

# **Lithium Polymer Akku-Technologie**

## **Eine Einführung**

Dipl.-Ing. Frank Siegert

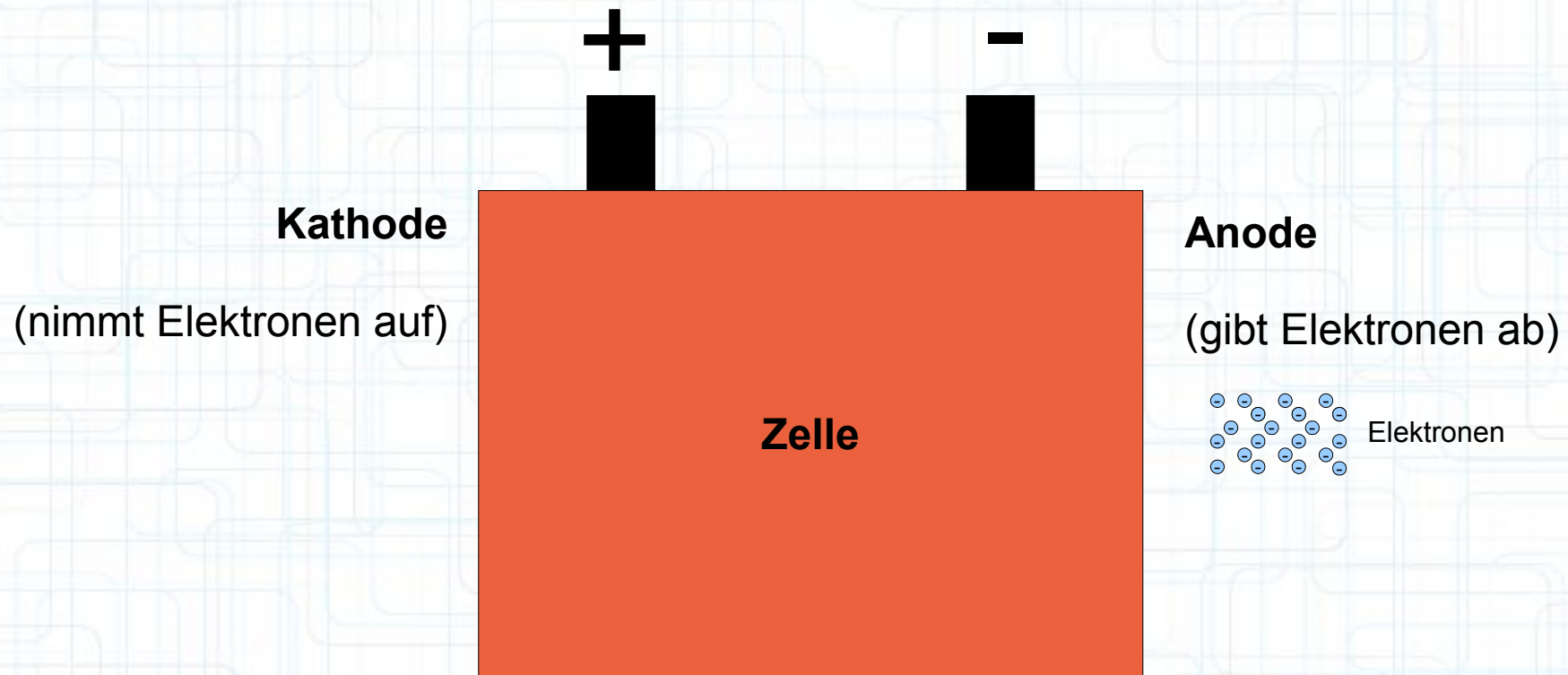
# Lithium polymer battery technology

## An Introduction

Frank Siegert (M Eng)<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Diplomingenieur is not exactly the same but this is the closest US equivalent.

# Von Aussen



# From Outside

## Cathode

(accepts electrons)

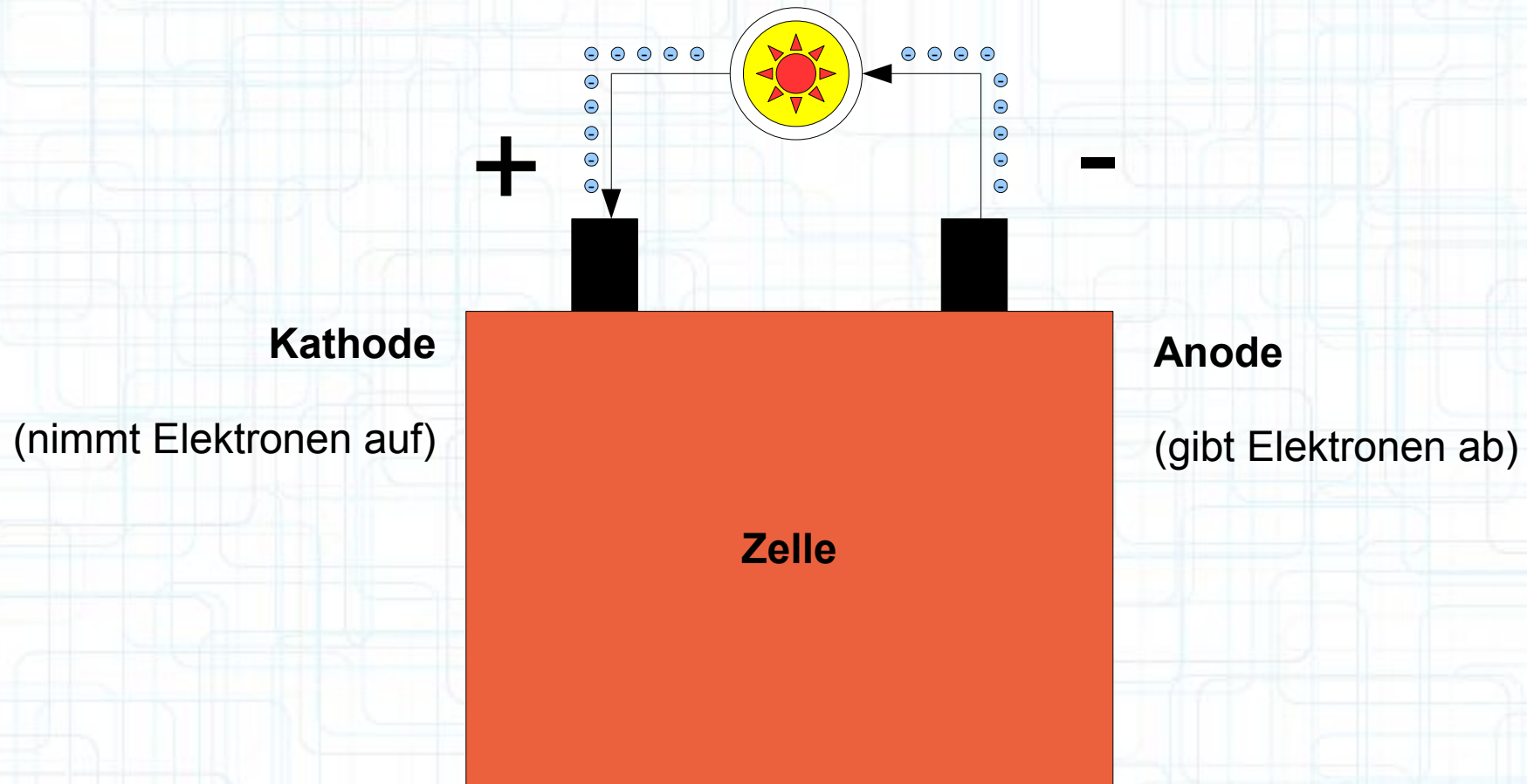
cell

## Anode

(loses electrons)

.. Electron

# Entladen - Aussen



# Discharge - External

## Cathode

(accepts electrons)

cell

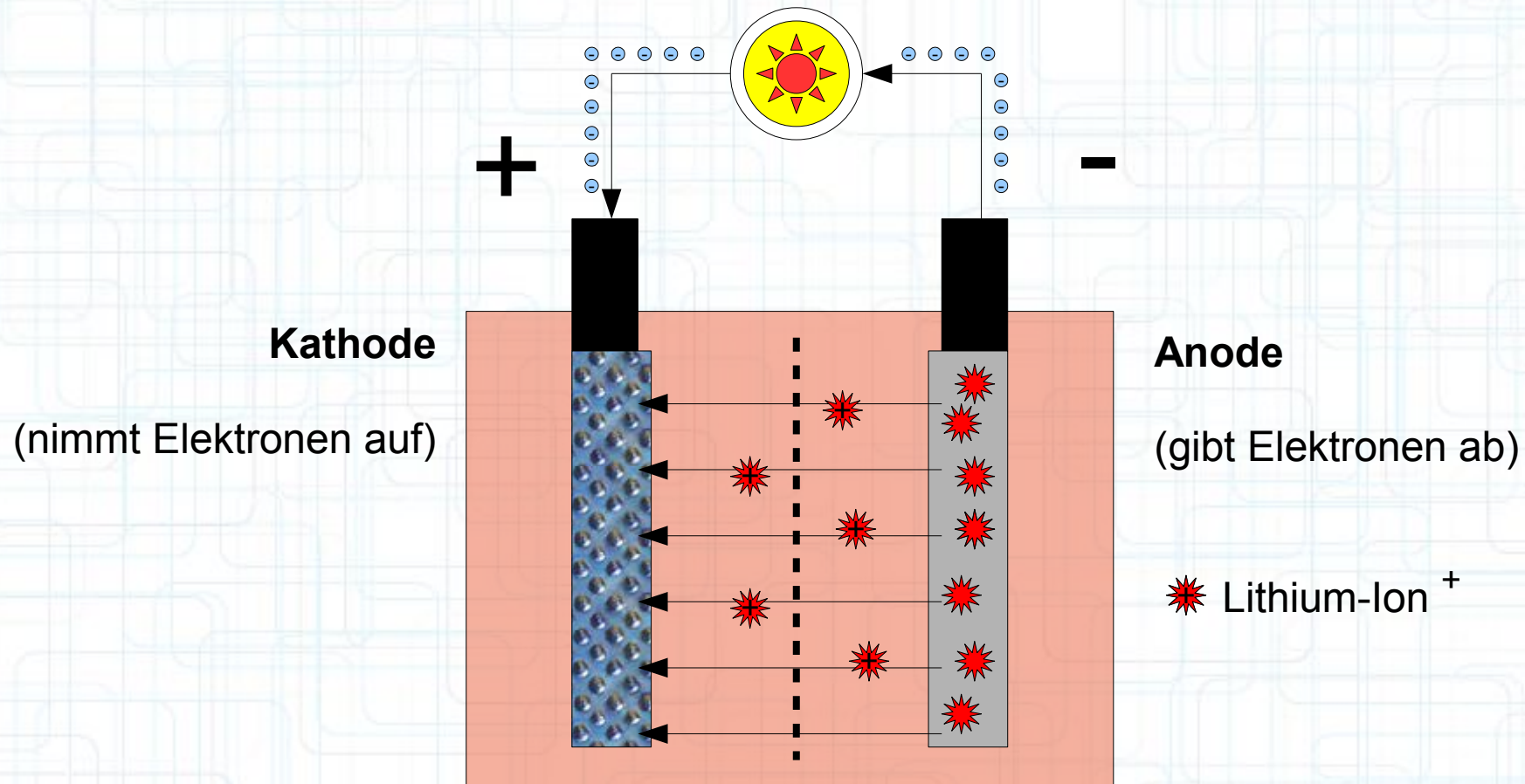
## Anode

(loses electrons)

..Electron



# Entladen - Innen



Elektronen fließen ausserhalb,  
 $\text{Li}^+$ -Ionen fließen innerhalb.

Für Elektronen ist die Zelle ein Nichtleiter.

# Discharge - Internal

## **Cathode**

(accepts electrons)

Electrons flow outside, Li<sup>+</sup> ions flow inside

For electrons, the cell is a non-conductor

## **Anode**

(loses electrons)



# Was fließt in der Zelle?

# Periodensystem der Elemente

Hauptgruppe(1-2)

I.

II.

Beschreibung:

Aggregatzustände:

Stoffgruppen:

Stofffreien:

III.

IV.

V.

VI.

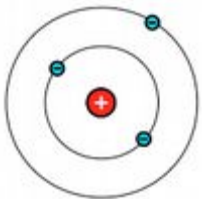
VII.

VIII.

Hauptgruppe(3-8)

1	2																	3					
H	He																	He					
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	Lanthanoide (57-71)		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Actinoide (89-103)		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo					
Lanthanoide (57-71)		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
Actinoide (89-103)		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

Quelle: Wikipedia: PSE, Julien Kluge, Hochwertiges Periodensystem der Elemente.



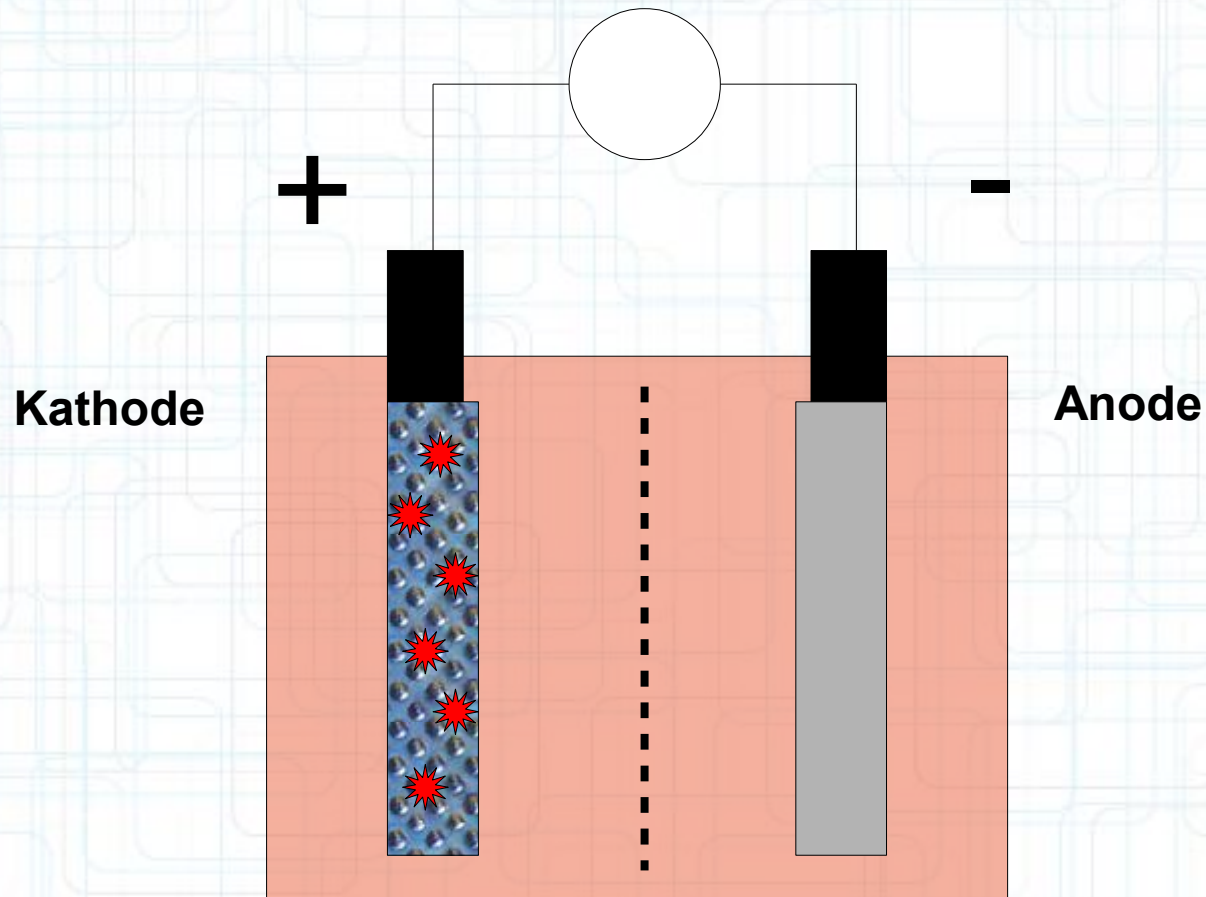
Lithium nach Wasserstoff und Helium das leichteste Element, Alkalimetall, 3 Protonen im Kern, 3 Elektronen in der Hülle.

Lithium-Ion hat 3 Protonen im Kern aber nur 2 Elektronen in der Hülle. Ist damit „positiv“ geladen.

# What flows in the cell?

Lithium after hydrogen and helium is the lightest element, an alkali metal, 3 protons in the nucleus, 3 electrons in the shell. Lithium-ion has 3 protons in the nucleus but only 2 electrons in the shell. Making it positively charged.

# Leere Zelle



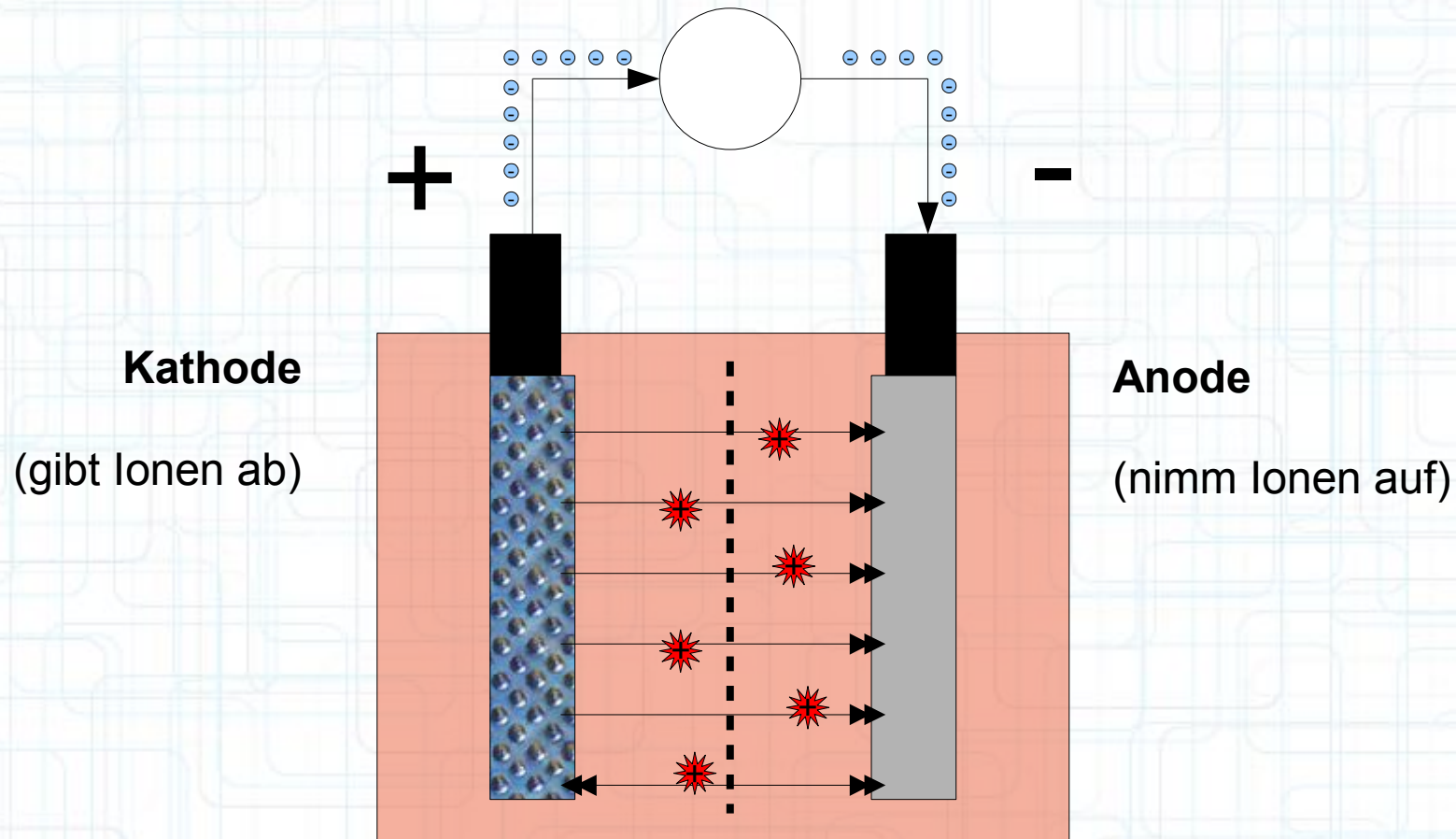
Zelle ist bestrebt den Zustand „niedrigster Energie“ zu erreichen. Dieser ist (theoretisch) dann erreicht wenn die Kathode wieder mit Lithium aufgefüllt ist.

# Empty Cell

The cell strives to reach the state of "lowest energy". This is (theoretically) achieved when the cathode is replenished with lithium.



# Aufladen



Beim Aufladen fließen Elektronen zur Anode,  $\text{Li}^+$ -Ionen ebenfalls.

