

Batterie- und Brennstoffzellensysteme

# Lithium-Ionen Batterien 1

André Weber

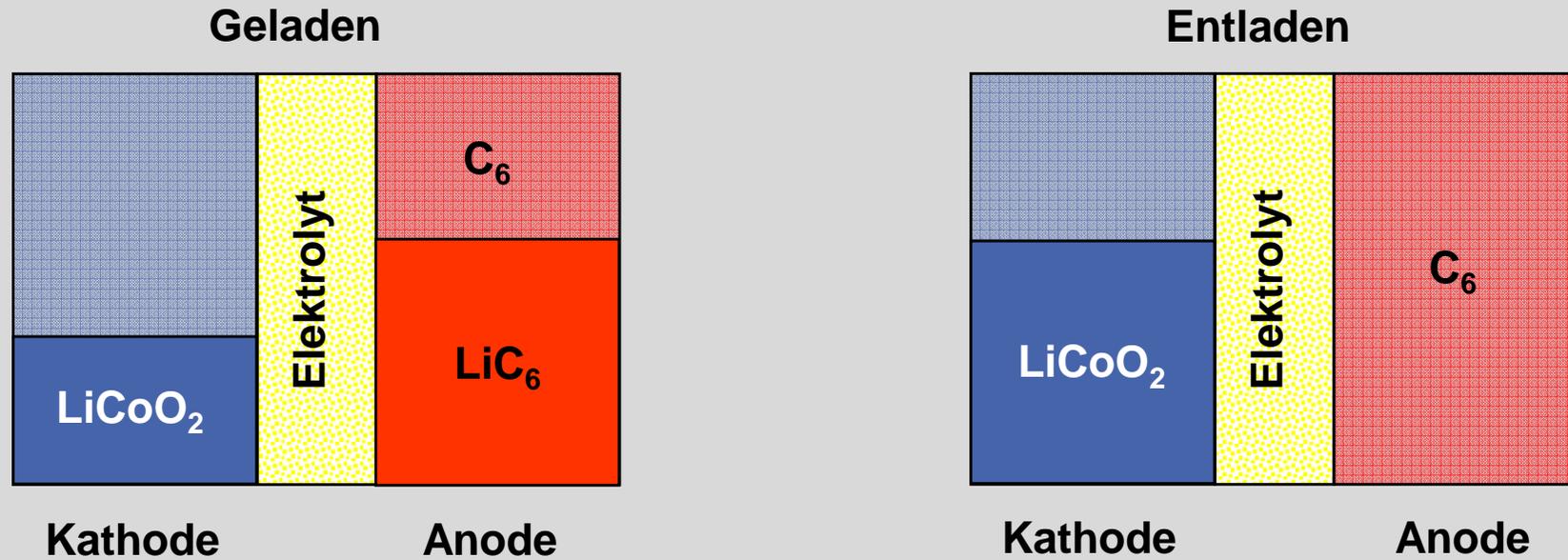
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik IWE  
Adenauerring 20b, Geb. 50.40 (FZU), Raum 314  
phone: 0721/608-7572, fax: 0721/608-7492  
[andre.weber@kit.edu](mailto:andre.weber@kit.edu)



# Lithium-Ionen Zellen

## Ladezustand

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  ist vom Ladezustand der Batterie abhängig.



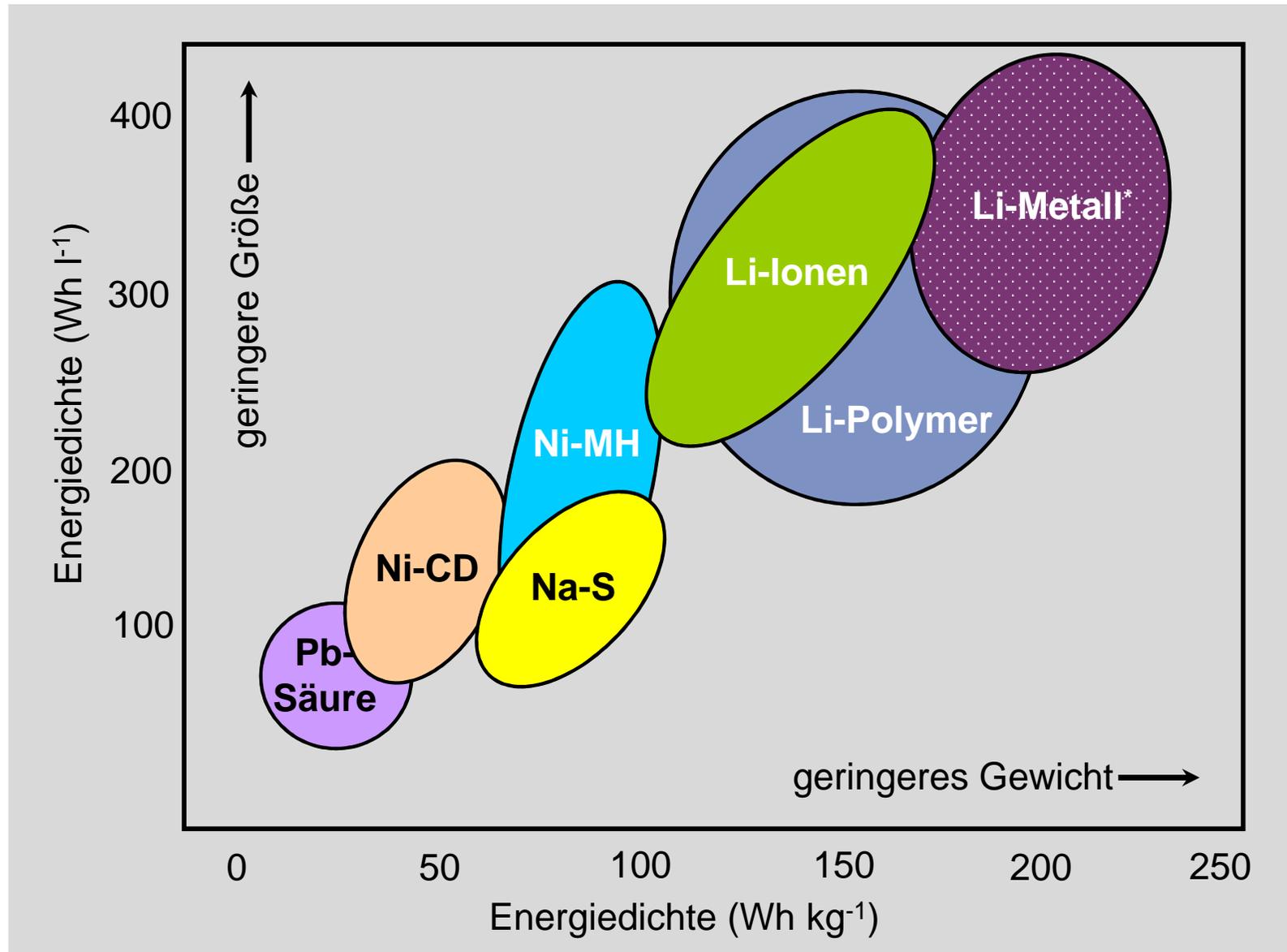
Reaktionsgleichung:



$$\Delta G = \Delta G_0(T) + RT \cdot \ln \left( \frac{c_{\text{Li}_{0,4}\text{CoO}_2}^{\text{Kathode}} \cdot (c_{\text{LiC}_6}^{\text{Anode}})^{0,6}}{c_{\text{LiCoO}_2}^{\text{Kathode}} \cdot (c_{\text{C}_6}^{\text{Anode}})^{0,6}} \right)$$

$c_i$ : Konzentration der Komponente  $i$

# Energiedichten von verschiedenen Batteriesystemen

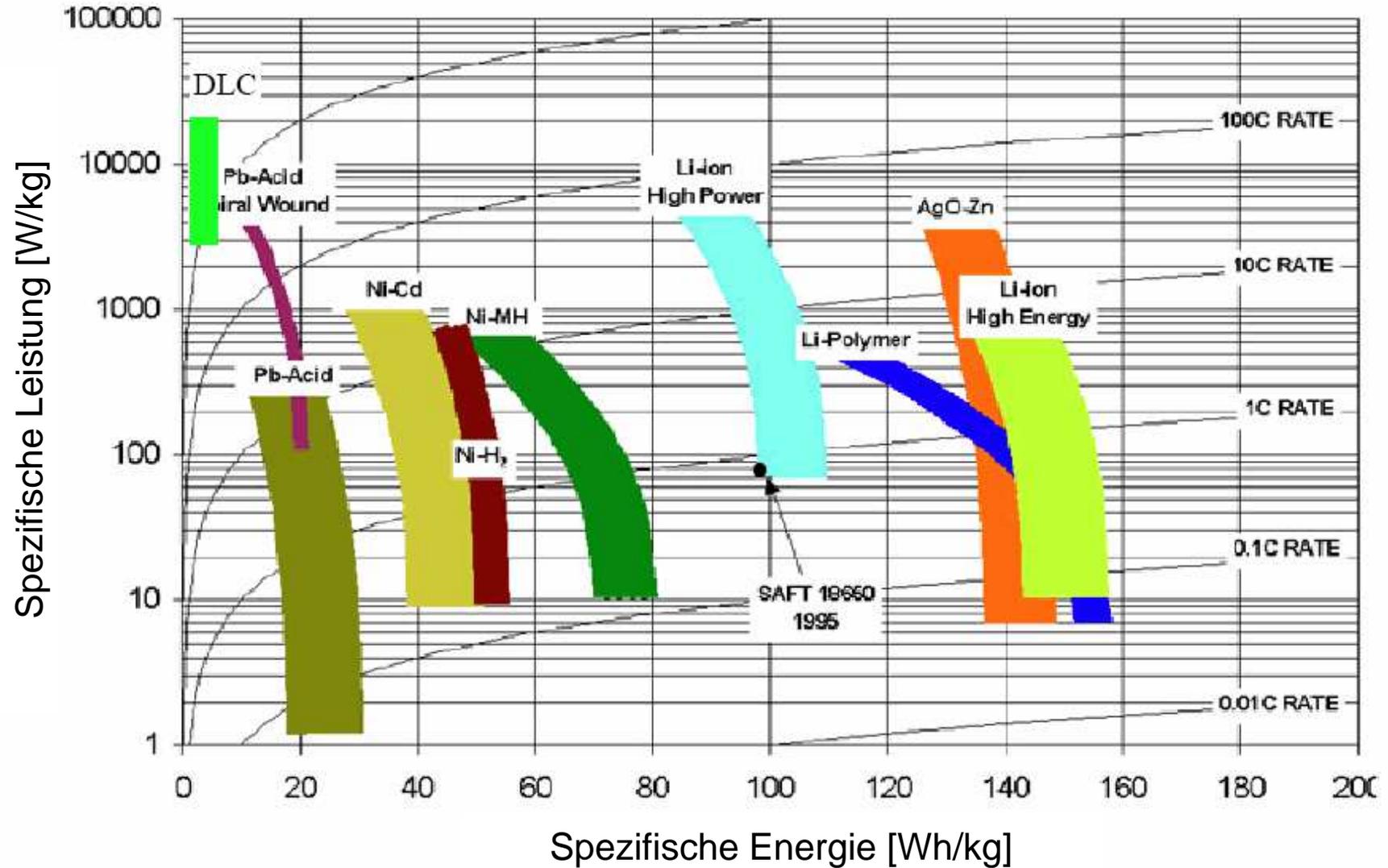


\* übernächste Generation (2030?) wiederaufladbare Lithium Zelle mit Li-Metall-Anode



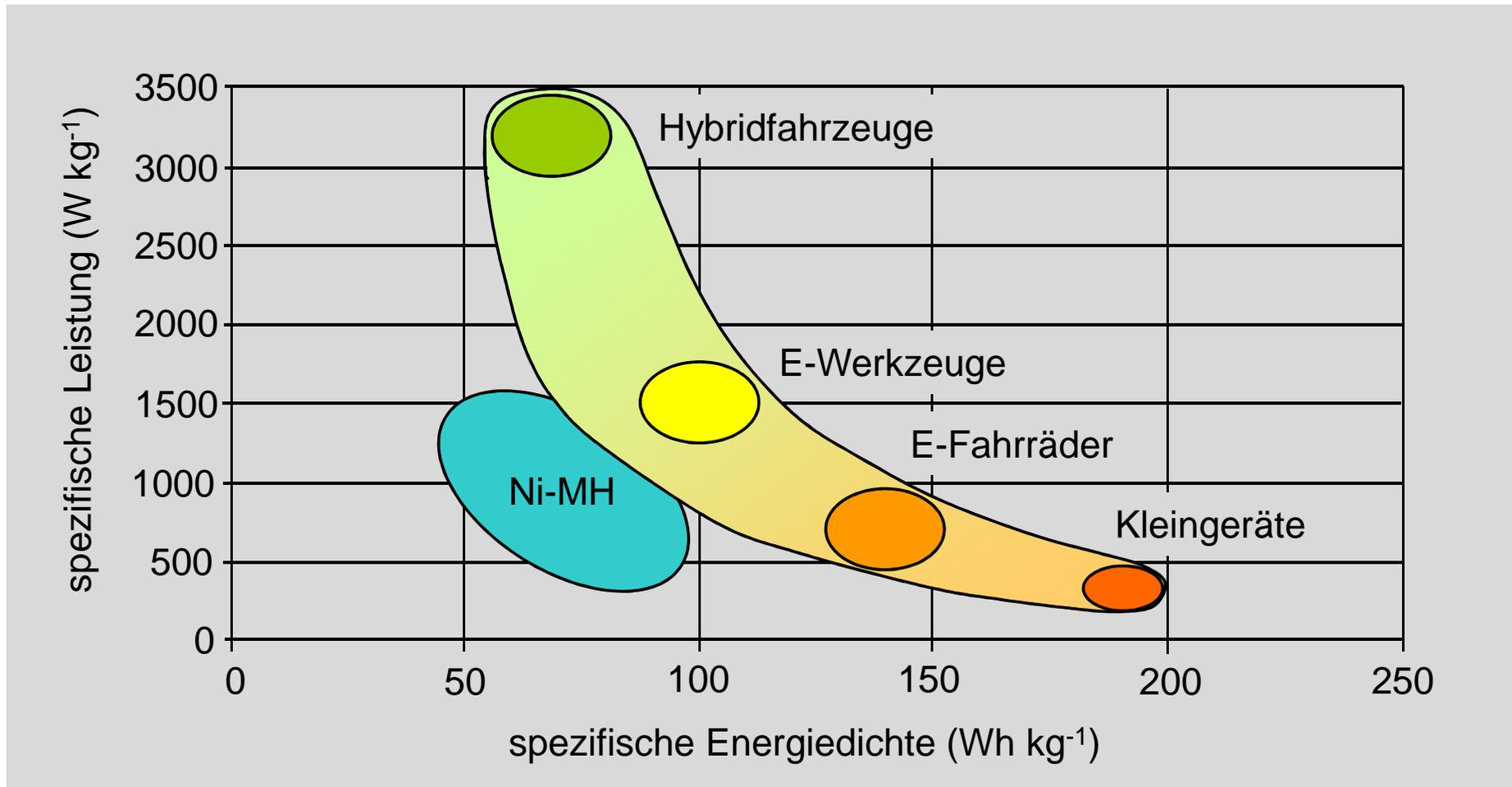
# Ragone-Diagramm

## Spezifische Leistung & - Energiedichte



# Li-Ionen-Batterien

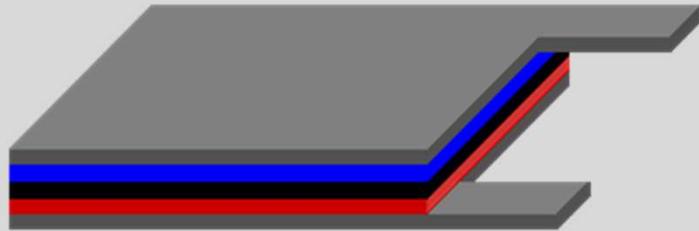
## Hochleistungs- und Hochenergiezellen



Das Auslegung der Zelle richtet sich nach der Anwendung!

