1 Einleitung

1.1 Motivation

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

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

1.2 Gliederung

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

Mit Hilfe der folgenden Vorgehensweise wird eine Lebensdauerprognose möglich:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2 Grundlagen der Alterung und Charakterisierung von Lithiumionenzellen

2.1 Allgemeine Information zur Lithiumionenzelle

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

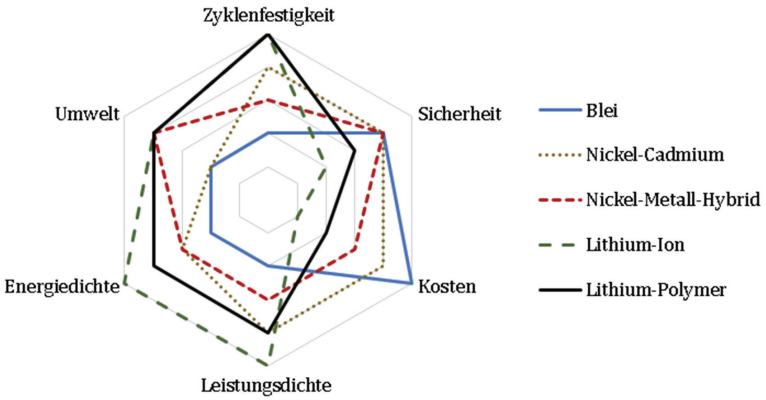

Abbildung 2.1: Zusammenfassung des Vergleichs diverser Batterietechnologien (Reuter 2012).

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

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

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

2.2 Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithiumionenzelle

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

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

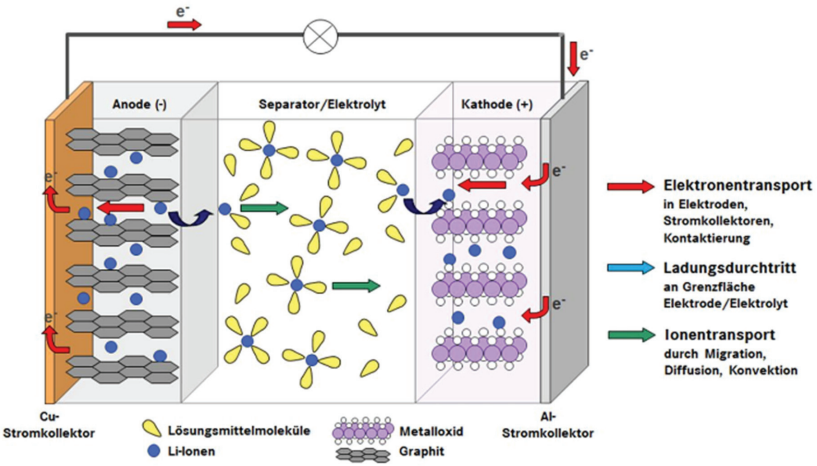

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Lithiumionenzelle (mit Graphit-Anode) während des Entladevorgangs (Birkenmaier 2016).

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

2.2.1 Anode

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

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

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

Reaktionen an der Anode

$$x\,Li^+ + x\,e^- + 6\,C \quad \underset{Entladung}{\overset{Ladung}{\rightleftharpoons}} \quad Li_xC_6 \tag{2.1}$$

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

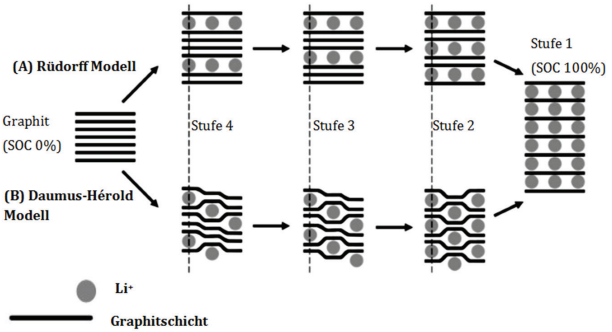

Abbildung 2.3: Darstellung des Rüdorff Modells (A) und des Daumus-Hérold Moldells (B) der Interkalation von Lithiumionen in Graphit bei der Ladung (Sole et al. 2014).

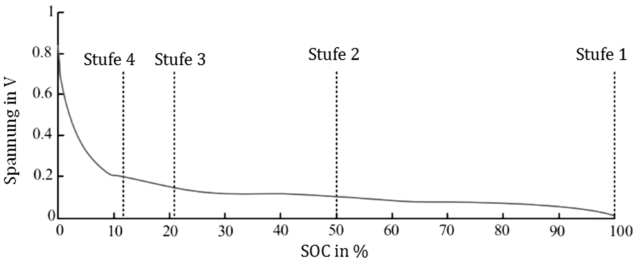

Abbildung 2.4: Potentialverlauf der Graphitelektrode gegenüber Li/Li^+ beim Ladevorgang (Sole et al. 2014). Die genannten Stufen beziehen sich auf unterschiedliche Interkalationsstufen gemäß Abbildung 2.3

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

2.2.2 Kathode

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

Die allgemeine elektrochemische Reaktion an der Kathode lautet:

$$LiMO_2 \quad \underset{Entladung}{\overset{Ladung}{\rightleftarrows}} \quad Li_{1-x}MO_2 + x\,Li^+ + x\,e^- \tag{2.2}$$

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

2.2.2.1 Schichtstruktur

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

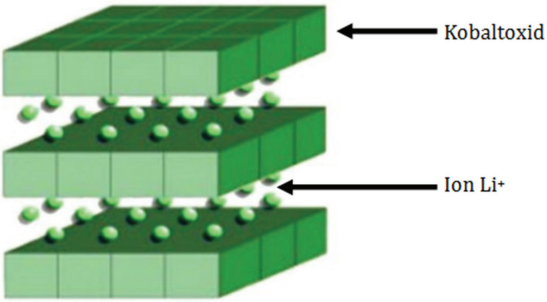

Abbildung 2.5: Kathodenmaterialen mit Schichtstruktur für Lithiumionenzellen (z. B.: Lithium-Kobaltoxid (LCO)-Elektrode, $LiCoO_2$) (Riviere 2016).

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

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

2.2.2.2 Spinellstruktur

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