# Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen Batterien

Elektrotechnisches Kolloquium an der TU Paderborn

09.04.2019 Kai-Philipp Kairies, Dirk Uwe Sauer







E.ON Energy Research Center









Lehrstuhl für Elektrochemische Energiewandlung und Speichersystemtechnik

# Leistungsfähige Batteriespeicher werden immer wichtiger ....und damit ein gutes Verständnis ihrer Alterungsmechanismen

~25€ > 25.000 € **Batteriekosten** MODEL S 10 Jahre 2 Jahre Lebensdauerziel



# Leistungsfähige Batteriespeicher werden immer wichtiger ...und damit ein gutes Verständnis ihrer Alterungsmechanismen







#### Ohne Kenntnis der Alterungsvorgänge, können folgende Fragen nicht beantwortet werden:

Garantie? Leasingraten? Ausfallwahrscheinlichkeiten?

Betriebsgrenzen? Sicherheitsgrenzen? Betriebsstrategie? Max. Ladeströme?



# **Gliederung**

- 1 Motivation
- 2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-lonen-Batterien
- 3 Alterung von Batteriespeichern
- 4 Kalendarische Alterung
- 5 Zyklische Alterung
- 6 Alterungsbestimmung im Feld
- 7 Zusammenfassung





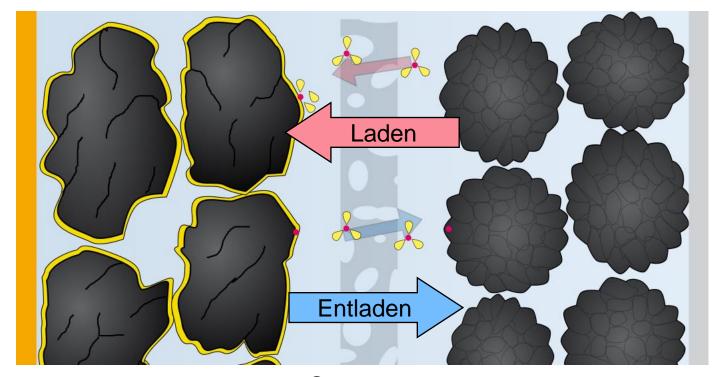
# Lithium-Ionen Batterien Große Zahl von Materialkombinationen – ein Funktionsprinzip

#### Materialien:

- Graphit
- ☐ Graphit & Silizium
- $\Box \text{ Li}_{4}\text{Ti}_{5}\text{O}_{12}$

#### Negative Elektrode





Separator

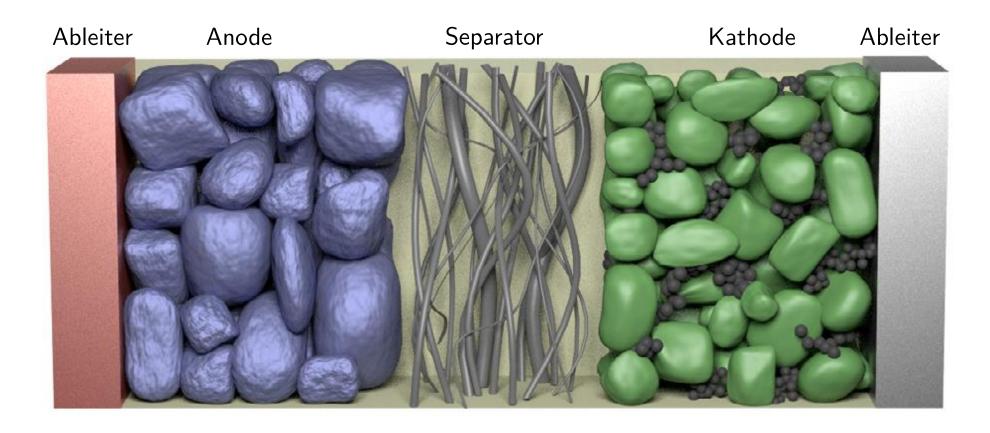
#### Materialien:

- LiCoO<sub>2</sub>
- LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- LiFePO₄
- $\Box$  Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>
- \_\_\_





## Mikroskopischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie



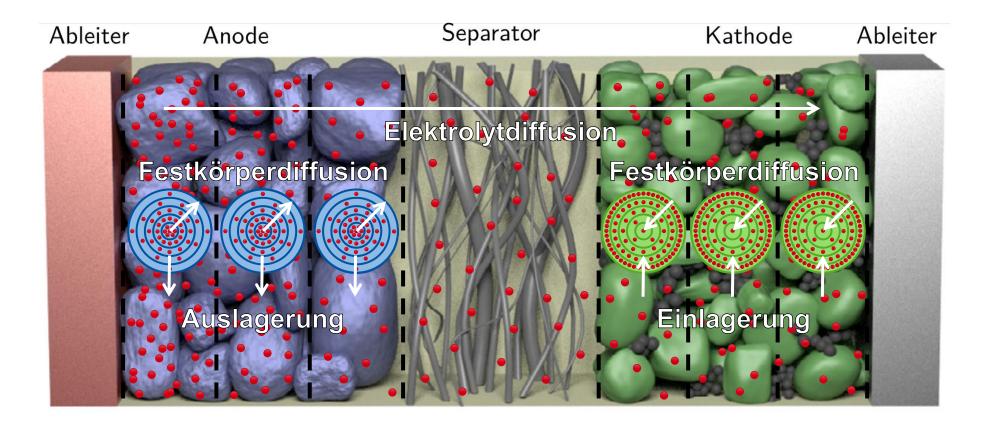
M. Ender. "Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen". Dissertation. KIT, 2014





## Modell: Abgebildete Reaktionen

#### √6 htgædanden



M. Ender. "Mikrostrukturelle Charakterisierung, Modellentwicklung und Simulation poröser Elektroden für Lithiumionenzellen". Dissertation. KIT, 2014





# **Gliederung**

- 1 Motivation
- 2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien
- 3 Alterung von Batteriespeichern
- 4 Kalendarische Alterung
- 5 Zyklische Alterung
- 6 Alterungsbestimmung im Feld
- 7 Zusammenfassung





