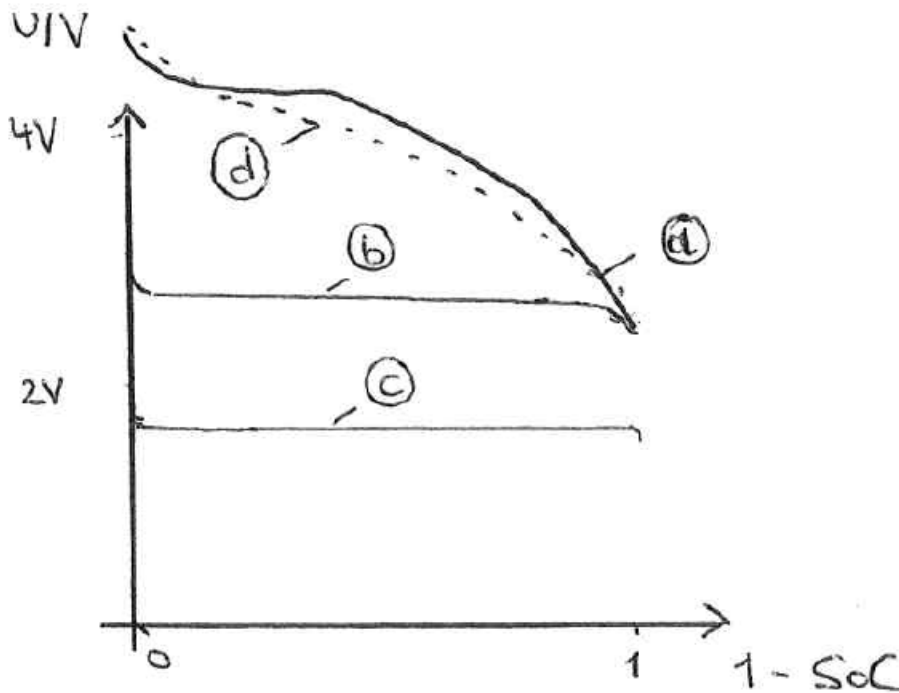


Aufgabe 13.1 Stellen Sie die Entladekurven für folgende Lithium-Ionen-Batteriesysteme schematisch unter Abschätzung des Spannungsverlaufs in einem Diagramm dar und erklären Sie den Verlauf:

- a) NMC – Grafit,
- b) LFP – Grafit,
- c) LFP – LTO und
- d) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ – Grafit.

Lösung:



Erklärung:

NMC-Grafit und $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Grafit haben einen ähnlichen Verlauf der Entladekurve, je nach genauer Zusammensetzung liegt die NMC-Graphit-Entladekurve etwas ober- oder unterhalb der Kurve des anderen Materials. In beiden Fällen hängt die Spannung vom konkreten Interkalationsgrad ab.

Die LFP-Grafit-Kurve liegt deutlich unter der Kurve der beiden anderen Zellen und ist sehr flach.

Ganz flach, aber auch bei nur in etwa die Hälfte von NMC-Grafit-Kurve ist die LFP-LTO-Kurve. Bei LTO handelt es sich um Zweiphasengemisch von interkalierter und nicht-interkalierter Phase.

Aufgabe 13.2 Welche Elektrolytarten stehen grundsätzlich für Lithiumbatterien zur Verfügung? Nennen Sie jeweils mind. einen Vor- und zwei Nachteile!