# Lithium-Ionen Batterien

## Hochleistungs- und Hochenergiezellen



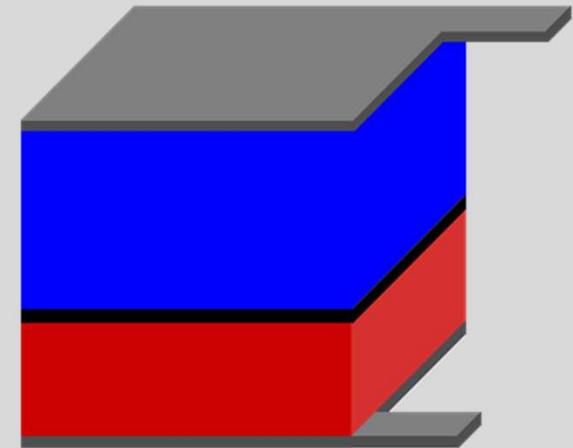
Stromableiter (K)

**Kathode**

Separator/Elektrolyt

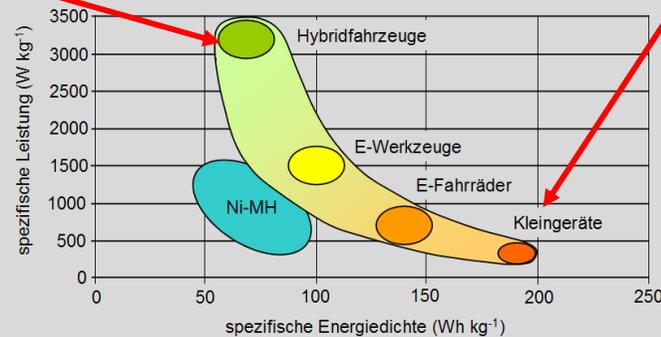
**Anode**

Stromableiter (A)



### Hochleistungszellen:

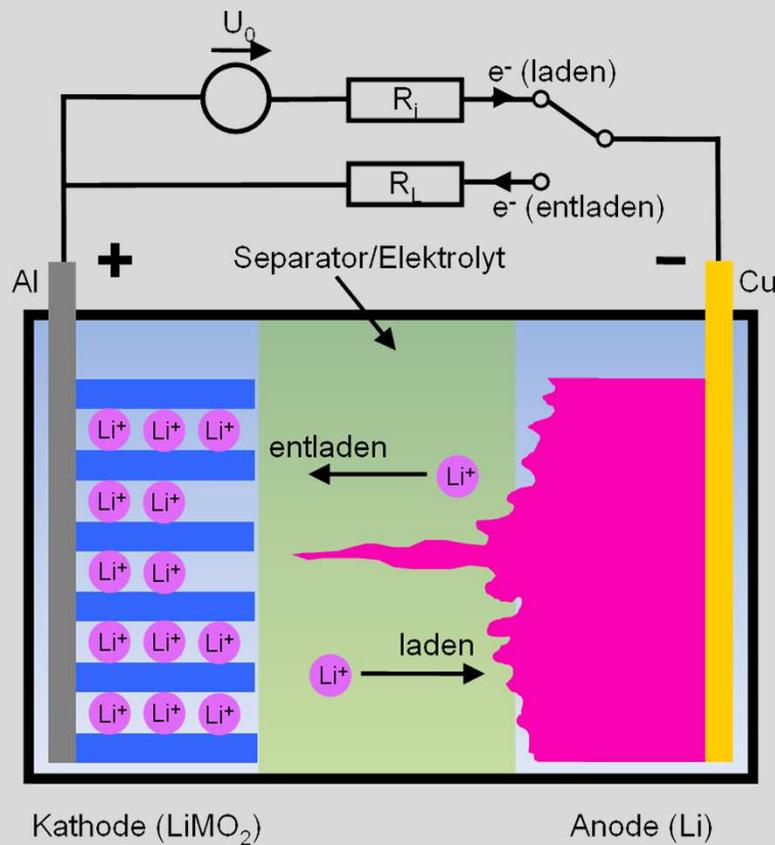
- Kapazität: ~6 Ah
- Energiedichte: ~ 64 Wh kg<sup>-1</sup>
- Maximalstrom: 20 C
- Anodendicke: >30 μm
- Kathodendicke: >40 μm
- Separatordicke: 16-35 μm
- Gewicht: 330 g
- Leistungsdichte: >3kW kg<sup>-1</sup>
- Abmessungen 170x160x8 mm



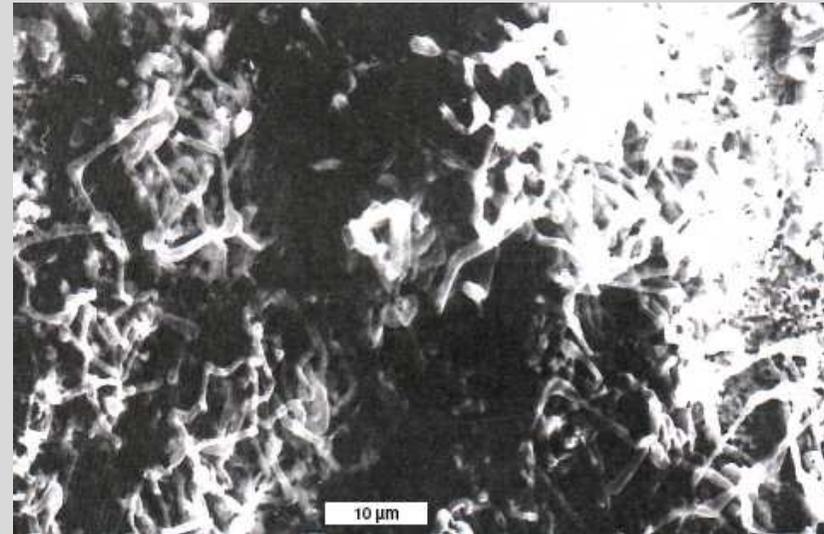
### Hochenergiezellen:

- Kapazität: ~40 Ah
- Energiedichte: ~ 135 Wh kg<sup>-1</sup>
- Maximalstrom: 5 C
- Anodendicke: <150 μm
- Kathodendicke: <200 μm
- Separatordicke: 16-35 μm
- Gewicht: 1050 g
- Leistungsdichte: <1kW kg<sup>-1</sup>
- Abmessungen 250x210x11 mm

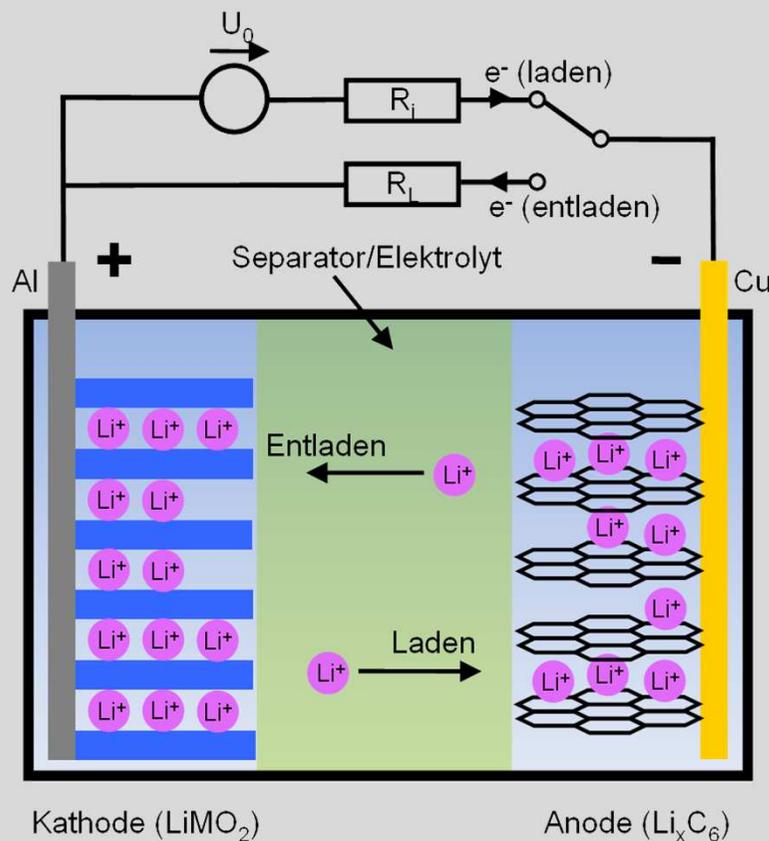
## Li-Ionen Zelle mit einer Anode aus elementarem Lithium



- Inhomogene Abscheidung des Lithiums beim Ladevorgang
- Fortschreitende Reaktion Lithium / Elektrolyt bei jedem Zyklus; Passivierung von Lithium und Elektrolytmaterial
- Kapazitätsverlust durch steigenden Innenwiderstand
- Interne Kurzschlüsse durch Dendriten möglich



## Li-Ionen Zelle mit einer Anode aus Graphit



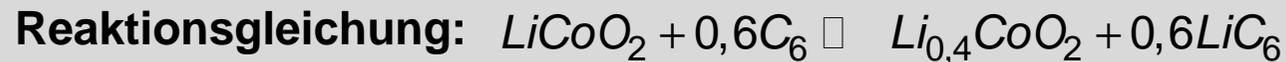
- Anode: gereinigtes Naturgraphit
- Kathode: Li-Metalloxid
- Elektrolyt wahlweise
  - flüssig (Li-Ionen Batterie) oder
  - gelartig (Li-Polymer Batterie)

### Vorteile:

- Begrenzte Bildung der Reaktionsschichten auf den Elektroden
- Kein Lithium in metallischer Form in der Zelle
- Diffusions- und Einbauprozesse
- Elektrodenmaterialien einfacher zu verarbeiten

# Lithium-Ionen Batterien

## Pro Gewichtseinheit speicherbare Energiemenge



**Gewicht der Ausgangsstoffe pro Formelumsatz:**

$$(97,87 + 0,6 \cdot 72,06) \cdot \text{g/mol} = 141,106 \text{ g/mol}$$

**Umgesetzte Elektrizitätsmenge:**

$$0,6 \cdot 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}} = 0,6 \cdot 26,8 \frac{\text{Ah}}{\text{mol}} = 16,08 \frac{\text{Ah}}{\text{mol}}$$

**Speicherbare Energiemenge:**

$$w_{th,M} = \frac{16,08 \text{ Ah} \cdot 3,7 \text{ V}}{0,1411 \text{ kg}} = 421,7 \text{ Wh/kg}$$

**Standard  
Gleichgewichtsspannung**

$$U_0 = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Reaktionsenthalpie:  
 $\Delta H$  kJ/mol

freie Reaktionsenthalpie  
 $\Delta G$  kJ/mol

Reaktionsentropie:  
 $\Delta S$  J/mol $\times$ K

## Gesamte Wärmeproduktion in einer elektrochemischen Zelle

$$Q_{\text{gesamt}} = Q_{\text{rev}} + Q_{\text{Joule}} = T \cdot \Delta S + I \cdot (U_{\text{th}} - U_{\text{a}}) \cdot \Delta t$$

### Reversible Wärme:

$$Q_{\text{rev}} = T \cdot \Delta S \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{nF}$$

### Joulsche Wärme:

$$\begin{aligned} Q_{\text{Joule}} &= I \cdot (U_{\text{th}} - U_{\text{a}}) \cdot \Delta t \\ &= I^2 \cdot R_i \cdot \Delta t \end{aligned}$$

Q : Wärme (J)

I : Strom (A)

$U_{\text{th}}$  : theoretische Zellspannung (V)

$U_{\text{a}}$  : Arbeitsspannung (V)

$\Delta t$  : Zeitintervall (s)

## Arbeitsspannung:

$$U_a = U_L - (\Delta U_p + \Delta U_\Omega) = U_L - R_i \cdot I$$

Leerlaufspannung  $U_L \leq$  theoretischen Zellspannung  $U_{th}$

## Polarisationsverluste

### $\Delta U_p$ :

- Durchtrittspolarisation
- Konzentrationspolarisation
- Diffusionspolarisation

## Ohmsche Verluste

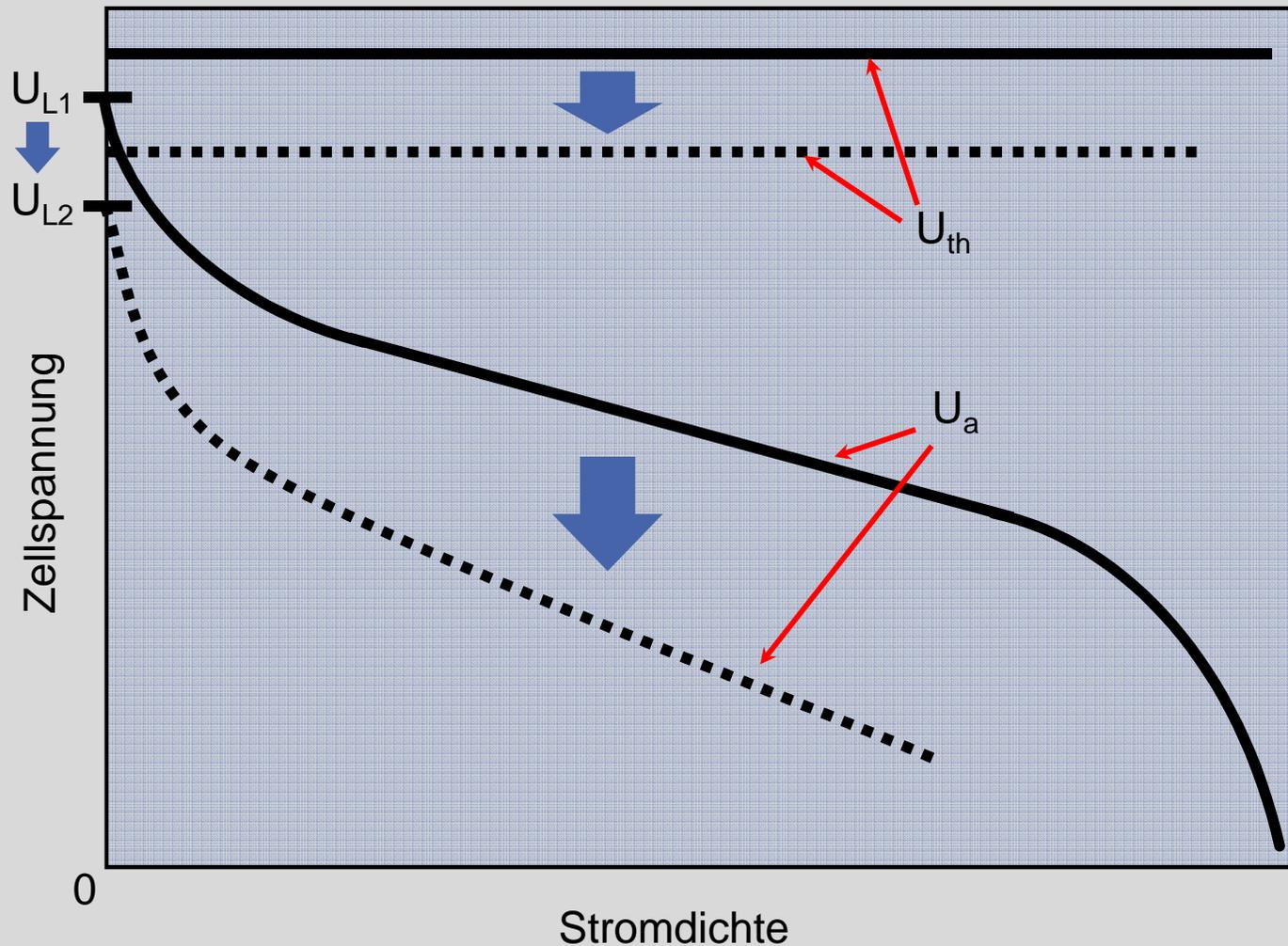
### $\Delta U_\Omega$ :

- Elektrolyt
- Elektroden (intern)
- Stromableiter (extern)

$\Rightarrow$  Innenwiderstand einer Batterie:  $R_i = \frac{\Delta U_p + \Delta U_\Omega}{I}$

# Batterieverluste im Betrieb

## Strom/Spannungs - Kennlinie



### U/I-Kennlinie

Die Spannung verändert sich mit dem Ladezustand.

Die Verluste sind abhängig von:

- Ladezustand
- Stromdichte

$U_{L1}$  und  $U_{L2}$  sind die Leerlaufspannungen in den Ladezuständen 1 & 2.

# Batterien

## Laderate $C$

Die Laderate  $C$  beschreibt den auf die Kapazität einer Batterie bzw. Zelle bezogenen, relativen Lade- bzw. Entladestrom.

Beispiel:

Wird eine voll geladene Zelle der Kapazität 1Ah mit 1C entladen, vermag sie genau eine Stunde lang einen Strom von 1A und bei 0,5C entsprechend zwei Stunden lang 0,5A zu liefern.

Um die Schnellladefähigkeit einzelner Zelltypen miteinander zu vergleichen, kann der Wert  $C$  auch über die ermittelte spezifische Leistungsdichte und spezifische Energie dargestellt werden (Ragone Diagramm):

$$C = \frac{\text{spezifische Leistungsdichte [Wkg}^{-1}\text{]}}{\text{spezifische Energie [Whkg}^{-1}\text{]}}$$

Die nutzbare Kapazität einer Zelle wird üblicherweise in mAh oder Ah angegeben.

Sie beschreibt, wie lange ein definierter Strom aus einer voll geladenen Zelle entnommen werden kann, bis die Entlade-Endspannung erreicht wird.

