

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Elektrochemische Energiespeicher erhöhen die Unabhängigkeit und die Mobilität der elektrischen Energieversorgung. Speziell die Lithium-Ionen Technologie ermöglicht angesichts des guten Kompromisses aus Sicherheit, Kosten und Lebensdauer den breiten Einsatz in unterschiedlichen mobilen Geräten und stationären Energiespeichern. Die Anwendung als Traktionsbatterien verhalf der Elektromobilität zum Durchbruch. E-Bikes und Elektroroller erfreuen sich großer Beliebtheit. Das Bekenntnis der deutschen Autobauer zu batterieelektrischen Fahrzeugen (engl. battery electric vehicle, BEV) und der dadurch stetig wachsende Einzug in die Produktpalette, die Einhaltung von Schadstoffgrenzen in Städten sowie ein steigendes Umweltbewusstsein, könnten auch die Verkaufszahlen von BEVs weiter steigern. Wichtig für die Akzeptanz von Elektroautos sind deren Reichweite und Kosten. Bestimmender Faktor beider Kriterien ist die eingesetzte Batterie.

Intention der Wissenschaft und Zellhersteller ist daher die kontinuierliche Energiedichtesteigerung von Lithium-Ionen Zellen. Dies gilt in Bezug auf Gewicht und Volumen. Der Energiedichtesteigerung und Kostensenkung auf Batteriesystemebene mangelt es dabei an Fokus. Das Batteriesystem, bestehend aus einer Vielzahl elektrisch verbundener Zellen, wird aufwendig geschützt, verpackt und überwacht. Die zusätzliche Masse des Batteriegehäuses mit weiterer Peripherie (Sicherheitseinrichtung, Kühlung,...) senkt das relative Verhältnis von aktiver Elektrodenmasse zu Gesamtgewicht. Infolgedessen kann der Energiedichteverlust beim Übergang von Zelle auf System, in aktuellen Batteriesystemen, bis zu 50 % betragen. Bild 1.1 stellt den Verlust der Energie- und Leistungsdichte (gravimetrisch) von einer Zelle hin

zu einem Batteriesystem dar. Die Energiedichte sinkt größenordnungsmäßig von ca. 200 Wh/kg auf ca. 100 Wh/kg. Dieser Verlust beeinflusst jedoch direkt die Reichweite eines Elektrofahrzeugs und zeigt großes Verbesserungspotential.

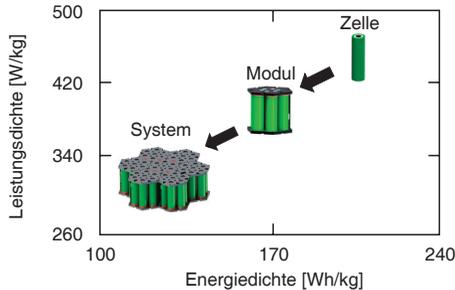


Bild 1.1: Verlust der Energie- und Leistungsdichte beim Übergang von Zelle auf auf Modul bzw. System, aufgrund der zusätzlichen Masse des Batteriegehäuses und der Peripherie.

Die individuellen Ansätze und die fehlenden Standards treiben zusätzlich die Kosten der Batteriesysteme in die Höhe. Vergleicht man die Traktionsbatterien von BEVs verschiedener Hersteller, so könnten diese diverser nicht sein. Zum Beispiel verschaltet Tesla tausende zylindrische Lithium-Ionen Zellen, während BMW in ihren Fahrzeugen wenige hundert prismatische Zellen verbauen. Eine vom Zelltyp unabhängige und flexible Fertigung benötigt daher ein geeignetes Modulkonzept, welches darüber hinaus nicht nur die Industrialisierung, sondern auch den späteren Reparatur- und Recyclingprozess vereinfacht.

Eine einfache und zerstörungsfreie Demontage von allen Komponenten erspart zusätzliche Kosten in der Wiederaufbereitung der Batterie für Second-Life- Anwendungen sowie in dem darauffolgenden Recycling nach Lebensdauerende. Entscheidend hierbei ist die Zell- bzw. Modulkontaktierung. Derzeitige etablierte Fertigungsprozesse zur elektrischen Kontaktierung von Zellen sind Schweißverfahren (Widerstands-, Laser- und Ultraschallschweißen) [1]. Neben dem Wärmeeintrag während des Prozesses, welche die Zelle schädigen kann, haben stoffschlüssige Kontakte den Nachteil, sich nur mühsam und destruktiv aufbrechen zu lassen [1, 2]. Eine Möglichkeit, Zellen einfach zu kontaktieren und zerstörungsfrei zu trennen, stellen geklemmte Kontakte dar [3, 4]. Diese dürfen die Zellen bei der Kontaktierung jedoch nicht mechanisch schädigen. Geklemmte Kontakte finden bei Pouch-Zellen