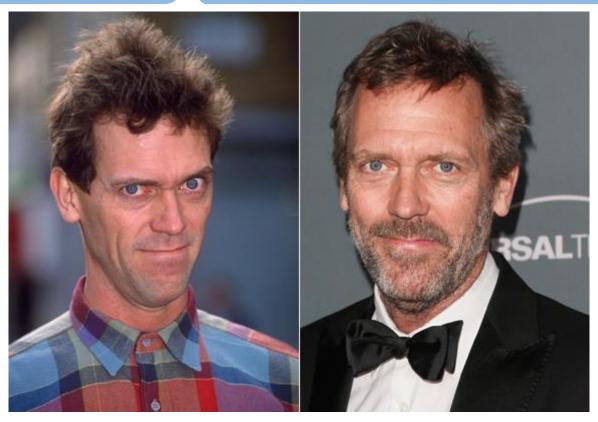






Hugh Laurie ~90er Jahre





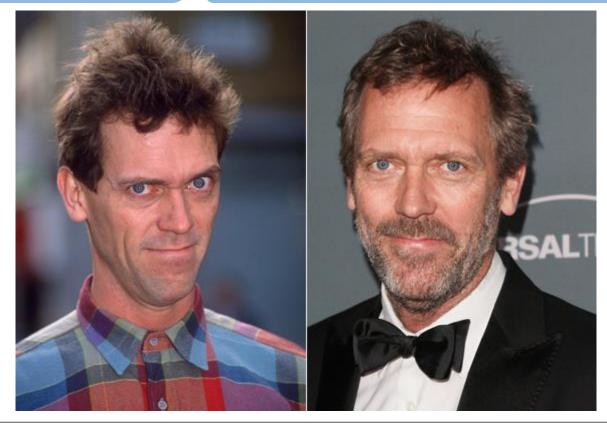
Hugh Laurie ~90er Jahre

Hugh Laurie ~2015



#### **Alterung**

#### Mehr Bart



Hugh Laurie ~90er Jahre

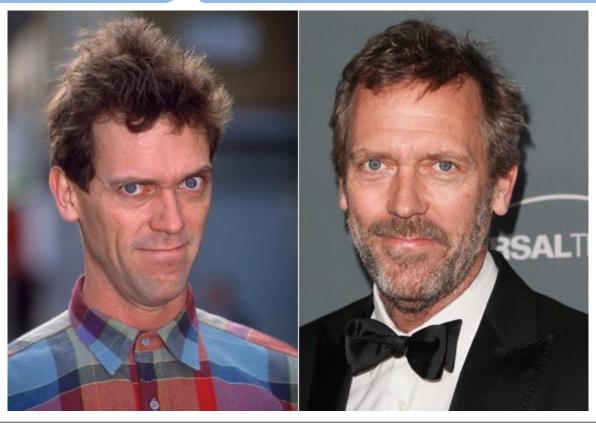
Hugh Laurie ~2015



**Alterung** 

Mehr Bart

**Schickeres Outfit** 



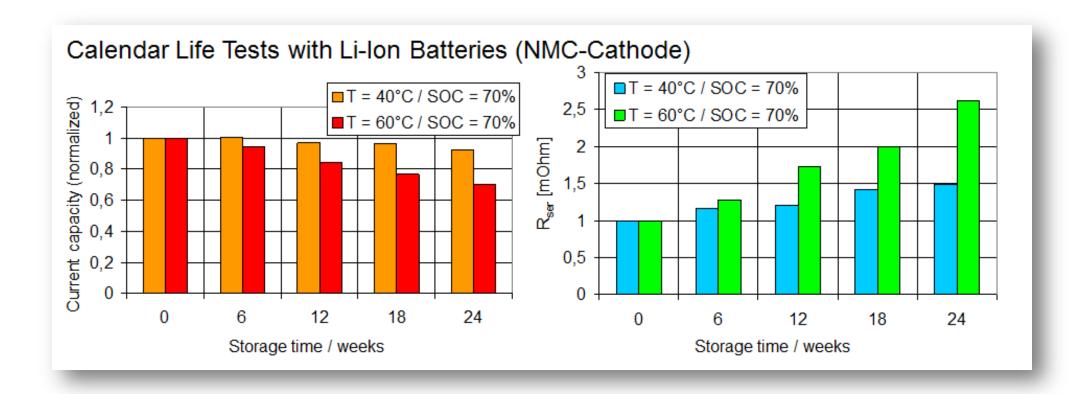
Hugh Laurie ~2015

Hugh Laurie ~90er Jahre





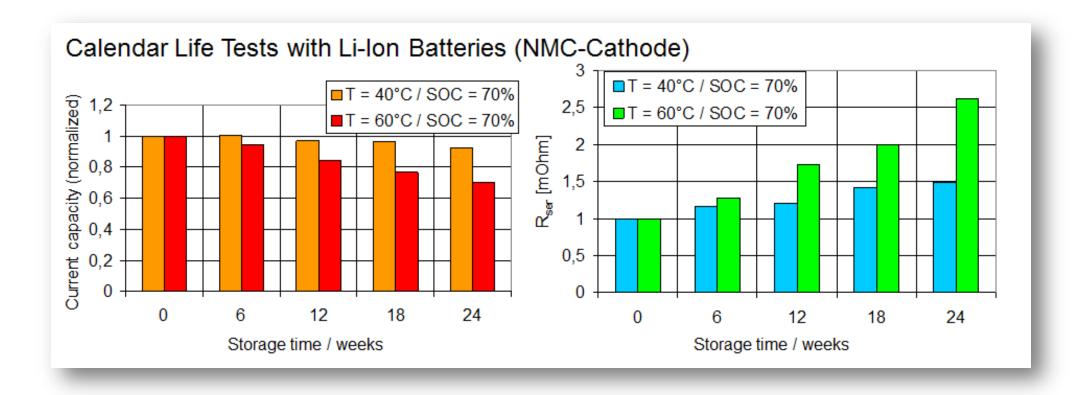






#### **Alterung**

#### Reduzierung der Kapazität

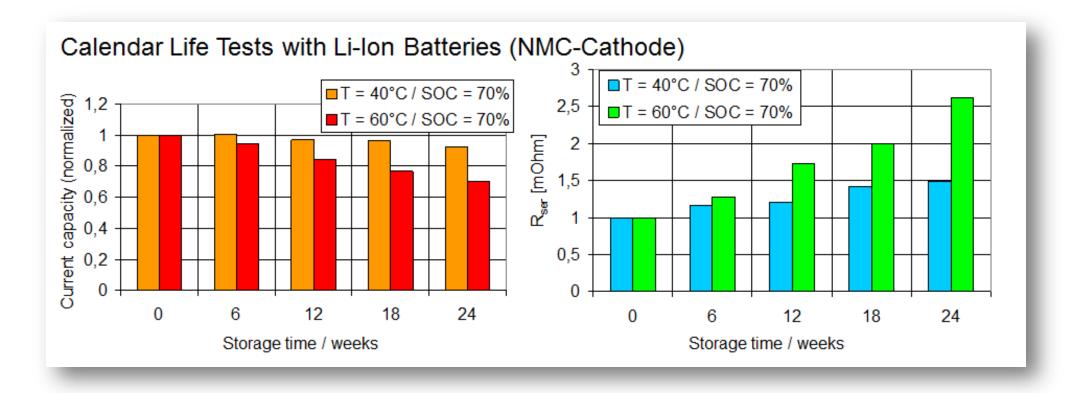




**Alterung** 

Reduzierung der Kapazität

Erhöhung des Innenwiderstands





**Alterung** 

Reduzierung der Kapazität

Erhöhung des Innenwiderstands





# **Externe Alterung vs. interne Alterung**

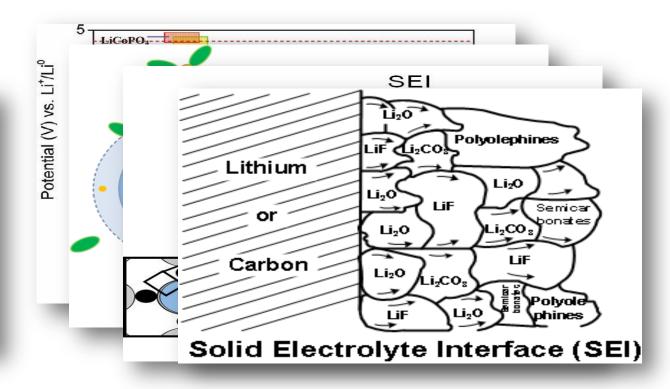
#### **Externe Alterungsfaktoren**

"Welche Faktoren beeinflussen die Alterung?"

# Stichworto 106 1.8 1.6 1.6 Very line of the point of

#### **Interne Alterungsfaktoren**

"Was passiert in der Batterie?"

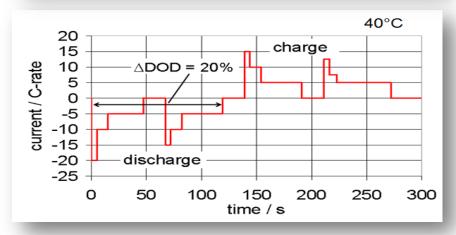




# **Externe Alterungsfaktoren**

- Kalendarische Alterung
  - Beschränkt die Lebensdauer einer Batterie ohne Belastung.
  - Unter anderem abhängig von der Lagerdauer.
- Zyklische Alterung
  - Zusätzliche Alterung durch elektrische Nutzung der Batterie.
  - Wird stets durch kalendarische Alterung überlagert.
  - Unter anderem abhängig vom Energiedurchsatz.
- Die Superposition von kalendarischer und zyklischer Alterung ist nicht trivial und eine andauernde Forschungsthematik.







