altert aber auch diese Phase nicht merklich irreversibel (siehe Ergebnisse für die Zellen der Generation 2 in Abschnitt 5.4.3.3). Der Kapazitätsverlust der Vollzelle ist somit vom Verlust an aktivem  $\text{Li}^+$  in der Zelle dominiert, was die Elektrodenbalance während der Alterung verschiebt (Die Kathode verschiebt sich in Abbildung 104a nach links).

In Abbildung 104b sind für dieselbe Zelle die Ableitungen der Spannung nach der Kapazität ( $dU/dQ$ ) aufgetragen. In dieser Auftragungsart erscheinen die Spannungsstufen als Peaks und sind noch genauer analysierbar. Die Interpretation bleibt dieselbe.



**Abbildung 104: Vergleich der Spannungen einer Vollzelle der Generation 3 vor dem Alterungstests (nach Formierung und EPIT) und nach dem zyklischen Alterungstest**

(Zyklisierung im Übergangsbereich zwischen LFP und NMC mit 1C/1D bei 40°C). (a) Spannung, (b) Ableitung der Spannung nach der Kapazität (dU/dQ)

### XRD-Untersuchungen und Bestimmung der Kristallitgrößen

Eine nicht zyklisierte Kathode sowie Kathoden aus der Referenzzelle und den gealterten Zellen wurden mittels XRD untersucht, und aus den Ergebnissen die Gitterparameter, Elementarzellen-Volumina und Kristallitgrößen mittels „whole powder pattern decomposition“ berechnet.

Für die Phase  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  wurde von der nicht zyklisierten Elektrode über die Referenzzelle hin zu den gealterten Zellen eine leichte Zunahme des Elementarzellen-Volumens sowie eine Abnahme der Kristallitgrößen festgestellt. Für die Phasen  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{FePO}_4$  wurde in der gleichen Reihe eine geringfügige Verringerung der Elementarzellen-Volumina sowie der Kristallitgrößen gefunden. Die letzteren Ergebnisse stimmen mit jenen, die für die LFP-Elektroden der Zellen der Generation 2 gefunden worden sind (Abschnitt 5.4.3.3), überein.

### Auflösung von Übergangsmetallen aus der Kathode

Für alle Zellen wurden die Anoden mittels ICP-OES auf Spuren von Übergangsmetallen (Fe, Mn, Ni, Co) aus der Kathode untersucht.

Wie in Abbildung 105 gezeigt, wurden in den Anoden bis zu 130 ppm Fe gefunden. Die Gehalte schwankten dabei stark und unsystematisch zwischen den einzelnen Zellen. Diese Werte lassen sich gut mit den für die Zellen der Generation 2 gefundenen Fe-Werten von bis zu 1250 ppm vergleichen, wenn man berücksichtigt, dass der LFP-Anteil in den Zellen der Generation 3 nur 80wt% betrug und die Zellen der Generation 3 nur 1/6 der Zeit der Zellen der Generation 2 in den Alterungstests verbrachten.

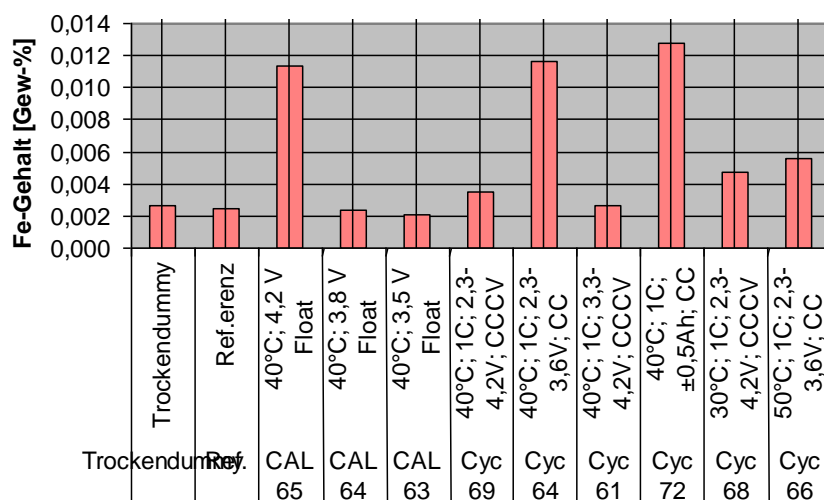


Abbildung 105: Fe-Gehalt in den Anoden der Zellen der Generation 3

Die Gehalte an Mn, Ni und Co lagen unter der Nachweisgrenze – im Unterschied zur Abscheidung von Mn, Ni und Co, die für Anoden der Zellen der Generation 1



gefunden worden waren (vgl. Abschnitt 5.4.2.3). Es kann spekuliert werden, dass sich die Anwesenheit von LFP in der Blendkathode auf die Auflösung und Abscheidung von Mn, Ni und Co auswirkt.

### Analyse der Kapazitätsabnahmen der Vollzellen und Kathoden:

Die Ergebnisse der Kapazitätsanalyse entsprechend dem in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten Modell und sind in Abbildung 106 dargestellt.

Die Kapazitätsverluste der Vollzellen lagen im Bereich bis 8%. Eine Ausnahme stellt die Zelle Cal-65 dar, für die punktuell Li-Abscheidung in der Zelle gefunden wurde, und die einen Ausreißer darstellt.

Die „irreversiblen Kapazitätsverluste“ der Kathode sind äußerst gering und liegen innerhalb des Signifikanzlimits der Messungen. Die vermeintlich negativen Werte für die „irreversible Kapazität“ könnten von Ungenauigkeiten der Messung für die Referenzzelle herrühren, auf die alle anderen Messungen normiert wurden. Der „reversible Kapazitätsverlust“ der Kathode, der ein Maß für den Verlust von aktivem  $\text{Li}^+$  in der Zelle (z.B. auf Grund von SEI-Wachstum auf der Anode) darstellt, erreicht Werte bis 19% (nach 2 Monaten Testdauer). Dies erscheint auf den ersten Blick hoch, verglichen mit Werten von bis zu 30% für Zellen der Generation 1 und bis zu 40% für Zellen der Generation 2 nach 12 Monaten Testdauer. Es gilt allerdings zu beachten, dass sich das SEI-Wachstum und die Kapazitätsabnahme mit der Zeit verlangsamen (vgl. [66] [67], sowie z.B. Abschnitt 5.4.2).

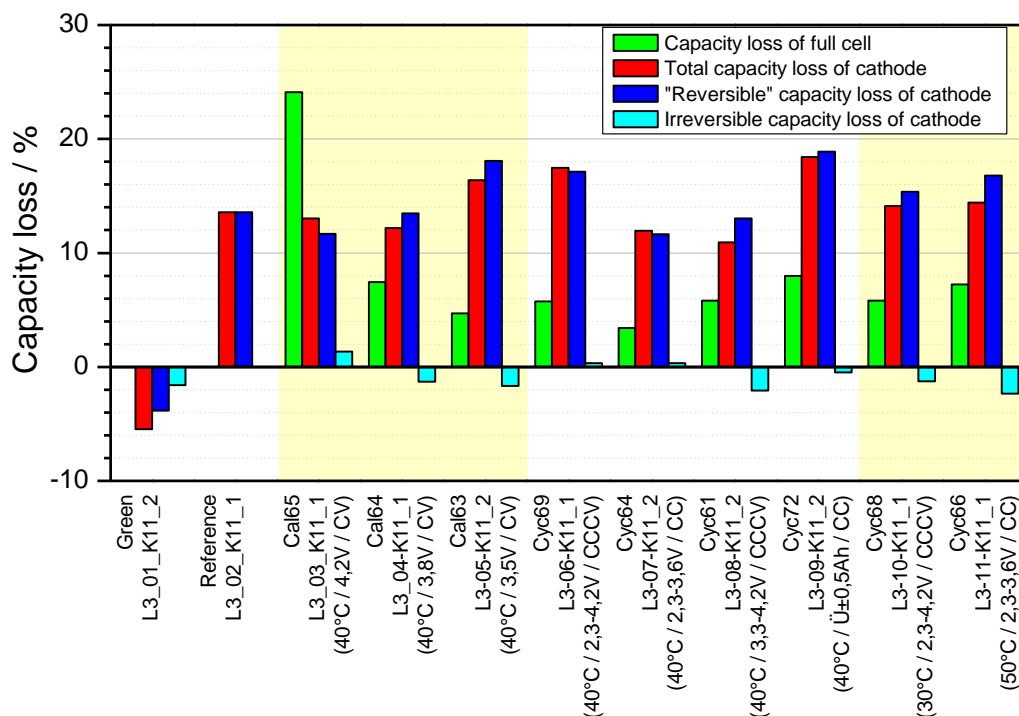


Abbildung 106: Alterungsanalyse für Zellen der Generation 3 auf Basis von Zyklisierdaten: Vergleich der Kapazitätsabnahmen von Vollzellen und Kathoden

## Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund der kurzen Testdauer von nur 2 Monaten und der geringen Alterung die Ergebnisse der detaillierten Analysen nahe oder sogar innerhalb der Schwankungsbreite der einzelnen Zellen und der Reproduzierbarkeit der Analysemethoden lagen. Signifikante Aussagen zu Alterungsphänomenen waren damit deutlich erschwert.

### 5.4.5 Test und Ergebnisse der Generation 4

Detaillierte Alterungstests an der Generation 4 konnten aufgrund der späten Verfügbarkeit und der geringen Stabilität der Zellen nicht durchgeführt werden. Orientierende Erstuntersuchungen sind im Zusammenhang mit der Herstellung der Zellen in Kapitel 5.1.5.5 dargestellt.

Aufgrund der fortgeschrittenen Projektzeit waren jedoch eine umfassende Optimierung von LCP-Kathode und Hochvoltelektrolyt, sowie die Festlegung passender Parameter für die Generation 4 Zellen nur eingeschränkt möglich. Insbesondere die Elektrolytmenge und die Elektrodenbalancierung waren nicht ausreichend aus Vorversuchen definiert. Tabelle 19 listet verschiedene Zellparameter auf, die für die Generation 4 Zellen untersucht und definiert wurden.

**Tabelle 19: Versuchsmatrix Generation 4 Demonstratorzellen**

Anode	Li-Tec (Labormaßstab), ca. 4mg/cm <sup>2</sup>
Kathode	beschichtet von ZSW, ca. 7mg/cm <sup>2</sup> 85% LCP, 10% Ruß
Kathodenmaterial	LCP, Charge 1209TY990 LCP, Charge Colpo 110AV
Kathodenableiter	blanke Al-Folie oder C-beschichtete Al-Folie
Elektrolyt	Generation 4-Projektelektrolyt
Elektrolytmenge	200 – 600µl pro Laborzelle

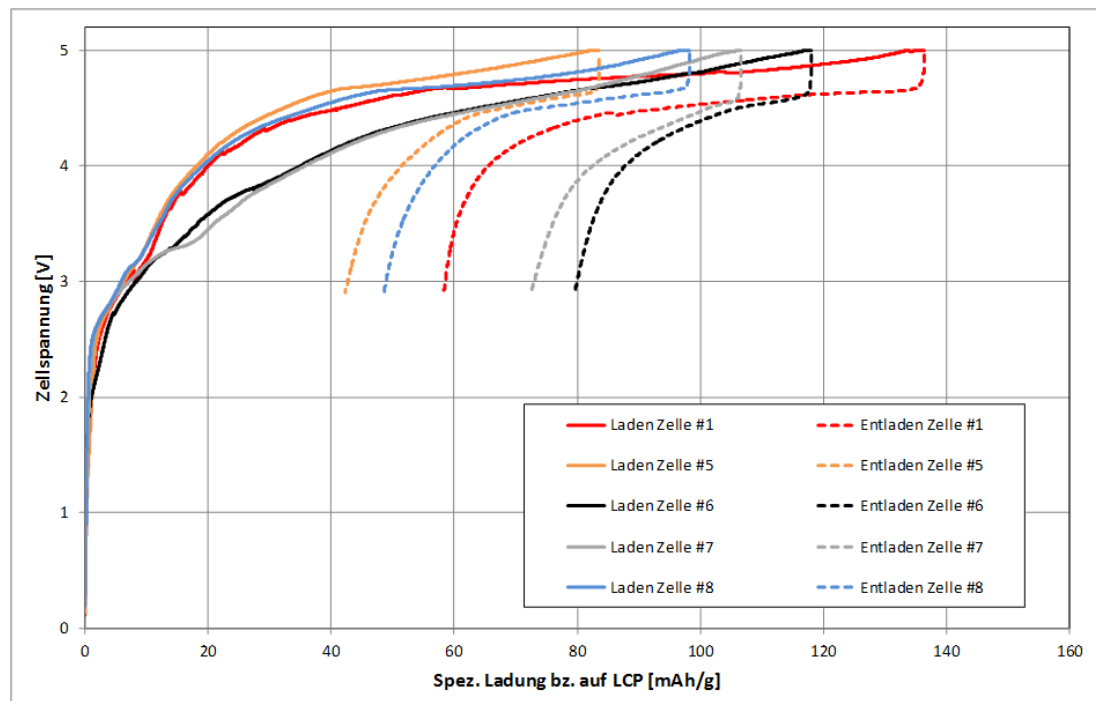
Dabei wurden Versuchsparameter zusammengestellt, die eine Bewertung der einzelnen Einflussfaktoren ermöglichen sollten (Tabelle 20).

**Tabelle 20: Parametersätze der Generation 4 Demonstratorzellen**

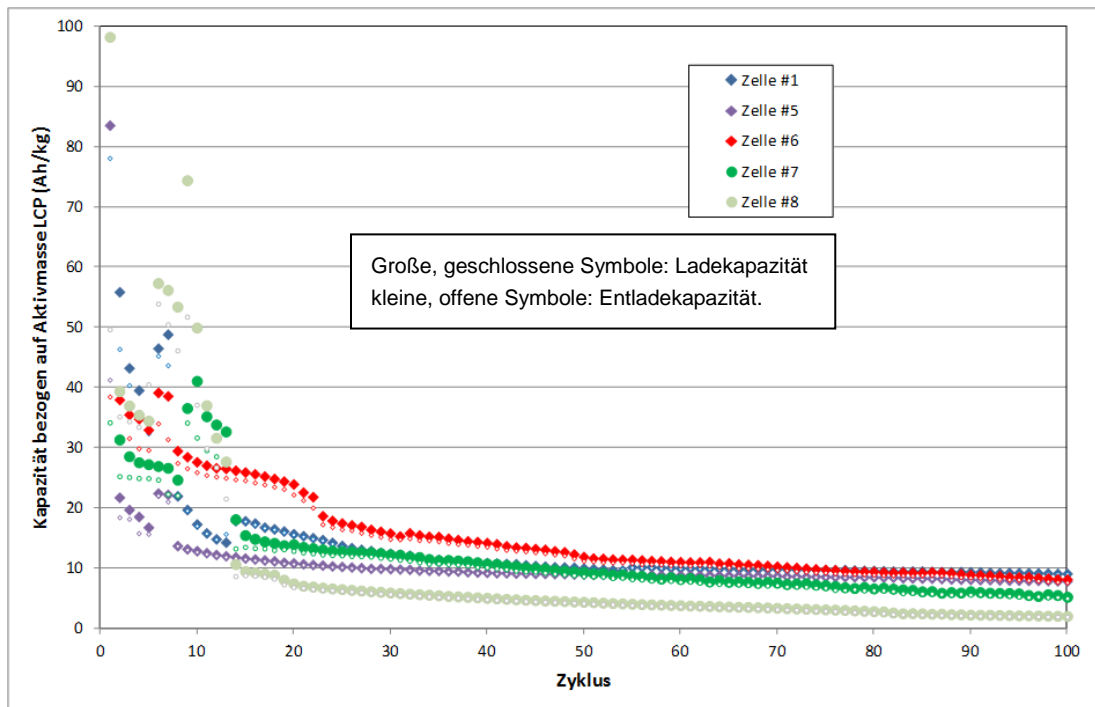
Zelle	Separator	Elektrolyt: Additivkonzentration	V Elyt (µl)	Kathode	Al
#1	Separion	doppelt	400µl	1209TY990	blank
#2	Separion	doppelt	200µl	Colpo 110	blank
#3	Polyolefin	doppelt	600µl	Colpo 110	blank
#4	Separion	doppelt	300µl	1209TY990	beschichtet
#5	Separion	doppelt	200µl	1209TY990	blank
#6	Polyolefin	doppelt	400µl	1209TY990	beschichtet
#7	Polyolefin	einfach	400µl	1209TY990	beschichtet
#8	Polyolefin	einfach	350µl	1209TY990	beschichtet
#9	Polyolefin	einfach	400µl	Colpo 110	beschichtet
#10	Polyolefin	einfach	350µl	Colpo 110	beschichtet
#11	Polyolefin	einfach	250µl	Colpo 110	beschichtet
#12	Polyolefin	einfach	300µl	Colpo 110	beschichtet

Die Generation 4 Demonstratorzellen wurden entsprechend der Vorversuche bis 5,0V geladen und nach max. 10 min Konstanzspannungsphase wieder entladen. Abbildung 107 trägt ausgewählte Generation 4 Zellen auf, die sich u.a. in der Elektrolytfüllmenge unterscheiden. Gemäß Vorversuchen von Projektpartnern ergab sich eine höhere Ladungseffizienz und Zyklenstabilität für Zellen mit hohem Verhältnis Aktivmasse LCP zu Elektrolytvolumen. Dieser Effekt konnte in Demonstrationszellen der Generation 4 weder anhand des Verlaufs des ersten Zyklus (Abbildung 107) noch aufgrund einer verbesserten Zyklenstabilität (Abbildung 108) für Zellen mit niedrigerer Elektrolytmenge belegt werden. Labor-testzellen, die mit 200µl Elektrolyt gefüllt wurden, zeigten nur noch eine geringe Elektrolytbefeuchtung und sind als grenzwertig trocken zu bewerten.

Neben der Elektrolytfüllmenge trat eine geringfügige Konzentrationsschwankung des Elektrolyt-Additivs auf, die auf die geringe Einwaage (im mg-Bereich!) und begrenzte Dosierbarkeit des Additivs bei der Elektrolytherstellung zurückzuführen ist. Der Einfluss der Additivkonzentration auf die elektrochemische Performance der Demonstratorzellen kann anhand der erzielten Ergebnisse als gering eingestuft werden. Der in Vorversuchen ebenfalls als Verbesserung ermittelte beschichtete Kathodenstromsammler zeigte in den Demonstratorzellen der Generation 4 keinen signifikanten Einfluss.

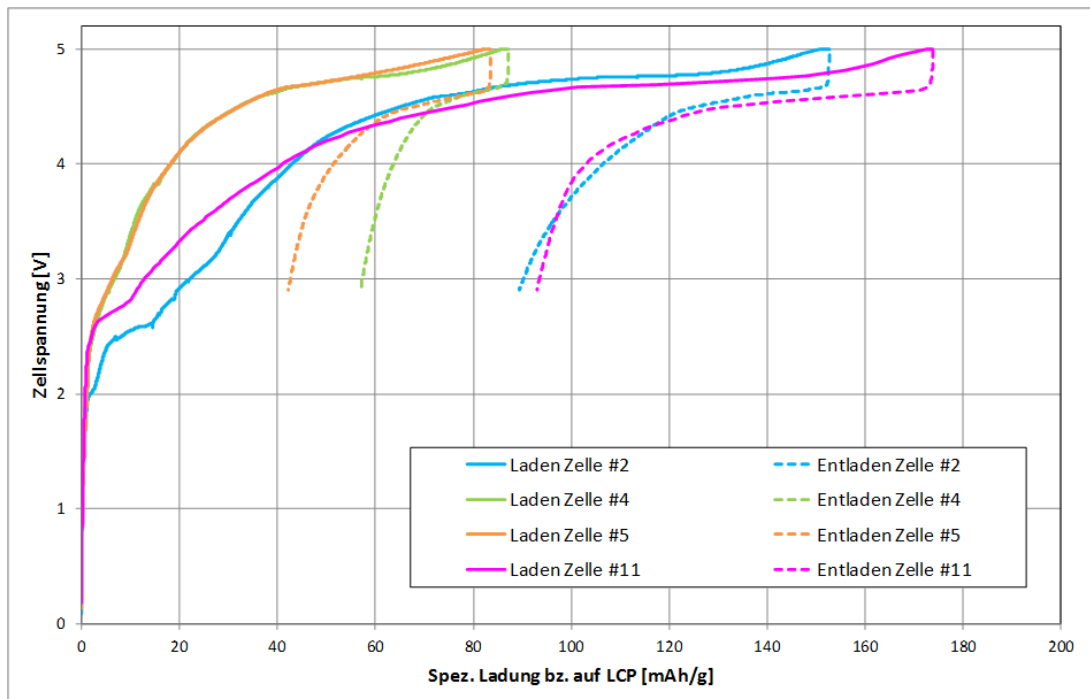


**Abbildung 107: Erster Zyklus von Demonstratorzellen der Generation 4 mit verschiedenen Parametern (vgl. Tabelle 20)**



**Abbildung 108: Zyklusstabilität für Demonstratorzellen der Generation 4 mit verschiedenen Parametern (vgl. Tabelle 20)**

Deutlicher erkennbar waren die Unterschiede zwischen zwei verschiedenen LCP-Materialien, hergestellt nach Südchemie-Verfahren („TY990“) bzw. ZSW-Verfahren („Colpo“), vgl. Abbildung 109. Das LCP „Colpo“ weist höhere Lade- und Entladekapazitäten, aber auch höhere irreversible Verluste auf. Der Effekt des beschichteten Stromsammlers ist erkennbar, fällt aber relativ gering aus.



**Abbildung 109: Erster Zyklus von Demonstratorzellen der Generation 4 mit verschiedenen LCP-Materialien (vgl. Tabelle 20)**

Die gewählte Versuchsmatrix musste aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten in der Entwicklung der Hochvoltzellen auf jeweils eine Zelle pro Parametersatz limitiert werden. Durch Kreuzvergleich lassen sich jedoch verschiedene Schlussfolgerungen treffen, auch wenn die Zellanzahl keine statistische Ergebnisbetrachtung ermöglicht.

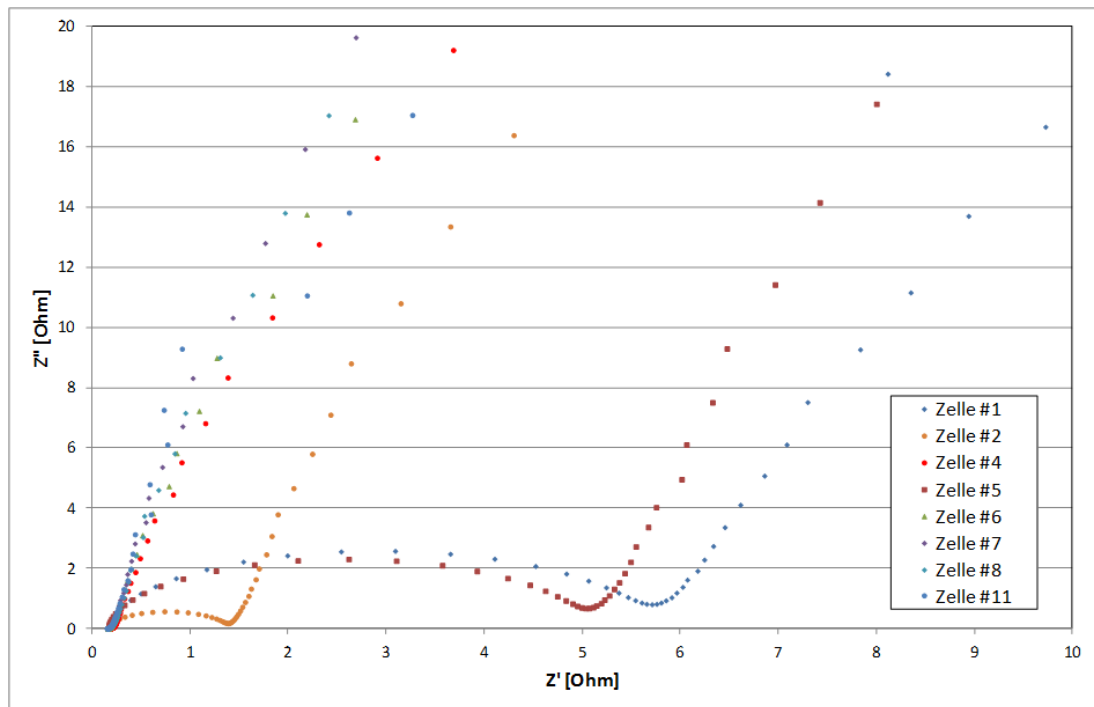
Insgesamt bleibt die elektrochemische Performance der Demonstratorzellen der Generation 4 deutlich hinter den Erwartungen zurück. Die erreichten Kapazitäten sind selbst im ersten Zyklus (Tabelle 21) weit unterhalb der theoretischen Energiedichte des LCP von 167mAh/g. Die Zyklenstabilität und das Kapazitätsniveau der Demonstratorzellen der Generation 4 sind unbefriedigend.

Neben den bereits beschriebenen Einflussfaktoren wirkt sich die auf zu optimistischen Annahmen basierende Zellbalancierung negativ auf die Resultate aus. Durch die unerwartet niedrige Kapazität der LCP-Kathoden hat die Anode eine deutliche Überbalancierung, die für das niedrige Kapazitätsniveau bei der Zyklisierung und die hohen irreversiblen Ladungsverluste im 1. Zyklus mit verantwortlich ist.

**Tabelle 21: Lade- und Entladekapazitäten sowie (irreversible) Verluste im 1. Zyklus der Demonstratorzellen Generation 4**

Zelle	Kap. 1. Lad [mAh/g LCP]	Kap. 1. Ela [mAh/g LCP]	Irrev. Kap. 1. Zyklus [%]
#1	136,39	78,10	43%
#2	152,64	63,30	59%
#3	190,18	91,05	52%
#4	87,25	30,30	65%
#5	83,55	41,27	51%
#6	118,04	38,48	67%
#7	106,64	34,19	68%
#8	98,22	49,66	49%
#9	170,27	73,81	57%
#10	190,04	106,08	44%
#11	173,86	80,90	53%
#12	160,92	61,49	62%

Es konnte eine deutliche Verbesserung der elektrochemischen Performance gegenüber ersten Laborzellen verzeichnet werden. Es muss jedoch festgehalten werden, dass diese noch nicht ausreichend ist. Abbildung 110 zeigt ausgewählte Impedanzspektren der Generation 4 Zellen nach der Formation. Einige Zellen zeigen zwar noch deutlich erkennbare RC-Glieder mit Widerständen im Bereich einiger Ohm, jedoch wurden in ersten Laborzellen und Halbzellen Polarisationswiderstände von bis zu 200Ω festgestellt (vgl. Abbildung 56).



**Abbildung 110: Impedanzspektren der Generation 4 Zellen nach der Formation (vgl. Tabelle 20)**

Als Verbesserung ist auch die Zyklenstabilität zu werten: Die Demonstratorzellen der Generation 4 konnten einige Zyklen ge- und entladen werden, bevor keine Kapazität mehr festgestellt wurde. Das war bei anfänglich hergestellten Laborzellen nicht der Fall.

Zusammenfassend zeigt sich, dass mit den erreichten Verbesserungen bzgl. des Kathodenmaterials und des Elektrolyten, sowie durch die durchgeführten Anpassungen, erhebliche Fortschritte erzielt wurden, auch wenn die im Projekt avisierte Zellperformance nicht belegt werden konnte. Die Verbesserungen sind als grundlegend zu bezeichnen, ein Durchbruch bzgl. der elektrochemischen Performance des LCP-Hochvoltsystems wurde jedoch nicht erzielt.

## 5.5 Alterungsmodell

### 5.5.1 Bestehende Modelle

#### 5.5.1.1 Literaturrecherche

Zu Beginn des Forschungsprojektes wurde eine umfangreiche Literaturrecherche zur Modellierung von Lithiumionen-Zellen durchgeführt.

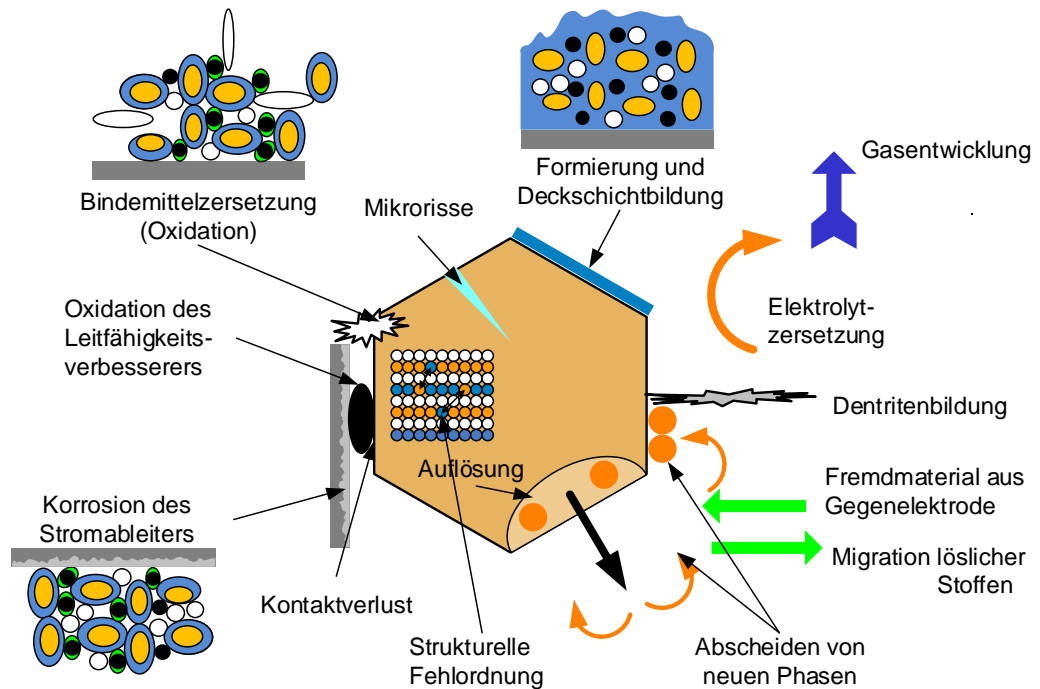
Zunächst wurden die unterschiedlichen Zellalterungsarten, die zugrundeliegenden Mechanismen und ihre wichtigsten Parameter aufgestellt. Zellalterung kann man grob in zwei Belastungsszenarien einteilen:

1. Kalendarische Zellalterung (primär Temperatur und Zellspannung)



2. Zyklische Zellalterung (SOC-Hub, Stromrate, Relaxationszeiten, Spannungsniveau ...)

Die wichtigsten Alterungsmechanismen sind in Abbildung 111 dargestellt.



Fehlerursache	negative Elektrode	positive Elektrode	Fehlerfolge	Fehlerfolge
Korrosion am Stromableiter	Cu Auflösung bei Umpolung	Al Auflösung bei schlechter Deckschicht	- Kontaktverlust - Abscheidung auf Gegenelektrode	R↑
Inertheit des Stromableiter	Legierungsbildung Li mit Cu	-	- Stabilitäts- und Leitfähigkeitsverlust	R↑
elektrochem. Stabilität Leitfähigkeitsverbesseres	-	Oxidation	- Kontaktverlust	R↑
elektrochem. Stabilität Bindemittel	Reduktion	Oxidation	- Stabilitäts- und Kontaktverlust	R↑
Rissbildung	mechanische Volumenarbeit Defoliation Co-Interkalation	mechanische Volumenarbeit	- Abbau der Aktivmaterialien	C↓
Stabilität Elektrolyt		Oxidation und Gasbildung	- Kontaktverlust	R↑
Stabilität Deckschichten	SEI löst sich auf oder bekommt Risse	Aktivmaterial ist im Elektrolyten reaktiv	- kontinuierlicher Li-Verlust	C↓
Fremdmaterial aus Gegenelektrode	Ablagerung von und Reaktion mit Metallen Ni, Co, Mn, Fe	Li Dentritenwachstum von Anode zur Kathode	- Alterung aufgrund Quereinflüsse - Kurzschluss oder Abbaureaktion - Strukturelle Fehlordnung	C↓

Abbildung 111: Veränderungs- und Alterungsprozesse an den Elektroden: Fehlerursachen und Fehlerfolgen

Viele dieser Mechanismen sind miteinander in komplizierter Art und Weise verknüpft, so dass eine Modellierung einzelner Aspekte sehr schwierig ist und unter Umständen zu anderen Ergebnissen als eine Gesamtbetrachtung der Zellalterung mittels messbarer Größen wie Kapazität, Leistungsvermögen und Innenwiderstand führt.

Die Modellierung kann im Wesentlichen in folgende Klassen aufgeteilt werden:

Elektrochemische Modelle (physikalisch-chemisch)	Gleichungen für Zellkinetik, Stofftransport und Berücksichtigung von Thermodynamik
Ersatzschaltbildmodelle (semiempirisch)	Einzelne Teilprozesse werden durch ein Zusammenspiel aus passiven Elektronikkomponenten (Kapazitäten, Widerstände und Induktivitäten) und Quellen (Strom und Spannung) dargestellt, um die dynamische Reaktion auf Belastungsprofile nachzubilden
Analytische Modelle (empirisch)	Interpolation und Extrapolation von reellen Zelldaten. Parametrierung aus Messdaten durch funktionale Darstellung
Lernende Modelle	Große Anzahl an Mess- und Felddaten, um mittels lernender Strukturen (bspw. neuronale Netze) die Alterungsfunktion anzutrainieren

Im Folgenden sind wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu den einzelnen Modellarten aufgezeigt:

Physikalisch-chemisch / elektrochemisch basierte Modelle:

- Santhanagopalan et al. [68] beschreiben ein einfaches physikalisches Modell, um den Kapazitätverlust während der Zyklisierung zu ermitteln.
- Safari et al. [69] zeigen die Entwicklung eines sogenannten „Single-Particle“-Modells unter isothermen Bedingungen mit Berücksichtigung des SEI-Wachstums.
- Christensen et al. [70] entwickeln ein mathematisches Modell zur Beschreibung von SEI-Wachstum und Lithium-Transport durch die Filmschichten.
- Ning et al. [71] stellen ein Modell vor, welches den Verlust von zyklisierbarem Lithium und das damit oft korrelierte Wachsen des Schichtwiderstands an der Anode beschreibt.
- Rong [72] zeigt ein Modell, das Vorhersagen für den Kapazitätsverlauf beschreiben kann.
- Brown et al. [73] stellen ein Impedanz basiertes Modell vor, das sowohl mikroskopische als auch makroskopische Effekte berücksichtigt.
- Spotnitz [74] entwickelt ein Modell, das den Kapazitätsverlauf bedingt durch SEI-Wachstum beschreibt.
- Ploehn et al. [75] modellieren den Verlust von Lithium bedingt durch SEI-Schicht-Aufbau und die Korrelation zur Dicke der aufgebauten Schicht.

Semi-Empirische-Modelle

- Schiffer et al. [35] beschreiben ein Modell für eine Bleibatterie basierend auf dem Ladungsdurchsatz.
- Liaw et al. [31] stellen ein einfaches Ersatzschaltbildmodell dar welche imstande ist den Kapazitätsverlauf abzubilden.

- Ramasamy et al. [76] zeigen exemplarisch den Kapazitätsverlust durch kalendarische Alterungstests und modelliert die Veränderung durch ein Ersatzschaltbildmodell mit zwei RC-Gliedern
- Cherif et al. [77] beschreiben die Parameterveränderungen beim „Shepherd-Modell“ am Beispiel einer Bleibatterie.

