

Vorlesung : **Energiespeichertechnologien- & Anwendungen**
MB-Master | Kursnr.: 139030

Lecture: **Energy Storage Technologies and Applications**

Vortragender

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
 +49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

#6 Elektrochemische Energiespeicher Teil a –
 „Lithium-Ionen-Batterien“

#6 Electrochemical Energy Storage part a –
 „Lithium-Ion Batteries“

Vorlesung #6a | Lecture #6a



Ministerium für
 Kultur und Wissenschaft
 des Landes Nordrhein-Westfalen



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz. Ausgenommen von der Lizenz sind die verwendeten Logos sowie alle anders gekennzeichneten Elemente. www.creativecommons.org/licences/by-sa/4.0



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License. All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. www.creativecommons.org/licences/by-sa/4.0



Lithium-ion battery

⇒ Learning objectives

- Basic functionality of a lithium-ion battery as well as sorting in terms of time and in comparison to other storage systems
⇒ Introduction to the technology of the lithium-ion battery
- Chemical reaction and intercalation
⇒ Basic understanding of the elementary basic chemical reactions when charging and discharging a lithium-ion battery
- First overview of the structure or the components
⇒ Insight into the various components and first materials in the structure of lithium-ion batteries

Lithium-Ionen-Akkumulator**Inhalt ⇒ Lernziele**

- Grundsätzliche Funktionsweise einer Lithium-Ionen Batterie sowie Einsortierung zeitlich und im Vergleich zu anderen Speichern
⇒ Heranführung an die Technologie der Lithium-Ionen-Batterie
- Chemische Reaktion und Interkalation
⇒ Grundverständnis für die elementaren chemischen Grundreaktionen beim Laden und Entladen einer Lithium-Ionen-Batterie
- Erste Übersicht über den Aufbau bzw. die Komponenten
⇒ Einsicht in die verschiedenen Komponenten und ersten Materialien im Aufbau von Lithium-Ionen-Batterien

1. Lithium-ion battery

Overview

Charge:

Li⁺ moves from the positive electrode (lithium metal oxide) to the negative electrode (graphite) and is stored there (see fig.)

Storage

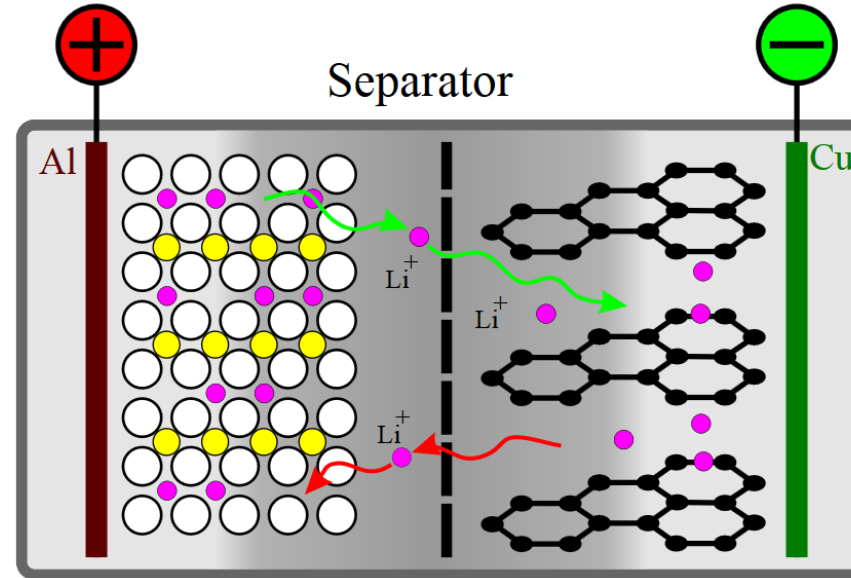
Lithium (intercalated as ion) is stored at negative electrode

Intercalation in the chemical sense is the storage of molecules, ions (rarely also atoms) into chemical compounds, whereby they do not change their structure significantly during the intercalation process.

Discharge

Li⁺ moves back from the **negative** to the positive electrode

1. Lithium-Ionen-Akkumulator
Übersicht



Legende

- Kohlenstoff (Graphit)
- Metall (Cobalt)
- Lithium
- Sauerstoff
- nicht-wässrige Elektrolytlösung
- Ladevorgang
- ← Entladevorgang

*Unter **Intercalation** im chemischen Sinn versteht man die Einlagerung von Molekülen, Ionen (selten auch Atomen) in chemische Verbindungen, wobei diese ihre Struktur während des Einlagerungsprozesses nicht wesentlich verändern.*

Einspeicherung	Speicherung	Ausspeicherung
Li ⁺ wandert von der positiven Elektrode (Lithium-Metall-Oxid) zur negativen Elektrode (Graphit) und wird dort eingelagert	Lithium wird als Ion interkaliert an der negativen Elektrode gespeichert	Li ⁺ wandert von der negativen zur positiven Elektrode zurück

Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle, Cepheiden, CC-BY-SA 2.0† [https://de.wikipedia.org/wiki/Lithium-Ionen-Akkumulator#/media/Datei:Li-Ion-Zelle_\(CoO2-Carbon_Schema\).svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Lithium-Ionen-Akkumulator#/media/Datei:Li-Ion-Zelle_(CoO2-Carbon_Schema).svg)

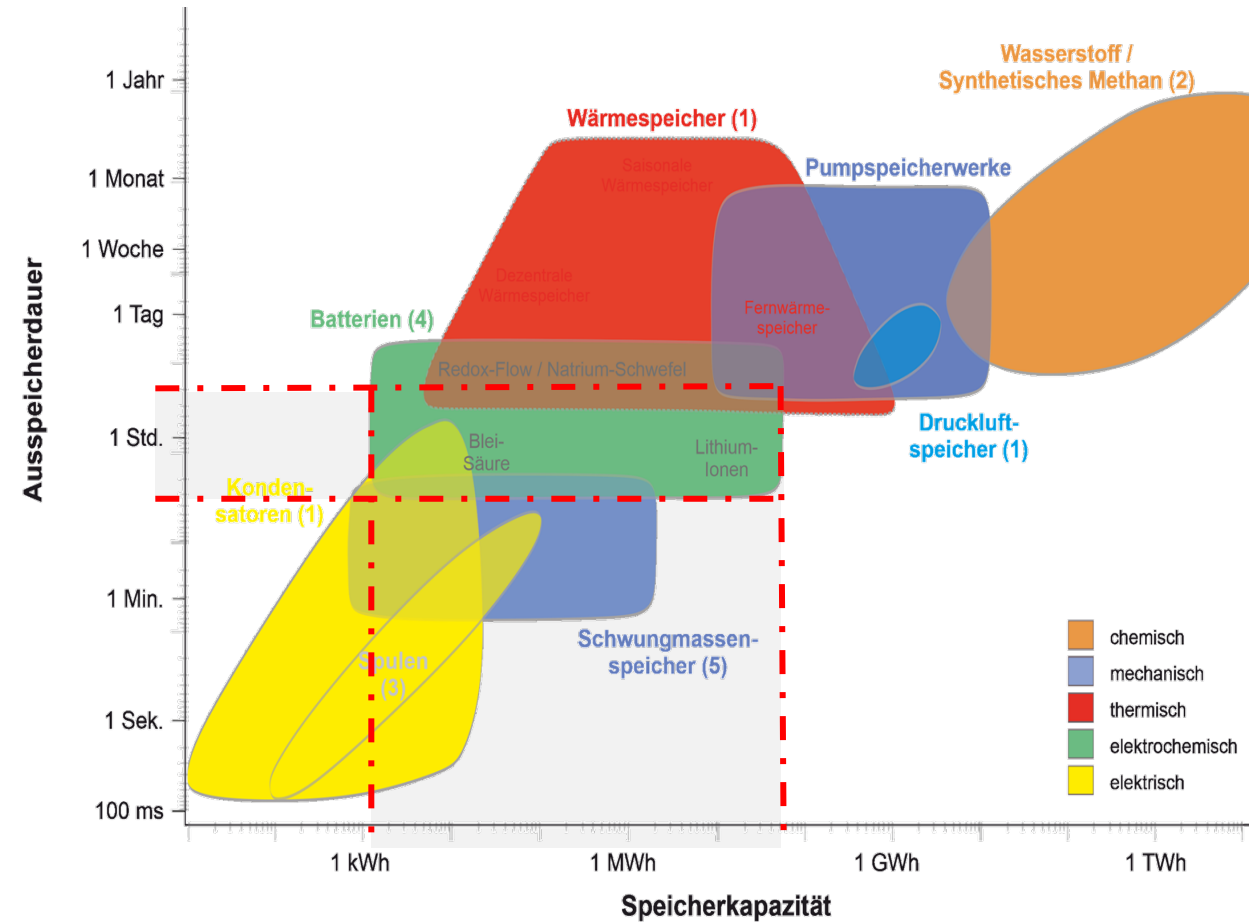
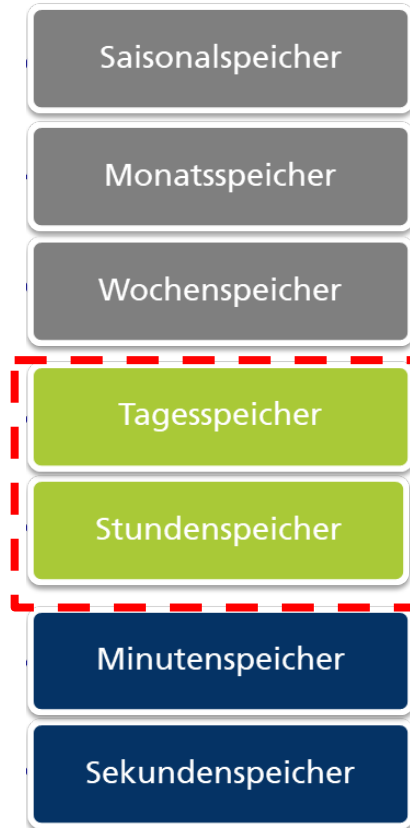
1. Lithium-ion battery

1.1 Classification according to storage performance and capacity

- Seasonal storage
- Monthly storage
- Weekly storage
- Daily storage
- Hourly storage
- Storage for minutes
- Storage for seconds

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.1 Klassifizierung hinsichtlich Ausspeicherzeit und Speicherkapazität

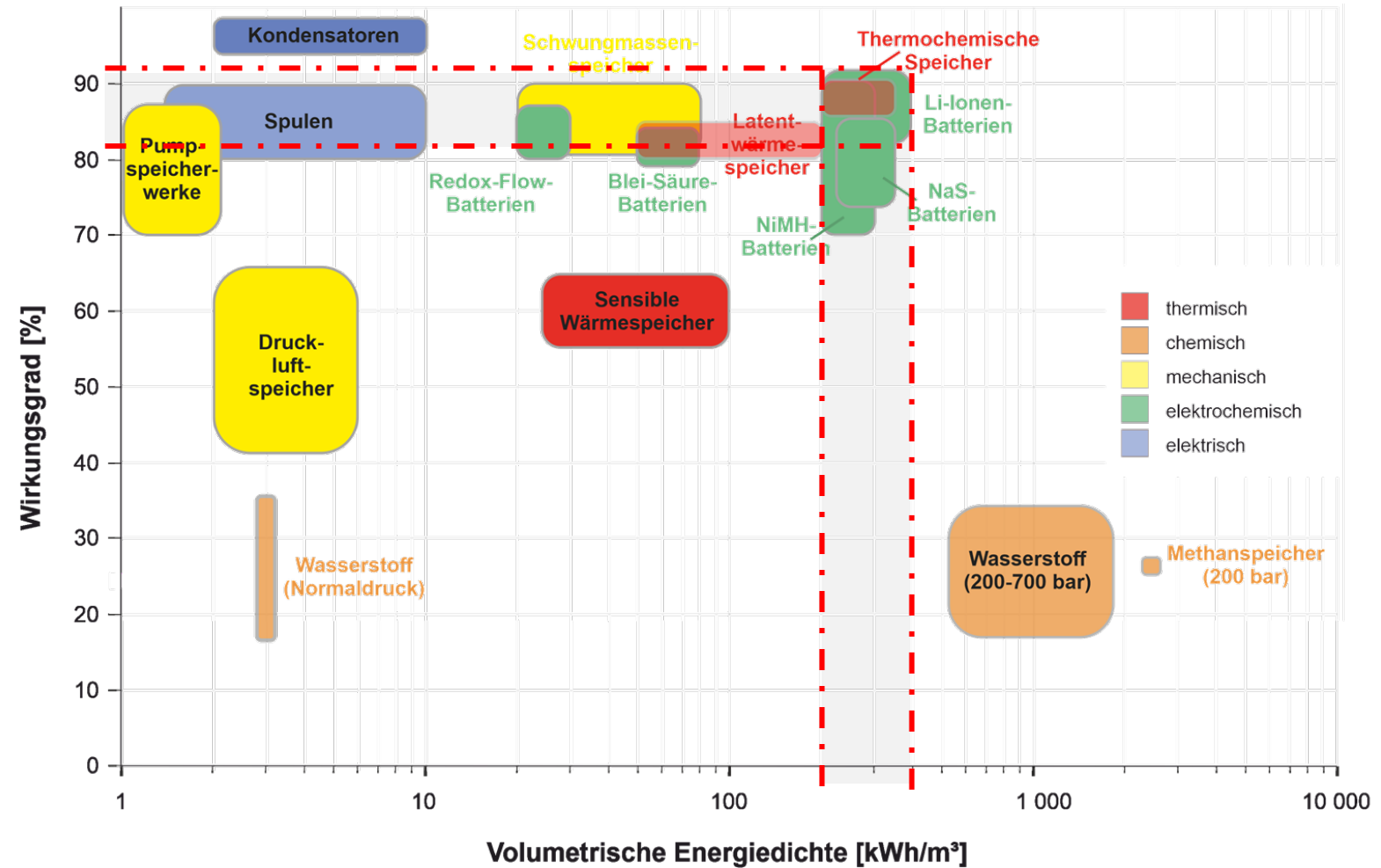


1. Lithium-ion battery

1.1 Classification according to efficiency and volumetric energy density

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.1 Klassifizierung nach Wirkungsgrad und volumetrischer Energiedichte

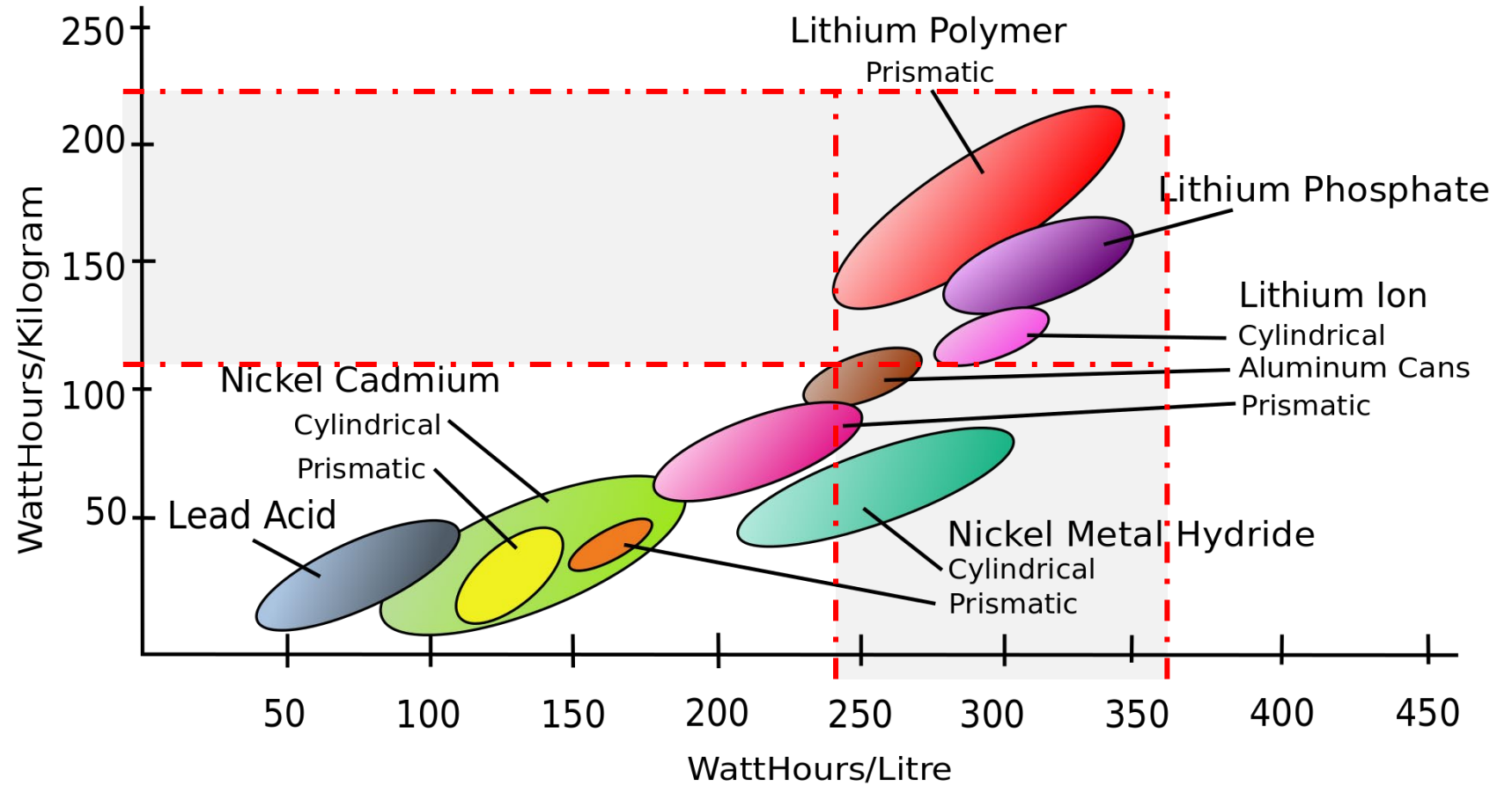


1. Lithium-ion battery

1.1 Highest volumetric and gravimetric energy density of all batteries

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.1 Höchste Volumetrische und gravimetrische Energiedichte aller Batterien



Energiedichten: Energie/Volumen bzw. Energie/Gewicht, Barrie Lawson, CC-BY-SA 3.0 https://de.wikipedia.org/wiki/Akkumulator#/media/Datei:Secondary_cell_energy_density.svg

1. Lithium-ion battery

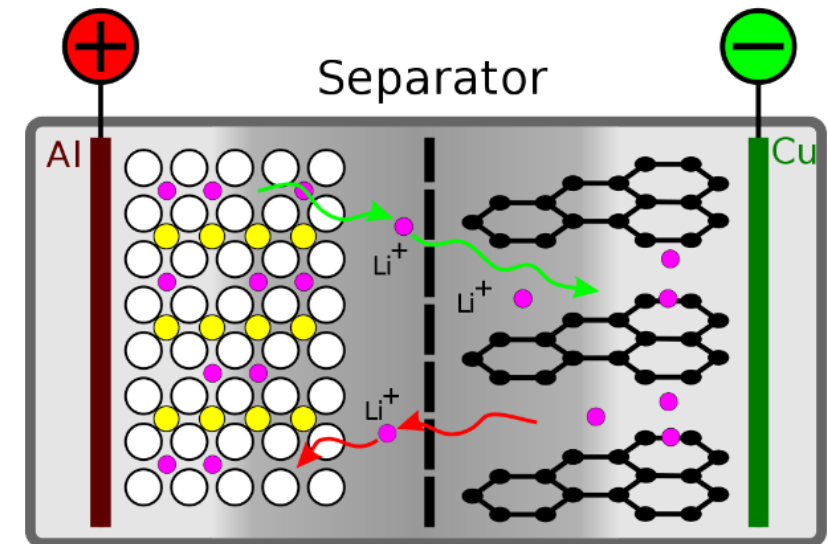
1.2 Introduction

- During discharge, Li atoms are released from the negative electrode ("anode": graphite) as Li^+ into the electrolyte and an electron e^- is stored out.
- The organic electrolyte, which is rich in Li^+ ions due to a conducting salt, conducts the Li^+ -ion through the separator to the positive electrode ("cathode": lithium metal oxide).
- There it is absorbed during discharge, giving a positive charge to the cathode active mass, allowing it to absorb an electron.
- The electrolyte does not participate in the reaction but supports the ion movement from the negative to the positive electrode.
- The separator electrically separates positive and negative electrode but allows ion exchange.