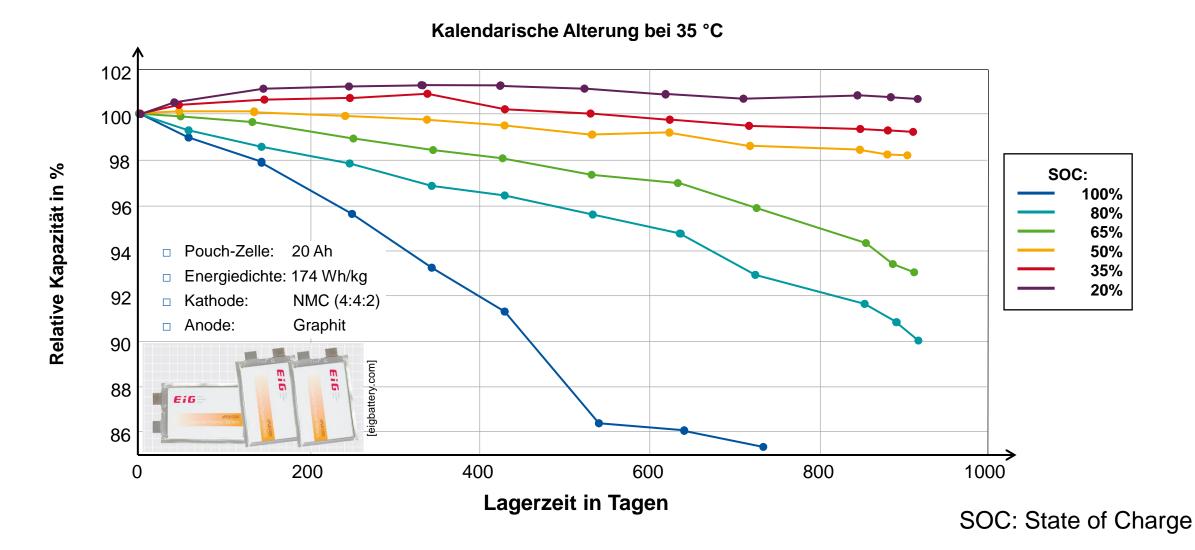
# **Gliederung**

- 1 Motivation
- 2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-lonen-Batterien
- 3 Alterung von Batteriespeichern
- 4 Kalendarische Alterung
- 5 Zyklische Alterung
- 6 Alterungsbestimmung im Feld
- 7 Zusammenfassung



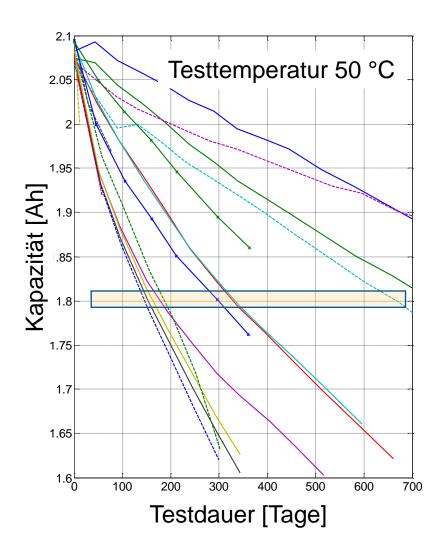


# Kalendarische Alterung Bedeutung des Ladezustands





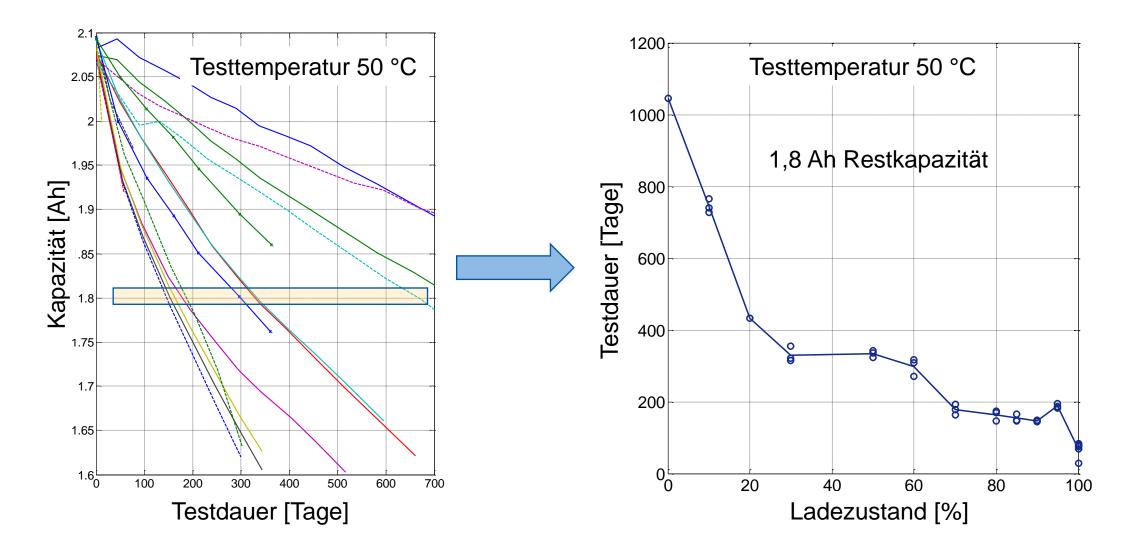
# Kalendarische Alterung Bedeutung des Ladezustands



Wie lange braucht es, bis eine Batteriezelle 15% ihrer Kapazität verliert? (in Abhängigkeit ihres Ladezustands)



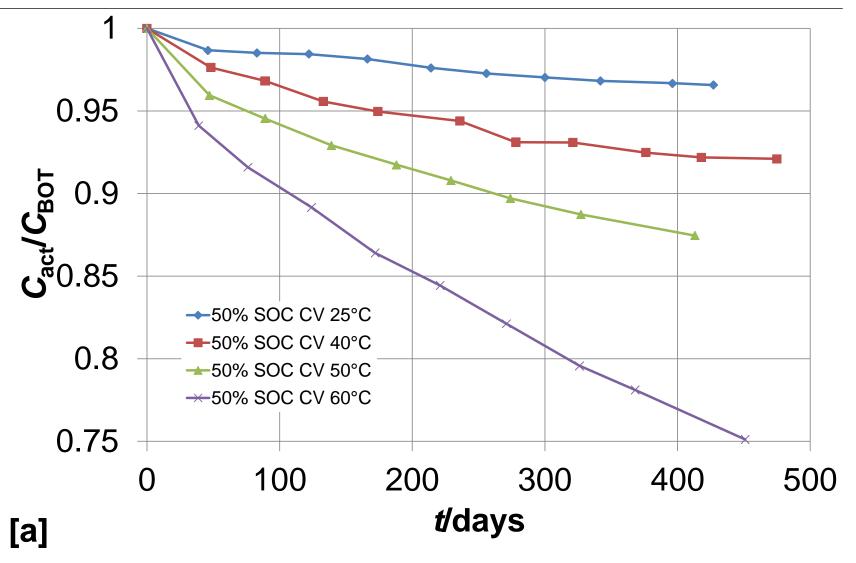
# Kalendarische Alterung Bedeutung des Ladezustands





# Kalendarische Alterung Bedeutung der Temperatur

- Eine Erhöhung der Temperatur um 10 K
   verdoppelt die Alterungsgeschwindigkeit von elektrochemischen Komponenten
- Nenntemperatur typischerweise 20...25°C, Lebensdauergarantien gelten nur in engem Temperaturbereich







# Kalendarische Alterung Im Alltag



#### **Praxisfrage**

Wie sollten wir unsere Smartphones laden?



