

Aufgabe A6.1

Lebensdauerbegriffe

Beschreiben Sie die unterschiedlichen Lebensdauer-Begriffe, wie sie im Merkblatt Nr. 23 des ZVEI definiert sind, anhand

- a) einer Starterbatterie in einem Fahrzeug mit Verbrennungsmotor,
- b) einer Elektrotraktionsbatterie für ein reines Elektrofahrzeug,
- c) einer stationären Batterie für unterbrechungsfreie Stromversorgung.

Lösung

Im Merkblatt Nr. 23 des Zentralverbandes der Elektrotechnischen Industrie wird zwischen der Gebrauchsdauer in der Theorie (Design Life), Gebrauchsdauer im Labor (Endurance) und der Gebrauchsdauer in der Praxis (Service Life) unterschieden. Keiner dieser drei Begriffe ist unmittelbar mit Lebensdauertests, z.B. Zahl der Zyklen unter bestimmten Bedingungen, kalendarische Lebensdauer bei verschiedenen Temperaturen und Ladezuständen oder ähnlichen Ergebnissen verbunden.

Design-Life

Design Life bzw. die theoretisch erreichbare Gebrauchsdauer Lebensdauer wird durch Maßnahmen zur Verringerung von Korrosionsprozessen (z.B. durch Materialauswahl und Produktionsprozesse) und Verbesserung der Zyklenfestigkeit (z.B. Konstruktion, Dicke der Aktivmassenbelegung auf Elektroden, Materialauswahl) verbessert. Der Wert wird gemäß Begriffsbestimmung aus Haltbarkeitstests und Materialeigenschaften abgeleitet. Die Aussage, dass sich das Design Life durch bestimmte Maßnahmen verlängern wird, ist sicher zulässig, die quantitative Angabe einer Lebensdauerzunahme aber sicher problematisch.

Ein Hersteller von Lithium-Ionen-Batterien könnte z.B. durch Additive ein langsames Wachstum der SEI-Schicht oder eine größere mechanische Stabilität der SEI-Schicht gegenüber Rissen erreichen und diese Verbesserungen als Nachweis für eine höhere Lebensdauererwartung nutzen, ohne dass damit eine für einen Benutzer relevante Verbesserung der Brauchbarkeitsdauer in der Praxis verbunden sein muss.

Gebrauchsdauer im Labor, Endurance

Diese Lebensdauerwerte werden im Labor ermittelt bzw. bei beschleunigten Tests (so gut wie alle Tests sind beschleunigt, weil nicht beschleunigte Lebensdauertests viele Jahre in Anspruch nehmen können und somit weder vom zeitlichen Aufwand noch von der Blockierung von Testkreisen für viele Jahre finanziell durchführbar sind). Die erste Problematik ist dabei, die Umrechnung der Ergebnisse beschleunigter Tests auf die bei Normalbedingungen zu erwartenden Ergebnisse. Des Weiteren können die Testbedingungen ohne die in Anwendungen vorhandenen Restriktionen (schwankende Lade- und Entladeströme, schwankende Temperaturen, Stillstandszeiten bei ungünstigen Ladezuständen, etc.) festgelegt werden.

Brauchbarkeitslebensdauer

Dieser Lebensdauerwert kann nur auf Basis von Feldtests bestimmt werden und berücksichtigt damit Temperaturschwankungen und anwendungsspezifische Restriktionen, bei Blei-Säure-Batterien z.B. seltene Vollladungen.

Angaben über Brauchbarkeitslebensdauer gelten aber nur für gute, der Batterietechnologie angepasste Betriebsbedingungen. Durch Betrieb bei sehr schlechten Bedingungen kann jede Batterie in viel kürzerer Zeit zerstört werden.

	Starterbatterie	Elektrotraktionsbatterie	Stationärbatterie
Designlebensdauer	z.B. Anzahl von Einsatzjahren basierend auf beschleunigten Korrosionstests	z.B. Dauer bis die Zunahme einer SEI-Schicht zur Zunahme des Innenwiderstands um 200 % geführt hat.	z.B. zu erwartende Anzahl von Einsatzjahren auf Basis von Alterungsprozessen von Komponenten bei konstanter Spannung und Temperatur
Haltbarkeit	z.B. im Labor gemessene Vollzyklen, nach denen ein Kaltstarttest bei -18 °C noch erfüllt wurde	z.B. im Labor gemessene Vollzyklen bei Batterienennstrom (1 C) bis SoH = 80 % und Umrechnung auf die zu erwartende Fahrleistung pro Jahr	z.B. im Labor gemessene Zeitdauer von Einzelzellen und Modulen bis SoH < 80%
Brauchbarkeitslebensdauer	z.B. Zeitdauer in einem Land mit gemäßigttem Klima, in dem die Batterie das Fahrzeug (mit mittlerer Fahrleistung) startete	z.B. Anzahl der gefahrenen km in einem Land mit gemäßigttem Klima, in dem ein Fahrzeug ein bestimmtes Fahrprofil (z.B. Pendler) absolvieren konnte	z.B. gemessene Zeitdauer bis zur Unterschreitung der geforderten Überbrückungszeit einer USV-Anlage bei Reihenschaltung vieler Zellen, gelegentlicher Entladungen und leicht schwankender Temperaturumgebung