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.2 Einführung

- Li-Atome werden beim Entladen von der negativen Elektrode („Anode“: Graphit) als Li^+ in den Elektrolyten freigesetzt und ein Elektron e^- ausgespeichert.
- Der durch ein Leitsalz Li^+ -Ionen reiche, organische Elektrolyt leitet das Li^+ -Ion durch den Separator zur positiven Elektrode („Kathode“: Lithium-Metall-Oxid).
- Dort wird es beim Entladen aufgenommen, gibt eine positive Ladung der Kathoden-Aktivmasse und ermöglicht so, dass diese ein Elektron aufnimmt.
- Der Elektrolyt nimmt nicht an der Reaktion teil, unterstützt aber die Ionenbewegung von der negativen zur positiven Elektrode.
- Der Separator trennt positive und negative Elektrode elektrisch, aber ermöglicht den Ionen-Austausch.



Legende

- | | |
|-------------------------|-----------------------------------|
| ● Kohlenstoff (Graphit) | ■ nicht-wässrige Elektrolytlösung |
| ● Metall (Cobalt) | → Ladevorgang |
| ● Lithium | ← Entladevorgang |
| ○ Sauerstoff | |

Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle, Cepheiden, CC-BY-SA 2.0†

[https://de.wikipedia.org/wiki/Lithium-Ionen-Akkumulator#/media/Datei:Li-Ion-Zelle_\(CoO2-Carbon,_Schema\).svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Lithium-Ionen-Akkumulator#/media/Datei:Li-Ion-Zelle_(CoO2-Carbon,_Schema).svg)

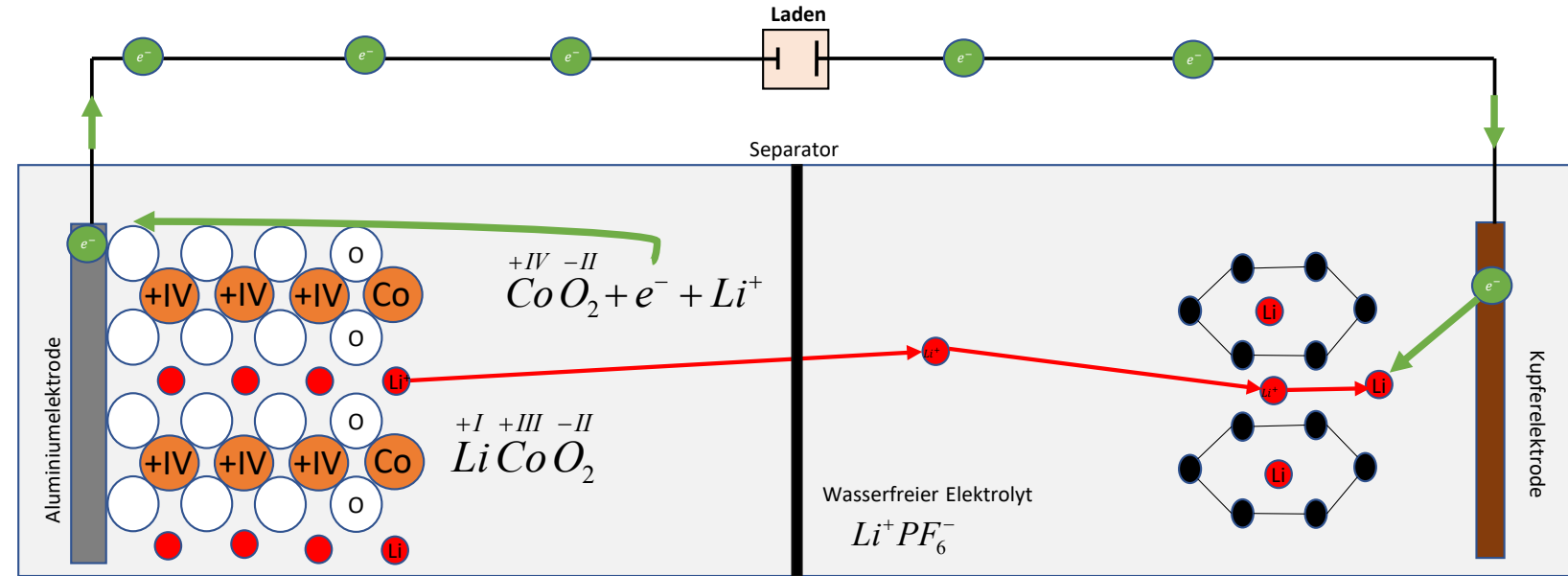
1. Lithium-ion battery

1.1 Introduction - Charging process - simplified chemical visualization

- Assumption only one lithium ion per reaction goes over.

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.2 Einführung – Aufladevorgang – vereinfachte chemische Darstellung



Positive Elektrode "Kathode" (Al)
 (entladen \rightleftharpoons geladen)
 $LiCoO_2 \rightleftharpoons CoO_2 + Li^+ + e^-$

Annahme:
 nur ein Lithium-Ion pro
 Reaktion geht über.

Negative Elektrode "Anode" (Cu)
 (entladen \rightleftharpoons geladen)
 $Li^+ + e^- + C_6 (Graphit) \rightleftharpoons LiC_6$

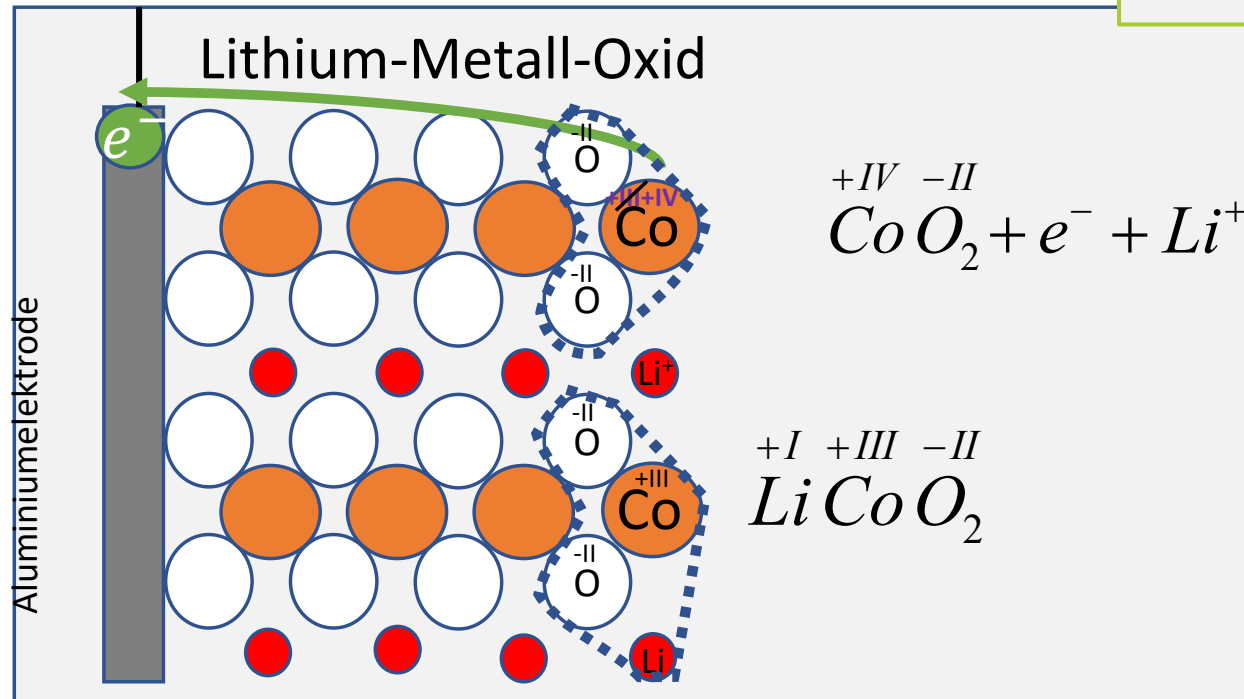
1. Lithium-ion battery
1.2 Introduction – Video

Oxidation states

The oxidation states of lithium (+I) and oxygen (-II) remain constant, that of cobalt increases from (+III) to (+IV) ("is oxidized"), giving up one electron.

1. Lithium-Ionen-Akkumulator
1.2 Einführung - Video

Positive Elektrode "Kathode" (Al)
(entladen \rightleftharpoons geladen)
$$Li^{+III}CoO_2 \rightleftharpoons Li^{+IV}CoO_2 + Li^+ + e^-$$

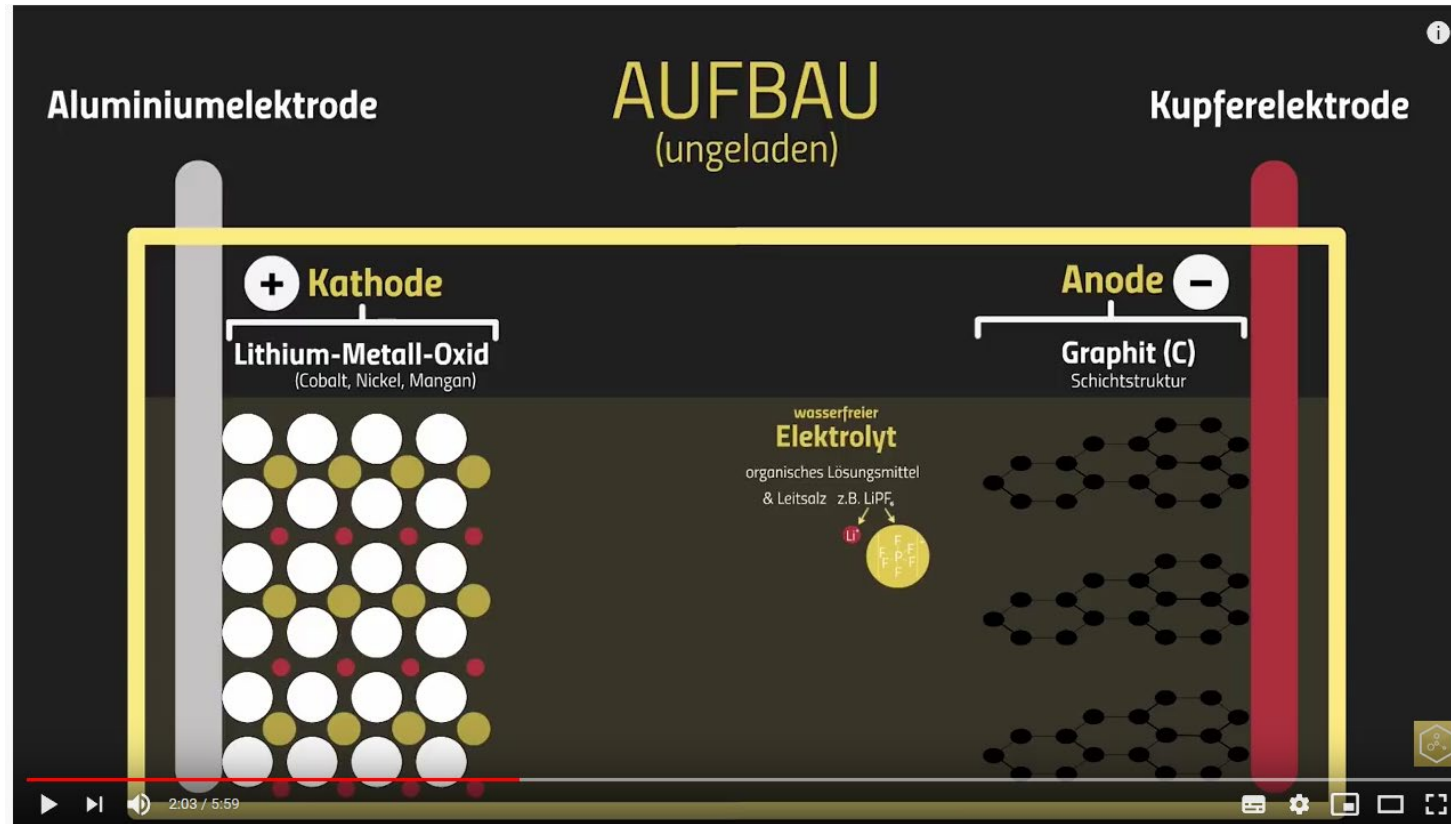


Oxidationsstufen
Die Oxidationsstufen von Lithium (+I) und Sauerstoff (-II) bleiben konstant, die von Cobalt erhöht sich von (+III) auf (+IV) („wird oxidiert“) und gibt dabei ein Elektron ab.

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.2 Einführung - Video

VIDEO: „The Simple Club: Lithium-Ionen Akku” [0:48 – 5:24]  Dt.



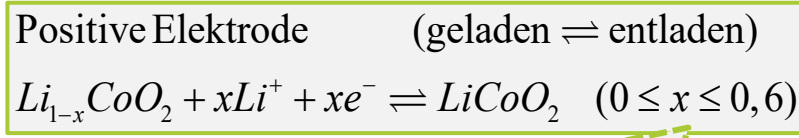
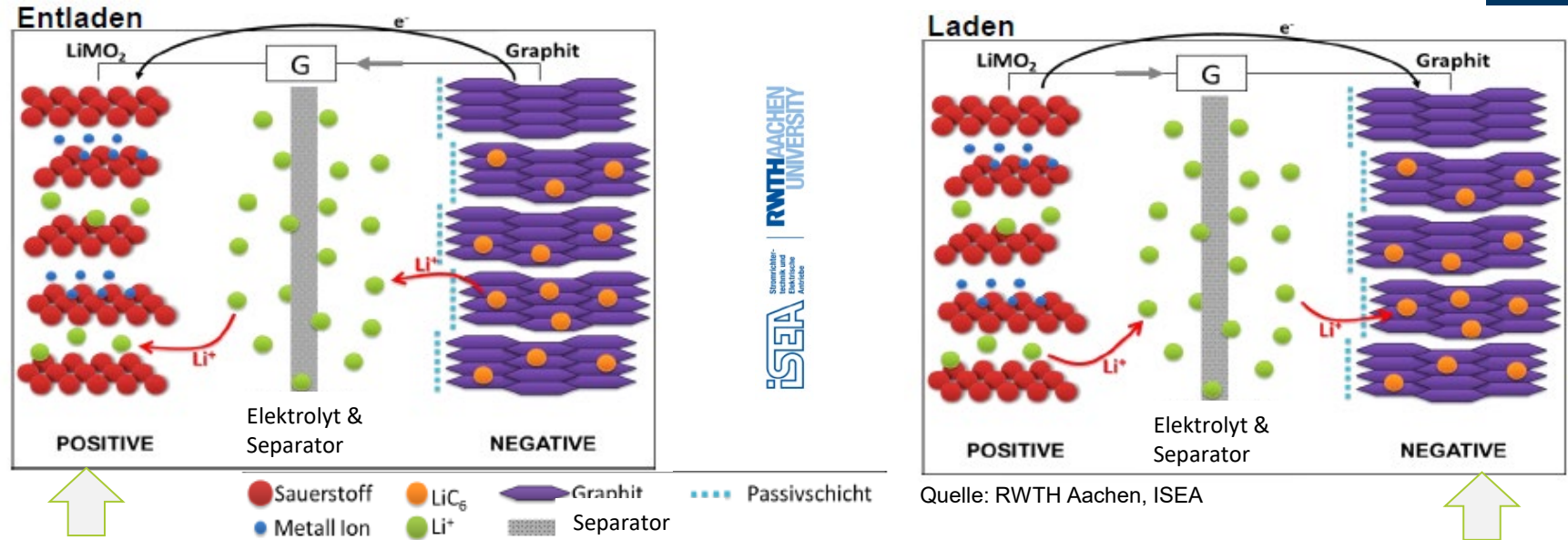
Lithium-Ionen-Akku - Der Held des Tages • Gehe auf [SIMPLECLUB.DE/GO](https://www.simpleclub.de/go) & werde #EinserSchüler

<https://youtu.be/tDj6sy-Gil>

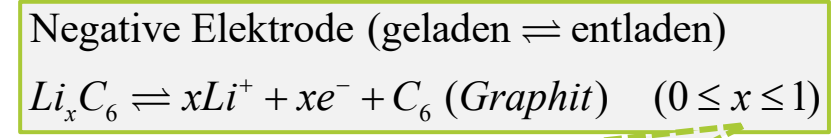
1. Lithium-ion battery
1.2 Introduction – Cell reaction

- Lithium cobalt oxide needs approx. 40% lithium to remain stable (otherwise there is a risk of decomposition), i.e. only 60% of the Li-ions can be used.
- Since here at the anode (neg. electrode) $x \cdot Li$ pass over, but at the cathode (pos. electrode) only $0.6 \cdot Li$ - and in both cases just as much electrons, the anode can be "smaller" (here 0.6 mol)

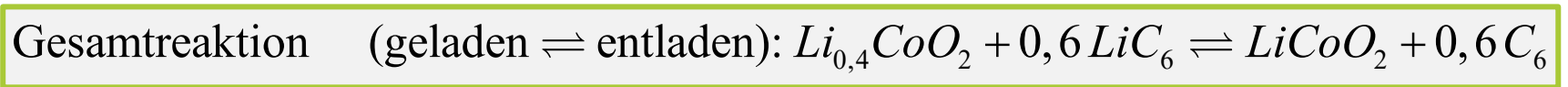
1. Lithium-Ionen-Akkumulator
1.2 Einführung - Zellreaktion



Lithium-Cobalt-Oxid braucht ca. 40% Lithium um noch stabil zu bleiben (sonst droht Zersetzung), d.h. es können nur 60% der Li-Ionen genutzt werden



Da hier an der Anode (neg. Elektrode) $x \cdot Li$ übergehen, an der Kathode (pos. Elektrode) jedoch nur $0,6 \cdot Li$ – und in beiden Fällen ebenso viel Elektronen, kann die Anode „kleiner“ sein (hier 0,6 mol)



1. Lithium-ion battery

1.2 Introduction - Component overview

- **Cathode***: The positive electrode usually contains lithium metal oxide compounds, such as LiCoO_2 (lithium cobalt dioxide), LiNiO_2 or LiMn_2O_4 and absorbs the Li^+ and e^- during discharge.
- **Anode**: The negative electrode of a conventional lithium ion battery is made of graphite and **absorbs** the Li^+ during charging (intercalation) as well as an e^- .
- **Electrolyte**: The electrolyte consists of organic solvents such as LiPF_6^{**} and provides Li^+ in the electrolyte.
- **Water free**: The interior of a lithium-ion battery is completely anhydrous (content of $\text{H}_2\text{O} < 20$ ppm). Water which ingress at any damage reacts with strong evolution of heat with risk of fire and deflagration.