#### Empirische-Modelle

- Hartmann [78] zeigt in seiner Dissertation wie reale Fahrdaten für eine Alterungsmodellierung verwendet werden können.
- Shen et al. [79] zeigen auf, wie neuronale Netze für die Verwendung von Alterungsmodellierungen speziell den Kapazitätsverlauf einer Bleibatterie verwendet werden können.
- Thomas et al. [80] stellen den statistischen Effekt bei der Modellierung der kalendarischen Alterung dar.
- Salkind et al. [81] beschreiben in ihrer Veröffentlichung die Nutzung von Fuzzy-Logik für die Beschreibung von State-of-Health (SOH) und Ladezustand (SOC).
- Broussely [66] gibt eine Übersicht über die wichtigen Alterungsmechanismen und stellt eine Möglichkeit vor den Lithiumverlust während der kalendarischen Alterung zu berechnen.

Aufbauend auf der Literaturstudie wurden die vielversprechendsten Ansätze auf ihre Übertragbarkeit hinsichtlich des Projektes und der vermutlich anfallenden Datenmenge sowie Qualität detaillierter betrachtet. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass semi-empirische Alterungsmodellansätze für das Projekt am zielführendsten erschienen und demzufolge ein solcher Ansatz auch angewandt wurde.

#### 5.5.1.2 Schnittstellendefinition

Schnittstellen sind wichtig im Hinblick auf unterschiedliche Teilmodellierungen. Im Wesentlichen sind die geplanten Teilmodelle:

- Funktionales Modell
- Impedanzmodell
- Alterungsmodell
- Thermisches Modell

Es ergaben sich hauptsächlich Schnittstellen zwischen dem Alterungsmodell und dem thermischen Modell und weiterhin sind Schnittstellen zwischen dem funktionalen Modell und dem Impedanzmodell zu beobachten.

Die Hauptschnittstelle zwischen Alterungs- und thermischem Modell sind die Kapazitäts- und Innenwiderstandsverläufe bei identischen Bedingungen und variierenden Temperaturen, sowie die Korrelation mit der geometrischen Position bezo-

gen auf das Temperaturmodell. Es ergibt sich folglich, dass die Kapazitätsdegradation inhomogen über die Zelle verteilt ist.

Die beiden anderen Modelle beschreiben die Funktionalität der Zelle ergänzt durch die implizite Degradation. Im Wesentlichen sind die Schnittstellen hier die Strom- und Spannungsverläufe korreliert mit den Ergebnissen aus der Impedanzspektroskopie.

#### 5.5.1.3 Bewertungsmatrix und Priorisierung

Vorab liegen die Schwerpunkte auf der Beschreibung der Alterung und der thermischen Modellierung. Ein Verständnis von Alterung und die Auswirkungen auf thermische Eigenschaften der Zellen ist demzufolge das wichtigste Ziel des Modellierungsaspektes. Dem Hauptaspekt der Alterungsmodellierung wurde auch durch das Design der Messmatrix die höchste Priorität zugewiesen.

Im Nachhinein kann klar gezeigt werden, dass ein Impedanzmodell aufgrund der äußerst schwierigen Interpretierbarkeit und den Schwierigkeiten bei den Messungen nicht solide definiert werden konnte.

#### 5.5.1.4 Aus Modellen abgeleitete Vorgaben für die Messspezifikation

Es wurde in Erwägung gezogen, Reduktionen der Spezifikation und Testmatrix durch Vorabsimulationen vorzunehmen. Jedoch ist eine Modellierung ohne halbwegs zufriedenstellende Kenntnis der Zell- und speziell der Alterungseigenschaften nahezu unmöglich.

Die Erkenntnisse der Modellierung der ersten Zellgeneration wurden in Ansätzen auf die Messspezifikationen der zweiten und dritten Generation angewandt; als große Schwierigkeit muss jedoch angeführt werden, dass jede Generation ein nahezu vollständig anderes Verhalten aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Kathoden- und Elektrolytzusammensetzungen aufwies. Nach den Ergebnissen der Vortests wurde die Spezifikation zellspezifisch abgeändert.

### 5.5.2 Das phänomenologische Modell

#### 5.5.2.1 Grundlagen

Für das phänomenologische Modell wurde von Continental ein fundamentaler Ansatz für eine modellhafte Beschreibung des Alterungsverhaltens aufgestellt. Dabei wurde ein Superpositionsansatz für die zyklische und kalendarische Alterung gewählt, der die Temperatur, Ladezustand (SOC), Leistung und umgesetzte Energie ( $\Delta$ SOC) als wesentliche Einflussparameter betrachtet. Die Aufteilung der Einflussgrößen auf die Alterung im Stand (kalendarische Alterung) wie auch im Fahrbetrieb (zyklische Alterung) ist in Abbildung 112 schematisch dargestellt. Je nach Fahrzeugeinsatzbereich kann die Alterung stärker durch den zyklischen oder durch den kalendarischen Anteil beeinflusst werden. So überwiegt bei Personenkraftwagen die kalendarische Alterung beeinflusst durch die Umweltbedingungen

beim Parken, während bei Nutzfahrzeugen auch ein merklicher Anteil an zyklischer Alterung vorhanden ist. Zusätzlich kommen durch den Einfluss der Betriebsparameter und des Kühlungskonzepts deutliche Unterschiede bei der Alterung zustande, die jedoch letztendlich auf die bereits genannten Einflussgrößen reduziert werden können.

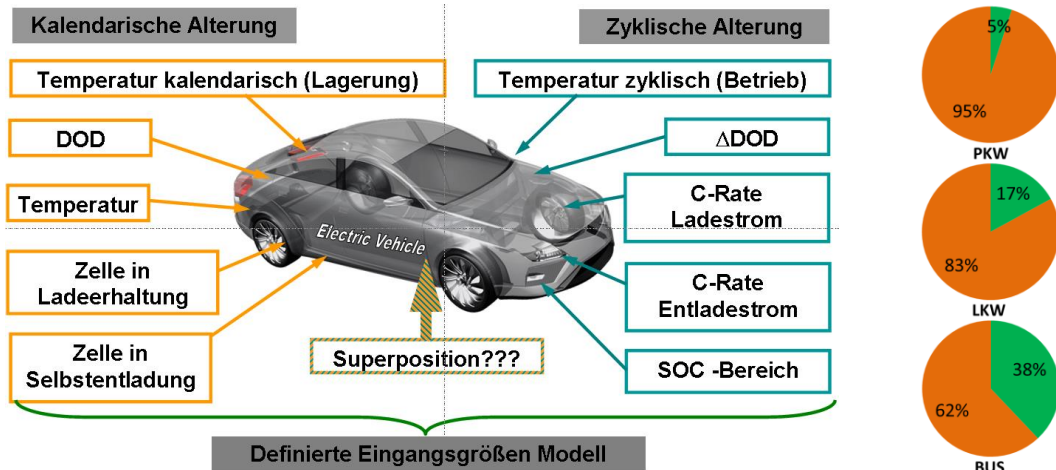


Abbildung 112: Einflussgrößen auf die Alterung eines Energiespeichers und typische Verhältnisse Fahren / Parken bei unterschiedlichen Fahrzeugtypen [82]

Basierend auf diesem Ansatz wurde eine Modellstruktur zur Beschreibung des Alterungsverhaltens von Lithiumionen-Zellen entwickelt. Die Struktur dieses phänomenologischen Modells ist in Abbildung 113 dargestellt.

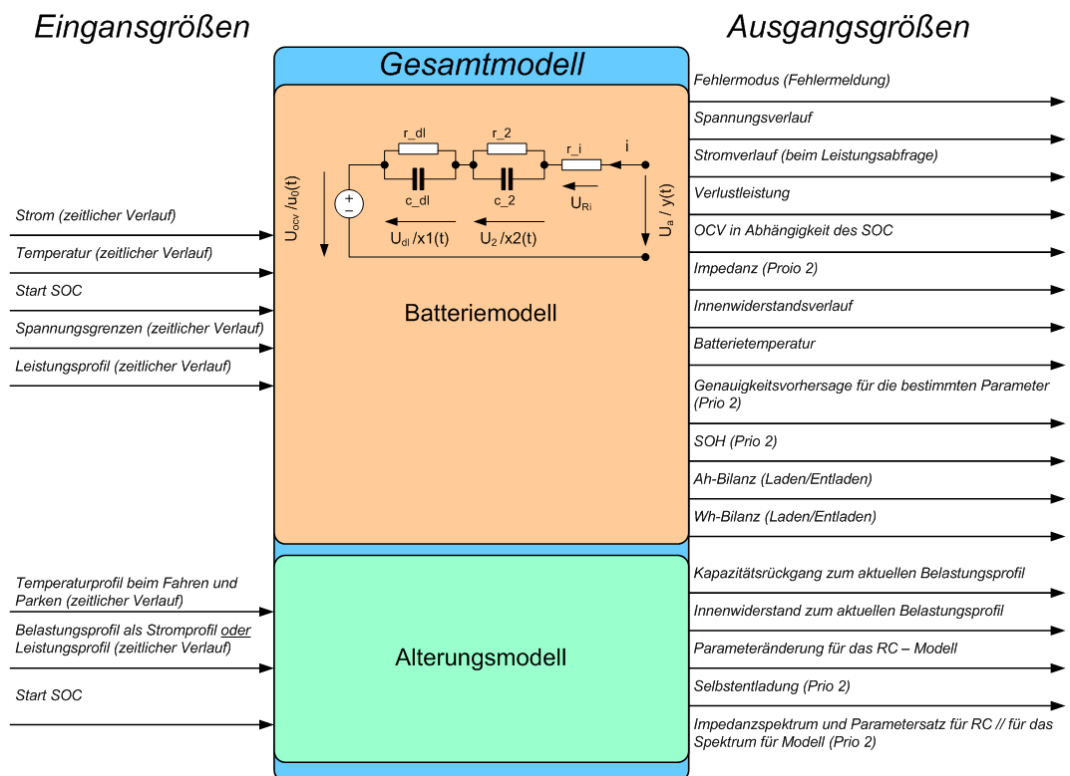
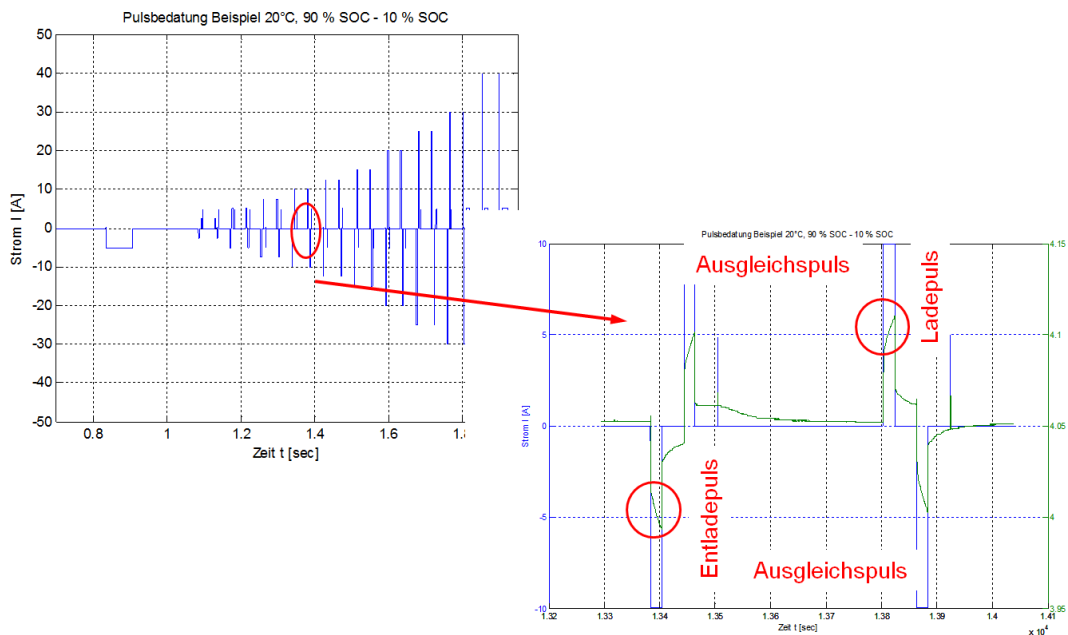


Abbildung 113: Struktur des phänomenologischen Modells zur Vorhersage des Klemmverhaltens von gealterten Lithiumionen-Zellen

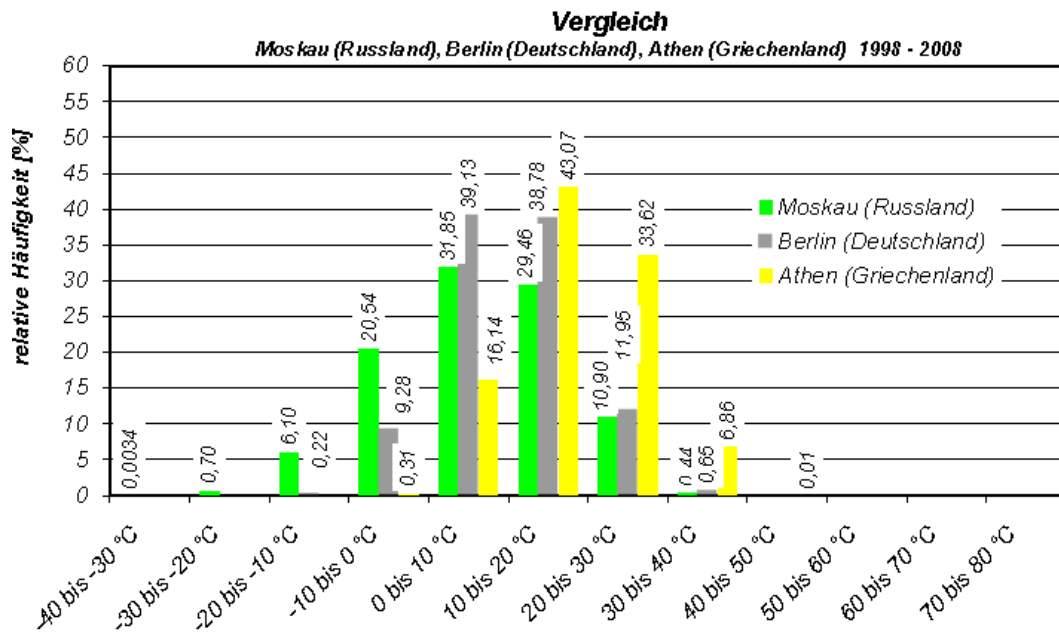
Das Modell besteht dabei aus zwei Teilen. Im Teil „Batteriemodell“ wird das elektrische Klemmverhalten der Batterie zum jeweiligen Alterungsstand in Abhängigkeit vom Strom, Temperatur, Start SOC und weiteren Rahmenbedingungen simuliert. Die Modellierung basiert dabei auf Ersatzschaltbildern, wie z.B. in Abbildung 113 dargestellt, und deren Parameter, die das Verhalten der Batterie bestimmen. Diese Parameter werden durch Pulsbedatung wie in Abbildung 114 ermittelt. Die Werte sind dabei abhängig vom Alterungsgrad der Batterie und müssen entsprechend nachgeführt werden. Dieser Alterungsgrad wird im zweiten Teil des Modells, im „Alterungsmodell“, bestimmt. Als Einflussgrößen werden dabei die Betriebsparameter bzw. Umweltparameter verwendet (Temperatur- und Belastungsprofile, Anfangsladezustand). Über diesen Modellblock werden die Parameter des Batteriemodellblocks für die Spannungsanpassung dem jeweiligen Alterungszustand gemäß angepasst (Rückgang der Kapazität und Zunahme des Innenwiderstandes).



**Abbildung 114: Pulsverlauf Generation 1 zur Modellbedatung**

Einer dieser Eingangsparameter ist die Umgebungstemperatur, die entsprechend bei Personenkraftwagen einen relativ hohen Anteil an der Alterung hat. Diese wird in Form von Temperaturhistogrammen für unterschiedliche Klimazonen zugrunde gelegt. Typische Histogramme für Moskau, Berlin und Athen spiegeln kalte, moderate und warme Klimazonen wider. Die relative Häufigkeitsverteilung der Temperatur an diesen Standorten ist in Abbildung 115 illustriert.





**Abbildung 115: Relative Häufigkeitsverteilung von Temperaturen an ausgewählten Standorten**

Für eine hinreichende Simulation des Zellverhaltens über die Lebensdauer sind zu jedem Zeitpunkt des Zellebens unter Berücksichtigung entsprechender Randbedingungen die Anpassung der Zellenparameter vorzunehmen, um so eine sichere Spannungssimulation, Leistungsvorhersage sowie Berechnung der Wärmeentstehung zu ermöglichen. In einer automobilen Applikation dieser Modelle darf die Leistungsvorhersage des Energiespeichers nur einen geringen Fehler aufweisen. Ist der Fehler zu hoch, pflanzt sich dieser in der Kette Energiespeicher – Wechselrichter fort und die Drehmomentverteilung im Gesamthybridsystem wird zunehmend falsch, so dass eventuell die Hybridstrategie nicht mehr greifen kann. Um alle Grenzwerte, wie z.B. die Zellspannung und die Zelltemperatur des Energiespeichers einzuhalten werden diese Daten als Vorhersagewerte dem Hybridsystem zur Verfügung gestellt.

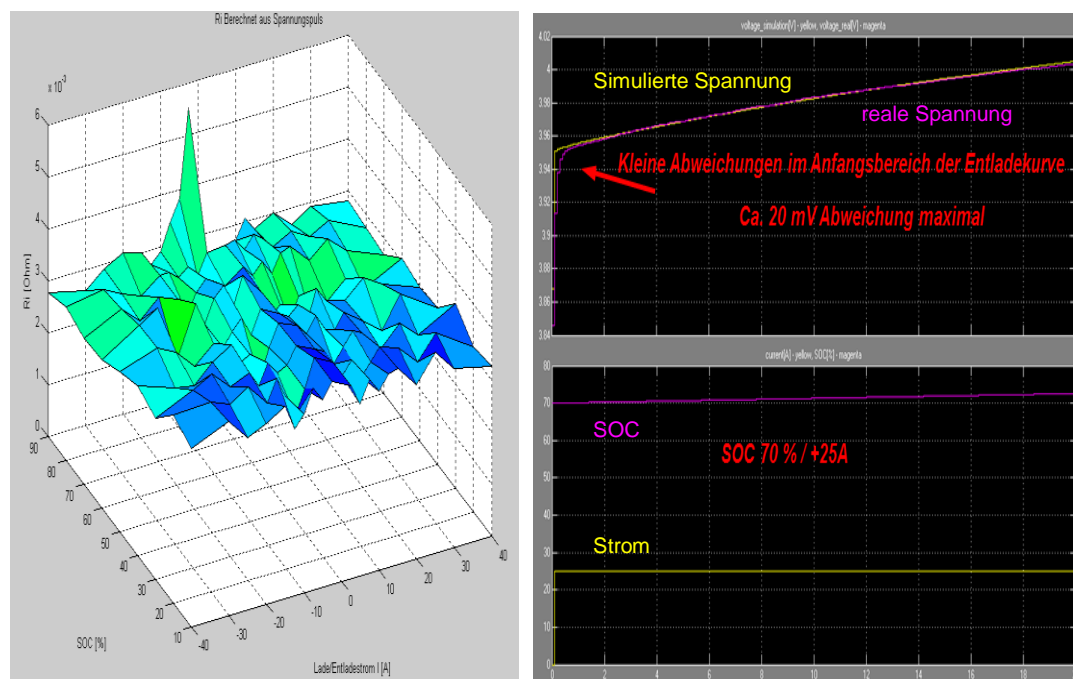
Die Algorithmen für die Alterungssimulation und Leistungsvorhersage wurden parallel zum Projekt bei Continental auch in die SW für das Batteriemanagementsystem aufgenommen.

Neben der Einhaltung der Betriebsparameter und deren Vorhersage muss auch der Alterungszustand überwacht werden. Die tatsächliche Alterung der Batterie soll parallel zur geplanten Alterung verlaufen. Die Betriebs-/Leistungsvorhersage ist nun so zu steuern, dass die geplante Lebensdauer der Batterie erreicht werden kann. Hierzu wurden Alterungsindikatoren für den Innenwiderstand und die Ist-Kapazität des Energiespeichers temperaturnormierte definiert. Des Weiteren wurde ein „End-Of-Life“ (EOL) Alterungszustand festgelegt, welcher nun über „härtere“ oder „weichere“ Lade- und Entladeströme an den Gesamtsystem-EOL-Punkt (Solllebensdauer) herangeführt werden kann [2].

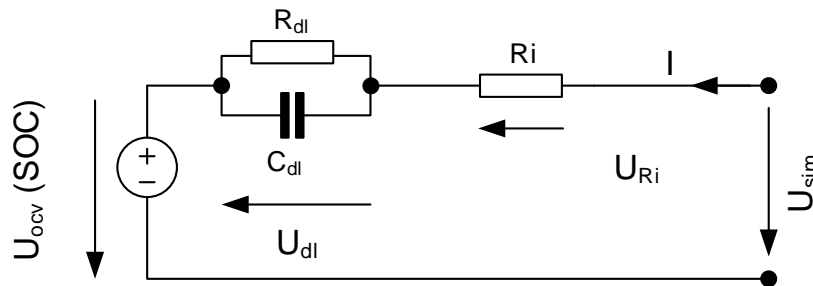
### 5.5.2.2 Batteriemodell zur Spannungssimulation und Strom-/ Leistungsvorhersage

Für die Modellierung der Spannung wurden zwei Lösungswege untersucht, die zwar das gleiche Modell als Grundlage verwenden, jedoch zur Ermittlung der Zellenparameter einmal Werte aus Entladepulsen (Zeitdomäne in Abbildung 114) verwenden, zum anderen Ergebnisse der Impedanzspektroskopie (Frequenzdomäne). Die Untersuchungen sollten zeigen, ob in dem angestrebten Anwendungsbereich (insbesondere bei hohen Lade- und Entladeströmen) die Modelliergenauigkeit der auf Impedanz basierenden Parameter größere Abweichungen zeigen, als bei Parametern, die auf Pulsen basieren.

1. Bei dem auf Impedanz basierenden Modell erfolgte die Modellierung anhand der Messungen und einer dahinter stehenden theoretischen Betrachtung, die dann die Abhängigkeit der Parameter definierte.
2. Der zweite Ansatz basierte auf einer rein mathematischen Umsetzung der aufgenommenen Kennlinien indem die Parameter variiert wurden, so dass die Summe der quadratischen Abweichungen zwischen den aufgenommenen Kurven und dem Modellierungsergebnis minimal wurde.



**Abbildung 116: Ermittelte Zellenparameter  $R_i$  für die Generation 1 in Abhängigkeit vom Ladezustand und Strom (links), sowie Vergleich der modellierten und gemessenen Spannungswerte anhand des erstellten Klemmspannungsmodells (rechts)**



**Abbildung 117: Ersatzschaltbild als Grundlage für die Ermittlung der Zellparameter und Basis zur Aufstellung des mathematischen Gleichungssystems**

Aus den ermittelten Parametern lassen sich entsprechend dem Ersatzschaltbild Abbildung 117 die Zustandsgleichungen aufstellen und als Basis für die Simulation verwenden. Dabei wird nach dem 2. Kirchhoff'schen Gesetz die simulierte Spannung anhand der Gleichungen für die einzelnen Teilspannung aufgestellt.

$$U_{sim}(t) = U_{OCV}(t) + U_{Ri}(t) + U_{dl}(t)$$

Nach dem 1. Kirchhoff'schen Gesetz ergibt sich für den Strom der Teilzweige des Ersatzschaltbildes:

$$I(t) = I_{R_{dl}}(t) + I_{C_{dl}}(t),$$

oder nach dem Ersatz durch das ohmsche Gesetz bzw. durch die Beziehung zwischen Strom und Spannung am Kondensator

$$I(t) = \frac{U_{dl}(t)}{R_{dl}} + C \frac{dU_{dl}(t)}{dt}.$$

Mit dem Umstellen nach der Größe  $U_{dl}$  erhält man

$$\frac{dU_{dl}(t)}{dt} = \frac{I(t)}{C_{dl}} + \frac{U_{dl}(t)}{R_{dl} \times C_{dl}}, \text{ bzw. } U_{dl}(t) = \int \left( \frac{I(t)}{C_{dl}} - \frac{U_{dl}(t)}{R_{dl} C_{dl}} \right) dt.$$

Eingesetzt in die Gesamtgleichung ergibt sich folgender Ansatz:

$$U_{sim}(t) = U_{OCV}(t) + R_i \cdot I(t) + \int \left( \frac{I(t)}{C_{dl}} - \frac{U_{dl}(t)}{R_{dl} C_{dl}} \right) dt$$

Mit den bekannten Größen  $C_{dl}$ ,  $R_{dl}$  und  $R_i$  aus der Parameterermittlung z.B. in Abbildung 116 (links) kann die Klemmspannung simuliert werden.

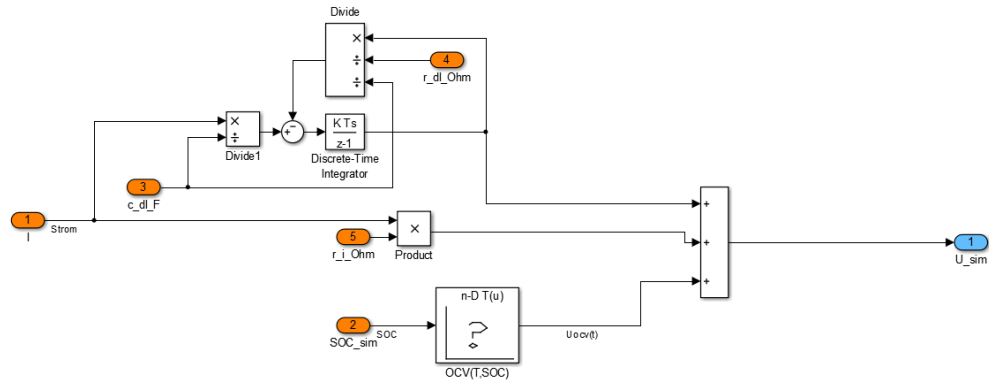
Um die Simulation der Spannung mit einer Abtastzeit  $T_s$  zwischen den einzelnen Simulationsschritten durchführen zu können, reicht prinzipiell die zeitdiskrete Lösung einer einfachen Differenzialgleichung für den zeitlichen Verlauf von  $U_{dl}$  aus:

$$U_{dl}(t + T_s) = U_{dl}(t) + T_s \cdot \left( \frac{I(t + T_s)}{C_{dl}} - \frac{U_{dl}(t)}{R_{dl} C_{dl}} \right).$$

Eingesetzt in obige Gleichung ergibt sich der Gesamtansatz mit

$$U_{sim}(t+Ts) = U_{OCV} + R_i \cdot I(t+Ts) + U_{dl}(t) + Ts \cdot \left( \frac{I(t+Ts)}{C_{dl}} - \frac{U_{dl}(t)}{R_{dl}C_{dl}} \right).$$

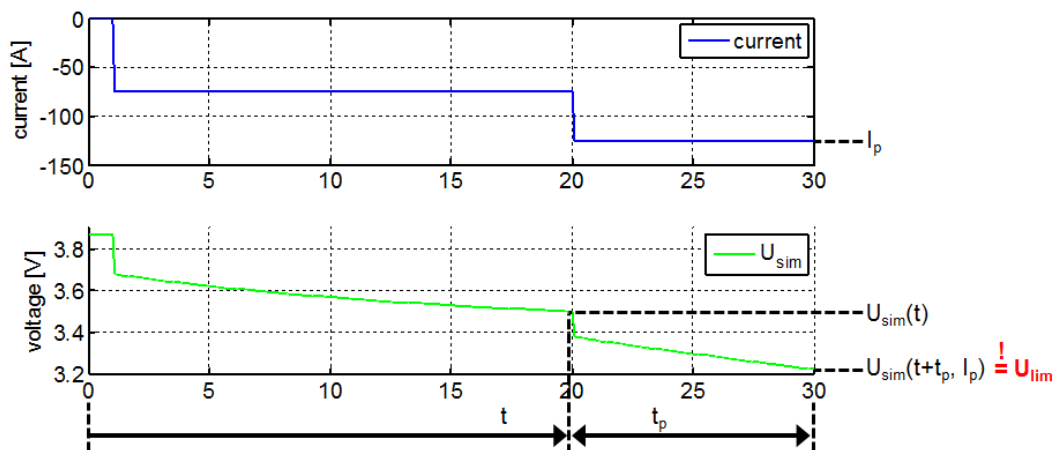
Damit lässt sich der Spannungsverlauf berechnen. Die Ruhespannung  $U_{OCV}$  ist dabei SOC abhängig, welcher über das Stromintegral ermittelt und jeweils aktuell angepasst wird.



**Abbildung 118: Modell für die Spannungssimulation**

Die Ergebnisse der Simulation sind in der Abbildung 116 (rechts) entsprechend dem Modell in Abbildung 117 dargestellt.

Eine theoretische Betrachtung der resultierenden Parameterabhängigkeit wurde nicht durchgeführt. Jedoch wurde untersucht, welches Modell sich für die Parameternachführung am besten eignet, wenn durch die Alterung der Zelle im Verlauf des Betriebs die Abweichung zwischen der simulierten und gemessener Spannung zu groß wird.



**Abbildung 119: Problematik der Stromvorhersage**

Gleichmaßen kann die Stromvorhersage (inklusive Leistungsvorhersage mit dem gleichzeitig simulierten Spannungswerten) durchgeführt werden. Ziel ist es, anhand des Modells vorhersagen zu können, mit welchem Strom  $I$  oder  $I_p$  (Pulsstrom

für eine Zeit  $t_p$ ) die Zelle geladen oder entladen werden kann, bevor die Grenzspannung  $U_{lim}$  erreicht wird (s.a. Abbildung 119).

Dabei wird die gleiche Ausgangsgleichung verwendet, wie bei der Ermittlung der Spannung (da es auf dem gleichen Modell basiert). Allerdings wurde hier ein analytischer Ansatz zur Lösung gewählt mit der bekannten Gleichung für den Spannungsverlauf am Ersatzschaltbild:

$$U_{sim}(t) = U_{OCV}(t) + U_{Ri}(t) + U_{dl}(t)$$

Die analytische Lösung für  $U_{dl}$  ist

$$U_{dl}(t) = U_{dl}(0) \cdot e^{-\frac{t}{R_{dl}C_{dl}}} + R_{dl} \cdot I(t) \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{R_{dl}C_{dl}}} \right).$$

Mit  $I(t)$  dem Strom für das Zeitintervall, das vorhergesagt werden soll, ergibt sich:

$$U_{sim}(t + t_p, I_p) = U_{lim} = U_{OCV}(t + t_p, I_p) + R_i \cdot I_p + U_{dl}(t) \cdot e^{-\frac{t_p}{R_{dl}C_{dl}}} + R_{dl} \cdot I_p \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t_p}{R_{dl}C_{dl}}} \right)$$

Die Änderung von  $U_{OCV}$  ist dabei eine Größe, die durch die Ruhespannungskurve (der Anstieg zwischen den beiden Punkten  $t$  und  $t + t_p$  wird durch die Konstante  $m$  beschrieben) und die Änderung des Ladezustandes beschrieben werden kann. Der Ladezustand bezieht sich wiederum auf den über die Zeit der Vorhersage entnommen Ladung mit dem vorhergesagten Strom, so dass sich für  $U_{OCV}$  folgende Gleichung ergibt:

$$U_{OCV}(t + t_p, I_p) = U_{OCV}(t) + t_p \cdot \left. \frac{dU_{OCV}}{dt} \right|_{I_p} = U_{OCV}(t) + m \cdot t_p \cdot \frac{I_p}{36 \cdot C_N}$$

Somit ergibt sich als Gesamtgleichung

$$U_{sim}(t + t_p, I_p) = U_{OCV}(t) + \frac{m \cdot t_p}{36 \cdot C_N} \cdot I_p + R_i \cdot I_p + U_{dl}(t) \cdot e^{-\frac{t_p}{R_{dl}C_{dl}}} + R_{dl} \cdot I_p \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t_p}{R_{dl}C_{dl}}} \right),$$

und nach Einsetzen der Grenzspannung  $U_{lim}$  und Umstellen nach  $I_p$  entsprechend:

$$I_p = \frac{U_{lim} - U_{OCV}(t) - U_{dl}(t) \cdot e^{-\frac{t_p}{R_{dl}C_{dl}}}}{\frac{m \cdot t_p}{36 \cdot C_N} + R_i + R_{dl} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t_p}{R_{dl}C_{dl}}} \right)}$$

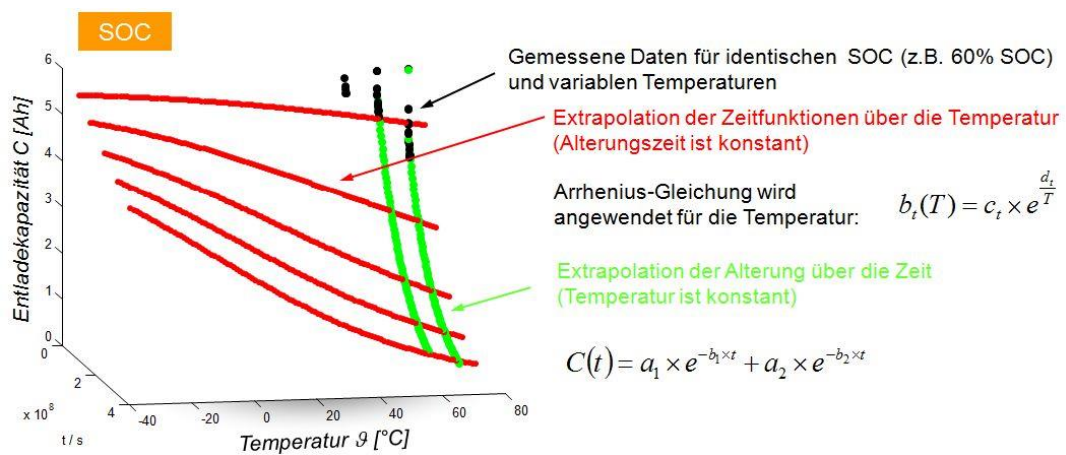
Mit der hier ermittelten Gleichung, mit dem vorhandenen Spannungsmodell und den ermittelten Parametern lässt sich entsprechend der maximale Peakstrom in Lade- und Entladerichtung vorhersagen.

### 5.5.2.3 Batteriemodell zur Alterungsvorhersage

Für die Erstellung des Batteriealterungsmodells mussten eine Vielzahl von Umwelt- und Betriebseinflüssen auf die Batteriealterung ermittelt werden.

Der für die Modellierung gewählte semi-empirische und ereignisorientierte Ansatz berücksichtigt im Prinzip auch die Superposition der zyklischen und der kalendarischen Alterung. Es wurde ein erstes Modell für die kalendarische (Abbildung 120) und ebenfalls für die zyklische Alterung gebildet.

Dabei lag der Fokus im ersten Schritt auf der kalendarischen Alterung (als Hauptinflussgröße der gesamten Alterung der Zellen). Als Basis zur Modellentwicklung diente der erarbeitete Modellansatz (s. Abbildung 113), der mit den verfügbaren Daten der Zellen der Generation 1 parametrisiert wurde.