# Lithium-Ionen Batterien

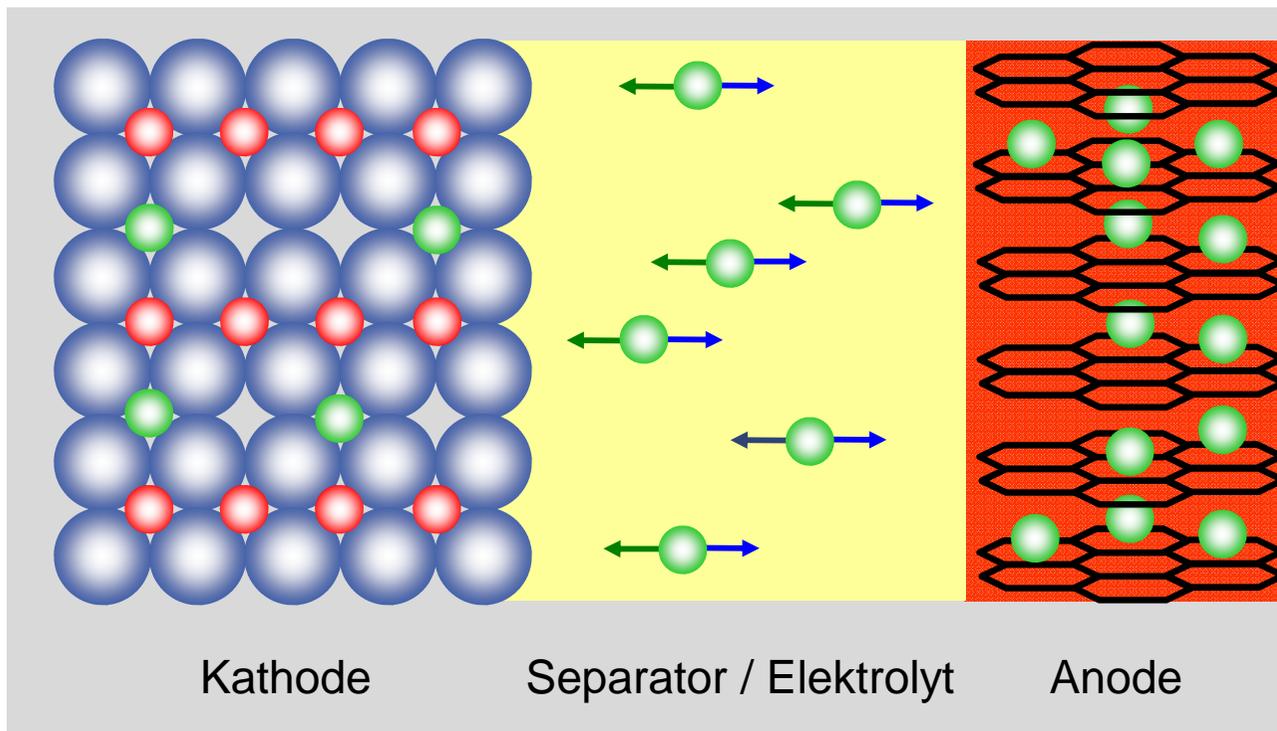
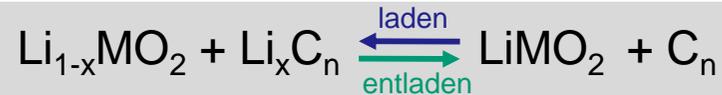
Kathodenreaktion:



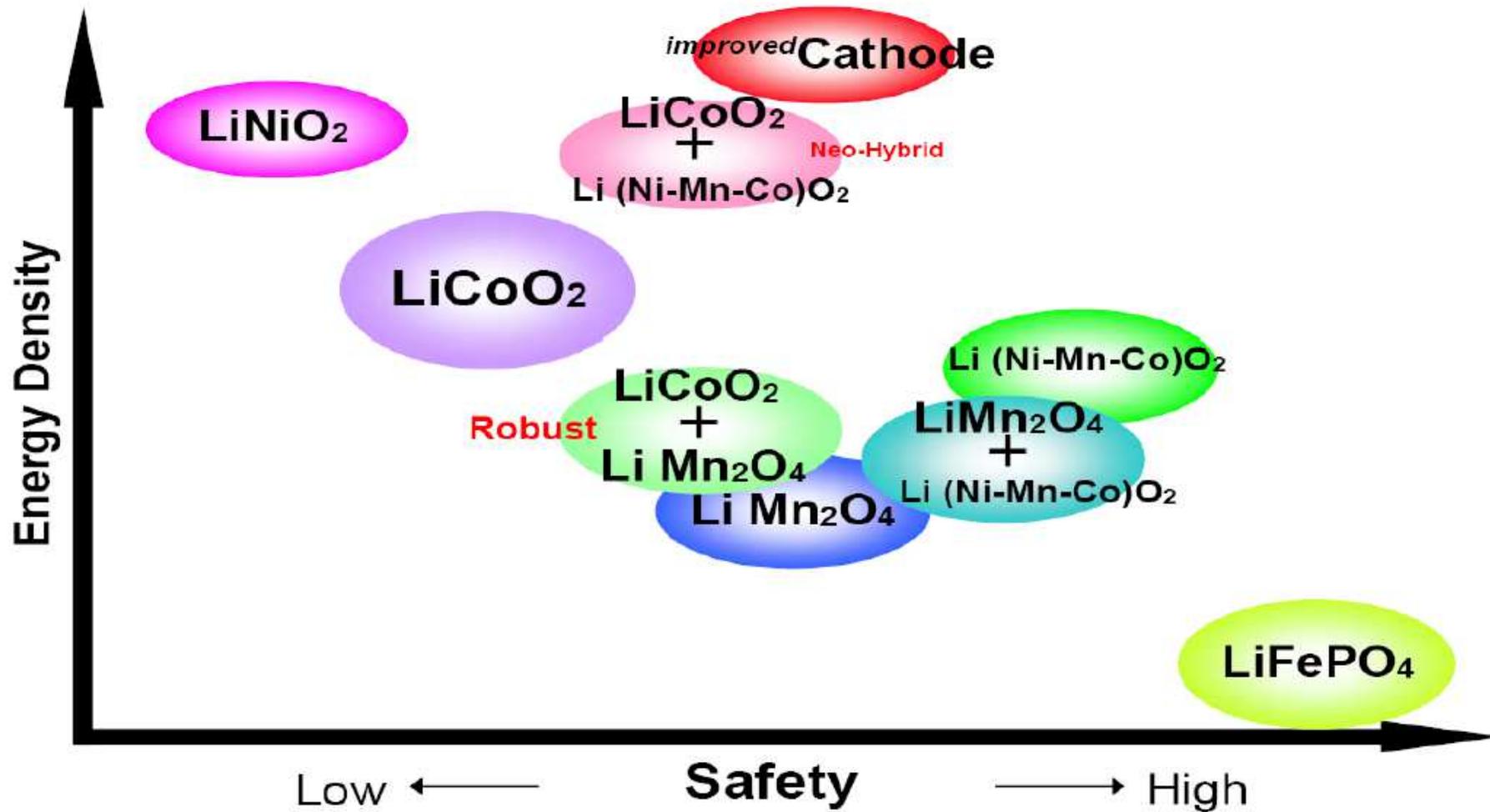
Anodenreaktion:



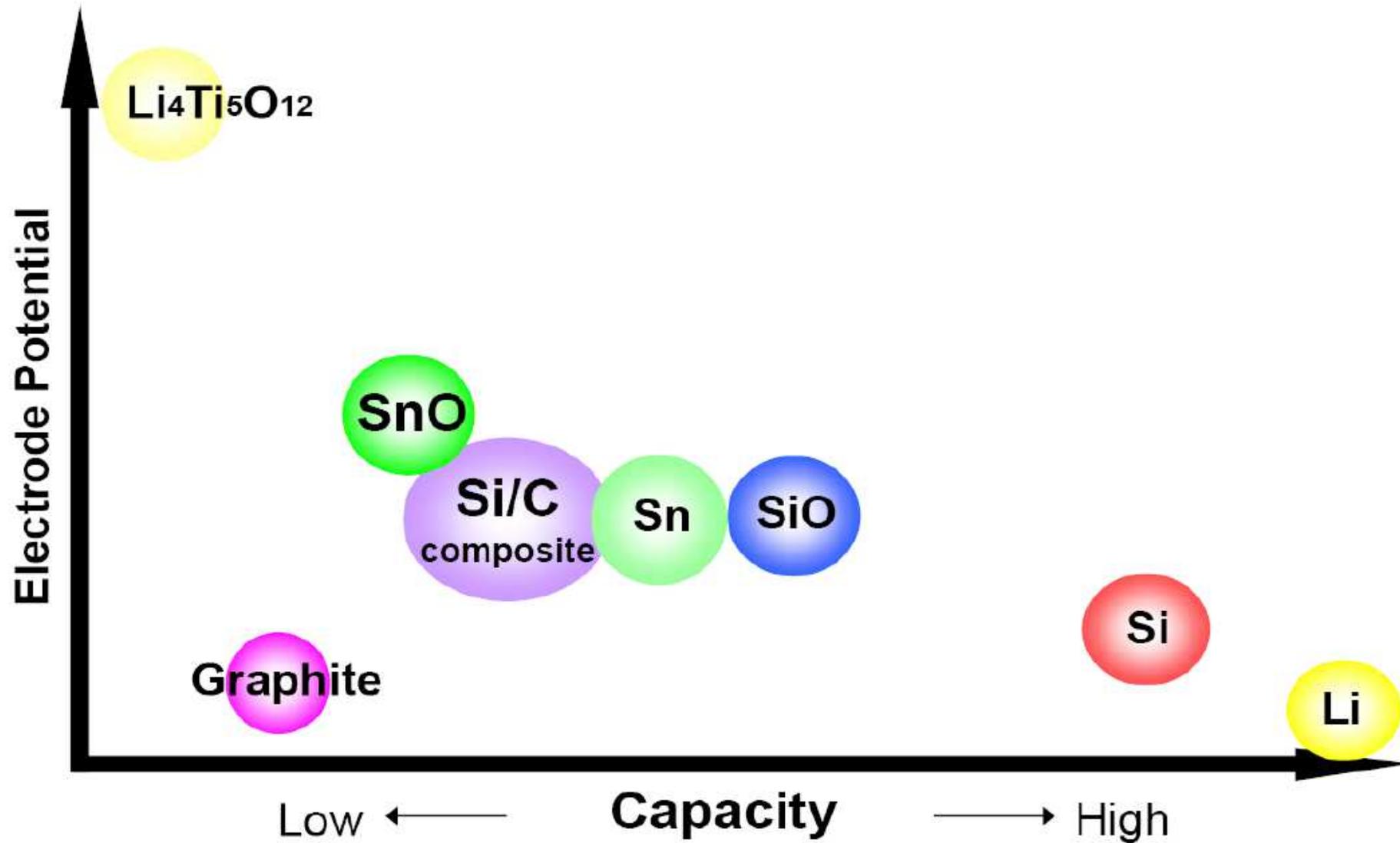
Zellreaktion:



-  Sauerstoff-Ion
-  Metall-Ion
-  Lithium-Ion
-  Kohlenstoff
-  Entladen
-  Laden

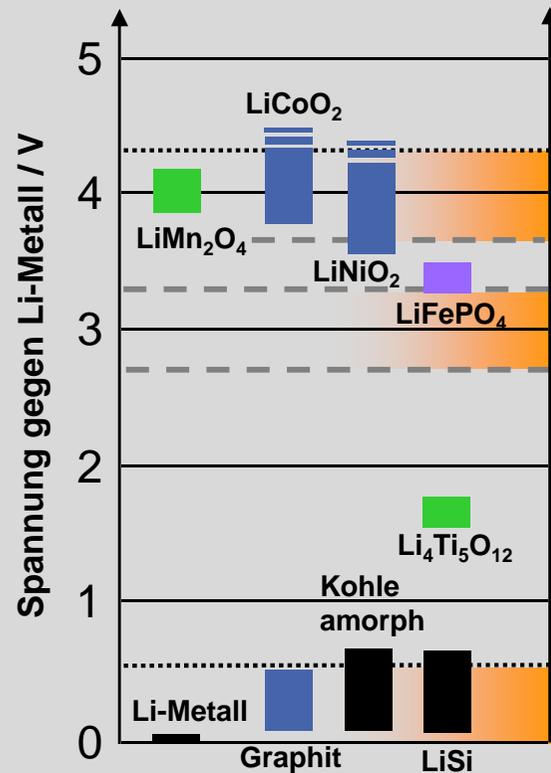


# Anode Materials



# Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien

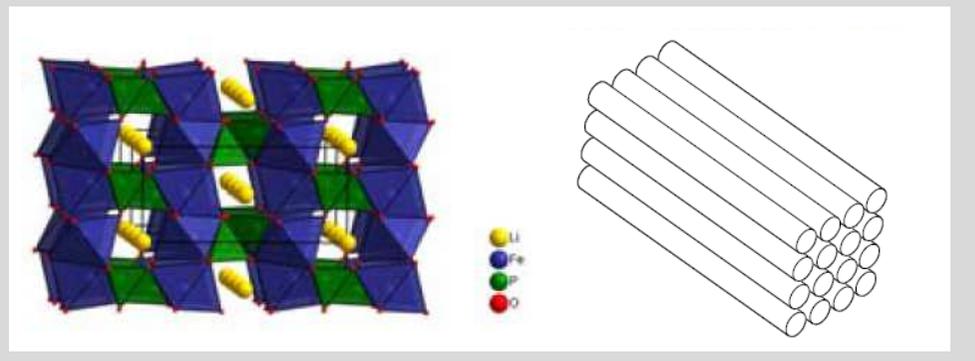
## Zellspannung und Elektrodenstrukturen



- Olivinstruktur (1-dim)
- Lagenstruktur (2-dim)
- Spinellstruktur (3-dim)

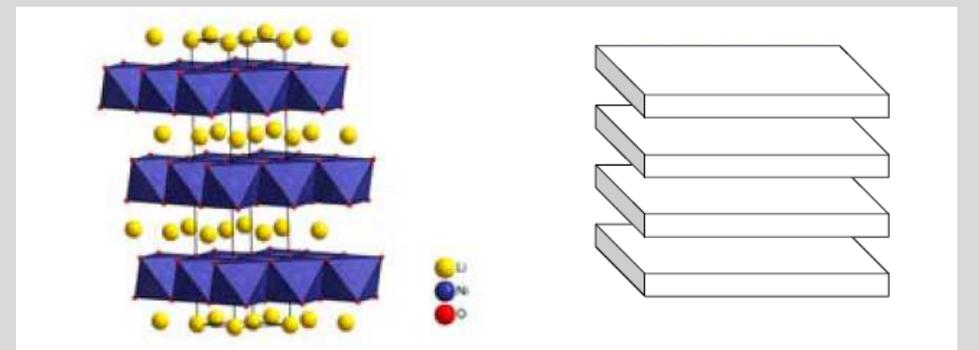
### Olivinstruktur:

LiFePO<sub>4</sub>  
LiMPO<sub>4</sub>



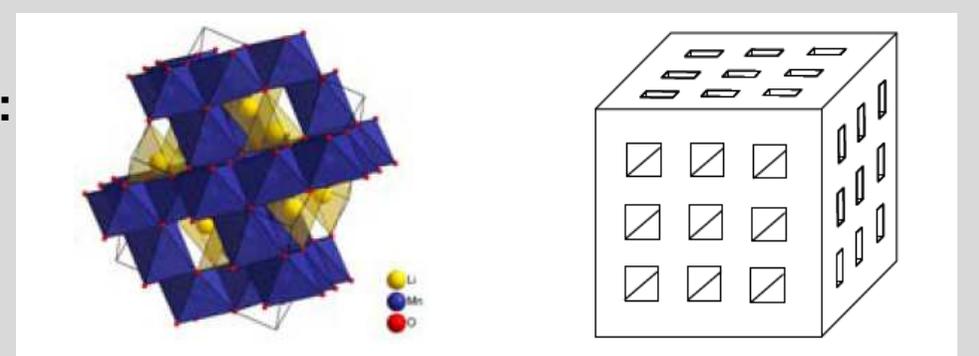
### Lagenstruktur:

LiCoO<sub>2</sub>  
LiC<sub>6</sub> (Anode)