# Charging

## **Cathode**

(ions move from)

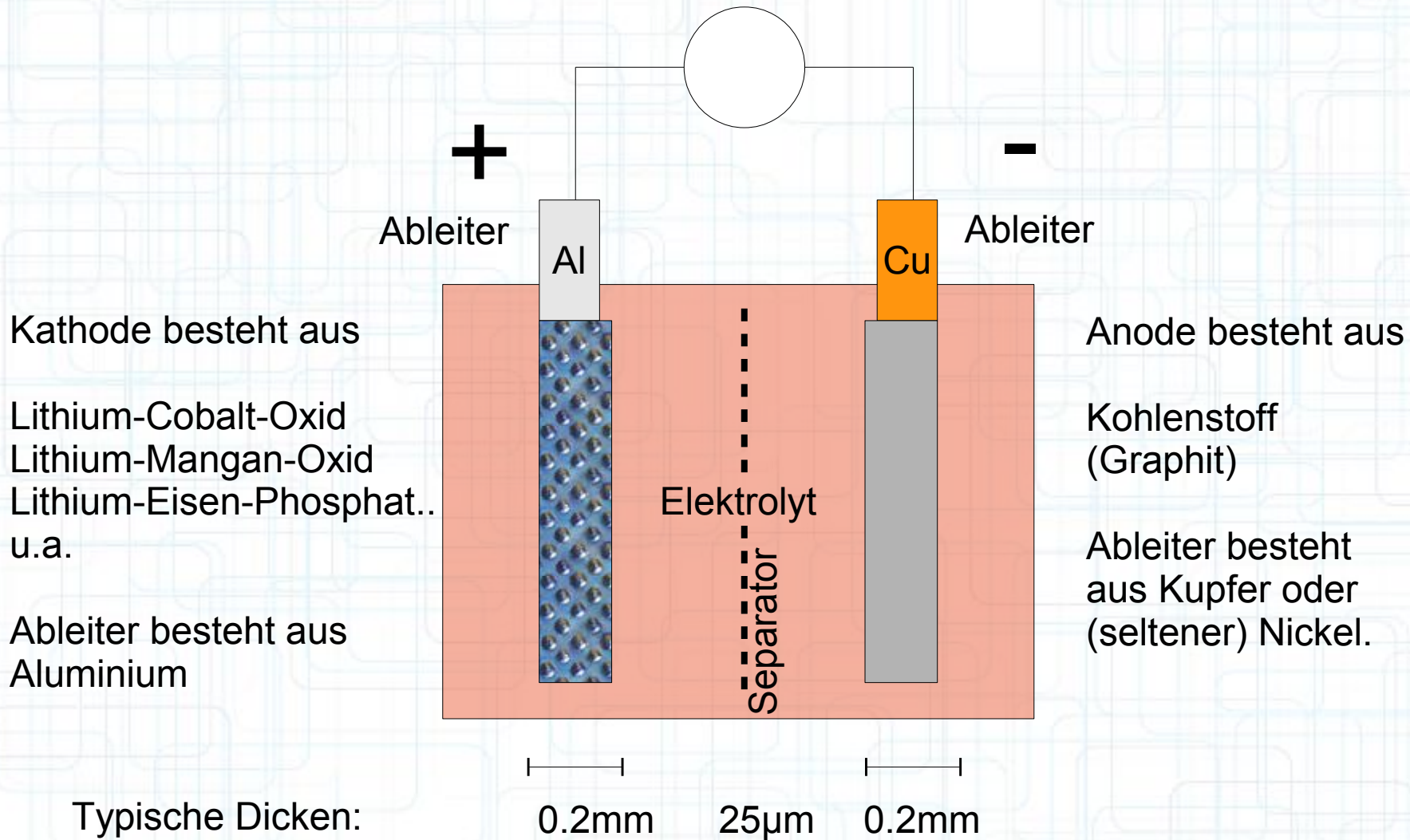
## **Anode**

(accepts ions)

When charging electrons flow to the anode, Li<sup>+</sup> ions also flow



# Zellaufbau



# Cell Structure

+ Al Terminal

- Cu Terminal

## **Cathode consists of**

Lithium cobalt oxide

Lithium manganese oxide

Lithium iron phosphate, among others

Carrier is made of aluminum

Typical thicknesses:

0.2mm 25 micron 0.2mm

## **Anode consists of**

Carbon (graphite)

Carrier is made of copper or (less often) nickel

# Zellaufbau

Bei 1A Strom fließen jede Sekunde

$$6.2 * 10^{18}$$

Li<sup>+</sup> Ionen durch die Zelle.

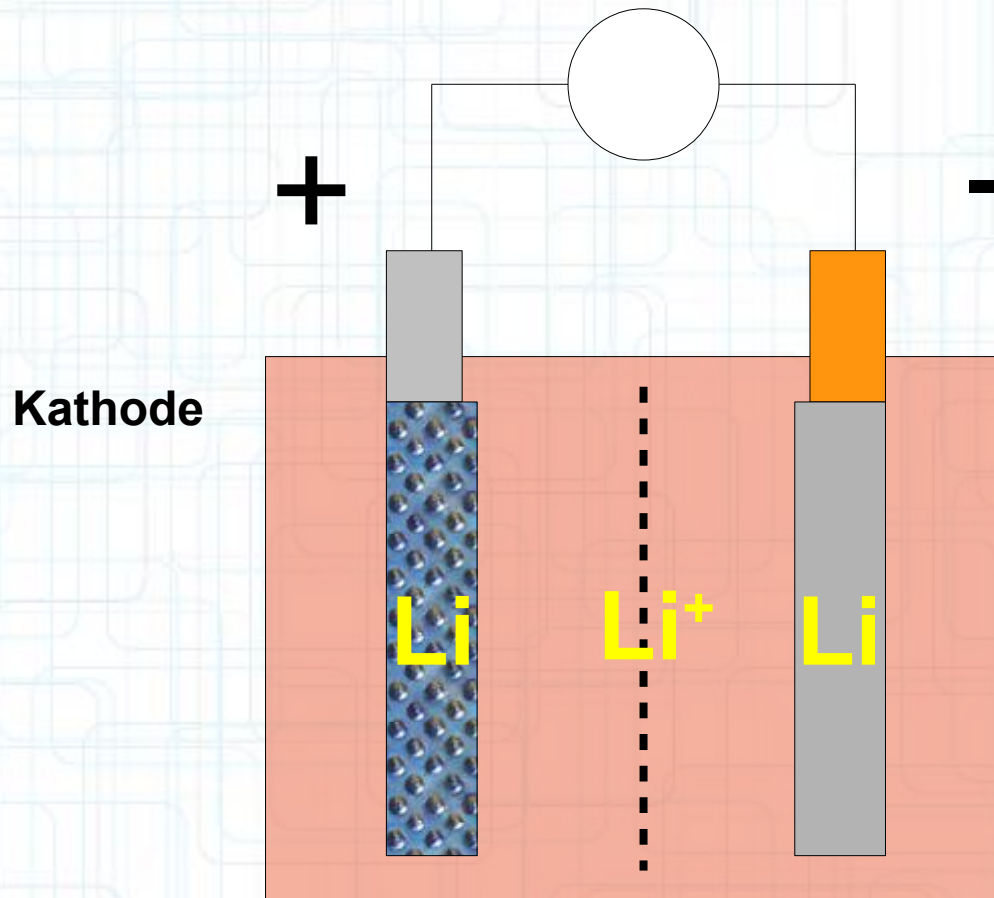
# Cell Structure

At 1A current every second there flows

$$6.2 * 10^{18}$$

Li + ions through the cell

# Spannungskurve



Anode

Spannungskurve

Li vs. Li<sup>+</sup> [V]

SOC [%]

unabhängig für jede Seite.

Betrachtung als

Halbzelle 1

Halbzelle 2

# Voltage curve

Li vs. Li + [V]

---

SOC [%]

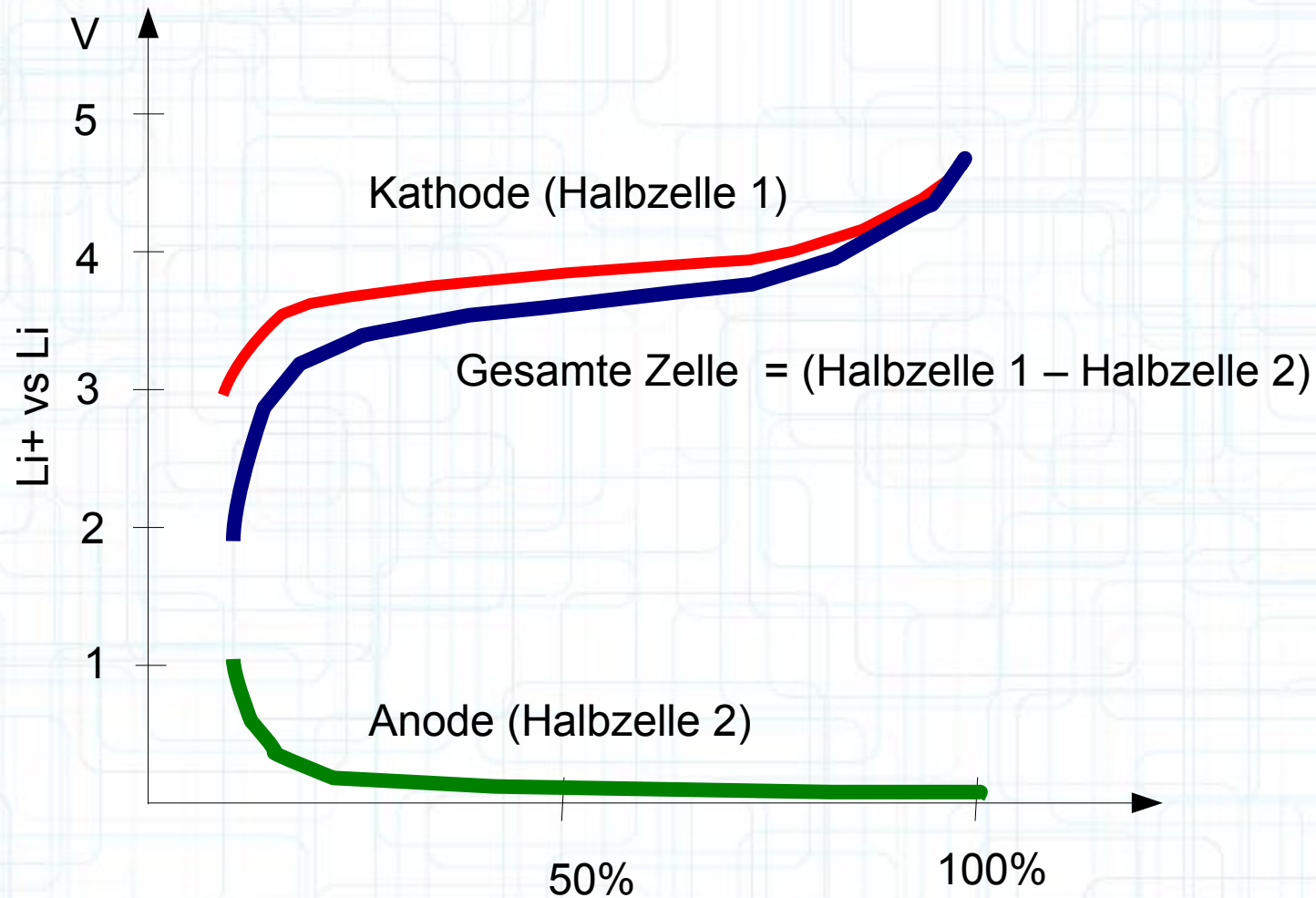
independently for each side.

Viewed as

Half cell 1 Half-cell 2



# Spannungskurve - Theorie



# Voltage curve - Theory

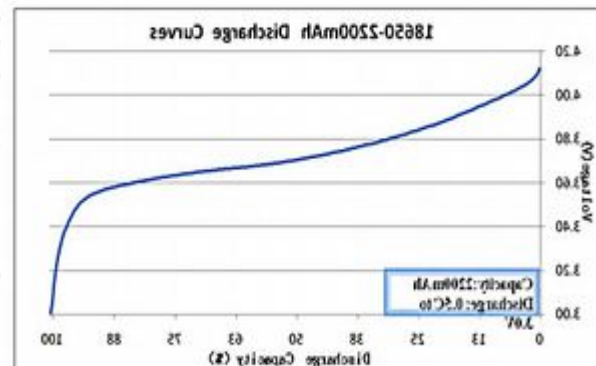
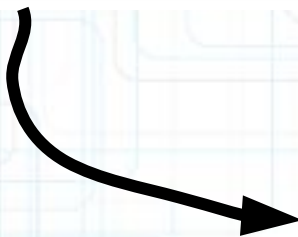
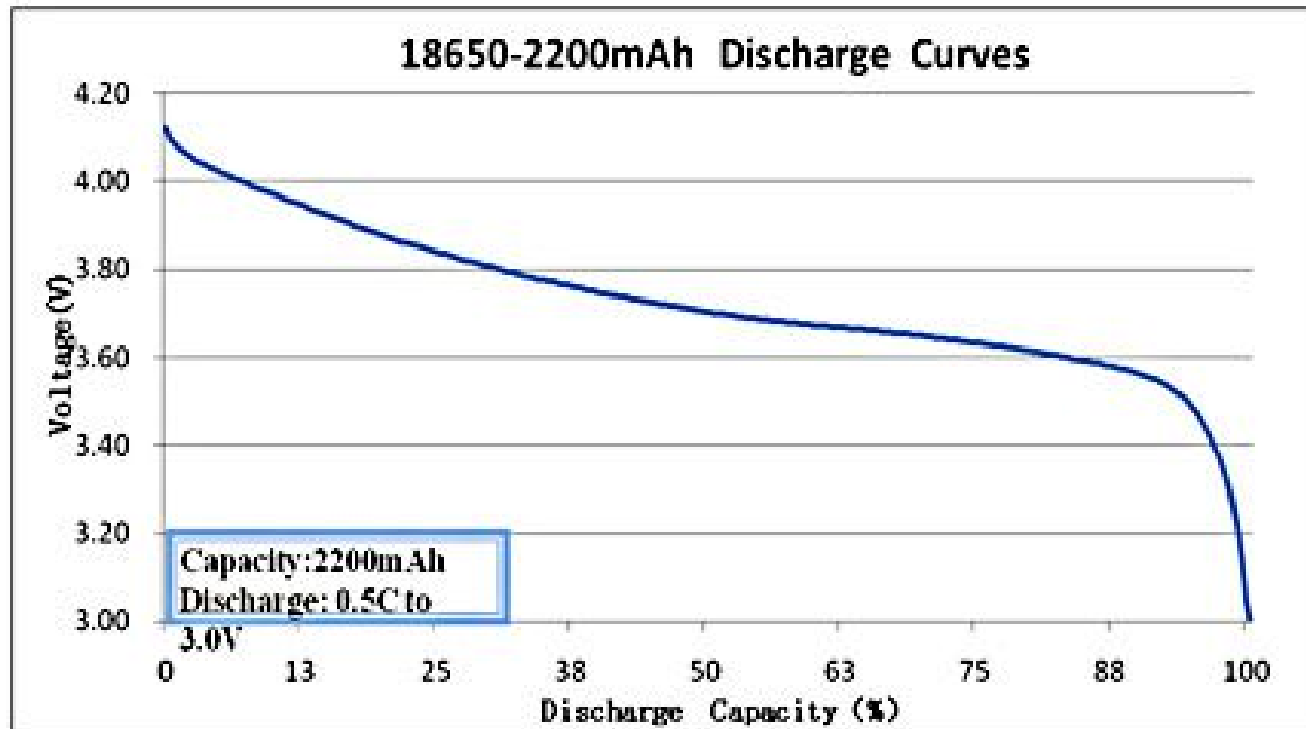
Cathode (Half-cell 1)

Total cell = (Half-cell 1 - Half-cell 2)

Anode (Half-cell 2)

# Spannungskurve - Gemessen

Spannung im unbelasteten Zustand ist ein Mass für den Ladezustand

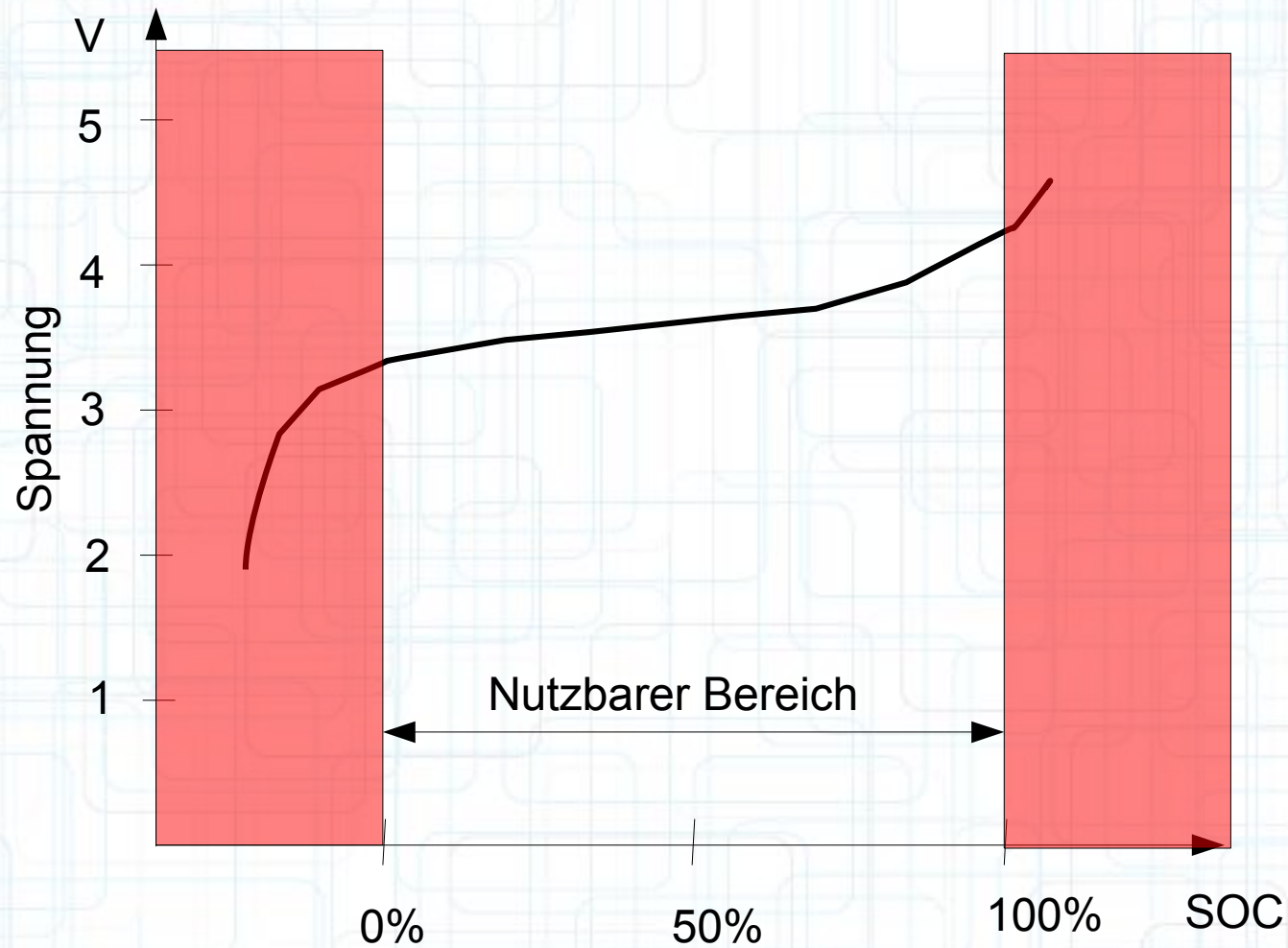


Umgestellt auf SOC  
vergl. vorherige Folie →  
Kurve passt.

## Voltage curve - Measured

Voltage in the unloaded state is a measure of the charge status  
Changed to SOC cf. previous slide → curve fits.

# Spannungskurve - SOC



SOC = State of Charge  
(„Ladezustand“)

# Voltage curve - SOC

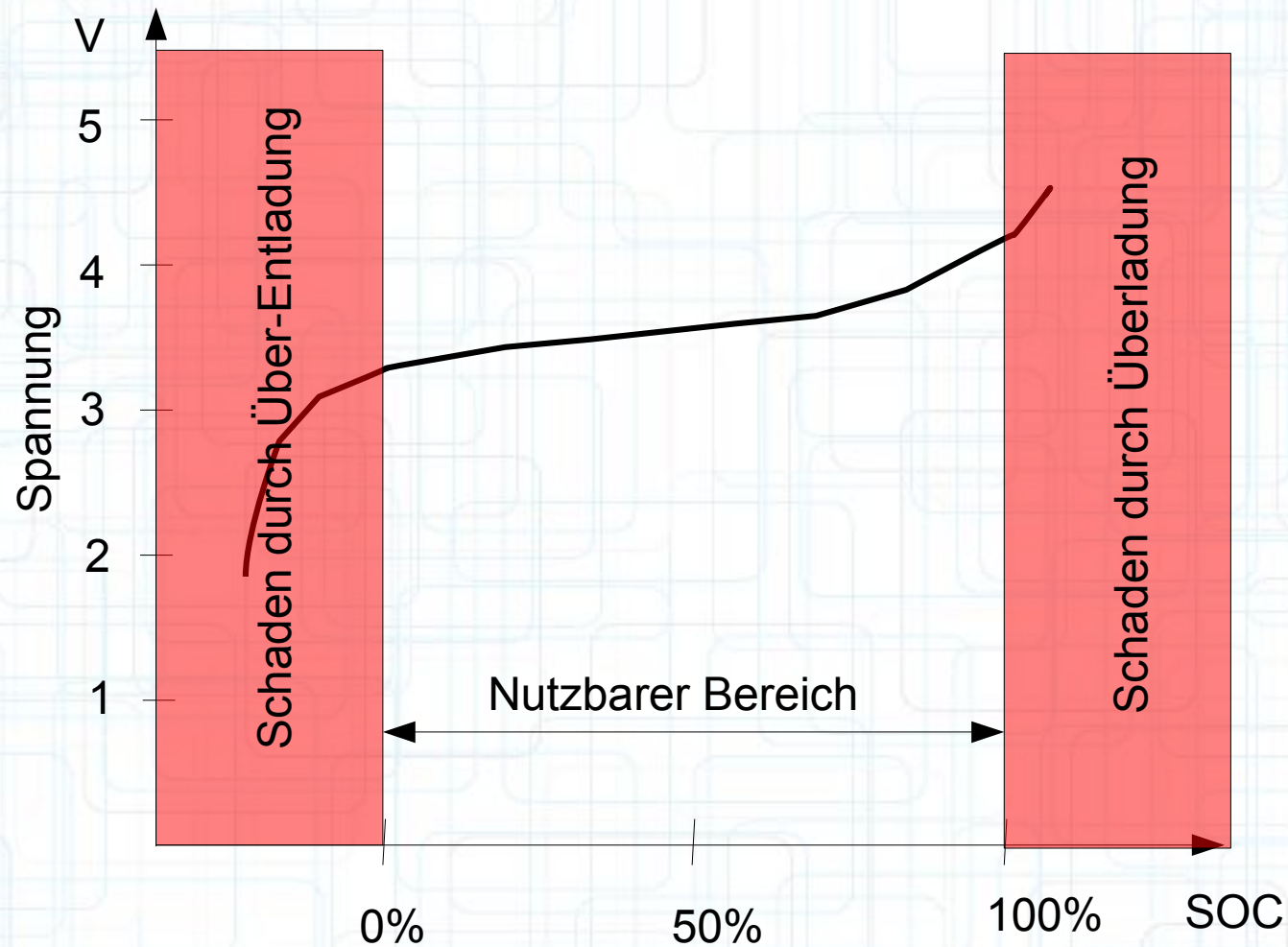
Voltage

Usable area

SOC = State of Charge ("state of charge")