* Anodes and cathodes are common terms, but out of focus because they only tune at discharge (anode = oxidation, cathode = reduction), clearer would be positive and negative electrodes, but anode / cathode has been retained as terms here.

** Lithium hexafluorophosphate is an inorganic compound consisting of lithium, more specifically the cation Li^+ , and the hexafluorophosphate anion PF_6^- , resulting in the **sum formula** LiPF_6 .

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.2 Einführung - Komponentenübersicht

➤ „Kathode“* (positive Elektrode, Pluspol):

Die positive Elektrode enthält meist Lithium-Metalloxid-Verbindungen, wie LiCoO_2 , LiNiO_2 oder LiMn_2O_4 und nimmt das Li^+ und e^- beim Entladen auf.

➤ „Anode“* (negative Elektrode, Minuspol):

Die negative Elektrode eines üblichen Lithiumionen-Akkus besteht aus Graphit und nimmt beim Laden das Li^+ auf (Interkalation) sowie ein e^- .

➤ Elektrolyt:

Der **Elektrolyt** besteht aus organischen Lösungsmitteln und gelösten **Lithiumsalzen** wie LiPF_6^{**} und stellt Li^+ im Elektrolyten bereit.

➤ Wasserfreiheit:

Das Innere eines Lithiumionenakkumulators ist völlig wasserfrei (Gehalt an $\text{H}_2\text{O} < 20$ ppm). An etwaigen Beschädigungen eindringendes Wasser reagiert unter starker Wärmeentwicklung mit Brand- und Verpuffungsgefahr.

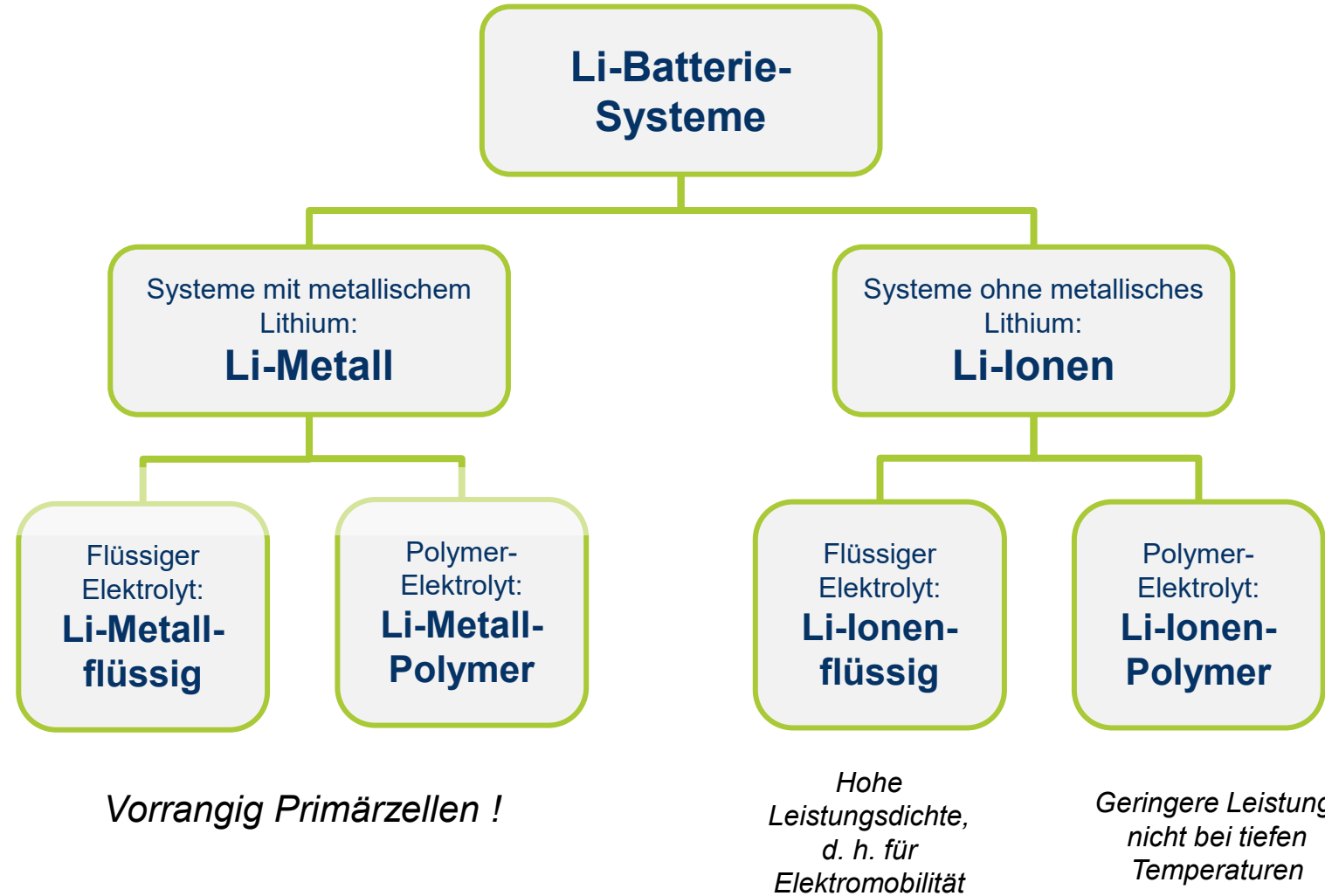
* Anode und Kathode sind übliche Begriffe, aber unscharf, da sie nur bei der Entladung stimmen (Anode=Oxidation, Kathode=Reduktion), klarer wäre positive und negative Elektrode, jedoch hat sich Anode/Kathode als Begriffe hier gehalten.








** Lithiumhexafluorophosphat ist eine anorganische Verbindung bestehend aus Lithium, genauer dem Kation Li^+ , und dem Hexafluorophosphat-Anion PF_6^- , so dass die Summenformel LiPF_6 resultiert.

1. Lithium-ion battery
1.2 Introduction - Basic Types Overview

- Priority primary cells!
- High power density, i.e. for electromobility
- Lower performance, not at low temperatures

1. Lithium-Ionen-Akkumulator
1.2 Einführung – Basis-Typen-Übersicht



†CC-Lizenzen	Bezeichnung	Version	Link zum Lizenz-/Vertragstext
	CC0 Bedingungslose Lizenz	Vers. 1.0	https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode
	CC-BY Attribution (Namensnennung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode
	CC-BY-SA Attribution Share Alike (Namensnennung-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-ND Attribution No Derivatives (Namensnennung-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode
	CC-BY-NC Attribution Non Commercial (Namensnennung-Nicht kommerziell)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-SA Attribution Non Commercial Share Alike (Namensnennung-Nicht kommerziell-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-ND Attribution Non Commercial No Derivatives (Namensnennung-Nicht kommerziell-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

QR-Code: Business Card



ORCA.nrw

Technology
Arts Sciences
TH Köln

RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

Hochschule
Bonn-Rhein-Sieg

Hochschule Düsseldorf
University of Applied Sciences
HSD

ISEA

Stromrichter-
technik und
Elektrische
Antriebe

RWTH AACHEN
UNIVERSITY

FH AACHEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:



INNOVATION DURCH KOOPERATION

Gefördert durch:

Ministry of Culture and Science
of the State of
North Rhine-Westphalia



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0

Vorlesung : **Energiespeichertechnologien- & Anwendungen**
MB-Master | Kursnr.: 139030

Lecture: **Energy Storage Technologies and Applications**

Vortragender

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
 +49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

#6 Elektrochemische Energiespeicher Teil b –
 „Lithium-Ionen-Batterien“

#6 Electrochemical Energy Storage part b –
 „Lithium Ion Batteries“

Vorlesung #6b | Lecture #6b



Ministerium für
 Kultur und Wissenschaft
 des Landes Nordrhein-Westfalen



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz. Ausgenommen von der Lizenz sind die verwendeten Logos sowie alle anders gekennzeichneten Elemente. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License. All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0



Lithium battery

⇒ Learning objectives

- Materials for cathode, anode and electrolyte
⇒ Understanding the influence of different materials on voltage level and energy density
- Structure and designs of lithium-ion cells
⇒ Overview of typical designs and understanding of the different layer thicknesses
- Manufacturing process of lithium-ion cells as well as the assembly
⇒ Basic understanding of the manufacturing process

Lithium-Ionen-Akkumulator**Inhalt** ⇒ Lernziele

- Materialien für Kathode, Anode und Elektrolyt
⇒ Verständnis des Einflusses der verschiedenen Materialien auf Spannungslage, Energiedichte
- Aufbau und Bauformen von Lithium-Ionen Zellen
⇒ Übersicht über typische Bauformen und Verständnis für die verschiedenen Schichtdicken
- Herstellprozess von Lithium-Ionen Zellen sowie der Zusammenbau
⇒ Grundverständnis des Herstellungsprozesses

1. Lithium-ion battery

1.3 Structure - voltage position of the electrode materials

Positive electrode „Cathode material“

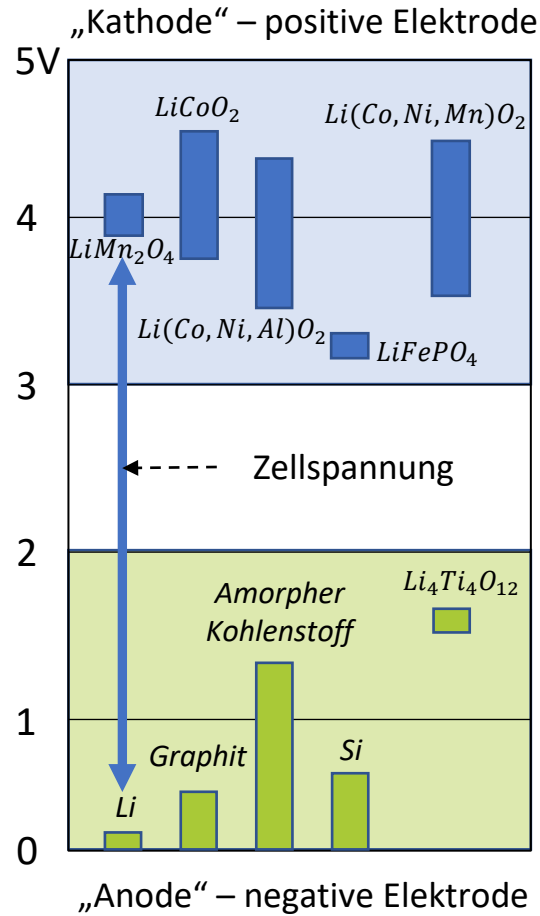
- LiMn_2O_4 : higher safety than Ni and Co, but shorter lifetime
- LiCoO_2 : good lifetime, high safety risk, approx. 40% "residual" Li required during charging to stabilise the cathode
- LiNiO_2 : good performance, highest security risk
- $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: good mixed material, specialisation possibilities
- $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{O}_2$: high variability in mixed materials
- LiFePO_4 : Cheap and safe material, lower voltage, but Li-can be fully discharged when charging

Negative Elektrode „Anodenmaterial“

- LiC_6 Hard Carbon : Inexpensive, low number of full cycles
- LiC_6 Graphit :Expensive, high full cycle count
- $\text{Li}_{22}\text{Si}_6$ Silizium : High energy density (research subject)
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Titanat : Very safe, low voltage, low energy density

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.3 Aufbau – Spannungslage der Elektrodenmaterialien



Grafik angelehnt an: Tillmetz, ZSW, 2016

Positive Elektrode „Kathodenmaterial“	LiMn_2O_4	Höhere Sicherheit als Ni und Co, aber geringere Lebensdauer
	LiCoO_2	Gute Lebensdauer, hohes Sicherheitsrisiko, ca. 40% „Rest“-Li beim Laden notwendig zur Stabilisierung der Kathode
	LiNiO_2	Gute Performance, höchstes Sicherheitsrisiko
	$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	Gutes Mischmaterial, Spezialisierungsmöglichkeiten
	$\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{O}_2$	Hohe Variabilität in Mischmaterialien
	LiFePO_4	Günstiges und sicheres Material, geringere Spannung, aber Li-kann beim Laden vollständig abgegeben werden
Negative Elektrode „Anodenmaterial“	LiC_6 Hard Carbon	Günstig, geringe Vollzyklenzahl
	LiC_6 Graphit	Teuer, hohe Vollzyklenzahl
	$\text{Li}_{22}\text{Si}_6$ Silizium	Hohe Energiedichte (Forschungsgegenstand)
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Titanat	Sehr sicher, geringe Energiedichte, hohe Halbzellspannung und damit geringe resultierende Gesamt-Spannung

1. Lithium-ion battery

1.3 Structure - Materials anode/cathode - Abbreviation

- LCO Cathode: Lithium-Cobalt Cathode | Anode: Carbon/Graphite
- NCA Cathode: Lithium-Nickel-Cobalt Aluminium | Anode: Carbon/Graphite
- LMO Cathode: Lithium-Manganese | Anode: Carbon/Graphite
- LFP cathode: lithium iron phosphate | anode: carbon/graphite
- NMC Cathode: Lithium-Nickel-Manganese-Cobalt | Anode: Carbon/Graphite
- NMC 6:2:2 cathode: lithium nickel manganese cobalt with 6 parts nickel, 2 parts manganese and 2 parts cobalt | anode: carbon/graphite
- NMC 8:1:1 cathode: lithium nickel manganese cobalt with 8 parts nickel, 1 part manganese and 1 part cobalt | anode: carbon/graphite
- LTO cathode: various materials | anode: lithium titanate

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.3 Aufbau – Materialien Anode/Kathode - Abkürzungen

Kürzel	Kathode	Anode
LCO	Lithium-Cobalt-Oxid	Carbon/Graphit
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid	Carbon/Graphit
LMO	Lithium-Mangan-Oxid	Carbon/Graphit
LFP	Lithium-Eisen(Ferrum)-Phosphat	Carbon/Graphit
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt	Carbon/Graphit
NMC 6:2:2	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt mit 6 Teile Nickel, 2 Mangan und 2 Cobalt	Carbon/Graphit
NMC 8:1:1	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt mit 8 Teile Nickel, 1 Mangan und 1 Cobalt	Carbon/Graphit
LTO	<i>verschiedene Materialien möglich</i>	Lithium-Titanat-Oxid

Mehr Infos auch unter:

<https://www.batterieforum-deutschland.de/infoportal/lexikon/lithium-ionen-batterien/>

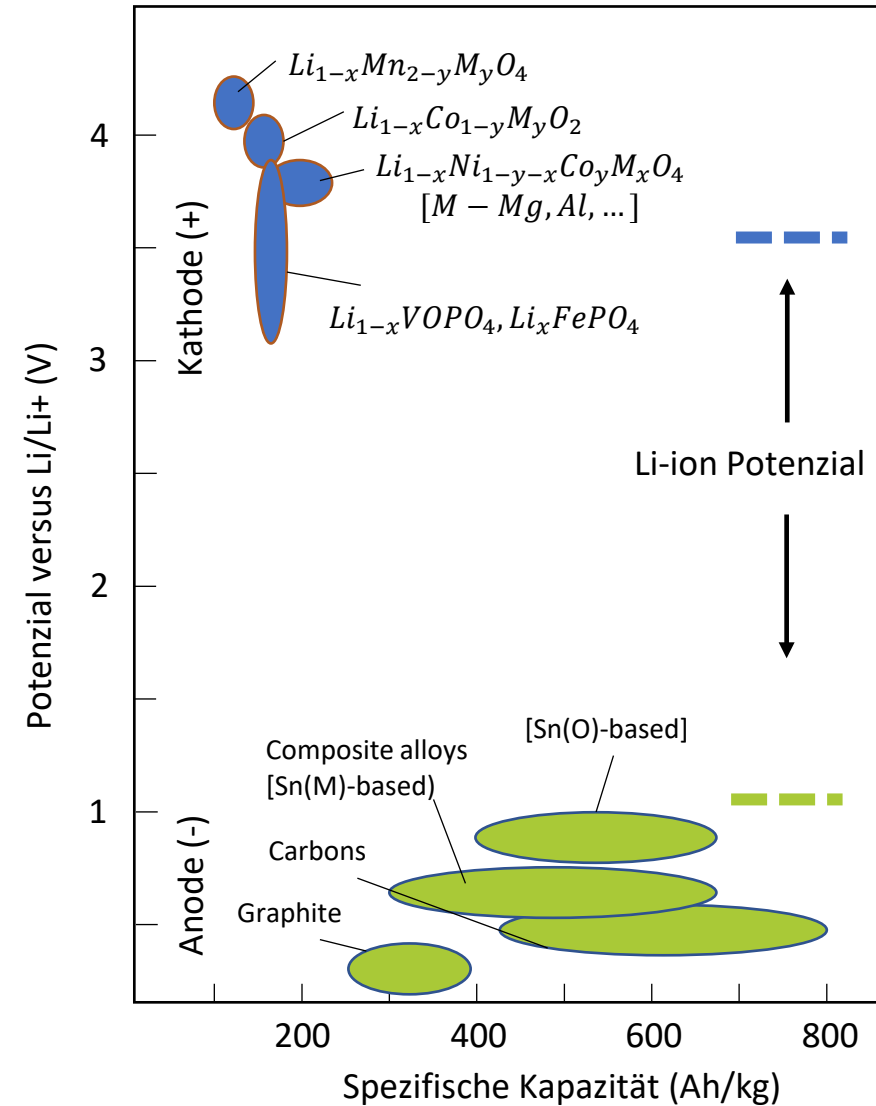
1. Lithium-ion battery
1.3 Structure - Voltage and Ah capacity

- Gravimetric Ah density of the cathode is significantly lower than that of the anode (factor about 2-5)
- There is need for a much larger cathode mass (in terms of volume, the density is still to be considered)

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.3 Aufbau – Spannungslage und Ah/g der Elektrodenmaterialien

- Die gravimetrische Ah-Dichte der Kathode beträgt (real) ca. 100-200 mAh/g
- Die gravimetrische Ah-Dichte der Anode beträgt (real) ca. 170-350 mAh/g
- Damit ist die grav. Ah-Dichte der Anode deutlich größer, so dass im Regelfall weniger Anodenaktivmassen als Kathodenaktivmasse [in Gramm] notwendig ist.



1. Lithium-ion battery

1.3 Structure - Materials and function Separator

- The separator in Li-ion batteries must prevent electric contact of the electrodes and allow free ion transport.
- It must ensure safe isolation of the electrodes, even under wrong conditions.
- The separator material must be chemically stable, have a thickness of about 10 to 25 μm , and have a porosity below 1 μm to hold sufficient liquid electrolyte and prevent particles from entering from the electrodes.
- To ensure consistent electricity distribution and prevent the growth of dendrites on the negative electrode, the permeability of the separator must be consistent.

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.3 Aufbau – Materialien und Funktion Separator

- Der **Separator** in Li-Ionen Batterien muss den elektrischen Kontakt der Elektroden verhindern und einen freien Ionentransport ermöglichen.
- Er muss eine sichere Isolierung der Elektroden gewährleisten, auch unter missbräuchlichen Bedingungen.
- Das **Separatormaterial** muss chemisch stabil sein, eine Dicke von etwa 10 bis 25 μm haben und eine Porosität unter 1 μm aufweisen, um ausreichend flüssigen Elektrolyten zu halten und das Eindringen von Partikeln aus den Elektroden zu verhindern.
- Um eine gleichmäßige Stromverteilung zu gewährleisten und das Wachstum von Dendriten auf der negativen Elektrode zu verhindern, muss die Permeabilität des Separators gleichmäßig sein.