Aufgabe A6.2

Kalendarische und zyklische Alterung

Was ist der Unterschied zwischen kalendarischer Alterung und zyklischer Alterung, insbesondere mit geringen Stromamplituden, während der ja nicht nur Alterungsprozesse durch Entlade- und Ladeprozesse ablaufen, sondern auch Alterungsprozesse, die nur zeitabhängig sind?

Lösung

Kalendarische Alterung beschreibt Lebensdauerverlust bzw. Alterungsprozesse, die bei sonst gleichen Bedingungen, insbesondere Temperatur und Ladezustand, im Wesentlichen nur zeitabhängig sind. Dabei wird unterstellt, dass kein Ladungsumsatz in den Aktivmassen der Elektroden erfolgt. Für die meisten Batteriesysteme gibt es aber keine Bedingungen ohne irgendwelche elektrochemischen Reaktionen durch Nebenreaktionen. Diese sind bei Blei-Säure-Batterien besonders ausgeprägt, aber auch bei Lithium-Ionen-Batterien würde sich der Ladezustand ohne gelegentliche Ladung oder Aufprägen einer konstanten Spannung, die dann zu minimalen Strömen führt, zu einer Verringerung des Ladezustands führen. Ein dauerhafter Betrieb ohne jeglichen externen Stromfluss ist somit nicht möglich. Unter kalendarischer Alterung wird somit immer ein Betrieb bei konstantem Ladezustand verstanden.

Kalendarische Alterungsprozesse sind irreversible Selbstentladungsprozesse, zu denen auch die Bildung einer SEI gezählt werden kann, sowie Korrosionsprozesse an aktiven und passiven Komponenten der Batterie. Durch Zyklisierung verursachte Alterungsprozesse sind dagegen die Prozesse, die die Änderung des Ladezustands durch Entlade- und Ladeströme bezeichnen, bei Batterien mit Rekonstitutionsprozessen also der Umbau der Aktivmassen von geladenen in entladene Aktivmassen, und bei Batterien mit Interkalationsprozessen die Aus- und Einlagerung von Ionen im Wirtsgitter.

Bei Zyklisierung einer Batterie laufen aber die kalendarischen Alterungsprozesse gleichzeitig weiter ab. Wird also eine Batterie mit sehr geringen Strömen zyklisiert, also z.B. ein Zyklus pro Woche mit geringem Entlade- und Ladestrom, dann hat sie einen Ladungsmengenumsatz von 50 äquivalenten Vollzyklen pro Jahr. Neben den Alterungsprozessen durch die Veränderung der Aktivmassen laufen die kalendarischen Alterungsprozesse dem jeweiligen Ladezustand entsprechend auch ab.

Eine Batterie mit 10 Jahren Lebensdauer durch kalendarische Alterung, wobei der Einfluss des sich langsam verändernden Ladezustands bereits berücksichtigt sein muss, und 2000 Zyklen zyklischer Lebensdauer kann somit die Zyklenlebensdauer der Aktivmassen nicht ausschöpfen.

Ideal ist somit, wenn die Zykluslebensdauer und kalendarische Lebensdauer aufeinander abgestimmt sind. Für ein Elektrofahrzeug mit 500 km Reichweite und 20000 Fahrstrecke pro Jahr ist somit eine Erhöhung der Zyklenlebensdauer durch konstruktive Maßnahmen und geänderte Materialauswahl über einen Wert von 500 Zyklen wenig hilfreich, wenn die kalendarische Alterung auf 10 Jahre begrenzt bleibt.

Aufgabe A6.3

Zahl der Zyklen bis zum Lebensdauerende

In Abbildung 6-1 ist die Zahl der Zyklen bis zum Lebensdauerende in Abhängigkeit des DoD dargestellt. Was bedeuten 500 Zyklen mit einem DoD von 100%, wenn das Lebensdauerende mit 80 % der Anfangskapazität definiert ist und somit pro Zyklus immer weniger Kapazität entnommen wurde?