**Abbildung 120: Modellierungsansatz der kalendarischen Alterung**

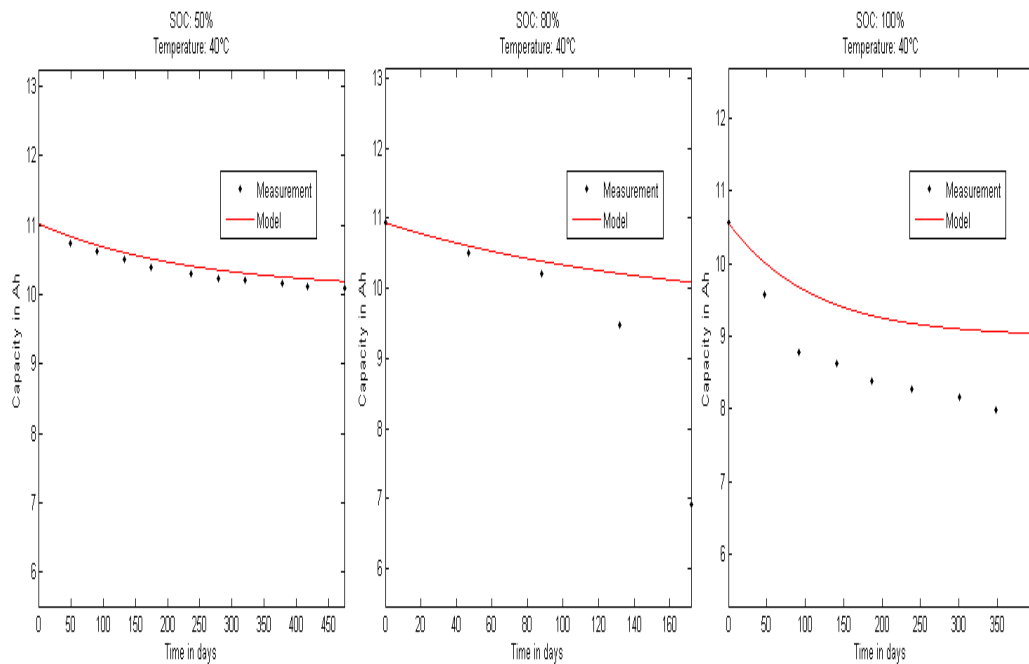
Zunächst wurden verschiedenen Fitting-Funktionen untersucht und Anpassung der Funktion an die ermittelten Werte optimiert. Anhand der Messergebnisse der kalendarischen Alterung bei verschiedenen Ladezuständen für die Generation 1 Zelle wurden exponentielle und Wurzel-abhängige Fitting-Funktionen parallel untersucht.

$$C(t) = a_1 \cdot \exp(-b_1 \cdot t) + a_2 \cdot \exp(-b_2 \cdot t)$$

$$C(t) = a_2 - a_1 \cdot \sqrt{t + a_3}$$

Nach der Aufstellung der Systemgleichungen und dem Fitten der Parameterfunktion ergab sich für Zellen der Generation 1 bei mittleren Temperaturen beispielhaft Abbildung 121 mit guter Übereinstimmung der Parameter bei mittlerem SOC, aber Abweichungen an den Rändern der Messmatrix, also bei hohem SOC.





**Abbildung 121: Vergleich von Messwerten und Modellierung bei verschiedenen SOC (50, 80, 100%) und mittlerer Temperatur von 40°C für Zellen der Generation 1**

Nach Definition der für die erzielten Werte besten Fitting-Funktion, wurde anhand der Fitting-Ergebnisse eine Parametermatrix für die Alterung erstellt, welche die Basis für den Kapazitätsrückgang in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Ladezustand der Zellen bildete. Ziel war es in diesem Arbeitsschritt die Alterungsrate (Ah/Tag) in Abhängigkeit von Temperatur und SOC aufzutragen und eine 3-dimensionale Fläche aufzuspannen. Mit Hilfe der 3-dimensionalen Fläche (Alterungsfläche) sollte dann durch physikalisch basierende Gleichungen eine Darstellung erfolgen, um Aussagen auch außerhalb des gemessenen Bereichs treffen zu können. Im Prinzip stellt das Modell einen Alterungszähler dar, der die täglichen Verluste an Kapazität bzw. die Zunahme des Innenwiderstands durch Aufsummierung darstellt. Dabei wurde als Grundlage der Temperaturabhängigkeit die Arrhenius Gleichung verwendet, die eine allgemeine Gültigkeit für die Alterung der Zellen unabhängig von der Zellenchemie hat. Erweitert wurde das Modell um die Abhängigkeit der Ruhespannung als Maß des Ladezustands der Zelle.

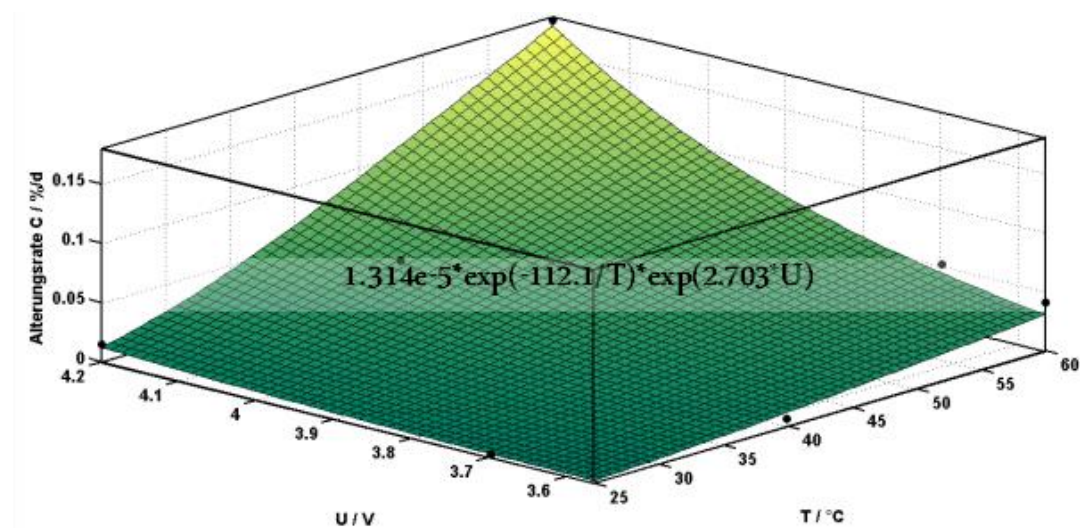
Die während der Versuchsphase ermittelten Werte wurden über die abgeleiteten Gleichungen gefittet, um eine Ergänzung der Zwischenwerte und eine einheitliche Messfortsetzung zu erhalten. Anschließend erfolgte die Ermittlung des dreidimensionalen Gesamtalterungsmodells für kalendarische Alterung.

Auch hier wurden mehrere Gleichungen zum Aufspannen des gesamten Alterungsbereichs der Zellen anhand der erzielten Alterungsdaten für die Parameter der Generation 1 untersucht. Am günstigsten erwies sich ein Gesamtparameterfit entweder durch eine e-Funktion mit beiden Einflüssen oder einer doppelten e-Funktion, die in Tabelle 22 farblich markiert sind.

**Tabelle 22: Untersuchung der Annäherungsqualität mit verschiedenen Gleichungen anhand der Alterungsdaten der Generation 1 Zelle**

$f(T,U)$	$a^* \exp(-b/T)^* U$	$a^* \exp(-b/T)^* (U-c)$	$a^* \exp(-b/T/U)$	$a^* \exp(-b/T)^* \exp(-c/U)$	$a^* \exp(-b/T)^* \exp(c^*U)$	$p_0+p_1T+p_2T^2+p_3TU+p_4U+p_5U$
SSE	0.01265	0.001869	0.008081	0.0007929	0.0006798	0.00101
R <sup>2</sup>	0.4755	0.9225	0.665	0.9671	0.9718	0.9582
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.4172	0.9032	0.6278	0.9589	0.9648	0.9163
RMSE	0.03749	0.01529	0.02996	0.009956	0.009218	0.01421

Das Gesamtergebnis zeigte den Schwerpunkt bei der Alterung durch den Temperatureinfluss, der wie erwartet, deutlich größer als der Spannungseinfluss war. Wie in Abbildung 122 dargestellt, tritt die maximale tägliche Alterung bei  $T_{max}$  und  $U_{max}$  auf, da hier der höchste Geschwindigkeit der Alterungsprozesse und die höchste Korrosion auftritt.

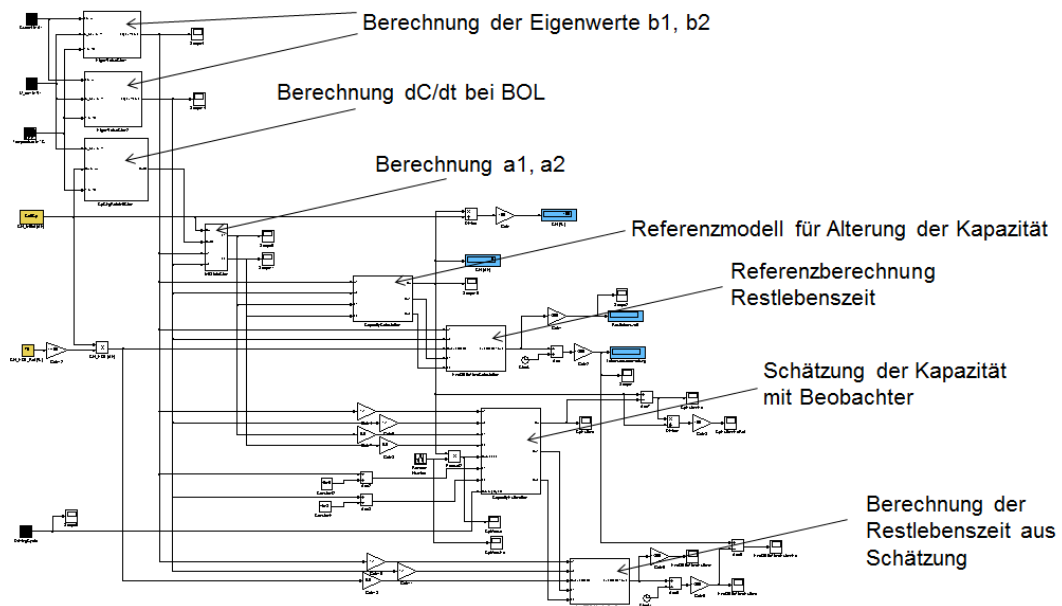


**Abbildung 122: Abhängigkeit der täglichen Alterung von Temperatur und Ladezustand der Zellen der Generation 1**

Mit dem derart ermittelten Parametermodell lässt sich schon sehr gut der Verlauf der Batteriekapazität bzw. des Innenwiderstandes über die Batteriebensdauer ermitteln.

#### 5.5.2.4 Grenzen der Alterungssimulation und Lebensdauervorhersage

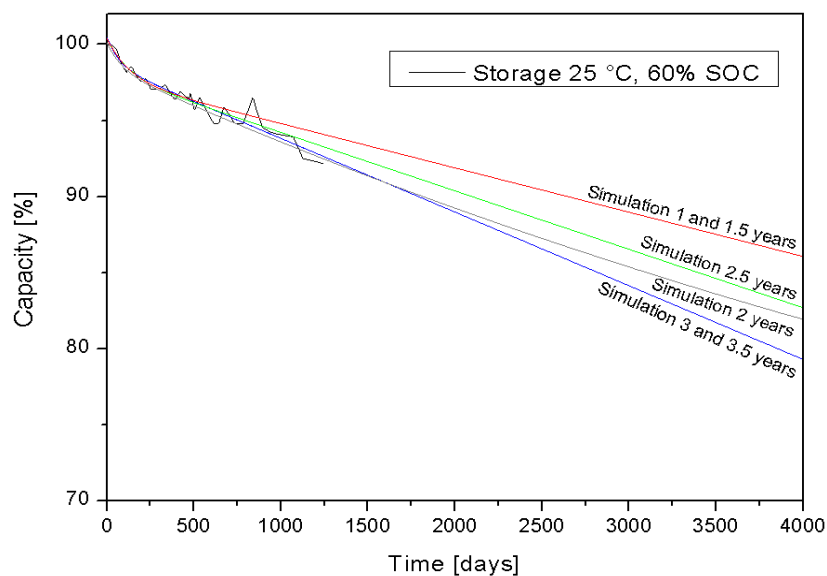
In den nächsten Schritten wurde versucht den Modellierungsansatz zu erweitern, um Lebensdauervorhersagen von 10 Jahre besser modellieren zu können. Das aktuelle Modell in Matlab-Simulink (Abbildung 123) bildet für die kalendarische Alterung und Lebensdauervorhersage eine gute Ausgangslage. Es wurde zusätzlich durch ein zyklisches Alterungsmodell erweitert, wobei anzumerken ist, dass vor allem die kalendarische Alterung zu der Gesamalterung der Zellen der Generation 1 beiträgt. Für weitere Alterungsmechanismen, wie z.B. Lithium-Plating, Verbrauch von Additiven oder Einfluss der Stromrate, muss das Modell weiter ausgebaut und weitere Tests zur Parametrisierung durchgeführt werden.



**Abbildung 123: Simulink-Modell für die Lebensdauervorhersage**

Problematisch wirkte hierbei die immer noch relativ kurze Prüfdauer der Zellen (ca. 1 Jahr) und die gewünschte Vorhersage einer langen Lebensdauererwartung von >10 Jahren, was sich negativ auf die Genauigkeit der Lebensdauervorhersage ausgewirkt hat. Daher wurde das Modell anhand mehrerer Datensätzen aus Prüfungen der Zellen der Generation 1 validiert.

Anhand weiterer projektfremder Zellen wurde festgestellt, dass für eine Lebensdauervorhersage von 10 - 15 Jahren eine Datenbasis von mindestens 3 Jahren oder mehr vorliegen muss, um eine akzeptable Vorhersagegenauigkeit zu erzielen. Die sich ergebenden Unterschiede bei der Simulation basierend auf verschiedenen Prüfdauern sind in Abbildung 124 zu entnehmen.



**Abbildung 124: Unterschiede der Lebensdauersimulation bei verschiedenen Datenbasen**

Auch Tabelle 23 vergleicht das nach einer bestimmten Parameterbestimmungszeit simulierte Endergebnis mit dem tatsächlichen Ergebnis. Abweichungen von weniger als 30% werden erst bei Testzeiten in der Größenordnung von 1/3 der tatsächlichen Lebensdauer erreicht. Die typische Testzeit für die Zellen der Generation 1 beläuft sich um 1-1,5 Jahre weshalb akzeptable Ergebnisse erreicht wurden. Es wäre also eine gute Lebensdauervorhersage für ca. 5 Jahre möglich.

**Tabelle 23: Darstellung des Einflusses der Messdauer auf die Qualität der vorhergesagten Lebensdauer mit der prozentualen Abweichung vom tatsächlich erreichten Referenzmesswert (\*)**

Prüftage	Errechnete Tage bis EOL Grenze von 70 %	Abweichung [Tage]	Abweichung [%]
1317	1359*	0	0
1288	1361	2	0,1
1085	1437	78	5,7
945	1410	51	3,8
727	1401	42	3,1
517	1447	88	6,5
351	860	-499	-36,7
175	616	-743	-54,7

#### 5.5.2.5 Thermisches Modell

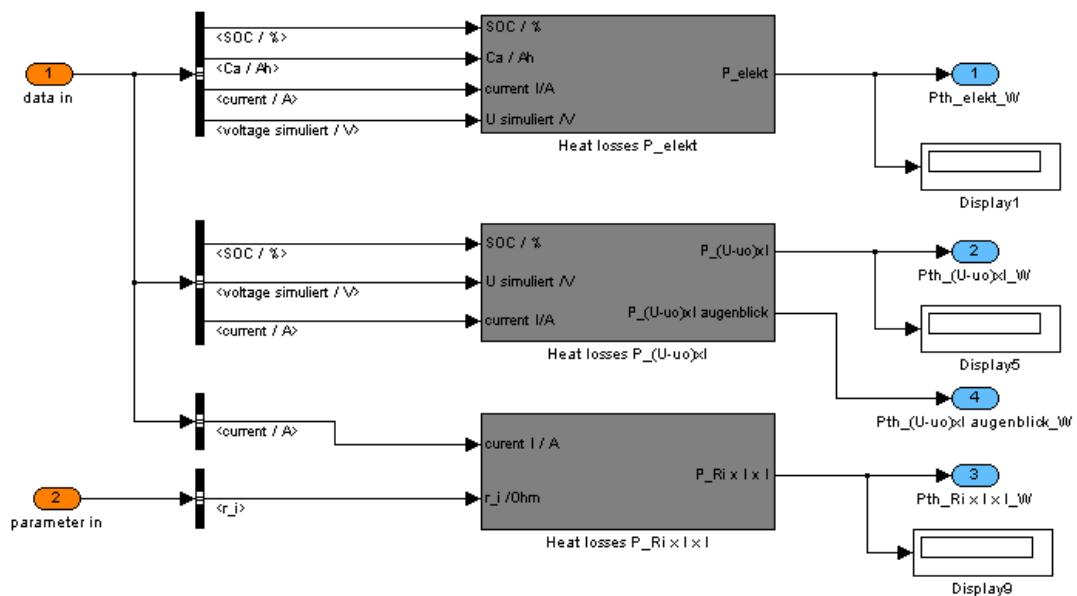
Die Vorteile der Lithiumionen-Batterie im Vergleich zu vielen anderen Batterien sind der höhere Wirkungsgrad, die bessere Energie- und Leistungsdichte und die höhere Zyklenfestigkeit. Dennoch muss die Kühlung der Lithiumionen-Zellen aufgrund der Wärmeentwicklung bei der sehr hohen abrufbaren Leistung des Speichers angemessen ausgelegt werden. Eine aufgrund der Wärmeentwicklung zu hohe Betriebstemperatur lässt die Zellen deutlich schneller altern und verringert durch frühzeitigen Ausfall den Nutzen des Systems. Gleichzeitig sollte der Energieaufwand zur Kühlung so gering wie möglich gehalten werden ohne die Effizienz des Gesamtsystems zu verringern. Das Ziel bestand also darin, eine Kühlstrategie zu entwickeln, die genau diese Anforderungen erfüllt. Ein Modell, das die Entstehung der Verlustleistung simuliert und somit die Ursache der Selbsterwärmung der Zellen bzw. des Batteriesystems, ist in Abbildung 125 zu finden. Das Modell wurde in mehrere Versuchen validiert und mit Hilfe von Kalorimetermessungen an der Zelle entsprechend bestätigt.

Als Basis für die Eingangsdaten wurden die Ergebnisse des Modells zur Spannungssimulation genutzt. Es wurden 3 Methoden zur Ermittlung der Verlustwärme von Zellen gegenübergestellt und anhand von Versuchen geprüft. Als Basis für die Berechnung dienten folgende Gleichungen:

$$Q_{emission} = \frac{\int I_{cha} \times U_{cha} dt_{cycle} - \int I_{dis} \times U_{dis} dt_{cycle}}{t_{cycle}}$$

$$Q_{emission} = \frac{\int |U_{ocv}(SOC) - U_{cha/dis}| \times I_{cha/dis} dt_{cycle}}{t_{cycle}}$$

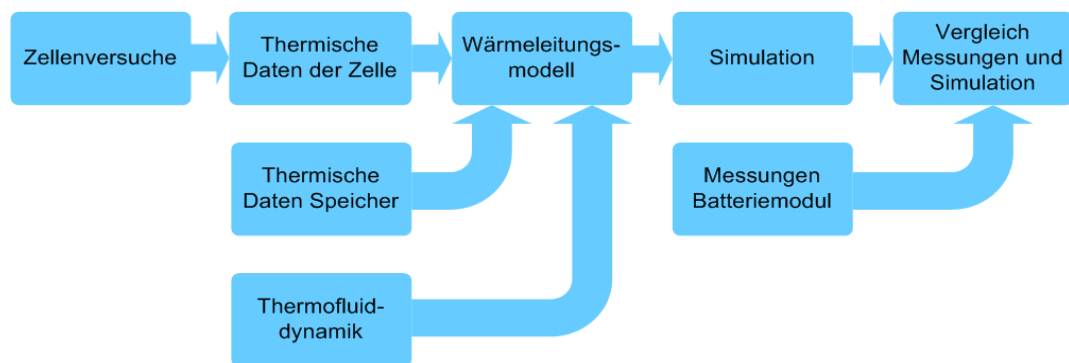
$$Q_{emission} = \frac{\int I_{cha/dis}^2 \times R_i dt_{cycle}}{t_{cycle}}$$



**Abbildung 125: Block für die Simulation der Verlustwärme**

Für die Entwicklung einer Kühlstrategie, die genau die verschiedenen Anforderungen erfüllt, ist die Ermittlung der Wärmeentstehung und der Temperaturverteilung an den Zellen von großer Bedeutung. Da Versuchsaufbauten und Testreihen zur Optimierung dieser Parameter langwierig und kostenintensiv sind, ist es interessant stattdessen Simulationen mit verschiedenen Konzepten und Betriebsparametern durchzuführen. Bei vorhandenen Softwarepaketen bestand jedoch das Problem, dass Fahrprofile meistens nicht in die Simulation einfließen konnten, stattdessen nur eine konstante Verlustleistungen an den Zellen abgebildet wurde ohne entsprechende Dynamisierung. Für den praktischen Einsatz sind jedoch Verlustleistungen in realen Fahrzyklen mit schwankender Belastung, wie sie bei Elektrofahrzeugen vorkommen, von Interesse. Ein weiteres Problem eingeführter Software war, dass die dynamischen Vorgänge an der Zelle, wie die Veränderung der elektrischen Parameter aufgrund der Eigenerwärmung, nicht berücksichtigt wurden.

Um ein verbessertes Modell zu erstellen wurde folgendermaßen verfahren (Abbildung 126): Zuerst wurden die Methoden zur Ermittlung der thermischen Parametern der Zelle in Vorversuchen untersucht und anschließend der Prüfaufbau für die Tests festgelegt. Aus den Messwerten wurden die thermischen Eigenschaften, wie z.B. spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitwerte und thermische Übergangswiderstände, der Zelle ermittelt. Diese wurden zusammen mit den thermischen Eigenschaften der Materialien, die im Modul verwendet wurden und den thermischen Eigenschaften der optionalen Kühlung (in unserem Fall eine Flüssigkühlung) in ein Wärmeleitungsmodell eingebettet, welches der Hauptbestandteil der Simulation ist. Zur Überprüfung wurden Versuche mit einem Batteriemodul bei verschiedenen Betriebsparametern (Vorlauftemperatur, Durchflussgeschwindigkeiten usw.) durchgeführt und die Simulation mit denselben Parametern betrieben. Abschließend wurden die Ergebnisse des Test am Prüfstand und der Simulation miteinander verglichen, um mögliche Schwachstellen in der Simulation zu finden. Dabei kann sowohl aus der gewählten Vorgehensweise eine punktuelle thermische Simulation als auch eine orts aufgelöste Simulation durchgeführt werden.



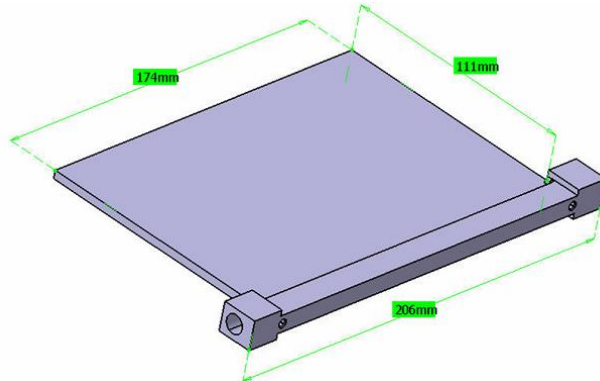
**Abbildung 126: Vorgehensweise bei der Aufstellung der Systemmodellierung**

Die Kombination des thermischen Modells mit dem elektrischen Modell der Batterie ermöglichte eine vollständige Simulation und schnelle Überprüfung der Temperaturentwicklung an den Zellen bei unterschiedlichen Fahrprofilen.

Dabei wurde als zusätzlich Option die Konfiguration der Kühlung aufgenommen. Im konkreten Fall handelte es sich um die Anbindung der Zelle an eine einfache Kühlfinne als Basis für die mechanische und thermische Integration einer Zelle an das Gesamtbatteriesystem, die einseitig von einer Kühlflüssigkeit durchflossen wurde (Abbildung 127). Da die Simulation einer einzelnen Zelle aufgrund der verschiedenen Einflüsse der Modulkomponenten nur bedingt zielführend ist, wurde als finale Zielsetzung die thermische Simulation eines kompletten Moduls mit 12 Zellen aufgenommen. Dafür wurde das thermische Modell für einen flüssig gekühlten Speicher in dem Softwarepaket Matlab-Simulink nachgebildet. Als Basis wurde ein bereits in den früheren Projektphasen entwickeltes und mit Daten versehenes elektrisches Modell einer Lithiumionen-Zelle der Generation 1 und das Modell zur Ermittlung der Wärmeentwicklung an den Zellen eingebunden. Auf diese Weise



wurde eine vollständige Simulation möglich, die eine schnelle Überprüfung der Kühlleistung von verschiedenen Kühlparametern, wie Vorlauftemperatur, Durchflussmenge und Kühlkörpergeometrie bei einem beliebigen Fahrzyklus zulässt.

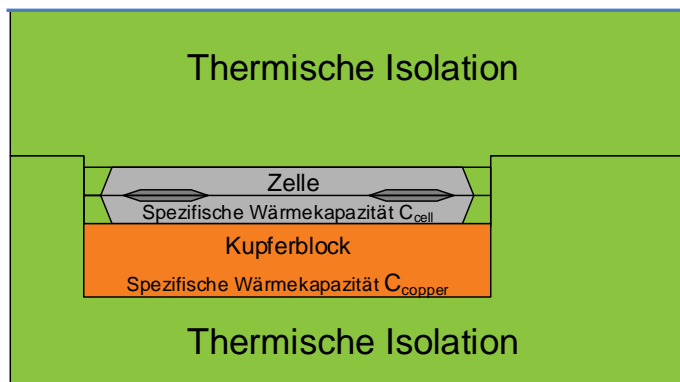


**Abbildung 127: Kühlfinne mit Wärmetauscherrohr**

Die benötigten charakteristischen Werte Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Wärmeübergangskoeffizient werden im nachfolgenden Kapitel konkret für die Zelle der Generation 1 bestimmt.

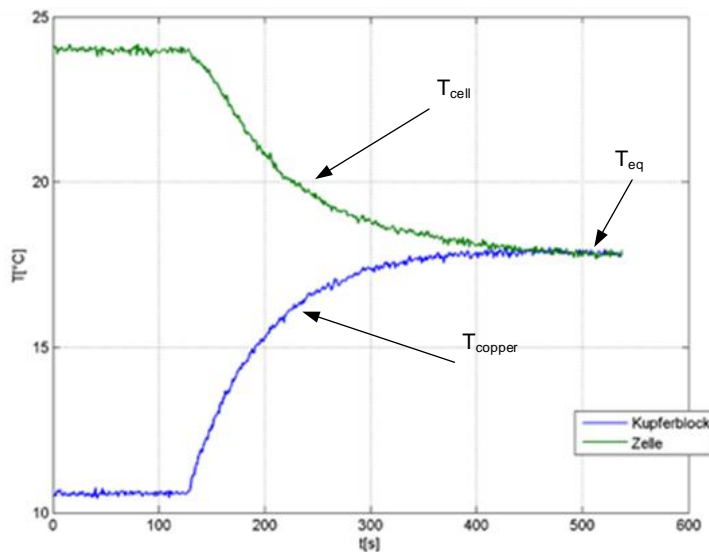
#### 5.5.2.6 Ermittlung der thermischen Zellenparameter:

Die **Wärmekapazität** der Zelle wird nach dem Kalorimeterprinzip gemessen. Dabei wird folgender Versuchsaufbau verwendet (Abbildung 128).



**Abbildung 128: Aufbau zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität der Zelle**

Die Wärmekapazität lässt sich unter der Annahme bestimmen, dass Energie zwischen zwei Körpern durch Wärmeleitung ausgetauscht wird, bis ein stabiler Zustand herrscht, in dem sich beide auf gleicher Temperatur ( $T_{eq}$ ) befinden. Es wurde von der Näherungen ausgegangen, dass das System thermisch abgeschlossen ist und der Wärmeleitwert des Styropors viel geringer ist als der des Kupferblocks und der Zelle. Dadurch findet der Wärmeaustausch weitgehend nur zwischen der Zelle und dem Kupferblock statt und der Gesamtenergiegehalt bleibt nahezu erhalten (Abbildung 129). Beide Temperaturen gleichen sich an.



**Abbildung 129: Kurvenverlauf zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität der Zelle**

Analog zum Entladevorgang am elektrischen Kondensator gilt für den Temperaturverlauf beim Abkühlen eines Wärmespeichers folgende Gleichung:

$$T(t) = T_0 e^{-\frac{t}{\frac{1}{\lambda_{iso}} C}}$$

mit  $T$  = Temperatur,  $t$  = Zeit,  $C$  = Wärmekapazität,  $T_0$  = Anfangstemperatur und  $\lambda_{iso}$  = Wärmeleitwert der Isolierung.

Bei ausreichender Isolation des Prüfaufbaus kann durch die entstehende Mischtemperatur der Zelle und des Kupferblock durch eine einfache Gleichung die spezifische Wärmekapazität ermittelt werden. Das Messprinzip entspricht hierbei weitgehend dem Kalorimeterprinzip. Dabei wurde der Kühlblock (Kupfer mit bekannter spezifischer Wärmekapazität) vorher abgekühlt und die Zelle auf eine definierte aber höhere Temperatur gebracht. Beide wurden zusammen im isolierten Prüfaufbau abgelegt (Abbildung 128). Nach der Gleichung

$$C_{cell} = C_{copper} \times \frac{T_{eq} - T_{copper}}{T_{cell} - T_{eq}}$$

ergibt sich die spezifische Wärmekapazität der Zelle. Wiederholte Messungen an Zellen der Generation 1 ergaben eine korrigierte spezifische Wärmekapazität von  $C_{cell} = 215 \text{ J/K}$ .

Um den **Wärmeleitwert der Zelle in der Ebene** zu bestimmen wurde der Versuchsaufbau entsprechend der Abbildung 130 verwendet.

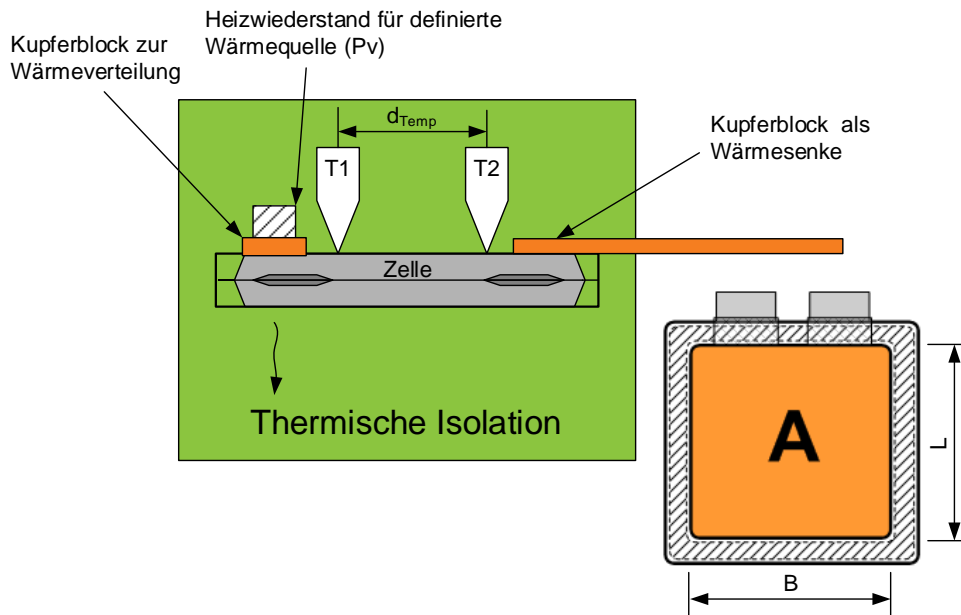


Abbildung 130: Aufbau zur Ermittlung des Wärmeleitwerts der Zelle in der Ebene

Über einen Leistungswiderstand als Heizung wurde an einem Ende der Zelle Wärme ( $P_v$ ) kontinuierlich zugefügt und über einen Kupferblock als Wärmesenke am anderen Ende der Zelle wieder abgeführt. Die Zelle selber wurde so in den isolierten Versuchsaufbau implementiert, dass sie möglichst wenig Wärme an die Umgebung abgibt, der Wärmefluss über die gemessene Strecke ( $d_{Temp}$ ) konstant bleibt und die Messung nicht verfälscht wird. Hierfür ist eine gute Isolation um den gesamten Aufbau, abgesehen von der Kühlplatte notwendig.

Die Berechnung erfolgte entsprechend des Messverlaufs in Abbildung 131 und der beigefügten Gleichung.

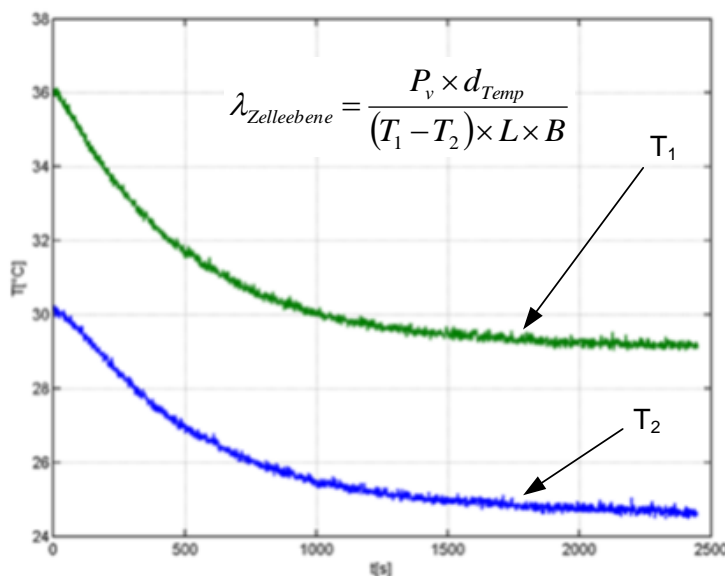
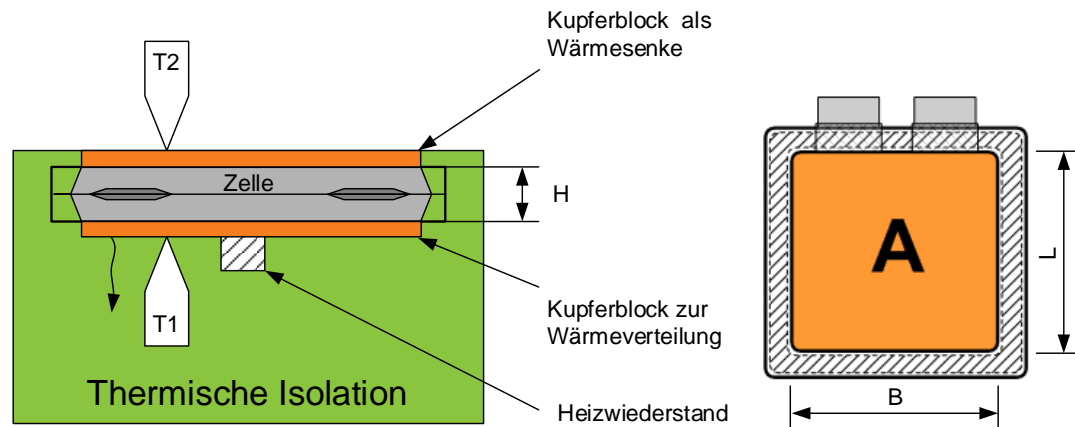


Abbildung 131: Kurvenverlauf zur Ermittlung des Wärmeleitwerts in der Zellebene

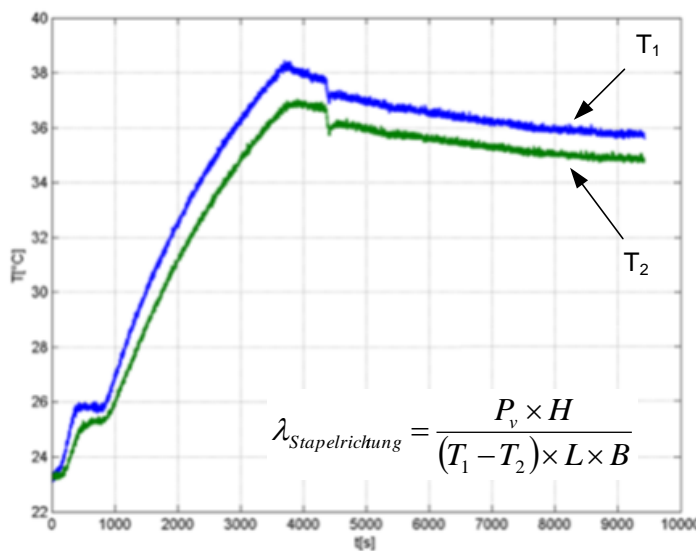
Die Vorgehensweise zur Bestimmung des **Wärmeleitwerts der Zelle senkrecht zu den Schichten (Stapelrichtung)** entspricht weitgehend dem Prinzip der zur

Ermittlung des Wärmeleitwerts der Zelle in der Ebene. Der Aufbau (Abbildung 132) wurde nur in Richtung der Wärmeleitung angepasst.