bereits Anwendung. Die flexiblen Zellableiter werden dabei über Klammern mit der Stromschiene kontaktiert. Ein vergleichbarer Ansatz existiert nicht für zylindrische und prismatische Zellen mit starrem Gehäuse. Entscheidendes Kriterium zur Bewertung eines elektrischen Kontaktes, ist der elektrische Kontaktwiderstand (engl. electrical contact resistance, ECR). Dieser entsteht an der Kontaktschnittstelle aufgrund von Stromeinschnürung und möglichen Fremdschichten. Ist der ECR nicht vernachlässigbar klein, entsteht bei elektrischem Stromfluss, aufgrund von ohmschen Verlusten, Wärme. Diese überträgt sich auf, bzw. in die Zelle und stellt ein Sicherheitsrisiko dar. ECRs von Druckkontakten hängen von Materialparametern, Oberflächenbeschaffenheiten, Fremdschichten sowie der Anpresskraft der Kontaktelemente ab. Um elektrische Druckkontakte bei Zellverbindern anzuwenden, muss die Zelle der mechanischen Anpresskraft ohne Schädigung standhalten und der ECR im Wertebereich von stoffschlüssigen Verbindungen, mit wenigen hundert Mikroohm, liegen [5].

Um das Gewicht der Kontaktelemente zur Druckkontaktierung zu kompensieren, müssen Doppelfunktionen geschaffen und der Zellverbinder zusätzlich als thermische Schnittstelle zur Kühlung genutzt werden. Die beim Laden und Entladen generierte Wärme entsteht durch ohmsche Verluste, Reaktionsentropie, Mischungsenthalpie und Reaktionswärme durch Nebenreaktionen. Die Wärmegenerierung führt zu steigenden Temperaturen in der Zelle und zu beschleunigten Alterungsprozessen, welche in einem Kapazitätsverlust und einem ansteigendem Innenwiderstand resultieren [6–10]. Die anisotropischen thermophysikalischen Stoffeigenschaften der Elektroden erzeugen bei einem Wärmestrom einen Temperaturgradienten innerhalb der Zelle. In Abhängigkeit der Zellgröße und des Wärmestroms können Temperaturgradienten von bis zu $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwischen dem Zellkern und der Zelloberfläche entstehen [11]. Die Temperaturgradienten beeinflussen die Stromdichteverteilung und die lokalen Ladezustände (engl. state of charge, SOC) in der Zelle und führen zu einer reduzierten Leistungsfähigkeit sowie lokalen Alterungsunterschieden und damit zu einer gesamtheitlichen Alterung der Zellen [6–10]. Thermische Managementsysteme reduzieren diese Inhomogenitäten mit geeigneten Kühlmethoden. Speziell für Pouch-Zellen existieren viele Untersuchungen, welche den Effekt einer Oberflächen- und einer Polkühlung auf den Temperaturgradienten ermitteln [12, 13]. Die übliche Kühlmethode für zylindrische Zellen ist die Oberflächenkühlung, bei der ein dielektrisches Fluid um den Mantel der Zelle strömt. Aufgrund der niedrigeren thermischen Leitfähigkeit der Zelle in radialer Richtung, werden bei der Mantelkühlung die thermischen Eigenleitfähigkeiten nicht optimal ausgenutzt und erzeugen erhöhte

Temperaturgradienten [11, 14–16]. Um diese zu reduzieren, bestehen Ansätze, welche eine Durchgangsbohrung oder eine Heatpipe in axialer Richtung in die Zelle integrieren [17–19]. Diese Ansätze resultieren in einer Verbesserung der thermischen Eigenschaften. Jedoch bringt eine solche Integration signifikante Herausforderungen in der Produktion mit sich, weshalb ein einfacherer Ansatz zur axialen Kühlung notwendig ist, bei dem die Zellpole zur Wärmeabfuhr genutzt werden [11].