# **Gliederung**

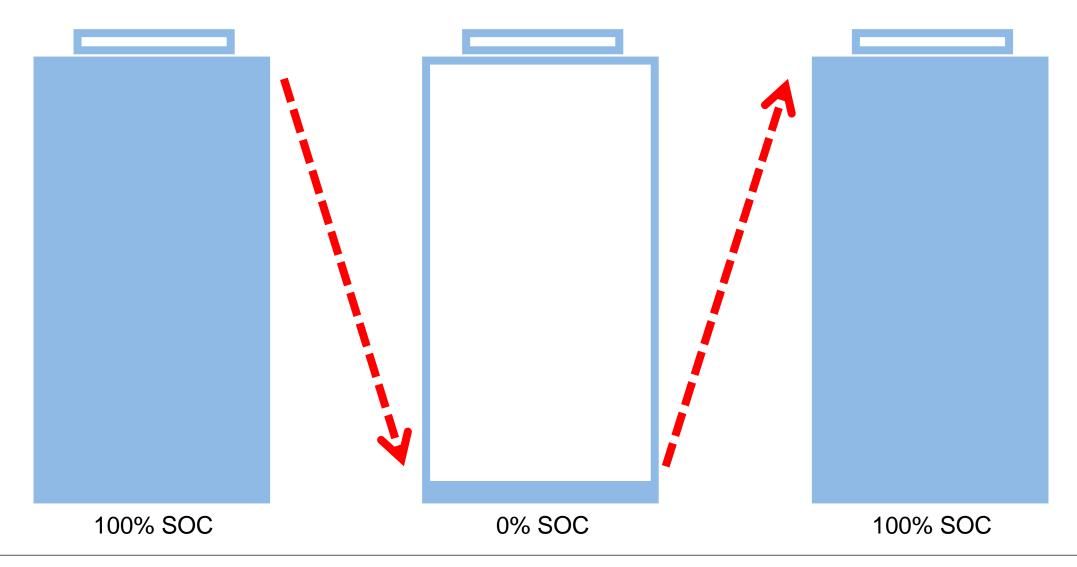
- **Motivation**
- Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien
- **Alterung von Batteriespeichern**
- Kalendarische Alterung
- **Zyklische Alterung**
- Alterungsbestimmung im Feld
- Zusammenfassung





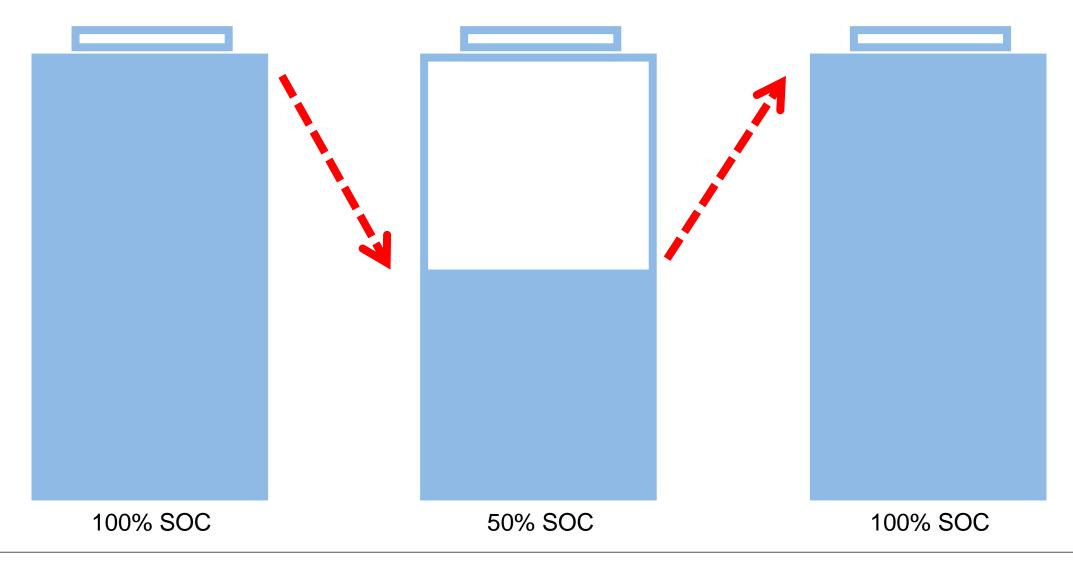
DOD = 100%
[1 äquivalente Vollzyklen]