# Spannungskurve - SOC



SOC = State of Charge  
(„Ladezustand“)

# Voltage curve - SOC

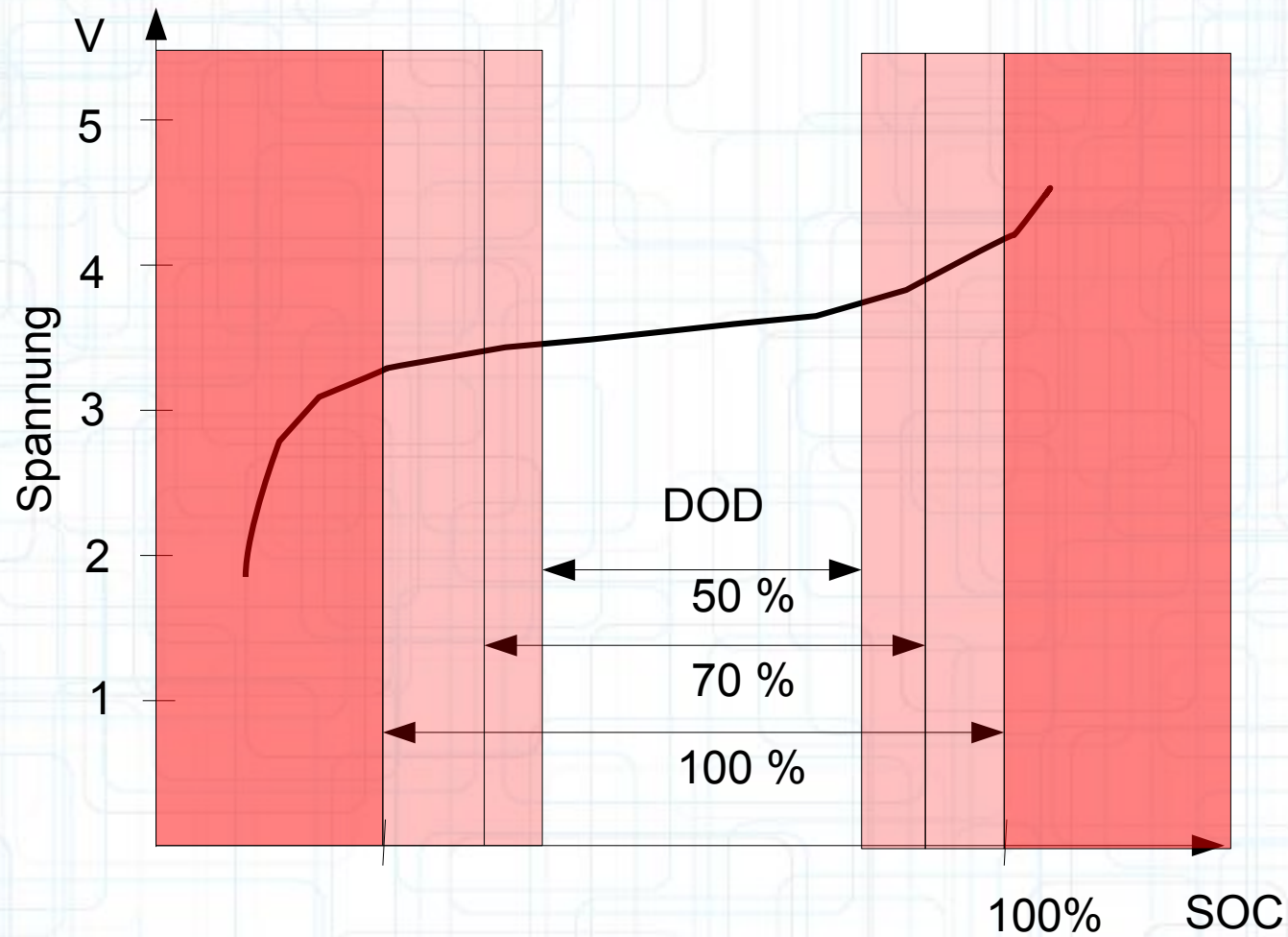
Damage by over discharge

Usable area

Damage by over charge

SOC = State of Charge ("state of charge")

# Spannungskurve - DOD



DOD = Depth of Discharge  
(„Ausnutzungsgrad der max. verfügbaren Kapazität“)

# Voltage curve - DOD

Voltage

DOD = Depth of Discharge ("utilization rate of max. capacity available")

# Alterung - Zyklus

Depth of discharge	Discharge cycles	<b>Table 2: Cycle life as a function of depth of discharge</b>  A partial discharge reduces stress and prolongs battery life. Elevated temperature and high currents also affect cycle life.
100% DoD	300 – 500	
50% DoD	1,200 – 1,500	
25% DoD	2,000 – 2,500	
10% DoD	3,750 – 4,700	

Quelle: Batteryuniversity.com

**Maximale Ausnutzung → Minimale Lebensdauer**

Obige Zahlen für ~1C Entladevorgänge. Ins. Hochstromentladungen führen zu einer stark verminderten Zykluslebensdauer durch Akkumulation von Schäden in der Zelle.

**Maximale Stromentnahme → Minimale Lebensdauer**

# Aging – Cycles

Maximum utilization → Minimum lifetime

Above figures for ~ 1C discharging. Ins. High-current discharges lead to a greatly reduced cycle life by accumulation of damage in the cell.

Maximum current drain → Minimum lifetime



# Alterung – Lagerung

Temperature	40% charge	100% charge	<b>Table 3: Estimated recoverable capacity when storing Li-ion for one year at various temperatures</b>  Elevated temperature hastens permanent capacity loss. Not all Li-ion systems behave the same.
0°C	98%	94%	
25°C	96%	80%	
40°C	85%	65%	
60°C	75%	60% (after 3 months)	

Quelle: Batteryuniversity.com

Die Lager-Alterung ist abhängig von

- Lagerspannung (je höher desto schneller)
- Lagertemperatur (je höher desto schneller)

# Aging - Storage

Deterioration due to aging depends on

- Storage voltage (higher is faster)
- Storage temperature (higher the faster)

# Alterung

Die Gesamt-Lebensdauer ergibt sich aus:

Zyklus-Alterung:

Schäden in der Zelle durch Auf-/Entladevorgänge

Lager-Alterung:

Schäden in der Zelle durch Alterung („Lagern“)

$$\text{Alterung}^{\text{Gesamt}} = \text{Alterung}^{\text{Zyklus}} + \text{Alterung}^{\text{Lagerung}}$$

# Aging

The total life depends on:

Cycle aging:

Damage in the cell by charging/discharging

Storage-aging:

Damage in the cell due to aging ("storage")

**aging<sup>total</sup> = aging<sup>cycle</sup> + aging<sup>storage</sup>**

# Alterung

Die Auswirkung der Alterung betreffen

- **Kapazität (sinkt)**
- **Innenwiderstand (steigt an)**
- **Stromlieferfähigkeit (sinkt)**
- **Maximal möglicher Ladestrom (sinkt)**

Eine Alterung erfolgt nicht linear, ab einem gewissen Grad der Zellschädigung tritt sie beschleunigt auf (siehe Abschnitt „Zellchemie“ für Details)

# Aging

The effect of aging

- **Capacity (decreases)**
- **Internal resistance (increases)**
- **Current capability (decreases)**
- **Maximum possible charging current (decreases)**

Aging occurs nonlinearly, after a certain degree of cell damage it occurs more quickly (see section "Cell Chemistry" for details)



# Mechanischer Aufbau

- „Pouch Cell“
- Geschichtet oder gewickelt
- Im Plastiksack
- Befüllt mit Elektrolyt



Quelle: Wikipedia

## Mechanical construction

Pouch Cell

Layered or wrapped

In a plastic bag

Filled with electrolyte

# Bauform

Dünne Schichten, gewickelt, gefaltet oder 'gestackt' für maximale Oberfläche



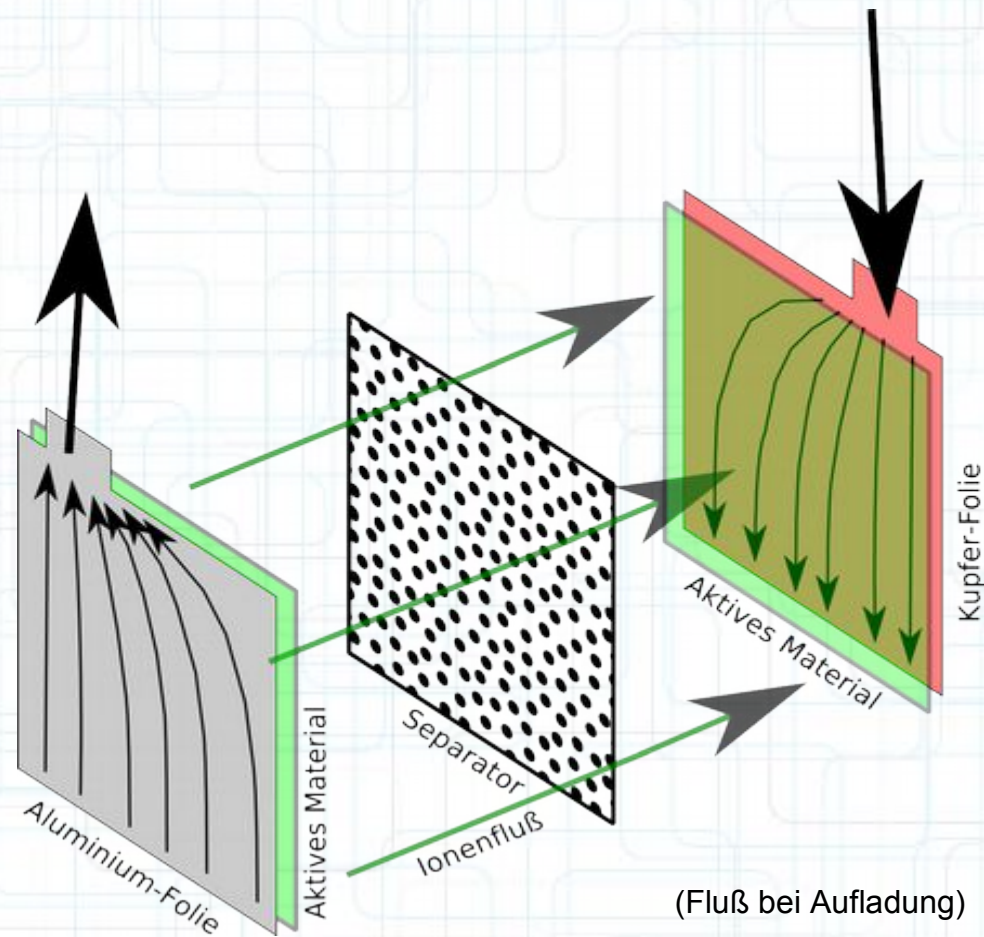
Quelle: Wikipedia

# Physical construction

Thin layers, wrapped, folded or 'stacked' for maximum surface area



# Strom/Ionenfluß



→ Der Stromfluß in der Zelle ist nicht gleichverteilt, sondern auf die Ableiter konzentriert.



# Current / Ion flow

Aluminium foil

Active material

Ion flow

Separator

Copper foil

(Flow when charging)

→ The current flow in the cell is not equally distributed, but focuses near the terminals

# Wärmeentwicklung

Die Wärmeentwicklung der Zelle bei der Ladung und Entladung setzt sich aus zwei Elementen zusammen:

## **- Irreversible Wärme**

Durch den ohmschen Widerstand bedingt, sowie elektrochemische Vorgänge beim Überladung/Schädigung.

## **- Reversible Wärme**

Elektrochemische Vorgänge während des normalen Lade/Entlade-Zyklus.

Für Hochstromanwendung dominiert die irreversible Wärmeentwicklung insbesondere bei der Entladung.

Für eine lange Zyklenlebensdauer ist es wichtig die Zelle in Ihrem optimalen Arbeitsbereich zu betreiben. Zu tief schadet, genauso wie zu hoch.

# Heat development

The heat development of the cell during charging and discharge is composed of two elements:

- **Irreversible heat**

Due to the ohmic resistance, and electrochemical processes during overcharging/over discharging.

- **Reversible heat**

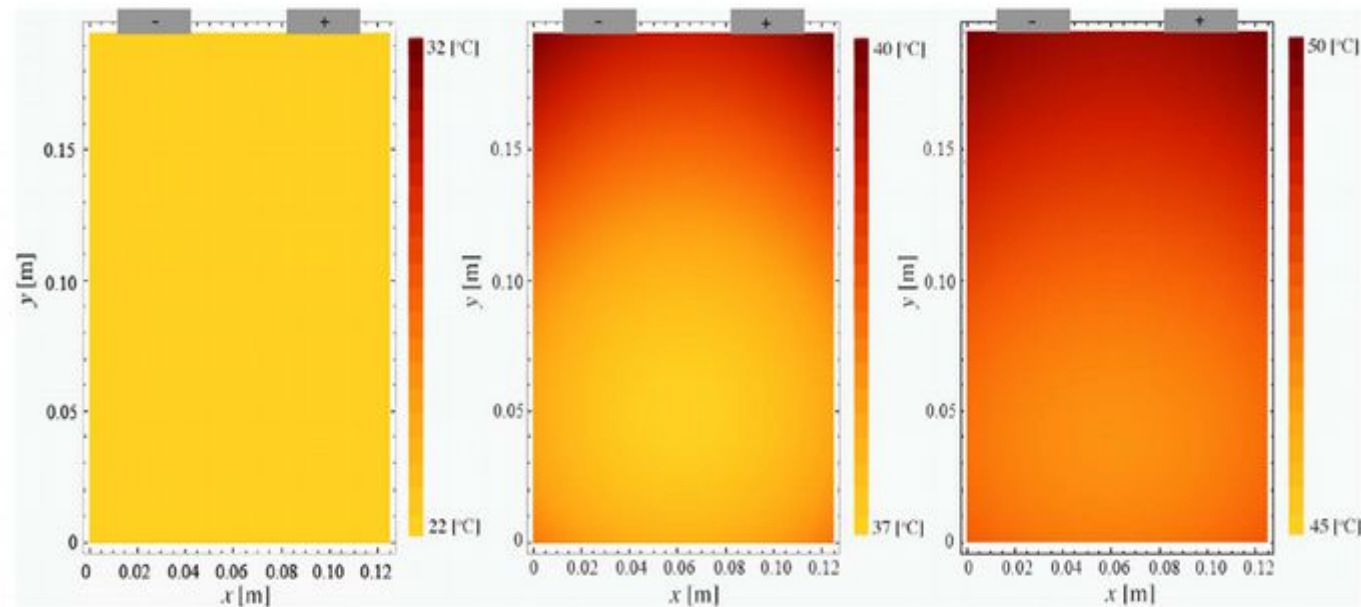
Electrochemical processes during normal charge / discharge cycle

For high-current applications, the irreversible heat generation dominates especially during discharge

For a long cycle life, it is important to operate the cell in its optimum working range. Too low causes damage, as well as too high.

# Wärmeentwicklung

Die irreversible Wärmeentwicklung in der Zelle bei Hochstromentladung ist nicht gleichverteilt, sondern im Bereich der Ableiter lokalisiert.



0% Entladung

50% Entladung

90% Entladung

→ Zellen altern nicht gleichmäßig, es gibt höherbelastete Bereiche.

→ Zellenpacks altern nicht gleichmäßig, da innenliegende Zellen ihre Wärme schlechter abführen können.

# Heat generation

Irreversible heat generation in the cell at high current discharge is not equally distributed, but localized near the terminals.

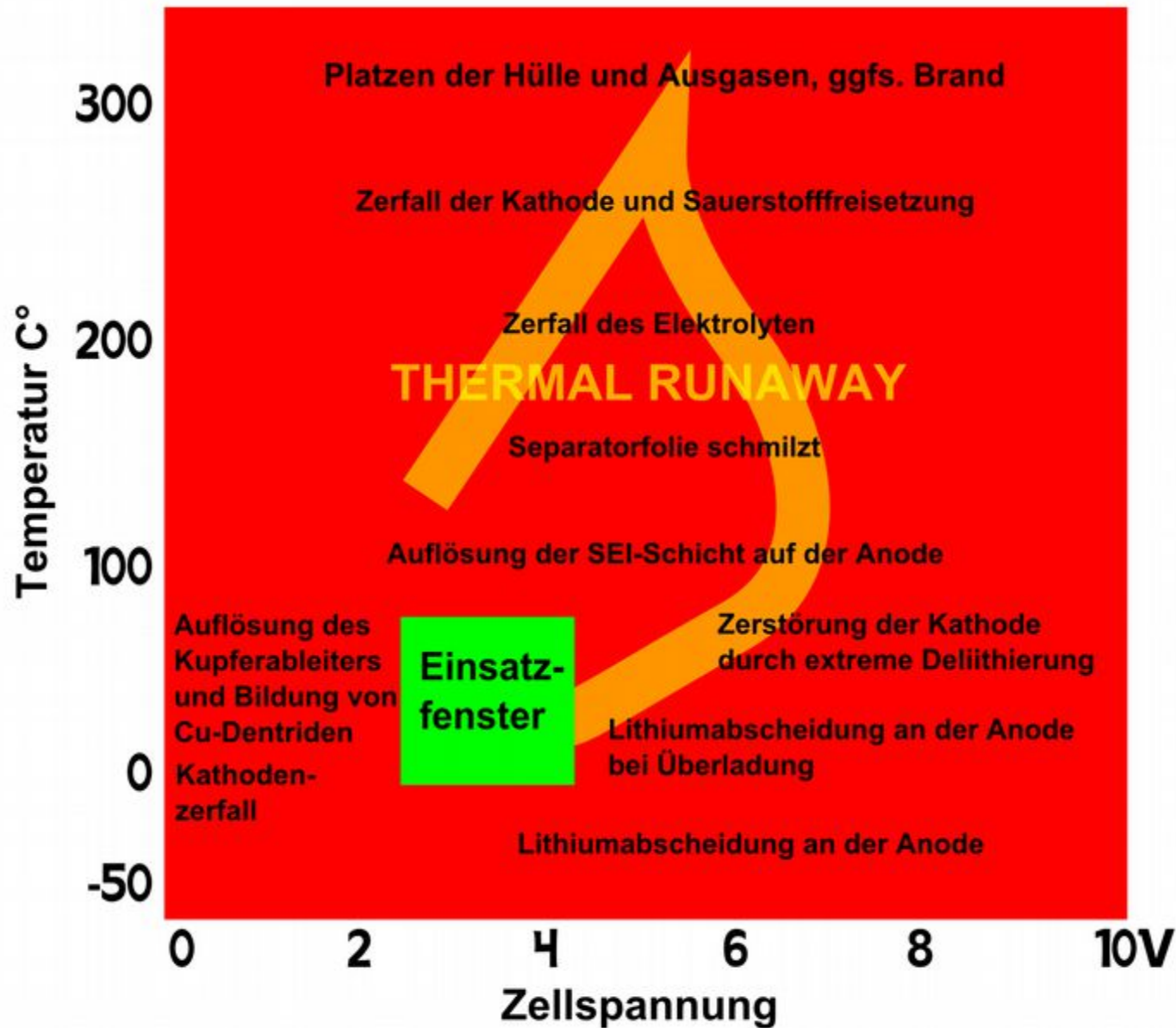
0% discharge 50% discharge 90% discharge

→ cells do not age uniformly, there is a higher load area

→ cell packs do not age uniformly as internal cells cannot dissipate their heat as well.



# Einsatzfenster



# Application window

Temperature vs. Cell Voltage

**The green box is the “Application Window”**

**The wording on the left of the box:** Formation of Cu deposits and Cu dendrites. Cathode disintegration

**The rest of the wording – top to bottom:**

Bursting of the cell and outgassing, if necessary. Fire

Disintegration of the Cathode and volatiles released

Decomposition of the electrolyte

THERMAL RUNAWAY

Separator film melts

Disintegration of either layer on the Anode

Destruction of the cathode through extreme delithiation

Lithium deposition on the Anode at high currents

Lithium deposition on the Anode

# Zellchemie

**Positive Elektrode (Kathode):** Lithiierte Form eines Übergangsmetalls (z.b. Lithiumcobalt(III)oxid  $\text{LiCoO}_2$ , Lithiumnickeloxid  $\text{LiNiO}_2$  oder Lithiummanganoxid  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) und Mischformen.

**Negative Elektrode (Anode):** Kohlenstoff (C), üblicherweise Graphit ( $\text{C}_6$ )

**Elektrolyt:** Lithiumsalze ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ) und organische Lösungsmittel (Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, u.a)

# Cell Chemistry

**Positive electrode (cathode):** Lithiated form of a transition metal (eg, Lithium Cobalt (III) oxide  $\text{LiCoO}_2$ , Lithium Nickel Oxide  $\text{LiNiO}_2$  or Lithium Manganese oxide  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) and mixed forms.

**Negative electrode (anode):** Carbon (C), usually graphite ( $\text{C}_6$ )

**Electrolyte:** Lithium salts ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ) and organic solvents (Ethylene Carbonate, Dimethyl Carbonate, etc.)



# Zellchemie

- Chemische Reaktion (Aufladung)

- Kathode



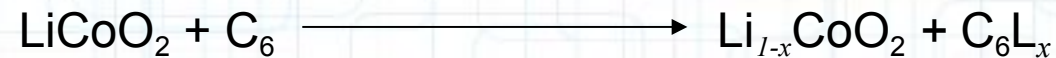
INNEN: Ionentransport

- Anode



AUSSEN: el. Strom

- Allgemein



Kathode verliert Lithium beim Aufladen, Anode wird mit Lithium aufgefüllt.

# Cell Chemistry

- **Chemical reaction (charging)**
- Cathode
- Anode
- Overall

INTERIOR: ion transport

EXTERIOR: electric. current

Cathode loses lithium during charging, the anode is filled with lithium.