Die vorliegende Arbeit stellt ein selbsttragendes Batteriemodul vor und untersucht druckkontaktierte Zellverbinder als mechanische, elektrische und thermische Schnittstelle [11, 20]. Durch die gezielte Nutzung der selbsttragenden Zelleigenschaften lässt sich auf ein starres Batteriegehäuse verzichten und Gewicht auf Systemebene sparen. Der Faktor der Gewichtszunahme von Zelle auf System reduziert sich damit von rund zwei auf rund 1,3. Die eingesetzte Druckkontaktierung verbessert den Reparatur- und Recyclingprozess und zeigt gegenüber stoffschlüssigen Zellverbindern einen geringeren ECR [20]. Die implementierte Polkühlung nutzt zusätzlich die elektrische Kontaktierung als thermische Schnittstelle, reduziert interne Temperaturgradienten und ermöglicht eine höhere Packungsdichte, da auf Belüftungsabstände im Vergleich zu einer Mantelkühlung verzichtet werden kann.

1.2 Aufbau der Arbeit

Der Aufbau der Arbeit gliedert sich in die nachfolgend beschriebenen acht Kapitel. Bild 1.2 zeigt die graphische Darstellung der Kapitel 4-7.

Kapitel 2 beschreibt die Grundlagen der Lithium-Ionen Zelle, deren elektrische und thermische Modellierung mit Ersatzschaltbildern sowie die elektrochemischen Charakterisierungsmethoden, die zur Auslegung von Messaufbauten und zur Bestimmung der Zellalterung notwendig sind.

Kapitel 3 beschreibt den aktuellen Stand der Batteriesysteme mit den unterschiedlichen Möglichkeiten hinsichtlich des Aufbaus, der Verschaltung sowie der elektrischen Kontaktierung. Des Weiteren wird das thermische Management und die thermische Anbindung der Zellen beschrieben.

Kapitel 4 beschreibt die Anforderungen an ein selbsttragendes Batteriemodul und die konstruktiven Maßnahmen zu deren Umsetzung. Die Kraft-Dehnungs- Kennlinien zur Charakterisierung der selbsttragenden Eigenschaften von zylindrischen Lithium-Ionen Zellen im Format 18650 dienen als Grundlage der mechanischen In-

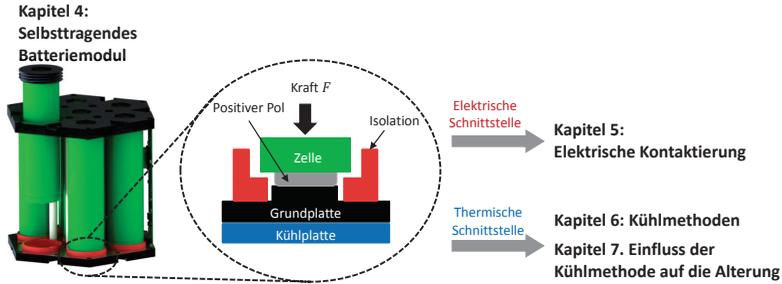


Bild 1.2: Darstellung der Kapitel 4-7. Kapitel 4 stellt das entwickelte selbsttragende Batteriemodul vor. Kapitel 5-7 beschäftigen sich mit dem druckkontaktierten Zellverbinder. Dabei beschreibt Kapitel 5 dessen elektrische Schnittstelle, Kapitel 6 die thermische Schnittstelle und Kapitel 7 den Einfluss der thermischen Schnittstelle auf die Zellalterung.

tegration. Zudem beschreibt dieses Kapitel das Konzept und die Umsetzung der integrierten Zellüberwachungseinheiten (engl. integrated cell supervision unit, iCSC). Druckkontakte integrieren die Leiterplatten parallel zu jedem Modul und stellen die elektrische und thermische Schnittstelle zu diesem dar. Die iCSCs überwachen die Modulspannung und nutzen diese zugleich zur elektrischen Energieversorgung. Die Kommunikation zwischen den iCSCs bzw. zum übergeordneten Batteriemagementsystem (engl. battery management system, BMS) findet über eine optische Kommunikation statt, die auf zusätzliche Signalleitungen verzichtet und damit Gewicht und Komplexität spart. Der letzte Teil des Kapitels zeigt die Integrationsmöglichkeiten eines thermischen Managements (engl. battery thermal management, BTM) in das Batteriemodul.