Lösung:

a) organischer Elektrolyt

Vorteil: erprobtes Verfahren, i.d.R. akzeptable Leitfähigkeit

Nachteile: brennbar, benötigt Leitfähigkeitszusätze

b) Festelektrolyt

Vorteil: i.d.R. nicht brennbar, ermöglicht deutlich höhere Energiedichte als bisher

Nachteile: bislang zu schlechte Leitfähigkeiten, ggf. höhere Betriebstemperaturen erforderlich, sehr aufwendige Herstellverfahren nötig

c) ionische Flüssigkeit

Vorteil: nicht brennbar, unter Umständen kein Leitsalzzusatz erforderlich

Nachteile: sehr teuer, schlechtere Leitfähigkeit

d) Polymerelektrolyt/als Gel festgelegter organischer Elektrolyt

Vorteil: akzeptable Leitfähigkeit

Nachteile: brennbar, i.d.R. schlechtere Leitfähigkeit als bei organischem Elektrolyt

Aufgabe 13.3 Was ist eine SEI, bei welchen Lithium-Ionen-Batterien kommt es vor und welche Funktion erfüllt es?

Lösung:

Die SEI ist eine Oberflächenschicht auf Grafit-Anode, die sich bei der ersten Vollladung einer Zelle durch Reaktionen mit Elektrolytbestandteilen ausbildet. Im weiteren Verlauf der Nutzung wird die SEI unter Verzehr von Lithium-Ionen, durch den eine Kapazitätsabnahme verursacht wird und der Innenwiderstand steigt, immer dicker. Das Dickenwachstum ist das Ergebnis von Diffusionseffekten von Lösungsmittelmolekülen durch die SEI an die Elektrodenoberfläche und folgt üblichen Diffusionsgesetzmäßigkeiten. Die genaue Zusammensetzung einer SEI ist immer noch Gegenstand von Kontroversen, aber sie besteht vermutlich aus anorganischen, organisch-anorganischen und polymeren organischen Bestandteilen.

Die Ausbildung einer SEI hängt von der Potenziallage des Anodenmaterials ab. So bildet LTO keine SEI, metallisches Lithium dagegen sehr wohl.

Die SEI ist durchlässig für Li^+ -Ionen und schützt die Grafit-Anode vor vorzeitiger Korrosion mit weiteren Elektrolytbestandteilen.

Aufgabe 13.4 Nennen Sie vier unterschiedliche Additive in Elektrolyten von NMC-Grafit-Lithium-Ionen-Batterien, die jeweils eine andere Funktion (welche?) erfüllen!

Lösung

Biphenyl

Überladeschutz

SiO₂

HF-Fänger

Organische Phosphate

Flammschutz

Hexamethylsilazan

Wasserrfänger

LiBOB

Hilfsmittel zum Aufbau der SEI

(weitere Beispiele s. Text)

Aufgabe 13.5 Nennen Sie fünf verschiedene Sicherheitstests, die für Lithium-Ionen-Batterien üblicherweise gefordert werden!

Lösung:

z.B.

Überladetest

Überentladetest

Falltest

Nageltest

Überhitzungstest

Temperaturwechseltest

Test gegen elektrischen Durchschlag

...

Aufgabe 13.6 Erklären Sie die Funktionsweise von mind. zwei unterschiedlichen Sicherheitseinrichtungen, die konstruktiv in vielen Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden!

Lösung:

(1) Batteriemanagementsystem (BMS)

Ein Batteriemanagementsystem überwacht die Spannung und reguliert die zulässigen Lade- und Entladeströme. Außerdem enthält es eine Temperaturüberwachung, die auch zur Batterieabschaltung bei Erreichen kritischer Betriebszustände führen kann, und oft auch eine Batteriehistorie.

(2) Überdruckventil

Durch ein Überdruckventil kann entwickeltes Gas kontrolliert freigesetzt werden. Dabei ist das Überdruckventil so konzipiert, dass die Batterie danach nicht weiter genutzt werden kann. Ursachen für die Gasbildung sind i.d.R. Alterungsprozesse.

Weitere mögliche Antworten s. Lehrbuch, z.B. CID, Bimetallschalter, ...

Aufgabe 13.7 Was versteht man unter kalendarischer und unter zyklischer Alterung? Nennen Sie drei Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Zellen mit konventioneller NMC-Grafit-Chemie!