**Abbildung 132: Aufbau zur Ermittlung des Wärmeleitwerts der Zelle in Schichtrichtung**

Die Berechnung erfolgte entsprechend des Messverlaufs in Abbildung 133 und der beigefügten Gleichung.



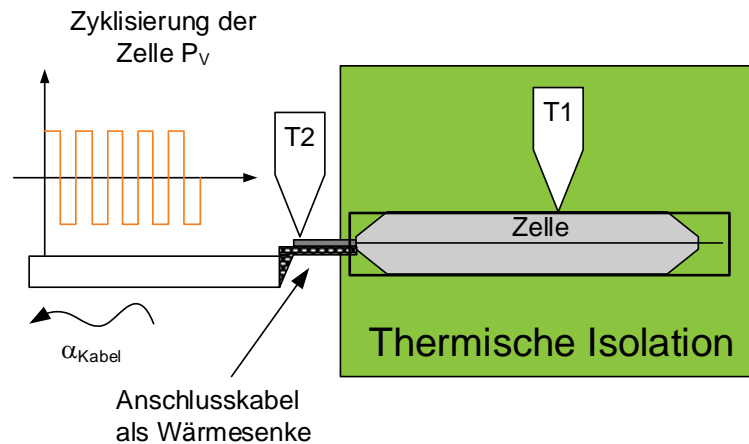
**Abbildung 133: Kurvenverlauf zur Ermittlung des Wärmeleitwerts der Zelle in Stapelrichtung**

Als letzte thermische Kenngröße für die Zelle wurde der **Wärmeübergangskoeffizient zu den Tabs** (Zellenanschlüsse) ermittelt, der einen nicht unerheblichen Anteil an dem thermischen Verhalten der Zelle haben kann. Die Anschlüsse haben eine gute Leitfähigkeit und können einen hohen Anteil der Wärme abführen. Es sind Kühlkonzepte bekannt, die gezielt die Wärmeabführung über die Ableiter (Tabs) nutzen. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchen wurde der kontinuierliche Wärmestrom ( $P_v$ ) durch ein Belastungsprofil erzeugt anstatt durch einen Heizwiderstand. Der Wärmefluss ( $P_v$ ) wurde dabei nach der Gleichung

$$P_v = \frac{\int |U_{ocv}(SOC) - U_{lad/ela}| \times I_{lad/ela} dt_{Zyklus}}{t_{Zyklus}}$$

bestimmt mit  $U_{OCV}$  der Ruhespannung in Abhängigkeit vom Ladezustand,  $I_{lad/ela}$  dem Lade-/Entladestrom und  $U_{lad/ela}$  der gemessene Lade-/Entladespannung.

Mit dem Prüfaufbau nach Abbildung 134 wurde der Wärmeübergangskoeffizient der Zelle zu den Anschlussstabs bestimmt.



**Abbildung 134: Aufbau zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten zu den Zelleitern**

Die Berechnung wurde entsprechend der folgenden Gleichung durchgeführt:

$$\alpha_{Kabel} = \frac{P_v}{T_1 - T_2}$$

**Tabelle 24: Übersicht der thermischen Größen für die Zelle der Generation 1**

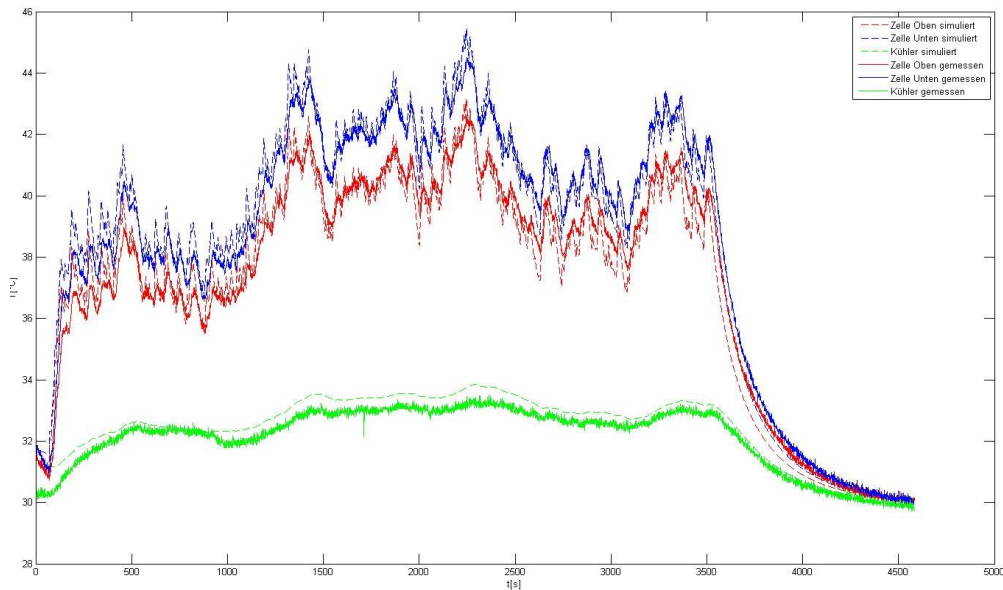
Größe	Wert	Einheit
Wärmekapazität	215	J / K (pro Zelle)
Wärmeleitwert Zellenebene	74,57	W / (m K)
Wärmeleitwert Stapelrichtung	1,08	W / (m K)
Wärmeübergangskoeffizient Tab	0,29	W / K

### 5.5.2.7 Thermisches Modell der Zelle und des Moduls

Zur weiteren Simulation der Temperaturverteilung an der Zelle wurde diese im Jahr 2011 in Abschnitte mit der Rasterung von 5mm Kantenlänge aufgeteilt. Die Rasterung wurde derart grob gewählt, um den Rechenaufwand zu begrenzen. Die entstandene Verlustleistung wurde gleichmäßig auf alle Abschnitte der Zelle verteilt. Für jeden Simulationsschritt wurde dann die Wärmeübertragung jedes Abschnittes an seine 6 benachbarten Abschnitte (weitere Zellenabschnitte, Luftumgebung oder Kühler) berechnet, mit der Verlustleistung addiert und gespeichert.

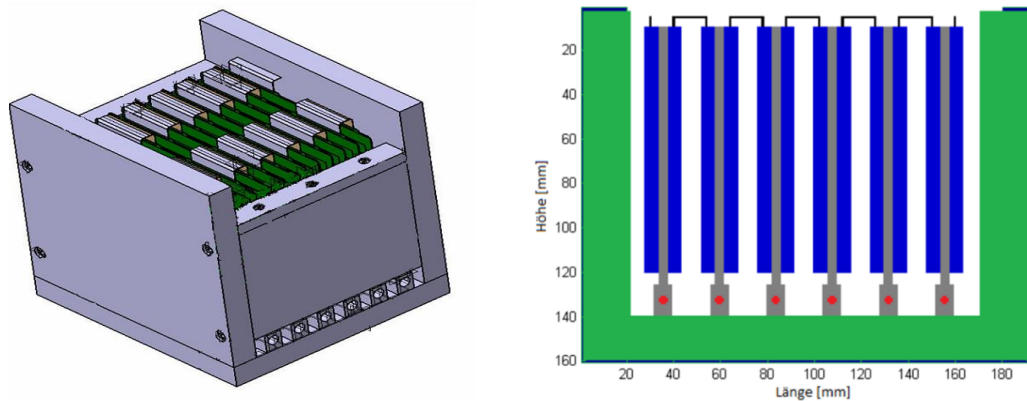
Nachdem alle Abschnitte abgearbeitet waren, wurde die komplette neue Temperaturmatrix aufgestellt und der Prozess der Berechnung neu gestartet.

Die dargestellte Simulation der Zelle weicht nur geringfügig von der tatsächlichen Messung ab, was für die Qualität der durchgeführten Messungen zur Ermittlung der Materialparameter als Eingangsdaten für die thermische Simulation spricht. Der Vergleich ist in Abbildung 135 dargestellt.



**Abbildung 135: Vergleich des Temperaturverlaufs zwischen Simulation und Messergebnis für ein typisches Fahrprofil (Rotterdam)**

Bei der Erweiterung und Verfeinerung des thermischen Modells in 2012 wurde das abzubildende Batteriemodul (Abbildung 136) in kleinere Elementarblöcke mit einer Kantenlänge von 1mm unterteilt, was dazu führte, dass sich die Durchlaufzeiten deutlich erhöhten. Diese Blöcke wurden typisiert und die charakteristischen Materialparameter festgelegt: Wärmekapazität, Wärmeleitwert und Temperatur. Die Parameter für die Zelle wurden messtechnisch ermittelt, die Werte für die Kühlkörper aus Aluminium der Fachliteratur entnommen.



**Abbildung 136: Basismodul für die thermische Simulation**

**Blau: Zellen, Rot: Kühlung, Grün: Gehäuse, Grau: Kühlfinne, Schwarz: Zellableiter**

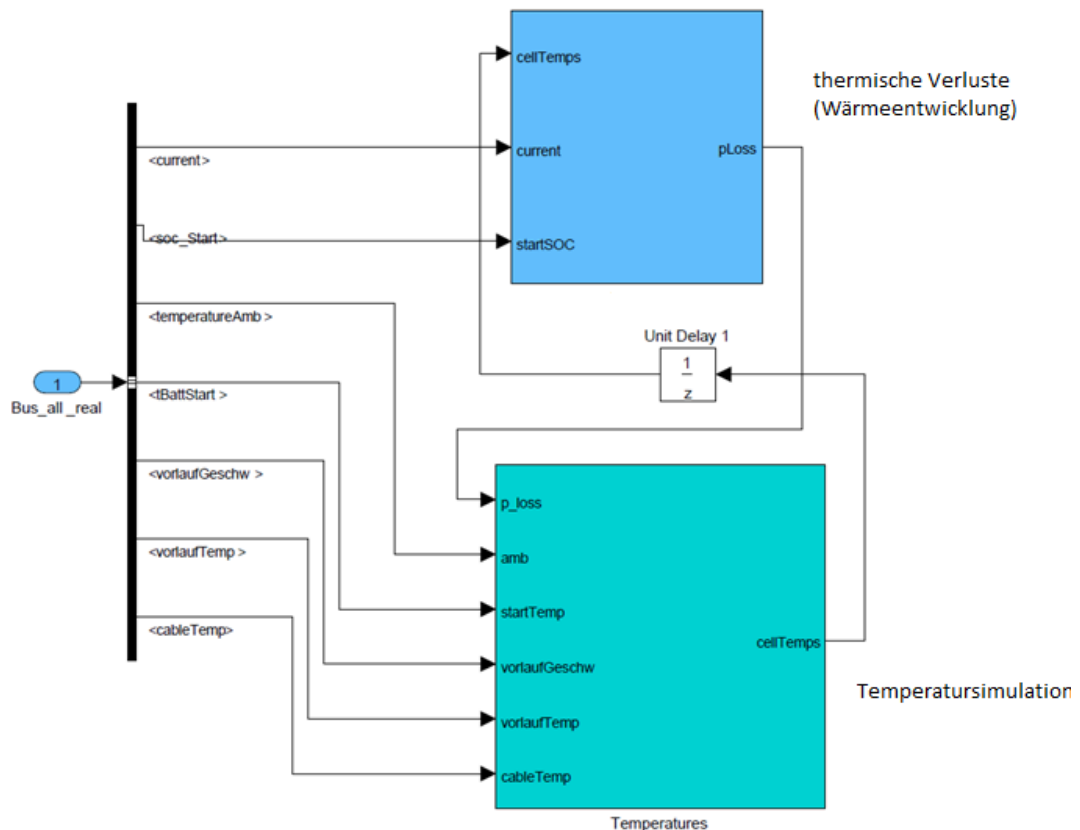


Zusätzlich gibt es zwischen Blöcken unterschiedlichen Typs weitere Wärmeübergangskoeffizienten. Für die Zellen wurden außerdem Verlustleistungen implementiert, die dem Spannungsmodell und dem entsprechenden Verlustleistungsmodell entnommen werden können.

Das Wärmeaustauschrohr geht mit dem gewählte Durchflussquerschnitt, seiner konkreten Geometrie (einseitig gekühlte Kühlfinne) und einem variablen Wärmeübergangskoeffizienten zum Kühlmittel in das Modell ein.

Für jeden Zeitschritt der Simulation werden im thermischen Modell alle Wärmeübergänge zwischen den Blöcken, die aktuelle Verlustleistung mit dem elektrischen Modell und der Wärmeübergangskoeffizient zum Kühlmittel berechnet und in die Matrix der Elementabschnitte des Modells rekursiv eingetragen.

Um die Rückkopplung zum Zellenmodell zu erhalten, wurde aus allen Temperaturen einer Zelle der Mittelwert gebildet und an das elektrische Modell zurückgeleitet. Zur Auswertung können Temperaturen beliebiger Elementarblöcke innerhalb des Modells aufgezeichnet werden.



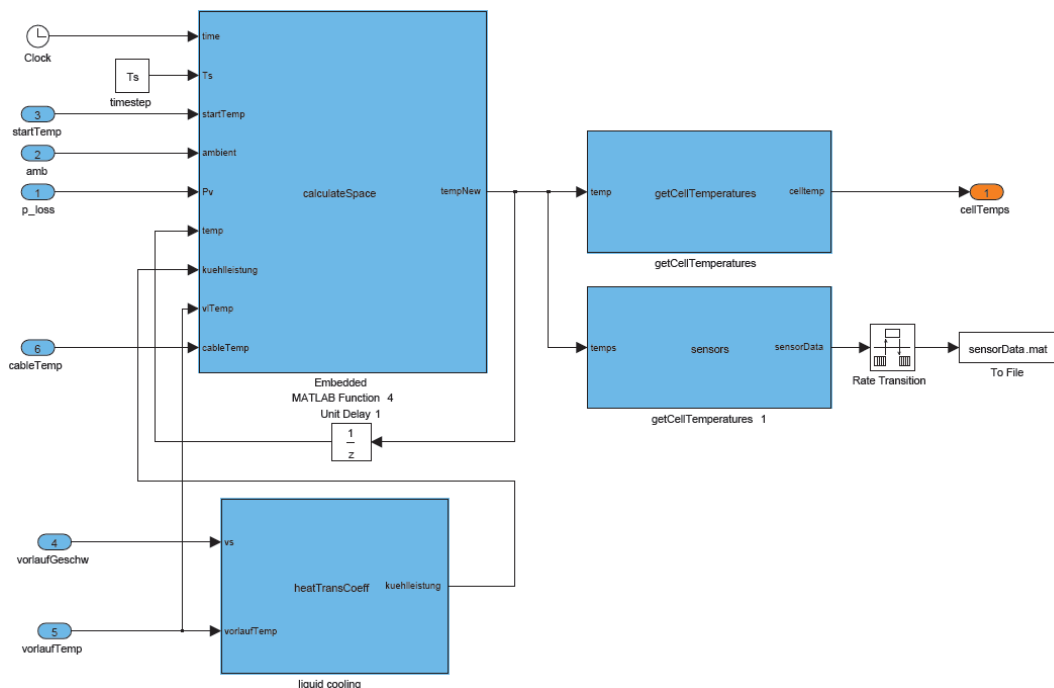
**Abbildung 137: Gesamtaufbau zur thermischen und elektrischen Simulation**

Der Vorteil dieses Aufbaus der Simulation ist die große Flexibilität. Die Definitionsfreiheit der Position der Elementarblöcke lässt einen beliebigen Aufbau darstellen. Es lässt sich etwa einfach feststellen, welchen Einfluss ein anderes Material der Kühlfinne oder eine Kühlfinne der doppelten Stärke auf die Kühleigenschaften hat.

Die Anzahl der Zellen im Batteriemodul und deren Verschaltung lässt sich hingegen nur mit größerem Aufwand verändern.

Eine weitere interessante Anwendung ist die Variation des Wärmeübergangskoeffizienten der Kühlfinne zur Zelle hin, um so den Temperaturgradienten über der Zelle möglichst gering zu halten. In der Praxis würde dafür schichtweise Isolationsmaterial zwischen Zelle und Finne an geeigneter Stelle angebracht werden. Auch die Kühlmethode lässt sich einfach verändern, bzw. ein neuer Block kann für jede Variante erstellt werden, der dann direkt in die Simulation eingefügt wird. Selbstverständlich können mit Hilfe dieses Modells auch die Durchflussmengen des Kühlmittels und die Kühlmittelvorlauftemperatur hinsichtlich Batterielebensdauer und Kühlsystemkosten optimal abgestimmt werden.

Abbildung 137 zeigt die Interaktion der elektrischen und thermischen Simulation in dem Gesamtaufbau. Dabei hängt der elektrische Modellteil von der ermittelten Temperatur des thermischen Modellteils ab. Gleichzeitig hängt der thermische Teil von der simulierten Verlustleistung des elektrischen Teils ab, so dass eine dynamische Wechselwirkung entsteht, denn je höher die Batterietemperatur, desto kleiner der Innenwiderstand und desto höher die Leistung jedoch auch die Alterung des Batteriesystems. So ist die Möglichkeit gegeben anhand des vorliegenden Modells, die teilweise nichtlinearen Prozesse Leistung der Batterie, Alterung und Kühlaufwand in allen Zwischenschritten zu untersuchen und die optimalen Einstellungen für die gegebenen Betriebsbedingungen zu ermitteln.



**Abbildung 138: Gesamtaufbau des Aufbaus zur thermischen Simulation**

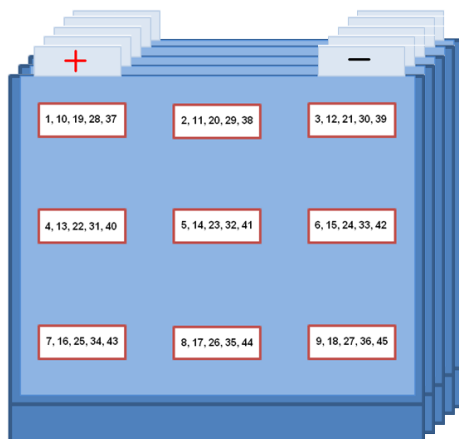
Abbildung 138 zeigt die Blöcke des thermischen Simulationsteils. Aus der Vorlaufgeschwindigkeit (4) und der Vorlauftemperatur (5) wird die Leistung der Flüssig-

kühlung bestimmt. Alle weiteren hierfür benötigten Parameter werden in diesem Block definiert.

Im Block "calculateSpace" wird die komplette Geometrie des Aufbaus definiert und die Wärmeverteilung bestimmt. Der Block „GetCellTemperatures“ bildet den Mittelwert der Temperaturen jeder einzelnen Zelle, welche dann an den elektrischen Simulationsteil übergeben werden. Der Block „Sensors“ enthält die Positionsdaten der Temperaturen, die für die Simulation gespeichert werden sollen.

#### 5.5.2.8 Batteriemodulmessungen

In den anschließenden Versuchen wurde das gesamte Batteriemodul getestet und Temperaturen an möglichst vielen relevanten Punkten aufgenommen, um das Profil charakterisieren zu können (Abbildung 139). Zusätzlich wurden alle Einzelzellspannungen aufgenommen. Dabei wurden die Vorlauftemperatur und die Durchflussmenge variiert. Das Modul wurde dann mit verschiedenen Strompulsen bei den Messungen belastet.

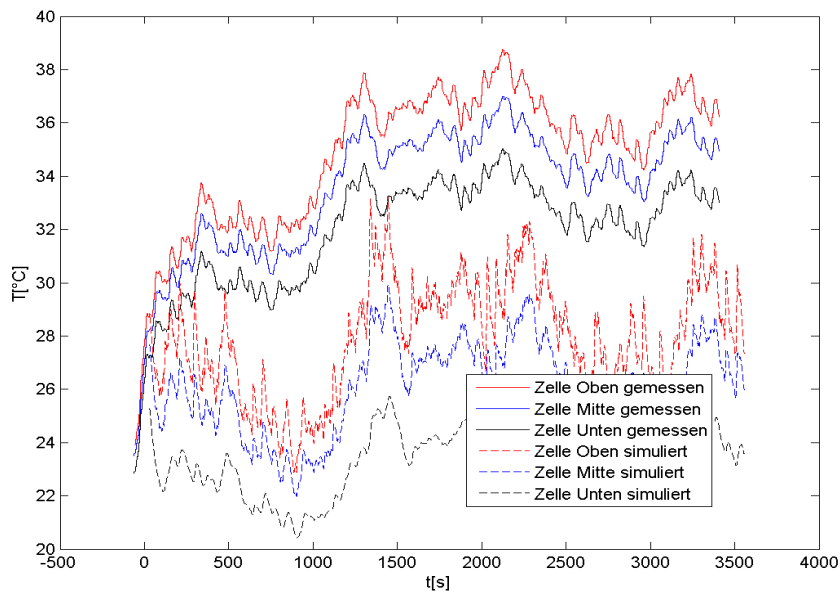


**Abbildung 139: Verteilung der jeweils 9 Temperatursensoren auf den Zellen 1..5 des Zellenmoduls (symbolische Darstellung)**

Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung der Temperaturwerte zwischen den Versuchen und den Simulationswerten in Abbildung 140.

Differenzen in dem Ergebnis basieren auf einem nicht optimal beschriebenen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen der Zelle und der Kühlfinne, z.B. die dort verbaute Klebefolie zur Fixierung der Zelle auf der Kühlfinne. Daher sollte für die Verbesserung des Temperaturmodells die Wärmeübergangskoeffizienten aller Schnittstellen überprüft werden. Ein Hinweis für Abweichungen zwischen dem verwendeten und dem realistischen Wert ist an den Temperatursprüngen zwischen der Zelle und der Kühlfinne deutlich zu erkennen. Bei den Vergleichsmessungen betrug dieser ca. 2K, in der Simulation ca. 4K. Die Korrektur konnte mit einem zusätzlichen Versuch zur Messung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen der verwendeten Zelle und dem Material der Kühlfinne durchgeführt werden.

Ein weiterer Einflussfaktor für die Abweichungen scheint der Wärmeübergangskoeffizient zum Kühlmittel zu sein. Offensichtlich ist dieser Wert zunächst zu hoch gewählt worden. Dies ist durch den starken Unterschied der oberen Kühlfinnentemperatur von ca. 4K zwischen Messung und Simulation erkennbar.



**Abbildung 140: Vergleich Messungen und Simulationen am Zellenmodul**

Im Verlauf des Projektabschnitts wurden die wesentlichen Bestandteile der Simulation in einem vereinfachten Modell implementiert, um die Simulationszeit zu verkürzen. Es konnten akzeptable Laufzeiten erzielt werden, ohne überhöhte Anforderungen an die Hardware zu stellen. Durch die Optimierung war es möglich, eine etwa einstündige Messung innerhalb von zwei Tagen zu simulieren (reine Rechenzeit). Dadurch konnten die Verwendbarkeit und die Richtigkeit des aufgestellten Modells dargestellt und die Annahmen bestätigt werden. Die Zelltemperatur im stabilen Zustand, in dem die Wärmekapazität keinen Einfluss mehr ausübt, zeigte lediglich 1K Abweichung zwischen den simulierten und gemessenen Werten. Wird das Modell zukünftig hinsichtlich Mehrkernprozessoren und Verwendung in Rechnerverbänden angepasst, würden ohne spezielle Anpassungen der grundlegenden Algorithmen sehr viel schnellere Simulationen mit wesentlich höherem Detailgrad ermöglicht werden.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Simulation aufgrund ihres modularen Aufbaus einen hohen Wiederverwendungswert aufweist. Als Basissimulation kann sie zur Überprüfung und Entwicklung von neuen Kühlkonzepten dienen. So können elektrische Modelle beliebiger Zellen (also auch Zellen der Generation 2 und Generation 3) je nach Verwendungszweck bzw. Fahrzeugtyp eingebunden, alle numerisch berechneten Kühlkanalstrukturen verwendet und die meisten geometrische Aufbauten eines Batteriemoduls abgebildet werden.

Zusätzlich lassen sich durch das geschaffene Modell die Betriebsparameter der Kühlung hinsichtlich des Kühlmitteltyps, der Vorlaufemperatur und der Durch-

flussmenge variieren, um so durch die Simulation die optimalen Werte zur Auslegung des Batteriespeichers bestimmen zu können.

Ein qualitativer Vergleich ist mit dem erreichten Stand des Modells sehr gut möglich. Für den quantitativen Vergleich mit hoher Genauigkeit ist noch die zusätzliche Anpassung der bereits erwähnten Parameter notwendig.

#### 5.5.2.9 Parametrisierung neuer Zellen

Prinzipiell sind die Modelle auf andere Zellen mit ähnlichen Alterungsmechanismen übertragbar. Die zugrunde liegenden Parameter müssen angepasst werden. Wie bereits in Kapitel 5.5.2.3 dargestellt ist die Aussagekraft einer Alterungssimulation stark vom zugrunde gelegten Parametrisierungsdatensatz abhängig. Kritisch musste daher der Simulationsansatz für Zellen der Generation 2 und vor allem Generation 3 aufgrund der relativ kurzen Testzeit gesehen werden. Mit unter 1 Jahr Testzeit konnten keine sinnvollen Lebensdauersimulationen abgeleitet werden, weshalb auf eine weitere Erwähnung im Bericht verzichtet wird.

Gleiches trifft auf die Zellen der Generation 4 zu. Aufgrund der späten Verfügbarkeit und der geringen Anzahl von Zellen mit ausreichender Qualität (d.h. geringe Kapazitätsverluste) konnte die Alterungsanalyse nicht durchgeführt werden und somit auch keine Parametrisierung von Alterungsmodellen.

#### 5.5.2.10 Optimiertes Modell mit Diskussion der zyklischen Belastung

Im Laufe der Modellierung wurde hauptsächlich die Alterung der Kennwerte Kapazität und Innenwiderstand betrachtet. Zur Vereinfachung wurde zunächst ausschließlich die kalendarische Alterung betrachtet, da eine Modellierung, die dominierend durch nur zwei Parameter (Temperatur und Spannungslage bzw. Ladezustand) beschrieben wird, relativ simpel und mit einer hohen Güte erstellt werden konnte. Wie bereits besprochen spielte die zyklische Alterung und die mit ihr aufgrund des Energiedurchsatzes in Verbindung stehenden Alterungseffekte für Zellen der Generation 1 eher eine untergeordnete Rolle.

Die Analyse der zur Verfügung stehenden Daten hinsichtlich zyklischer Aspekte hat sich als eher schwierig dargestellt. Die Gründe hierfür sind die wenigen Vergleichstest, um einzelne Einflussfaktoren sauber zu separieren und die dominanten Effekte der Alterung durch die Temperatur. Der Versuch, den kalendarischen Anteil mittels der Ergebnisse des kalendarischen Tests aus den zyklischen Tests zu separieren, hat nur teilweise zu einem zufriedenstellenden Ergebnis geführt.

Die Kernidee bei der Entwicklung eines optimierten Modells bestand darin, die Zyklisierung kalendarisch nachzubilden und zu jedem Zeitschritt eine differentielle Alterung zu bestimmen. Dies erschien sinnvoll, da die Alterung exponentiell mit Temperatur und Spannung wächst. Es lagen keine konkreten Temperaturdaten von Zellen während des Zyklisierens vor, weshalb im Modell fortan davon ausgegangen wird, dass die Temperatur im Inneren der Zelle, der Umgebungstempera-

tur entspricht und sich währenddessen nicht ändert. Des Weiteren kann während der Simulation direkt der Alterungseinfluss mit berücksichtigt werden; z.B. erreicht ein Ah-bilanzierter Test im mittleren Spannungsbereich mit zunehmender Alterung leicht höhere und tiefere Spannungsbereiche. Letztlich basiert das Modell auf kalendarischen Daten, da dort aufgrund der Ergebnisse und des recht einheitlichen Verhaltens die sicherste Datenbasis vorlag.

**Datengrundlage:** Wie bereits erwähnt basiert das Modell hinsichtlich der Alterung auf den in Abschnitt 5.5.1.4 vorgestellten Parameterdaten, insbesondere auf dem 3D-Oberflächenfit, mit den Eingangsgrößen Temperatur und Spannung (SOC). Um weiterhin auch eine rudimentäre Stromabhängigkeit einzubringen wurden Entladekurven bei unterschiedlichen Stromraten (1C, 2C, 3C und 5C) und unterschiedlichen Temperaturen (0°C, 25°C und 40°C) am ISEA vermessen. Mittels dieser Kurven wurde vom aktuellen SOC auf die Zellspannung im Ruhezustand geschlossen.

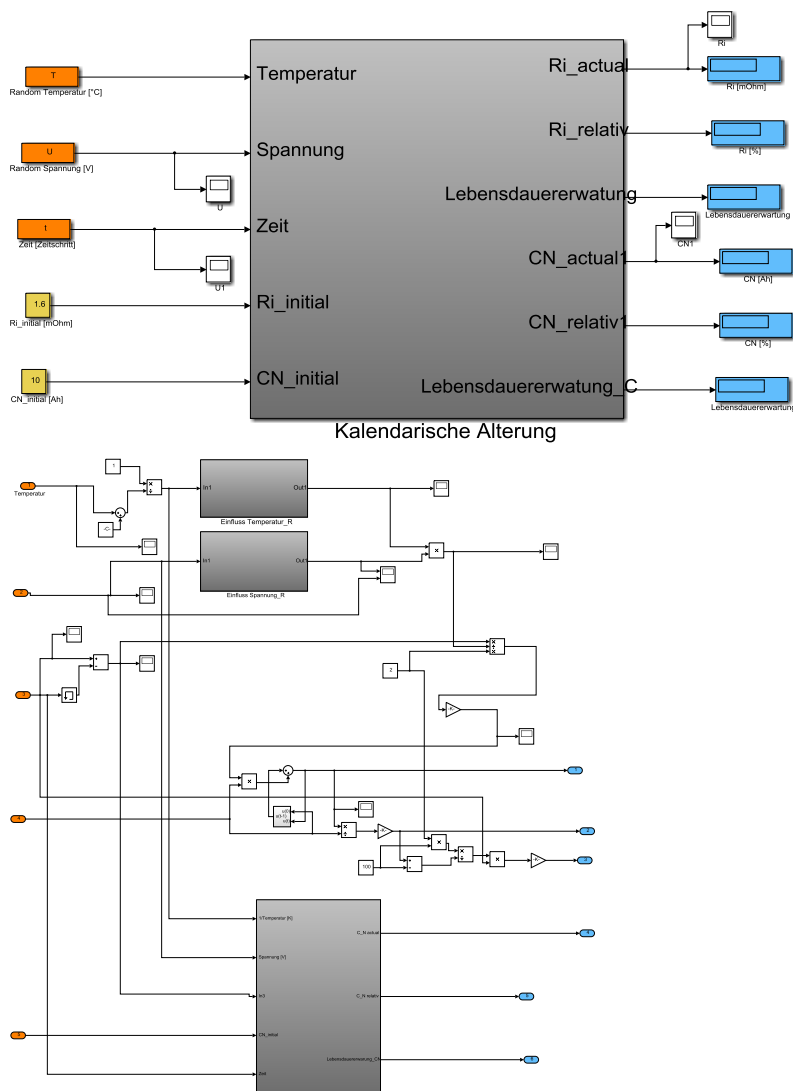


Abbildung 141: Grundlegender Modellaufbau der Alterungssimulation



**Modellaufbau:** Das Modell wurde in Matlab-Simulink entwickelt, da bereits alle nötigen Daten in Matlab vorlagen und so ein einfacher Vergleich möglich war. Der grundlegende Modellaufbau ist in Abbildung 141 zu sehen. Aus Gründen der Übersicht sind die einzelnen funktionellen Gruppen in Sub-Blöcke aufgeteilt, welche nun vorgestellt werden.

**SOC Steuerung:** Dieser Block kümmert sich um die Ah-Bilanzierung, wenn das Integral über den Strom einen entsprechenden Wert ausweist (bspw.  $\Delta\text{SOC} = 10\% = 1\text{Ah}$ ) und berechnet für den ermittelten SOC Wert gleichzeitig den Ruhespannungswert, um rückwirkend die Alterung pro Zeiteinheit zu erhalten. Die Ladungsbilanz wird intern über einen Integrator bestimmt, weshalb ein Stromeingang „Current“ des Blocks vorgesehen ist. Um die Spannungsgrenzen zu überwachen wird am Eingang „Voltage“ die aktuelle Zellspannung zugeführt. Hinter diesem Block verbirgt sich die Hauptfunktionalität des Modells. Die Berechnung der aktuellen Zellkapazität lautet  $Q_{\text{cell}} = Q_{\text{enn}} \cdot L_{\text{cell, cap}}$ , wobei  $L_{\text{cell, cap}}$  mit dem SOH der Zelle gemäß  $L_{\text{cell, cap}} = 0,8 + 0,2 \cdot \text{SOH}$  korreliert: d.h. frische Zellen mit  $\text{SOH} = 1 \Rightarrow L_{\text{cell, cap}} = 1$  und Zelle am Lebensende mit  $\text{SOH} = 0 \Rightarrow L_{\text{cell, cap}} = 0,8$ . Nachdem der bestimmte Strom fortlaufend über die Zeit integriert wurde, bestimmt sich der aktuelle Ladestand zu  $\text{SOC} = Q_{\text{akt}} / Q_{\text{cell}}$ . Dies ist die einzige Eingangsvariable des Blocks.