Kapitel 5 beschreibt die elektrische Schnittstelle zwischen Zelle und Batteriemodul mit speziellem Fokus auf den ECR. Die Messung der Kraft-Dehnungskennlinien von positiven Zellpolen legt die maximale Vorspannkraft zur Druckkontaktierung fest, bei der keine plastische Deformation auftritt. Diese maximale Vorspannkraft beträgt $F = 400 \text{ N}$. Mit dem entworfenen Messaufbau, lässt sich die Vorspannkraft auf die Kontaktelemente (positiver Zellpol und Zellverbinder) variabel einstellen. Unterschiedliche Messreihen zeigen den Einfluss der Materialparameter, Oberflächenrauigkeit, Oberflächengröße, Fremdschicht und Vorspannkraft auf den ECR. Dafür werden fünf unterschiedliche Kontaktelemente (CrNiMoTi, Ni, CuZn, Cu, Al) mit jeweils drei unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten angewandt. Der ECR

lässt sich mit Hilfe der Theorie punktförmiger Mikrokontakte charakterisieren und beschreiben [21, S.20]. Die Ergebnisse zeigen einen großen Einfluss der Materialparameter, Fremdschicht und Vorspannkraft auf den ECR. Einen vernachlässigbaren Einfluss zeigt hingegen die Oberflächengröße und die Verwendung von elektrischer Leitpaste. Mit einer geeigneten Auswahl der Kontaktmaterialien und einer entsprechend hohen Vorspannkraft lassen sich ECRs im Bereich geschweißter Zellverbinder realisieren. Den geringsten ECR von $R_{\text{ECR}} = 50 \mu\Omega$ lässt sich mit einem Kupferkontakt und einer Vorspannkraft von $F = 400 \text{ N}$ erzielen.

Kapitel 6 beschreibt die Anwendung des elektrischen Zellverbinders als zusätzliche thermische Schnittstelle (Polkühlung) und vergleicht diese mit einer etablierten Mantelkühlung hinsichtlich den radialen und axialen Temperaturgradienten in der Zelle. Die Analyse der Zellstruktur und der thermischen Zelleigenschaften zeigt einen erheblich höheren thermischen Leitwert in die axiale als in die radiale Richtung, den die Polkühlung im Vergleich zur Mantelkühlung besser nutzt. Die Integration von drei NTC-Thermistoren an unterschiedlichen axialen Positionen im Dorn des Zellwickels, ermöglicht die Bestimmung der Temperaturgradienten. Ein Messaufbau leitet die generierte Wärme über die Zellpole mit Peltier-Elementen (engl. thermoelectric cooler, TEC) ab und realisiert so die Polkühlung. Ein zweiter Messaufbau kühlt das Zellgehäuse mit einem variablen Luftstrom und stellt die Mantelkühlung dar. Wechselstrompulse erwärmen die Zellen ohne den durchschnittlichen SOC zu ändern und ermöglichen die Einstellung eines stationären thermischen Zustands. Der hohe radiale Temperaturgradient bei der Anwendung der Mantelkühlung reduziert sich um den Faktor zwei bei der Anwendung der Polkühlung. Obwohl die Polkühlung nur 5,2% der Zelloberfläche zur Wärmeabfuhr nutzt, wird die Zelle homogener als mit einer Mantelkühlung, die ca. 60% der Zelloberfläche nutzt, gekühlt.

Kapitel 7 vergleicht den Einfluss der Mantel- und Polkühlung auf die Zellalterung. Die Zellen werden in den jeweiligen Messaufbauten zyklisiert und in regelmäßigen Abständen elektrochemisch charakterisiert. Die Kühlrate beeinflusst direkt die entnehmbare Ladung der Zelle Q , die als Einstellparameter der Messstände dient. Mit der jeweiligen Kühlmethode werden Zellen mit einer maximalen und einer minimalen Kühlrate betrieben. Trotz einer, um ca. 5°C , höheren durchschnittlichen Zelloberflächentemperatur, zeigen die Zellen mit Polkühlung das selbe Alterungsverhalten wie die Zellen mit Mantelkühlung.

Kapitel 8 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick über weitere Entwicklungsschritte und Untersuchungen.

Kapitel 2

Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt die Funktionsweise, den Aufbau und die Kenngrößen von Lithium-Ionen Zellen. Zudem werden Ersatzschaltbilder (ESB) eingeführt, welche das elektrische und thermische Verhalten von Lithium-Ionen Zellen beschreiben. Die eingeführten Charakterisierungsmethoden dienen zur Bestimmung des Zellzustandes.