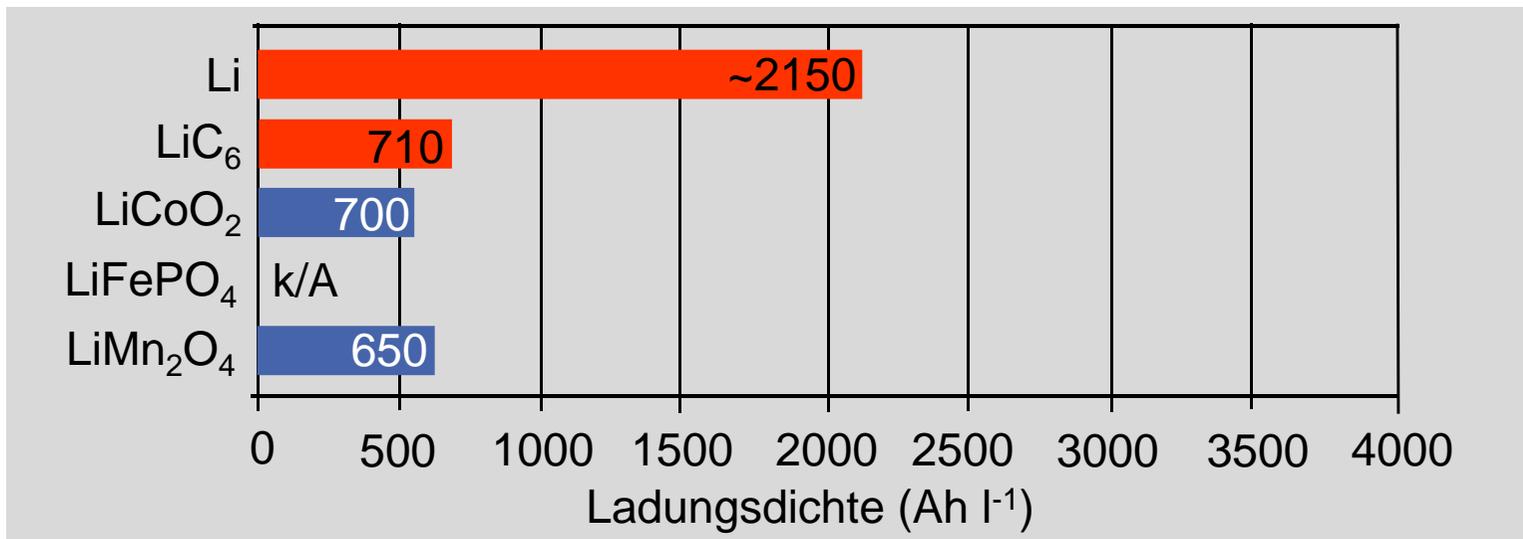
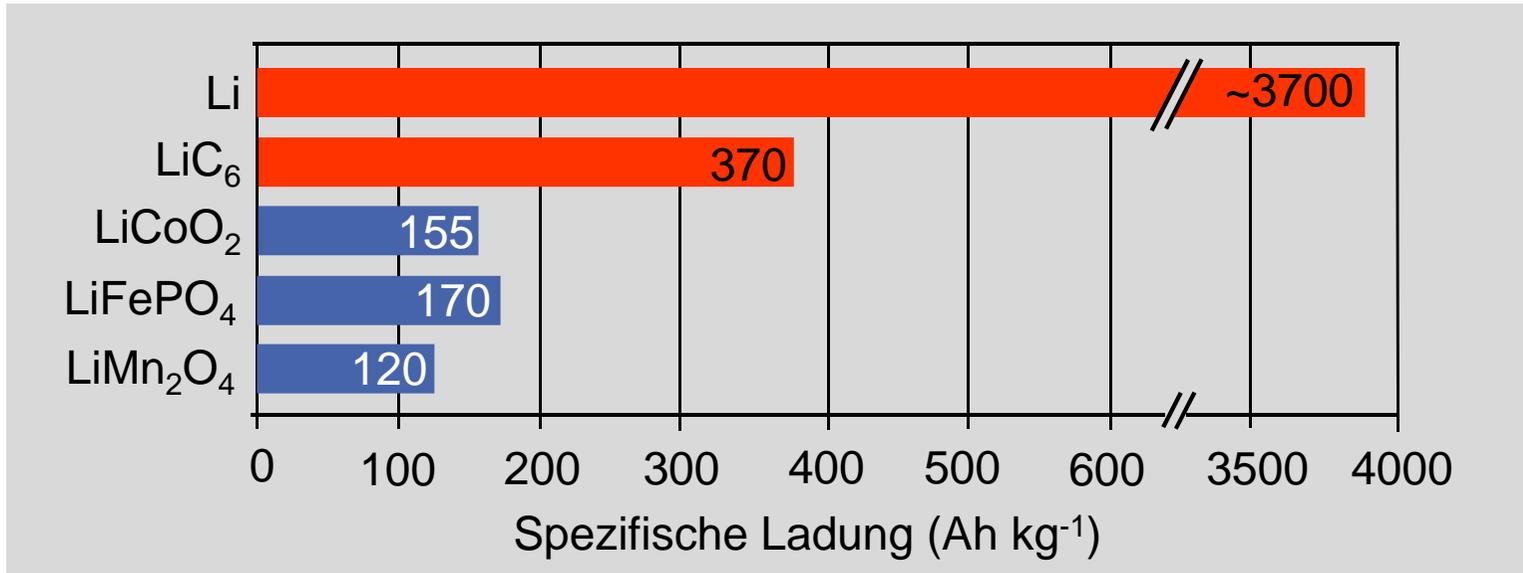
### Spinellstruktur:

Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Anode)  
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



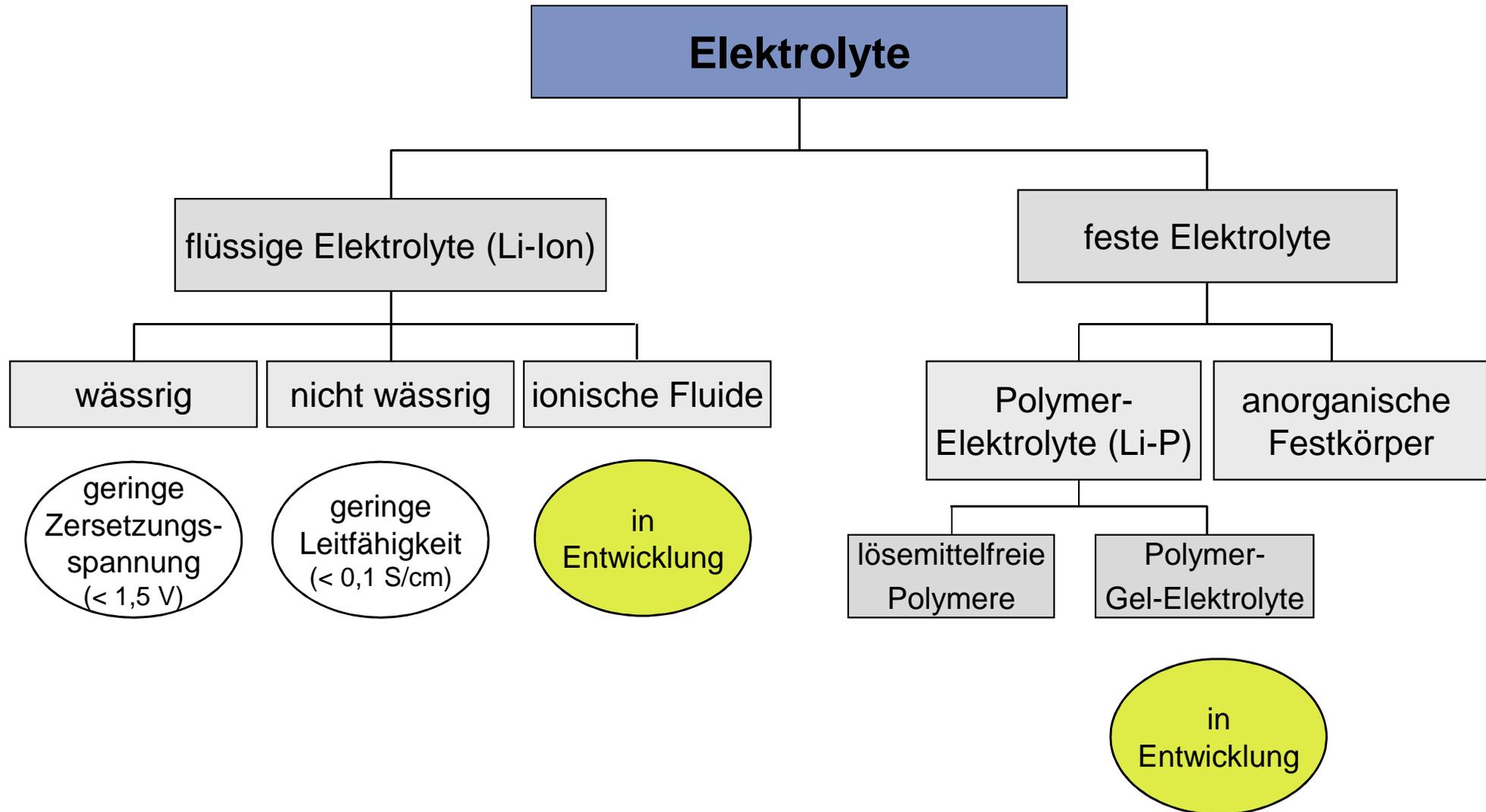
# Lithium-Ionen Batterien

## Spezifische Ladung und Ladungsdichte von Elektroden

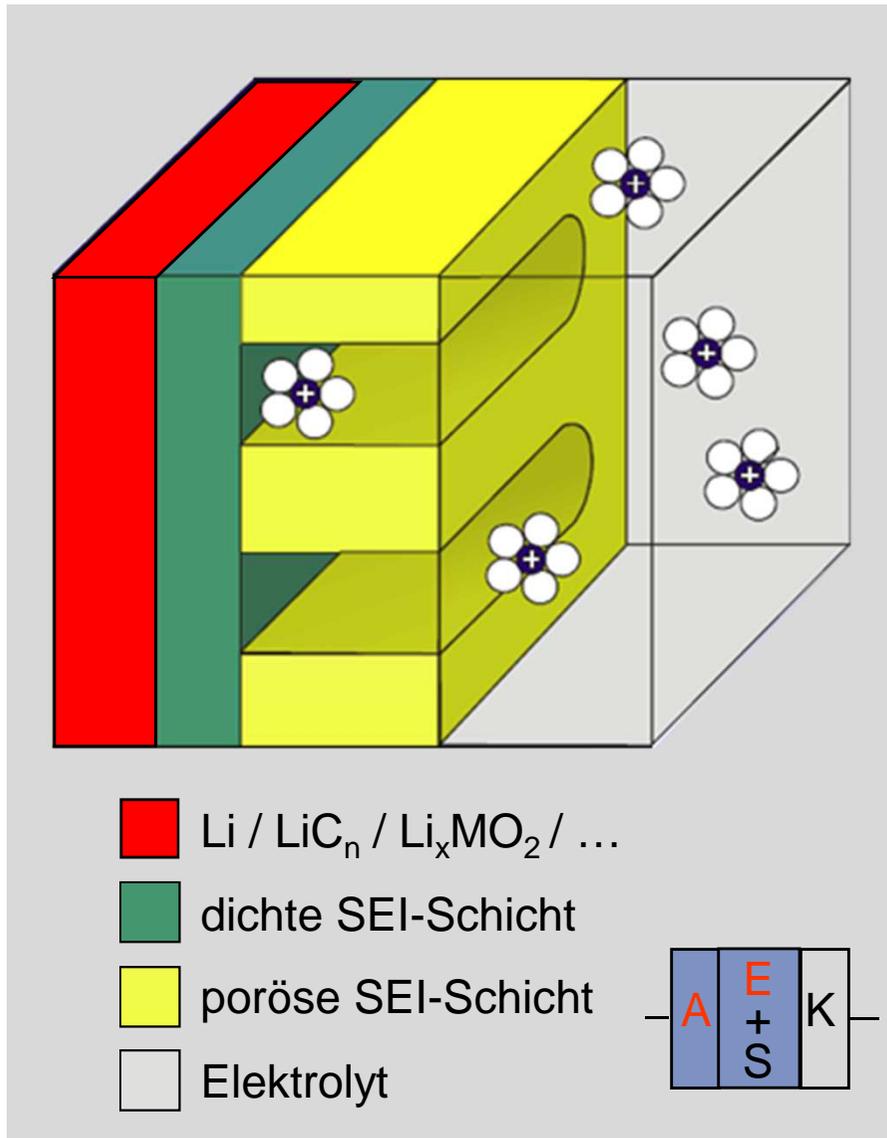


# Lithium-Ionen Batterien

## Elektrolyte



# Bildung von Reaktionsschichten Solid-Electrolyte Interface (SEI)



## Bildung der SEI-Schicht auf der Anode:

- Reaktionsprodukte von Elektrodenmaterial, Elektrolyt und Verunreinigungen:
  - $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ...
  - Polyalkene, Semicarbonate
- Das an der Reaktion beteiligte Material geht für die Funktion der Zelle irreversibel verloren.
- Bei allen Li-Ionen Zelltypen möglich (Li-Ionen & Li-Polymer).
- Eine geschlossene SEI-Schicht ist nur noch für  $\text{Li}^+$ -Ionen durchlässig „Lithium-Ionen-Sieb“, erhöht aber den Innenwiderstand der Zelle.
  - Vermeidung der SEI-Schicht bei Batterien für Hochenergieanwendungen.

## Elektroden:

- Stromableiter und Aktivmaterial
- Energiekonverter und Energiespeicher (Doppelfunktion)

## Separator:

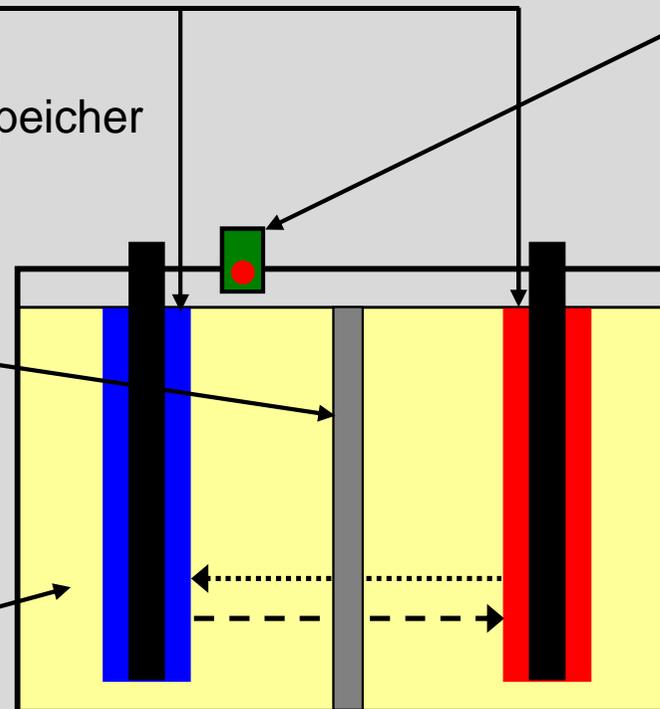
- verhindert el. Kontakt zwischen den Elektroden
- gute Ionenleitfähigkeit
- ideal: keine Wechselwirkung mit dem Elektrolyten

## Elektrolyt:

- Ionenleiter, kein Elektronenleiter
- flüssig, fest oder geliert
- hohe Leitfähigkeit auch bei niedrigen Temperaturen
- ideal: keine Wechselwirkung mit Elektrodenmaterialien

## Sicherheit:

- Sicherheitsventil
- Sollbruchstelle
- Schutzeinrichtungen



## Gehäuse:

- mechanisch stabil
- chemisch stabil
- H<sub>2</sub>-dicht
- Stahl, Alu, Kunststoff oder Verbundwerkstoffe

# Sicherheit von Lithium-Ionen Batterien

## Thermisches Durchgehen (Thermal Runaway)

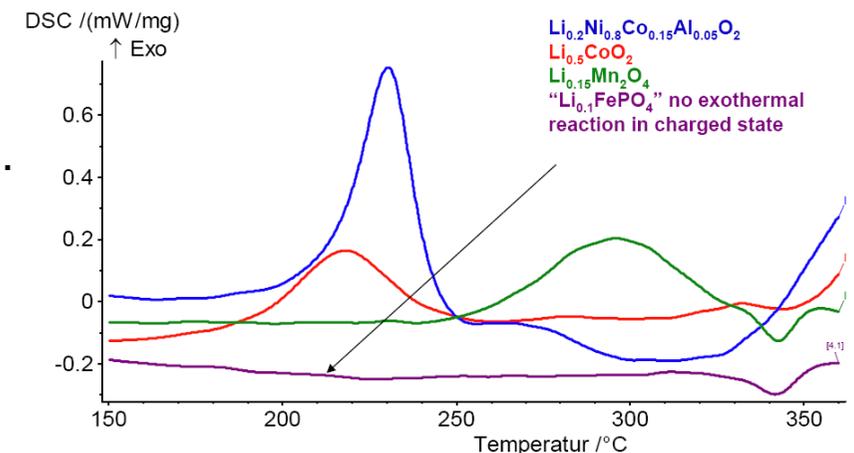
Das Elektrodenmaterial zersetzt sich bei Erwärmung (Kristallstruktur wird instabil), diese Umwandlungsreaktion ist exotherm (es entsteht Wärme), dadurch wird der Prozess weiter beschleunigt (Schneeballeffekt).