Zunächst wird mit dem übergebenem SOC abhängig von der aktuell vorherrschenden Temperatur sowie der Stromrate aus einer vierdimensionalen Lookup-Tabelle die entsprechende Ruhezellspannung bestimmt. Mit der Zellspannung und der aktuellen Temperatur (in Kelvin) wird der nun sowohl für die Kapazität als auch für den Widerstand zu diesem Zeitpunkt gültige Alterungsparameter  $a_i$  aus dem Alterungsblock bestimmt ( $i=\text{cap}$  für den Alterungsfaktor der Kapazität  $a_{\text{cap}}$  und  $i=\text{res}$  für den des Widerstands  $a_{\text{res}}$ ).

Es wird ferner davon ausgegangen, dass der Einfluss der Alterung sich immer auf den bereits gealterten Zustand bezieht, d.h. die Alterung sich rekursiv aufaddiert zu Gesamtverlusten, je nach Temperatur und Alterungsverlauf. Bei konstanten Bedingungen der kalendarischen Tests ist dieser Zustand direkt über die bestimmte Funktionalität mit der Zeit verknüpft (also an die zyklische Laufzeit oder an die Standzeit der Batterie). Um den zyklisch gealterten Zustand zu berücksichtigen wird anhand des aktuellen Zelllebenszustands eine äquivalente Zeit bestimmt, die die Zelle unter den aktuellen Umgebungskennwerten hätte lagern müssen, um den entsprechenden Alterungszustand zu erreichen. Die folgende Gleichung beschreibt das Zeitäquivalent für den Alterungsfaktor  $a_i$  (mit  $i=\text{cap}$  für die Kapazität und  $i=\text{res}$  für den Widerstand). Im Prinzip stellt sie die Lebensdauervorhersage bei konstanter Temperatur bzw. Spannungsbelastung dar. Die quadratische Funktion stellt quasi die Summierung der einzelnen linearen Alterungsschritten dar (Integration einer konstanten Alterung).

$$t_{\ddot{a}q,i} = \left( \frac{1 - L_{cell,i}}{a_i(T,U)} \right)^2$$

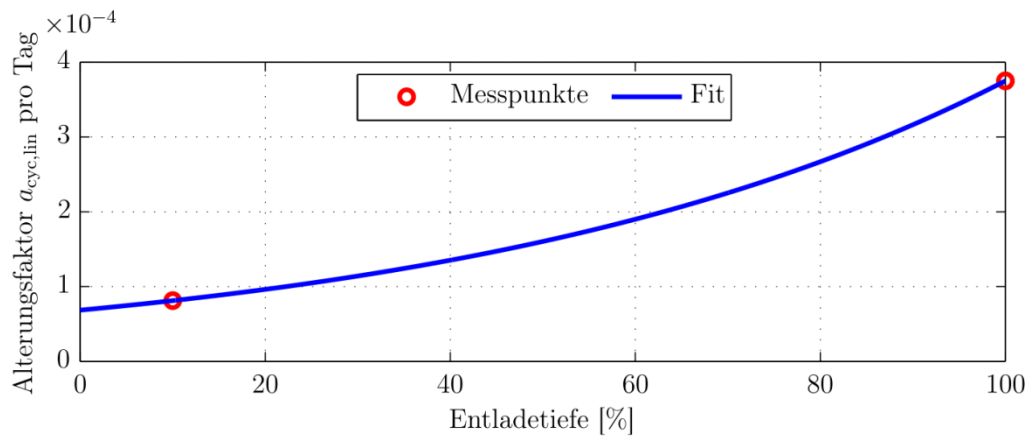
Um nun den Lebenszustand zum nächsten Zeitpunkt  $t_{\ddot{a}q,i} + \Delta t$  zu bestimmen wird folgende Gleichung benutzt:

$$L_{cell,i}(t_{\ddot{a}q,i} + \Delta t) = 1 + a_i(T,U) \times \sqrt{t_{\ddot{a}q,i} + \Delta t}$$

Bei der Auswertung der Tests hat sich gezeigt, dass die zyklische Alterung aufgrund des Energiedurchsatzes eher einen linearen Charakter aufweist. Um dieser Tatsache auch im Modell Rechnung zu tragen wurde hinsichtlich der Kapazitätsberechnung eine Art Wöhler-Funktionalität in Bezug auf die Entladetiefe hinzugefügt. Diese zusätzliche Alterung wurde additiv beaufschlagt. Sie hat keine Relevanz auf die zuvor beschriebene kalendarische Alterung, da davon ausgegangen wird, dass die zyklischen Alterungsprozesse andere sind, als die Kalendarischen. Hinzu kommt, dass der Einfluss eher untergeordneter Natur ist.

Bei fluktuierenden Fahrprofilen ist die genaue Ermittlung schwierig. In der Praxis wird das fluktuierende Fahrprofil mittels einer speziellen Bilanzierung, einem sogenannten Rainflow-Algorithmus, nach entsprechenden konstanten zyklischen Entladetiefen analysiert. Anschließend wird die Alterung dieser Zyklen bestimmt.

Die oben angesprochene zyklische Wöhler-Charakteristik soll hier nun diskutiert werden. Um den möglichen Einfluss der Entladetiefe im Modell und damit der Alterung zu berücksichtigen, wurden der rein zyklische Anteil nach dem Abzug der kalendarischen Überlagerung für die Tests CYC01 (100%) und CYC05 (10%) bestimmt. Die Differenz aus zyklisch und kalendarisch ließ ein lineares Verhalten in Abhängigkeit von der Anzahl der durchgeführten Lade-/ Entladevorgänge erwarten. In der Folge wurde der rein zyklische Kapazitätsverlust nach etwa 80kAh Ladedurchsatz (Lade- und Entladerichtung) bestimmt. Bei ansonsten gleichen Umgebungsparametern (Temperatur und Spannung bzw. Spannungsmittelwert beim zyklischen Vorgang) ergibt sich für CYC01 eine rein zyklische Alterung von etwa 15%, während bei CYC05 nur etwa 3,25% bestimmt wurden. Zwischen diesen Werten wurde ein exponentielles Verhalten in Bezug auf die Entladetiefe angenommen. Der resultierende Fit zeigt Abbildung 142 und die Werte der Parameter sowie die Funktion selber sind in der darauffolgenden Gleichung aufgezeigt. Anzumerken ist, dass der entsprechende Kapazitätsverlust in der Gleichung auf den Anteil pro Tag normiert wurde (80kAh  $\approx$  400d Prüfdauer).

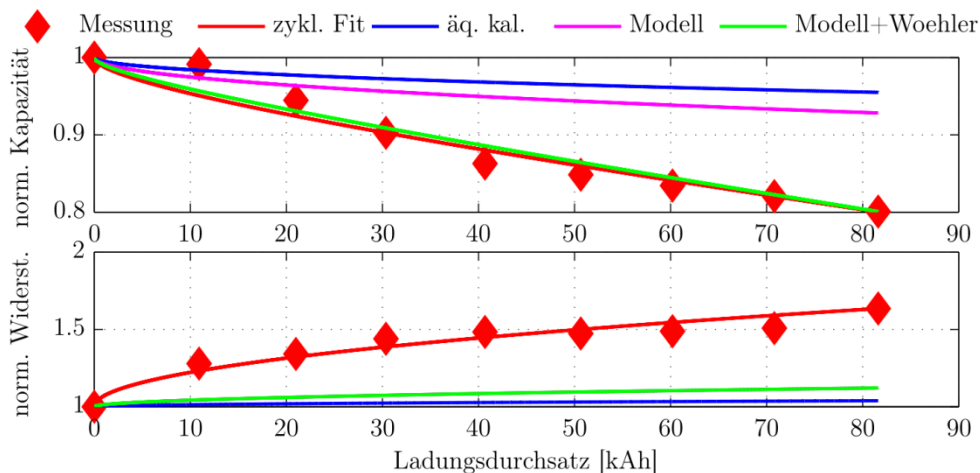


**Abbildung 142: Wöhler-Charakteristik für die Entladetiefe (Fit und Messpunkte)**

Es ergibt sich funktional bei einer zyklischen Belastung mit gleichbleibender Zyklentiefe über den gesamten Tag:

$$a_{cyc,lin} = p_1 \times \exp(p_2 \times DOD) \times \frac{1}{400d}$$

Exemplarisch wird das Simulationsergebnis mit den realen zyklischen Tests in Abbildung 143 verglichen. Dort sind die Messwerte, deren zyklischer Fit, die äquivalente kalendarische Alterung, sowie die Ergebnisse des Modells mit und ohne Wöhler-Charakteristik dargestellt. Damit kann die Güte des Wöhler-Ansatzes für die Kapazitätsvorhersage bestätigt werden, nicht aber für die Widerstandsvorhersage.



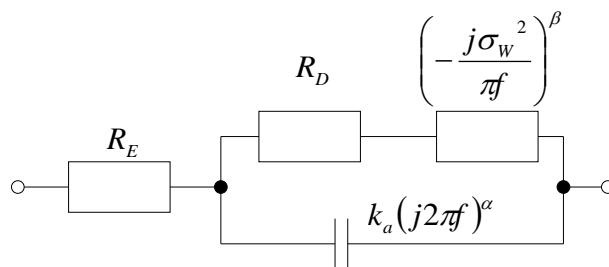
**Abbildung 143: Vergleich Modellergebnisse und reale Messdaten**

Weitere Verbesserungsmöglichkeiten im Modell sind der notwendige praxisrelevante Bezug auf die tatsächlich auftretenden ungleichmäßigen/unsymmetrischen Zyklen und den automatischen Bezug auf die dabei durchgesetzten Ah. Hier sollte ein gleitender Ah Algorithmus implementiert werden, der den auftretenden Zyklus von der Entladetiefe jeweils bis zum jeweiligen Wendepunkt (Stromumkehr) analysiert und entsprechend in dem angedeuteten zyklischen Modell bewertet.

### 5.5.3 Impedanzorientiertes elektrochemisches Verhaltensmodell

#### 5.5.3.1 Grundlagen

Zur Auswertung gemessener Impedanzspektren wird ebenfalls ein semiempirisches Modell herangezogen. Dieses erlaubt die Rückführung des gemessenen Verhaltens auf physikalische Mechanismen und basiert auf dem Randles Ersatzschaltbild für elektrochemische Reaktionen [83]. Damit werden elektrochemische Mechanismen wie Diffusion, die Doppelschichtkapazität und der Durchtrittswiderstand erfasst.

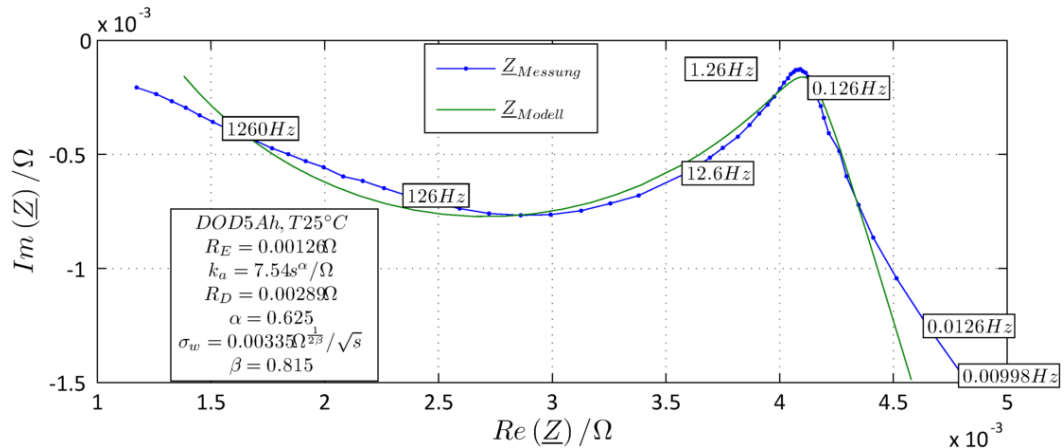


**Abbildung 144: Modifiziertes Randles Ersatzschaltbild**

Im Impedanzmodell nach Abbildung 144 wird der hochfrequente Anteil mit  $R_E$  modelliert. Eine Induktivität wird zur Modellierung des hochfrequenten Anteils nicht verwendet, da diese Einflüsse durch die Optimierung der Leitungsführung weitgehend unterbunden sind. Da das Randles Ersatzschaltbild für elektrochemische Reaktionen an Plattenelektroden entwickelt wurde, die im Projekt entwickelten Zellen jedoch poröse Elektroden aufweisen, ist das Randles Ersatzschaltbild zu modifizieren. Die Doppelschichtkapazität wird daher durch ein CPE (constant phase element) mit den Parametern  $\alpha$  und  $k_a$  ersetzt. Der Durchtrittswiderstand  $R_D$  bleibt ohne Modifikation erhalten. Die Warburg Impedanz zur Beschreibung der Diffusion mit dem Warburg Koeffizient  $\sigma_w$  als Parameter wird um den Parameter  $\beta$  ergänzt. Die Diffusion wird in diesem Fall nicht durch ein gewöhnliches sondern durch ein anomales Diffusionsmodell beschrieben [84]. Anomale Diffusion ist unter anderem dann zu beobachten, wenn die diffundierenden Partikel verschiedene Wege zurücklegen oder deren Bilanz während des Diffusionsprozesses Veränderungen unterworfen ist. Die Parameter dieses Modells werden mit einem evolutionären Verfahren durch den Fit mit gemessenen Impedanzspektren ermittelt [18]. Abbildung 145 zeigt beispielhaft das Ergebnis im Nyquist-Diagramm.

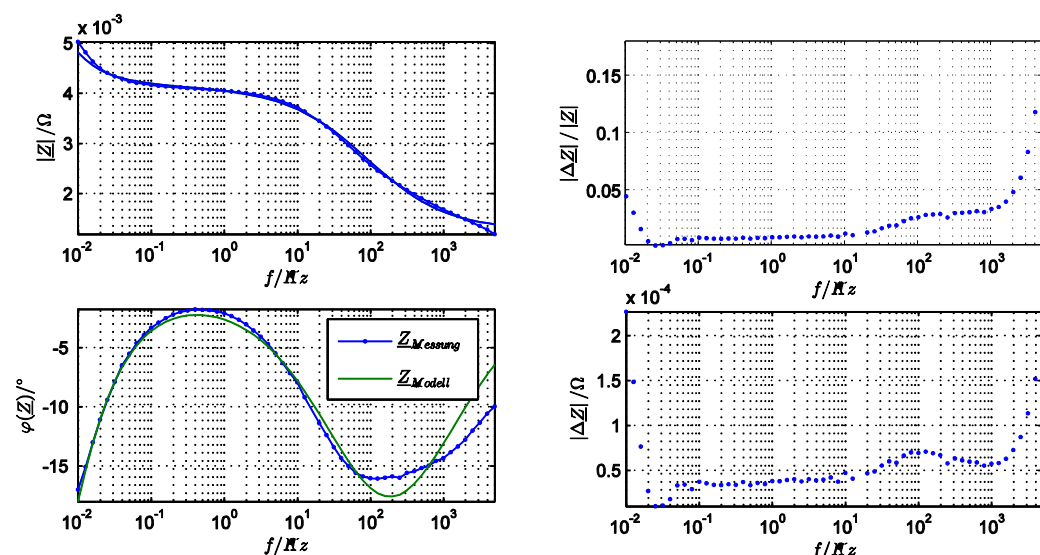
Eine Verschiebung des gesamten Impedanzspektrums nach links oder rechts, die beispielsweise durch Ableiterwiderstände und den Elektrolytwiderstand entsteht, wirkt sich auf den Parameter  $R_E$  aus. Der abgeflachte Halbkreis bei hohen Frequenzen entsteht aufgrund der elektrochemischen Reaktion. Der Radius dieses Halbkreises beeinflusst den Parameter  $R_D$  und der Frequenzbereich beeinflusst die Parameter  $R_D$  und  $k_a$ . Ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Abflachen hat Auswirkungen auf den Parameter  $\alpha$  und kann durch das Randles Ersatz-

schaltbild nicht erfasst werden. Bei niedrigen Frequenzen lässt sich eine geneigte Linie beobachten die durch Diffusionseffekte hervorgerufen wird. Die Neigung dieser Linie hat Auswirkungen auf den Parameter  $\beta$ , der Frequenzbereich und der Betrag der Impedanz beeinflussen den Parameter  $\sigma_w$ .



**Abbildung 145: Nyquist Diagramm mit gemessenem Impedanzspektrum und Modellfit für Generation 1**

In Abbildung 146 sind die in Abbildung 145 gezeigten Daten im Bode-Diagramm dargestellt. Zu erkennen ist eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung bei kleinen Frequenzen. Bei höheren Frequenzen tritt eine erhöhte Abweichung aufgrund vom Impedanzmodell nicht berücksichtigter induktiver Effekte auf. Die Abweichung zwischen Messung und Modell ist im Mittel kleiner als 2% bzw. kleiner als  $0,05m\Omega$ .



**Abbildung 146: Bode Diagramm mit gemessenem Impedanzspektrum und Modellfit mit Fehleranalyse**

Das gezeigte Impedanzmodell wird zur Auswertung der Impedanzspektren genutzt, die an den Zellen von Generation 1 und 2 gemessen wurden. Dies betrifft

sowohl die Charakterisierung des Ladezustands- und Temperaturverhaltens als auch die Alterungstests.

### 5.5.3.2 Untersuchungsumfang

Ein wesentlicher Schwerpunkt des Projektes lag auf der Untersuchung des Einflusses verschiedener kalendarischer und zyklischer Alterungstests. Ziel ist dabei die Identifikation dominanter Einflussfaktoren, was zur Vorhersage der Zellebensdauer genutzt werden kann. Tabelle 13 zeigt die aufgestellte Testmatrix aus der auch die Zellen der Generation 1 für die Impedanzspektroskopie entnommen wurden. Die Testmatrix bildet im Wesentlichen ein ausreichend dichtes Netz verschiedener Ladezustände und Temperaturen ab. Die für jeden Test verwendeten 2-3 Zellen werden in den folgenden Auswertungen nicht unterschieden.

Die Untersuchung mittels des impedanzorientierten elektrochemischen Verhaltensmodells erfolgte anhand des Ladezustands-Temperatur Verhaltens für folgende Stützpunkte.

#### Testtemperaturen (7):

$T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 10^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $T = -10^{\circ}\text{C}$ ,  $T = -25^{\circ}\text{C}$

#### Ladezustände (8):

DOD = **0%**, 10%, **20%**, 35%, **50%**, 65%, **80%**, **90%**

Damit ergibt sich eine Testmatrix mit insgesamt 56 Variationen, für die jeweils die Impedanzmessung und ein Fit gemäß dem Modell erfolgte, um die Parameter zu ermitteln.

Anhand der Testmatrix Tabelle 13 lassen sich die in Tabelle 25 aufgeführten Gruppen zur systematischen Analyse verschiedener Einflussfaktoren bilden. Somit sind ausgewählte Einflussfaktoren wie Temperatur oder Ladezustand durch gezielte Schnitte im mehrdimensionalen Parameterraum separat auswertbar.

**Tabelle 25: Im Rahmen der Alterungstests auswertbare Einflussfaktoren**

CYC: Temperaturabhängigkeit	<b>CYC01, CYC13, CYC14, CYC15, CYC16, CYC17</b>
CYC: SOC Band und Stromrate	<b>CYC03, CYC04, CYC09, CYC11, CYC12</b>
CYC: $\Delta$ DOD	<b>CYC01, CYC02, CYC03</b>
CAL: Temperatur bei verschiedenen DOD	CAL01F, CAL02F, <b>CAL03F</b> , CAL05F, CAL07F, CAL09F, CAL11F, CAL12F
CAL: DOD bei 40°C und 60°C	<b>CAL03F, CAL04F, CAL05F</b> , CAL07F, CAL09F, <b>CAL10F</b> , CAL11F, CAL12F, CAL14F
CAL: Storage und Float verschiedenen DOD	<b>CAL03F, CAL03S</b> , CAL04F, CAL04S, <b>CAL05F</b> , CAL05S, CAL07F, CAL07S
CAL: Temperatur bei 50% DOD	CAL02F, <b>CAL05F</b> , CAL08F, CAL11F, CAL13F



Insgesamt sind bei der Bearbeitung der Testmatrizen über alle Generationen etwa 2500 Impedanzspektren durch die beteiligten Testinstitute gemessen worden. Um Messfehler und inkonsistente Daten zu identifizieren wurde bei der Zusammenführung der Messdaten verschiedener Projektpartner eine umfangreiche Konsistenzprüfung und anschließende Abstraktion der Messdaten vorgenommen. Auf diese Weise konnten die Messdaten aus verschiedenen Quellen mit einer einheitlichen Methodik ausgewertet werden. Für jedes gemessene Impedanzspektrum wird dazu automatisiert ein Modellparametersatz für das Impedanzmodell nach Abbildung 144 ermittelt. Die so ermittelten Modellparameter werden dann in Abhängigkeit von Testdauer, aktueller Zellkapazität und Ladungsdurchsatz analysiert. Die Analyse von aktueller Zellkapazität von Testdauer und Ladungsdurchsatz erfolgt bereits durch die jeweiligen Testinstitute und ist hier nicht nochmals aufgeführt.

Es sei hier angemerkt, dass bei den Betrachtungen zur Impedanzspektroskopie mit DOD grundsätzlich der Ladezustand (also  $SOC = 1 - DOD$ ) dargestellt wird und nicht wie an manch anderer Stelle die Lade-/Entladetiefe  $\Delta SOC$ .

#### 5.5.3.3 Generation 1: Lithiumnickelmangankobaltoxid Kathode (NMC)

Für Zellen der Generation 1 erfolgten die umfangreichsten Auswertungen von Impedanzmessungen. Untersucht wurde der Einfluss von Ladezustand, Temperatur, des nichtlinearen Verhaltens, zyklischer und kalendarischer Alterung.

##### **Ladezustands-Temperatur Verhalten**

Die Untersuchung des Ladezustands-Temperatur Verhaltens erfolgte anhand der in Abschnitt 5.5.3.2 genannten Stützpunkte. Abbildung 147 zeigt die gemessenen Impedanzspektren in Abhängigkeit von der Temperatur. Darin sind einige charakteristische Merkmale zu erkennen, die sich systematisch verändern. Dies sind die Grenzfrequenz der Parallelschaltung von  $R_D$  und dem CPE zur Beschreibung der Doppelschichtkapazität und der Sattelpunkt am Übergang zwischen der Durchtrittsreaktion und Diffusion. Die Grenzfrequenz steigt mit zunehmender Temperatur, was ein Anzeichen für eine beschleunigte, elektrochemische Reaktion ist. Bei hohen Temperaturen liegt diese Frequenz außerhalb des spezifizierten Frequenzbereichs. Der Sattelpunkt am Übergang zwischen der Durchtrittsreaktion und Diffusion liegt bei kleinen Temperaturen außerhalb des spezifizierten Frequenzbereichs. Dies hat Einfluss auf die Auswertbarkeit von Modellparametern. Liegt eines dieser Merkmale außerhalb des Frequenzbereichs, so weisen die damit ermittelten Modellparameter eine erhöhte Streuung auf und besitzen lediglich eine begrenzte Aussagekraft.

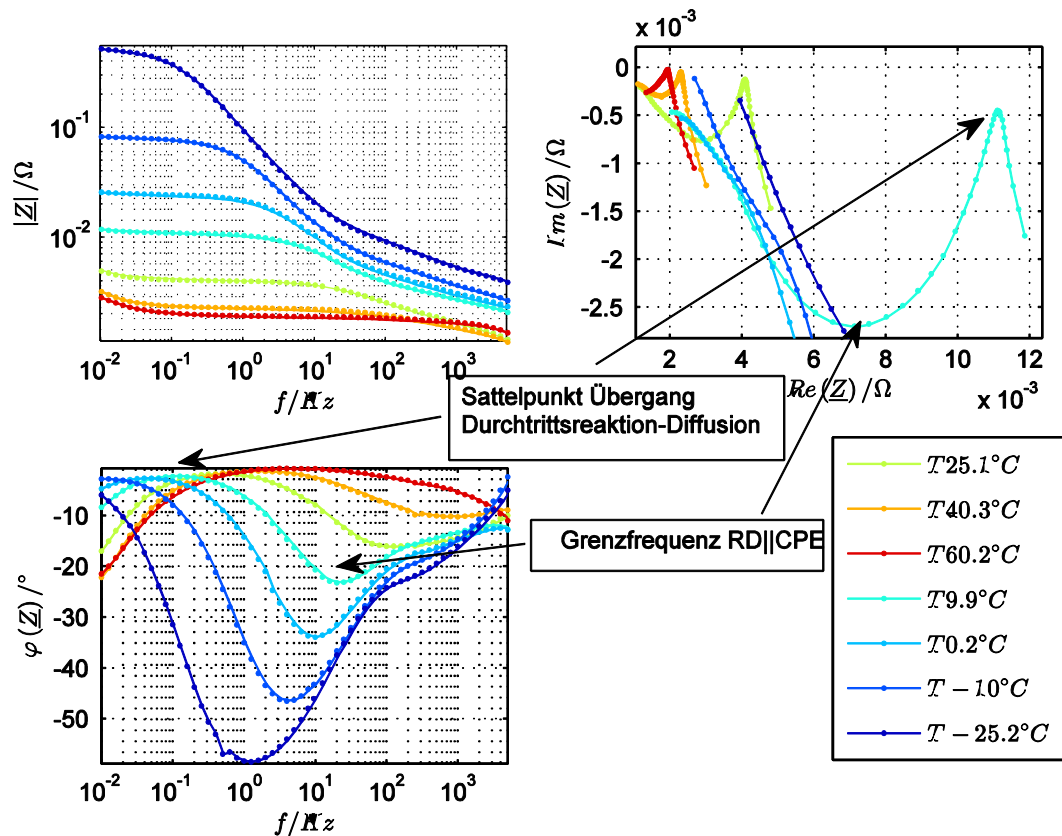


Abbildung 147: Temperaturabhängigkeit der Impedanz

Da die Auswertung einzelner Impedanzspektren für die Ladezustands-Temperatur-Charakteristik mit 56 Messpunkten unübersichtlich ist, wird zur Auswertung anhand der Parameter des in Abschnitt 5.5.3.1 dargestellten Impedanzmodells übergegangen.

In Abbildung 148 ist die Abhängigkeit aller Modellparameter vom Ladezustand bei  $40^\circ C$  dargestellt. Der höchste Serienwiderstand  $R_E$  wird bei etwa 5Ah Entladetiefe (DOD - depth of discharge) beobachtet und der niedrigste Durchtrittswiderstand bei etwa 2Ah DOD. Damit liegt das Optimum der Leistungsfähigkeit der Zelle nicht bei 0Ah DOD, was für Lithium Ionen Zellen allgemein beobachtet werden kann.

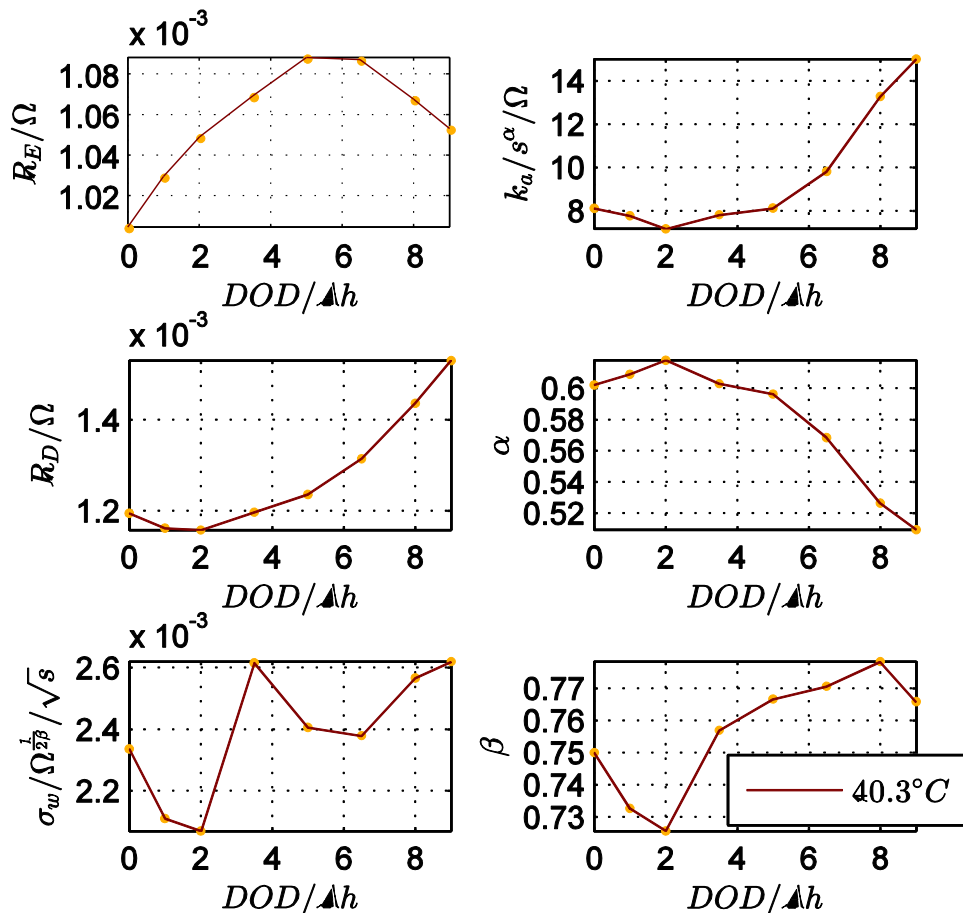


Abbildung 148: Ladezustandsabhängigkeit der Modellparameter

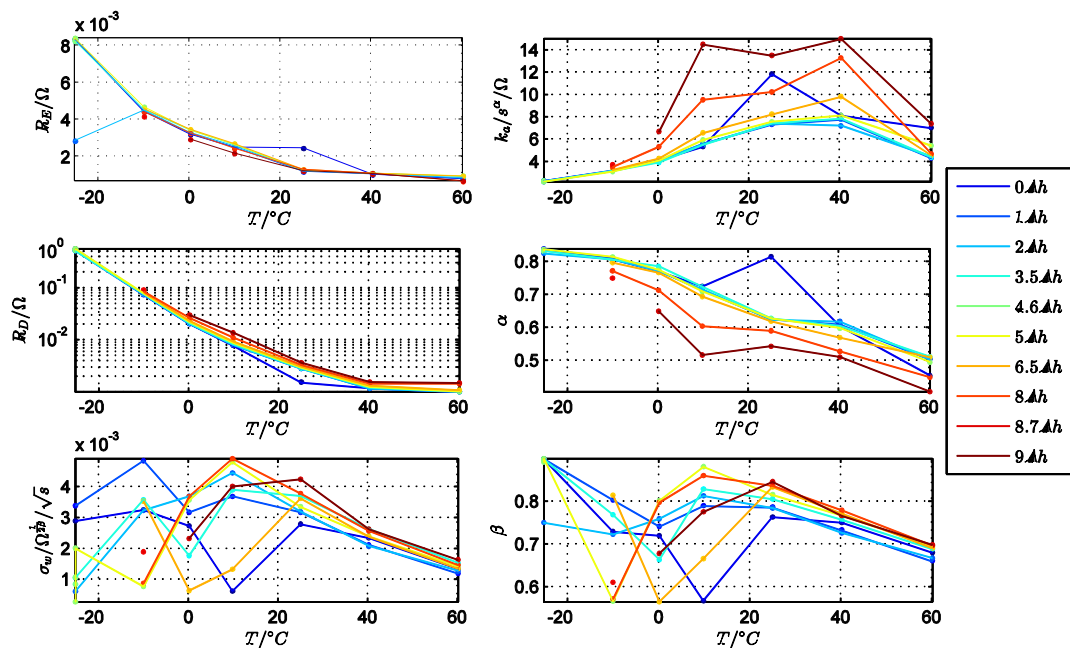


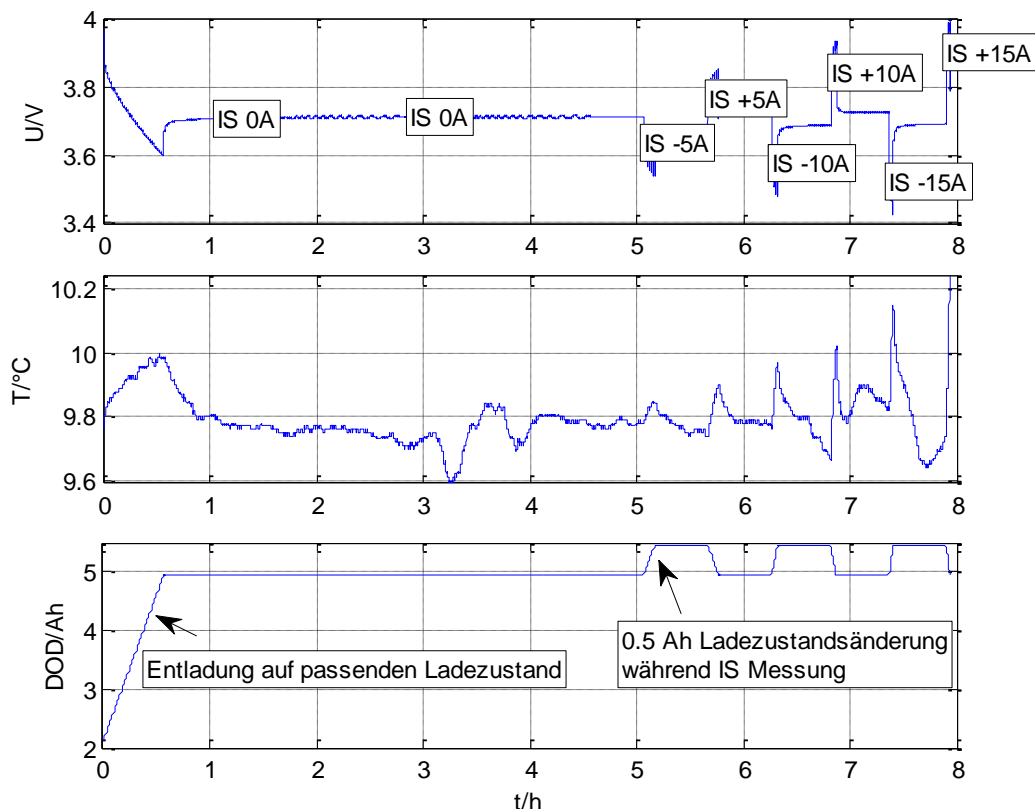
Abbildung 149: Temperaturabhängigkeit der Modellparameter bei verschiedenen Entladezuständen

Abbildung 149 zeigt zusätzlich die Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen Entladezuständen. Insgesamt sind eine geringe Ladezustandsabhängigkeit und

eine sehr starke Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Insbesondere der Durchtrittswiderstand  $R_D$  zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Dieser ändert sich von wenigen  $m\Omega$  bis zu einigen  $100m\Omega$ . Die Parameter für die Diffusion nehmen bei geringen Temperaturen hohe Werte an und weisen eine starke Streuung auf. Dies entsteht, da Diffusionsprozesse bei geringen Temperaturen langsam ablaufen und nicht innerhalb des spezifizierten Frequenzbereichs liegen.