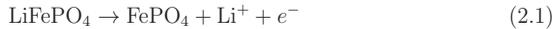
2.1 Lithium-Ionen Zelle

Der Begriff Lithium-Ionen Zelle beinhaltet eine Reihe von verschiedenen Zellchemien. Sie können als nicht wiederaufladbare (primäre) und als wiederaufladbare (sekundäre) Zelle hergestellt sein. Das hohe Standardpotential und die geringe Dichte von Lithium sorgen für hohe Energie- und Leistungsdichten der Zellen. Lithium-Ionen Zellen bezeichnen die Systeme mit Interkalationselektroden, in denen Lithium-Ionen reversibel eingelagert werden können. Die nachfolgenden Unterkapitel beschreiben im speziellen die Lithium-Ionen Zelle mit einer Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) Kathode und einer Graphit (C_6) Anode. Lithiumeisenphosphat ist stabil gegen Überladung und Kurzschlüssen, setzt keinen Sauerstoff frei, neigt nicht zum Durchbrennen und ist daher für die Untersuchungen in Kapitel 6 und 7 geeignet. Jedoch bietet LiFePO_4 eine geringere Kapazität und Energie als Kathoden mit Metalloxiden. [22, S. 157]

2.1.1 Funktionsweise

Die Energiespeicherung in Lithium-Ionen Zellen nutzt die Interkalation von Lithium-Ionen in die Elektrodenmaterialien, die ein Wirtsgitter darstellen. Die Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen erfolgt durch elektrochemische Redoxreaktionen an der positiven bzw. negativen Elektrode. Diese werden, je nach Lade- oder Entladevorgang reduziert bzw. oxidiert. Bild 2.1 zeigt die Funktionsweise und den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle mit einer Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) Kathode und einer Grafit (C_6) Anode. Das Lithiumeisenphosphat besitzt ein Olivin-gitter in dem Phosphatatom von vier Sauerstoffatomen umgeben sind (PO_4). Das Eisenatom bildet mit sechs Sauerstoffatomen einen Oktaeder (FeO_6). Das Olivin-gitter der positiven Elektrode lässt somit nur einen eindimensionalen Diffusionspfad zwischen den kantenverknüpften Oktaedern zu, was zu einer schlechten ionischen Leitfähigkeit führt. Beide Elektroden sind über einen Elektrolyten, der meist aus einer Lösung eines Lithiumsalzes in einem organischen Lösungsmittel besteht und ebenfalls Lithium-Ionen enthält, verbunden. Der Separator sorgt für die elektrische Isolation der beiden Elektroden und schützt so vor einem Kurzschluss, der bei gegenseitigem Kontakt auftritt.

Durch das Anlegen einer Ladespannung findet eine Oxidation an der positiven Elektrode statt, wobei diese ein Elektron an den äußeren Stromkreis abgibt und ein Lithium-Ion aus dem Aktivmaterial ausgelagert wird. Diese reversible Reaktion kann vereinfacht mit



beschrieben werden. Das Lithium-Ion wandert durch den Elektrolyten zur negativen Elektrode. An der negativen Elektrode (C_6) findet beim Ladevorgang eine Reduktion statt. Dabei diffundieren Lithium-Ionen vom Elektrolyten in das Aktivmaterial und lagern sich dort ein. Über den äußeren Stromkreis zugeführte negative Elektronen sorgen für eine Ladungsneutralität in der negativen Elektrode. Diese reversible Reaktion der Anode kann mit



beschrieben werden, wobei x theoretisch zwischen null und eins liegt. Beim Entladen kehren sich die jeweiligen Prozesse (siehe Gleichung 2.1 und 2.2) um und im äußeren Stromkreis kann elektrische Arbeit verrichtet werden.

Beim erstmaligen Laden einer Lithium-Ionen Zelle bildet sich auf der Graphitelektrode, beim Unterschreiten des Halbzellenpotentials von 1 V gemessenen gegen Lithium-Metall, eine schützende Deckschicht (engl. solid electrolyte interface, SEI). Der organische Elektrolyt reduziert dabei an der Elektrode und bildet auf ihrer Oberfläche Zersetzungsprodukte, die die Deckschicht bilden. Diese ist für Lithium-Ionen durchlässig und schützt vor einer weiteren Zersetzung des Elektrolyten. Die Lithium-Ionen müssen mittels Festkörperdiffusion durch die SEI wandern, um sich in der negativen Elektrode einzulagern. Dies stellt, aufgrund der schlechteren Leitfähigkeit der SEI im Vergleich zum flüssig Elektrolyten, einen erhöhten Widerstand der Ionenleitung dar. Mit der Zusammensetzung des Elektrolyten, lässt sich auch die SEI beeinflussen. Eine größtmögliche Stabilität, eine geringe Dicke und ein geringer Durchtrittswiderstand werden dabei angestrebt. Mit zunehmender Zeit und in Abhängigkeit der Temperatur und dem Stromfluss, nimmt die SEI zu und trägt, durch den resultierenden Anstieg des Innenwiderstandes und des Kapazitätsverlusts, zur Alterung bei.