1. Lithium-ion battery
1.3 Structure - Materials and function SEI (Solid Electrolyte Interface)

Electrode-electrolyte interfaces in Li-ion batteries are usually thermodynamically unstable and are stabilized by surface layers (solid electrolyte interface, SEI). SEI layers are therefore essential for the performance and stability of Li-ion batteries. SEI layers are formed naturally in contact with the electrolyte or artificially produced by coating processes.

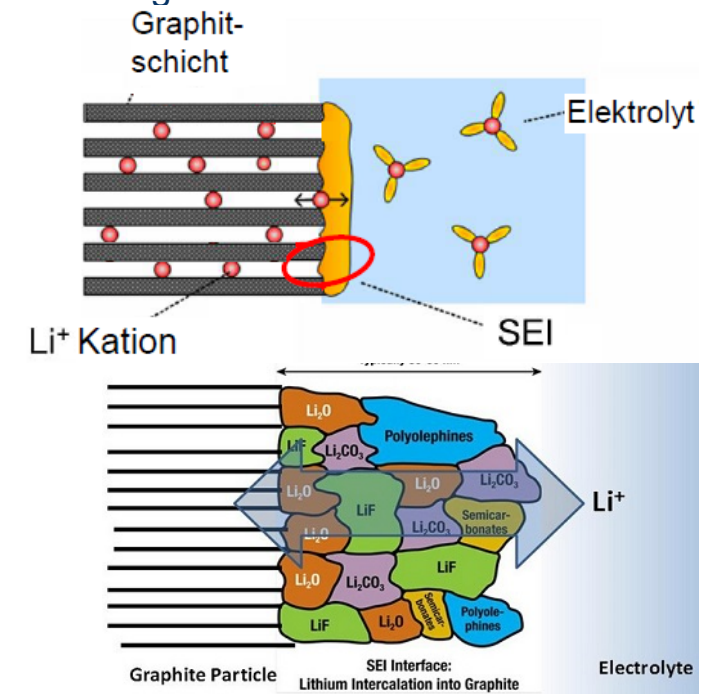
- The most important function of the SEI at the negative electrode (anode) is, be a stable passive layer that prevents further layer formation and stabilizes the interface, effectively suppresses electron transfer and enables easy Li-ion transfer.
- Since the Li-ions have to pass through the SEI, the SEI contributes significantly to the cell characteristics (increase of the internal resistance).
- Bonded lithium (as LiF, Li₂O, Li₂CO₃ etc.) means loss of capacity (one Li+ ion per electron).
- The growth of SEI is the main aging process of Li-ion batteries.
- SEI is created ex-works in the formation process (capacity loss up to 10%)

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.3 Aufbau – Materialien und Funktion SEI (Solid Electrolyte Interface)

Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen in Li-Ionen-Batterien sind normalerweise thermodynamisch instabil und werden durch Oberflächenschichten (Festelektrolyt-Grenzfläche, SEI) stabilisiert. SEI-Schichten sind daher für die Leistung und Stabilität von Li-Ionen-Batterien von wesentlicher Bedeutung. SEI-Schichten werden auf natürliche Weise in Kontakt mit dem Elektrolyten gebildet oder durch Beschichtungsverfahren künstlich hergestellt.

- Die wichtigste Funktion des SEI an der negativen Elektrode (Anode) besteht darin,
 - eine stabile Passivschicht zu sein, die weitere Schichtbildung verhindert und die Grenzfläche stabilisiert,
 - den Elektronentransfer wirksam unterdrückt und
 - einen einfachen Li-Ionen-Transfer ermöglicht.
- Da die Li-Ionen durch das SEI hindurch müssen, trägt das SEI wesentlich zur Zellcharakteristik bei (Erhöhung des Innenwiderstands).
- Gebundenes Lithium (als LiF, Li₂O, Li₂CO₃ etc.) bedeutet Verlust an Kapazität (pro Elektron ein Li⁺ Ion)
- Das Wachstum der SEI ist der wesentliche Alterungsprozess von Li-Ionen Batterien
- SEI entsteht ab Werk im Formierungsprozess (Kapazitätsverlust bis 10%)

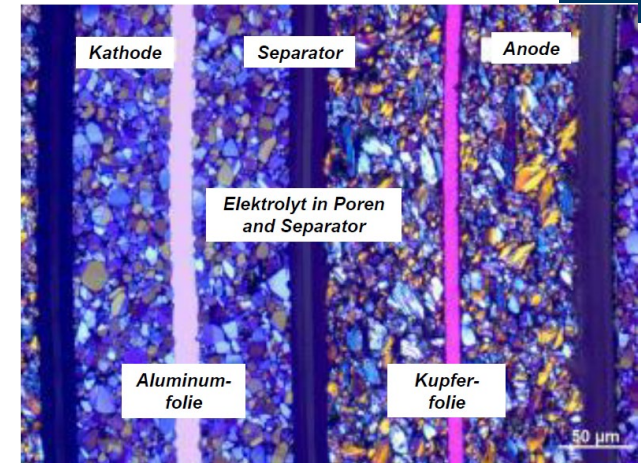


1. Lithium-ion battery
1.3 Structure - Layer thicknesses

- Cathode arrester: aluminum with approx. 20-30 μm thickness
- Cathode 30-200 μm (high power or high energy cells).
- Separator filled with electrolyte: 20-25 μm PP/PE based.
- Anode 20-100 μm (High Power or High Energy cells).
- Anode arrester: copper with approx. 18-20 μm thickness.
- **Aluminum foil:** Electrically conductive foil for cathode.
- **Cathode:** Made of LiFeMnPO_4 to absorb the Li^+ ions during discharge.
- **Electrolyte and separator:** permeable to Li^+ ions but electrically isolating
- **Anode:** Made of the artificial graphite powder to release the Li^+ ions and electrons when discharging.
- **Cu foil:** Electrically conductive foil for anode.

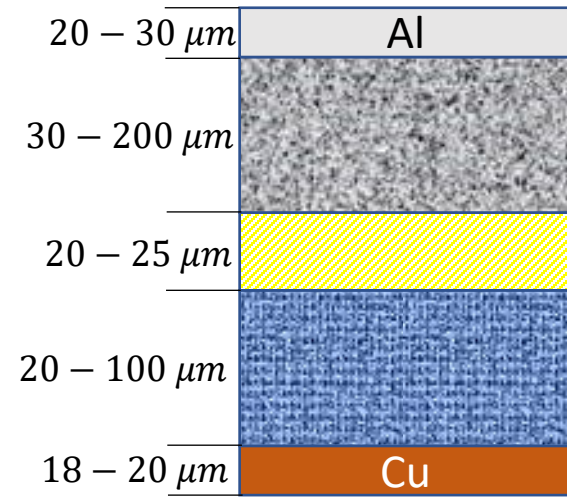
1. Lithium-Ionen-Akkumulator
1.3 Aufbau – Schichtdicken

- Kathoden-Ableiter: Aluminium mit ca. 20-30 μm Dicke
- Kathode 30-200 μm (High Power bzw. High Energy Zellen)
- Separator mit Elektrolyt gefüllt: 20-25 μm PP/PE basiert.
- Anode 20-100 μm (High Power bzw. High Energy Zellen)
- Anoden-Ableiter: Kupfer mit ca. 18-20 μm Dicke



Source: Pressemitteilung, Hochschule Aalen

Source: Hochschule Aalen



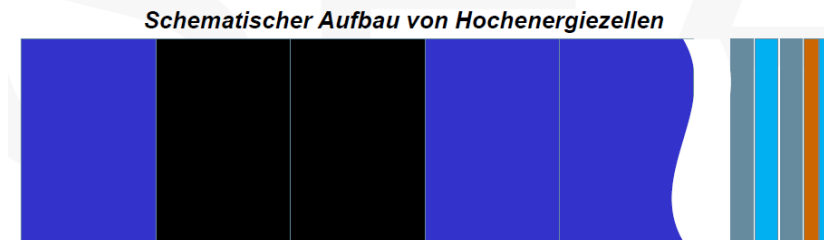
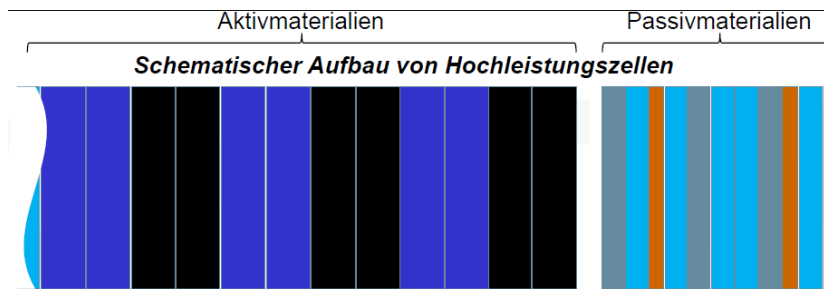
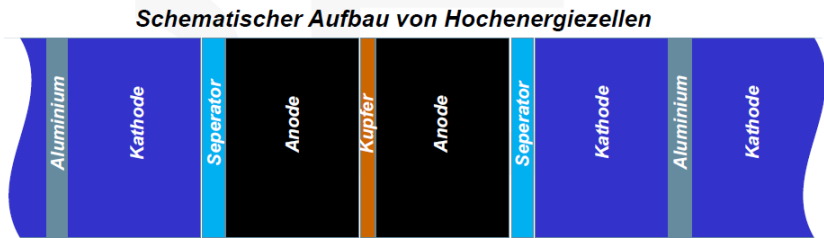
- ➔ **Aluminiumfolie:** Elektrisch leitende Folie für Kathode.
- ➔ **Kathode:** Aus LiFeMnPO_4 zur Aufnahme der Li^+ -Ionen beim Entladen.
- ➔ **Elektrolyt und Separator:** Durchlässig für Li^+ -Ionen aber elektrisch isolierend.
- ➔ **Anode:** Aus dem künstlichen Graphit-Pulver zur Abgabe der Li^+ -Ionen und Elektronen beim Entladen.
- ➔ **Cu-Folie:** Elektrisch leitende Folie für Anode

1. Lithium-ion battery
1.3 Structure - Layer thicknesses

- In high-performance batteries (high power), the active mass layers are designed to be particularly thin, so that more power (proportional to the electrode surface area) is achieved.
- In high energy batteries, the active mass layers are thicker, so that they offer more capacity (proportional to the active mass thickness) - but less power.
- Therefore, high-power cells contain more "passive" materials (arrester, separator) than high-energy cells, so that the "energy density" of a high-energy cell is higher than that of a high-performance cell of the same chemistry.

1. Lithium-Ionen-Akkumulator
1.3 Aufbau – Schichtdicken

- Bei Hochleistungsbatterien (High Power) sind die Aktivmassenschichten besonders dünn ausgeführt, so dass mehr Leistung (proportional zur Elektrodenoberfläche) erzielt wird.
- Bei Hochenergiebatterien (High Energy) sind die Aktivmassenschichten dicker ausgeführt, so dass sie mehr Kapazität bieten (proportional zur Aktivmassendicke) - aber weniger Leistung.
- Bei Hochleistungszellen sind dementsprechend prozentual mehr „passive“ Materialien enthalten (Ableiter, Separator) als bei der Hochenergiezelle, so dass die „Energiedichte“ einer Hochenergiezelle höher ist als die einer Hochleistungszeller gleicher Chemie.



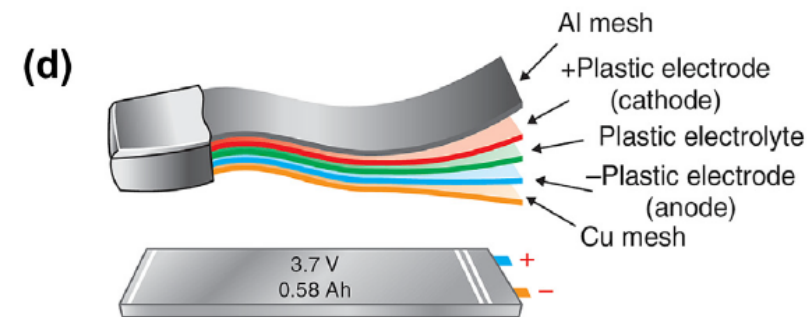
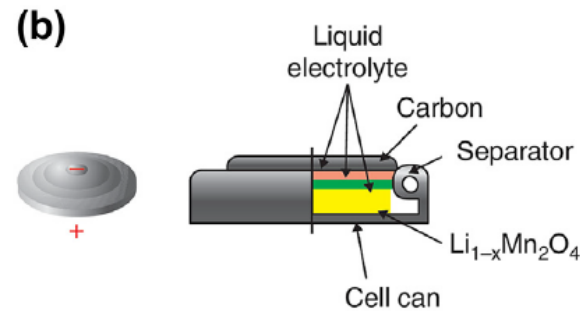
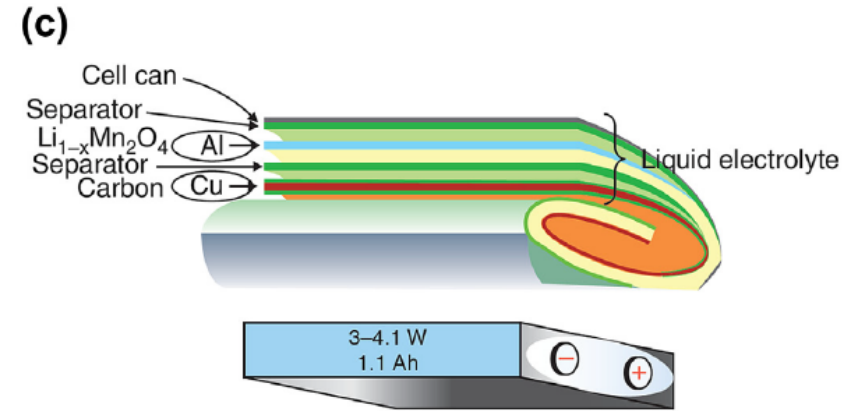
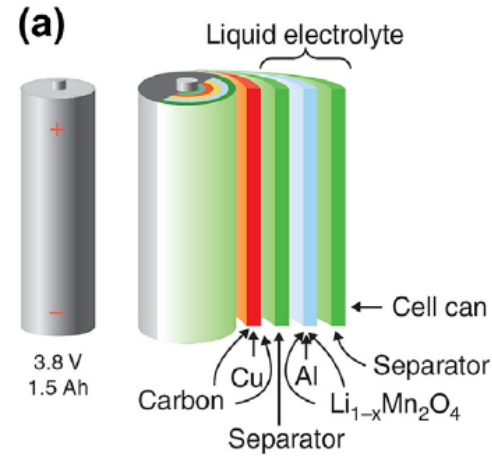
Source: RWTH Aachen, ISEA

1. Lithium-ion battery
1.3 Structure – Construction Forms

- Round cell
- Button cell
- Prismatic cell
- Pouch cell

1. Lithium-Ionen-Akkumulator
1.3 Aufbau – Bauformen

- a) Rundzelle
b) Knopfzelle
c) Prismatische Zelle
d) Pouchzelle



Source: Elsevier, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, P. Kurzweil, Lithium Rechargeable Systems

1. Lithium-ion battery

1.3 Structure – Construction Forms

Round cells / Cylindrical cells

- Many years of experience
- Long lifetime
- Cooling difficult

Pouch bag cells ("coffee bag")

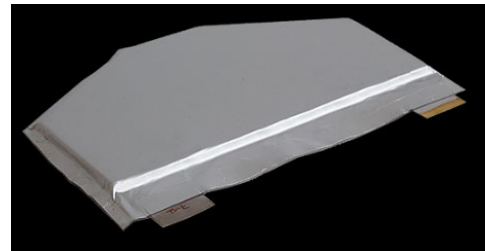
- Very good cooling possibilities
- High energy densities possible
- Problems: Tightness of the weld seams

Prismatic cells

- High volumetric energy density in battery packs
- Combined properties of cylindrical and pouch-bag cells

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.3 Aufbau – Bauformen



❖ Rundzellen / Zylindrische Zellen

- Langjährige Erfahrungen
- Lange Lebensdauer
- Kühlung schwierig

❖ Pouch-Bag-Zellen („Coffee Bag“)

- Sehr gute Kühlungsmöglichkeiten
- Hohe Energiedichten möglich
- Probleme: Dichtigkeit der Schweißnähte

❖ Prismatische Zellen

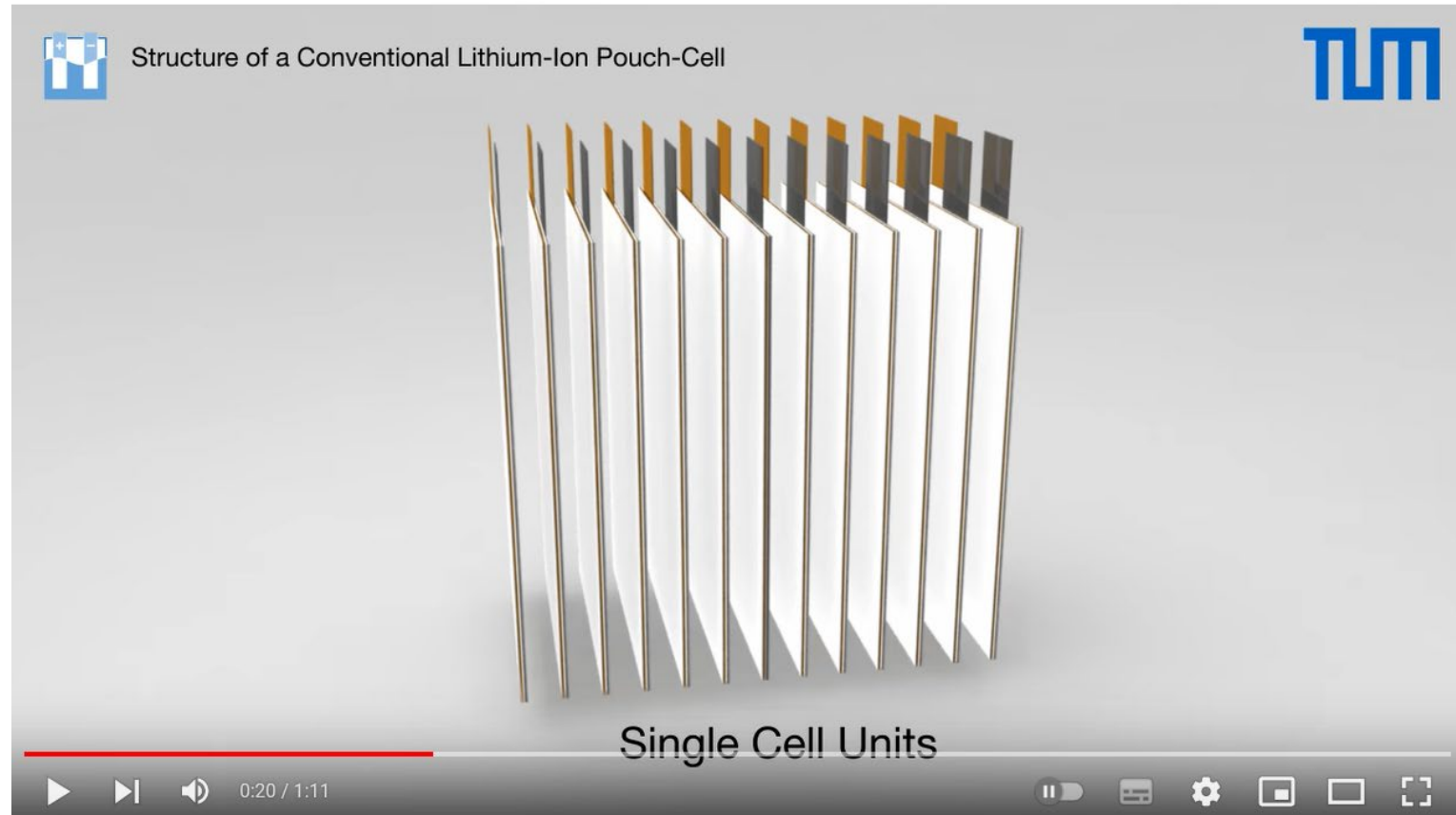
- Hohe Volumetrische Energiedichte in Batteriepacks
- Kombinierte Eigenschaften der zylindrischen und Pouch-Bag-Zellen