Lösung

Welche Ladungsmenge bei der Zyklisierung von Zellen umgesetzt wird, ist nur dann eindeutig, wenn der tiefste Ladezustand, der beim Zyklisieren erreicht wird, auf das Lebensdauerende abgestimmt wird und der Ladezustand auf die Nennkapazität bezogen wird, so dass eine Veränderung des Ladezustands eine eindeutig definierte Ladungsmenge bezeichnet.

Zyklen können unterschiedlich definiert werden, z.B.:

- Entladetiefe von 80% bei einem mittleren Ladezustand von 60 % oder
- Entladung der vollgeladenen Batterie bis auf 20 % SoC

sind identische Zyklen. Da der Ladezustand üblicherweise auf die Nennkapazität bezogen wird, kann dieser Zyklus mit dem gleichen Stromprofil durchgeführt werden, bis die Nennkapazität auf 80 % abgesunken ist. Die durchgesetzte Ladungsmenge beträgt bei einem Lebensdauerendekriterium von 80% der Nennkapazität:

Zahl der gemessenen Zyklen x 80% Nennkapazität.

Ist das Lebensdauerendekriterium dagegen 70 % der Nennkapazität dann muss ein Teil der Zyklen am Ende des Zyklustests vorzeitig abgebrochen werden, um unzulässig tiefe Entladespannungen am Ende der Entladung jedes Zyklusses zu vermeiden. Wenn bei jedem Zyklus immer die gleiche Ladungsmenge entnommen wird, dann würden durch die unzulässig tiefen Spannungen Alterungsprozesse beschleunigt oder weitere Alterungsprozesse initiiert werden. Die durchgesetzte Ladungsmenge bis zum Lebensdauerende kann nicht mehr einfach aus den Zyklusdaten und der Zahl der Zyklen berechnet werden, und was genau ein Zyklus am Ende der Lebensdauer ist, bleibt unklar.

Insbesondere bei Vollzyklen, also der Entladung vom vollgeladenen Zustand bis zur Entladeschlussspannung bzw. um 100 % der, der Nennkapazität entsprechenden Ladungsmenge bleibt unklar, welche Ladungsmenge bei jedem Zyklus entnommen wurde und wie groß der gesamte Ladungsmengendurchsatz war.

Die Problematik ist nicht einfach lösbar, wenn der beim Test angestrebte niedrigste Ladezustand die zur Bestimmung des Lebensdauerendes verwendete Kapazitätsabnahme unterschreitet. Durch die Angabe der äquivalenten Vollzyklen bei einem Test, also dem gesamten Ladungsumsatz geteilt durch die Nennkapazität wird die Aussagekraft gesteigert.

Nimmt man bei einer vollständigen Entladung, also DoD 100%, in erster Näherung einen linearen Verlauf der Abnahme der Kapazität an, so ergibt sich der Gesamtladungsdurchsatz wie folgt:

$$C + C(1 - (1 - 0,8)/500) + C(1 - 2 \cdot (1 - 0,8)/500) + \dots = 500 C - (500 \cdot 499)/2 \cdot 0,2 C / 500 = 450,1 C$$

Der Ladungsmengenumsatz ist also 10% geringer als bei Vernachlässigung dieses Effekts. Ob der Unterschied relevant ist, z.B. bei der Verwendung in einem Amperestundendurchsatzmodell, sei dahingestellt. Zu beachten ist aber, dass der Unterschied für Zyklen mit geringerem maximalen Ladezustand, z.B. 40 % DoD und mittlerem Ladezustand von 30 % größer wird.

Gelegentlich wird beim Testen der Entladestrom immer auf die aktuelle Kapazität bezogen und zur Berechnung des Ladezustands erfolgt immer der Bezug auf die aktuelle Kapazität. Dadurch erfolgt bei Tests mit Vollzyklen, also vom Vollladezustand aus bis zur Entladeschlussgrenze, formal immer eine Entladung um 100% der Batteriekapazität und durch die Reduzierung des Ladestroms bleibt die Entladezeit immer gleich.

Aber auch bei dieser Wahl der Testbedingungen kann der gesamte Ladungsmengendurchsatz nicht einfach aus der Zahl der Zyklen berechnet werden.

Warum diese Aufgabe? Wir wollen darauf sensibilisieren, dass die Zahl der Zyklen, insbesondere bei Zyklen mit geringem mittleren Ladezustand und tiefer Entladung, also z.B. mittlerer Ladezustand 20% und Entladetiefe von 40% alles andere als klare Angaben sind.

Weiterhin gilt aber: Je größer die Zyklenzahl beim Vergleich von Zellen, desto höher wird bei zyklischer Belastung die tatsächlich zu erwartende Lebensdauer sein, unabhängig von den hier beschriebenen Unklarheiten.