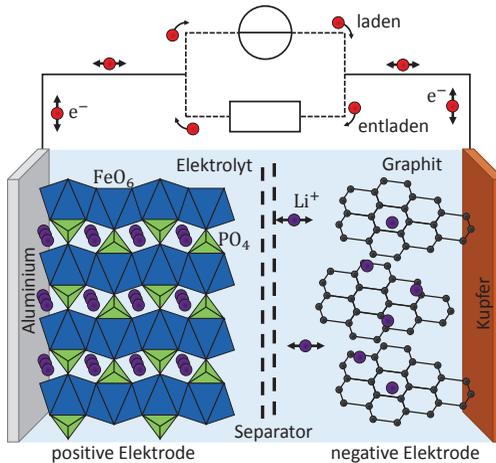


Bild 2.1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen Zelle mit Lithiumeisenphosphat ($LiFePO_4$) Kathode und einer Grafit (C_6) Anode. Das Lithiumeisenphosphat ist auf einem Aluminiumableiter und das Grafit auf einem Kupferableiter aufgebracht. Der Separator sorgt für eine elektrische Isolation der beiden Elektroden und verhindert so einen elektrischen Kurzschluss.

2.1.2 Halbzellenpotentiale

Die Gleichgewichtsspannung der Zelle hängt vom Unterschied der freien Reaktionsenthalpie in den beiden Elektroden ab und beschreibt die Spannung zwischen den Elektroden im Gleichgewichtszustand ohne Stromfluss und Selbstentladung. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG beschreibt dabei die maximal mögliche Energie, welche der Zelle elektrisch entnommen werden kann. Diese hängt von der Lithiumkonzentration x im Aktivmaterial und somit vom Ladezustand ab und kann vereinfacht mit der freien Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen ΔG^0 , der Temperatur T und der universellen Gaskonstante R mit

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \quad (2.3)$$

beschrieben werden [22]. Die Gleichgewichtsspannung berechnet sich mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG , der faradayschen Konstante F_{far} und der Stoffmenge n zu

$$U_0 = -\frac{\Delta G}{nF_{\text{far}}}. \quad (2.4)$$

Durch die Messung der einzelnen Elektrodenpotentiale gegenüber der selben Bezugs elektrode (Halbzellenpotential), kann durch deren Addition ebenfalls die Gleichgewichtsspannung bestimmt werden. Das Halbzellenpotential der LiFePO_4 Kathode ist bestimmt durch die 2-Phasen Reaktion beim Übergang von FePO_4 zu LiFePO_4 . Bild 2.2 zeigt den prinzipiellen Verlauf der sehr flachen Potentialkurve mit einem typischen Mittelwert von ca. 3,4 V [23, 24].

Bild 2.3 zeigt das Halbzellenpotential der Graphit-Anode mit einer stufenförmigen Lade- bzw. Entladekurve, bei der im Bereich zwischen ca. 250 mV und 50 mV vs. Li/Li^+ die Interkalation stattfindet. Die unterschiedlich ausgeprägten Potentialstufen ergeben sich aus der jeweiligen Anordnung von Lithiumatomen im Graphitgitter [23]. Folgende fünf Stufen lassen sich beim Übergang von C_6 zu LiC_6 beobachten, bei der die verschiedenen Zwischenräume der Graphitlagen wie folgt besetzt sind [25]:

- Stufe I $\text{LiC}_6 \rightleftharpoons \text{Li}_{0,5}\text{C}_6 + 0,5 \text{e}^- + 0,5 \text{Li}^+$ Stufe II
- Stufe II $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6 \rightleftharpoons \text{Li}_{0,222}\text{C}_6 + 0,278 \text{e}^- + 0,278 \text{Li}^+$ Stufe III
- Stufe III $\text{Li}_{0,222}\text{C}_6 \rightleftharpoons \text{Li}_{0,166}\text{C}_6 + 0,056 \text{e}^- + 0,056 \text{Li}^+$ Stufe IV
- Stufe IV $\text{Li}_{0,166}\text{C}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6 + 0,166 \text{e}^- + 0,166 \text{Li}^+$ Stufe V