Two 18650 lithium-ion batteries (left) and a Panasonic CR123A battery (right), MK2010, CC-BY-SA 3.0†
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:18650_Li-ion_%26_Panasonic_CR123A_20121116.jpg
 Lithium-Polymer-Akkumulator with an unusual six edged shape for underwater vehicles. , Custom Cells Itzehoe GmbH, CC-BY-SA 3.0†
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Custom_Cells_Itzehoe_GmbH_free_form_factor_battery_for_Unmanned_Underwater_Vehicle_\(UU_V_AUV\).png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Custom_Cells_Itzehoe_GmbH_free_form_factor_battery_for_Unmanned_Underwater_Vehicle_(UU_V_AUV).png)
 Lithium Battery, Aney撮影, CC-BY-SA 3.0† https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lithium_Battery1.jpg

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.3 Aufbau – Pouchzelle

VIDEO: „Structure of a Conventional Lithium-Ion Pouch-Cell” [0:00 – 1:11] 



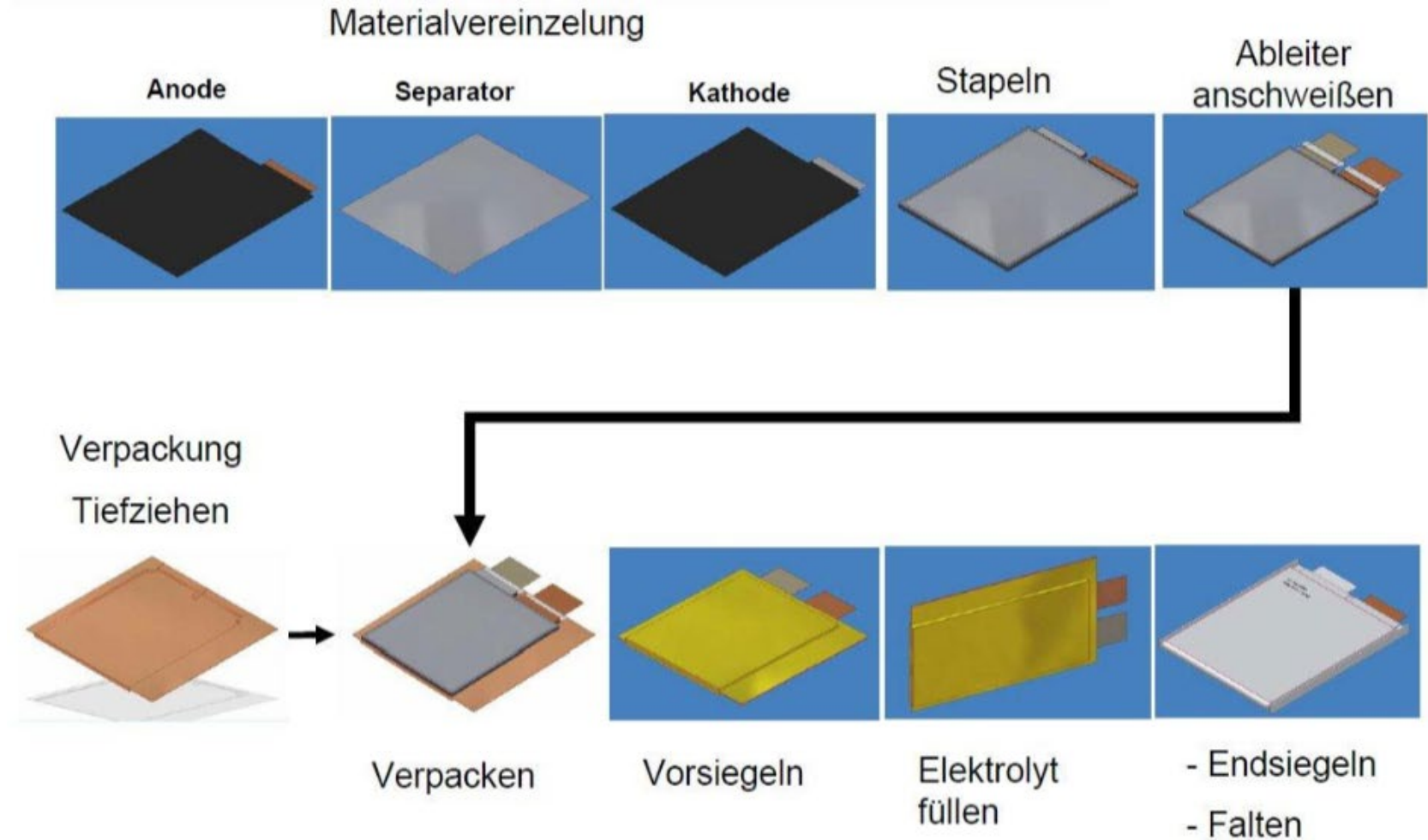
<https://youtu.be/YrA9gDDBakc>

1. Lithium-ion battery
1.4 Cell production

Material separation:

- Anode
- Separator
- Cathode
- Stacking
- Weld on arrester
- Packaging deep drawing
- Packaging
- Pre-sealing
- Fill electrolyte
- End sealing
- Wrinkles

1. Lithium-Ionen-Akkumulator
1.4 Zellherstellung










1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.4 Zellherstellung

VIDEO: „How is a Lithium-Ion Pouch-Cell Manufactured?“ [2:02 – 5:57]



https://www.youtube.com/watch?v=f_OoK_yPVLo

†CC-Lizenzen	Bezeichnung	Version	Link zum Lizenz-/Vertragstext
	CC0 Bedingungslose Lizenz	Vers. 1.0	https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode
	CC-BY Attribution (Namensnennung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode
	CC-BY-SA Attribution Share Alike (Namensnennung-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-ND Attribution No Derivatives (Namensnennung-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode
	CC-BY-NC Attribution Non Commercial (Namensnennung-Nicht kommerziell)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-SA Attribution Non Commercial Share Alike (Namensnennung-Nicht kommerziell-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-ND Attribution Non Commercial No Derivatives (Namensnennung-Nicht kommerziell-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

QR-Code: Business Card



ORCA.nrw

Technology
Arts Sciences
TH Köln

RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

Hochschule
Bonn-Rhein-Sieg

Hochschule Düsseldorf
University of Applied Sciences
HSD

ISEA

Stromrichter-
technik und
Elektrische
Antriebe

RWTH AACHEN
UNIVERSITY

FH AACHEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:



INNOVATION DURCH KOOPERATION

Gefördert durch:

Ministry of Culture and Science
of the State of
North Rhine-Westphalia



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0

Vorlesung : **Energiespeichertechnologien- & Anwendungen**
MB-Master | Kursnr.: 139030

Lecture: **Energy Storage Technologies and Applications**

Vortragender

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
 +49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

#6 Elektrochemische Energiespeicher Teil c –
 „Lithium-Ionen-Batterien“

#6 Electrochemical Energy Storage part c –
 „Lithium Ion based Batteries“

Vorlesung #6c | Lecture #6c



Ministerium für
 Kultur und Wissenschaft
 des Landes Nordrhein-Westfalen



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz. Ausgenommen von der Lizenz sind die verwendeten Logos sowie alle anders gekennzeichneten Elemente. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License. All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0



Lithium battery⇒ **Learning objectives**

- Charge / discharge cycles, I and U phase, typical voltages ⇒ Basic understanding of charge / discharge cycles as well as an overview of the influence of charge current, DOD and battery chemistry on charge / discharge behavior
- Cooling concepts for and heat distribution in lithium-ion batteries ⇒ Recognize how cells and batteries heat up and how this heat can be dissipated.
- Damage to lithium-ion cells, effects, thermal runaway ⇒ Recognize which battery chemistries react at which temperature and how
- Examples of stationary and mobile applications ⇒ Understanding of exemplary applications

Lithium-Ionen-Akkumulator**Inhalt** ⇒ **Lernziele**

- **Lade-/Entladezyklen, I- und U-Phase, typische Spannungen**
⇒ Grundverständnis für Lade-/Entladezyklen sowie Übersicht über den Einfluss von Ladestrom, DOD und Batteriechemie auf das Lade-/Entladeverhalten
- **Kühlkonzepte für und Wärmeverteilung in Lithium-Ionen-Batterien**
⇒ Erkennen, wie sich Zellen und Batterien erwärmen und wie diese Wärme abgeführt werden kann.
- **Schädigungen von Lithium-Ionen-Zellen, Auswirkungen, Thermal Runaway**
⇒ Erkennen, welche Batteriechemien bei welcher Temperatur wie reagieren
- **Beispiele von stationären und mobilen Anwendungen**
⇒ Verständnis für exemplarische Anwendungen

1. Lithium battery

1.5 Charge / discharge cycles

Overview

Charging: I-phase / CC-phase (constant current)

- Charging with constant current up to the charging end voltage
- Meanwhile, voltage is constantly increasing

Charging: U-phase / CV-phase (constant voltage)

- Charging with charging voltage
- Electricity drops
- At 5% current of the I-phase ($C / 20$), the charge is terminated

Discharge with constant current

1. Lithium-Ionen-Akkumulator
1.5 Lade-/Entladung - Übersicht

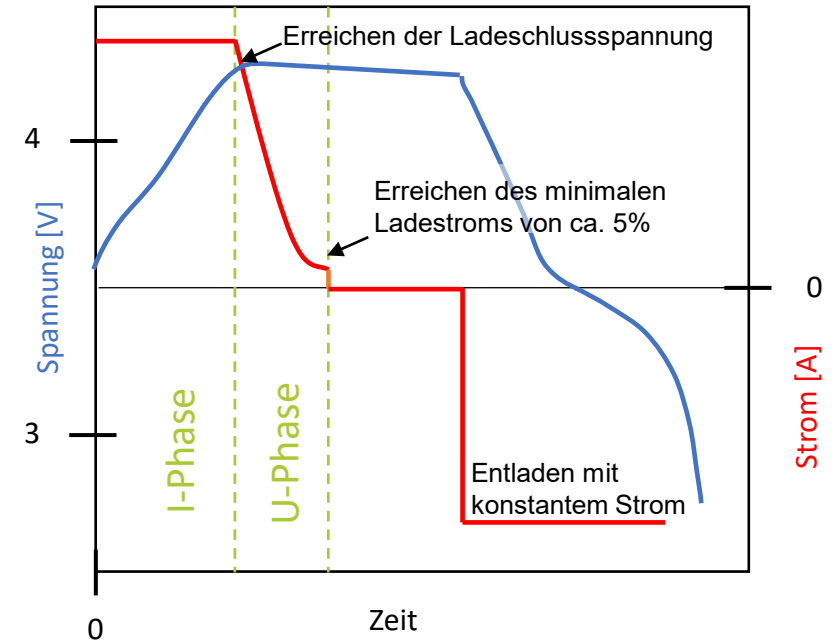
Laden: I-Phase
(CC-Phase = constant current)

- Laden mit konstantem Strom bis zur Ladeschlussspannung
- Spannung steigt konstant an

Laden: U-Phase
(CV-Phase = constant voltage)

- Laden mit Ladeschlussspannung
- Strom sinkt ab
- Bei 5% Strom der I-Phase ($C/20$) wird die Ladung beendet

Entladen mit konstantem Strom



1. Lithium battery

1.5 Charge / discharge cycles

Influence of battery chemistry

- Charging current: typ. 1 C rate for standard cells
- Charging voltage: depends on the cell chemistry
- Shutdown current: typically $C / 10$ (or $C / 20$) i.e. 1/10 or 1/20 of the normal charging current. (Then the final charging voltage is reached).
- t_{\max} : maximum load time as safety criterion (120% of the maximum theoretical loading time)
- Temperature: Chargeability of graphite decreases with increasing temperature. Safety shutdown recommended at 55 °C
- Discharge up to the end-of-discharge voltage

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.5 Lade-/Entladung – Einfluss der Batteriechemie

- Ladestrom (I-Phase): typisch 1 C-Rate bei Standardzellen
- Ladespannung (U-Phase): abhängig von der Zellchemie
- Abschaltstrom: typischerweise $C/10$ (oder $C/20$), d. h. 1/10 bzw. 1/20 der normalen Ladestroms. (Dann ist die Ladeschlussspannung erreicht)
- t_{\max} : maximale Ladezeit als Sicherheitskriterium (120 % der max. theor. Ladezeit)
- Temperatur: Ladefähigkeit des Graphits nimmt mit steigender Temperatur ab. Sicherheitsabschaltung bei 55°C empfohlen
- Entladung bis zur Entladeschlussspannung

Kathode / Anode	Ladeschlussspannung	Entladeschlussspannung
LiCoO ₂ / Graphit	4,20 V	3,00 V
LiFePO ₄ / Graphit	3,60 V	2,40 V
LiFePO ₄ / Titanat	2,40 V	1,40 V
LiCoO ₂ / Titanat	2,80 V	1,80 V

1. Lithium battery

1.5 Charge / discharge cycles Influence of the charge rate C

Example: Discharge curve LiMO_2 / graphite

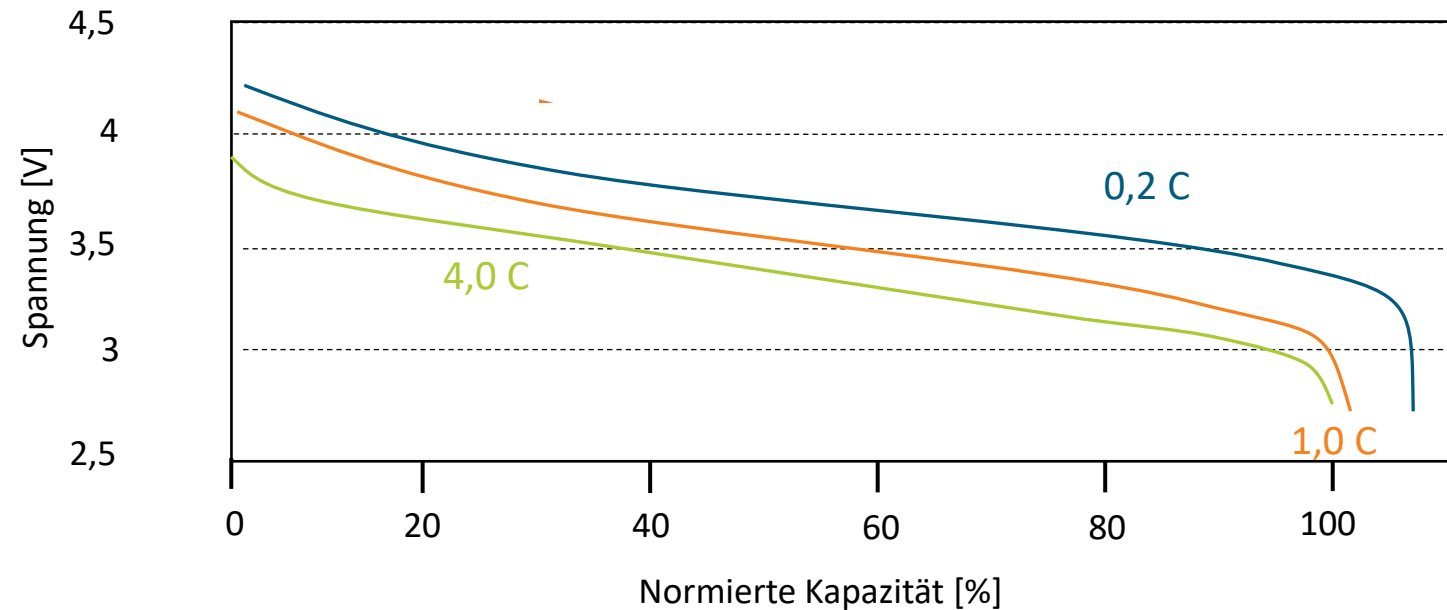
- Higher discharge rate C (higher discharge current) lowers the voltage (internal resistance!)
- When discharging above permissible value (3 V), the voltage collapses

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.5 Lade-/Entladung – Einfluss der Laderate C

Beispiel: Entladekurve LiMO_2 /Graphit

- Höhere Entladerate C (höherer Entladestrom) senkt die Spannung ab (Innenwiderstand!)
- Bei Entladung über zulässigem Wert (3 V) bricht die Spannung ein



1. Lithium battery

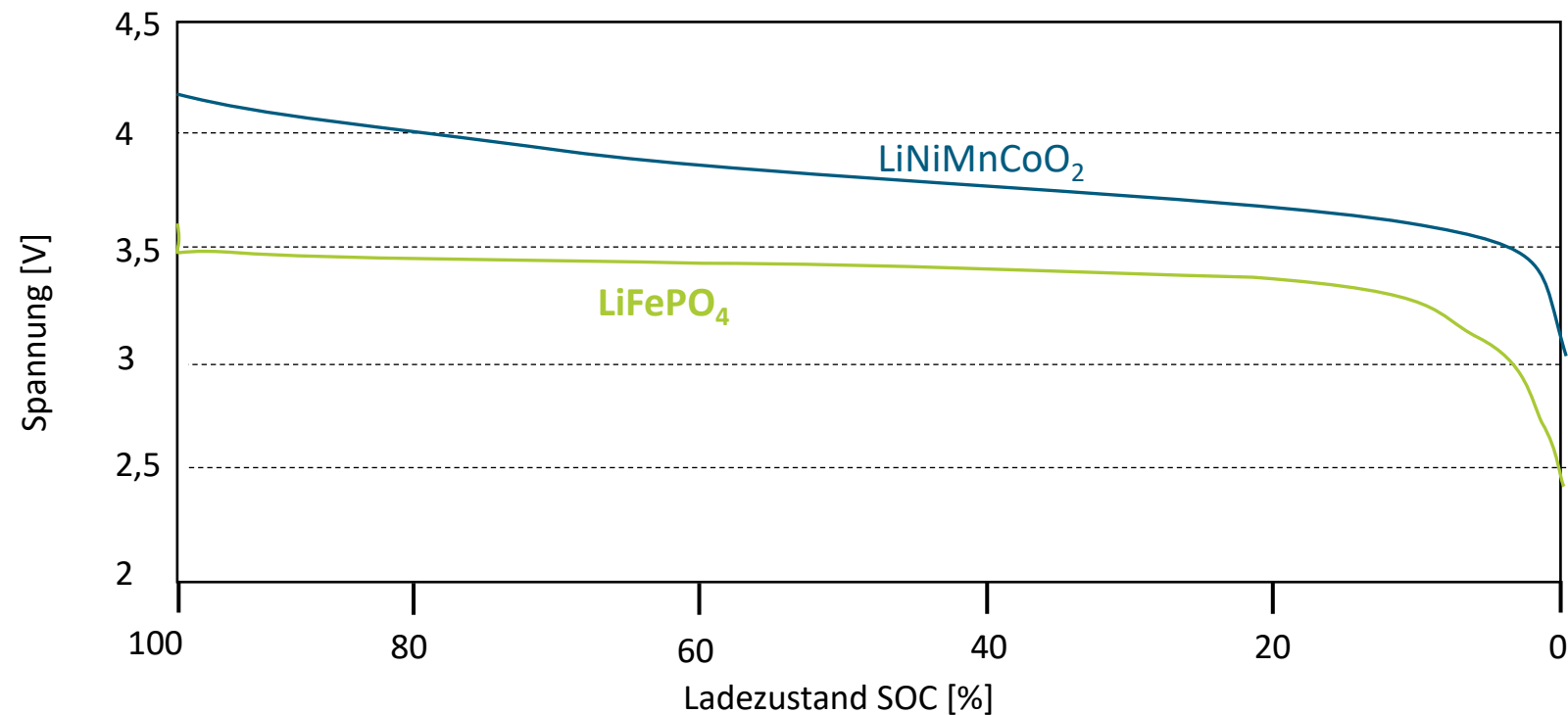
1.5 Charge / discharge cycles Influence of battery chemistry