SOC: State of Charge





DOD = 50% [0,5 äquivalente Vollzyklen] SOC: State of Charge

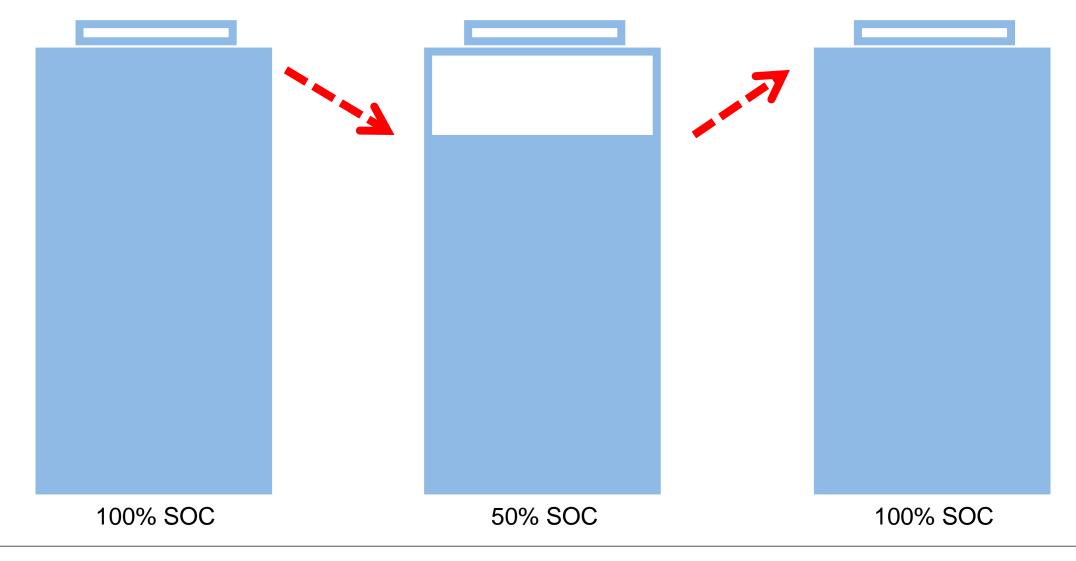




# Zyklische Alterung Bedeutung der Zyklentiefe

#### DOD = 20% [0,2 äquivalente Vollzyklen]

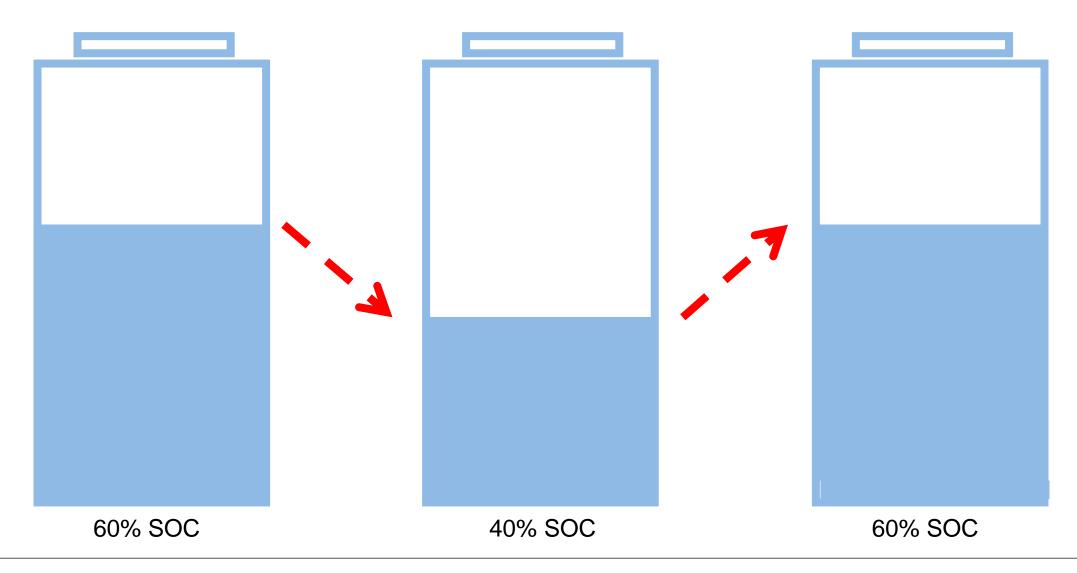
SOC: State of Charge





DOD = 20%
[0,2 äquivalente Vollzyklen]

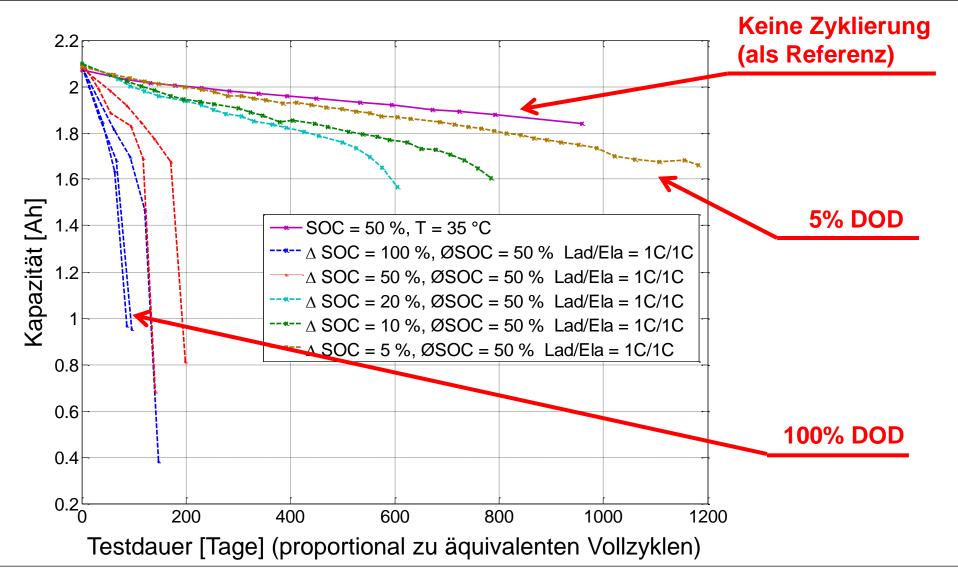
SOC: State of Charge





# **Zyklische Alterung Bedeutung der Zyklentiefe**

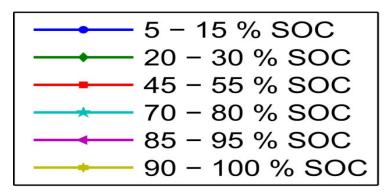
SOC: State of Charge

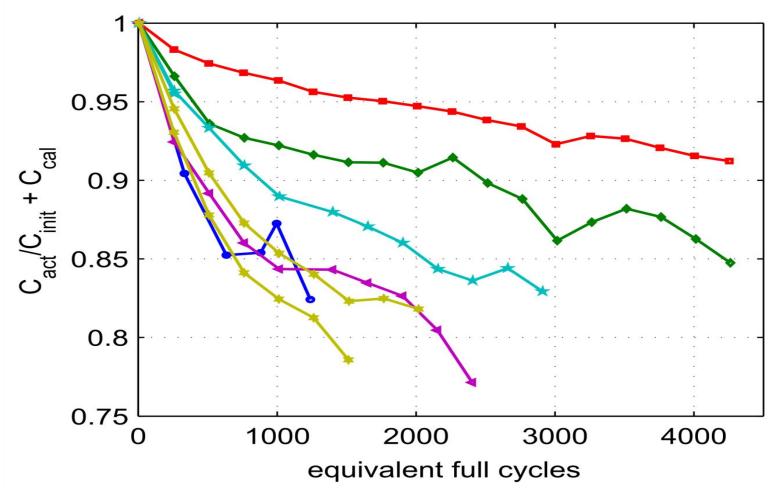




# **Zyklische Alterung Bedeutung des genutzten SOC-Fensters**

- Der Bereich der Zyklierung hat einen hohen Einfluss auf die Batteriealterung (unter anderem wegen Phasenübergängen in der Batterie)
- Dieser Effekt kann (aber muss nicht) gegensätzlich zur kalendarischen Alterung sein







# Kalendarische Alterung Im Alltag

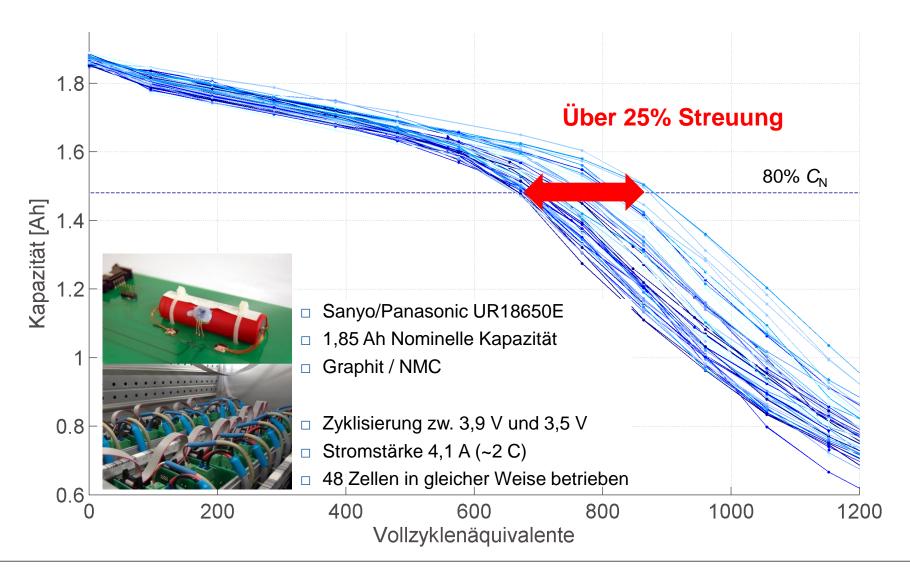


#### **Praxisfrage**

Wie stellen wir eine Lebensdauer von 10 Jahren sicher?