Lösung:

Kalendarische Alterung ist Alterung im Zeitverlauf durch rein chemische und physikalische Prozesse bei ruhender (d.h. unbelasteter) Batterie.

Zyklische Alterung ist Alterung durch wiederholte Lade-/Entladezyklen, d.h. bei Verrichtung elektrochemischer Arbeit.

Beispiele für Alterungsprozesse (für weitere s. Lehrbuch):

- a) Bildung von Gasen durch Freisetzung aus der Kathode (Sauerstoff und Folgereaktionsprodukte) oder aus dem Elektrolyt (CO oder CO₂ durch Zersetzungsprozesse, HF bzw. H₂O durch Hydrolyse von LiPF₆ mit Wasserspuren u.ä.)
 - b) Zerstörung der SEI bzw. weiteres Dickenwachstum durch Reaktion mit dem Elektrolyt
 - c) Ausbildung von Redox-Shuttlen durch Herauslösen von Ionen aus der Kathode (z.B. Mn²⁺) oder Reaktionen mit dem Separatormaterial,
 - d) Abscheidung von metallischem Lithium auf der Grafit-Anode (Lithium-Plating) und dessen Folgereaktionen, z.B. Bildung von Gasen und/oder Dendriten
 - e) Auflösung des Cu-Stromableiters und Bildung von Cu-Dendriten
- u.v.m.

Aufgabe 13.8 Schätzen Sie anhand ihres eigenen Notebooks und Telefons die Zahl an äquivalenten Vollzyklen ab, die die Batterie pro Jahr macht, sowie die Verteilung der Entladetiefen, bevor eine Vollladung erfolgt

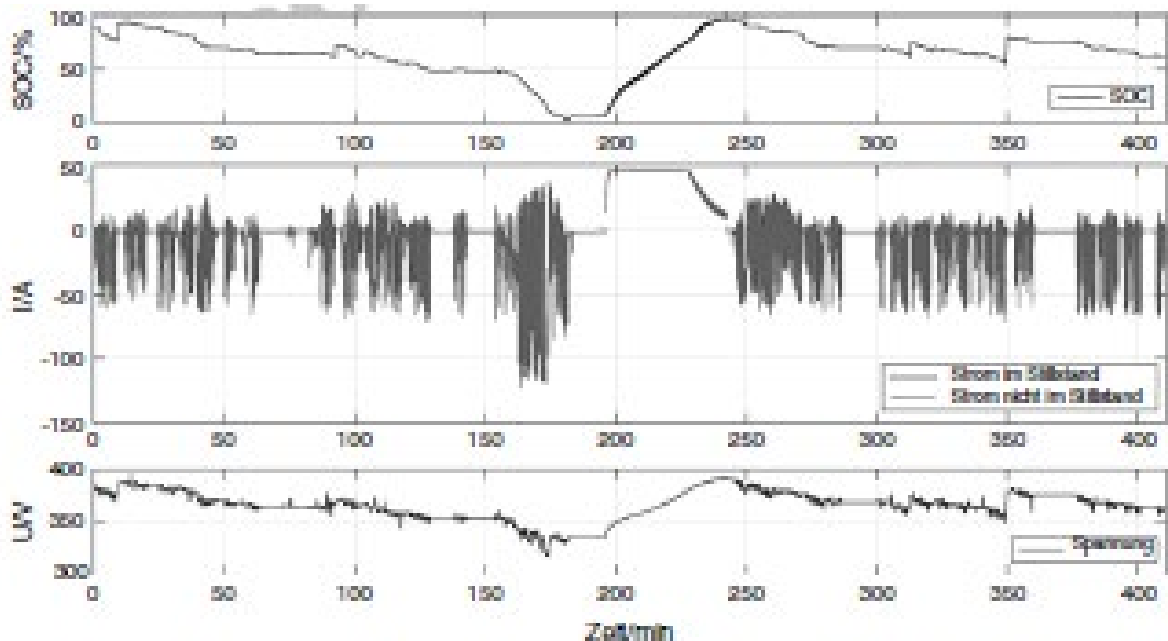
Hinweise zur Lösung:

Idealerweise hält ein Arbeitslaptop 8 Stunden und wird über Nacht wieder aufgeladen. Dabei wird ein Laptop sehr oft (individuell verschieden, aber oft über 50 % der Gesamtnutzungszeit) konstant am Stromnetz betrieben und auch dann selten bis auf 0 % entladen. Erfolgt pro Woche einmal eine Vollladung, liegt man bei 50 Vollzyklen im Jahr.

Ein Smartphone hingegen wird nur sehr selten dauerhaft am Ladegerät aufbewahrt. In den meisten Fällen wird es – oft bis zur fast vollständigen Entladung – herumgetragen und genutzt und über Nacht wieder aufgeladen. Dies führt zu einer recht gleichmäßigen Verteilung aller Entladetiefen und bei sehr intensiver Nutzung (mind.) 365 Zyklen und vielleicht ca. 300 Vollzyklen im Jahr.

Aufgabe 13.9 Die Abb. 13.27 zeigt Fahrdaten eines Elektrofahrzeugs mit Lithium-Ionen-Batterie.

- Beschreiben Sie den Spannungsverlauf in Stillstandsphasen, in denen nur typische Ruhestromverbraucher wie Uhren oder einige Steuergeräte die Fahrzeugbatterie belasten! (Hinweis: Ist ein Relaxationsverhalten erkennbar?)
- Welche Schlüsse lässt das auf die Gültigkeit eines Ersatzschaltbildes aus Spannungsquelle und Widerstand zu?
- Wie bewerten Sie die Verwendung eines einfachen Parametersets, wie es oft in Form von sog. Look-up-Tabellen verwendet wird.



Lösung:

Aus den SoC-Daten lässt sich erkennen, dass die Batterie zu Beginn der Datenaufzeichnung weitgehend vollgeladen war und relativ tief entladen wurde. Die Ladung erfolgte mittels einer CC/CV-Kennlinie innerhalb von ca. 1 Stunde. Am Ende der Ladung fällt der Ladestrom noch relativ schnell ab, so dass wahrscheinlich noch keine Vollladung nach Herstellerangaben erfolgt ist. Entsprechend erreicht der Ladezustand auch noch nicht den Wert von 100%.

Während der Nutzung gibt es immer wieder kurze Phasen der Rückspeisung durch Bremsvorgänge oder ggf. kurze Streckenabschnitte auf einer abfallenden Straße, sowie einige wenige Phasen ohne Stromfluss mit einer Dauer von jeweils einigen Minuten. In diesen Phasen verändert sich die Spannung nicht. Auch bei Daten mit höherer zeitlicher Auflösung der Spannungsmessung ergibt sich ein vergleichbares Bild.

Es ist somit nicht erforderlich, für die Nachbildung des Spannungsverlaufs aus Strom- oder Leistungsmessungen ein Modell zu verwenden, das Zeitglieder enthält, wie z.B. das Randles-Modell. Es stellt sich aber die Frage, warum sich bei anderen Messungen, z.B. der Innenwiderstandsmessung, durch kurze Unterbrechungen der Entladung bei verschiedenen Ladezuständen eine deutliche Spannungsänderung nach Abschalten des Stroms ergibt. Als Erklärung bietet sich an:

- Der Übergang von Stromfluss zu Phasen ohne Strom könnte bei niedrigerer Stromamplitude aus und weniger abrupt als bei Labormessungen erfolgen.

- Durch den ständigen Wechsel von Lade- zu Entladestrom im Betrieb können sich die Kondensatoren, die Diffusions- und Migrationseffekte sowie sonstige Relaxationsprozesse beschreiben, nicht „aufladen“.