- Approximately linear relationship between voltage and SOC
- LiFePO_4 , on the other hand, has a flat discharge curve, i.e. the state of charge cannot simply be conducted from the voltage

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.5 Lade-/Entladung – Einfluss der Batteriechemie

- Näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen Spannung und SOC
- LiFePO_4 hat dagegen einen flachen Entladekurvenverlauf, d.h. der Ladezustand kann nicht einfach aus der Spannung abgeleitet werden



1. Lithium battery

1.5 Charge / discharge cycles DOD and cycle life

Example: Discharge curve LiMO_2

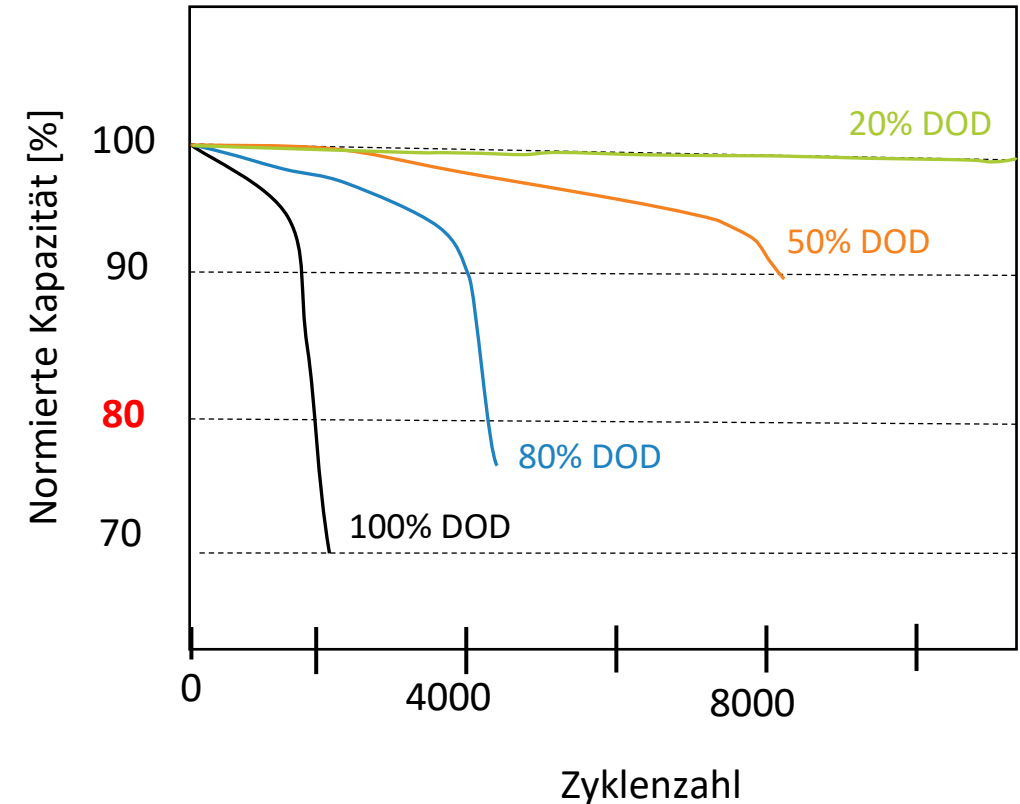
- Lower depth of discharge, e.g. 80% DOD instead of 100% increase cycle life from approx. 2000 cycles to 4000 cycles (corresponds to 3200 full cycles)
- Very low depth of discharge, e.g. 20%, drastically increase cycle life
- Normally end-of-life: 80% capacity

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.5 Lade-/Entladung – DOD und Zykluslebensdauer

Beispiel: Entladekurve LiMO_2

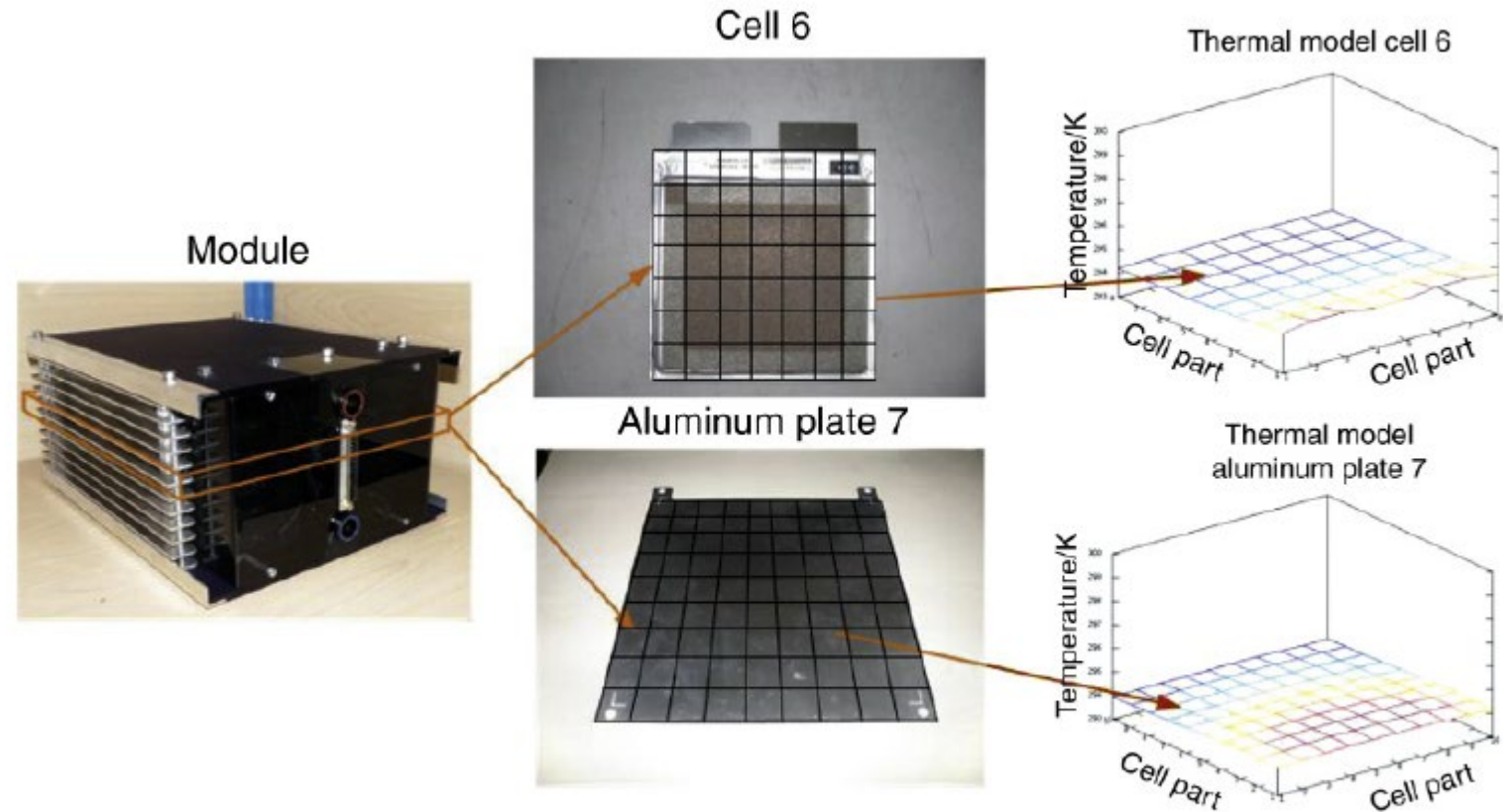
- Geringere Entladetiefe, bspw. 80% DOD statt 100% erhöhen die Zykluslebensdauer von ca. 2000 Zyklen auf 4000 Zyklen (entspricht 3200 Vollzyklen)
- Noch geringere Entladetiefe, bspw. 20%, steigern die Zykluslebensdauer drastisch
- Normalerweise End-of-Life: 80% Kapazität



1. Lithium battery
 1.6 Temperature control - modules with cooling channels

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.6 Temperierung - Module mit Kühlkanäle



Segmentation of lithium-ion cells and aluminum cooling plates for simulation of thermal behavior

Trevor M. Letcher (ed.); „STORING ENERGY: with Special Reference to Renewable Energy Sources“

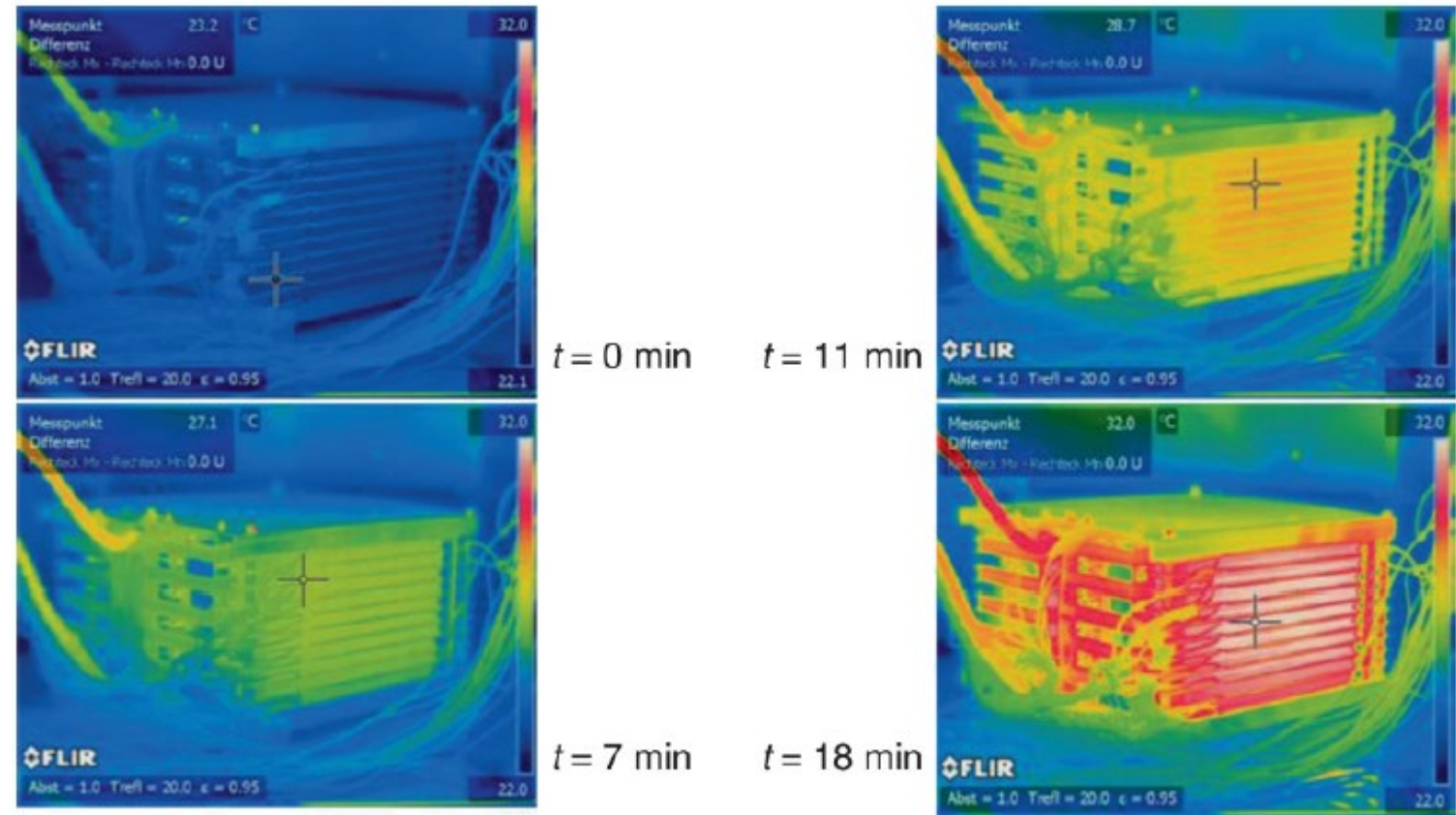
1. Lithium battery

1.6 Temperature control - modules with cooling channels

Temperature distribution

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.6 Temperierung - Module mit Kühlkanäle - Temperaturverteilung



Analysis of a thermal camera with 1C in a climate chamber

Trevor M. Letcher (ed.): „STORING ENERGY: with Special Reference to Renewable Energy Sources“

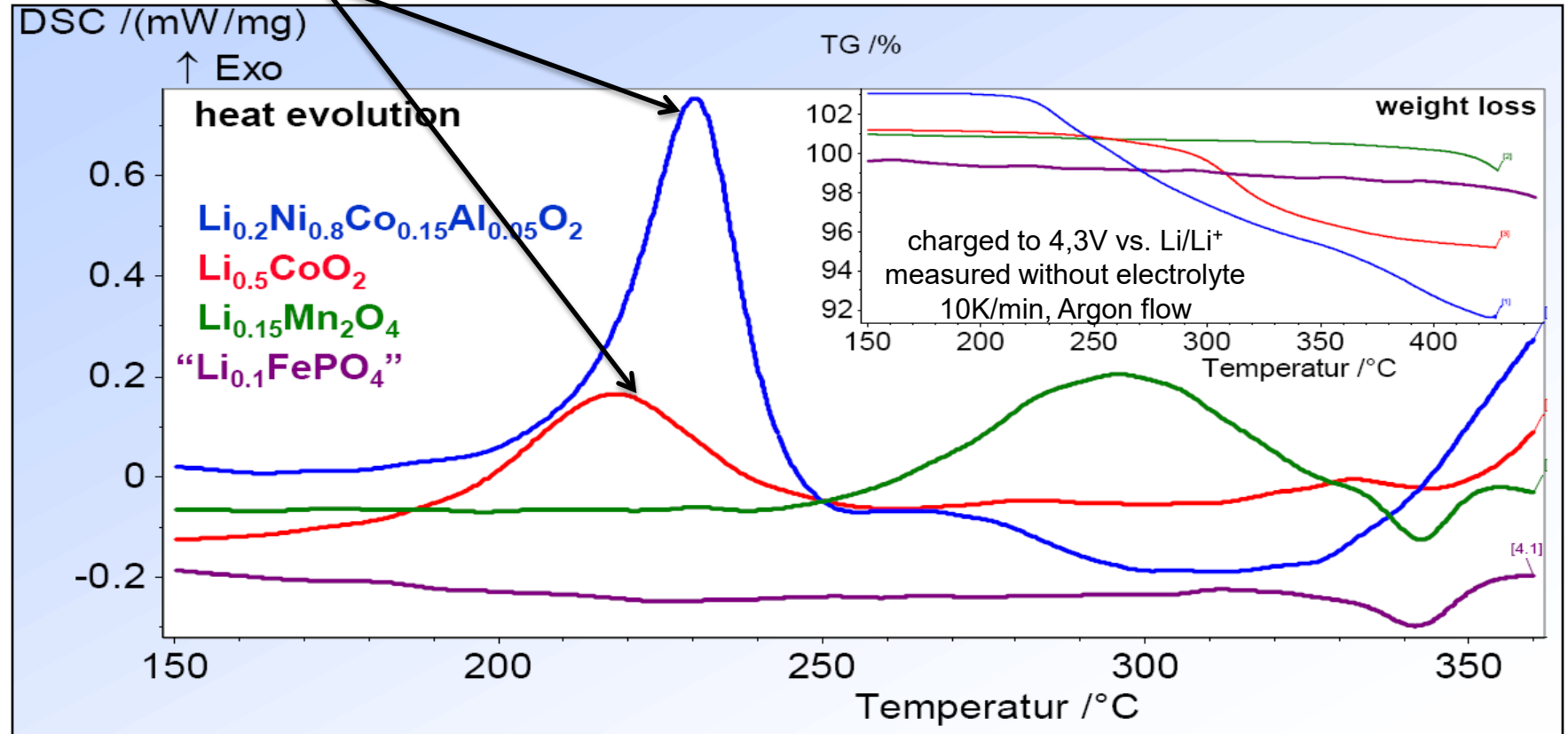
1. Lithium battery
1.7 Risks: damages – Thermal Runaway

Thermal Stability of Cathode Materials on Heating →
Oxygen Delivery Results in “Thermal Runaway”

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.7 Risiko: Schädigungen - Thermal Runaway

Thermische Stabilität von Kathodenmaterialien beim Erhitzen
→ Sauerstoffabgabe führt zu „Thermal Runaway“



Measurement at ZSW: J. Power Sources 119-121 (2003), 247

1. Lithium battery

1.7 Risks: damages – Thermal Runaway

60°C: Most cells are not laid out for operating and storage temperatures above 60° C.

70-90°C: Most commercially available available LiB cells show self-heating at temperatures from about 80°C at 100% SOC (state of charge) (130°C at 0% SOC).

Decomposition of the solid-electrolyte interface; exothermic reaction and gas formation due to electrolytic decomposition.

Low-boiling components in the electrolyte start to evaporate above 80 °C and lead to a pressure build-up which can cause the cells to burst.

130-150°C: Separator made of PE, PP or PE/PP closes the pores (shutdown).

>150°C: Separator melts, additional heating due to partial short circuit

130 – 250 °C: Start of exothermic reaction of the decomposing cathode material with the electrolyte.

Release of small amounts of oxygen (lithium iron phosphate is thermally stable; no desorption of oxygen and exothermic reaction with the electrolyte).

Pressure increase in the cell due to evaporation and decomposition of the electrolyte.

Inflation of pouch cells and opening of prismatic cells.

Circular cells have a venting device in the lid (releasing at approx. 14 bar).

Leaking decomposition gases are flammable, but not yet self-igniting - sufficient oxygen and ignition source are required.