## Gleiche Zellen unter gleichen Betriebsbedingungen altern unterschiedlich







# **Gliederung**

- 1 Motivation
- 2 Aufbau und Funktionsweise von Lithium-lonen-Batterien
- 3 Alterung von Batteriespeichern
- 4 Kalendarische Alterung
- 5 Zyklische Alterung
- 6 Alterungsbestimmung im Feld
- 7 Zusammenfassung



## Heimspeicher

## Die Energiewende zuhause



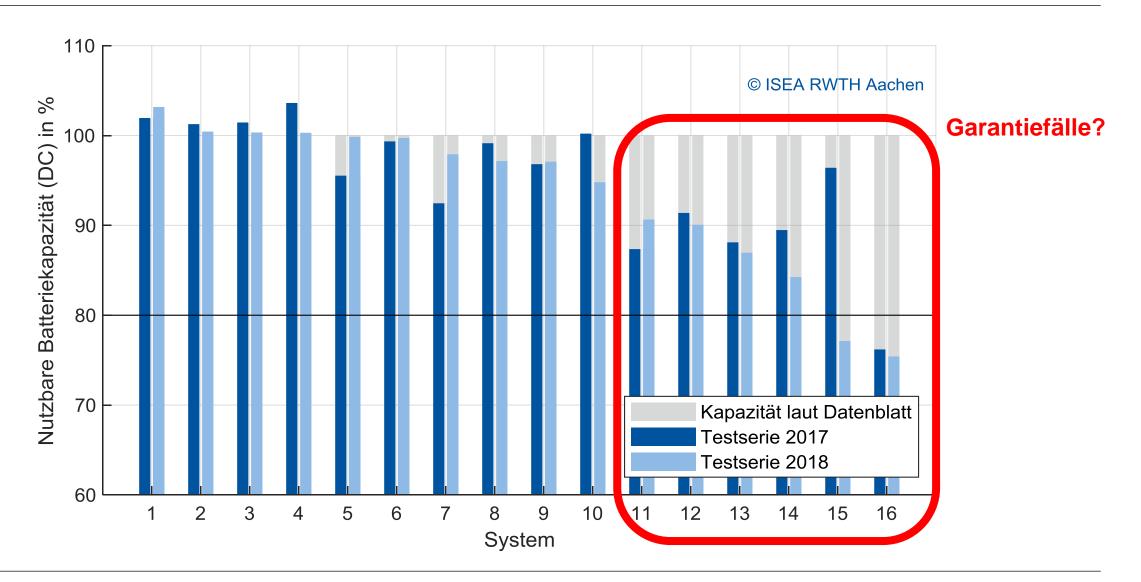
## Heimspeicher: Die Energiewende zuhause



- Batteriespeicher verschieben Solarstrom vom Tag in die Nacht
- Mehr Eigenverbrauch = Weniger Strombezug
- Welche Bedeutung hat die Thematik Batteriealterung für Heimspeicher?



## Kapazitätsverluste von privat betriebenen Heimspeichern

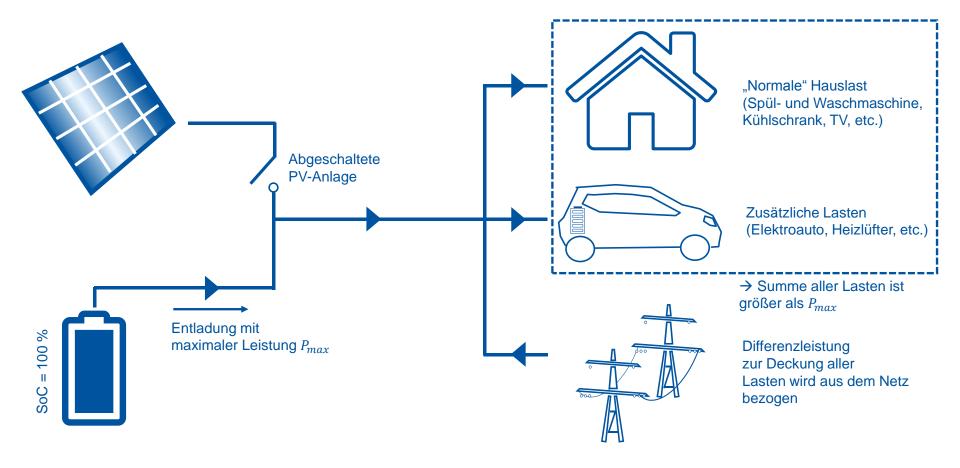






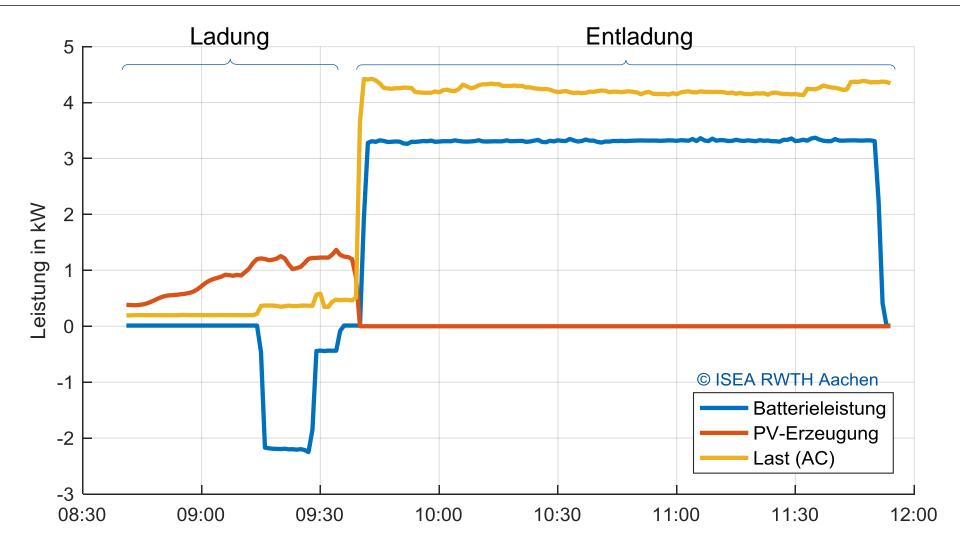
## Manuelle Kapazitätstests im Feld Messaufbau

 Das derzeit übliche Verfahren zur Prüfung der Kapazität von Heimspeichern ist ein manueller Kapazitätstest vor Ort





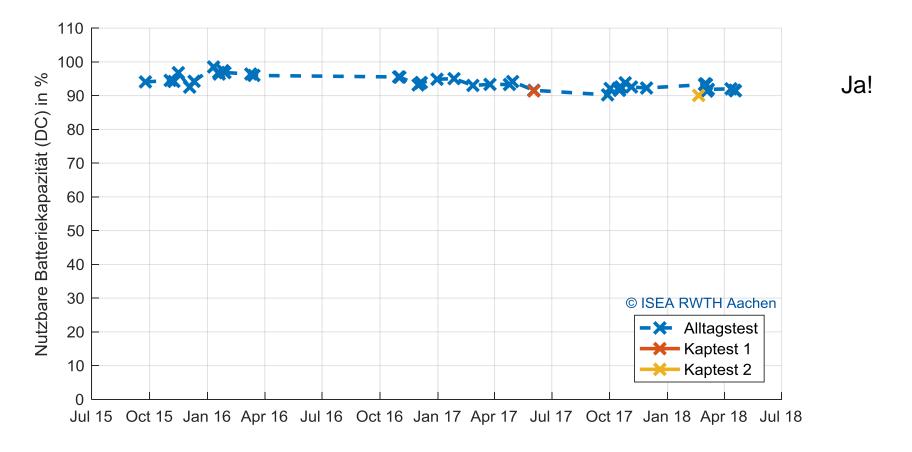
# Manuelle Kapazitätstests im Feld Lade- und Entladevorgang





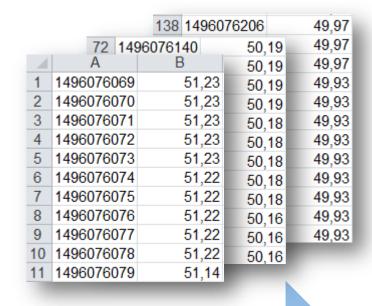
# Virtuelle Kapazitätstests Grundkonzept

■ Können wir anhand der Logfiles von Heimspeichersystemen virtuelle Kapazitätstests durchführen, die eine stabile Aussage zur nutzbaren Kapazität der Batterie treffen?