# Zellchemie

## Interkalation

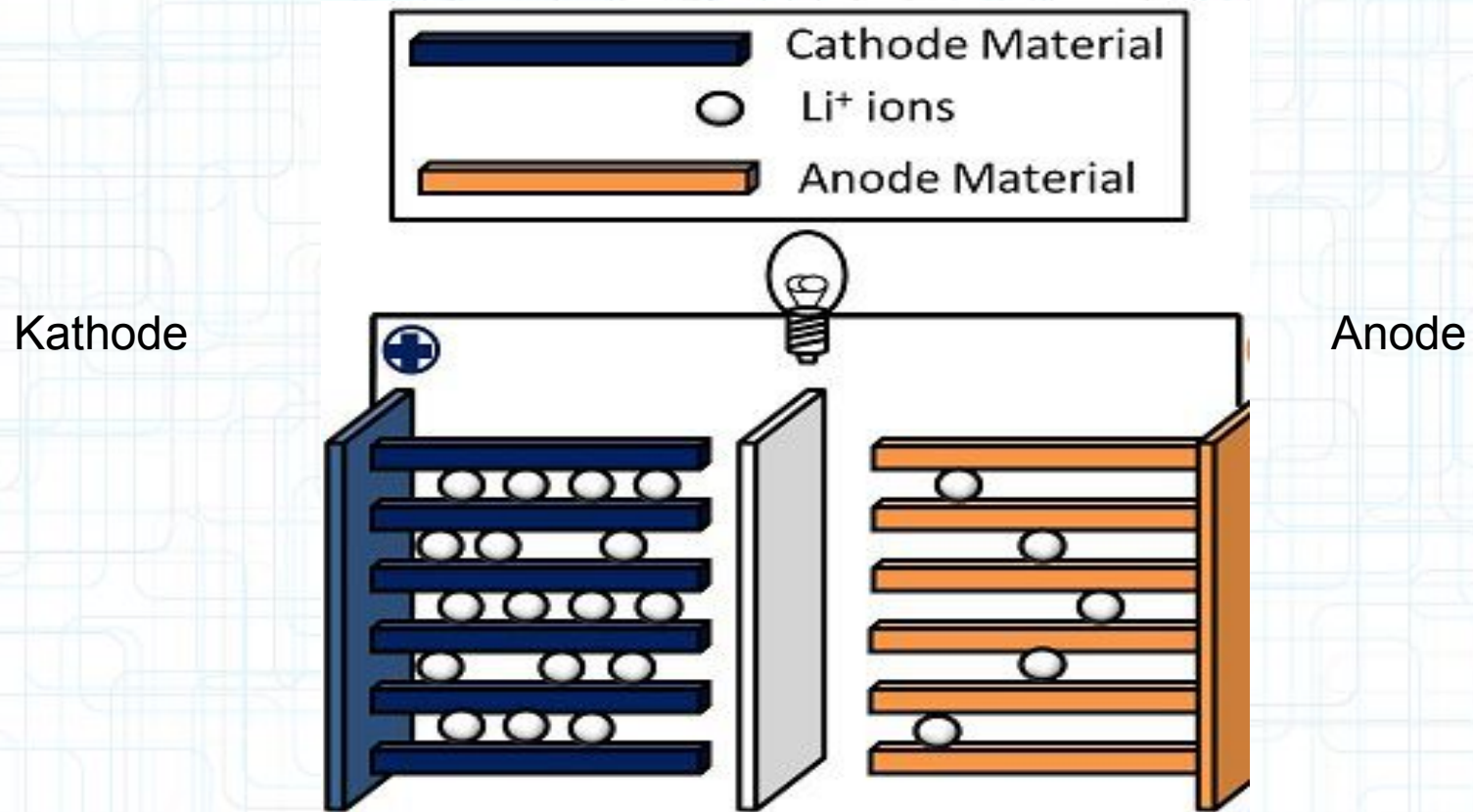
Unter Interkalation (von lateinisch intercalare = einschieben) im chemischen Sinn versteht man die Einlagerung von Molekülen, Ionen (selten auch Atomen) in chemische Verbindungen, wobei diese ihre Struktur während des Einlagerungsprozesses nicht wesentlich verändern.

# Cell Chemistry

## Intercalation

Intercalation (from the Latin intercalare = insert) in the chemical sense is defined as the incorporation of molecules, ions (rarely atoms) in chemical compounds, which do not substantially alter their structure during the storage process.

# Zellchemie



Quelle: Wikipedia

# Cell Chemistry

Cathode Anode



# Zellchemie

**Die Leistungsfähigkeit der Zelle hängt ab:**

**Strom:**

**Ionentransportkapazität**

**„Wie viele Ionen können pro Zeiteinheit fließen?“**

→ **Hochstromzelle**

**Limitiert durch:**

- **Oberfläche**
- **Interfaces (Übergänge/Layers)**
- **Ableiter**
- **Temperatur**

**Kapazität:**

**Ionenabgabe und Ionenaufnahmekapazität**

**„Wie viele Ionen kann die Kathode beim Laden abgeben die auch in die Anode passen?“**

→ **Hochkapazitätzelle**

# Cell Chemistry

The cell performance depends on:

## Current:

**Ion transport capacity**

"How many ions can flow per unit of time?"

→ High Current Cell

**Limited by:**

→ Surface

→ Interfaces (Transitions / Layers)

→ Terminals

→ Temperature

## Capacity:

**Ion release and ion absorption capacity**

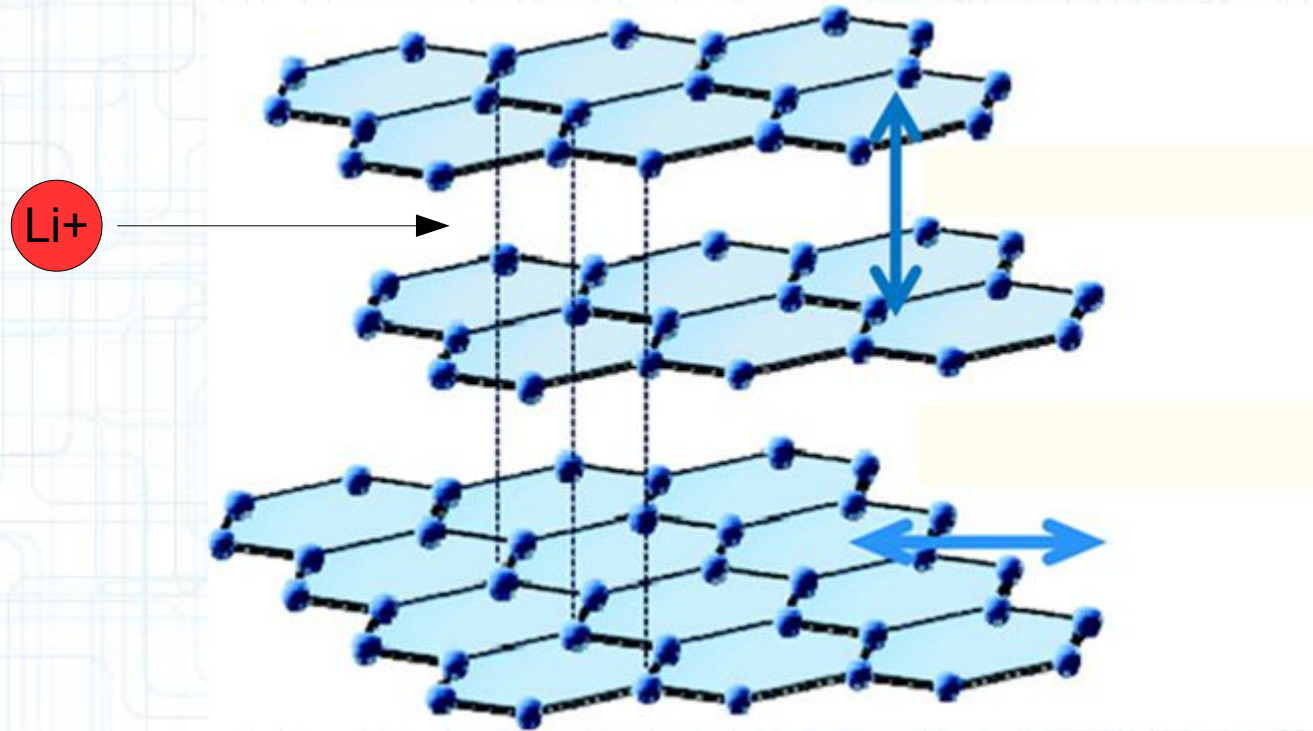
"How many ions, that the cathode emits during charging, can fit in the anode?"

→ High capacity cell



# Zellchemie - Anode

Graphit der Anode besteht aus Schichten



Ionen können nur „von der Seite“ her eindringen.

→ Laderate allgemein kleiner als Entladerate  
(‘rein geht schlechter als raus’)

# Cell Chemistry - Anode

Graphite anode consists of layers

Ions can only penetrate "from the side"

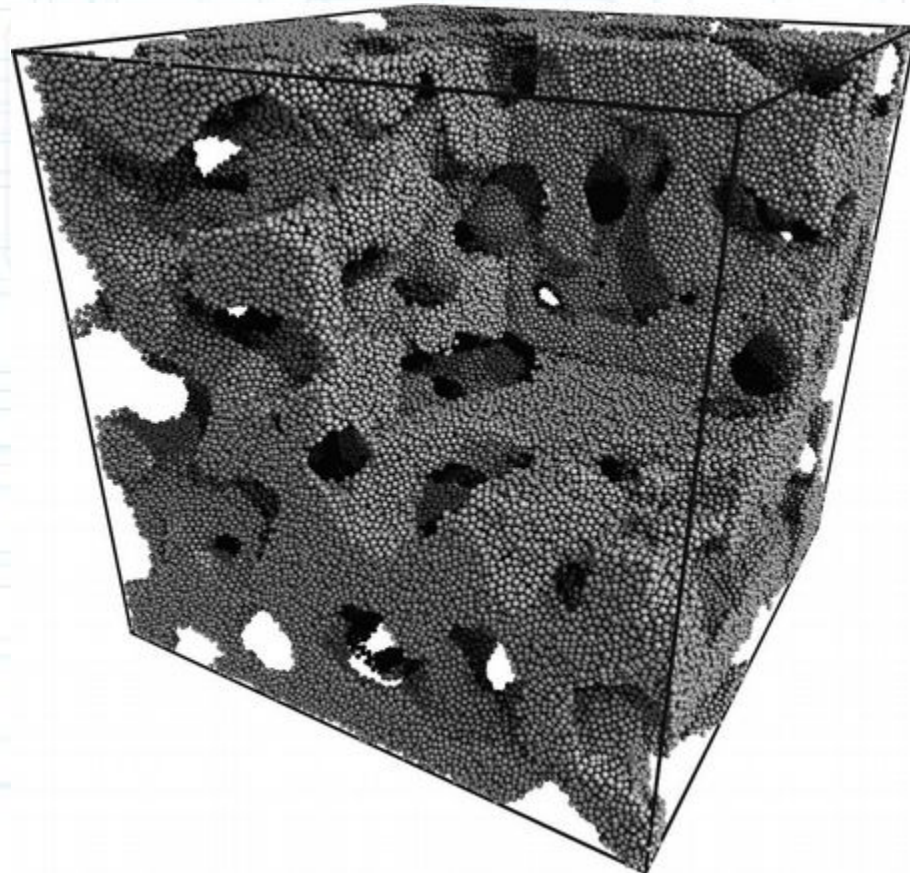
→ charging rate generally lower than discharge

(inwards is worse than outwards)

# Zellchemie - Anode

**„Nanotechnologie“:**

Graphitlayer mit feinerer („nanoporöser“) Struktur  
→ grössere aktive Oberfläche.



'Nanoporous Carbon', Quelle: ncsu.edu

# Cell Chemistry - Anode

“Nanotechnology”

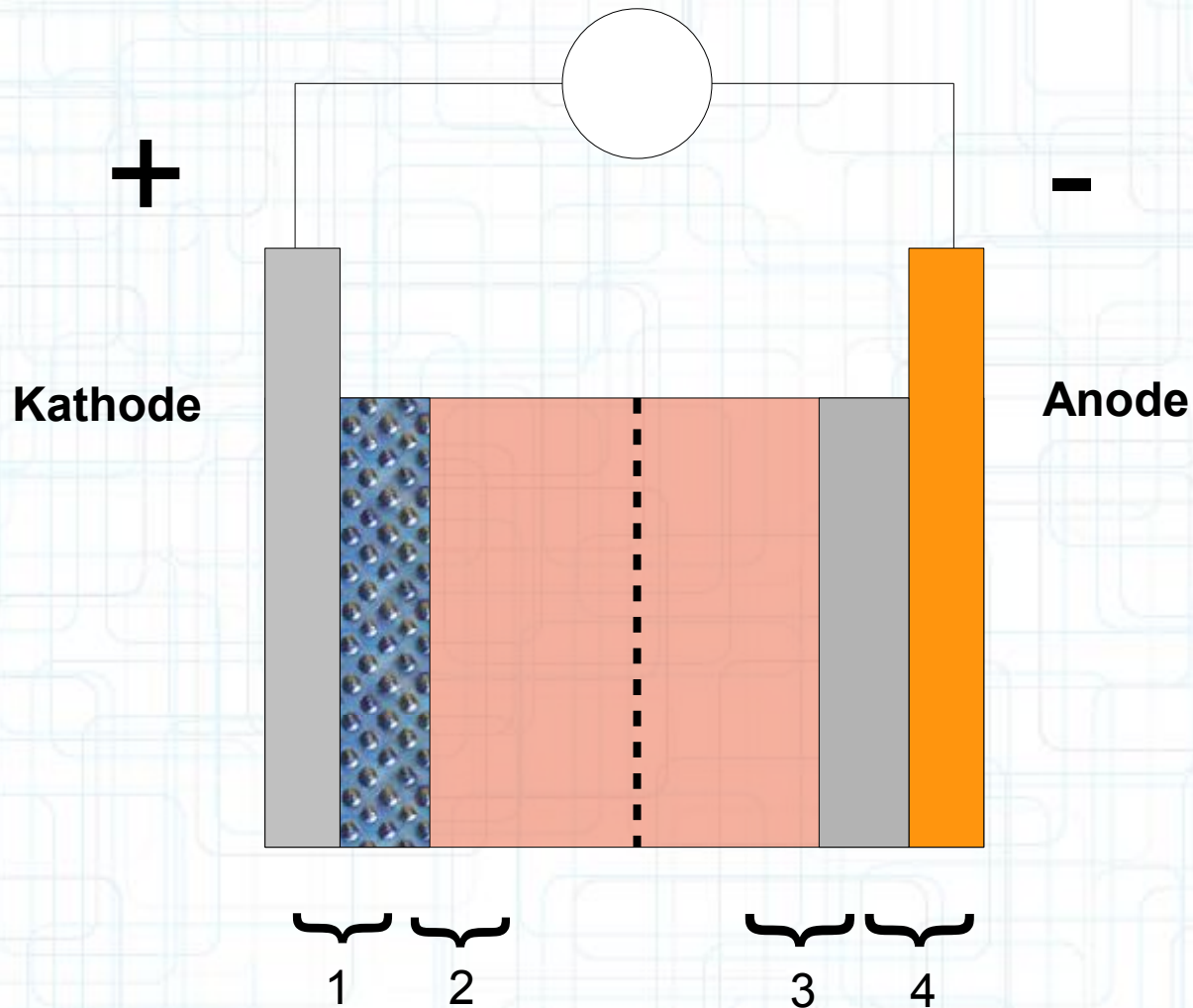
Graphite layers with finer ("nanoporous") structure

→ larger active surface.

'Nanoporous Carbon', Source: [ncsu.edu](http://ncsu.edu)



# Übergangszonen (Interfaces)



Relevant sind vor allem Zone 2: „Kathode – Elektrolyt“ und 3: „Elektrolyt – Anode“, insb. letztere ist extrem wichtig für die Funktion der Zelle.

# Transition Zones (Interfaces)

1 2 3 4

Most relevant are.

Zone 2: "cathode - electrolyte" and 3 "electrolyte - anode",

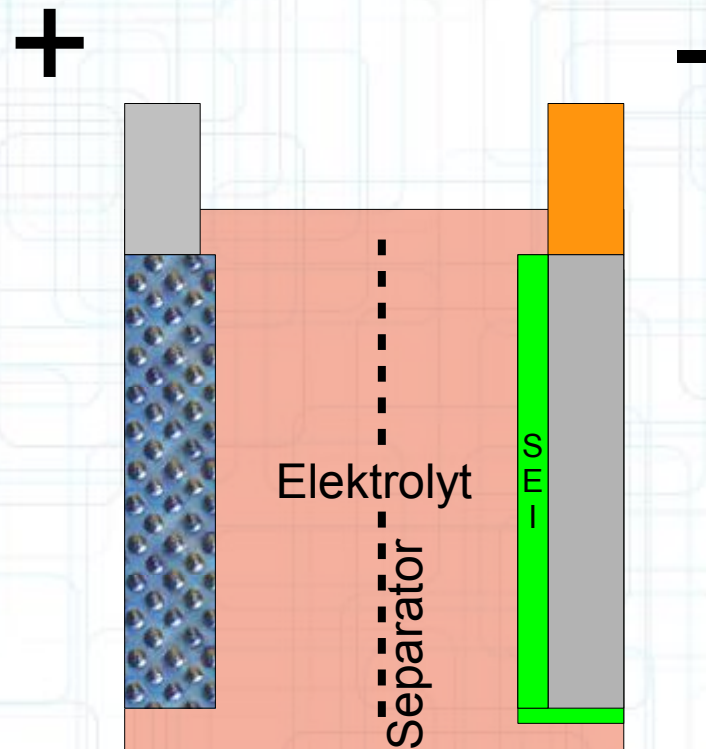
The latter particularly is extremely important for the function of the cell.



# Zellchemie - Anode

Die Graphitanode würde durch Reaktionen mit dem Elektrolyten zerstört werden. Um diesen Prozess aufzuhalten muss eine Schutzschicht auf dem Kohlenstoff angelegt werden. Diese Schicht hat den Namen

## Solid Elektrolyte Interphase (SEI)

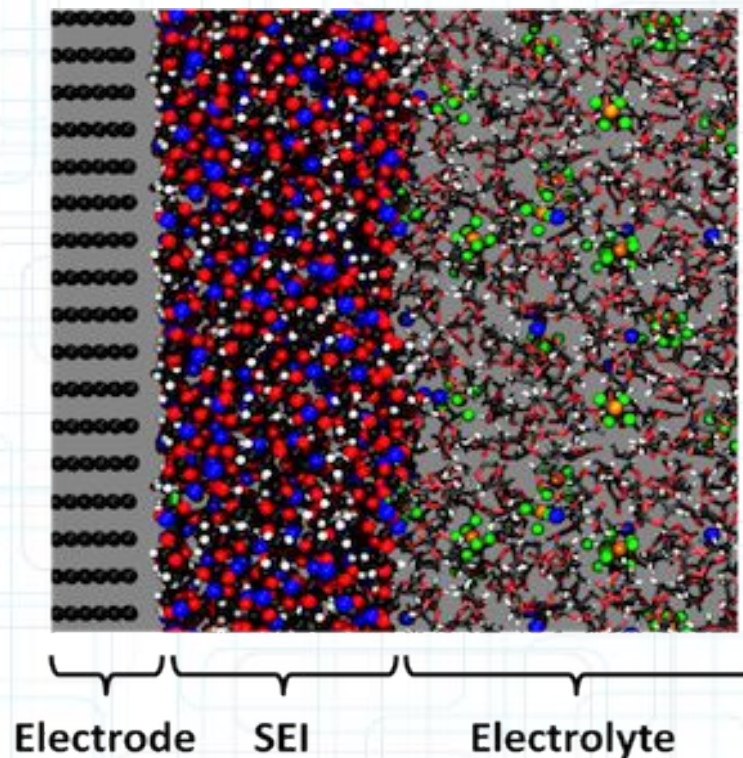


The graphite anode would be destroyed by reactions with the electrolyte. To stop this process a protective coating has to be applied on the carbon. This layer is called the

**Solid electrolyte interphase (SEI)**

# Zellchemie - Anode

Der SEI-Layer wird aus dem Elektrolyt und der Anode bei der initialen Formierung (erste Ladung beim Herstellungsprozess) aufgebaut. Lithiumionen müssen ihn während der Ladung und Entladung durchdringen.



Quelle: 'A snapshot of the interfaces between the graphitic anode, a representative SEI, and the electrolyte.' The University of Chicago, Searle Chemistry Laboratory, 2012, Martin McCullagh, Ruibin Liang, <https://vothgroup.uchicago.edu/research/renewable-energy-materials>

# Cell Chemistry -Anode

The SEI layer is composed of the electrolyte and the anode in the initial formation (first charge during the manufacturing process). Lithium ions must penetrate it during the charging and discharging.



# Zellchemie - Anode

SEI-Layer:

- **Schutz und Stabilisierung der Anode**

Ohne SEI keine Zyklenfestigkeit.

aber auch

- **Anstieg des Innenwiderstands**

Je dicker, desto höher.

- **Verlust von freien Lithium**

Je dicker, desto weniger verbleibende Kapazität.

- **Verminderte Lithium-Transportfähigkeit**

Je dicker, desto empfindlicher für Plating beim Laden.



# Cell Chemistry - Anode

SEI-Layer:

## **Protection and stabilization of the anode**

Without an SEI there is no cycle stability.

but in addition *[the SEI layer results in]*

## **Increase in internal resistance,**

The thicker the layer, the higher the resistance.

## **Loss of free Lithium**

The thicker the layer, the less remaining capacity

## **Decreased lithium transportability**

The thicker the layer, more sensitive to plating depositing.

# Zellchemie - Anode

Der SEI-Layer wird grundsätzlich bei der Herstellung aufgebaut. Jede Zelle hat 'neu' bereits mindestens einen Zyklus „hinter sich“.

Der SEI-Layer wächst während der Lebensdauer der Zelle an, je mehr Abbauprodukte in der Zelle entstehen desto dicker wird er. Hohe Belastung und Temperaturen wirken hierbei beschleunigend.