### Übertragungsverhalten bei Anregung mit überlagertem Gleichstrom

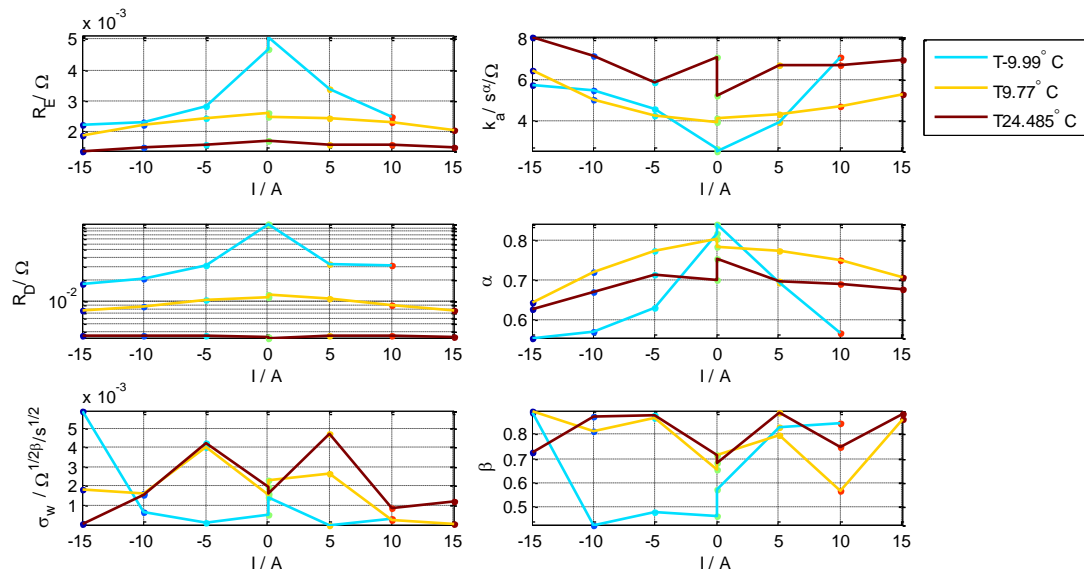
Zur Untersuchung des Übertragungsverhaltens bei Anregung mit überlagertem Gleichstrom wurde das in Abbildung 150 dargestellte Stromprofil genutzt. Ziel ist dabei die Charakterisierung nichtlinearer Effekte. Zunächst werden zwei Spektren ohne Gleichstromüberlagerung gemessen. Anschließend erfolgt die Messung von Spektren bei verschiedenen, überlagerten Entlade- und Ladeströmen. Die Ladezustandsänderung während der Messung des Spektrums wurde auf 0,5Ah begrenzt, um eine zu starke Veränderung des Zellzustandes während der Messung des Spektrums zu vermeiden. Die Anzahl der Temperatur- und Ladezustandspunkte wurde gegenüber der bereits dargestellten Temperatur- und Ladezustandscharakterisierung aufgrund des erhöhten Zeitbedarfs reduziert.



**Abbildung 150: Messablauf zur Charakterisierung des nichtlinearen Verhaltens**

Abbildung 151 zeigt das Ergebnis der Modellparameterauswertung. Die Wirkung positiver und negativer Ströme ist dabei vergleichbar und weist dabei eine ähnliche Charakteristik wie eine Temperaturerhöhung auf. Ein sinkender Durchtrittswiderstand  $R_D$  entspricht dem nach der Butler Volmer Gleichung erwarteten Ver-

halten [85]. Ebenso wird nach der Gouy-Chapman-Theorie für die Doppelschichtkapazität bei einem überlagerten Gleichstrom eine erhöhte Doppelschichtkapazität erwartet [86]. Die Parameter für die Diffusion sind schwer bestimmbar und weisen daher eine starke Streuung auf, da die Messung des Impedanzspektrums nach einer Ladezustandsänderung von 5% abgebrochen wird und daher keine Messung bei sehr niedrigen Frequenzen erfolgt.



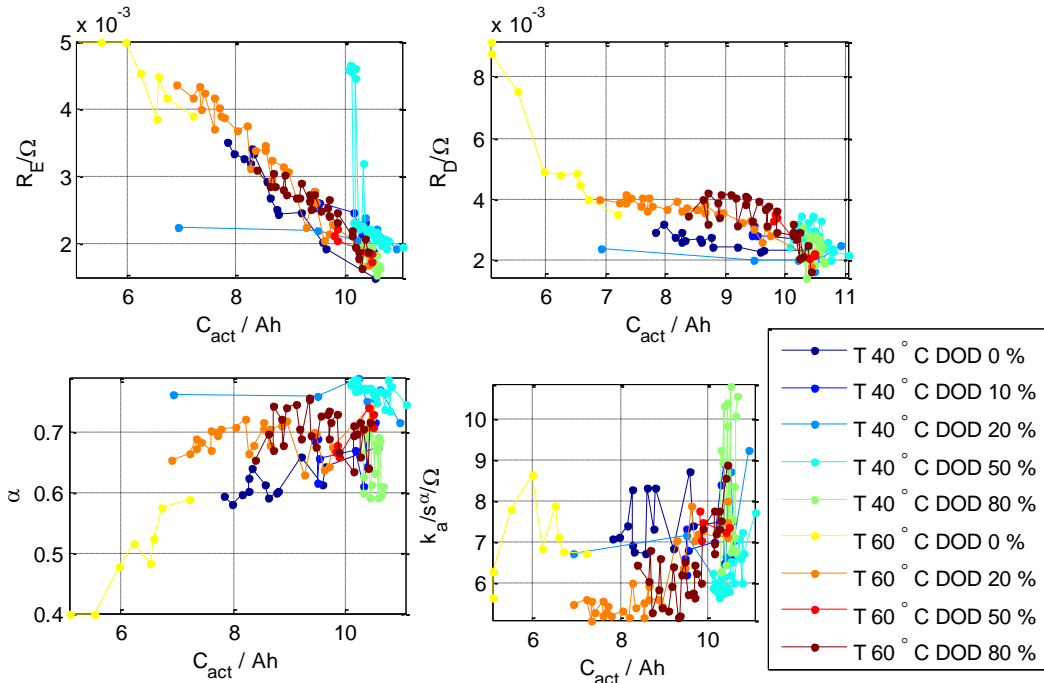
**Abbildung 151: Einfluss eines überlagerten Gleichstroms auf die Modellparameter**

### Kalendarische Lebensdauertests

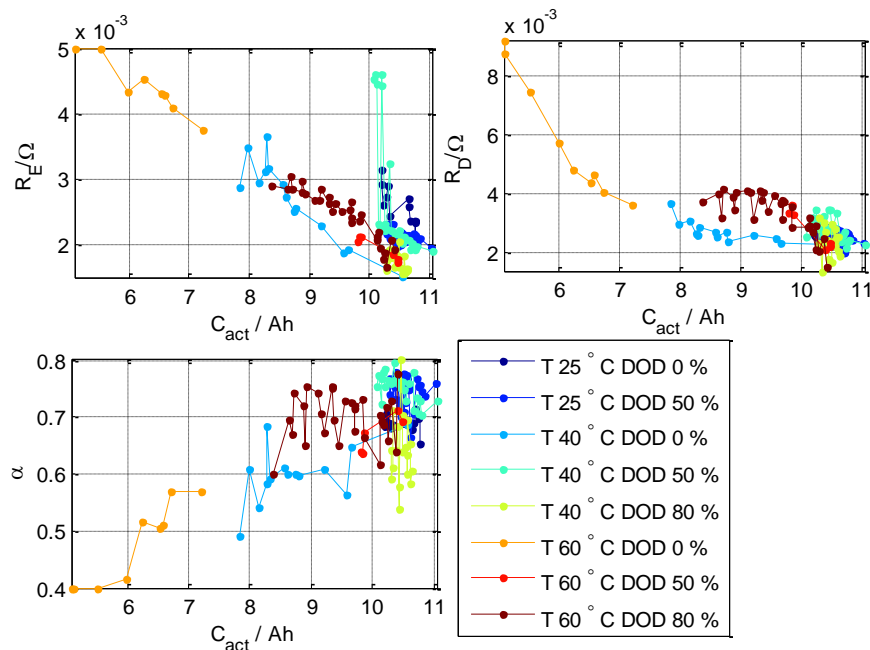
Die Analyse der Modellparameter für die kalendarischen Lebensdauertests ergibt, dass lediglich die Auswertung in Abhängigkeit von der aktuellen Zellkapazität reproduzierbare Aussagen zulässt. Die Abhängigkeit der Parameter von der Testdauer führt nicht zu reproduzierbaren Abhängigkeiten. Abbildung 152 zeigt die Abhängigkeit des Serienwiderstandes und der Parameter für die Durchtrittsreaktion und die Doppelschichtkapazität von der aktuellen Kapazität ( $\equiv$  Lebensdauer im kalendarischen Test) für zwei Temperaturen und variablem Ladezustand. Die Parameter für die Diffusion sind nicht dargestellt. Diese weisen aufgrund einer starken Streuung keine sinnvoll auswertbaren Abhängigkeiten auf.

Wie Abbildung 153 zeigt, führen hohe Temperaturen und ein geringer DOD (hoher Ladezustand) tendenziell zu starker Alterung. Diese Einflussfaktoren sind prinzipiell mit einem Lithiumverlust verbunden, was durch die post mortem Analysen bestätigt werden konnte. Interessant ist, dass sich die Parameter des Impedanzmodells weitgehend unabhängig von den Testbedingungen in Abhängigkeit von der aktuellen Kapazität ändern. Dies führt beispielsweise dazu, dass für den Serienwiderstand eine Änderung von  $\Delta R_E \approx -1.17 m\Omega / Ah$  unabhängig von den Testbedingungen beobachtet werden konnte. Allgemein lässt sich ebenfalls eine sinkende Doppelschichtkapazität mit abnehmender aktueller Kapazität und eine zunehmende Porosität anhand eines sinkenden Parameters  $\alpha$  beobachten. Eine Verrin-

gerung des Parameters  $\alpha$  deutet allgemein auf eine Ausweitung der Partikelgrößenverteilung der Elektrodenmaterialien hin, was gleichbedeutend mit einer Vergrößerung der Porosität ist.



**Abbildung 152: Einfluss der kalendarischen Alterung auf ausgewählte Modellparameter bei variablem Ladezustand**

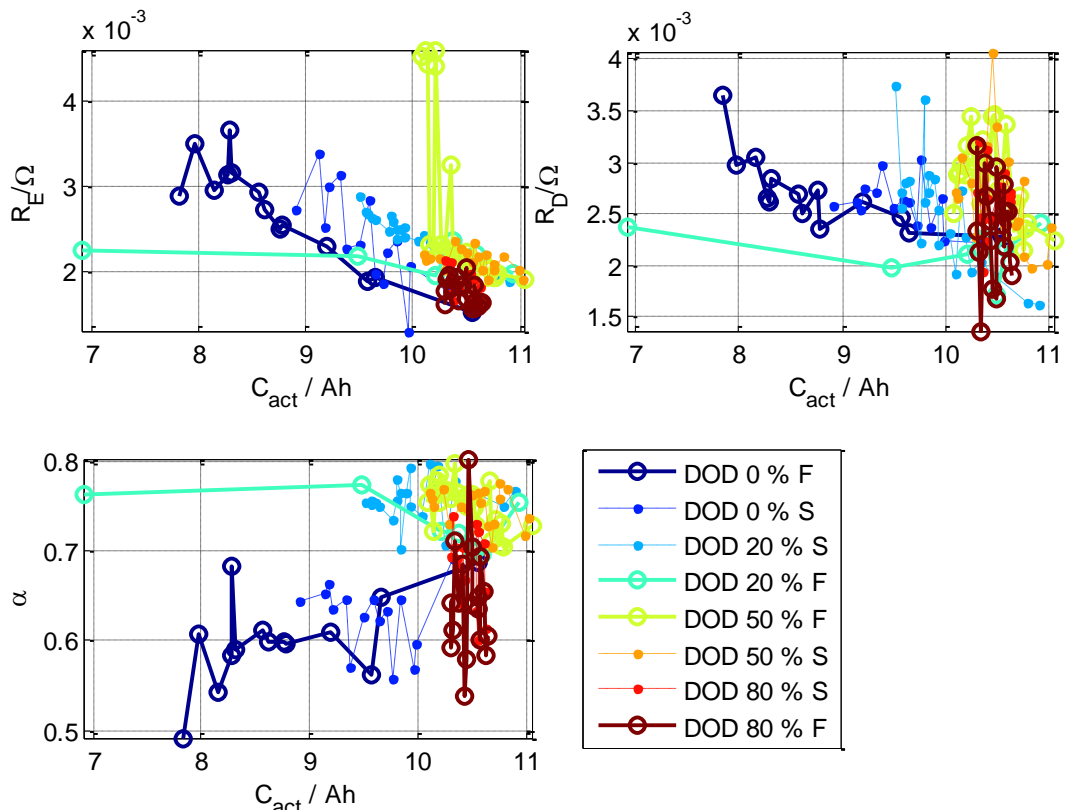


**Abbildung 153: Einfluss der kalendarischen Alterung auf ausgewählte Modellparameter bei variabler Temperatur**

In Abbildung 154 ist der Einfluss von „storage“ und „float“ Tests untersucht. „Float“ Tests, bei denen die Zelle während der Lagerung mit einer Konstantspannungs-

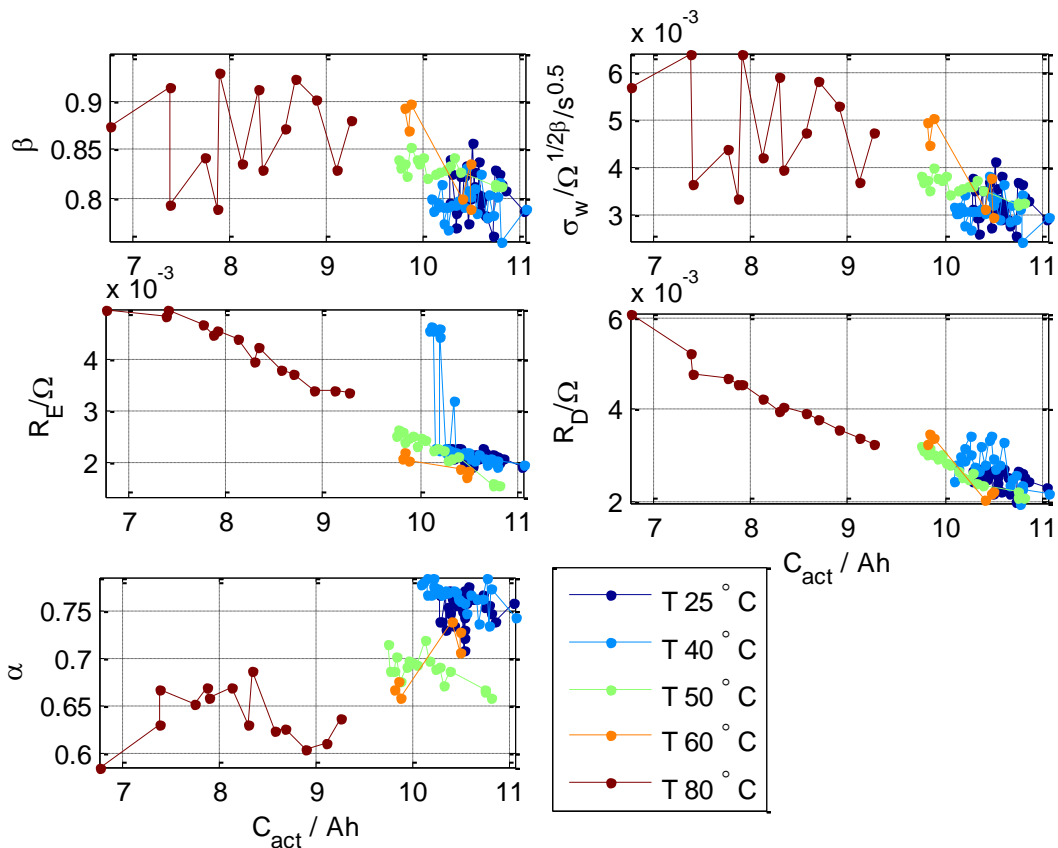


quelle verbunden ist und daher stets ein Ausgleich der Selbstentladung erfolgt, zeigen tendenziell einen stärkeren Kapazitätsverlust. Diese Nachladung ist vermutlich die Ursache dafür, dass der Parameter  $\alpha$  bei „float“ Tests tendenziell geringer ist als bei „storage“ Tests, bei denen die Klemmen der Zelle offen sind. Insgesamt kann der Einfluss von „storage“ und „float“ Bedingungen nicht klar getrennt werden, da die Modellparameterwerte einer starken Streuung unterliegen.



**Abbildung 154: Einfluss der kalendarischen Alterung auf ausgewählte Modellparameter bei „storage“ und „float“ Tests, 40°C und unterschiedlichem Ladezustand**

Abbildung 155 zeigt nochmals detailliert den Einfluss der Lagertemperatur. Eine hohe Temperatur führt insgesamt zu einer schnelleren Alterung. Dass die Verläufe der Modellparameter unabhängig von den Testbedingungen die gleiche Tendenz aufweisen deutet darauf hin, dass die Alterungstests für diese Zelle durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt werden können. Ebenso ist hier beispielhaft der Verlauf der Parameter für die Diffusion gezeigt. Der Warburg Koeffizient  $\sigma_w$  steigt mit abnehmender aktueller Kapazität, was allgemein auf eine stärkere Behinderung von Diffusionsprozessen hindeutet.

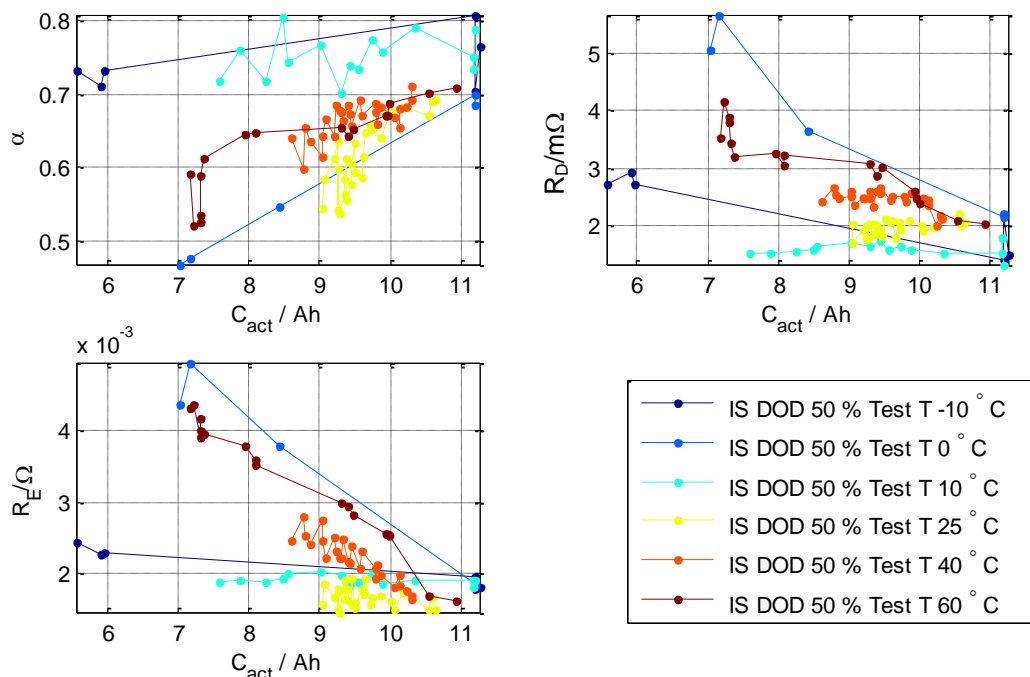


**Abbildung 155: Einfluss der kalendarischen Alterung auf ausgewählte Modellparameter bei variabler Temperatur, 50%DOD und Float-**

Zu den kalendarischen Lebensdauertests lässt sich allgemein zusammenfassen, dass die Modellparameterwerte des Impedanzmodells einen weitgehend systematischen Zusammenhang mit der aktuellen Kapazität aufweisen und dieser Verlauf weitgehend unabhängig von den Testbedingungen ist. Insgesamt unterliegen die Parameter einer verhältnismäßig starken Streuung, was maßgeblich auf die Unterschiede einzelner Zellen zurückzuführen ist. Der Einfluss der Modellparameterextraktion konnte durch die wiederholte Parameterbestimmung unter verschiedenen Bedingungen weitgehend ausgeschlossen werden.

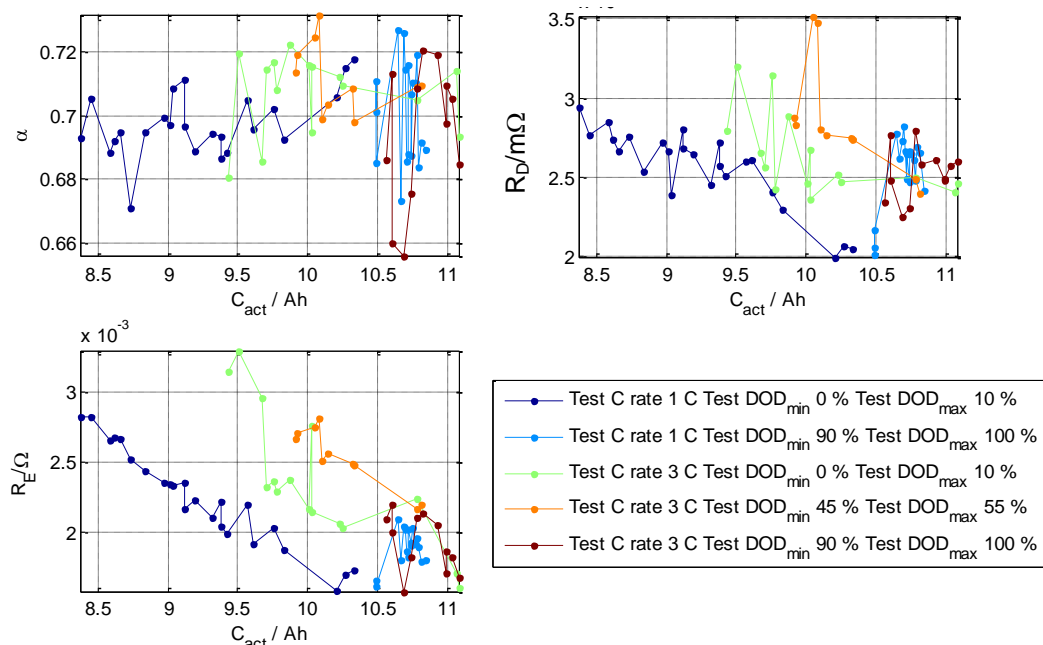
### Zyklische Lebensdauertests

Bei den zyklischen Lebensdauertests zeigen die Testbedingungen einen deutlichen Einfluss auf den Zusammenhang zur aktuellen Kapazität. Abbildung 156 zeigt den Einfluss der Temperatur. Für Temperaturen ab 10°C zeigt sich ein systematischer und plausibler Zusammenhang. Für steigende Temperaturen vergrößert sich die Widerstandszunahme für  $R_E$  und  $R_D$ . Die Tests für -10°C und 0°C zeigen ein abweichendes Alterungsverhalten, welches möglicherweise mit Auffälligkeit in den post mortem Analysen korreliert werden kann.



**Abbildung 156: Temperatureinfluss auf ausgewählte Parameter bei zyklischer Alterung**

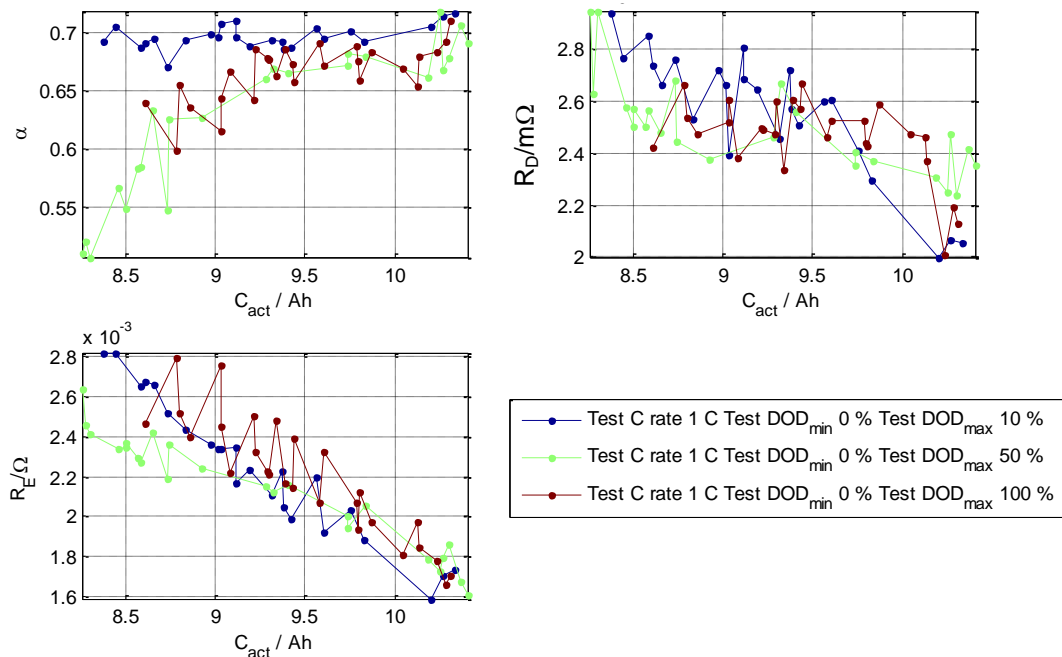
Der in Abbildung 157 gezeigte Einfluss der Stromrate und des DOD Bandes zeigt keinen systematischen Verlauf. Die bestimmten Abhängigkeiten werden von der Exemplarstreuung dominiert.



**Abbildung 157: Einfluss der SOC Lage des 10% DOD Bandes und der Stromrate auf ausgewählte Parameter bei zyklischer Alterung**

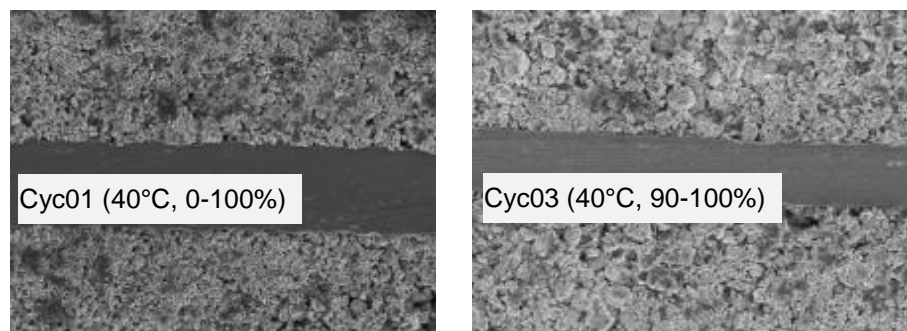
Der Einfluss der Ladezustandsänderung ist in Abbildung 158 dargestellt. Die Widerstandswerte von  $R_E$  und  $R_D$  zeigen keinen Einfluss der Ladezustandsänderung. Interessant ist hier der Verlauf des Parameter  $\alpha$ , der ein Abflachen des Halbkreises im Impedanzspektrum für die Durchtrittsreaktion beschreibt und unter ande-

rem durch eine Verringerung der Elektrodenhomogenität, veränderter Porosität und daraus resultierender inhomogener Strom- bzw. Spannungsverteilung hervorgerufen wird [87]. Diese Inhomogenitäten führen zu einer breiteren Verteilung von Zeitkonstanten und damit zu einem Abflachen des Elektrodenhalbkreises im Impedanzspektrum. Bei einer starken Ladezustandsänderung sinkt dieser Parameter stärker als bei einer geringen Ladezustandsänderung.



**Abbildung 158: Einfluss der Ladezustandsänderung auf ausgewählte Parameter**

Eine starke Ladezustandsänderung ist stets mit einer vollständigen Ausnutzung des aktiven Elektrodenmaterials verbunden. Lithium diffundiert dabei bis ins Innere der Partikel, was zu dessen Anschwellen führt. Bei wiederholter Ein- und Auslagerung können dabei Risse im Partikel entstehen und das Partikel schließlich aufbrechen, was zu einer geweiteten Partikelgrößenverteilung und einer geänderten Porosität führt. Das Aufbrechen der Partikel konnte wie in Abbildung 159 gezeigt durch die post mortem Analysen bestätigt werden. Hohe Entladehübe führen zu feiner granularem Material.

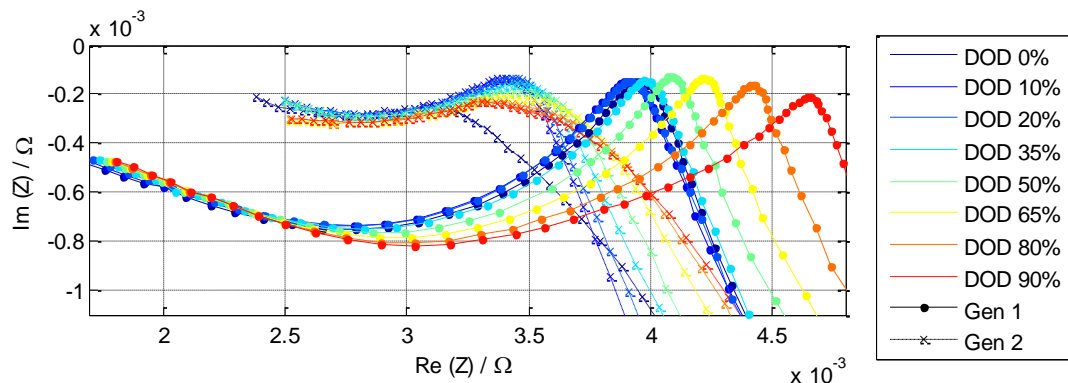


**Abbildung 159: Aufbrechen von Partikeln bei hoher Ladezustandsänderung (links) im Vergleich zu niedriger Ladezustandsänderung (rechts)**

Das Aufbrechen der Partikel, was an einer Verringerung des Parameter  $\alpha$  beobachtet werden kann, deutet damit auf eine hohe Ausnutzung der Zelle hin. Da ein vergleichbarer Effekt bei kalendarischen Alterungstests lediglich bei hohen Temperaturen und niedrigen Entladetiefen auftritt, kann damit eine Unterscheidung von kalendarischer und zyklischer Alterung bei hohen Ladezustandsänderungen erfolgen.

#### 5.5.3.4 Generation 2: Lithiumeisenphosphat Kathode (LFP)

Für die Zellen der Generation 2 wurde vergleichbar wie für Generation 1 eine Charakterisierung des Ladezustands-Temperatur-Verhaltens vorgenommen. Abbildung 160 zeigt eine Gegenüberstellung der Ladezustandsabhängigkeit von Generation 1 und Generation 2. Aufgrund der prinzipiellen Ähnlichkeit der Impedanzspektren kann das bereits für die Generation 1 genutzte Impedanzmodell weiter verwendet werden.



**Abbildung 160: Vergleich von Generation 1 und Generation 2**

Generation 2 weist gegenüber Generation 1 eine kleinere Impedanz und einen höheren Widerstand der Stromableiter auf. Die Impedanz ist insgesamt zu höheren Frequenzen verschoben. Der Halbkreis aufgrund von Durchtrittsreaktion und Diffusion ist wesentlich flacher. Dies korreliert mit den Materialeigenschaften der Aktivmaterialien in Kapitel 5.1.2.1, wonach LFP eine wesentlich breitere Verteilung der Partikelgröße als das NMC Materials aufweist.

In Abbildung 161 ist der Vergleich anhand der Modellparameter des Impedanzmodells detaillierter ausgeführt. Die Abhängigkeit vom Ladezustand ist vergleichbar gering wie bei Zellen der Generation 1. Die Temperaturabhängigkeit ist wesentlich geringer als bei Generation 1. Die Werte für den Parameter  $R_D$  unterscheiden sich bei 25°C und 40°C kaum, wohingegen bei Generation 1 bereits ein deutlicher Unterschied zu erkennen war.

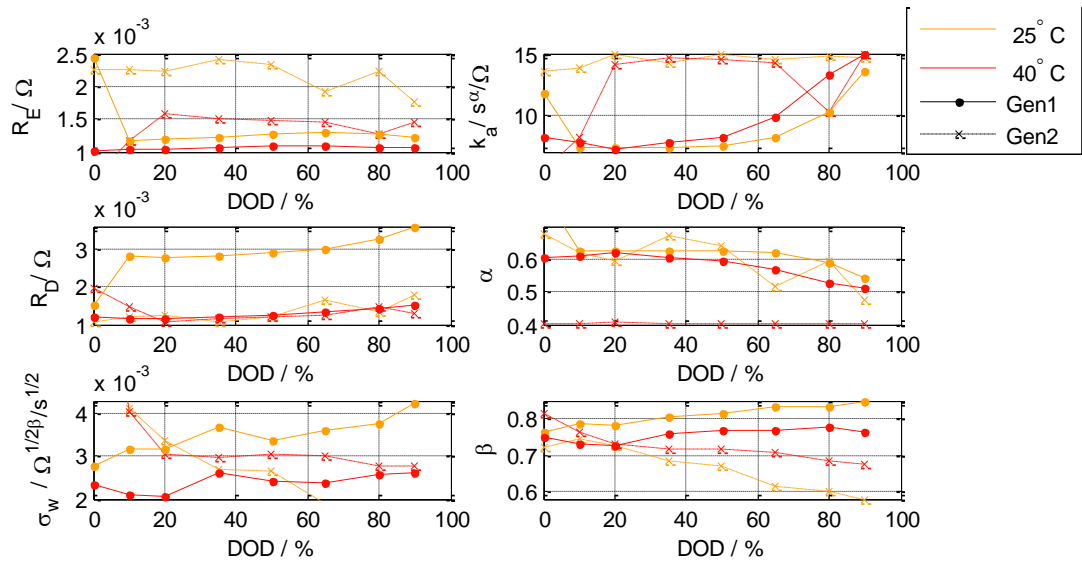


Abbildung 161: Vergleich der Ladezustandsabhängigkeit von Generation 1 und Generation 2

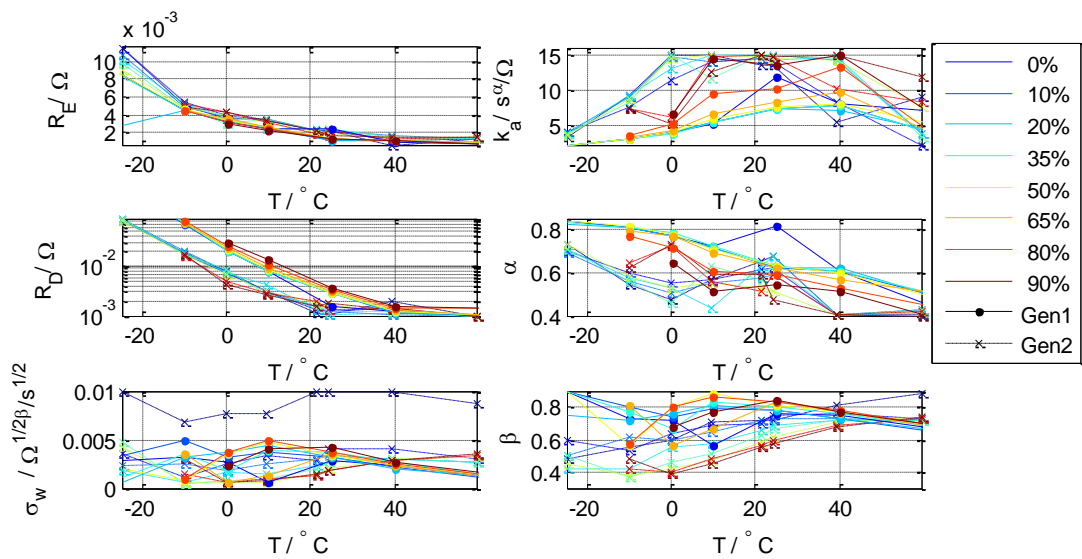


Abbildung 162: Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Generation 1 und Generation 2

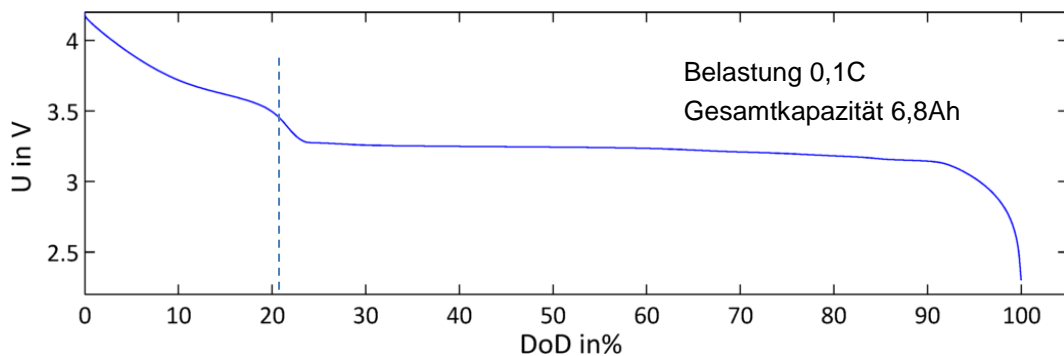
Die in Abbildung 162 gezeigte Temperaturabhängigkeit zeigt ein prinzipiell ähnliches Verhalten. Anhand des Parameters  $R_D$  wird die geringere Temperaturabhängigkeit nochmals deutlich. Aufgrund des flacheren Halbkreises für Durchtrittsreaktion und Doppelschichtkapazität treten bei Zellen der Generation 2 wesentlich geringere Werte für den Parameter  $\alpha$  auf. Durch die Verschiebung der Impedanz zu höheren Frequenzen reagieren Zellen der Generation 2 schneller auf Belastung. Aufgrund der insgesamt kleineren Impedanz ist die Spannungsänderung bei Laständerung jedoch wesentlich geringer. Das stärker ausgeprägte CPE Verhalten, was sich anhand flacherer Impedanzspektren beobachten lässt, entsteht aufgrund der stärkeren Inhomogenität der verwendeten aktiven Elektrodenmaterialien. Insgesamt weisen sowohl die Parameter des Impedanzmodells als auch die



Ruhespannungskennlinie von Zellen der Generation 2 eine geringere DOD Abhängigkeit auf, was allgemein die Diagnose erschwert.