Die Erwärmung der Zelle kann erfolgen durch:

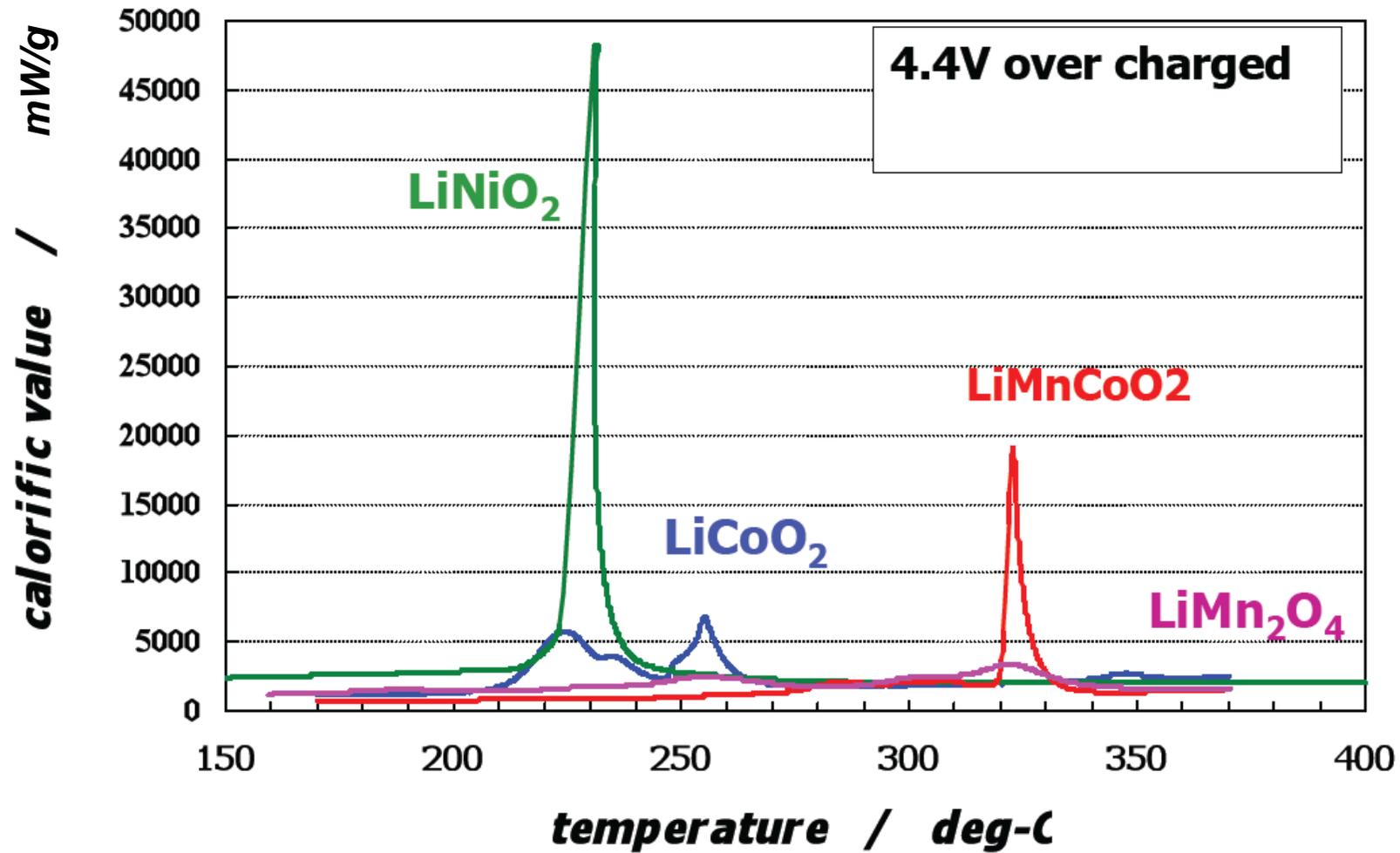
- Überladen
- Laden/Entladen mit hohen Strömen (Joule'sche Wärme)
- externer Kurzschluss der Zelle
- interne Kurzschlüsse durch Verunreinigungen im Elektrolyt oder durch mechanische Beschädigungen des Separators.

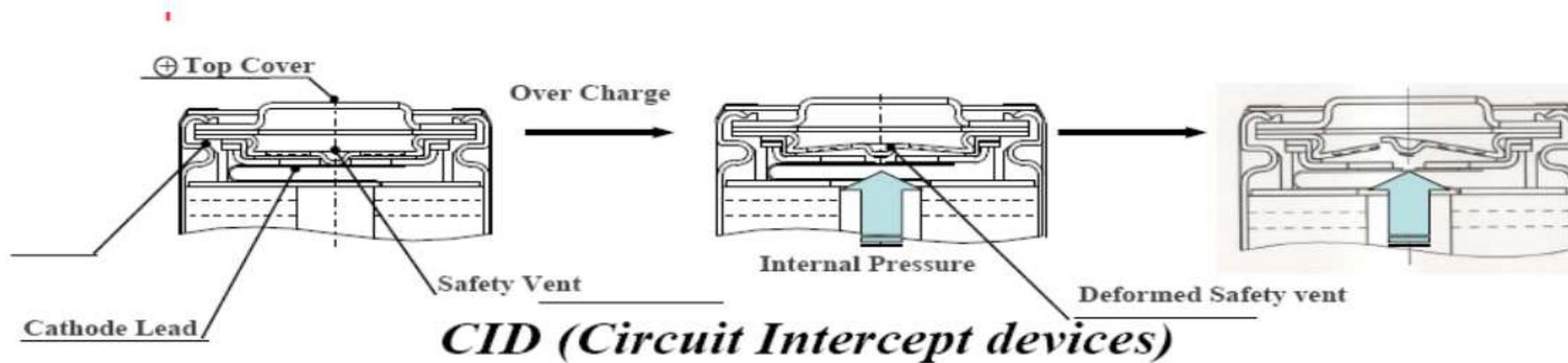
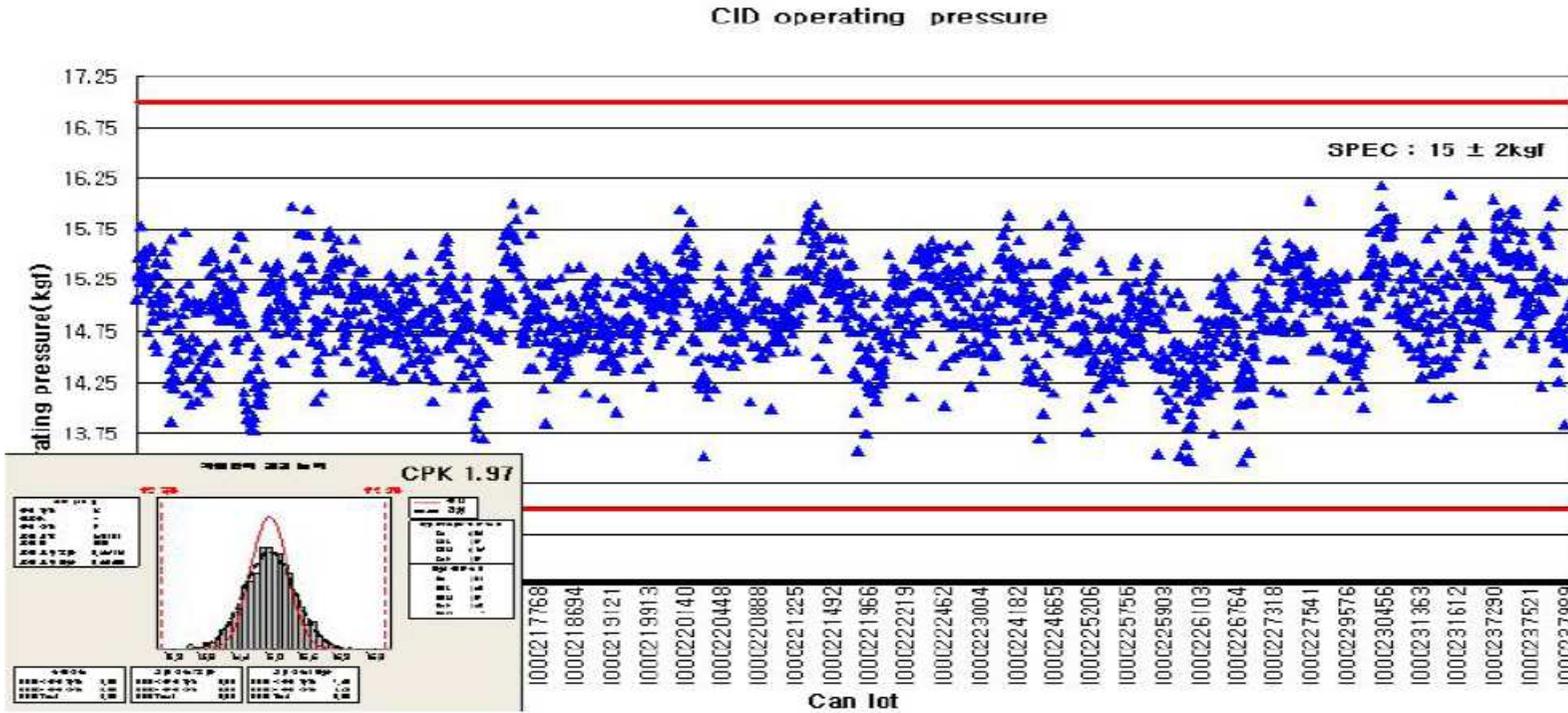
### Folge:

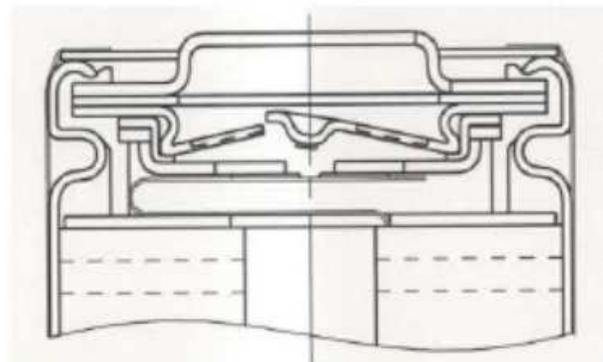
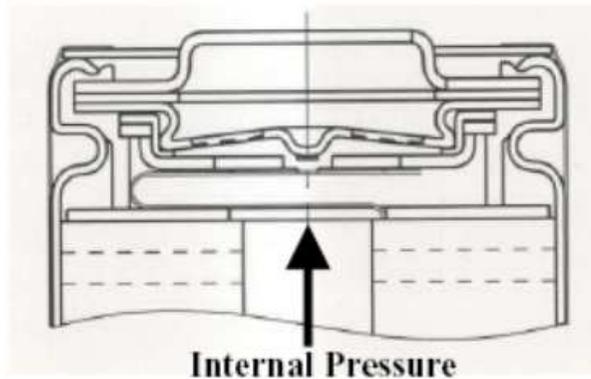
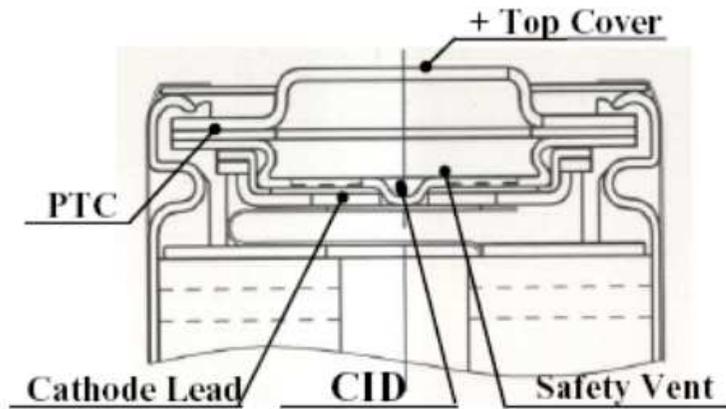
- ◇ Bildung von „Hotspots“ mit lokal hoher Stromdichte
- ◇ Druckaufbau in der gasdicht abgeschlossenen Zelle durch freigesetzte Reaktionsgase (Zersetzungsprodukte).



# Thermal Runaway







## PTC Device (Positive Temperature Coefficient)

When the erroneous use result in the flow of large currents during the charging and discharging, the PTC will act to reduce the current.

## CID (Circuit Intercept Devices)

When the charger function and the maximum setting become invalid, the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  added to the cathode would dissociate from around 5V, and the gas generated as a result would cause an increase in the internal battery pressure.

This change in pressure would cause the safety vent to be deformed, removing the cathode lead and cutting off the charging current.

US patent # US4943497 (by Sony)

## Safety Vent

When the internal pressure suddenly increases, the safety vent would split, and escape the gas.