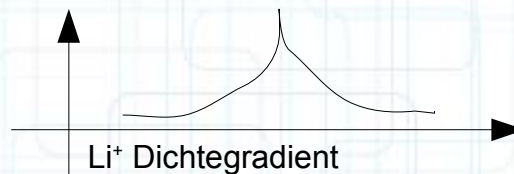
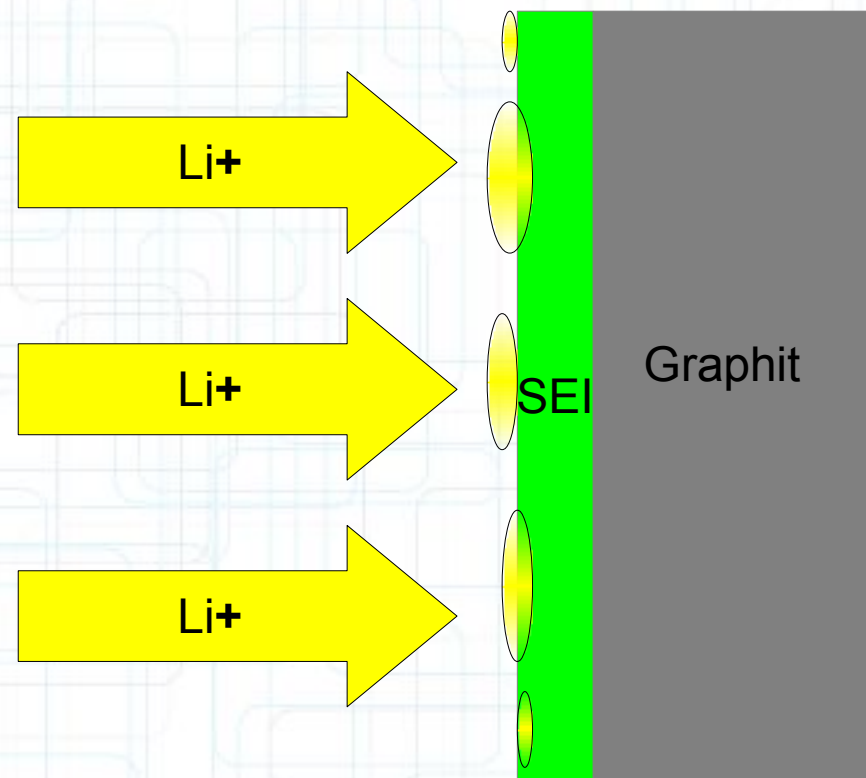
## Cell Chemistry - Anode

The SEI layer is basically constructed in the preparation of the cell. Any cell which is 'new' has already experienced at least one preparation cycle.

The SEI layer grows during the life of the cell, the more degradation products caused in the cell, the thicker it is. High pressure and temperature accelerate this.

# Zellchemie - Anode

Plating: Abscheidung von metallischen Lithium an der Anode bei der Aufladung.



# Cell Chemistry - Anode

Plating: Deposition of metallic lithium at the anode when charging

$\text{Li}^+$  Density gradient



# Zellchemie - Anode

Plating tritt auf wenn 'mehr  $\text{Li}^+$ -Ionen in die Anode wollen' als Aufnahme- und Transportkapazität vorhanden ist.

→ Bei Aufladung, nicht bei Entladung

Aufnahmekapazität erreicht:

- Überladung, Anode bereits voll aufgefüllt ( $> 4.2\text{V}$  bei normalen Zellen)

Transportkapazität erreicht:

- Zu hoher Ladestrom
- Abhängig von Temperatur (je tiefer desto schlechter)
- Abhängig von Zellalter (Ablagerungen Oxidationsprodukte des Elektrolyts) und SEI-Layer-Dicke.

# Cell Chemistry - Anode

Plating occurs when 'the anode wants more Li + ions in' than can be accommodated - and transportation capacity is available.

→ When charging, not during discharge

Reaches maximum capacity:

Overload, already fully replenished anode

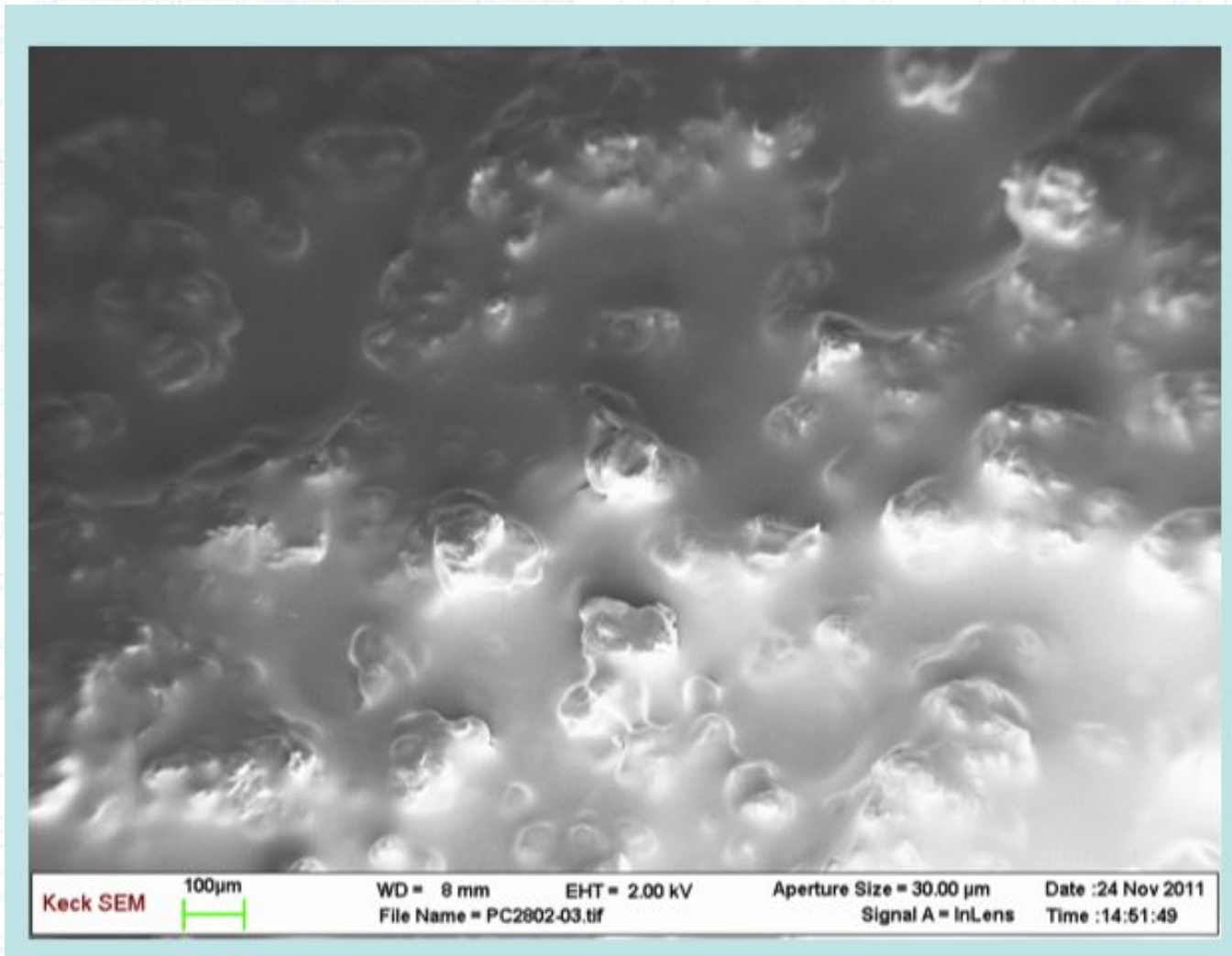
(> 4.2V in normal cells)

Reaches transport capacity:

- too high charging current
- depending on temperature (the lower the temperature, the worse it is)
- depending on cell age (deposits oxidation products of the electrolyte) and SEI Layer thickness

# Zellchemie - Anode

Li-Plating bildet keine saubere 'Schichten' sondern „Türmchen“ (Dendriten):



Quelle: Archer Group - Cornell University, 2011

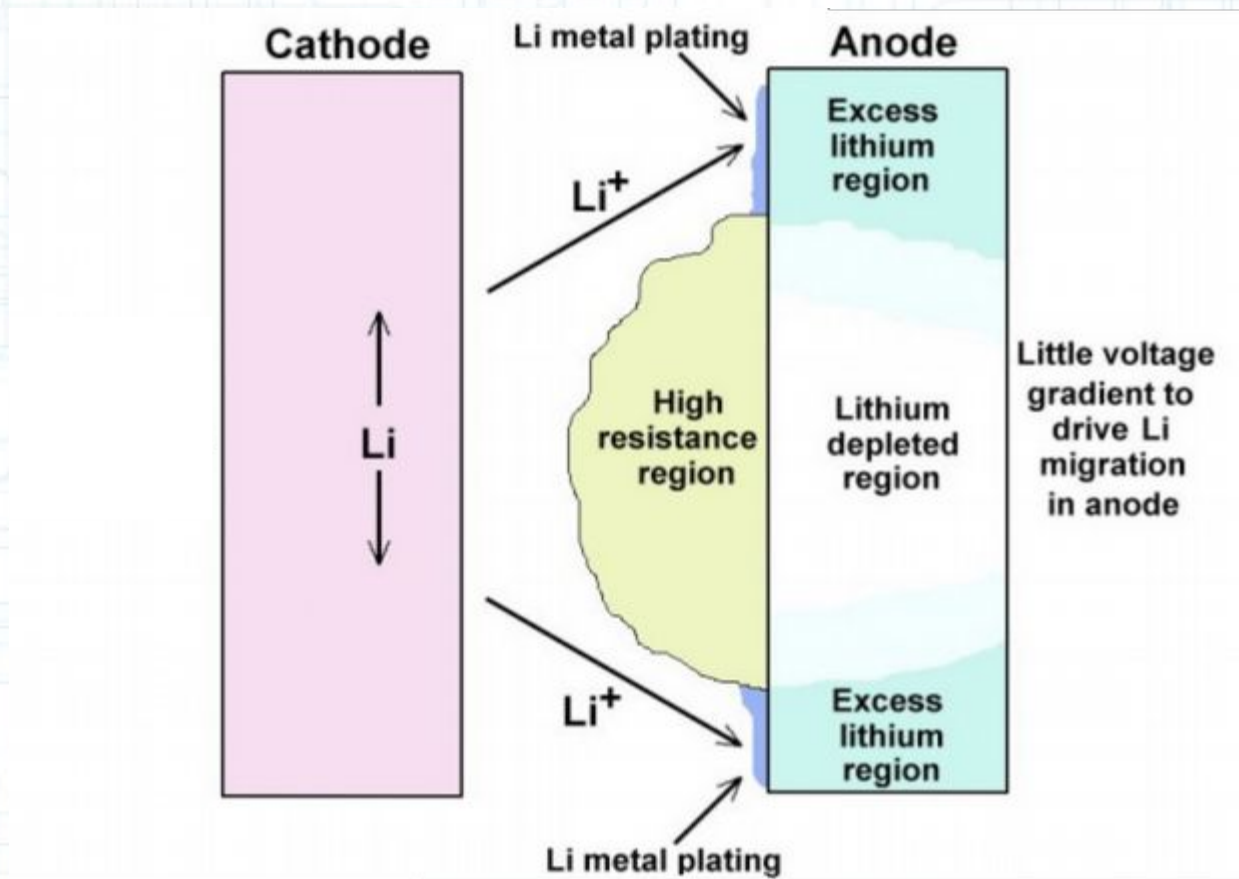
# Cell Chemistry – Anode

Li plating forms not in clean 'layers' but in "towers" (dendrites)



# Zellchemie - Anode

Plating wird auch von „Fehlstellen“ verursacht



Quelle: Lithium Plating in Lithium-Ion Cells, Albert H. Zimmerman and Michael V. Quinzio  
The Aerospace Corporation, Presented at the NASA Battery Workshop 16-18 November 2010, pg. 9

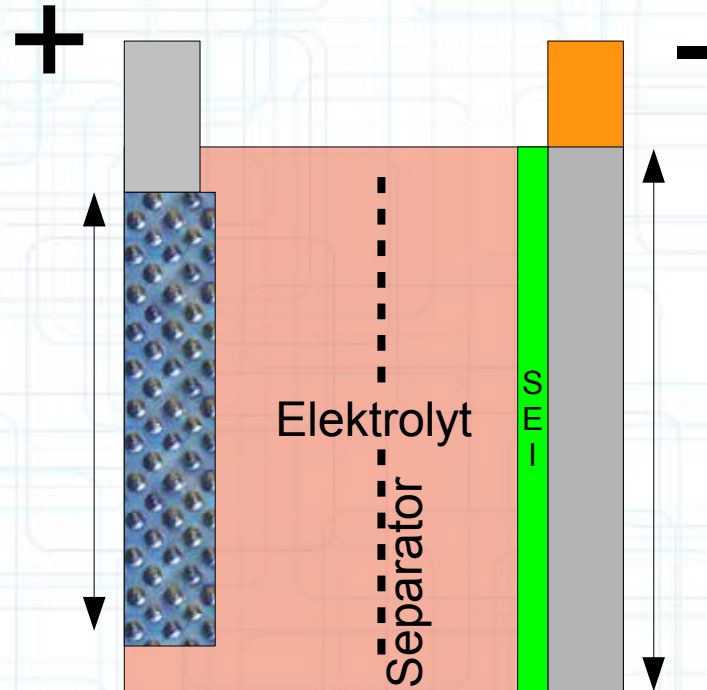


# Cell Chemistry - Anode

Plating is also caused by "flaws"

# Zellchemie - Anode

Deshalb wird bei der Herstellung auch immer die Anode etwas grösser als die Kathode ausgelegt da sonst in den Randzonen Plating auftreten würde.



Dieses Übermaß wird als „Overhang“ bezeichnet.

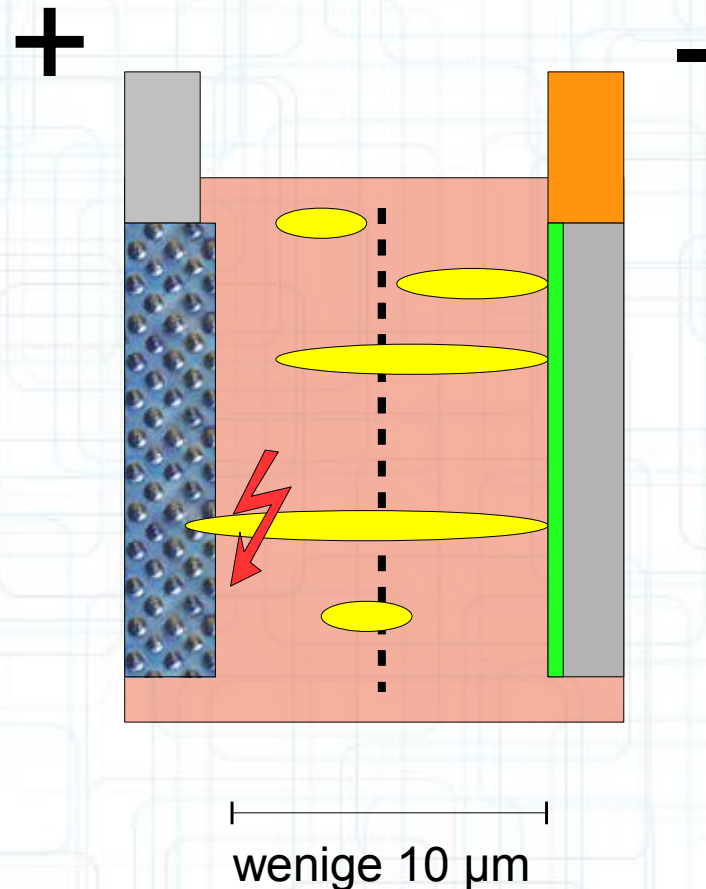
## Cell Chemistry - Anode

Also, in production the anode is designed always somewhat larger than the cathode otherwise at the edge zones plating would occur.

This excess is referred to as "Overhang"

# Zellchemie - Anode

Plating verursacht: Lithiumverlust / Li-Dendritenbildung  
Wenn Separator überbrückt wird: „Micro Short“



# Cell Chemistry - Anode

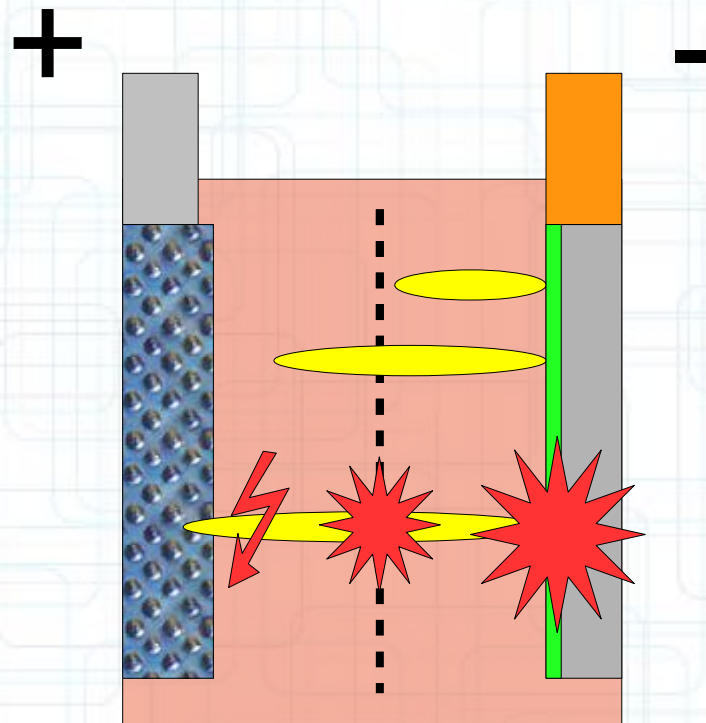
Plating causes: Lithium loss / Li dendrite If separator is bridged: "Micro Short"

A few 10 microns



# Zellchemie - Anode

„Micro Shorts“ können zu „Macro Shorts“ werden:



Extreme lokale Temperaturerhöhung:

- Separator wird beschädigt
- Lokaler Zusammenbruch des SEI-Layers: Exotherm!
- So entstandene Fehlstelle führt zu weiterem Plating

# Cell Chemistry – Anode

"Micro Shorts" can be "Macro Shorts":

Extreme local temperature increase

- Separator is damaged
- Local collapse of the SEI layer: Exothermic!
- This resulting defect leads to further plating

# Zellchemie - Runaway

„Selbsterwärmungsrate“  $> +10\text{ °C / Minute}$

ab ca.  $150\text{ °C}$  → Thermal Runaway

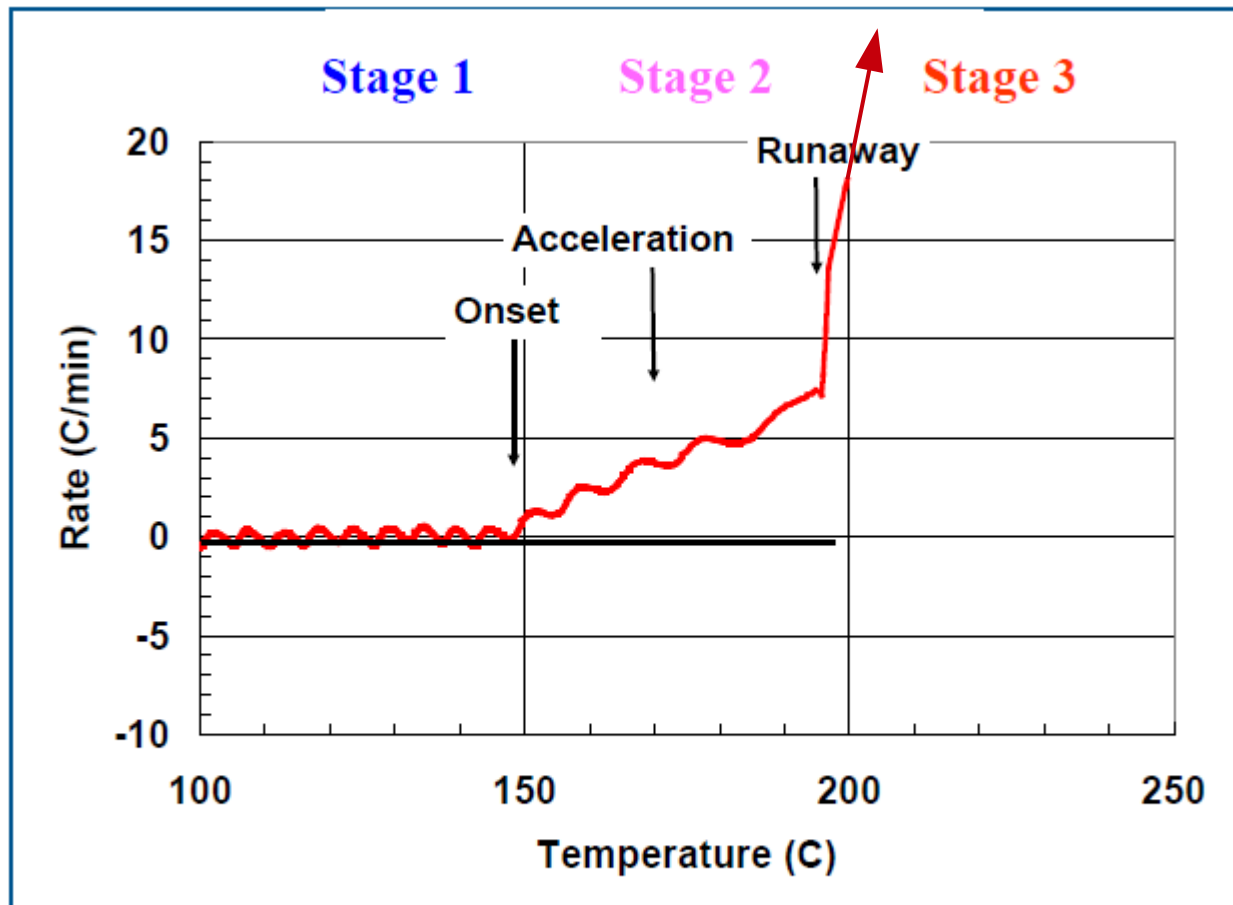


FIG. 3. Cell self-heating rate during forced thermal ramp test of Li-ion Gen 2 chemistry: anode = MCMC | electrolyte = 1.2 M LiPF<sub>6</sub> in EC:PC:DMC | cathode = LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.05</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> | separator = Celgard 2325 trilayer. (From Ref. 10)