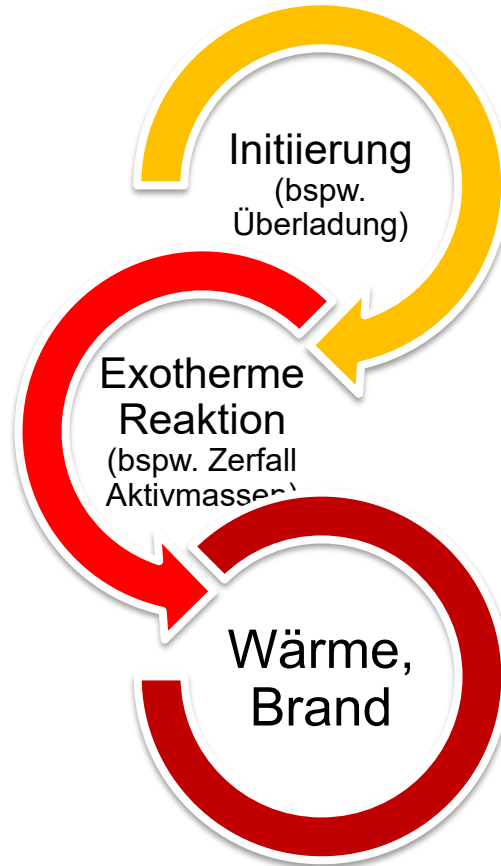
400-500°C: Self-ignition of the electrolyte in an atmospheric environment.

>600°C: Melting of the aluminum current arrester (cathode)

Alloy formation of the liquid aluminum with the copper current collector (anode)

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.7 Risiko: Schädigungen - Thermal Runaway



Temperatur	Ereignis und Bemerkung
60 °C	<ul style="list-style-type: none"> Die meisten Zellen sind nicht für Betriebs- und Lagertemperaturen über 60° C ausgelegt.
70 – 90 °C	<ul style="list-style-type: none"> Die meisten handelsüblichen LiB-Zellen zeigen Selbsterhitzung bei Temperaturen ab etwa 80° C bei 100 % SOC (state of charge) (130 °C bei 0 % SOC). Zersetzung der SEI-Grenzschicht (solid-electrolyte-interface); exotherme Reaktion und Gasbildung durch Elektrolysezersetzung. Tiefsiedende Bestandteile im Elektrolyt beginnen oberhalb von 80 °C zu verdampfen und führen zum Druckaufbau, der die Zellen bersten lassen kann.
130 – 150 °C	<ul style="list-style-type: none"> Separator aus PE, PP oder PE/PP verschließt die Poren (shutdown).
> 150 °C	<ul style="list-style-type: none"> Separator schmilzt, zusätzliche Erwärmung aufgrund von partiellem Kurzschluss
130 – 250 °C	<ul style="list-style-type: none"> Beginn exothermer Reaktion des sich zersetzenden Kathodenmaterials mit dem Elektrolyten. Freisetzung von geringen Mengen Sauerstoff (Lithiumeisenphosphat ist thermisch stabil; keine Desorption von Sauerstoff und exotherme Reaktion mit dem Elektrolyten) Druckanstieg in der Zelle durch Verdampfung und Zersetzung des Elektrolyts. Aufblähen von Pouchzellen und Öffnen prismatischer Zellen. Rundzellen haben eine Entlüftungseinrichtung im Deckel (Bei ca. 14 bar auslösend) Austretende Zersetzungsgase sind zündfähig, allerdings noch nicht selbstentzündlich – ausreichend Sauerstoff und Zündquelle sind erforderlich.
400 – 500 °C	<ul style="list-style-type: none"> Selbstentzündung des Elektrolyten in atmosphärischer Umgebung.
> 600 °C	<ul style="list-style-type: none"> Schmelzen des Aluminium-Stromableiters (Kathode) Legierungsbildung des flüssigen Aluminiums mit dem Kupfer-Stromableiter (Anode)

Quelle: Safe Treatment of Lithium-based Batteries through Thermal Conditioning, Reiner Thomas Skoja, 2020 https://www.vivis.de/wp-content/uploads/RuR13/2020_RuR_506-523_Sojka.pdf

1. Lithium battery

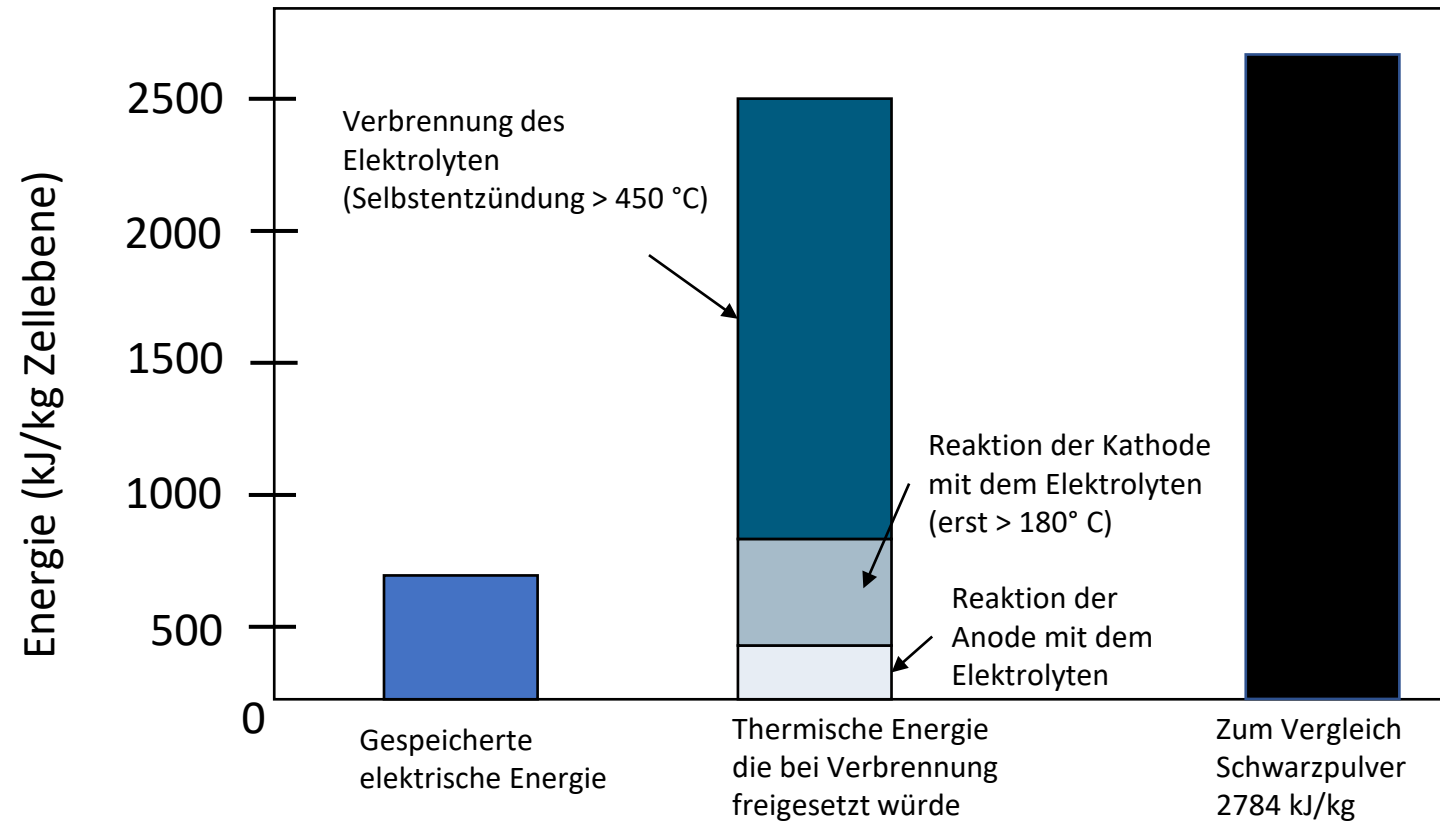
1.7 Risks: damages – Thermal Runaway

Energy content of Li cells electrical + thermodynamic

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.7 Risiko: Schädigungen - Thermal Runaway

Energieinhalt von Li-Zellen elektrisch + thermodynamisch



1. Lithium battery
1.7 Risks: Overheating

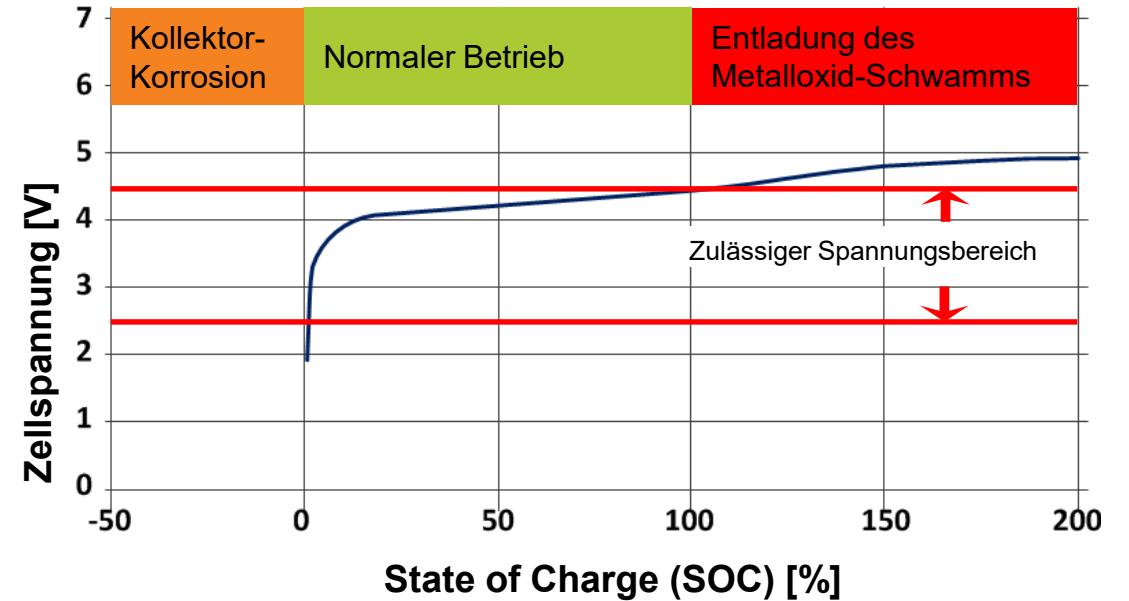
Risks

Most accidents are caused by a malfunction of the charge/discharge electronics (deep discharge, overcharge) or due to overheating

1. Lithium-Ionen-Akkumulator
1.7 Risiko: Überhitzung

Risiken

- Die meisten Unfälle entstehen durch eine Fehlfunktion der Lade/Entlade-Elektronik (Tiefentladung, Überladung)
- oder durch Überhitzung



Batteriebrand eines Tesla Elektroautos

<https://www.youtube.com/watch?v=W4J5bWv2-QY>

1. Lithium battery

1.7 Risks: Overheating

Increase in the passive safety of the cells

- Improved overpressure valves or predetermined breaking points
- Use of ceramic separators
- LiFePO_4 as inherently safe material

Active safety

- Voltage monitoring of each individual cell
- Accurate charge and discharge management
- Temperature monitoring and cooling concepts

Battery management

- Manufacturing tolerances, different cell temperatures in the battery pack generate self-discharge currents in the pack.
- Since deep discharge as well as overcharge can lead to damage or even fire, the cell with the highest or lowest SOC (state of charge) limits operation.

Monitoring measures

- Cell voltage and current monitoring
- Temperature monitoring
- Cell balancing

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

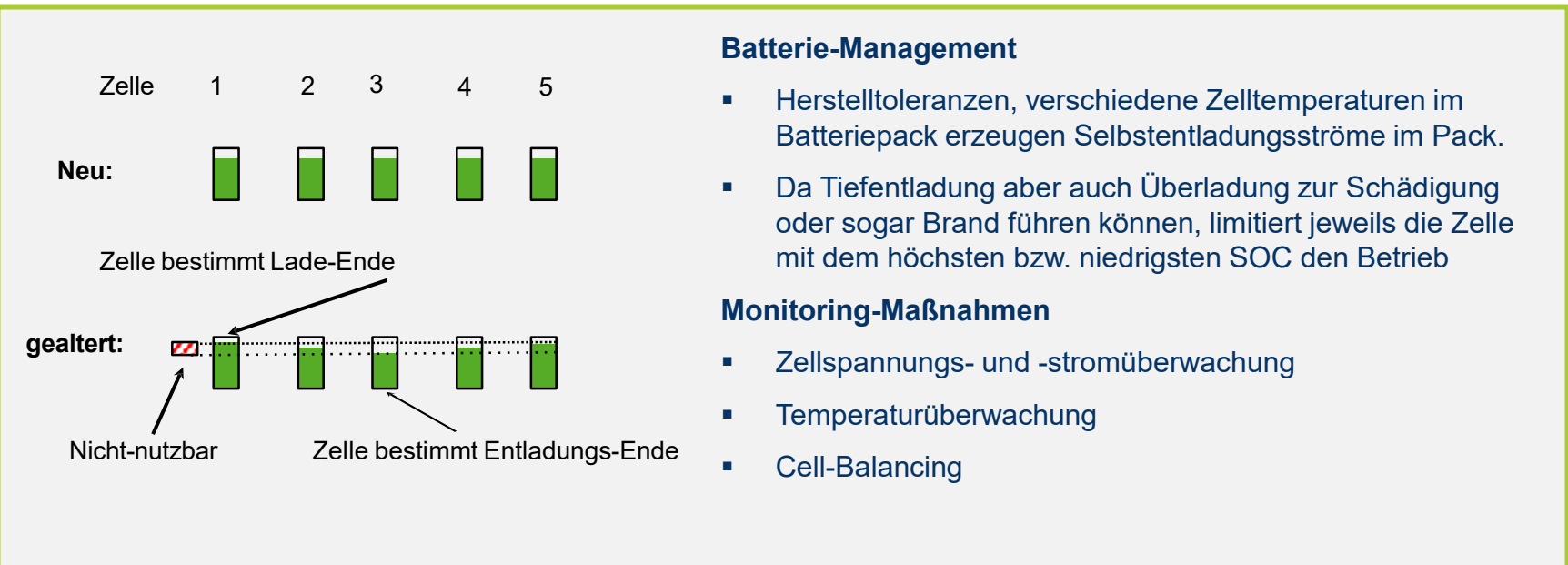
1.7 Risiko: Überhitzung

Erhöhung der passiven Sicherheit der Zellen

- Verbesserte Überdruckventile bzw. Sollbruchstellen
- Verwendung von keramischen Separatoren
- LiFePO_4 als inhärent sicheres Material

Aktive Sicherheit

- Spannungsüberwachung jeder einzelnen Zelle
- Genaues Lade- und Entlademanagement
- Temperaturüberwachung und Kühlkonzepte



Batterie-Management

- Herstelltoleranzen, verschiedene Zelltemperaturen im Batteriepack erzeugen Selbstentladungsströme im Pack.
- Da Tiefentladung aber auch Überladung zur Schädigung oder sogar Brand führen können, limitiert jeweils die Zelle mit dem höchsten bzw. niedrigsten SOC den Betrieb

Monitoring-Maßnahmen

- Zellspannungs- und -stromüberwachung
- Temperaturüberwachung
- Cell-Balancing

1. Lithium battery

1.8 Application examples of large batteries

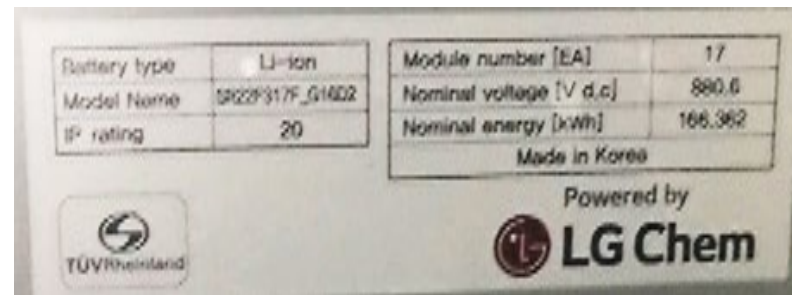
South Korea, Jeju Island, KIER

- LG lithium-ion battery
- 6 MW and 18 MWh
- Four rows of 30 "racks" each with 17 slots (4x30x17=2040 slots), each slot about 8.8 kWh and 3 kW.
- Discharge is 92% as between 3% and 95% DOD is cycled.
- Room temperature is constant 23°C.
- Cost approx. 6 million US \$

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.8 Anwendungsbeispiel – Großbatterien, Südkorea, Jeju Island, KIER

- LG Lithium-Ionen Batterie
- 6 MW und 18 MWh
- Vier Reihen mit je 30 „Racks“ mit je 17 Einschüben (4x30x17=2040 Einschübe), je Einschub ca. 8,8 kWh und 3 kW.
- Entladung ist 92% da zwischen 3% und 95% DOD zyklisiert wird.
- Raumtemperatur ist konstant 23°C.
- Kosten ca. 6 Mio. US \$



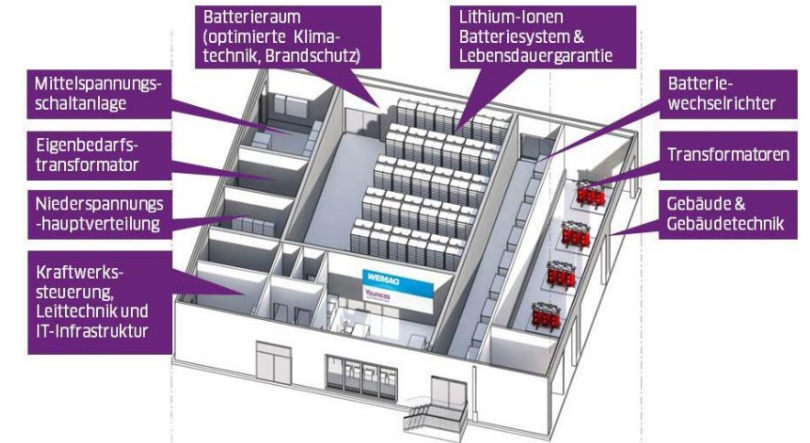
Prof. Christian Doetsch, Fraunhofer UMSICHT

1. Lithium battery
1.8 Application examples of large batteries

WEMAG battery, Berlin

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.8 Anwendungsbeispiel – Großbatterien, WEMAG Speicher, Berlin



Prof.

Energy Storage | #6 Lithium Ion based Batteries

1. Lithium battery

1.8 Application examples of large batteries

WEMAG battery, Berlin

- Location: Schwerin, Germany
- 5 MW / 5 MWh
- 25,600 lithium-ion cells (manganese oxide)
- Application: Primary control power
- Project: 09/2013 - 09/2014
- Room temperature 12-18°C
- Depth of discharge: up to 75%
- Cost 4.5 Mio. €
- !Usable capacity only 4 MWh
- !Efficiency only 60% (cooling, standby losses, transformer etc.)

Material and energy balance

Around 210 MWh were required to operate the power plant in the first year of operation. This corresponds to an average output of around 24 kW. This is mainly used for the computing technology and air conditioning.

The system balance is made up of the energy fed in minus the energy fed back. Over the first year, 1,333 MWh was drawn from the power grid and 784 MWh was fed back into it. ¹¹

¹¹ Overall efficiency approx. 60%

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.8 Anwendungsbeispiel – Großbatterien, WEMAG Speicher, Berlin

- Ort: Schwerin, Deutschland
- 5 MW / 5 MWh
- 25.600 Lithium-Ionen-Zellen (Manganoxid)
- Anwendung: Primärregelleistung
- Projekt: 09/2013 - 09/2014
- Raumtemperatur 12-18°C
- Entladetiefe: bis 75%
- Kosten 4,5 Mio. €

! Nutzbare Kapazität nur 3,75 MWh

! Effizienz nur 60%
(Kühlung, Standby-Verluste, Trafo etc)



Klimazonen im BSKW



Batteriespeicherpark von innen: In den insgesamt 1.600 Trays verbergen sich 25.600 Lithium-Manganoxid-Zellen

3.2. Stoff- und Energiebilanz

Für den Betrieb des Kraftwerkes wurden im ersten Betriebsjahr rund 210 MWh benötigt. Das entspricht einer mittleren Leistung von etwa 24 kW. Diese wird hauptsächlich für die Rechen-technik und die Klimatisierung aufgewendet.