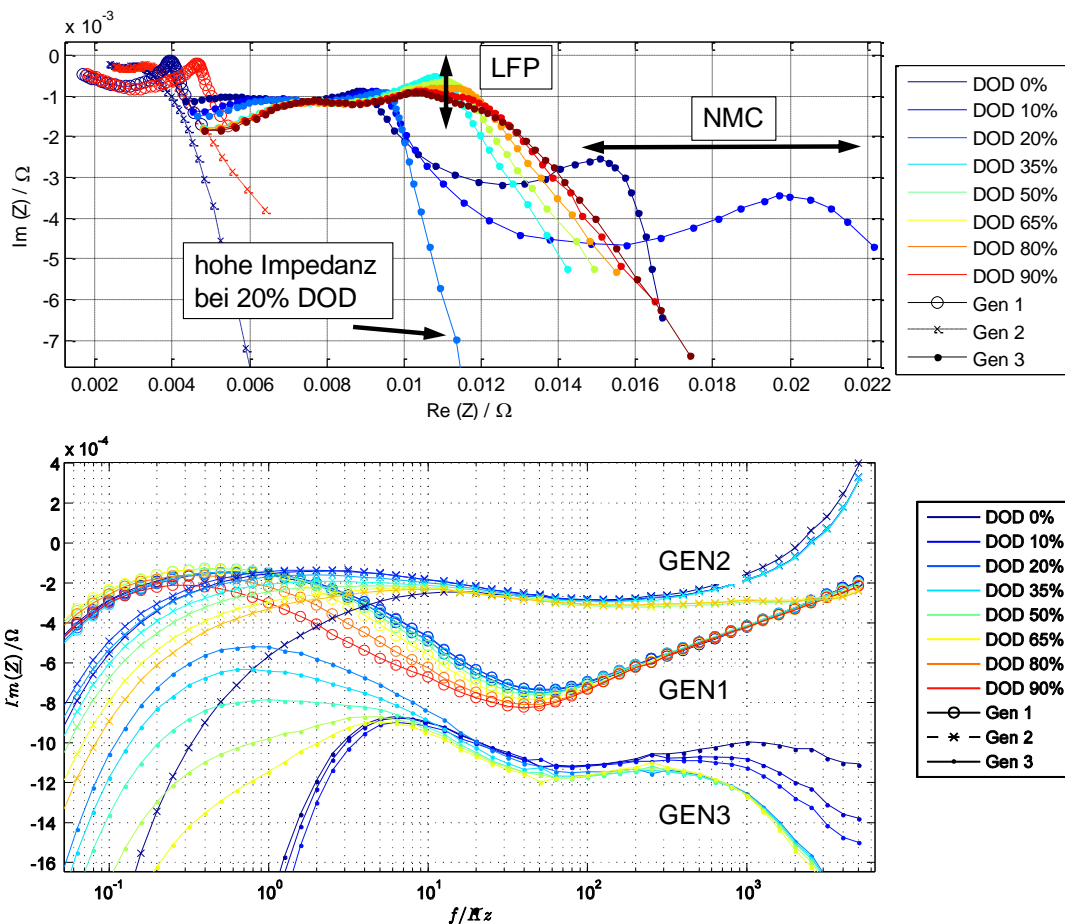
### 5.5.3.5 Generation 3: Blend Kathodenmaterial

Für Zellen der Generation 3 erfolgte ebenso wie für Zellen der Generation 1 und 2 eine Charakterisierung des Ladezustands-Temperaturverhaltens. Es unterscheidet sich signifikant. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal ist die Ruhespannungskennlinie in Abbildung 94. Diese ist näherungsweise vergleichbar mit dem in Abbildung 163 dargestellten Verlauf der Zellspannung während des Ladevorganges. Sie weist eine deutliche Stufe bei etwa 20% DOD (1,4Ah) auf. Unterhalb dieser Entladetiefe ist das NMC Material bei einem Mischungsverhältnis von 20:80 vollständig entladen und lediglich das LFP Material wird zur Energiespeicherung genutzt.



**Abbildung 163: Zellspannung während der Entladung einer Generation 3 Zelle**

Zellen der Generation 3 zeigen in Abbildung 164 insgesamt eine deutlich höhere Impedanz im Vergleich zu Generation 1 und 2. Insgesamt sind die Relaxationen zu höheren Frequenzen verschoben. Höhere Grenzfrequenzen und höhere Impedanz ergeben insgesamt ein ungünstigeres, elektrisches Verhalten. Die geringere Kapazität und die verwendete Materialmischung kommen als Ursache in Frage. Bei niedrigen Entladetiefen bis 20% zeigen Zellen der Generation 3 zwei deutlich ausgeprägte Relaxationen. Das für Generation 1 und 2 angewendete Impedanzmodell ist somit nicht nutzbar, da es nur eine Relaxation beschreiben kann. Die Relaxation bei niedrigen Frequenzen entsteht durch das NMC Material, da diese Relaxation bei hohen Entladetiefen über 20% nicht mehr beobachtbar ist. Die Relaxation bei hohen Frequenzen entsteht aufgrund des LFP Materials. Diese Relaxation bleibt bei allen Entladetiefen sichtbar. Die Zuordnung der Relaxationen zu den verwendeten Materialien erschließt sich ebenso anhand Abbildung 160 mit dem Vergleich der Generation 1 und Generation 2 Zellen. Der Sattelpunkt am Übergang zwischen Diffusion und Durchtrittsreaktion variiert für das LFP Material in senkrechter Richtung und für das NMC Material in waagerechter Richtung.



**Abbildung 164: Ladezustandsabhängigkeit der Impedanz mit Vergleich von Generation 1, 2 und 3**

In Abbildung 165 ist die Temperaturabhängigkeit gezeigt. Die zweite auftretende Relaxation bei niedrigen Frequenzen bleibt über den gesamten Temperaturbereich bei niedrigen Entladetiefen beobachtbar. Bei hohen Entladetiefen verschwindet diese Relaxation. Stattdessen ist das Impedanzspektrum in der Nyquist-Darstellung leicht nach rechts verschoben, was auf einen zusätzlichen Serienwiderstand zurückzuführen ist. Dieser Serienwiderstand wird durch das entladene NMC-Material hervorgerufen. Bei hohen Frequenzen wird das Zellverhalten unabhängig von Entladetiefe und Temperatur durch das LFP Material dominiert. Es ergibt sich ein qualitativ vergleichbares Verhalten wie bei Generation 1 und 2. Wie auch in Abbildung 147 ist mit steigender Temperatur ein deutliches Ansteigen der Grenzfrequenz von Durchtrittswiderstand und Doppelschichtkapazität und eine Verringerung des Durchtrittswiderstandes zu beobachten.

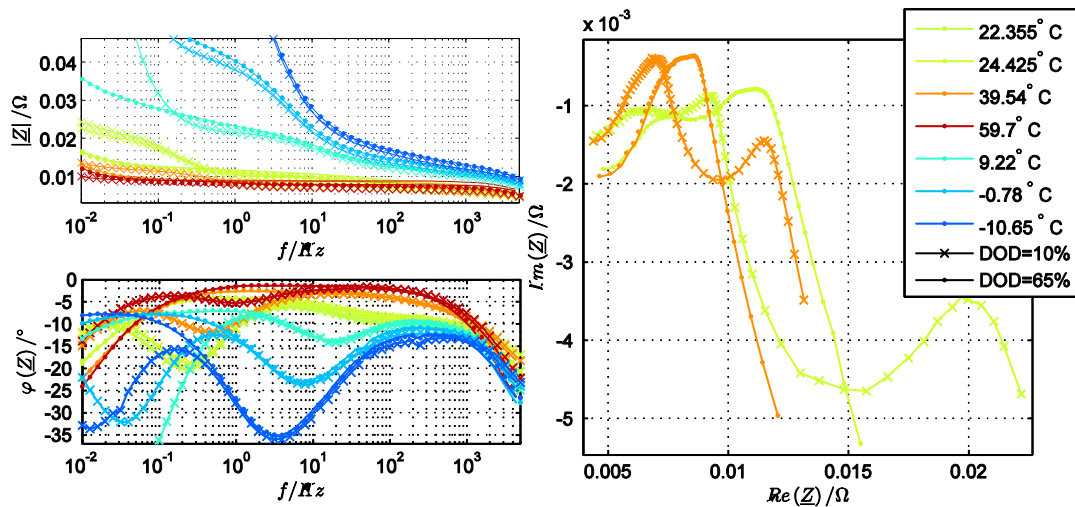


Abbildung 165: Temperaturabhängigkeit für Zellen der Generation 3

#### 5.5.3.6 Anpassung des elektrochemischen Verhaltensmodells an die 5V-Technik

An dieser Stelle konnten, aufgrund des Stands der Zellentwicklung keine Impedanzspektren mit Lithiumkobaltphosphat ausgewertet werden. Stattdessen wurde eine Zellgeneration 3 mit einem Blend aus (NMC:LFP=20:80) eingeführt.

#### 5.5.3.7 Zusammenfassung

Bei kalendarischen Alterungsuntersuchungen beobachtete Parameterveränderungen weisen eine systematische Abhängigkeit von der aktuellen Kapazität auf und sind weitgehend unabhängig von den anderen Testbedingungen.

Bei den Zyklentests wurde festgestellt, dass eine starke Ausnutzung der Aktivmaterialien bei hohen Ladezustandshüben zu einer Verringerung des CPE-Exponenten  $\alpha$  führt. Dieses Verhalten wird mit einer Verteilung des Doppelschichteffektes in Verbindung gebracht. Ein niedriger Exponent bedeutet eine breite Verteilung, was auf uneinheitliche Elektrodenmorphologie schließen lässt. Dies korreliert gut mit post mortem Analysen, bei denen eine verstärkte Streuung der Partikelgröße beobachtet werden konnte.

Bei kalendarischer Alterung tritt eine vergleichbare Veränderung nur bei hohem Ladezustand und hohen Temperaturen auf. Damit bietet sich die Möglichkeit der Unterscheidung von kalendarischer und zyklischer Alterung.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Temperaturabhängigkeit der Impedanzspektren wesentlich größer ausfällt als die Ladezustandsabhängigkeit. Generell ergab sich bei der Auswertung eine sehr starke Streuung der Parameter für die Diffusion, was eine sinnvolle Auswertung verhinderte. Bei ausschließlicher Betrachtung des Elektrodenhalbkreises konnte das LFP deutlich vom NMC Material unterschieden werden. Dies äußerte sich in einem flacheren Elektrodenhalbkreis beim LFP was auf eine deutlich breitere Partikelgrößenverteilung schließen lässt. Derselbe Effekt konnte beim Blend Material beobachtet werden. Hier erschwerte jedoch die An-

zahl von sich überlappenden Relaxationsprozessen die Auswertung da kein geeignetes Modell vorhanden war und sich die Impedanzspektren bei verschiedenen Ladezuständen stark strukturell unterschieden.

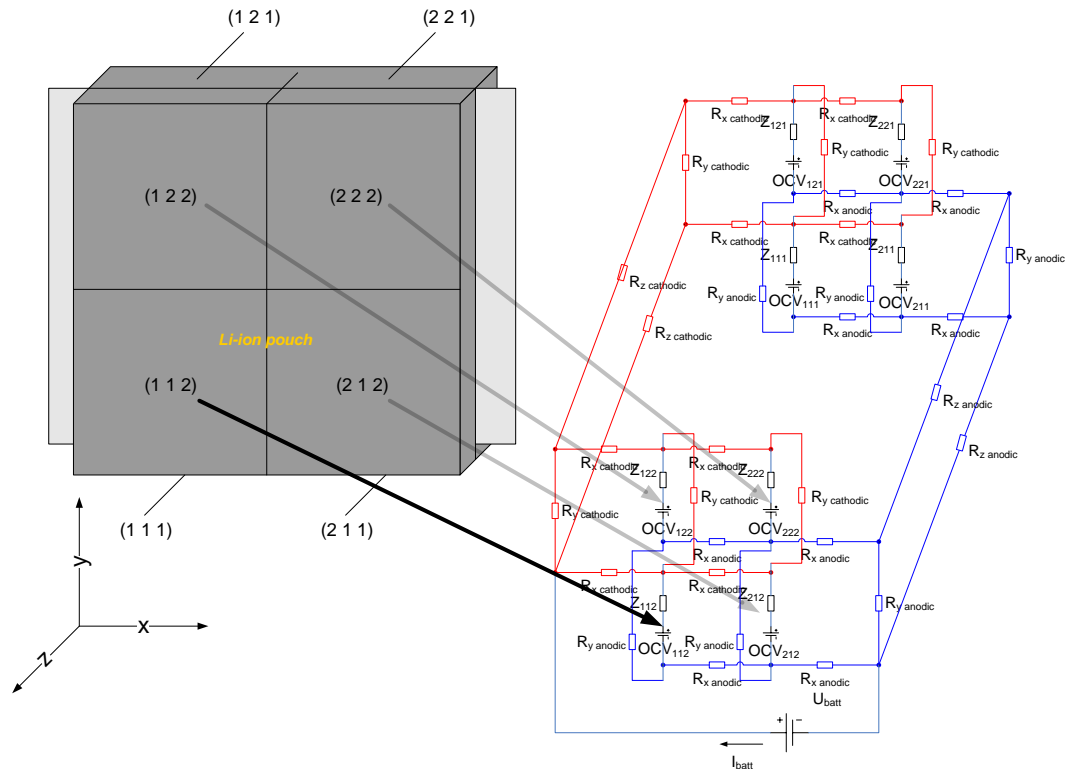
#### 5.5.4 Korrelation eines orts aufgelösten Modells mit post mortem Daten

Im Projekt wurde der am ISEA bereits bestehende Modellansatz eines orts aufgelösten Batteriemodells für Lithiumionen Batterien an die im Projekt verwendete Zellgeometrie angepasst und weiterentwickelt. Das ISEA Batteriemodell ist ähnlich dem Modell von Continental in Kapitel 5.5.2 modular aufgebaut und besteht aus drei Einheiten: einem Modul zur Simulation des elektrischen Verhaltens (Verteilungen von Spannung bzw. Potential, Stromdichte, Ladezustand, Impedanz, Verlustleistung), einem thermischen Modul zur Berechnung der Temperaturverteilung innerhalb der Zelle für verschiedenen Kühlstrategien, sowie einem semiempirischen Alterungsmodul, welches die Modellparameter abhängig vom Grad der Alterung, d.h. SOH, nachführt. Das elektrische Ersatzschaltbild lässt sich hierbei über geeignete Fitting-Algorithmen aus den Impedanzspektren parametrieren und beschreibt das Verhalten einer Batterie (ohmscher Innenwiderstand, Überspannungen durch Passivierungsschichten / SEI und Migration, Diffusionsüberspannungen).

Das thermische Modell ist in seiner Struktur ein Wärmeverteilungsmodell basierend auf der Finiten-Differenzen-Methode (FDM). In ihm erscheint die Zelle in kleinere Volumenelemente segmentiert, diese werden als Knoten mit Wärmeeintrag und Wärmekapazität aufgefasst. Dieser Knoten ist nun über Wärmetransferwiderstände mit seiner Umwelt verbunden. Über einen auf partiellen Differentialgleichungen beruhenden Algorithmus wird die Temperaturverteilung innerhalb der Zelle berechnet.

Um die elektrischen Größen mit einem benutzerdefinierbaren Auflösungsgrad berechnen zu können, wurde das elektrische Modell analog zum thermischen Modul in kleine Volumenelemente segmentiert. Jedes Volumenelement ließ sich ebenfalls durch eine skalierte Impedanz beschreiben. Sämtliche Volumenelemente sind über die Ableiterfolien von Anode und Kathode parallel miteinander verschaltet, so dass sich ein komplexes Ersatzschaltbild einer orts aufgelösten Batterie ergibt, wie in Abbildung 166 exemplarisch für eine Auflösung von  $2 \times 2 \times 2$  Einheiten dargestellt. Die Berechnung der elektrischen Größen geschieht nun durch Lösung eines linearen Gleichungssystems, welches sich durch die dem elektrischen Netzwerk zugrunde liegenden Kirchhoff Gleichungen beschreiben lässt. Zur Beschleunigung der Simulation wurde die Möglichkeit der Parallelisierung von Rechenschritten betrachtet, allerdings letztlich verworfen, da die Möglichkeiten zur Beschleunigung hier nur gering waren. Die Nutzung von Sparse-Matrizen brachte gewisse Leistungsgewinne, aber nach wie vor rechnet das Modell eher langsam. Das in Li-Five entwickelte Modell ist wesentlicher Bestandteil der von Herrn Jochen Bernhard

Gerschler verfassten Dissertation zur Batteriealterung und Simulation von ortsaufgelösten Modellen [88]. Hier werden ausgiebige Parameterstudien an verschiedenen Zellbauformen durchgeführt.



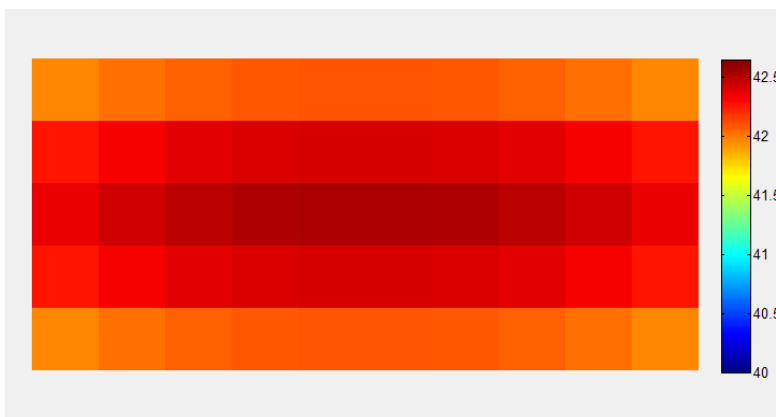
**Abbildung 166: Segmentierte Lithiumionen-Pouchzelle (Auflösung 2 x 2 x 2) und Entsprechung im ortsaufgelösten Ersatzschaltbild**

Dieses Modell wurde mit den Parametern für den 3C Versuch bei 40°C und 10% DOD um 50% SOC simuliert, um die Alterung der Generation 1 Zelle zu untersuchen. Die Zelle ist doppelseitig gekühlt. Dieser Versuch wurde ausgewählt, da hier Daten zur ortsaufgelösten post mortem Analyse vorlagen (Kapitel 5.4.2.3), die einen Alterungsgradienten innerhalb der Zelle zeigten mit einer zunehmenden Alterung in der Mitte der Zelle, wie in Abbildung 77 dargestellt.

Mit den am ISEA ermittelten Parametern für Wärmeleitfähigkeiten unter Zuhilfenahme der Werte von Continental zeigt sich jedoch in der Simulation kein ausgeprägter Gradient in der Temperatur, der einen merklichen Unterschied in der Alterung hervorrufen könnte. Die Simulationsergebnisse für eine Auflösung von 10 x 10 x 5 Einheiten sind in Abbildung 167 und Abbildung 168 dargestellt. Erstere zeigt die Temperaturverteilung bei Aufsicht. An den Kontaktfahnen ist die Zelle kaum kälter als in der Mitte.



**Abbildung 167: Aufsicht auf die Temperaturverteilung in der Generation 1 Zelle**  
 Die Ableiter befinden sich links und rechts. Der Temperaturgradient bewegt sich im Bereich unter 1°C



**Abbildung 168: Seitenansicht auf die Temperaturverteilung in der Generation 1 Zelle**  
 Die Ableiter befinden sich links und rechts. Der Temperaturgradient bewegt sich im Bereich um ca. 1°C

Tatsächlich beschreibt die Simulation einen eher senkrecht zur Zellebene (Elektrodenoberfläche) existierenden Temperaturgradienten (Abbildung 168) als einen, der parallel zur Zellebene, bedingt durch die Kühlung der Ableiterflächen aufgrund der Stromanschlüsse, vorliegt. Dies widerspricht den post mortem Daten, die eine deutlich geringere Abhängigkeit der Alterung in der Höhe des Elektrodenstapels auswiesen. Auch durch leichte Variation der Simulationsparameter ließ sich kein ausgeprägter Temperaturgradient erzeugen. Die größte Schwierigkeit und Fehlerquelle liegt hier in der Parametrierung der Wärmeübergangskoeffizienten und Wärmeleitung, die in zukünftigen Projekten weiter verbessert und validiert werden muss. Möglicherweise wurde ein Temperaturgradient in die Zelle von außen eingeprägt, beispielsweise durch Inhomogenitäten der hier als homogen angenom-



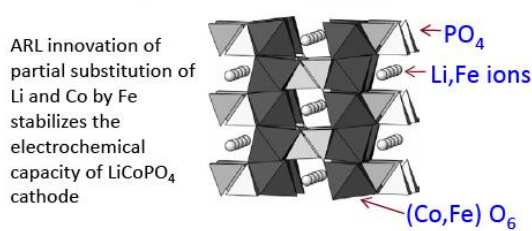
menen Kühlung. Da die Temperatur der Zelle nur an einer Stelle gemessen wurde, kann ein solcher Einfluss nicht ausgeschlossen werden.

An dieser Stelle muss außerdem erwähnt werden, dass die vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit der Zelle parallel zum Stapel bedingt durch die Ableiter eine relativ homogene Temperaturverteilung in dieser Richtung durchaus plausibel erscheinen lassen. Es ist also durchaus denkbar, dass auch andere Effekte als Temperaturgradienten zur ortsabhängigen Alterung geführt haben, zumal bei Generation 2 keinerlei ortsabhängige Alterung gefunden werden konnte.

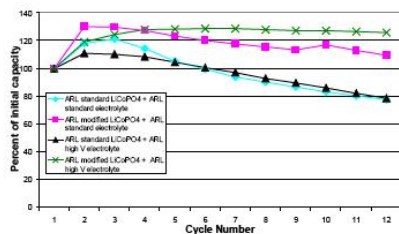
Da das orts aufgelöste Modell hinsichtlich der Alterungssimulation mit diesem Parametersatz mangels alterungsrelevanter Temperaturunterschiede keinerlei zusätzliche Erkenntnisse erlaubte, wurde für die weitere Modellierung der Alterung auf eine Ortsauflösung zugunsten der Rechengeschwindigkeit verzichtet und ein eindimensionales Batteriemodell verwendet.

## 6 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts

Während der Projektlaufzeit sind im Rahmen von Literaturrecherchen insbesondere zwei Publikation zum Lithiumkobaltphosphat und der elektrochemischen Testung aufgefallen. Erwähnenswert sind eine Präsentation und die zugehörige Veröffentlichung des US Army Research Lab (Abbildung 169, und [89]). Beschrieben wird eine deutliche Verbesserung des Lithiumkobaltphosphats in Bezug auf die Zyklusfestigkeit bei relativ konstanter Kapazität. Die deutliche Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften ist laut ARL auf zwei wesentliche Faktoren zurückzuführen: Die Dotierung mit Eisen verbessert die Stabilität gerade im geladenen Zustand und die Verwendung eines Elektrolyten mit Tris(hexa-fluor-isopropyl)-phosphat als Additiv bringt zusätzliche Verbesserungen. Zyklen >500 mit Kapazitäten > 80 % der ursprünglichen Kapazität sollen dadurch möglich werden.



Comparison to standard  $\text{LiCoPO}_4$  and standard electrolyte



- Cathode expected to last far beyond 500 cycles
- Preparation method adaptable to existing cathode process lines
- IP includes novel composition of matter and preparation method

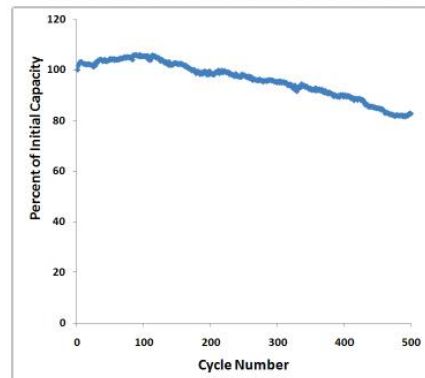
APPROVED FOR PUBLIC RELEASE TECHNOLOGY DRIVEN. WARFIGHTER FOCUSED.

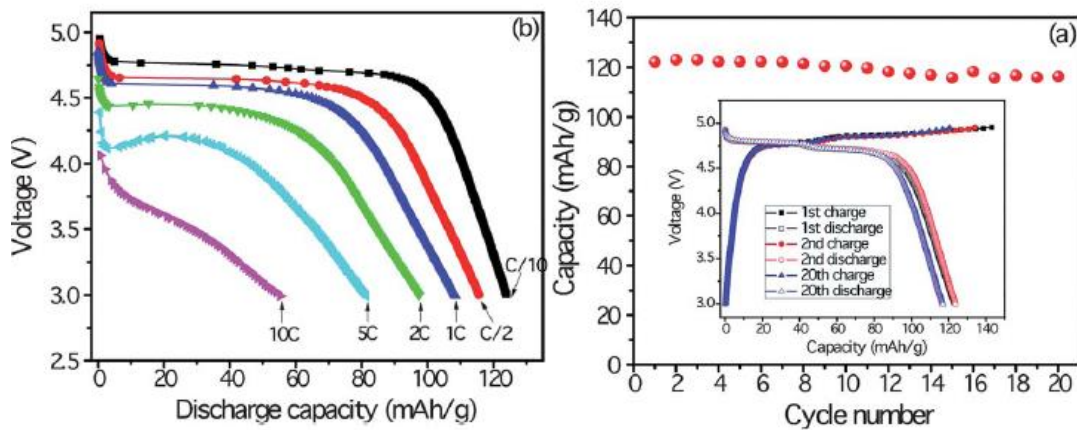
Abbildung 169: Verbesserung der Zyklusfestigkeit LCP nach Army Research Lab

Liu et al. [90] beschreiben die Synthese von sphärischen  $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$ -Kompositen sowie deren Charakterisierung. Auffällig sind die elektrochemischen Messungen, die im Unterschied zu den im Projektverbund durchgeführten Tests zwar geringere Entladekapazitäten aufweisen, aber eine gute Zyklusstabilität über 20 Zyklen zeigen (Abbildung 170). Begründet wird die gute Zyklusfestigkeit mit der mikroporösen Struktur der Composite, welche einen schnellen Ionentransport begünstigen soll.

### Technology Overview

Substituted  $\text{LiCoPO}_4$  with ARL-SEDD high voltage stabilized electrolyte demonstrates high cycle life (capacity retention of >80% at 500 cycles shown here) with about 97% coulombic efficiency.





**Abbildung 170: Elektrochemische Charakterisierung nach Liu et al.**

Bei den Alterungstests sind keine durchgreifenden Fortschritte anderer Stellen und Forschungsverbünde zu nennen, die eine Anpassung des Vorhabens erforderten. Während der Projektlaufzeit sind Paper von Bloom et al. [91] und Ecker et al. [92] zu NMC, sowie Kassem et al. [93] und Wang et al. [94] zu LFP erschienen, die bei der Auswertung der Alterungsdaten berücksichtigt wurden.

Blend-Elektroden werden in der Literatur beschrieben. Im Wesentlichen handelt es sich um Mischungen von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mit  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ . Dabei ist vorrangiges Ziel das Sicherheitsverhalten des Spinells mit der Energiedichte des Nickel-Kobalt-Oxids zu kombinieren.

Vereinzelt gibt es auch Hinweise auf Mischungen von klassischen Li-Kathodenmaterialien mit Lithium-Eisen-Phosphat. Das Ziel ist zumeist das gleiche wie oben, jedoch ist die fertigungs- und anwendungstechnische Umsetzung komplizierter.

## 7 Dokumentation

### 7.1 Vorträge, Poster und Veröffentlichungen

Zur Darstellung des Projektes wurde ein spezifischer Beitrag für die LIB2015 Internet-Seite zur Verfügung gestellt (<http://www.lib2015.de>).

Das Thema und Ergebnisse von Li-Five wurden auf verschiedenen Statusseminaren des Förderprogramms und internationalen Tagungen vorgestellt:

Datum	Partner	Autor	Beschreibung
26.05.09	Continental	M Bronold + Li5-Team	Li-Five 5V Lithiumionen-Zellen mit hoher Lebensdauer LiB2015, Münster
28.04.10	Continental	HG Schweiger + Li5-Team	Li-Five 5V Lithiumionen-Zellen mit hoher Lebensdauer LiB2015, Münster
12.05.11	Continental	HG Schweiger + Li5-Team	Li-Five 5V Lithiumionen-Zellen mit hoher Lebensdauer für Plug-In und Elektrofahrzeuge LiB2015, Ulm
05.10.11	Continental	M Schweizer + Li5 Team	Hochvolt-Batteriesysteme WING 2011, Berlin
18.04.12	Continental	M Schweizer + Li5-Team	Li-Five 5V Lithiumionen-Zellen mit hoher Lebensdauer für Plug-In und Elektrofahrzeuge LIB2015, Mannheim
15.11.12	ZSW	M Wohlfahrt-Mehrens + Li5-Team	BMBF-Veranstaltung: Nanotechnologie und Neue Materialien für die Energietechnik, Düsseldorf

Datum	Partner	Autor	Beschreibung
18.04.12	ZSW; ISEA	S Käbitz, M Ecker, J Gerschler, D Sauer, M Wachtler, M Wohlfahrt-Mehrens	Calendar Life Study of a Graphite/NMC-Based Li-Ion High Energy System Part A: Cell Capacity and Resistance Characteristics LIB2015, Mannheim
18.04.12	ZSW	M Wachtler, M König, M Kasper, M Fleischhammer, B Emmermacher, P Axmann, M Wohlfahrt-Mehrens	Calendar Life Study of a Graphite/NMC-Based Li-Ion High Energy System Part B: Post-Mortem Analyses LIB2015, Mannheim
18.06.12	ZSW	M Wachtler, M König, M Kasper, M Fleischhammer, B Emmermacher, P Axmann, M Wohlfahrt-Mehrens	Post-Mortem Analysis of Graphite / NMC Li-Ion Cells Aged at Different Cycling and Storage Conditions 16 <sup>th</sup> IMLB 2012, Jeju Korea
03.07.12	ISEA	S Käbitz, M Ecker, J Gerschler, D Sauer	Cycle and Calendar Life Study of a Graphite/NMC-Based Li-Ion High Energy System Part A: Calendar Life Study

			13 <sup>th</sup> UECT 2012, Ulm
03.07.12	ZSW	M. Wachtler, M. König, M. Kasper, M. Fleischhammer, B. Emmermacher, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens	Cycle and Calendar Life Study of a Graphite/NMC-Based Li-Ion High Energy System Part B: Post-Mortem Analyses 13 <sup>th</sup> UECT 2012, Ulm
13.12.12	ZSW ISEA	M Wachtler S Käbitz + Li5 Team	Cycle and Calendar Life Study of a Graphite/NMC-Based Li-Ion High Energy System Part 0: Projektübersicht Li-Five Part A: Calendar Life Study Part B: Post-Mortem Analyses BMBF Statussem. Elektromobilität, Bonn
22.01.13	ZSW ISEA	M Wachtler, S Käbitz + Li5 Team	dito Batterieforum Deutschland, Berlin
12.05.13	ZSW	M Petzl, M Danzer	Characterization of a Li-ion Battery with Blend Cathode – Transition from $\text{LiFePO}_4$ to $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 2 <sup>nd</sup> Int. Conf. on Materials for Energy (EnMat II), 12.-16.05.2013, Karlsruhe

Darüber hinaus gab es einige Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften.

Datum	Partner	Autor	Beschreibung
27.10.11	Merck Süd-Chemie	E Markevich, R Sharabi, H Gottlieb, V Borgel, K Fridman, G Salitra, D Aurbach, M Schmidt, N Schall, C Brünig, G Semrau	Reasons for capacity fading of $\text{LiCoPO}_4$ cathodes in $\text{LiPF}_6$ containing electrolyte solutions. Electrochemistry Communications, 15 (2012) 22-25
15.11.12	Merck Süd-Chemie	R Sharabi, E Markevich, K Fridman, G Gershinsky, G Salitra, D Aurbach, G Semrau, MA Schmidt, N Schall, C Brünig,	Electrolyte solution for the improved cycling performance of $\text{LiCoPO}_4/\text{C}$ composite cathodes Electrochemistry Communications, 28 (2013) 20-23
05.10.11	Continental	M Schweizer-Berberich, M Schiemann, HG Schweiger, P Birke, HP Werner	Hochvolt-Batteriesysteme Tagungsband WING 2011, Berlin
25.09.12	ISEA	S Käbitz, JB Gerschler, M Ecker, Y Yurdagel, B Emmermacher, D André, T Mitsch und DU Sauer	Cycle and calendar life study of a graphite  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization Journal of Power Sources, 239 (2013) 572-583. [95]
In Planung	ZSW	M Wachtler et al.	Cycle and Calendar Life Study of a Graphite/NMC-Based Li-Ion High Energy System Part B: Post Mortem Analyses
In Planung	TUC	U Tröltzsch	Kapitel Impedanzspektroskopie in Habilitationsschrift
In Planung	ZSW Clariant	M. Fleischhammer, M. Wachtler, C. Brünig et al.	Thermisches Sicherheitsverhalten von Mischphosphaten

## 7.2 Projektinterne Statusberichte

Projektintern wurden die Ergebnisse auf halbjährlichen Statustreffen präsentiert und diskutiert.