# LiB Safety Safety Valve Principles

MAXELL  
PB



SANYO



SDI  
13Q



# LiB Safety Safety Valve Principles

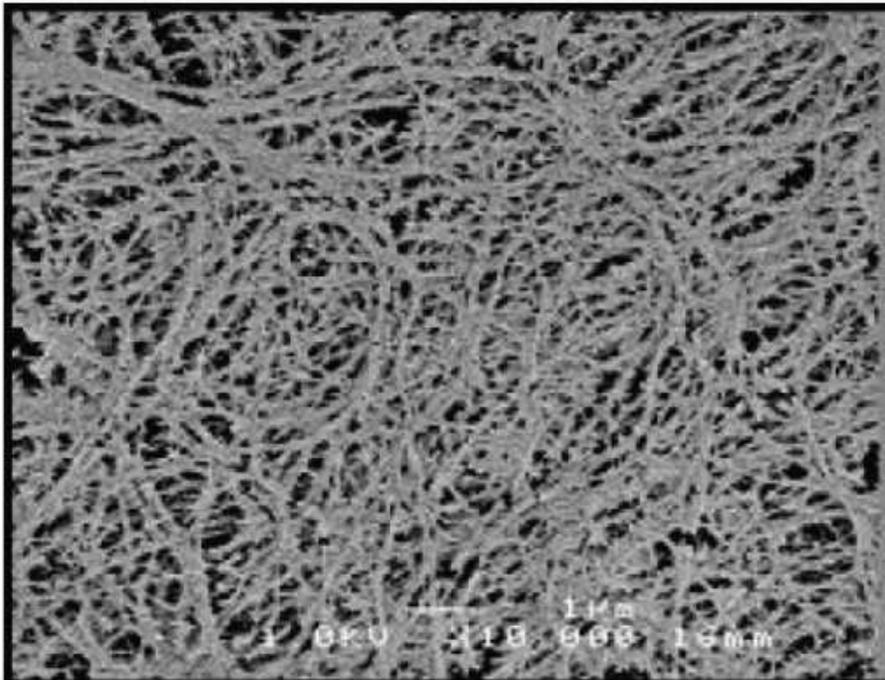
SONY



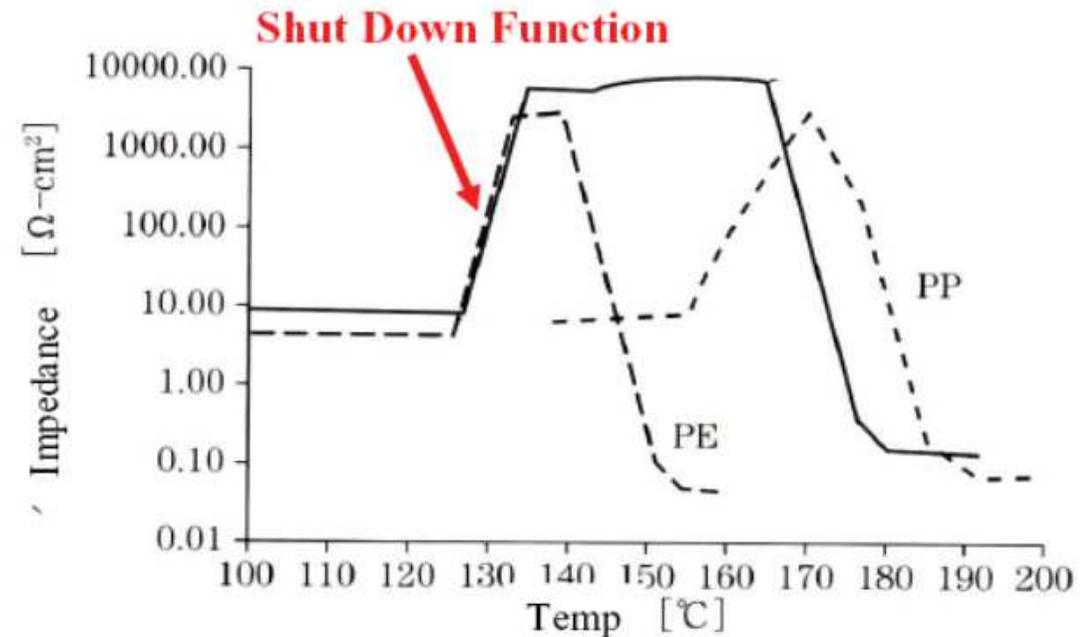
EONE



## Separator SEM Image ( $\times 10,000$ )



## Separator Impedance vs Temp.



**Clogging of the space by high temperature, deterrent the Charge / Discharge reaction.**

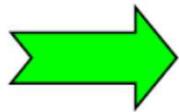
# Lithium-Ionen Batterien

## Ladegeschwindigkeit



Allgemein gilt: Je höher der Ladezustand, desto schwieriger die Ladung, da

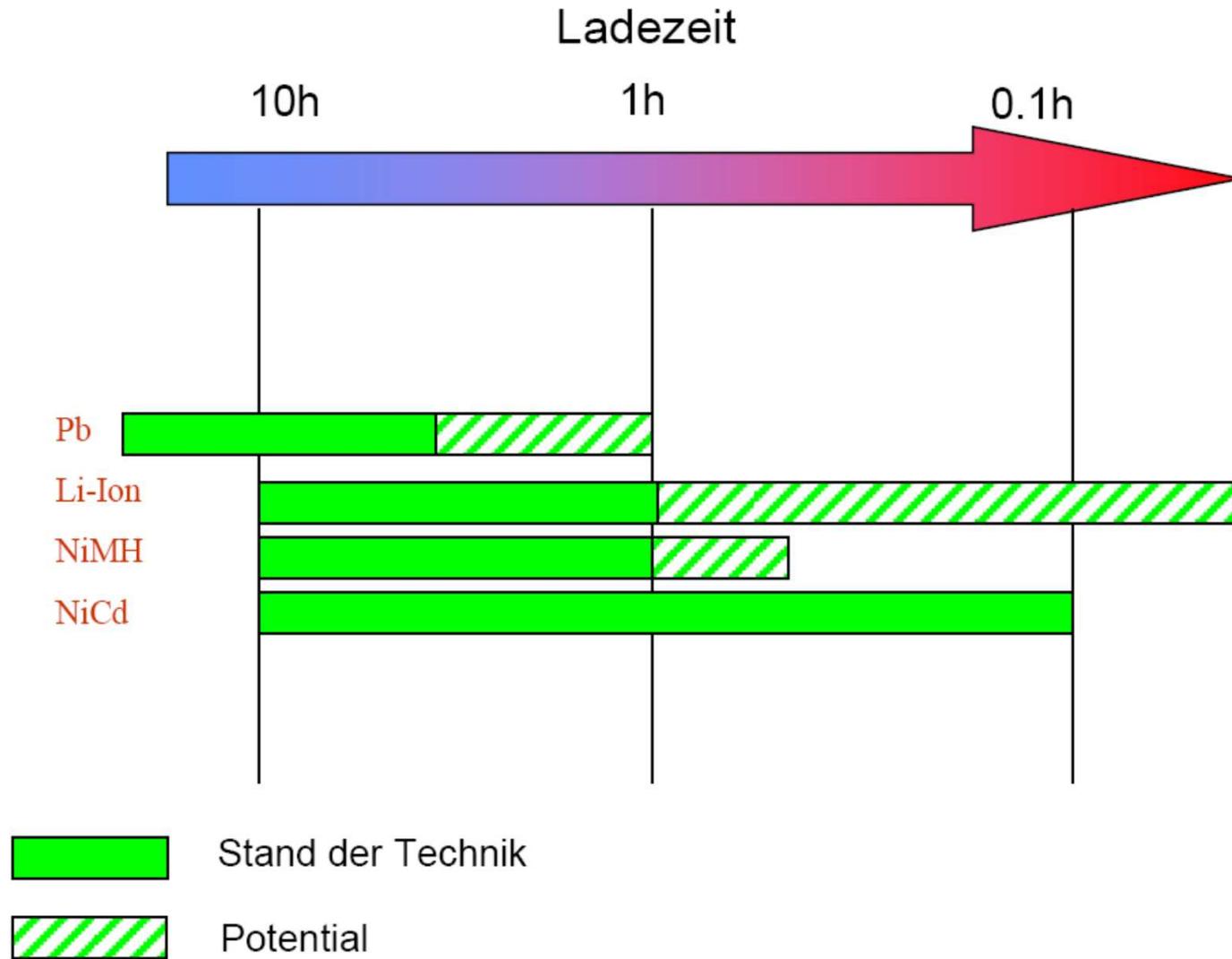
- Da zunehmend Nebenreaktionen auftreten (Blei, NiCd, NiMH)
- Da Nebenreaktionen vermieden werden müssen (Li Systeme)



Die maximal zulässige Ladeleistung (Ladegeschwindigkeit) nimmt mit steigendem Ladezustand ab.

# Lithium-Ionen Batterien

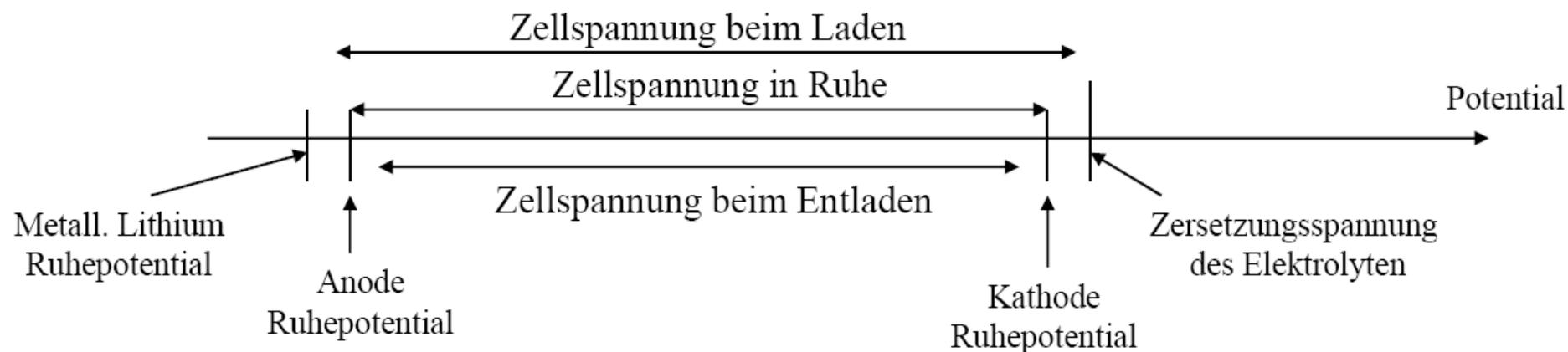
## Ladegeschwindigkeit



# Lithium-Ionen Batterien

## Generelle Limitierung beim Laden

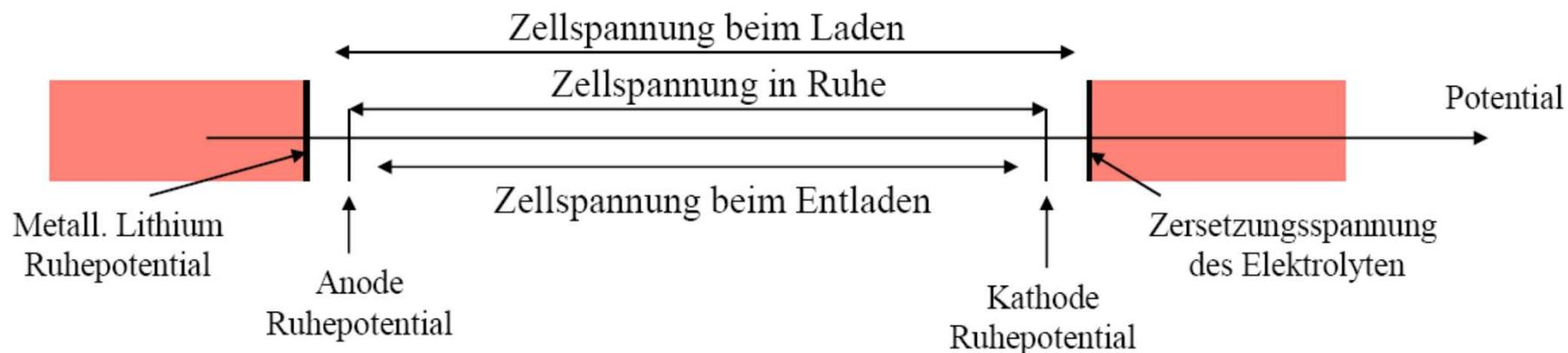
- Beim Laden treten aufgrund der Überspannungen an der Kathode höhere Spannungen und an der Anode niedrigere Spannungen im Vergleich zum Ruhezustand auf.
- Hohe Spannung an der Kathode führt zur Zersetzung des Elektrolyten → Lebensdauer
- Hohe Überspannungen an der Anode können zur Abscheidung von metallischem Lithium führen → Lebensdauer, Sicherheit



# Lithium-Ionen Batterien

## Generelle Limitierung beim Laden

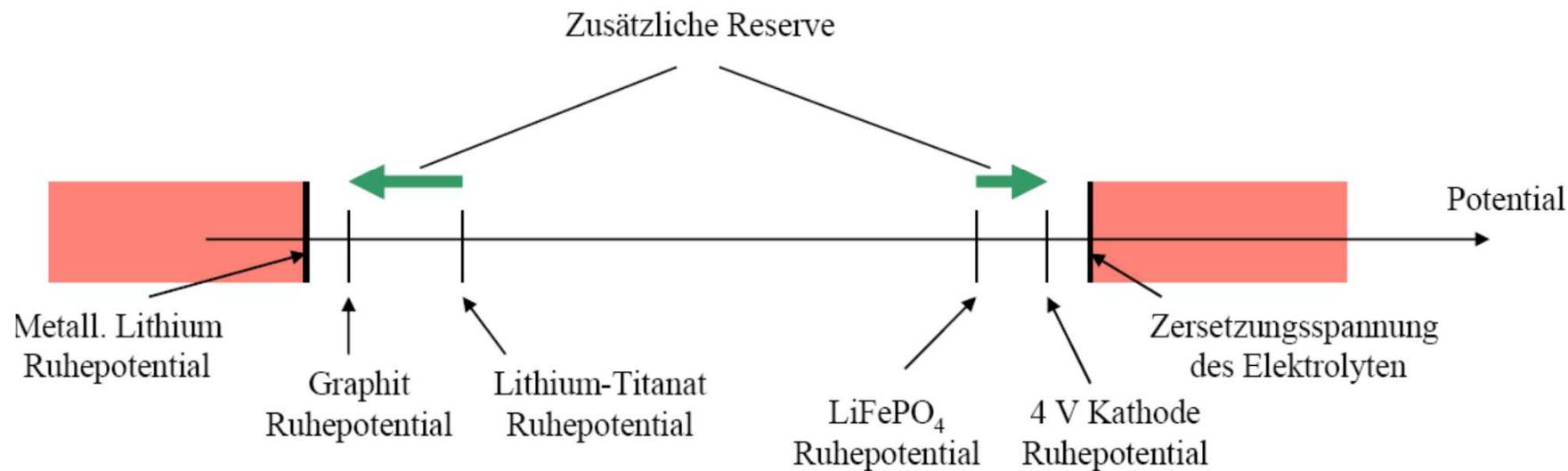
- Der Ladestrom darf nicht so hoch gewählt werden, dass der Elektrolyt zersetzt wird oder sich metallisches Lithium abscheidet.  
→ **Ladestrombegrenzung ist notwendig**
- Da das Gleichgewichtspotential vom Ladezustand abhängt und die Überspannungen mit zunehmendem Ladezustand zunehmen ist muss der Strom mit zunehmendem SOC reduziert werden.
- Da die Überspannung an der Anode bei niedrigen Temperaturen sehr hoch werden, ist das Laden bei negativen Temperaturen stark eingeschränkt



# Lithium-Ionen Batterien

## Generelle Limitierung beim Laden

- Hohe Temperaturen führen zwar generell zu kleineren Überspannungen der Ladereaktionen, führen aber auch zu kleineren Überspannungen bei den Nebenreaktion (Gasung/Lithiumabscheidungen).  
→ **Hohe Ladespannungen sind bei hohen Temperaturen besonders kritisch**
- Systeme mit niedrigerer Spannung haben mehr Abstand zu den kritischen Grenzen. → **Laden mit höherem Strom ist prinzipiell möglich**



# Lithium-Ionen Batterien

## Ladeverfahren - Phasen

### **Vorladung \***

↳ Prüfen ob Ladung möglich ist

### **Hauptladung**

↳ schnelles Laden, Nebenreaktionen spielen keine Rolle

### **Nachladung \***

↳ langsames Laden, Nebenreaktionen spielen eine Rolle

### **Erhaltungsladung (Trickle charge, Float charge)**

↳ halten des Vollladezustandes

**\* Nicht bei allen Ladeverfahren**

# Lithium-Ionen Batterien

## Ladekennlinien - Bezeichnung

Klassische Ladeverfahren setzen sich aus einer oder mehreren Ladekennlinien zusammen. Diese Ladekennlinien sind in der DIN 41 772 wie folgt definiert:

<b>Kennlinie</b>	<b>Kurzzeichen</b>
Konstantstrom	I
Konstantspannung	U
Fallende Kennlinie	W

Ferner werden in der gleichen DIN Kurzbezeichnungen für das Umschalten und das Abschalten definiert:

	<b>Kurzzeichen</b>
Selbsttätige Ausschaltung	a
Selbsttätiger Kennliniensprung	0(Null)

Die Reihenfolge zusammengesetzter Kurzzeichen entspricht dem Ladeverlauf, z.B.

Bsp. 1.: Konstantstrom-Konstantspannungs-Kennlinie: IU

Bsp. 2: Zwei aufeinanderfolgende fallende Kennlinien  
selbsttätigem Kennliniensprung (Umschaltung)  
und selbsttätiger Ausschaltung: W0Wa

### **Konventionelle Lademethoden:**

- Verwendete Ladekennlinie IUa
- Methoden zur Vollladeerkennung
- Ladeparameter und deren Einfluss auf die Lebensdauer

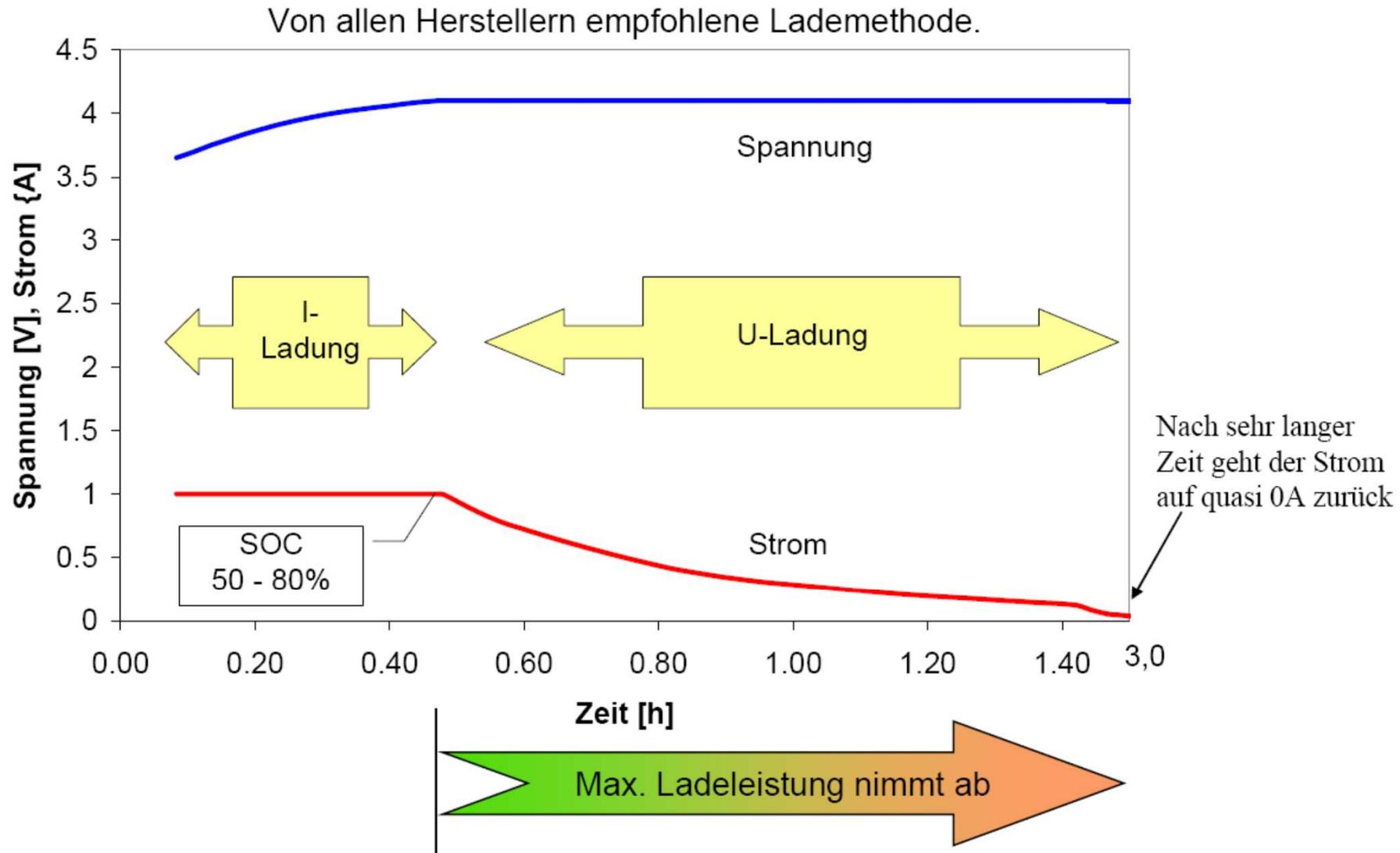
### **Vorladung bei Li-Ionen Batterien**