Quelle: A general discussion of Lilon Battery safety, Dan Doughty, E. Peter Roth, The electrochemical society Interface 2012. pg 39 (Roter Pfeil eingefügt)

# Cell Chemistry - Runaway

"Self-heating rate" > 10 ° C / minute

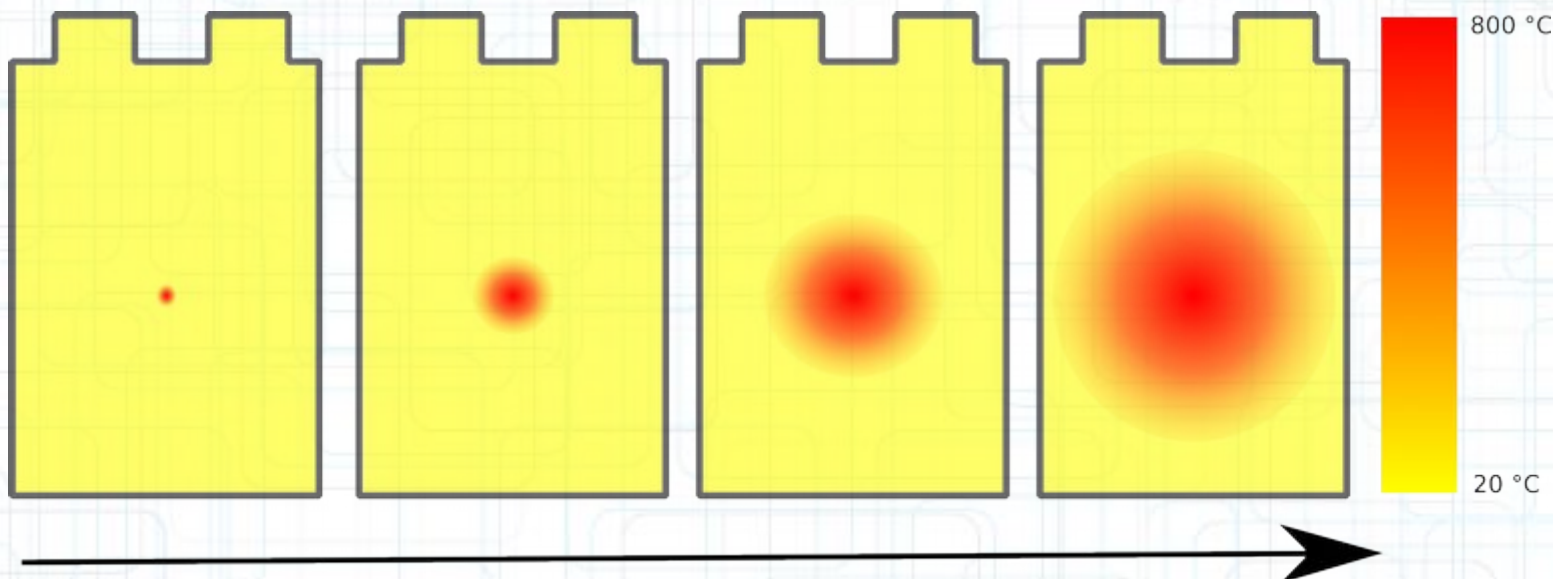
From about 150 C ° → Thermal Runaway



# Zellchemie - Runaway

Runaway startet erst ab ca. 150 °C. Die Wärmeentwicklung bis zum 'Onset' basiert primär auf ohmscher Erwärmung durch den „Short“, ab ca. 250 °C setzen dann signifikante exothermische Zerfallsprozesse ein.

Ist die Runaway-Temperatur lokal erreicht und der betroffene Bereich ausreichend gross so setzt er sehr schnell in der gesamten Zelle ein.





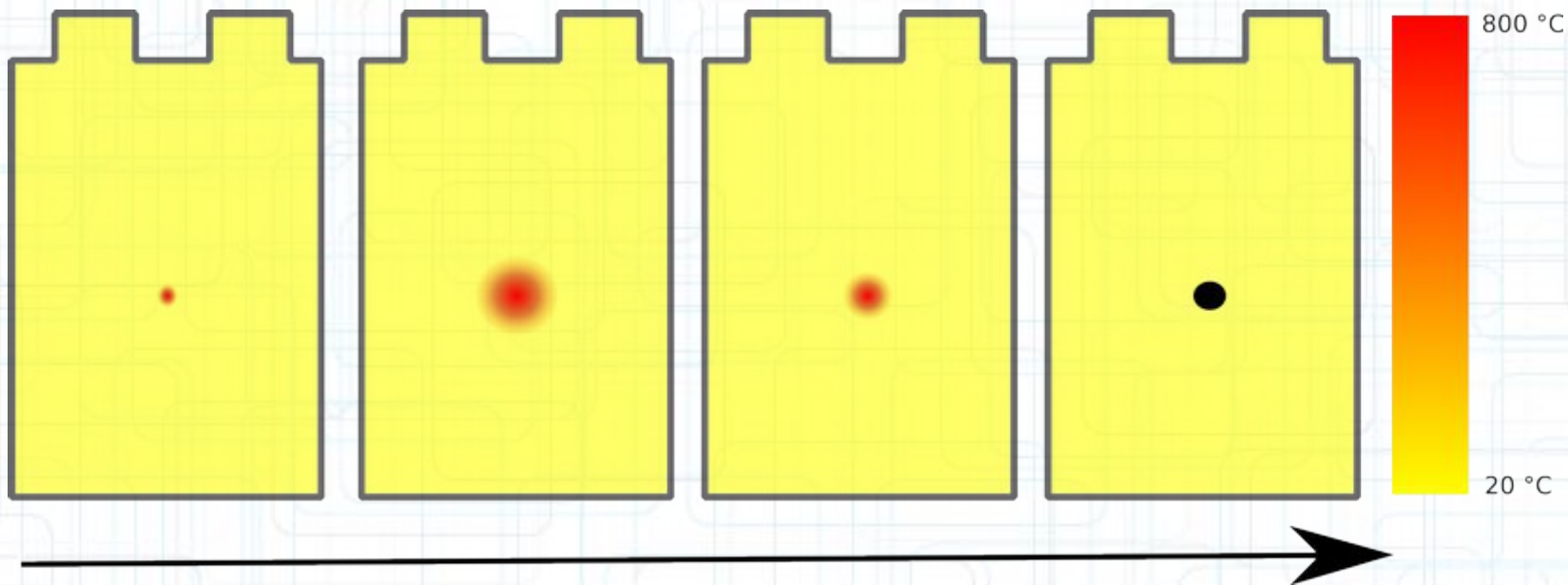
# Cell Chemistry - Runaway

Runaway starts around 150 ° C. The heat build-up to the 'Onset' is primarily based on resistive heating by the "Short", to about 250 ° C then it becomes a significant exothermic decomposition processes.

If the runaway temperature is reached locally and the affected area is sufficiently large it spreads very quickly in the entire cell.

# Zellchemie - Runaway

Reicht die Wärmeentwicklung nicht aus, so entsteht nur eine Fehlstelle. Die Selbstlimitierung erfolgt u.a. weil der Separator sich bei Erwärmung ausdehnt und damit lokal seine Ionen-Leitfähigkeit einbüßt. Solange der Separator nicht schmilzt wird der Kurzschluss damit limitiert. Diese Fehlstelle ist dann jedoch u.U. wieder ein Auslöser für weiteres Plating.



# Cell Chemistry - Runaway

If there is not sufficient heat generation, then the result is only a void. The self-limitation occurs in part because the separator expands when heated and thereby locally lowers its ion conductivity. As long as the separator does not melt, the short circuit will be limited. However, this faulty point is then possibly again a trigger for further plating.

# Zellchemie - Runaway

Der Temperaturanstieg bis zum 'Onset' kann auch langsam erfolgen (Minuten bis Stunden) Sobald dieser jedoch erreicht ist beschleunigt sich die Erwärmung lokal rapide.

Die Erwärmung bis zum 'Onset' zehrt ihre Energie aus der Ladung der Zelle. In einer kühlen Lagerumgebung ist eine höhere Wärmeentwicklung nötig. Damit nimmt auch die nötige Größe des auslösenden 'Shorts' zu. Grössere 'Shorts' sind aber seltener und ab einer bestimmten Größe dann nur noch durch mechanische Beschädigung zu erreichen.

Von „ausser“ sind diese Vorgänge in der Zelle nicht einfach zu erkennen.

Bei kleiner Zellkapazität kann aus einer leicht erhöhten Selbstentladung auf Schäden geschlossen werden, bei grösseren Kapazitäten wird allerdings dieses Signal immer schwächer. Bei solchen Zellen können nur durch aufwändige Testläufe durch wiederholter langsamer Ladung/Entladung im niedrigen Zellenspannungsbereich ( $< 3.3\text{V}$ ) anhand kleiner, implusartiger Änderungen des Ladestroms problematische Zellen erkannt werden.

→ Micro-Shorts können nicht einfach ausgeschlossen werden, daher muss man die Wahrscheinlichkeit minimieren das sie Runaways auslösen.

# Cell Chemistry - Runaway

The temperature rise to 'Onset' can also occur slowly (minutes to hours) Once this is achieved, however, the heating occurs faster locally.

The warming 'Onset' gets its energy from the charging of the cell. In a cool storage environment, a higher heat generation is necessary. This also assumes the necessary size of the triggering 'Shorts'. Bigger 'Shorts' are rare and reach a certain size only by mechanical damage.

From outside these processes in the cell are not easy to detect.

For a small cell capacity this damage can be detected from a slightly elevated self-discharge. For larger capacities, however, this indication is weaker. In such cells ( $<3.3\text{V}$ ) problematic cells can only be detected in test runs by repeated slow charge / discharge in the low cell voltage range. On the basis of small, impulsive changes the charging current can be detected.

→ Micro-short cannot easily be ruled out, so you have to minimize the likelihood they trigger Runaways.



# Zellchemie - Anode

- Zelle muss ausreichend Energie gespeichert haben, je höher der SOC desto wahrscheinlicher.
- Hohe Umgebungstemperatur begünstigt Runaway.
  - **Kühl ( $< 20^{\circ}\text{C}$ ) und „leer“ lagern**

# Cell Chemistry - Anode

- Cell must have sufficient energy stored, the higher the SOC the more likely it is
- High ambient temperature favours Runaway
- Cool ( $<20^{\circ}\text{C}$ ) and store "empty"

# Zellchemie - Anode

Faktoren für Entstehung von Plating:

- Hoher Ladestrom
- Tiefe Temperaturen (beim Laden)
- Alte/überlastete Zellen (dicker SEI-Layer)
- Fehlstellen (Herstellungsfehler/Schäden)
- Zu hoher Entladestrom (Erklärung s. Kathode)

→ Zellen niemals kalt mit hohen C-Raten aufladen!

# Cell Chemistry - Anode

Factors for the formation of plating:

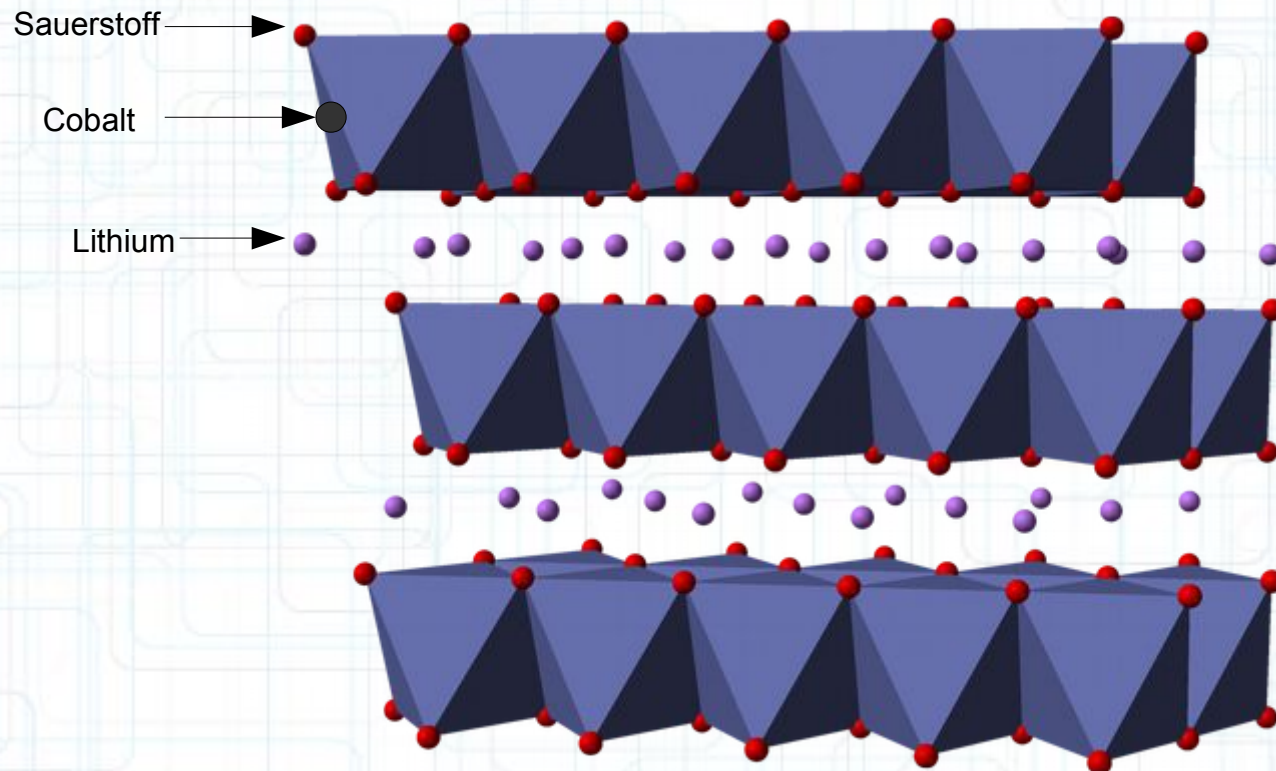
- High charging current
- Low temperatures (while discharging)
- Old/overloaded cells (thick SEI layer)
- Flaws (manufacturing defects / damage)
- Too high discharge current (See explanation of the Cathode.)

→ Never cold discharge cells at a high C-rate load.



# Zellchemie - Kathode

Kathode besteht aus Lithium-Metall-Oxiden, z.b.  $\text{LiCoO}_2$



Quelle: Wikimedia.org



# Cell Chemistry - Cathode

Cathode consists of Lithium Metal Oxides, such as  $\text{LiCoO}_2$

Oxygen

Cobalt

Lithium

# Zellchemie - Kathode

- Bei der Aufladung gibt die Kathode  $\text{Li}^+$  Ionen ab
- Bei der Entladung nimmt die Kathode  $\text{Li}^+$  Ionen auf
- Wie auch bei der Anode gibt es eine Übergangszone („Interface“) zum Elektrolyt.
- Im Gegensatz zur Anode wächst dort allerdings keine „SEI-Schicht“ an, stattdessen wandern Reaktionsprodukte ins Elektrolyt.

## Cell Chemistry - Cathode

- When charging  $\text{Li}^+$  ions move from the cathode
- Upon discharge the cathode accepts  $\text{Li}^+$  ions
- As with the anode, there is a transition zone ("interface") to the electrolyte
- In contrast to the anode there is no "SEI layer" but instead reaction products diffuse into the electrolyte.

# Zellchemie - Kathode

Kathode steht bei hohen Entladeraten unter mechanischer Spannung.

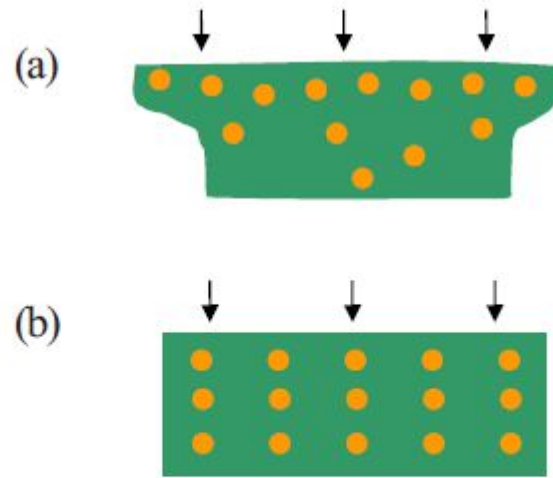


FIG. 2. (Color online) (a) When the rate of discharging is high, the distribution of lithium in the active particle is inhomogeneous, which causes a field of stress in the particle. (b) When the rate of discharging is low, the distribution of lithium in the particle is negligible. The arrows indicate the direction of lithium insertion.

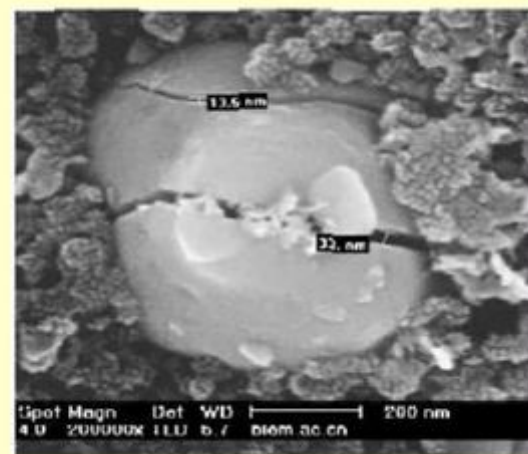
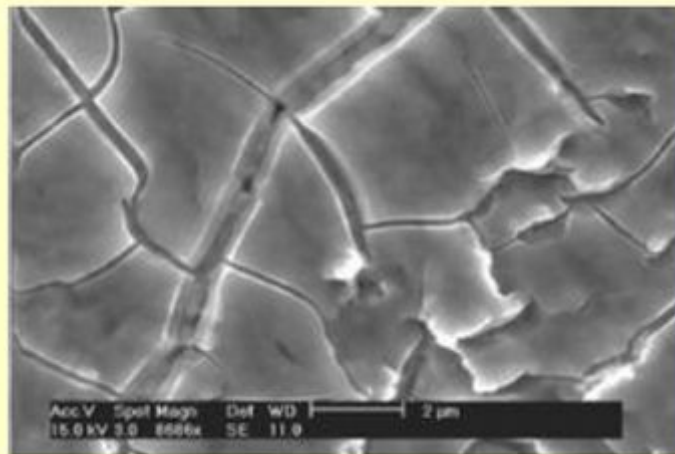
# Cell Chemistry - Cathode

At high discharge rates, the cathode is under mechanical stress.



# Zellchemie - Kathode

Zu hohe Entladeraten, insbesondere bei tiefen Temperaturen führen zu Rissen und Brüchen in der Kathode.



Quelle: Stress and Deformation Caused by Insertion in Li-ion Batteries,  
Department of Physics, Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA

→ Zellen niemals kalt hochbelasten!

# Cell Chemistry - Cathode

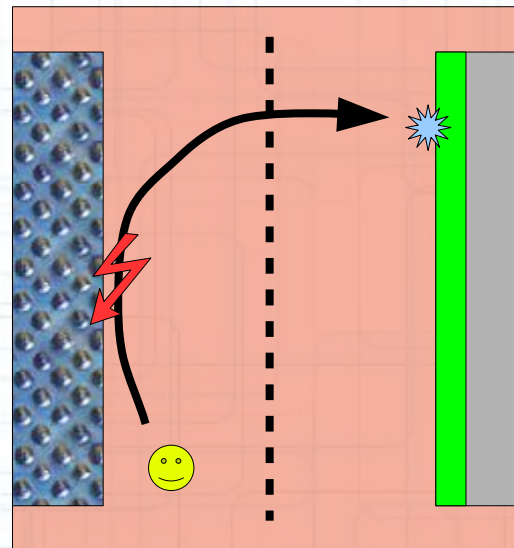
High discharge rates, especially at low temperatures lead to cracks and fractures in the Cathode

→ **Never overload cold cells!**

# Zellchemie - Kathode

Zu hohe Temperaturen - auch lokal – und/oder Zellspannung ( $>4.1\text{V}$ ) führen zu Reaktionsprozessen (Oxidation) des Elektrolyts an der Kathode.

**Kathode**



**Anode**

Die Reaktionsprodukte lagern sich dann primär am SEI-Layer der Anode ab → Erhöhung Innenwiderstand + Kapazitätsverlust

Diese Reaktionen erzeugen auch Gase (meist  $\text{CO}_2$ ), Hauptgrund für irreversible „Blähungen“ bei Überbelastung / Lagerung im vollen Zustand (insb. bei hohen Temperaturen).

# Cell Chemistry - Cathode

Too high temperatures - even locally - and/or cell voltage ( $> 4.1\text{V}$ ) cause reaction processes (oxidation) of the electrolyte at the cathode layer.

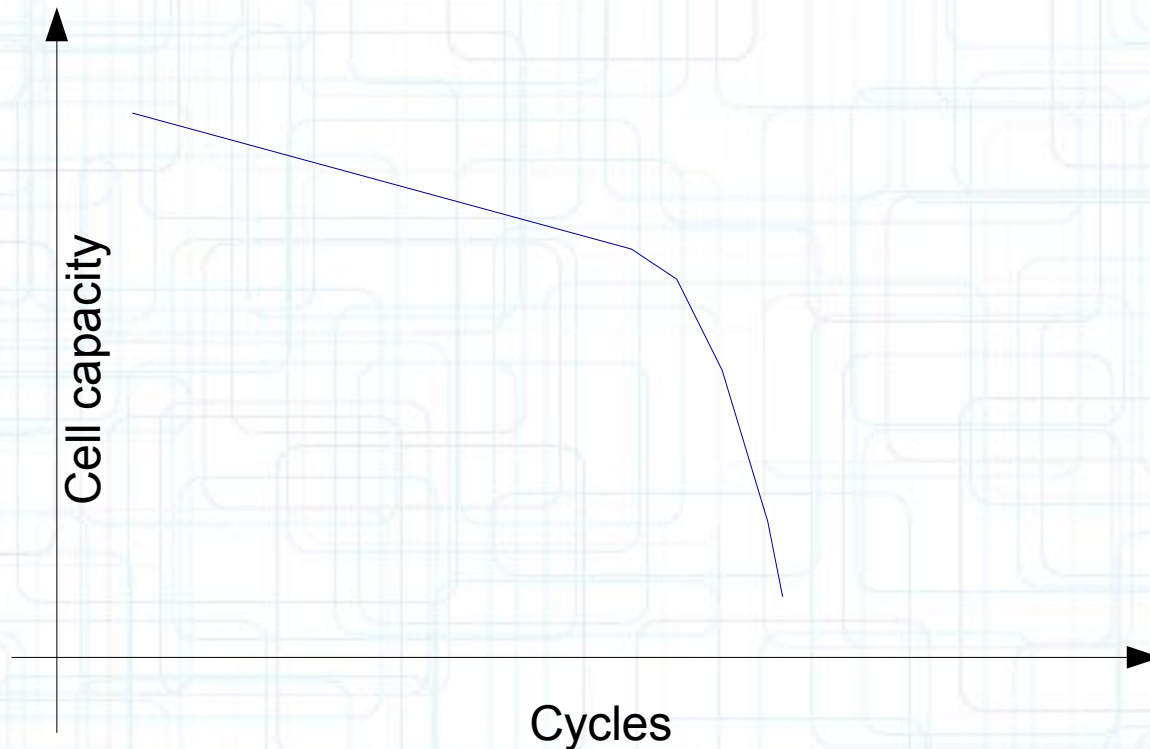
The reaction products then are deposited primarily on the SEI at the anode

→ increasing internal resistance + loss of capacity

These reactions also produce gases (mostly  $\text{CO}_2$ ), the main reason for irreversible "puffing" after overload or storage at fully charged state (esp. at high temperatures).