## Virtuelle Kapazitätstests Grundkonzept

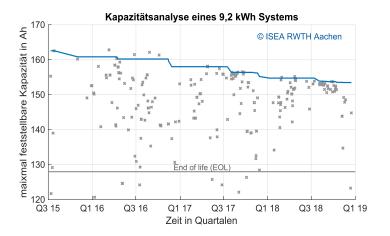


Logfiles



Data Cleansing Batteriemodelle Pattern Matching

. . .



C<sub>Bat</sub>(t)





## Virtuelle Kapazitätstests In der Anwendung

- Gründung eines Startups zum in-die-Praxis-bringen der Methodik
  - Zusammenarbeit mit mehrere großen Herstellern im Heimspeicherbereich
  - Erweiterung der Algorithmen auf andere Anwendungsfelder
- Ab Oktober: Möglichkeit von (bezahlten) Praktika im Bereich
  - Batteriespeicher
  - Künstliche Intelligenz
  - Wirtschaftsingenieurwesen
- Fragen gerne formlos an: kka@isea.rwth-aachen.de



Generisches Bild zu Start-Ups ;-)



Der Aachener Dom





## **Gliederung**

- **Motivation**
- Aufbau und Funktionsweise von Lithium-Ionen-Batterien
- **Alterung von Batteriespeichern**
- Kalendarische Alterung
- **Zyklische Alterung**
- Alterungsbestimmung im Feld
- Zusammenfassung





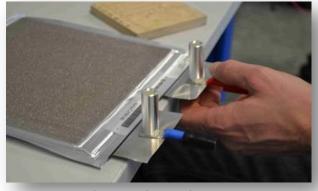
## Zusammenfassung

- Die Bedeutung von leistungsfähigen Batteriespeichern nimmt in allen Lebensbereichen stetig zu
  - □ Elektromobilität (zu Wasser, zu Land und in der Luft)
  - Energiewirtschaft
  - □ Power Tools (Akkuschrauber, Bohrmaschinen, Hochdruckreiniger, …)
  - □ Verbraucherelektronik (Smartphones, Laptops, Tablets, ...)
- Im Betrieb altern Batteriespeicher kontinuierlich
- Durch geschicktes Design und intelligente Steuerung kann die Lebensdauer von Batterien deutlich verlängert werden
  - □ Bei allen Anwendungen sollte das Batteriedesign von vorneherein mitgedacht werden



## Lehrstuhl für Elektrochemische Energiewandlung und Speichersystemtechnik

- Der Lehrstuhl für Elektrochemische Energiewandlung und Speichersystemtechnik ist Europas größte öffentliche Forschungseinrichtung für Batteriespeichersysteme.
  - □ 60+ Wissenschaftler
  - □ 40+ Masterstudenten
  - □ 40+ Bachelorstudenten
  - 1.000+ Batterietestkreise bis zu 240 kW
- Drei Forschungsgruppen decken die gesamte Wertschöpfungskette von modernen Speichern ab:
  - Modellierung und Lebensdaueranalyse
  - □ Batteriesystemtechnik und Fahrzeugintegration
  - Netzintegration und Speichersystemanalyse
- Der Lehrstuhl bildet durch 6 Vorlesungen und Seminare zum Thema Batteriespeichersysteme an der RWTH Aachen die n\u00e4chste Generation Batteriespezialisten aus.



Vorbereitung einer Li-Ionen Zelle



Batterietestsysteme am ISEA





# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

#### Kontakt

#### Kai-Philipp Kairies

Tel.: +49 241 80-49367 kka@isea.rwth-aachen.de



Lehrstuhl für Elektrochemische Energiewandlung und Speichersystemtechnik Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Kai-Philipp Kairies RWTH Aachen University

Jägerstraße 17/19 52066 Aachen GERMANY

www.isea.rwth-aachen.de



#### Wir danken







MEET Hi-EnD: 03X4634B







Dr. Alexander Warnecke

Dr. Madeleine Ecker

Dr. Stefan Käbitz

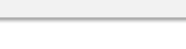
Dr. Thorsten Baumhöfer

Dr. Johannes Schmalstieg

Christiane Rahe

Prof. Egbert Figgemeier









## Alterungsmechanismen von Lithium-Ionen Batterien

Elektrotechnisches Kolloquium an der TU Paderborn

09.04.2019 Kai-Philipp Kairies, Dirk Uwe Sauer







**E.ON Energy Research Center** 









Lehrstuhl für Elektrochemische Energiewandlung and Speichersystemtechnik



## **Backup**

Alterung bei Schnellladung von Elektrofahrzeugen: Lithium Plating

09.04.2019 Kai-Philipp Kairies, Dirk Uwe Sauer





# Winter- und Schnellladeproblematik der Elektromobilität – Wie schnell kann die Batterie aufgeladen werden?

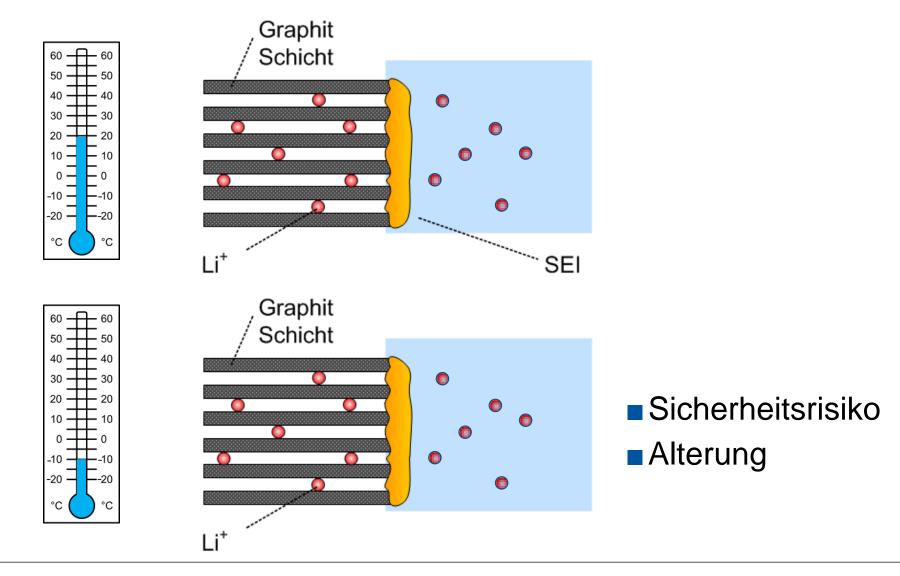






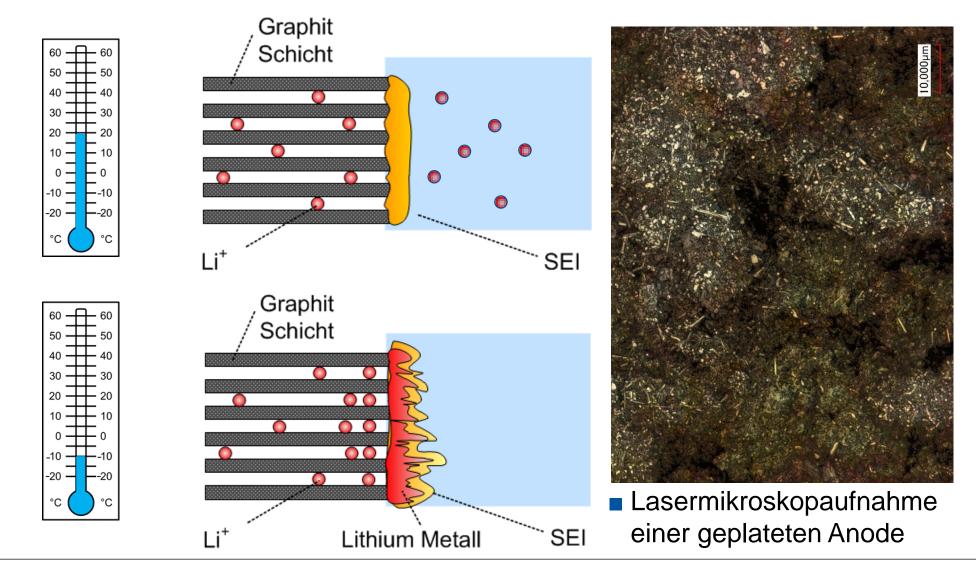
## Was ist Lithium-Plating?