### **Pulsladeverfahren**



# Lithium-Ionen Batterien

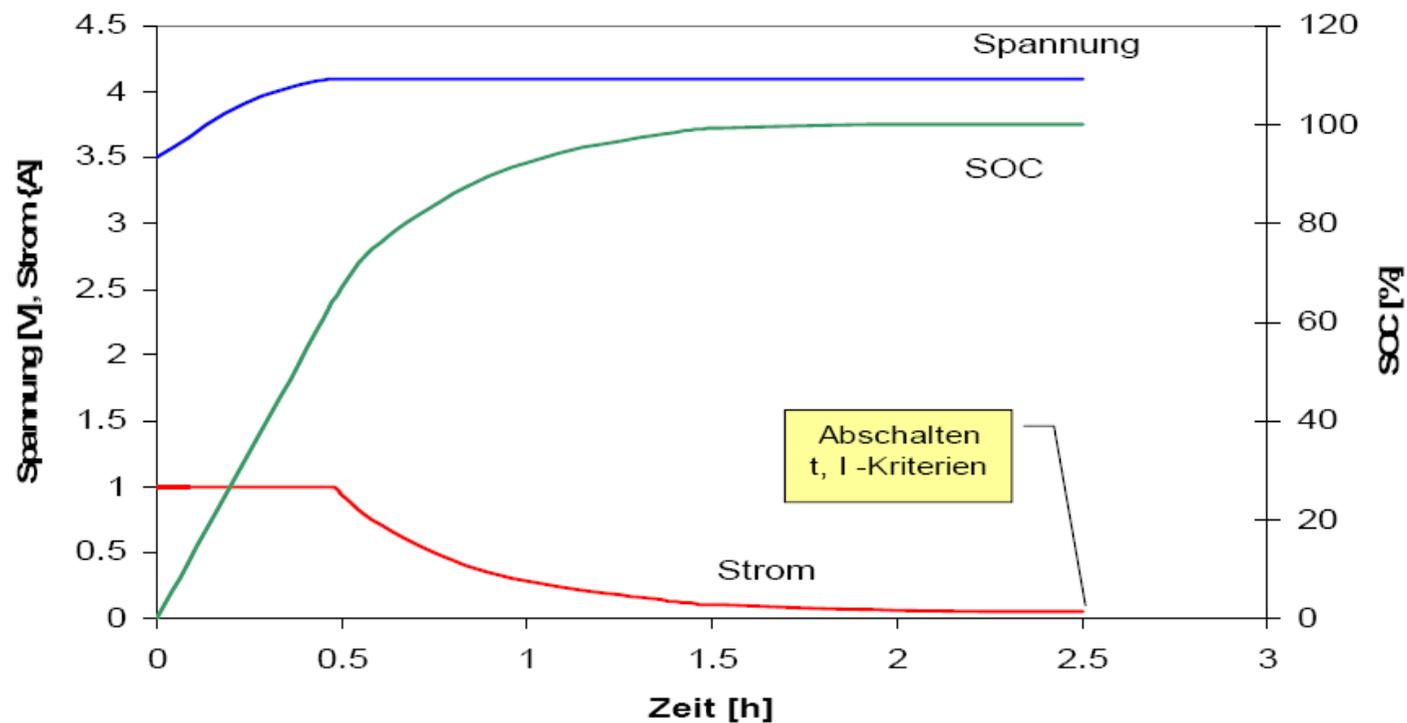
## IU-Ladung



# Lithium-Ionen Batterien

## Ladezustandserkennung - Vollladung

- Ladekennlinie typischerweise IUa
- Ein Abschalten sollte bei Li-Ionen Batterien unbedingt erfolgen
- Abgeschaltet, bzw. auf Erhaltungsladung umgeschaltet wird:
  - stromgesteuert (z.B.  $I < 0.033 - 0.1C$ )
  - zeitgesteuert (abhängig von den Ladeparametern, typisch 3h)



# Lithium-Ionen Batterien

## Parameter für die IUa-Ladung

I: Ladestrom: typischerweise 1 C-Rate bei Standardzellen

U: Ladespannung, Abhängig von der Chemie

LiCO<sub>2</sub>//Graphit: 4.2V

NMC // Graphit: 4.2V

NCA // Graphit: 4.0V .. 4.2V

LiFePO<sub>4</sub> // Graphit: 3.6 V (.. 4.2 V)

4V Kathode / Lithiumtitanat: ca. 2.8 V

LiFePO<sub>4</sub> / Lithiumtitanat: ca. 2.3 V

I<sub>a</sub>: Abschaltstrom: typische etwa 1/10C

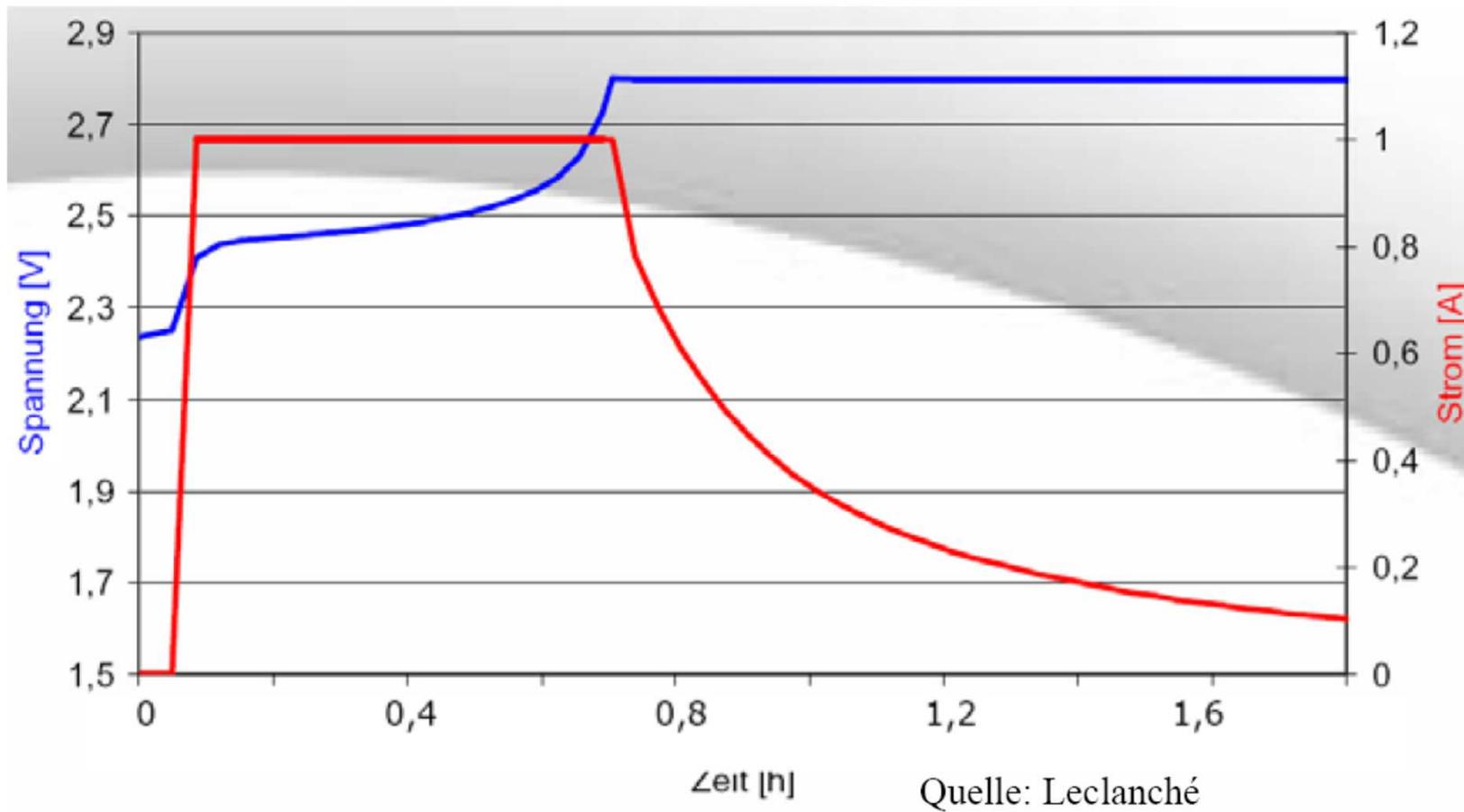
- kleiner Werte führen zu höheren Kapazitäten

t<sub>max</sub>: Maximale Ladezeit als zusätzliches Sicherheitskriterium

# Lithium-Ionen Batterien

## IUa-Ladung

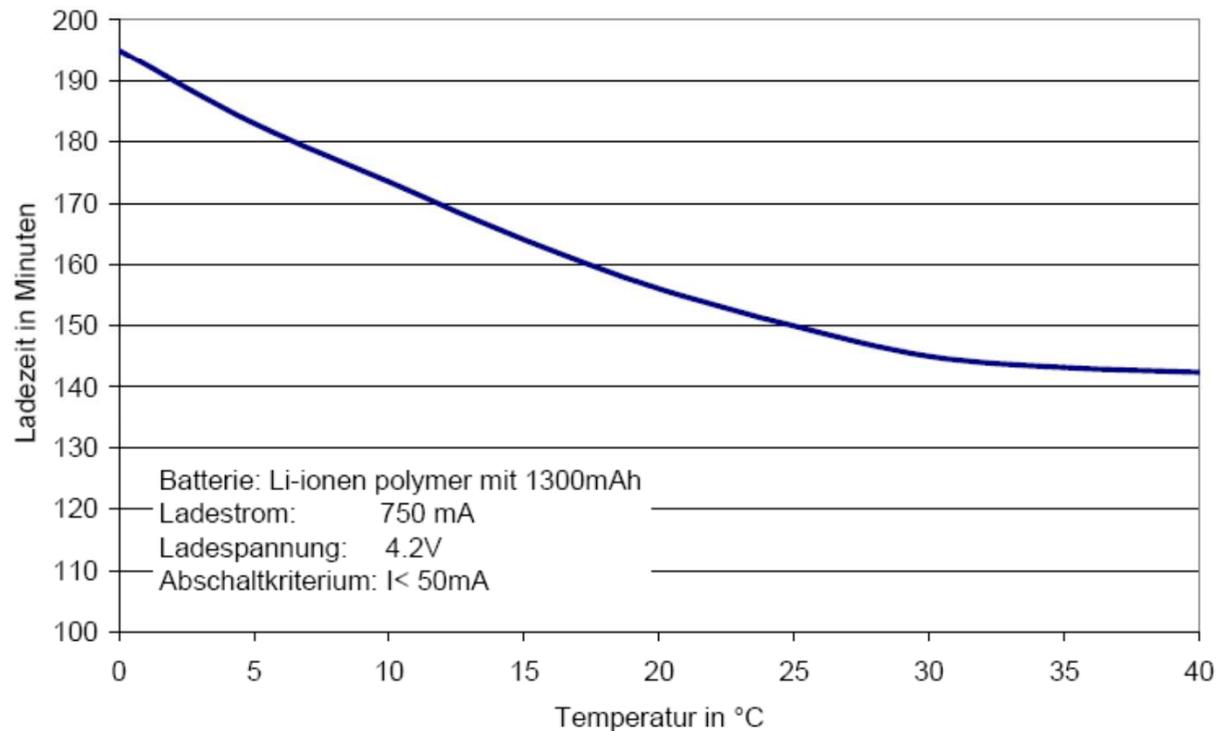
### Titanatzelle / LithiumCobaltoxid



# Lithium-Ionen Batterien

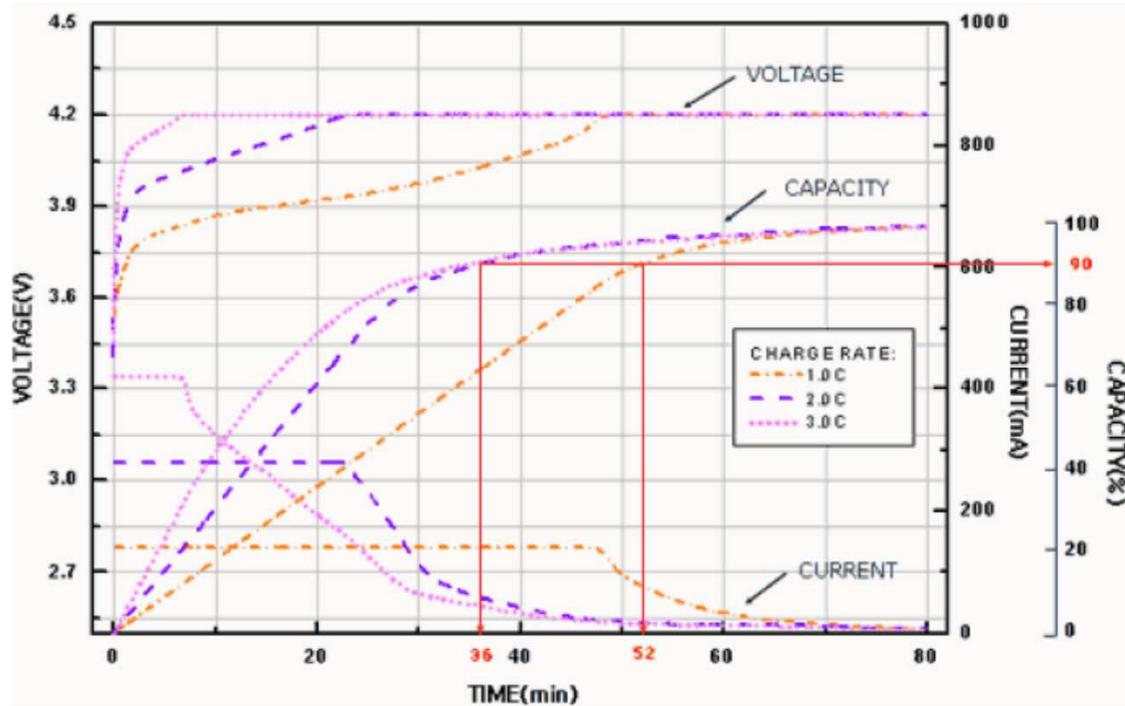
## Ladezeiten - Temperaturabhängigkeit

Die Ladedauer nimmt mit fallender Temperatur deutlich zu.  
Ursache ist der von der Temperatur abhängige Innenwiderstand. Bei niedrigen Temperaturen wird die I-Phase kürzer und die weniger effektive U-Phase länger.



# Lithium-Ionen Batterien

## Ladezeiten – Bsp. 4 V Zelle



Achtung: Die meisten Hersteller lassen nur 1C Ladestrom zu!

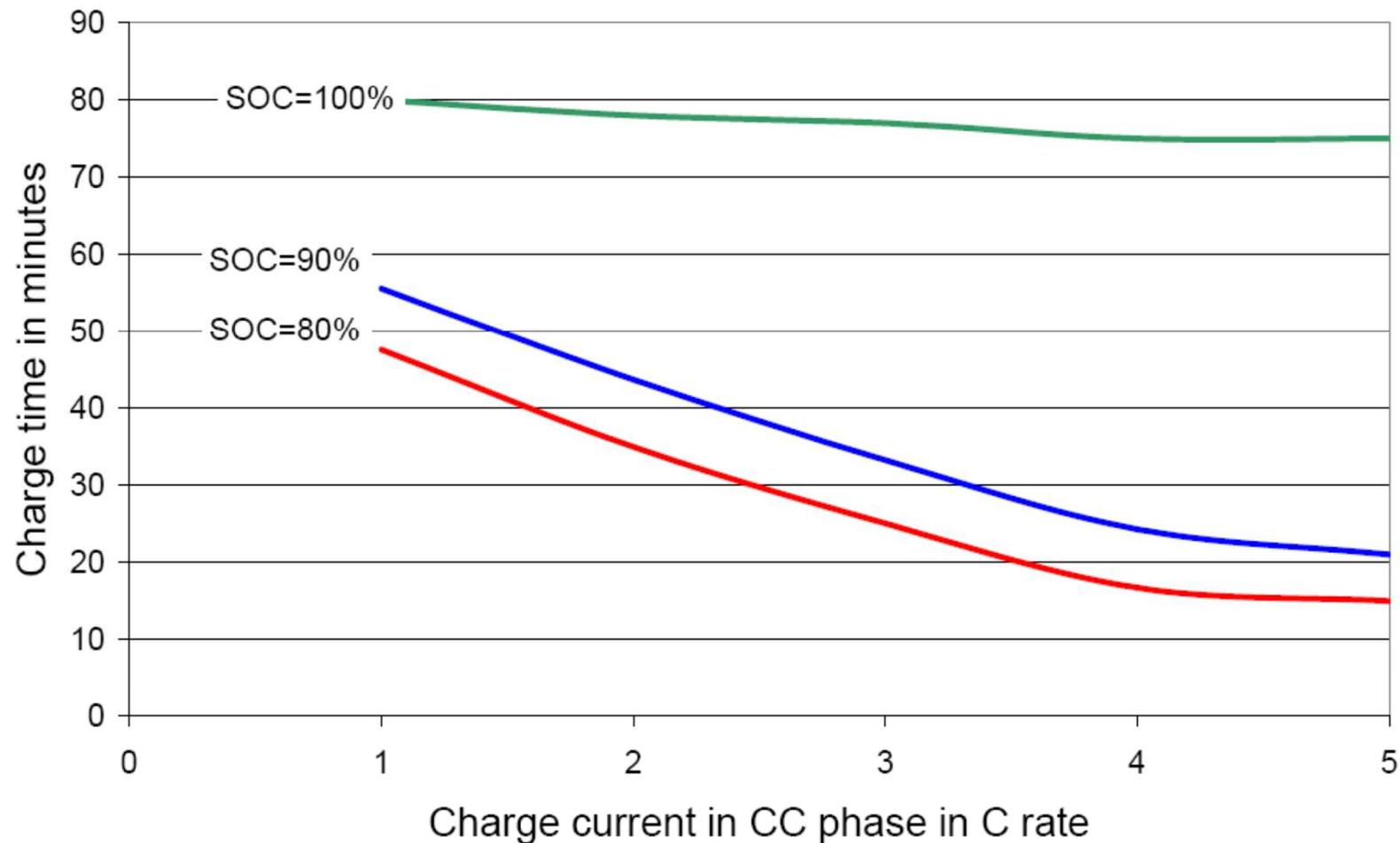
Ladezeiten dann 1.5-3h

Quelle: Kokam/ Korea

CHARGE RATE	CHARGING TIME(min)								
	CAPACITY 100%			CAPACITY 90%			CAPACITY 80%		
	CC	CV	TOTAL	CC	CV	TOTAL	CC	CV	TOTAL
1C	55	25	80	48	4	52	43	0	43
2C	20	58	78	23	13	36	23	5	28
3C	10	67	77	7	7	36	7	18	25
4C	5	70	75	5	5	23	5	11	16
5C	2	73	75	2	2	21	2	13	15