Die Systembilanz setzt sich aus den eingespeisten abzüglich den rückgespeisten Energiemengen zusammen. Über das erste Jahr wurden 1.333 MWh aus dem Stromnetz bezogen und 784 MWh in dieses wieder eingespeist. ¹¹

¹¹ Gesamtwirkungsgrad ca. 60%.

1. Lithium battery

1.8 Application examples of large batteries

Tesla traction battery

- 18,650 Cell from LG, diameter 18 mm, a length of 65 mm. This size has been produced billions of times for laptop and notebook computers.
- Tesla Model S Battery Module – 22.8 Volt, 5.3 kWh (232 Ah), 26 kg, 66.55 cm x 30.226 cm x 7.874 cm
- Total battery: more than 7,700 cells (Model S), individually connected and monitored

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.8 Anwendungsbeispiel – Tesla Traktionsbatterie

- 18650 Cell from LG, Durchmesser 18 mm, eine Länge von 65 mm. Diese Größe wurde schon milliardenfach für Laptop- und Notebook-Computer produziert.
- Tesla Model S Battery Module - 22.8 Volt, 5.3 kWh (232 Ah), 26 kg, 66,55 cm x 30,226 cm x 7,874 cm
- Gesamtbatterie: mehr als 7700 Zellen (Modell S), die einzeln verschaltet und überwacht werden



<https://teslamotorsclub.com/tmc/threads/model-3-battery-size.67538/page-36>

1. Lithium battery

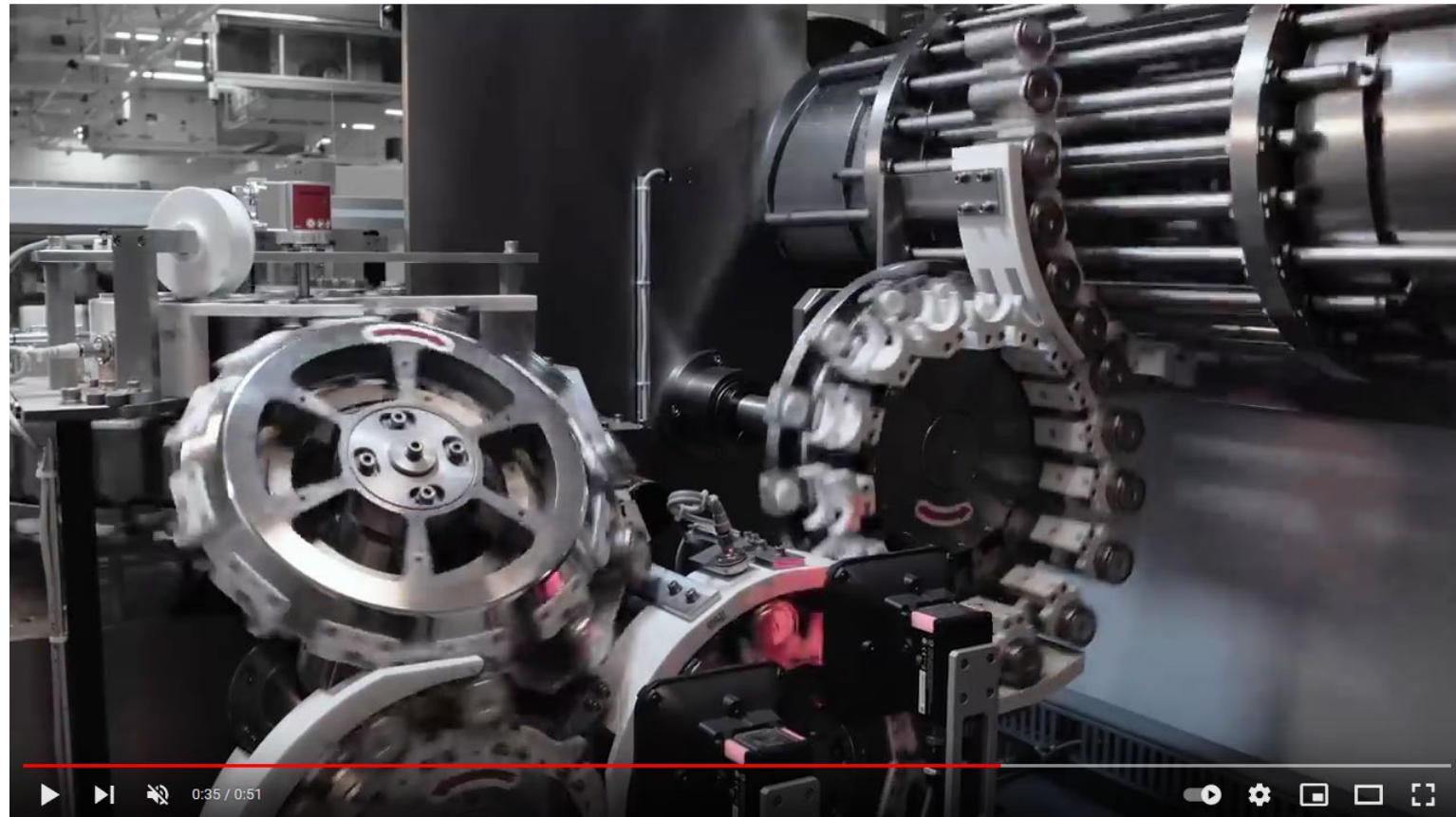
1.8 Application examples of large batteries

Tesla traction battery

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

1.8 Anwendungsbeispiel – Tesla Traktionsbatterie

- Produktion der Tesla-Batterien (Werbevideo!) [0:00-0:51]



https://www.youtube.com/watch?v=zB8_HbrxUi8

1. Lithium battery

1.9 Summary

- Energy storage in lithium-ion batteries is based on the reversible storage and removal of Li ions in active materials by electrochemical redox reactions. This is called intercalation.
- As active materials, various compounds are possible for positive and negative electrodes. Therefore, Li cells vary in cell voltage and specific capacity
- The positive electrode mostly consists of LiMO_2 , LiMn_2O_4 or LiFePO_4
- The negative electrode is made of graphite or amorphous carbon
- Typical cell voltage 2.3-3.9V; Typical capacity 110-190 Ah / kg
- Electrolytes are usually liquid and consist of conductive salts (such as LiPF_6) and organic solvents
- Separator material is usually plastic (PE, PP) or other fabrics with coatings
- Lower discharge depths (DOD) dramatically increase cycle life
- Li-Batteries have to be operated at level-temperature to avoid overheating and aging
- Some Li-ion cells are at risk of "thermal runaway"
- MW-scale could be addressed by battery modules.

1. Lithium-Ionen-Akkumulator

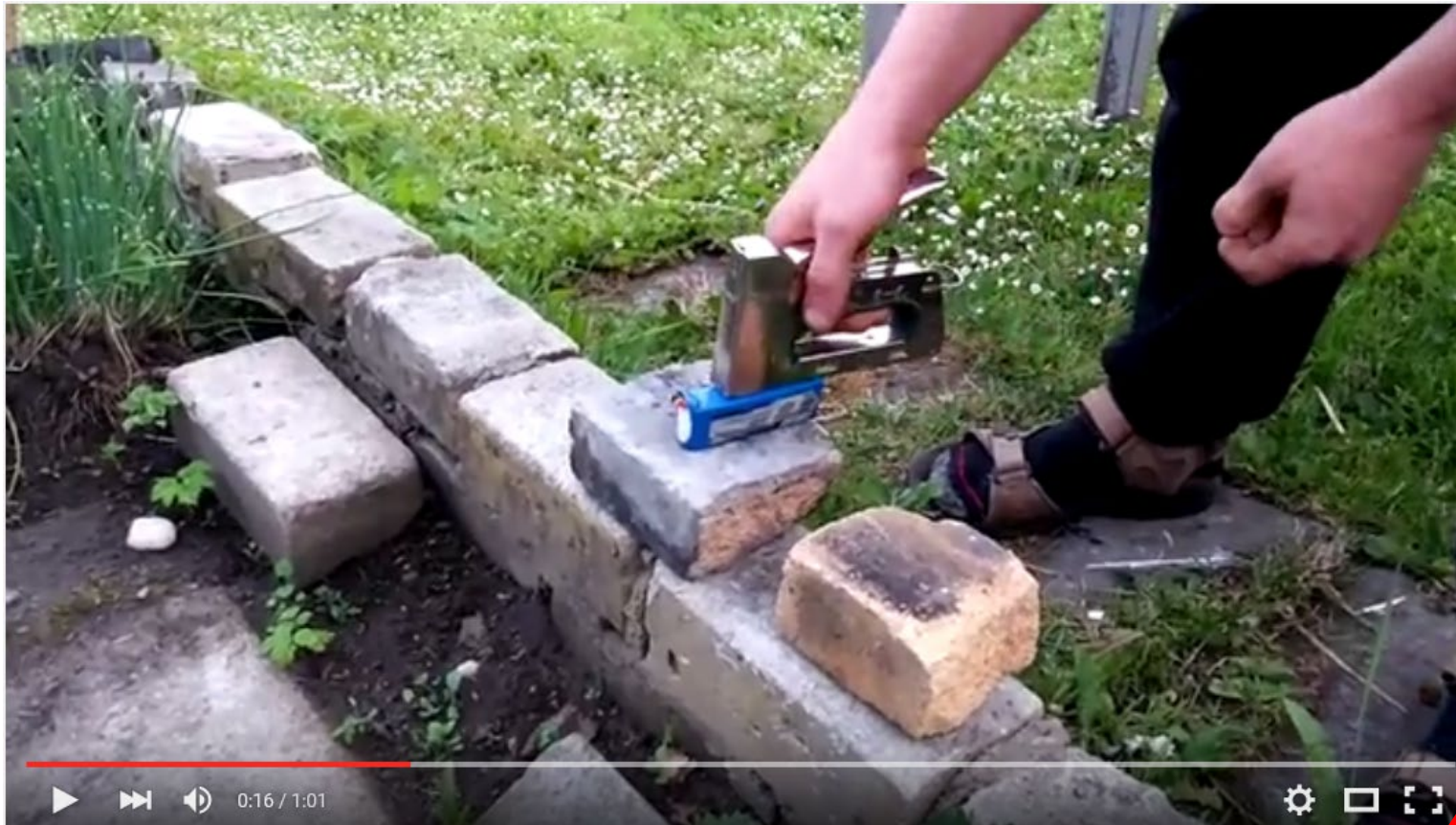
1.9 Kurzzusammenfassung / „Take aways“

1. Die Energiespeicherung in Lithium-Ionen-Akkumulatoren beruht auf der reversiblen Ein- und Auslagerung Li-Ionen in Aktivmaterialien durch elektrochemische Redoxreaktionen. Dies wird als Interkalation bezeichnet.
2. Als Aktivmaterialien sind für positive und negative Elektrode verschiedene Verbindungen möglich. Daher variieren Li-Zellen in der Zellspannung und spezifischen Kapazität
3. Die positive Elektrode besteht zumeist aus LiMO_2 , LiMn_2O_4 oder LiFePO_4
4. Die negative Elektrode besteht aus Graphiten oder amorphen Kohlenstoff
5. Typische Zellspannung 2,3 – 3,9 V, Typische Kapazität 110-190 Ah/kg
6. Elektrolyte sind meist flüssig und bestehen aus Leitsalzen (wie LiPF_6) und organischen Lösemitteln
7. Separatormaterial ist meist Kunststoff (PE, PP) oder auch andere Gewebe mit Beschichtungen
8. Geringere Entladetiefen (DOD) erhöhen die Zyklenlebensdauer drastisch
9. Li-Ionen-Zellen sind im Regelfall zu temperieren um Überhitzung und vorzeitige Alterung zu vermeiden.
10. Einige Li-Ionen Zellen weisen die Gefahr des „Thermal Runaway“ auf
11. Li-Ionen-Batterien können als Module auch zu Großspeichern im MW-Bereich aufgebaut werden

Weiterführende Literatur

Further Reading

VIDEO: „Li-Ion battery explosion“ [0:00 – 1:01] 



<https://youtu.be/zqV6zEO7hEQ>

BITTE NICHT NACHMACHEN !!!

Stoff	Eigenschaften
Lithium-Interkalations-Verbindung (Li _{1,0} C ₆)	Graphit ist sicherer als metallisches Lithium, allerdings besteht die Gefahr, dass sich besonders bei hohen Strömen ebenfalls dendritische Lithiumpartikel bilden, die zum internen Kurzschluss und thermischen Zersetzung der Zelle führen können. <ul style="list-style-type: none"> • Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * in fester Form unbedenklich * als Feinstaub und Nano-Partikel bedenklich
Lithium-Titanat (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	<ul style="list-style-type: none"> • Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * leicht reizend für die Atemwege * Nanokristalle können aufgrund ihrer geringen Größe toxisch wirken
Ethylencarbonat (EC, C ₃ H ₄ O ₃)	Flammpunkt: 143 °C, Zündtemperatur: 450 °C, Dampfdruck: 21 Pa (20 °C). <ul style="list-style-type: none"> • Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * verursacht schwere Augenreizung * schwach wassergefährdend (WGK 1)
Propylencarbonat (PC, C ₄ H ₆ O ₃)	Flammpunkt: 135 °C, Zündtemperatur: 430 °C, Dampfdruck: 4 Pa (20 °C), 130 Pa (50 °C). <ul style="list-style-type: none"> • untere Explosionsgrenze: 1,9 Vol. %, obere Explosionsgrenze: keine Angabe • Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * verursacht schwere Augenreizung * schwach wassergefährdend (WGK 1)
Dimethylcarbonat (DMC, C ₃ H ₆ O ₃)	leichtentzündlich, leichtflüchtig <ul style="list-style-type: none"> • Flammpunkt: 16,7 °C, Zündtemperatur: 455 °C Dampfdruck: 5.300 Pa (20 °C). • untere Explosionsgrenze: 4,22 Vol. %, obere Explosionsgrenze: 12,87 Vol. % • Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * reizende Wirkungen, Übelkeit, Rausch, Bewusstlosigkeit, Atemstillstand * schwach wassergefährdend (WGK 1)

Stoff	Eigenschaften
Diethylcarbonat (DEC, C ₅ H ₁₀ O ₃)	<ul style="list-style-type: none"> • leichtentzündlich, flüchtig • Flammpunkt: 25 °C, Zündtemperatur: 445 °C • Dampfdruck: 1.100 Pa (20 °C). • untere Explosionsgrenze: 1,4 Vol. %, obere Explosionsgrenze: 11,7 Vol.-% • Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * geringe Toxizität * schwach wassergefährdend (WGK 1)
Ethylmethylcarbonat (EMC, C ₄ H ₈ O ₃)	leichtentzündlich, leichtflüchtig <ul style="list-style-type: none"> • Flammpunkt: 21 °C, Zündtemperatur: 443 °C • Dampfdruck: 3.600 Pa (25 °C). • Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * reizend * schwach wassergefährdend (WGK 1)
Lithiumhexafluorophosphat (LiPF ₆)	Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden * stark wassergefährdend (WGK 3)
Lithiumcobaltdioxid (LiCoO ₂)	bei hohen Temperaturen und Überlastung starke exotherme Reaktion unter Sauerstoffabgabe aufgrund der Zersetzung <ul style="list-style-type: none"> • Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * reizend, gesundheitsgefährdend * Cobaltsalze können zu Kardiomyopathie (Herzmuskelerkrankung) führen * möglicherweise krebserregend
Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid Li(Ni _x Co _y Mn _z O ₂)	Toxizität und Wassergefährdung: <ul style="list-style-type: none"> * giftig, Co, Ni in der Verbindung * Wassergefährdung: keine Angabe

Quelle: Safe Treatment of Lithium-based Batteries through Thermal Conditioning, Reiner Thomas Skoja, 2020 https://www.vivis.de/wp-content/uploads/RuR13/2020_RuR_506-523_Sojka.pdf

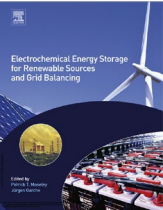
Weiterführende Literatur

Further Reading



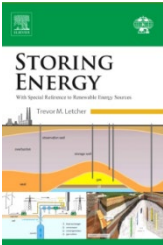
Michael Sterner, Ingo Stadler (Hrsg.); „Energiespeicher – Bedarf – Technologien – Integration“

- Kapitel 7.4 Lithium-Batterien



Moseley, P.T.; Garch J. [Hrsg./Ed.]: „Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing“

- Chapter 16 “Lithium Battery Energy Storage”



Trevor M. Letcher (ed.); „STORING ENERGY: with Special Reference to Renewable Energy Sources“

- Part C: Chapter 3 „3 DEVELOPMENT OF LITHIUM-ION BATTERY STORAGE SYSTEMS “



Eisner, Sauer et al.; „Energiespeicher“, Schriftenreihe Energiesystem der Zukunft

- Kapitel 2 „Elektrochemische Energiespeicher“

Siehe auch Moodle

Weiterführende Literatur

Further Reading



BMW, VDE, DKE; „Kompendium: Li-Ionen Batterien“








<https://www.dke.de/resource/blob/933404/fa7a24099c84ef613d8e7afd2c860a39/kompendium-li-ionen-batterien-data.pdf>

Siehe auch Moodle



Ausfelder et al. „Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung“
Kapitel 4.3 „Technologien zur Speicherung in Form elektrochemischer Energie“

Siehe auch Moodle

†CC-Lizenzen	Bezeichnung	Version	Link zum Lizenz-/Vertragstext
	CC0 Bedingungslose Lizenz	Vers. 1.0	https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/legalcode
	CC-BY Attribution (Namensnennung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by/1.0/legalcode
	CC-BY-SA Attribution Share Alike (Namensnennung-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-ND Attribution No Derivatives (Namensnennung-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nd/1.0/legalcode
	CC-BY-NC Attribution Non Commercial (Namensnennung-Nicht kommerziell)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-SA Attribution Non Commercial Share Alike (Namensnennung-Nicht kommerziell-Weitergabe unter gleichen Bedingungen)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/1.0/legalcode
	CC-BY-NC-ND Attribution Non Commercial No Derivatives (Namensnennung-Nicht kommerziell-Keine Bearbeitung)	Vers. 4.0 Vers. 3.0 Vers. 2.0 Vers. 1.0	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/legalcode http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/1.0/legalcode

Prof. Dr. Christian Doetsch

Lehrstuhl »Cross Energy Systems«

c/o Fraunhofer UMSICHT
+49 208 8598-1195

christian.doetsch@rub.de

QR-Code: Business Card



ORCA.nrw

Technology
Arts Sciences
TH Köln

RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

Hochschule
Bonn-Rhein-Sieg

Hochschule Düsseldorf
University of Applied Sciences
HSD

ISEA

Stromrichter-
technik und
Elektrische
Antriebe

RWTH AACHEN
UNIVERSITY

FH AACHEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Ein Kooperationsvorhaben empfohlen durch die:



INNOVATION DURCH KOOPERATION

Gefördert durch:

Ministry of Culture and Science
of the State of
North Rhine-Westphalia



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.
All logos and explicitly marked elements used are excluded from this license. www.creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0