# Zellchemie - Kathode



Ansammlung von Oxidationsprodukten am SEI-Layer Hauptgrund für 'Knick' beim Kapazitätsverlust.

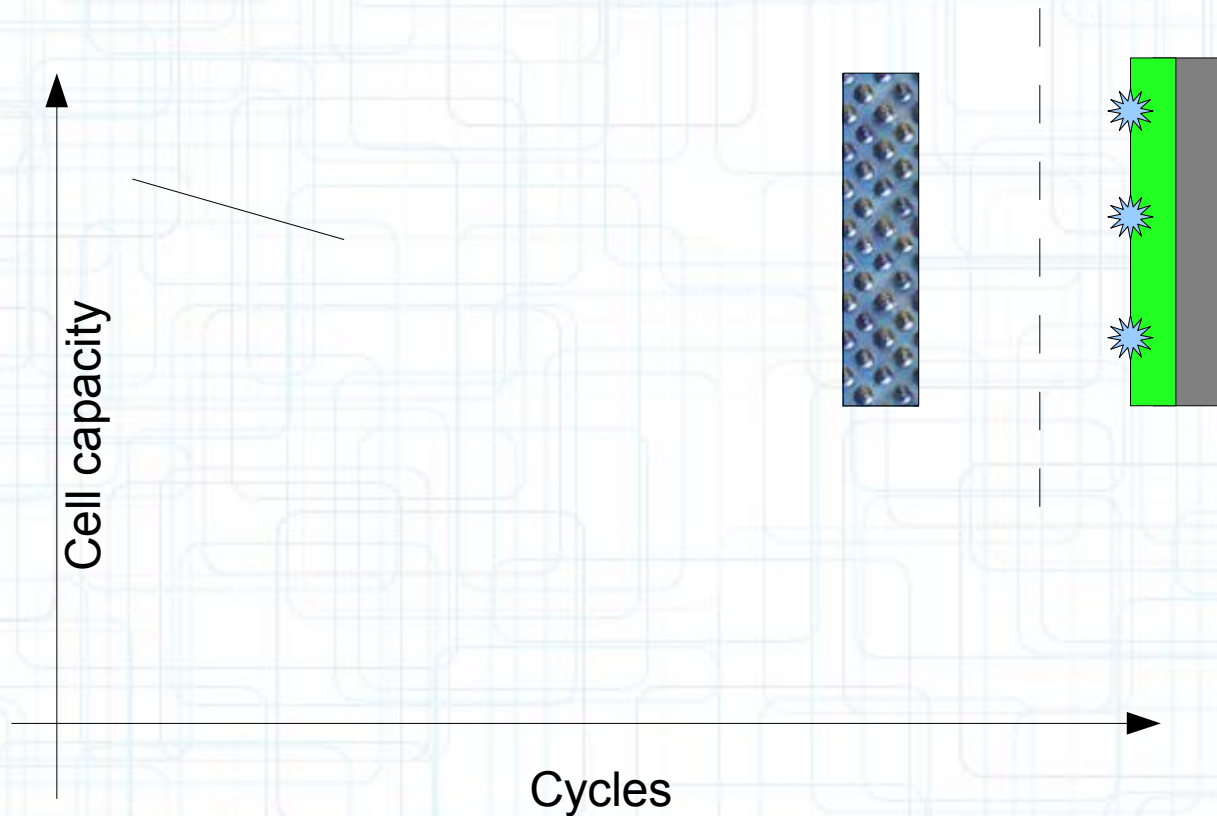
(Geht Hand in Hand mit einer Erhöhung des Innenwiderstands einher)



# Cell Chemistry - Cathode

Accumulation of oxidation products at SEI Layer is the main reason for 'kink' in the loss of capacity curve.  
(Goes hand in hand with an increase in the associated internal resistance)

# Zellchemie - Kathode

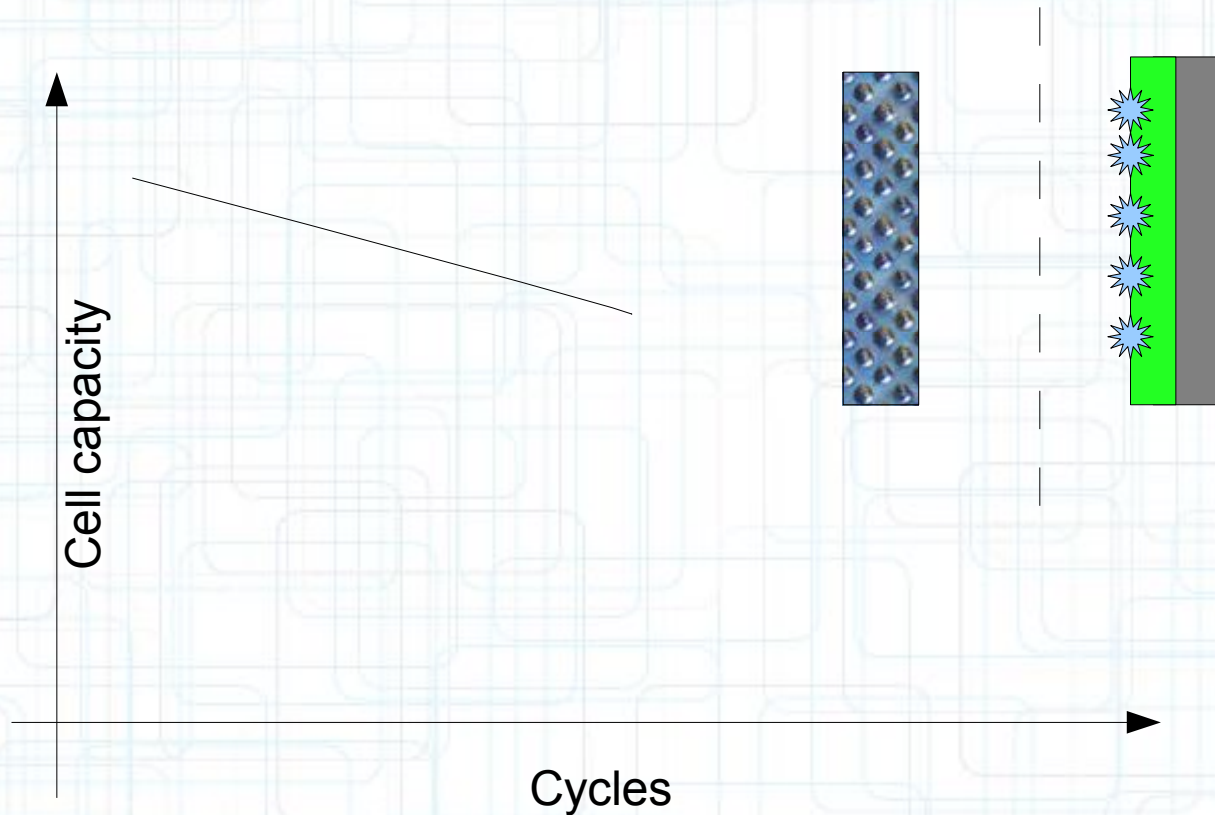


Anfangs minimaler Effekt, SEI-Oberfläche noch ausreichend

# Cell Chemistry - Cathode

Initially there is minimal effect, the SEI surface is sufficient

# Zellchemie - Kathode



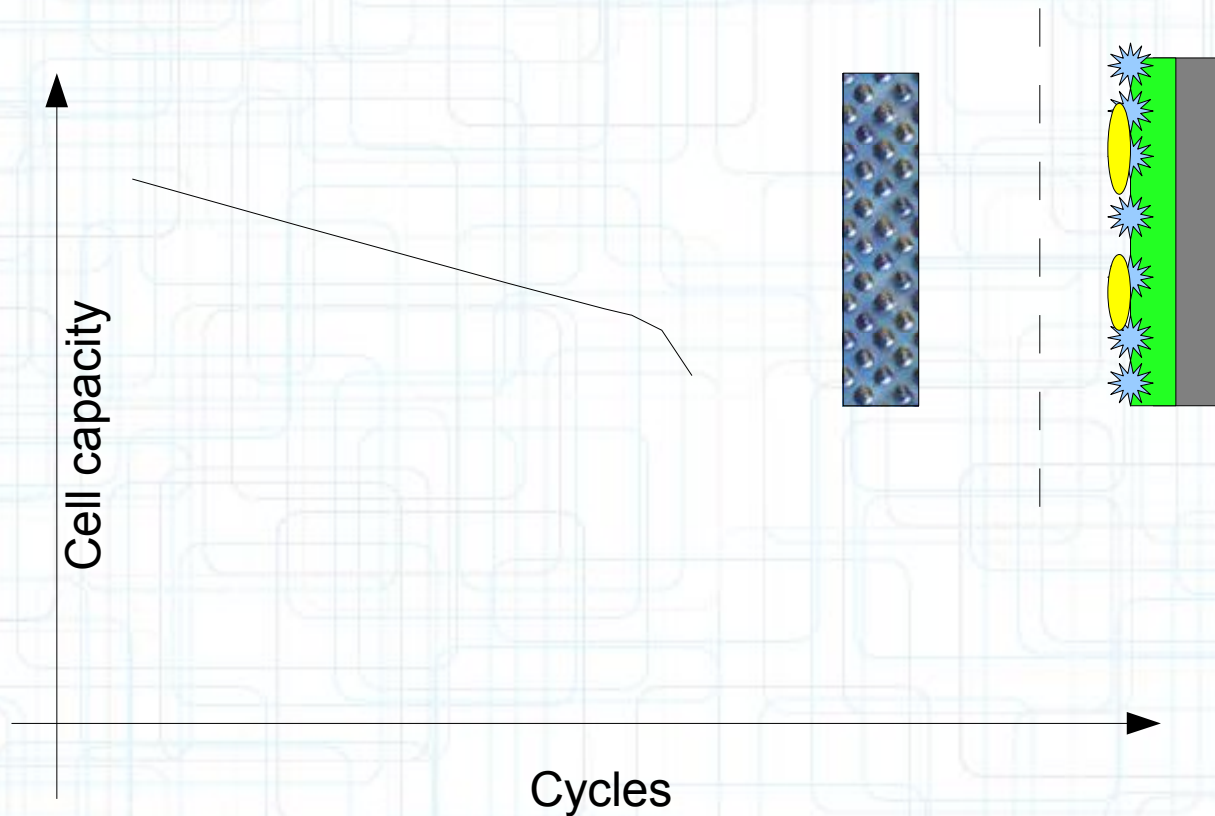
Ansteigender Effekt, SEI-Oberfläche gerade noch ausreichend

# Cell Chemistry – Cathode

Increasing effect, SEI surface still just enough



# Zellchemie - Kathode

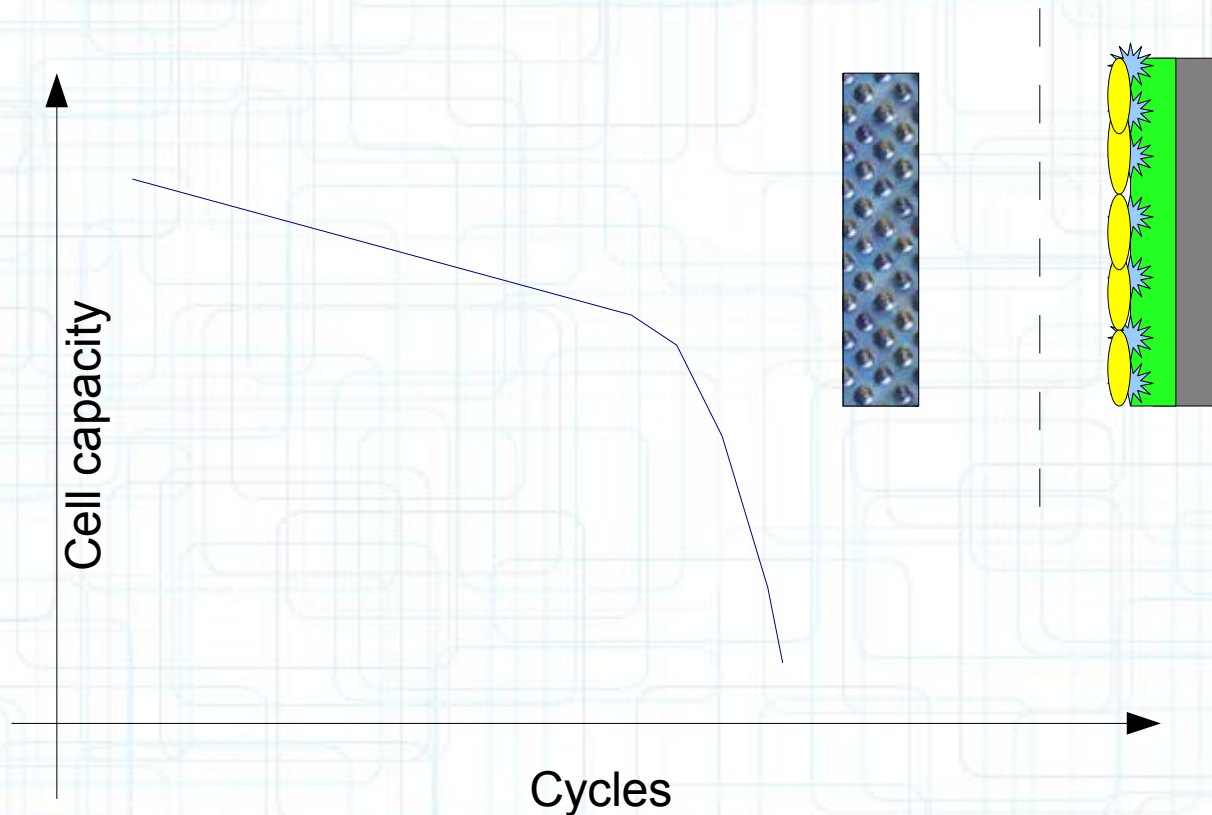


Beginn der beschleunigten Alterung,  
Innenwiderstand deutlich angestiegen,  
Plating setzt ein, Lithiumverlust wird relevant.

# Cell Chemistry - Cathode

Start of accelerated aging, internal resistance increased significantly, plating sets in, lithium loss is relevant.

# Zellchemie - Kathode



Plating wird dominierend, Lithiumverlust hoch,  
Zelle verliert deutlich Kapazität. Stark ansteigender Innenwiderstand.

→ **Daher: Zellen nicht überlasten / überladen!**

# Cell Chemistry - Cathode

Plating is dominant, Lithium loss high. Cell clearly loses capacity. Strongly increasing internal resistance.  
Therefore:.

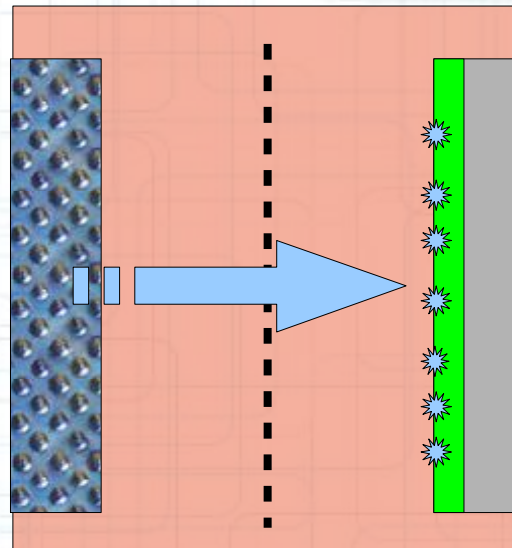
→ Do not overload/overburden the cells



# Zellchemie - Kathode

Zu hohe Temperaturen führen auch zur Freisetzung von freien „Metallen“ an der Kathode.

**Kathode**



**Anode**

→ Bewirkt ebenso „Vergiftung“ des SEI-Layers

Problem betrifft vor allem bei  $\text{LiFePO}_4$  Zellen → Auslösung von Eisen bei Temperaturen  $> 45^\circ\text{C}$ .

→ Zellen nicht in zu warmer Umgebung lagern!



# Cell Chemistry - Cathode

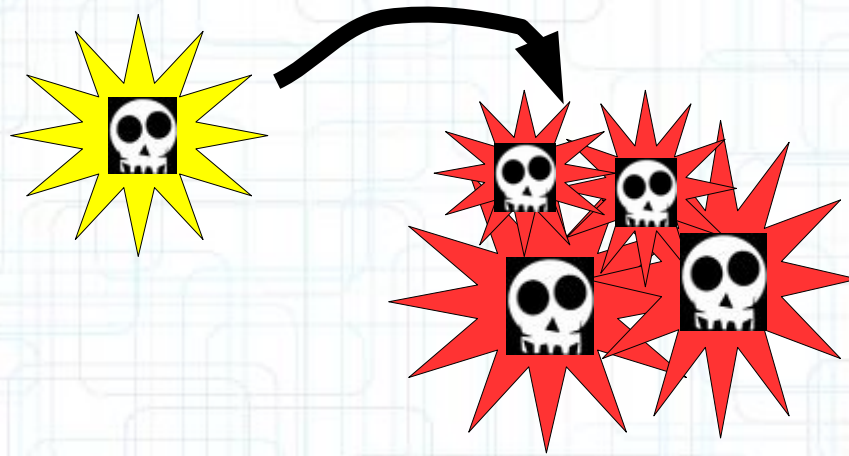
Excessive temperatures lead to the release of free "metals" at the cathode.

→ also causes "poisoning" of the SEI layer

This is a problem mainly in  $\text{LiFePO}_4$  cells → triggering iron deposition at temperatures  $> 45^\circ \text{C}$

→ Do not store cells in a warm environment!

# „Schadensgedächtnis“



Zellschäden akkumulieren sich im Laufe der Benutzungsdauer

Eine Zelle vergisst keine Misshandlung!

## " Memory Damage "

Cell damage accumulates over the period of use.

A cell does not forget mistreatment!

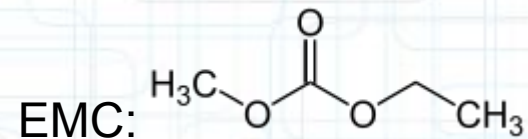
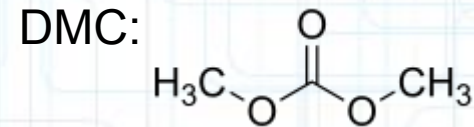
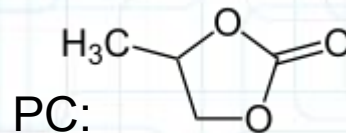
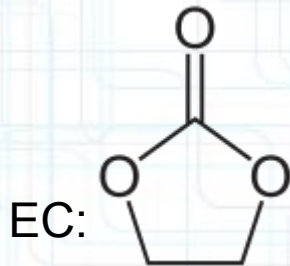
# Zellchemie - Elektrolyt

- Flüssig oder gelartig
- Drei Grundbestandteile:

- „Leitsalz“ (LiPo):  $\text{LiPF}_6$



- Organische Lösemittel, u.a.



- Additive

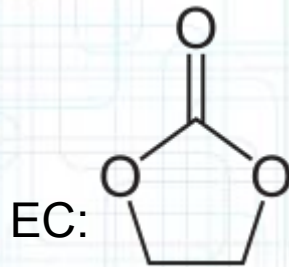
# Cell Chemistry - Electrolyte

- Liquid or gel
- Three basic components:
  - "Electrolyte salt" (LiPo):  $\text{LiPF}_6$
  - Organic solvents, including EC: PC: DMC: EMC:
  - Additives



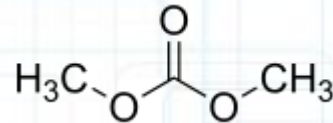
# Zellchemie - Elektrolyt

Das Mischverhältnis der organischen Lösemittel bestimmt ob es bei Raumtemperatur eher flüssig oder gelartig ist.



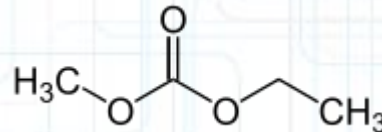
„Ethylencarbonat“

DMC:



„Dimethylcarbonat (Kohlensäuredimethylester)“

EMC:



„Ethylmethylcarbonat (Kohlensäureethylmethylester)“

Vereinfacht: Je höher der EC Anteil am Mischverhältnis desto 'fester', dafür temperaturstabiler bei hohen Temperaturen.

# Cell Chemistry - Electrolyte

The mixing ratio of the organic solvent determines whether at room temperature it is more liquid or gel-like.