52





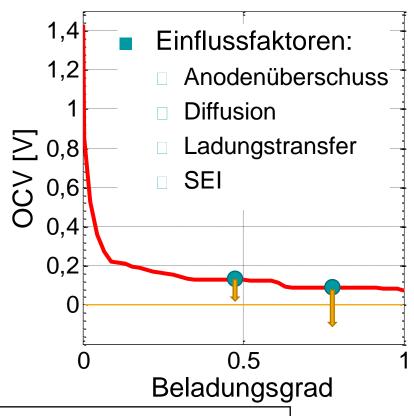
## Was ist Lithium-Plating?



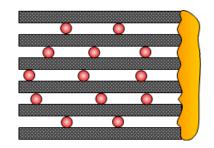


## Wann entsteht Lithium-Plating?

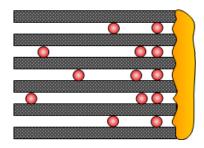
■ Gesteuert durch lokales Anodenpotential < 0 V



moderate Temperatur



tiefe Temperatur

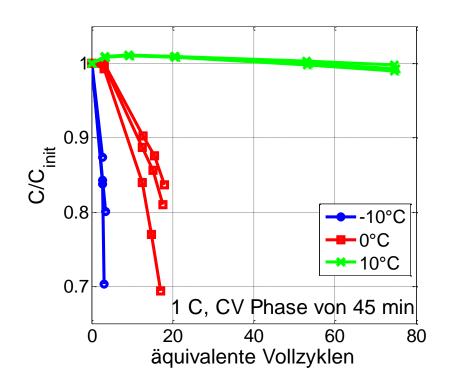


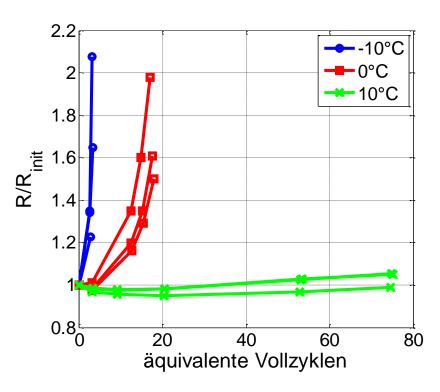
Jede Zelle verhält sich anders!





## Temperaturabhängigkeit – Kokam 40 Ah Hochleistungszelle



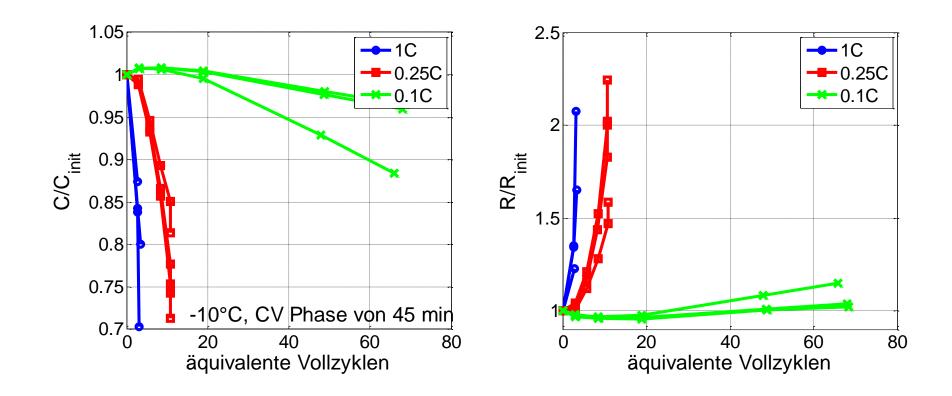


- Tiefere Temperatur führt zu stärkerer Alterung
- Zelle ist für 0 °C Laden spezifiziert





## Einfluss von Stromstärke – Kokam 40 Ah Hochleistungszelle

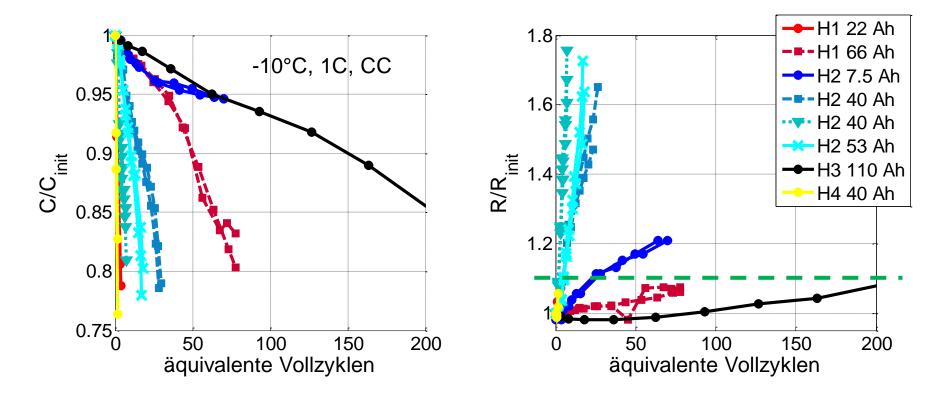


Höhere Ströme führen trotz Temperaturerhöhung zu stärkerer Alterung





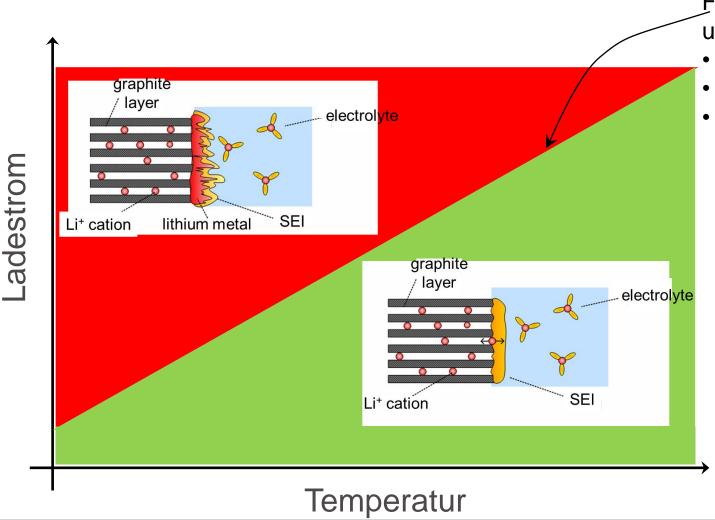
### Vergleich verschiedener Zelltechnologien von verschiedenen Herstellern



Zellen altern sehr unterschiedlich unabhängig von Hersteller



## Maximale Ladestromrate muss eingeregelt werden



Funktion ist nicht-linear und abhängig von

- Batterietyp
- Alterungsfortschritt
- Ladezustand



61