Datum	Ort	Organisator	Titel
18.03.09	Berlin	Continental	Kick-Off
19.10.09	Esslingen	Schulungszentrum Roser, ACCUotive	1. Statustreffen
30.03.10	Münster	Hotel Mercure, Continental	2. Statustreffen
22.11.10	Ulm	ZSW	3. Statustreffen
11.05.11	Ulm	Hotel am See, Continental	4. Statustreffen
10.11.11	Chemnitz	TUC	5. Statustreffen
17.04.12	Mannheim	Hotel Maritim, Continental	6. Statustreffen
24.10.12	Ulm	ZSW	7. Statustreffen
28.02.13	Aachen	ISEA	Abschlusstreffen

Darüber hinaus gab es spezifische Treffen der Arbeitspakete, wobei WP1&2 sowie WP3/4/5 jeweils gemeinsam bearbeitet wurden.

Datum	Ort	Organisator	Titel
04.05.09	Aachen	ISEA	WP3/4 Kickoff
26.06.09	Aachen	ISEA	WP3/4 Kickoff 2. Treffen
20.01.10	Darmstadt	Merck	WP1 Treffen
17.03.10	Berlin	Continental	WP3/4/5 Treffen
18.05.10	Moosburg	Clariant	WP1 Treffen
07.09.10	Berlin	Continental	WP3/4/5 Treffen
09.03.11	Darmstadt	Merck	WP1 Treffen
25.10.11	Berlin	Continental	WP3/4/5 Treffen
23.01.12	Darmstadt	Merck	WP1/2 Treffen
13.03.12	Berlin	Continental	WP3/4/5 Treffen
23.10.12	Ulm	ZSW	WP1/2 Treffen

## 7.3 Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen

Im Rahmen von Li-Five wurden von den Verbundpartnern auf der Materialseite Schutzrechte angemeldet. Die beiden Anmeldungen der BASF basieren auf den in der Veröffentlichung von Sharabi et. al. 2013 dargestellten Erkenntnissen [96]. Darüber hinaus wurden weitere relevante Anmeldungen bereits vor, bzw. während der Projektantragsphase oder im Umfeld des Projektes, aber nicht der Förderung



unterliegend, durch Südchemie/Clariant eingereicht. Tabelle 26 führt die in diesem Zusammenhang erwähnenswerten Patente auf:

**Tabelle 26: Patentübersicht**

Patentnummer	Datum <sup>3</sup>	Titel
<b>Clariant (Südchemie)</b>		
WO 2005051840	2004	Lithiumeisenphosphat, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Elektrodenmaterial
WO 2006097324	2006	Kreisprozess zur nasschemischen Herstellung von Lithiummetallphosphaten
WO 2006119995	2006	Lithium-Metall-Phosphat in Olivinstruktur mit Textureffekt nach kristallographischer Fläche (010) und seine Anwendung in Akkumulatoren
WO 2006105848	2006	Kristallines ionenleitendes Nanomaterial und Verfahren zu seiner Herstellung
WO 2011045049	2010	Method for removing a particulate contaminant material from a particulate mixed lithium metal phosphate material
WO 2011131553	2011	Kohlenstoffhaltiges Verbundmaterial enthaltend eine sauerstoffhaltige Lithium-Übergangsmetallverbindung
WO 2012013685	2011	Gasphasenbeschichtetes Lithium-Übergangsmetallphosphat und Verfahren zu dessen Herstellung
WO 2011092281	2011	Substituiertes Lithium-Mangan-Metallphosphat
WO 2011147907	2011	Kohlenstoff - Lithiumübergangsmetallphosphat - Verbundmaterial mit einem niedrigen Kohlenstoffgehalt
WO 2011092275	2011	Substituiertes Lithium-Mangan-Metallphosphat
WO 2013004632	2013	Verfahren zur Herstellung von nanopartikulären Lithium-übergangsmetallphosphaten
EP 12180404.1		Kohlenstoff gecoatetes und substituiertes Lithiummanganeisenphosphat für sichere, hochstromfähige Lithium Ionen Batterien mit hoher Energiedichte
<b>Merck (BASF)</b>		
EP12190671.3	2013	Lithium ion secondary battery comprising a silicon anode
EP12190677.0	2013	Lithium ion secondary battery comprising LiCoPO <sub>4</sub>

<sup>3</sup> Anmelderjahr, Eintragungsjahr laut Google; Prioritätsdatum typischerweise 1 Jahr früher.

## 8 Abkürzungen und Glossar

BMC	Battery Management Controller
BMS	Battery Management System
BOL	Begin of Life (im Kontext Energiespeicher: Lebensdaueranfang)
BOT	Begin of Test (Testanfang, im Prinzip gleich dem BOL)
CSC	Cell Supervising Circuitry
CSE	Cell Supervising Electronics
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DOD	Depth of Discharge = Entladetiefe; teilweise auch als Entladezustand genutzt
EC	Ethylencarbonat (Bestandteil des Elektrolytlösungsmittels)
ELA	Entladen der Zelle
EMC	Ethyl-methyl-carbonat (Bestandteil des Elektrolytlösungsmittels)
EOCV	End of Charge Voltage = Ladeschlussspannung
EODV	End of Discharge Voltage = Entladeschlussspannung
EOL	End of Life (im Kontext Energiespeicher: Lebensdauerende)
EOT	End of Test (Testende, im Prinzip gleich EOL)
FEM	Finite Elemente Methode
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HW	Hardware
LAD	Laden der Zelle
LCP	Lithiumkobaltphosphat
LFP	Lithiumeisenphosphat (LiFePO <sub>4</sub> )
LiFAB	Lithium-fluoroalkyl-phosphate (alternatives Elektrolytleitsalz)
MS	Mass Spectroscopy (Massenspektroskopie zur Materialcharakterisierung)
NMC	Lithiumnickelmangankobaltoxid (LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> O <sub>2</sub> ), typischerweise x=y=z=1/3
OCV	open circuit voltage = Leerlaufspannung
PCB	Printed Circuit Board
PSD	Particle Size Distribution
R <sub>AC</sub>	auch R <sub>iAC</sub> , Innenwiderstand Wechsellspannungsmessung (dynamischer Innenwiderstand)
R <sub>DC</sub>	auch R <sub>iDC</sub> , Innenwiderstand Gleichspannungsmessung (statischer Innenwiderstand)
REM	Rasterelektronenmikroskopie (englisch SEM = Scanning Electron Microscopy)

---

SEI	Solid Electrolyte Interphase (Deckschicht zur Anode, die sich aus Elektrolytzersetzungsprodukten bildet)
SOC	State of Charge = Ladezustand
SOF	State of Function (Leistungsfähigkeit)
SOH	State of Health
SW	Software
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung zur Materialcharakterisierung)
US	Ultraschall

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Honda, vor 2011.
- [2] Bonnekessel et al, Abschlussbericht FUEL: Lithium-Ionen-Batterien für Hybridnutzfahrzeuge: Entwicklung von Produktions- & Testverfahren sowie Aufbau des Demonstrators & Validierung, Continental AG, ZF Friedrichshafen AG und ADS-tec GmbH, Hrsg., 2011.
- [3] Hiedge, Japan, „PHV/EV/HV Battery 2012,“ 2013. [Online]. Available: [http://hiedge.co.jp/wordpress/?page\\_id=323](http://hiedge.co.jp/wordpress/?page_id=323). [Zugriff am 19 08 2013].
- [4] J. Wind, „HYSYS Fuel-Cell Hybrid Vehicle System Component Development,“ Daimler AG, [Online]. Available: <http://www.hysys.de> .
- [5] Daimler, „Ferdinand Porsche Preis,“ [Online]. Available: <http://media.daimler.com/dcmedia/0-921-656527-49-1213181-1-0-1-0-0-1-11701-614316-0-1-0-0-0-0-0.html>.
- [6] Daimler, „Gelber Engel 2009 Award,“ [Online]. Available: <http://media.daimler.com/dcmedia/0-921-941776-49-1167400-1-0-0-0-0-0-11694-614316-0-1-0-0-0-0-0.html>.
- [7] ads-tec, Continental und ZF, „FUEL Projektseite,“ [Online]. Available: [http://www.fuelproject.de/generator/www/pro/fuel/index\\_de.html](http://www.fuelproject.de/generator/www/pro/fuel/index_de.html).
- [8] G. Nuspl, C. Vogler, M. Eisgruber, L. Wimmer, N. Schall, C. Fietzek und W. Weydanz, in *IBA 2004, Extended Abstracts*, 2004.
- [9] G. Nuspl, C. Vogler, M. Eisgruber, L. Wimmer, N. Schall, C. Fietzek und W. Weydanz, „Ultrafine LiFePO<sub>4</sub> Synthesized by an Optimized Hydrothermal Process,“ in *IMLB 12, Meeting Abstracts*, 2004.
- [10] G. Nuspl, M. Eisgruber und L. Wimmer, „Lithium metal phosphates, method for producing the same and use thereof as electrode material“. WO Patent 2005/051840, 2005.
- [11] G. Nuspl, C. Vogler und J. Zuber, „Kreisprozess zur nasschemischen Herstellung von Lithiummetallphosphaten“. DE Patent 10 2005 012 640 A1, 2005.
- [12] N. Schall, C. Vogler, L. Wimmer und M. Eisgruber, „Crystalline ion-conducting nanomaterial and method for the production thereof“. WO Patent 2006/105848 A2, 2006.
- [13] United Nations, „UN Manual of Test and Criteria, part III, 38.3, rev. 5,“ 2009. [Online]. Available: [http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/manual/Rev5/English/03en\\_part3.pdf](http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/manual/Rev5/English/03en_part3.pdf).
- [14] FreedomCar, „Battery Test Manual for power-assist Hybrid Electric Vehicles,“ 2003.
- [15] FreedomCar, „Electrical energy storage system - Abuse test manual for electric and hybrid electric vehicle applications,“ 2005.
- [16] International Electrotechnical Commission, „IEC 61960: Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes - Secondary lithium cells and batteries for portable applications,“ 06 2011. [Online]. Available: <http://www.iec-normen.de/218014/iec-61960-2011-06-ed-2-0-zweisprachig.html>.
- [17] U. Tröltzsch, O. Kanoun und H.-R. Tränkler, „Diagnose von Gerätebatterien mit Impedanzspektrometrie,“ *tm - Technisches Messen*, Bd. 71, Nr. 9-2004, pp. 509-518, 01 09 2004.
- [18] P. Büschel, U. Tröltzsch und O. Kanoun, „Use of stochastic methods for robust parameter

- extraction from impedance spectra," *Electrochimica Acta*, Bd. 56, Nr. 23, pp. 8069-8077, 2011.
- [19] O. Kanoun, U. Tröltzsch und H. R. Tränkler, „Benefits of evolutionary strategy in modeling of impedance spectra," *Electrochimica Acta*, Bd. 51, Nr. 8-9, pp. 1453-1461, 2006.
- [20] U. Tröltzsch und O. Kanoun, „Miniaturized Impedance Measurement System for Battery Diagnosis," in *Sensor 2009*, Nürnberg, Deutschland, 26.-28. Mai 2009.
- [21] O. Kanoun und U. Tröltzsch, „Signal processing for measurements based on impedance spectroscopy," in *Sensoren und Messsysteme*, Ludwigsburg, Deutschland, 11.-12. März 2008.
- [22] U. Tröltzsch, O. Kanoun und H.-R. Tränkler, „Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, Bd. 51, Nr. 8-9, pp. 1664-1672, 2006.
- [23] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy und J. B. Goodenough, „Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 144, Nr. 4, pp. 1188-1194, 1997.
- [24] M. Yoshio, R. J. Brodd und A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer Verlag GmbH, 2007.
- [25] F. L. Mantia, J. Vetter und P. Novák, „Impedance spectroscopy on porous materials: A general model and application to graphite electrodes of lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, Bd. 53, Nr. 12, pp. 4109-4121, 2008.
- [26] M. Dubarry und B. Y. Liaw, „Development of a universal modeling tool for rechargeable lithium batteries," *Journal of Power Sources*, Bd. 174, Nr. 2, pp. 856-860, 2007.
- [27] G.-H. Kim, A. Pesaran und R. Spotnitz, „A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, Bd. 170, Nr. 2, pp. 476-489, 2007.
- [28] K. H. Kwon, C. B. Shin, T. H. Kang und C.-S. Kim, „A two-dimensional modeling of a lithium-polymer battery," *Journal of Power Sources*, Bd. 163, Nr. 1, pp. 151-157, 2006.
- [29] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass und R. E. White, „Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, Bd. 156, Nr. 2, pp. 620-628, 2006.
- [30] A. T. Stamps, C. E. Holland, R. E. White und E. P. Gatzke, „Analysis of capacity fade in a lithium ion battery," *Journal of Power Sources*, Bd. 150, Nr. 0, pp. 229-239, 2005.
- [31] B. Y. Liaw, R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case und D. H. Doughty, „Modeling capacity fade in lithium-ion cells," *Journal of Power Sources*, Bd. 140, Nr. 1, pp. 157-161, 2005.
- [32] D. U. Sauer und H. Wenzl, „Comparison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems—Using lead-acid batteries as example," *Journal of Power Sources*, Bd. 176, Nr. 2, pp. 534-546, 2008.
- [33] O. Bohlen, J. Kowal und D. U. Sauer, „Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors: Part II. Lifetime simulation model for dynamic applications," *Journal of Power Sources*, Bd. 173, Nr. 1, pp. 626-632, 2007.
- [34] O. Bohlen, J. Kowal und D. U. Sauer, „Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors: Part I. Experimental study and ageing model," *Journal of Power Sources*, Bd. 172, Nr. 1, pp. 468-475, 2007.
- [35] J. Schiffer, D. U. Sauer, H. Bindner, T. Cronin, P. Lundsager und R. Kaiser, „Model prediction for ranking lead-acid batteries according to expected lifetime in renewable energy systems and

- autonomous power-supply systems," *Journal of Power Sources* , Bd. 168, Nr. 1, pp. 66-78, 2007.
- [36] J. Schiffer, D. Linzen und D. U. Sauer, „Heat generation in double layer capacitors," *Journal of Power Sources* , Bd. 160, Nr. 1, pp. 765-772, 2006.
- [37] D. U. Sauer und J. Garche, „Optimum battery design for applications in photovoltaic systems — theoretical considerations," *Journal of Power Sources* , Bd. 95, Nr. 1–2, pp. 130-134, 2001.
- [38] D. U. Sauer, „Modelling of local conditions in flooded lead/acid batteries in photovoltaic systems," *Journal of Power Sources* , Bd. 64, Nr. 1–2, pp. 181-187, 1997.
- [39] J. B. Gerschler, H. Witzenhausen, J. Zimmermann und D. U. Sauer, „Comparison of LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> and LiFePO<sub>4</sub> batteries for use in next generation hybrid and full electric vehicles," in *3rd European Ele-Drive Transportation Conference*, Genf / Schweiz, 11.-13.03.2008.
- [40] J. B. Gerschler, J. Kowal, M. Sander und D. U. Sauer, „High-spatial impedance-based modeling of electrical and thermal behavior of lithium-ion batteries – A powerful design and analysis tool for battery packs in hybrid electric vehicles," in *Electric Vehicle Symposium (EVS 23)*, Anaheim, USA, 02.-05.12.2007.
- [41] M. Kiel, O. Bohlen und D. U. Sauer, „Harmonic analysis for identification of nonlinearities in impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta* , Bd. 53, Nr. 25, pp. 7367-7374, 2008.
- [42] J. Kowal und D. U. Sauer, „Model parameterisation of nonlinear devices using impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta* , Bd. 56, Nr. 27, pp. 10107-10115, 2011.
- [43] J. B. Gerschler und D. U. Sauer, „Different approaches for lifetime prediction of lithium-ion batteries in hybrid electric vehicles," in *EET-2007 European Ele-Drive Conference*, Brüssel, 30.05.-01.06.2007.
- [44] H. Blanke, T. Sanders, M. Kiel, T. Baumhöfer, B. Fricke und D. U. Sauer, „EISmeter – The Art of Impedance Spectroscopy on Batteries and Fuel Cells," *Technische Mitteilungen*, Bd. 99, pp. 184-188, 2006.
- [45] H. Wenzl, I. Baring-Gould, H. Bindner, G. Bopp, N. von der Borg, K. Douglas, A. Jossen, R. Kaiser, P. Lundsager, J. Manwell, F. Mattera, F. Nieuwenhout, P. Norgaard, A. Perujo, C. Rodrigues, A. Ruddell, D. U. Sauer, V. Svoboda, S. Tselepis und N. Wilmot, „Which battery is best? Selecting the technically most suitable and economically best battery for a renewable energy system - approach, results, outlook," in *Solar 2004 - Life, the Universe & Renewables, 42nd Annual Conference*, Perth, Australia, 30.11.-03.12.2004.
- [46] D.-U. Sauer und J. Kowal, „Detailed cost calculations for stationary battery storage systems," in *Second International Renewable Energy Storage Conference (IRES II)*, Bonn, 19.-21.11.2007.
- [47] D. U. Sauer, Optimierung des Einsatzes von Blei-Säure-Akkumulatoren in Photovoltaik-Hybrid-Systemen unter spezieller Berücksichtigung der Batteriealterung, Ulm: Dissertation, Universität Ulm, Fakultät für Naturwissenschaften, Fachrichtung Elektrochemie, 2003.
- [48] Evonik, „Litarion," [Online]. Available: [www.litarion.de](http://www.litarion.de). [Zugriff am 08 2013].
- [49] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, D. M. Trots und H. Ehrenberg, „Thermal Stability of LiCoPO<sub>4</sub> Cathodes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 11, Nr. 6, p. 89, 2008.
- [50] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baetz, K. G. Bramnik und H. Ehrenberg, „Phase Transitions Occurring upon Lithium Insertion-Extraction of LiCoPO<sub>4</sub>," *Chemistry of Materials*, Bd. 19, Nr. 4, pp. 908-915, 2007.
- [51] S. Theil, M. Fleischhammer, P. Axmann und M. Wohlfahrt-Mehrens, „Experimental investigations



- on the electrochemical and thermal behaviour of LiCoPO<sub>4</sub>-based cathode," *Journal of Power Sources* , Bd. 222, Nr. 0, pp. 72-78, 2013.
- [52] C. Delacourt, P. Poizot, J.-M. Tarascon und C. Masquelier, „The existence of a temperature-driven solid solution in Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> for 0 ≤ x ≤ 1," *Nature Materials*, Bd. 4, Nr. 3, pp. 254-260, 2005.
- [53] J. Kim, K.-Y. Park, I. Park, J.-K. Yoo, J. Hong und K. Kang, „Thermal stability of Fe-Mn binary olivine cathodes for Li rechargeable batteries," *Journal of Materials Chemistry*, Bd. 22, Nr. 24, pp. 11964-11970, 2012.
- [54] S. K. Martha, B. Markovsky, J. Grinblat, Y. Gofer, O. Haik, E. Zinigrad, D. Aurbach, T. Drezen, D. Wang, G. Deghenghi und I. Exnar, „LiMnPO<sub>4</sub> as an Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries," *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 156, Nr. 7, p. 541, 2009.
- [55] VDA Initiative Circle Energy Storage, „System design requirements specification," 2007.
- [56] USABC (United States Advanced Battery Consortium), *Electric Vehicle Battery Test Procedures Manual*, 1996.
- [57] USABC (United States Advanced Battery Consortium), „Electrochemical storage system - abuse test procedure manual," 1999.
- [58] FreedomCar, „Battery Technology Life Verification Test Manual," 2005.
- [59] EUCAR, Traction Battery Working Group, „Specification of Test Procedures for Safety Testing of Traction Batteries," 2003.
- [60] EUCAR, Traction Battery Working Group, „Specification of test procedures for high voltage hybrid electric vehicle traction batteries," 2004.
- [61] T. Mitsch, Untersuchung der Zyklenalterung von Lithium-Ionen Batterien (nichtöffentliche Diplomarbeit), RWTH Aachen ISEA, September 2011.
- [62] M. Dubarry, C. Truchot, M. Cugnet, B. Y. Liaw, K. Gering, S. Sazhin, D. Jamison und C. Michelbacher, „Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations," *Journal of Power Sources* , Bd. 196, Nr. 23, pp. 10328-10335, 2011.
- [63] C. Huang, K. Huang, S. Liu, Y. Zeng und L. Chen, „Storage behavior of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>/artificial graphite Li-ion cells," *Electrochimica Acta* , Bd. 54, Nr. 21, pp. 4783-4788, 2009.
- [64] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama und R. Kanno, „Phase Change in Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Bd. 8, Nr. 8, p. 409, 2005.
- [65] A. Yamada, H. Koizumi, S.-i. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura und Y. Kobayashi, „Room-temperature miscibility gap in Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>," *Nature Materials*, Bd. 5, Nr. 5, pp. 357-360, 2006.
- [66] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev und R. J. Staniewicz, „Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions," *Journal of Power Sources* , Bd. 97–98, Nr. 0, pp. 13-21, 2001.
- [67] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev und R. J. Staniewicz, „Main aging mechanisms in Li ion batteries," *Journal of Power Sources* , Bd. 146, Nr. 1–2, pp. 90-96, 2005.

- [68] S. Santhanagopalan, Q. Zhang, K. Kumaresan und R. E. White, „Parameter Estimation and Life Modeling of Lithium-Ion Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 4, p. 345, 2008.
- [69] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot und C. Delacourt, „Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 156, Nr. 3, p. 145, 2009.
- [70] J. Christensen und J. Newman, „A Mathematical Model for the Lithium-Ion Negative Electrode Solid Electrolyte Interphase,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 151, Nr. 11, p. 1977, 2004.
- [71] G. Ning, R. E. White und B. N. Popov, „A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries,“ *Electrochimica Acta* , Bd. 51, Nr. 10, pp. 2012-2022, 2006.
- [72] P. Rong und M. Pedram, „An analytical model for predicting the remaining battery capacity of lithium-ion batteries,“ *Very Large Scale Integration (VLSI) Systems, IEEE Transactions on*, Bd. 14, Nr. 5, pp. 441-451, 2006.
- [73] S. Brown, N. Mellgren, M. Vynnycky und G. Lindbergh, „Impedance as a Tool for Investigating Aging in Lithium-Ion Porous Electrodes: II. Positive Electrode Examination,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 155, Nr. 4, p. 320, 2008.
- [74] R. Spotnitz, „Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries,“ *Journal of Power Sources* , Bd. 113, Nr. 1, pp. 72-80, 2003.
- [75] H. J. Ploehn, P. Ramadass und R. E. White, „Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 151, Nr. 3, p. 456, 2004.
- [76] R. P. Ramasamy, R. E. White und B. N. Popov, „Calendar life performance of pouch lithium-ion cells,“ *Journal of Power Sources* , Bd. 141, Nr. 2, pp. 298-306, 2005.
- [77] A. Cherif, M. Jraidi und A. Dhouib, „A battery ageing model used in stand alone PV systems,“ *Journal of Power Sources* , Bd. 112, Nr. 1, pp. 49-53, 2002.
- [78] R. L. Hartmann und T. Akron, An Aging Model for Lithium-ion Cells, The University of Akron, 2008.
- [79] W. X. Shen, C. C. Chan, E. Lo und K. T. Chau, „A new battery available capacity indicator for electric vehicles using neural network,“ *Energy Conversion and Management* , Bd. 43, Nr. 6, pp. 817-826, 2002.
- [80] E. V. Thomas, I. Bloom, J. P. Christophersen und V. S. Battaglia, „Statistical methodology for predicting the life of lithium-ion cells via accelerated degradation testing,“ *Journal of Power Sources* , Bd. 184, Nr. 1, pp. 312-317, 2008.
- [81] A. J. Salkind, C. Fennie, P. Singh, T. Atwater und D. E. Reisner, „Determination of state-of-charge and state-of-health of batteries by fuzzy logic methodology,“ *Journal of Power Sources* , Bd. 80, Nr. 1-2, pp. 293-300, 1999.
- [82] Transport Research Arena, Lithium Batteries for Passenger Car and Commercial Vehicle Hybrid Systems, Europe, 2010.
- [83] J. Randles, „Kinetics of rapid electrode reactions,“ *Discussions of the Faraday Society*, Bd. 1, Nr. 0, pp. 11-19, 1947.
- [84] J. Bisquert und A. Compte, „Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry* , Bd. 499, Nr. 1, pp. 112-120, 2001.

- [85] C. H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, John Wiley & Sons Australia, Limited, 2005.
- [86] A. J. Bard und L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, 2000.
- [87] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère und B. Tribollet, „CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy,“ *Electrochimica Acta*, Bd. 51, Nr. 8–9, pp. 1473-1479, 2006.
- [88] J. B. Gerschler, Ortsaufgelöste Modellbildung von Lithium-Ionen-Systemen unter spezieller Berücksichtigung der Batteriealterung, Aachen: Shaker Verlag, 2012.
- [89] J. A. Allen, T. R. Jow und J. Wolfenstine, „Improved cycle life of Fe-substituted LiCoPO<sub>4</sub>,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 196, Nr. 20, pp. 8656 - 8661, 2011.
- [90] J. Liu, T. E. Conry, X. Song, L. Yang, M. M. Doeff und T. J. Richardson, „Spherical nanoporous LiCoPO<sub>4</sub>/C composites as high performance cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries,“ *Journal of Materials Chemistry*, Bd. 21, pp. 9984-9987, 2011.
- [91] I. Bloom, L. K. Walker, J. K. Basco, D. P. Abraham, J. P. Christophersen und C. D. Ho, „Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 195, pp. 877-882, 2010.
- [92] M. Ecker, J. B. Gerschler, J. Vogel, S. Käbitz, F. Hust, P. Dechent und D. U. Sauer, „Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 215, Nr. 0, pp. 248-257, 2012.
- [93] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Palissier, F. Duclaud und C. Delacourt, „Calendar aging of a graphite/LiFePO<sub>4</sub> cell,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 208, pp. 296-305, 2012.
- [94] J. Wang, P. Liu, J. Hicks-Garner, E. Sherman, S. Soukiazian, M. Verbrugge, H. Tataria, J. Musser und P. Finamore, „Cycle-life model for graphite-LiFePO<sub>4</sub> cells,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 196, pp. 3942-3948, 2011.
- [95] S. Käbitz, J. B. Gerschler, M. Ecker, Y. Yurdagel, B. Emmermacher, D. André, T. Mitsch und D. U. Sauer, „Cycle and calendar life study of a graphite|LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 239, pp. 572-583, 2013.
- [96] R. Sharabi, E. Markevich, K. Fridman, G. Gershinsky, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. A. Schmidt, N. Schall und C. Bruenig, „Electrolyte solution for the improved cycling performance of LiCoPO<sub>4</sub>/C composite cathodes,“ *Electrochem. Comm.*, Bd. 28, pp. 20-23, 2013.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Fünf-Volt-Lithiumionen-Zellen mit hoher Lebensdauer bei hoher Entladetiefe für Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeuge Abschlussbericht des Verbundprojekts Li-Five	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Markus Schweizer-Berberich, Michael Schiemann, Tim Mitsch, Christian Brünig, Günter Semrau, Dietrich Goers, Mario Wachter, Brita Emmermacher, Harry Döring, Stefan Käbitz, Dirk-Uwe Sauer, Uwe Tröltzsch, Paul Büschel, Doron Aurbach	5. Abschlussdatum des Vorhabens 28.02.2013
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation Buch/Broschüre
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Continental AG, Sickingerstr. 42 – 46, 10553 Berlin Deutsche ACCUmotive GmbH, Neue Straße 95, 73230 Kirchheim unter Teck / Nabern BASF SE, Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Jägerstr. 17/19, 52066 Aachen Clariant, Ostenrieder Str. 15, 85368 Moosburg Li-Tec Battery GmbH, Am Wiesengrund 7, 01917 Kamenz Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Helmholtzstr. 8, 89081 Ulm	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03X4613 (A-G)
	11. Seitenzahl 242
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 96
	14. Tabellen 26
	15. Abbildungen 170
16. Zusätzliche Angaben Abschlussbericht	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Ergebnisse wurden größtenteils bereits u.a. auf den internen und externen Statustreffen von LIB2015 vorgestellt s.h. auch Kapitel 7 des Berichts	
18. Kurzfassung <p>Li-Ionen Batterien sind neben klassischen Bleibatterien die dominierende Batterietechnologie. Das Einsatzgebiet umfasst Konsumer, stationäre und automotiv Anwendungen.</p> <p>Trotz bereits im Vergleich zu Blei oder Ni-Metallhydridbatterien deutlich höherer Energiedichte ist eine weitere Optimierung für viele Anwendungen nach wie vor wünschenswert. Dabei ist speziell für stationäre und automotiv Anwendungen auch eine Stabilisierung der Elektrochemie notwendig, bzw zumindest die korrekte Vorhersage deren Alterung und der Batterielebensdauer.</p> <p>Das Projekt wurde zweigeteilt durchgeführt. Die Energiedichte wurde durch Erhöhung des elektrochemischen Potentials der Zelle optimiert. Dafür wurden die Referenzmaterialien Lithiumnickelkobaltmanganoxid und Lithiumeisenphosphat (4V Materialien) durch das im Projekt entwickelte und charakterisierte Lithiumkobaltphosphat (5V Material) ersetzt. Die höhere Zellspannung erforderte Anpassungen der Zelle, besonders des Elektrolyten. Alle Zellen wurden ausführlich elektrisch (DC, impedanzspektroskopisch) charakterisiert, gealtert und post mortem auf Veränderungen untersucht. Mit den Messdaten wurden Modelle zur Beschreibung der Zelle aufgestellt (Klemmenmodell, thermisches Modell und Alterungsmodell).</p> <p>Die gesamte Wertschöpfungskette wurde im Projekt durch die verschiedenen Partner und deren Unterauftragnehmer abgebildet: 2 Materialhersteller, 1 Zellenhersteller, 2 Batteriehersteller, 1 Automobilhersteller und 4 Institute bzw. Universitäten.</p> <p>Mit den Referenzmaterialien konnten stabile Zellen hergestellt werden, die gut durch die Modelle beschrieben werden konnten. Die Eigenschaften der Zellen erfüllen die Anforderungen für automotiv Anwendungen. Das neue Lithiumkobaltphosphat konnte bis in eine industrielle Größenordnung dargestellt werden. Die Ergebnisse waren vielversprechend und erfüllen in Teilaspekten die gesetzten Anforderungen. Die Stabilität der daraus hergestellten Vollzellen wurde durch Zusatz von Additiven optimiert, hat aber noch nicht den Stand für eine praktische Anwendung erreicht.</p> <p>Die Entwicklung des Lithiumkobaltphosphats stellt ein Mosaikstein im Puzzle der Hochvoltmaterialien für energieoptimierte Li-Ion Zellen dar. Zwar bietet es das höchste Potential, stellt aber auch die höchsten Anforderungen an das elektrochemische System. Die entwickelten Herstellprozesse, und Testprozeduren werden bei den beteiligten Partnern weiter verwendet. Die aufgestellten Modelle zur Beschreibung von Zellen mit den Referenzmaterialien werden zukünftig zur Auslegung von Batterien und zur Lebensdauerabschätzung im Betrieb durch das Batteriemanagementsystem eingesetzt.</p>	
19. Schlagwörter Li-Ionen Zellen, NMC, LFP, 5V-Kathodenmaterial, Lithiumkobaltphosphat, LCP, Batteriemodell, Alterungstest, Alterungssimulation	
20. Verlag	21. Preis

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Fünf-Volt-Lithiumionen-Zellen mit hoher Lebensdauer bei hoher Entladetiefe für Plug-In Hybrid- und Elektrofahrzeuge Five-volt-lithium-ion-battery with long life expectancy and high depth of discharge for plug in hybrid and electrical vehicles  Final report for cooperative project Li-Five	
4. author(s) (family name, first name(s)) Markus Schweizer-Berberich, Michael Schiemann, Tim Mitsch, Christian Brünig, Günter Semrau, Dietrich Goers, Mario Wachter, Brita Emmermacher, Harry Döring, Stefan Käbitz, Dirk-Uwe Sauer, Uwe Tröltzsch, Paul Büschel, Doron Aurbach	5. end of project 28.02.2013
	6. publication date
	7. form of publication Book/Brochure
8. performing organization(s) (name, address) Continental AG, Sickingenstr. 42 – 46, 10553 Berlin Deutsche ACCUotive GmbH, Neue Straße 95, 73230 Kirchheim unter Teck / Nabern BASF SE, Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Jägerstr. 17/19, 52066 Aachen Clariant, Ostenrieder Str. 15, 85368 Moosburg Li-Tec Battery GmbH, Am Wiesengrund 7, 01917 Kamenz Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Helmholtzstr. 8, 89081 Ulm	9. originator's report no.
	10. reference no. 03X4613 (A-G)
	11. no. of pages 242
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 96
	14. no. of tables 26
	15. no. of figures 170
16. supplementary notes Final report	
17. presented at (title, place, date) Results were mainly presented on internal and external status meetings of LIB2015 For more information see chapter 7 of report.	
18. abstract Next to classic lead-acid batteries li-ion are the predominating battery technology. The application area includes consumer application, stationary and automotive application. Further optimization would be preferable despite higher energy density already achieve in comparison with lead-acid and nickel metal hydride batteries. Especially for stationary and automotive applications stabilization in electrochemistry is necessary as well. At least an exact prediction of aging and average live is essential. The project was carried out in two parts. Energy density was optimized by increasing the electrochemical potential of the cells. The reference materials lithium-nickel-cobalt-manganese-oxide and lithium-iron-phosphate (4V materials) were replaced by lithium-cobalt-phosphate (5V material) developed and characterized within this project. Higher cell voltage required an adjustment of the cell especially of the used electrolytes. All cells had been electrically characterized extensively (by DC or impedance spectroscopy) as well as aged and examined post mortem for alterations. Resulting from those measuring data simulation models had been developed (clamp model, thermal model and aging model). During the project the complete value chain was installed by the different partners and their sub-contractors: 2 material manufacturers, 1 cell manufacturer, 2 battery manufacturers, 1 automobile manufacturer and 4 institutes and universities. Due to the reference materials it was possible to build stable cells which could be well described by those models. The features of these cells meet mostly the requirements of the automobile industry. It was possible to display the new lithium-cobalt-phosphate up to industrial dimensions. The results were promising and meet requirements in partial aspects. Stability of produced cells was optimized by adding additives but does not reach the state for product implementation yet. The development of the lithium-cobalt-phosphate is a piece of the puzzle of high voltage materials for energy optimized Li-ion cells. It imposes the highest potential but also demands highest requirements to the electrochemical system. The production process developed and the test procedures defined will be applied by all partners involved. Established models for simulating cells with reference materials will be used for future design of batteries and operation lifetime estimation by the battery management system.	
19. keywords Li-Ionen cells, NMC, LFP, 5V- cathode material, Lithium-cobalt-phosphate, LCP, battery model, aging test, aging simulation	
20. publisher	21. price