# Lithium-Ionen Batterien

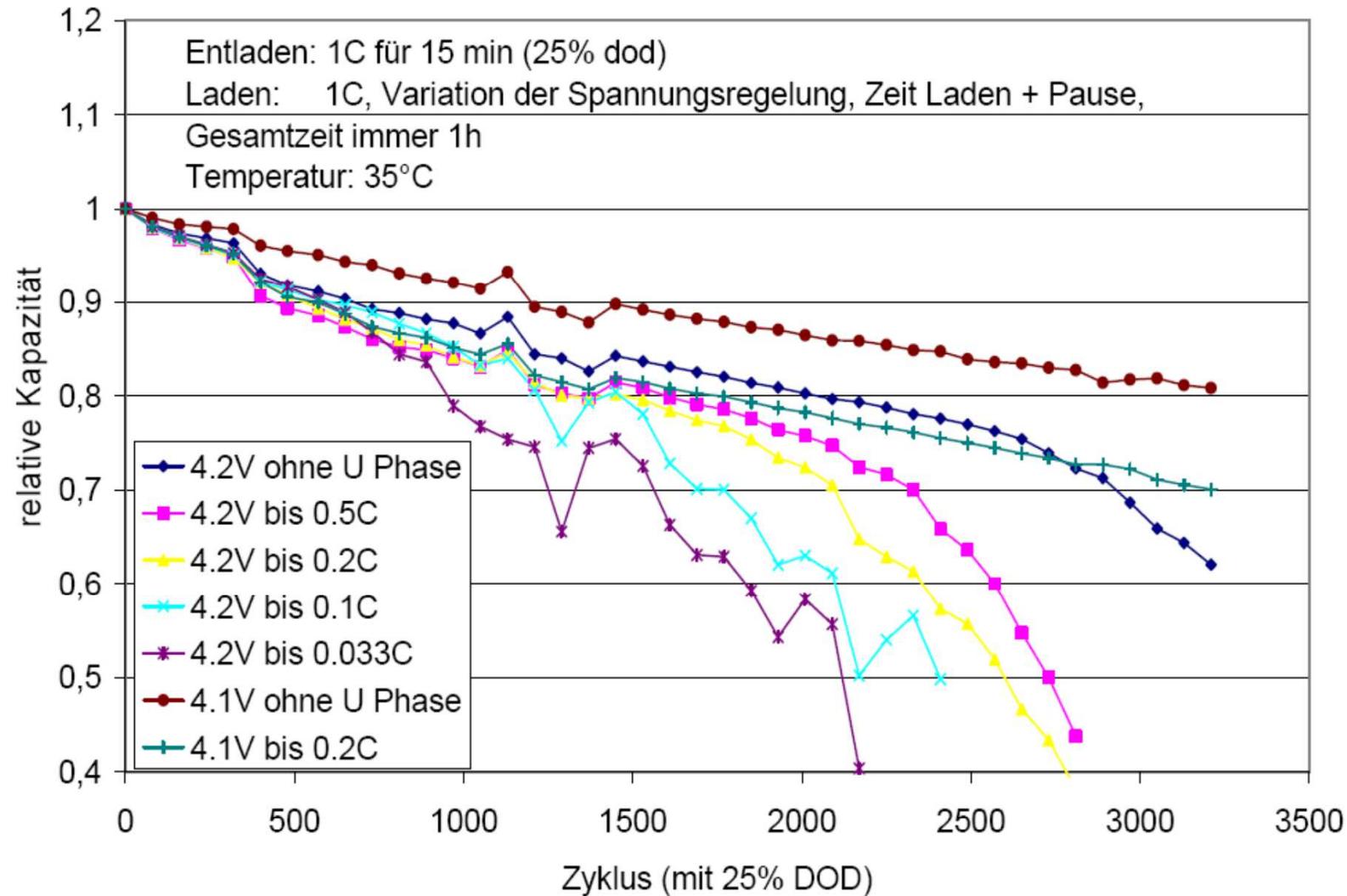
## Ladezeiten – Einfluss des Ladestromes



Zum Vollladen führen größere Ladeströme nur begrenzt zur Beschleunigung.

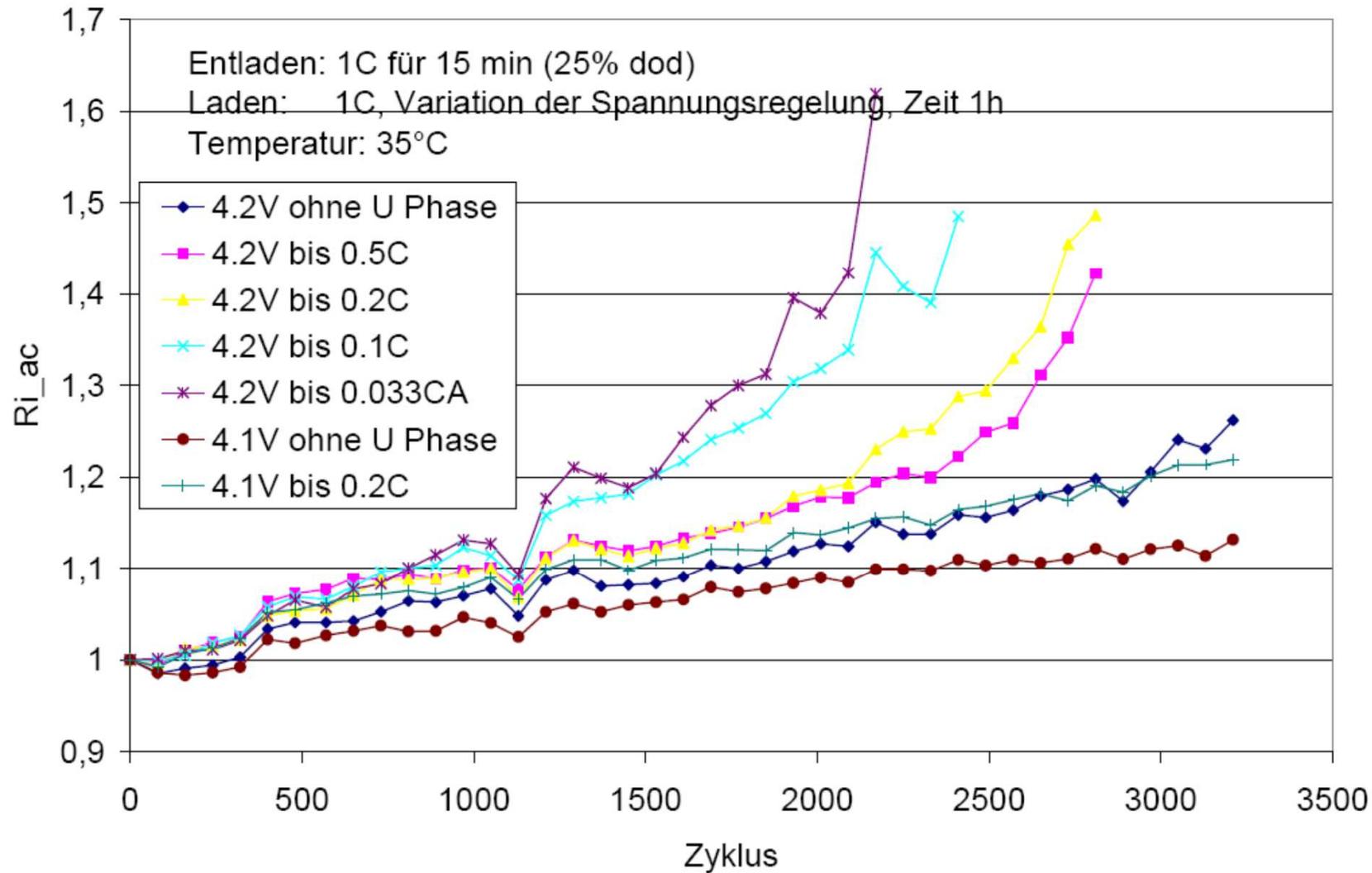
# Lithium-Ionen Batterien

## Lademethode



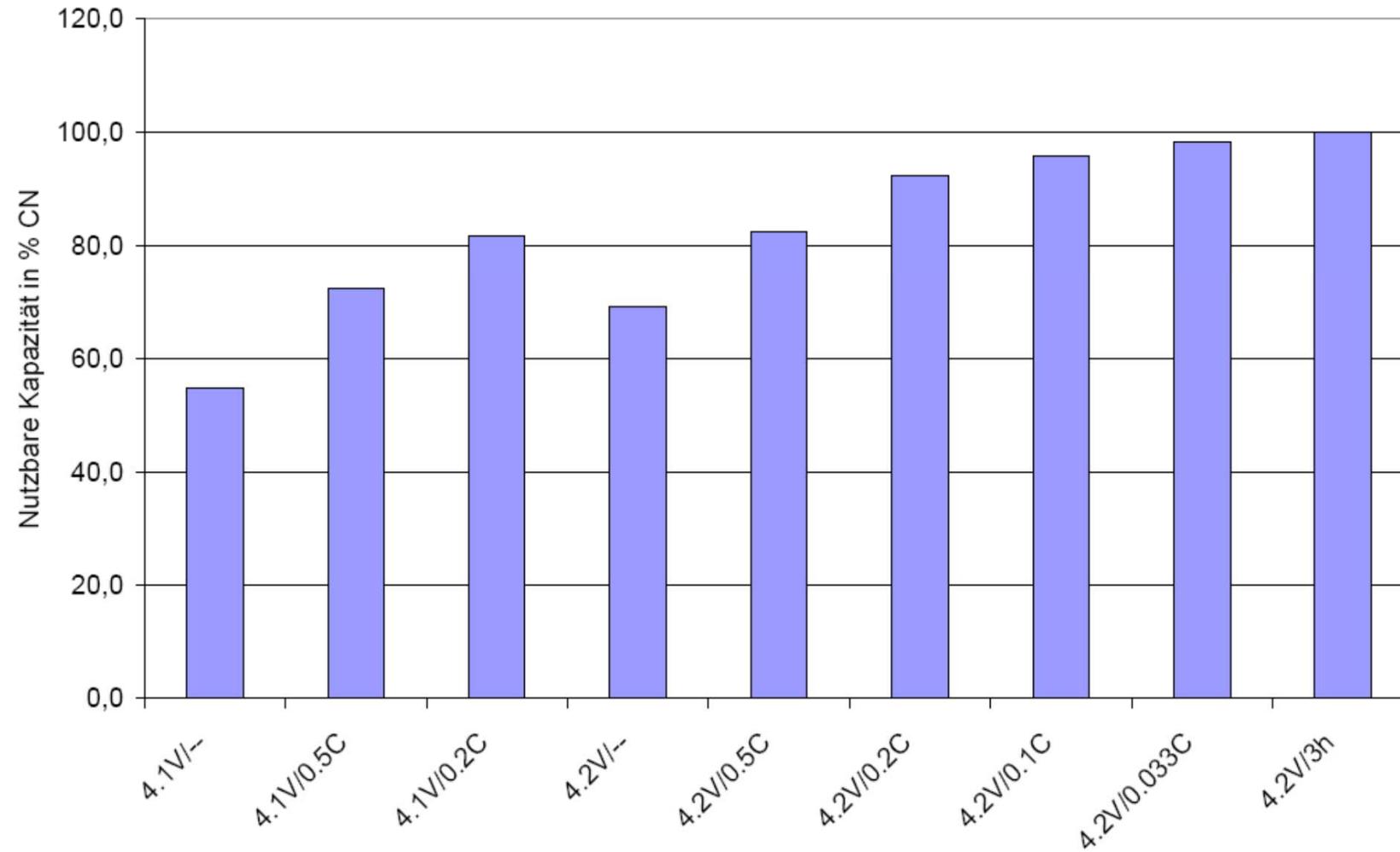
# Lithium-Ionen Batterien

## Lademethode - Innenwiderstand



# Lithium-Ionen Batterien

## Lademethode – Nutzbare Kapazität



# Lithium-Ionen Batterien

## Ladespannung

Heute üblicherweise empfohlen: **4.2V/Zelle** (Genauigkeit: 1%)

- Höchste Kapazität erzielbar
- aber ... Auf Kosten der Lebensdauer (Siehe Beitrag Lebensdauer)

Früher üblich: **4.1V/ Zelle**

Saft empfiehlt Ladespannungen von **3.9 - 4.0V** für die Automotive Zellen.

Für Anwendungen, bei denen die Batterie lange im Volladezustand verweilt (z.B. Solaranwendungen), sollte die Ladespannung einen Wert zwischen **3.9 und 4.1V** betragen.

Nachteil: Bei kleineren Ladespannungen kann nicht die volle Kapazität genutzt werden:

**Grobe Abschätzung:**

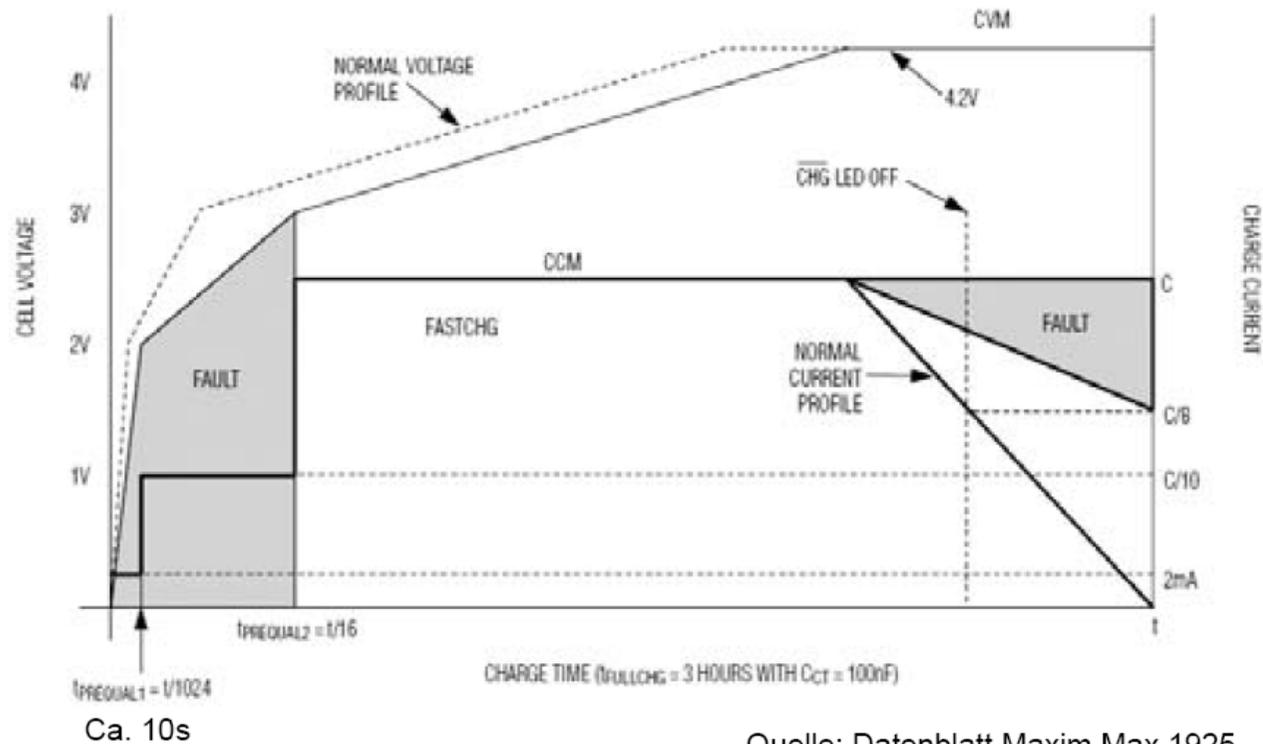
pro 70mV Spannungsreduktion bleiben 10% der Kapazität ungenutzt.

# Lithium-Ionen Batterien

## Vorladung

Problem: Tiefentladene Zellen können Kurzschlüsse (Cu-Dendriten) haben. Beim Laden mit einem großen Strom fällt der Fehler nicht sofort auf. Die Zelle wird nach einiger Zeit heiß hat dann aber schon Ladung aufgenommen. Trotz Abschalten des Stromes kann es dann zum „thermischen Durchgehen“ kommen.

→ Vorladung zur Detektion von Zellkurzschlüssen



Quelle: Datenblatt Maxim Max 1925