EC: "Ethylene Carbonate"

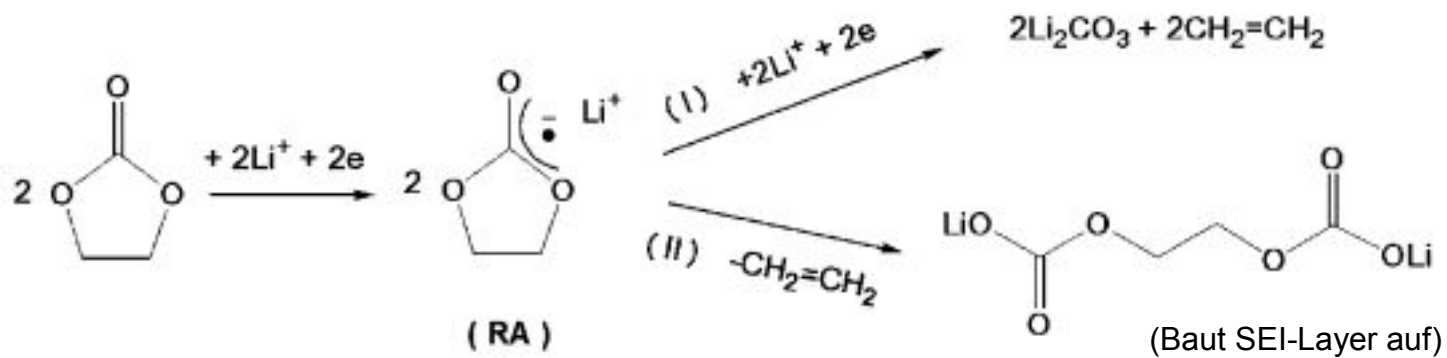
DMC: "Dimethyl Carbonate"

EMC: Ethyl Methyl Carbonate"

Simplified: The higher the EC share of the mixing ratio the more solid, and thermally stable at high temperatures the electrolyte is.

# Zellchemie - Elektrolyt

Ethylencarbonat (EC) ist immer in der Mischung enthalten da es für die Formierung des SEI-Layers auf der Anode notwendig ist



Quelle: A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 162 (2006) 1379–1394

EC  $\xrightarrow{\text{erster Zyklus, Formierung}}$  SEI-Layer

Ethylene Carbonate (EC) is always included in the mixture as it is necessary for the formation of the SEI layer on the Anode.  
(Builds the SEI layer on the Anode)

EC → SEI Layer  
Formed in the first cycle



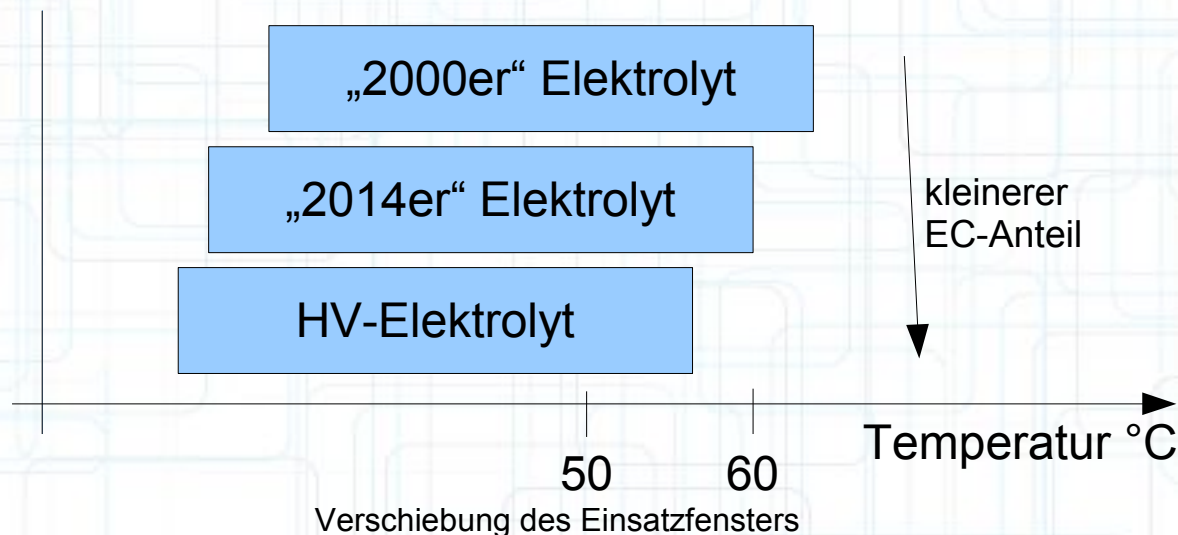
# Zellchemie - Elektrolyt

Mischverhältnis bestimmt Temperatur- und auch Spannungsfestigkeit.

EC/DMC 1:1 Elektrolyt wird ab ca. 4.25V instabil.

Im Vergleich: z.b. EC/DMC/Diethylcarbonat (DEC) im Verhältnis 3:3:4 ist stabil bis 4.5V.

EC-Anteil sank in den letzten Jahren ( $\sim 50\% \rightarrow \sim 25\%$ ).  
HV-Zellen haben auch kleinere Anteile EC im Elektrolyt und sind daher auch geringfügig weniger temperaturstabil.





# Cell Chemistry - Electrolyte

The mixing ratio determines the temperature and voltage capability.

EC / DMC 1: 1 electrolyte is unstable from about 4.25V

Compared: eg EC / DMC / diethyl (DEC) in a 3: 3: 4 ratio is stable to 4.5V.

The EC proportion has declined in recent years (From ~ 50% → ~ 25%).

HV cells have smaller proportions of EC in the electrolyte and are therefore slightly less temperature stable.

"2000" electrolyte

"2014" electrolyte

HV electrolytic

↓ smaller EC-share

Shift in the usable temperature window

# Zellchemie - Elektrolyt

Je nach Elektrolyt-Zusammensetzung ist die Formierung nach der ersten Ladung noch nicht vollständig beendet. Eine schonende Behandlung der Zelle in den ersten Zyklen kann daher sinnvoll sein.

Electrolyte-Type	Rev.Cap mAh/g (1st Cycle)	Irr.Cap mAh/g (1st Cycle)	Rev.Cap mAh/g (5th Cycle)	Irr.Cap mAh/g (5th Cycle)
EC+DEC+DMC (1:1:1)	306.5	51.8	310.8	85.9
EC+DEC+DMC+MA (1:1:1:1)	201.5	36.9	236.5	56.9
EC+DEC+DMC+EA (1:1:1:1)	210.4	49.9	214.2	68.5
EC+DEC+DMC+EP (1:1:1:1)	233.4	49.06	340.75	88.30
EC+DEC+DMC+EB (1:1:1:1)	272.0	55.6	309.46	90.86

Reversible and irreversible capacities of graphite electrodes (Li-C cell) in contact with various electrolytes.

Quelle: The Role of Electrolyte Upon the SEI Formation Characteristics and Low Temperature Performance of Lithium-Ion Cells with Graphite Anodes, M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, S. Greenbaum and S. Surampudi, Jet Propulsion Laboratory;  
MA = methyl acetat, EA = ethyl acetat, EP = ethyl propionate, EB = ethyl butyrate, PC = propylen carbonate

# Cell Chemistry - Electrolyte

Depending on electrolyte composition the formation after the first charge is not yet fully completed. A gentle treatment of the cell in the first cycles may therefore be useful.

# Zellchemie - Additive

- Verbesserung der SEI-Formierung
- Schutz Kathode/Elektrolyt (Oxidationshemmung / Li-Retention)
- $\text{LiPF}_6$  Temperaturstabilisierung
- Überladungsschutz („Redox Shuttle“)
- Brandschutz („Fire-Retardant“)
- 'Wetting agent' (Herstellung, Benetzung der Elektroden)
- Korrosionsschutz Aluminiumableiter

**Stand 2014: Etwa 3-5 Additive in jeder Zelle**

# Cell Chemistry - Additives

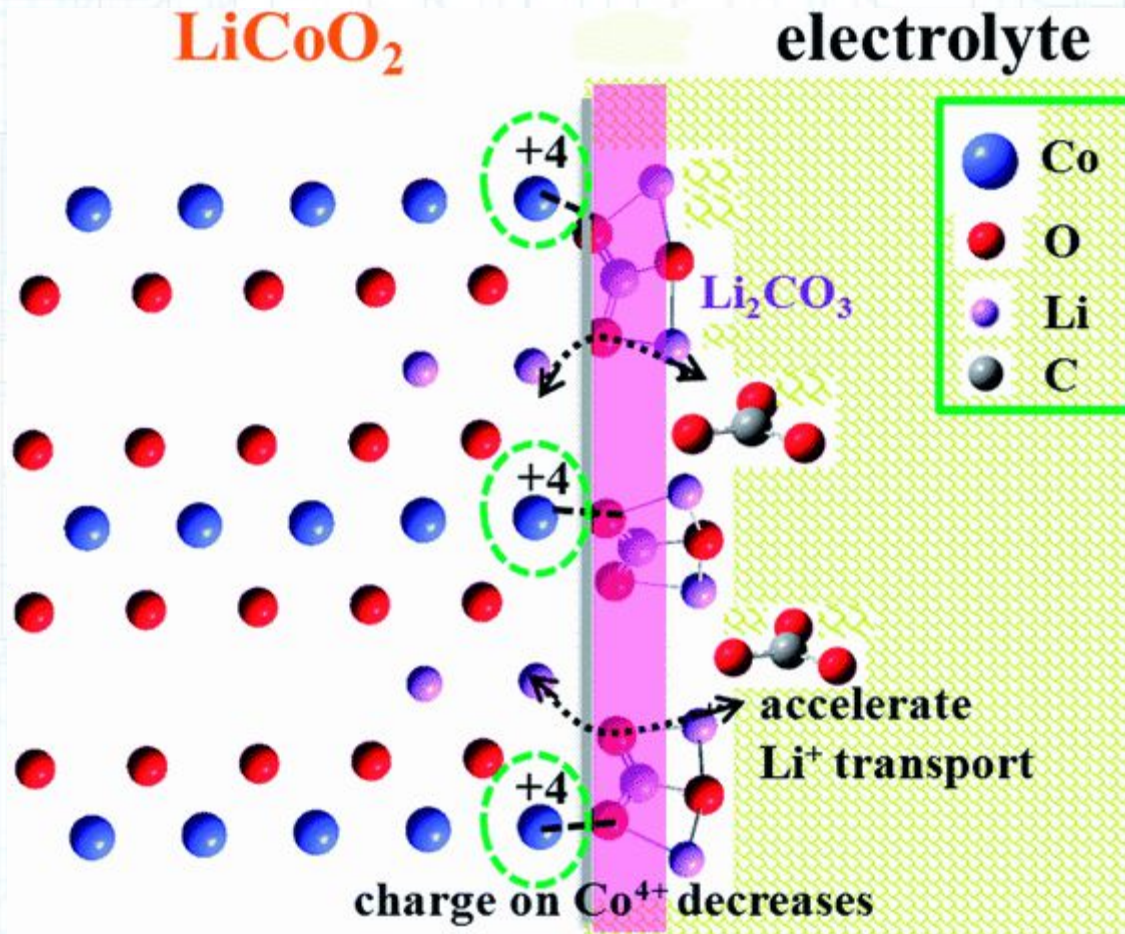
- Improving the SEI formation
- Protection of the cathode/electrolyte (Oxidation inhibition / Li Retention)
- $\text{LiPF}_6$  temperature stabilization
- Overload protection ("Redox Shuttle")
- Fire prevention ("Fire-Retardant")
- Wetting agent (Manufacturing, wetting of the electrode)
- Corrosion protection for the Aluminium

**In 2014: About 3-5 additives in each cell**



# Zellchemie - Additive

Beispiel: Verbesserte Kathodenstabilität durch Additiv  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei HV-Zellen



Quelle: Effect of lithium carbonate precipitates on the electrochemical cycling stability of  $\text{LiCoO}_2$  cathodes at a high voltage, RSC Advances, Issue 20, 2014

# Cell Chemistry - Additives

Example: Improved cathode stability by additive  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in HV cells

# Versagen

Spannungsabhängig:

## **Zu hoch ( $> 4.25V$ ):**

Kathode:

Stress durch  
extreme Delithiierung

Anode:

Lithium-Plating  
→ Li-Dendritenbildung

Elektrolyt:

Zerfall (Oxidations-  
prozesse an der Kathode)

## **Zu niedrig ( $< 2V$ ):**

Kathode:

Stress durch  
hohe Lithiierung,  
Sauerstofffreisetzung

Anode:

Kupferableiter  
löst sich auf  
→ Cu-Dendritenbildung

Elektrolyt:

# Failure

Voltage dependent:

## **Too high (> 4.25V):**

Cathode:

Stress caused by extreme delithiation

Anode

Lithium Plating → Li dendrite formation

Electrolyte:

Decay (oxidation processes at the cathode)

## **Too low (<2V):**

Cathode:

Stress due to high delithiation, Oxygen released

Anode

Copper carrier dissolves in released oxygen → Cu dendrite



# Versagen

Temperaturabhängig:

**Zu hoch ( $> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $> 55\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei neueren Zellen):**

<u>Kathode:</u>	<u>Anode:</u>	<u>Elektrolyt:</u>
-----------------	---------------	--------------------

Sauerstofffreisetzung

SEI-Zusammenbruch

Zerfall

Erhöhte Gefahr eines Thermal Runaways!

**Zu niedrig ( $< 15\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hohe C-Rate):**

<u>Kathode:</u>	<u>Anode:</u>	<u>Elektrolyt:</u>
-----------------	---------------	--------------------

Stress durch zu hohem  $\text{Li}^+$ -Flow, Bruch/Risse (bei Entladung)

Lithium-Plating (bei Aufladung)



# Failure

Temperature dependent:

## **Too high ( $> 60^{\circ}\text{C}$ , $> 55^{\circ}\text{C}$ with newer cells):**

Cathode:

Oxygen release

Anode:

SEI breakdown.

Increased risk of thermal runaways!

Electrolyte:

Decay

## **Too low ( $<15-20^{\circ}\text{C}$ , high C-rate):**

Cathode:

Stress from too high Li<sup>+</sup> flow, Breakage / cracks (during discharge)

Anode:

Lithium-Plating (during charge)

# Versagen

Lastabhängig (zu hoher Strom):

## **Zu hoch (Entladung):**

<u>Kathode:</u>	<u>Anode:</u>	<u>Elektrolyt:</u>
-----------------	---------------	--------------------

Oxidation des Elektrolyts  
(ins. bei hohen Temp.)

Akkumulation  
Abbauprodukte

Zerfall

Stress durch hoher  
Li+-Flow, Bruch / Risse  
(insb. bei niedrigen Temp.)

## **Zu hoch (Ladung, ins. bei niedrigen Temperaturen):**

<u>Kathode:</u>	<u>Anode:</u>	<u>Elektrolyt:</u>
-----------------	---------------	--------------------

Plating

# Failure

Load dependent (too high a current):

## **Too high (Discharge):**

Cathode:

Oxidation of electrolyte (especially at high temp)

Stress by high Li<sup>+</sup> -Flow, break / crack (especially at low temp)

Anode

Accumulation of degradation products

Electrolyte

Degradation

## **Too high (Charge, in particular at low temperature):**

Anode:

Plating

# Versagen

„Geblähte“ Zellen unterteilen sich in zwei verschiedene Arten:

## „Reversible“ Blähung:

- tritt bei Hochstromentladung auf, bildet sich nach Abkühlung zurück
  - Grund: Verdampfende Anteile des Lösemittel im Elektrolyt
  - Anzeichen für Überlast, aber Zelle kann noch benutzt werden.

## „Irreversible“ Blähung:

- bildet sich nach Abkühlung nicht zurück.
  - Grund: Zerfallsprozesse des Elektrolyts bilden  $\text{CO}_2$  und andere Gase.
  - Anzeichen für Defekte in der Zelle. Mit Kapazitätsverlust und erhöhtem Innenwiderstand ist zu rechnen.
  - Wenn bei Tiefentladung aufgetreten sofort Zelle entsorgen.  
Schäden an der Kathode einhergehend mit Sauerstofffreisetzung wahrscheinlich!

# Failure

"Puffed" cells are divided into two different types:

## **"Reversible" puffing:**

Occurs in high-current discharge, Reforms after cooling back down

- Basic: Evaporative components of the solvent in the electrolyte
- Signs of overload, but cell can still be used.

## **"Irreversible" puffing:**

Does not reverse after cooling.

- Basic: Decay processes of the electrolyte form CO<sub>2</sub> and other gases.
- Indication of defects in the cell. Consequent loss of capacity and increased internal resistance can be expected.
- If a deep discharge occurred, immediately discard cell. Probable damage to the cathode accompanied by oxygen release!



# Versagen

Beschädigte Zellen riechen 'süßlich' / 'fruchtig' falls Elektrolyt austritt.

Solche Zellen sofort entsorgen. Nur mit Schutzhandschuhen anfassen, Leitsalz im Elektrolyt ist giftig und ätzend. Einige Additive ebenso.

## **Leitsalz („LiPo“) $\text{LiPF}_6$ :**

R34: Verursacht Verätzungen.

R24: Giftig bei Berührung mit der Haut.

R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.

## **Leitsalz („LiFePo“) $\text{LiBF}_4$ :**

R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

R31: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.

R34: Verursacht Verätzungen.

R36/37/38: Reizt die Augen, die Atmungsorgane und die Haut.

R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

R11: Leichtentzündlich.

# Failure

Damaged cells smell 'sweet' / 'fruity' if electrolyte leaks.

Such cells must be disposed of immediately. Only hold with protective gloves, as the conductive salt in the electrolyte is poisonous and corrosive. Some additives are dangerous as well.

## **Conducting salts ("LiPo") $\text{LiPF}_6$ :**

R34: Causes burns.

R24: Toxic in contact with skin.

R22: Harmful if swallowed.

## **Conducting salts ("LiFePo") $\text{LiBF}_4$ :**

R20 / 21/22: Harmful by inhalation, and with skin contact.

R31: Contact with acids liberates toxic gas.

R34: Causes burns.

R36 / 37/38: Irritating to eyes, respiratory system and skin.

R23 / 24/25: Toxic by inhalation, in contact with skin.

R11: Highly flammable

# Langes Leben

- Kühl, trocken und leer (3.7V / Zelle) lagern ( $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- Vor Laden und Entladen auf Arbeitstemperatur bringen
- Niemals überladen ( $> 4.2\text{V/Zelle}$ , entspr.  $> 4.25\text{-}4.35\text{V/Zelle}$  bei HV)
- Niemals tiefentladen ( $< 3.0\text{V/Zelle}$  und falls mal doch sofort wieder aufladen!)
- Arbeitstemperatur  $> 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , optimal  $30 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Nur solange auf Arbeitstemperatur halten wie unbedingt nötig
- Nicht übermäßig warm betreiben ( $< 55\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

## **Noch längeres Leben:**

- Nicht bis 4.2V laden (Zykluslebensdauer bei Ladung bis nur 4.1V verdoppelt\*)
- Nicht tiefentladen, flache Zyklen (Lebensdauer bei  $< 70\%$  DOD verdoppelt\*)
- Niedrige Lasten, nicht schnellladen (insb. bei niedrigen Temperaturen)

\* insb. für niedrige Lasten

# Long Life

- Cool, dry and empty (3.7V / cell) storage ( $<20^{\circ}\text{C}$ )
- Bring up to operating temperature before charging and discharging.
- Never overcharge ( $> 4.2\text{V}$  / cell), ( $>4.25\text{-}4.35\text{V}$ / cell for HV)
- Never over-discharge ( $<3.0\text{V}$  / cell) and if it occurs immediately recharge)
- Operating temperature  $> 25^{\circ}\text{C}$ , ideally  $30 - 40^{\circ}\text{C}$
- Keep at working temperature only as long as absolutely necessary
- Do not operate overly warm ( $<55\text{-}60^{\circ}\text{C}$ )

## **Even longer life:**

- Do not charge to 4.2V (cycle life is doubled if charged to just 4.1V \*)
- Do not fully discharge, use shallow cycles ( $<70\%$  DOD doubles lifespan \*)
- Use low loads, do not load quickly (esp. at low temperatures)

\* especially for low loads



# Abspann

Erstellt von

Dipl.-Ing. Frank Siegert  
eMail [frank@wizards.de](mailto:frank@wizards.de)

Juni 2015.



*Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons  
Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter  
gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz.*



# Credits

Created by

Dipl.-Ing. Frank Siegert someone frank@wizards.de

June 2015.

*This work is licensed under a Creative Commons Attribution - Non-Commercial - Share Alike conditions 4.0 International License//.*

## References / Quellennachweise:

Seite 6: Illustration: Wikipedia, Quelle: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PSE.png>

Seite 7 und 8: Tabellen: Battery University, Quelle:  
[http://batteryuniversity.com/learn/article/how\\_to\\_prolong\\_lithium\\_based\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_prolong_lithium_based_batteries)

Seite 21 und 22: Bilder Lithium Pouch Cell, Quelle:  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:3.7V\\_1000mAh\\_Li-Polymer\\_Battery.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:3.7V_1000mAh_Li-Polymer_Battery.jpg)  
<https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Lipolyo4rp.jpg>

Seite 25: A Distributed Analytical Electro-Thermal Model for Pouch-Type Lithium-Ion Batteries  
Maryam Yazdanpour, Peyman Taheri, Abraham Mansouri, and Majid Bahramia,  
Laboratory for Alternative Energy Conversion (LAEC), School of Mechatronic  
Systems Engineering, Simon Fraser University, Surrey, BC V3T 0A3, Canada, Department of  
Mechanical Engineering, American University in Dubai, Dubai 28282, UAE, Journal of The Electrochemical  
Society, 161 (14) A1953-A1963 (2014), Seite 1962

Seite 30: File:Schematic of a Li-ion battery.jpg, Public Domain,  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic\\_of\\_a\\_Li-ion\\_battery.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_of_a_Li-ion_battery.jpg)

Seite 33: Nanoporous Carbon, Development of Improved Molecular Models of Amorphous Nano-porous Materials,  
Gubbins Group, <http://chumba.che.ncsu.edu/research.html>

Seite 36: : 'A snapshot of the interfaces between the graphitic anode, a representative SEI, and the electrolyte.'  
The University of Chicago, Searle Chemistry Laboratory, 2012, Martin McCullagh, Ruibin Liang,  
<https://vothgroup.uchicago.edu/research/renewable-energy-materials>

Seite 41: Archer Group, Electrochemical Energy Storage, Dendrite propagation, 348 Olin Hall  
Cornell University, Ithaca, NY 14853, [https://archergroup.cbe.cornell.edu/dend\\_grw.html](https://archergroup.cbe.cornell.edu/dend_grw.html)

Seite 42: Lithium Plating in Lithium-Ion Cells, Albert H. Zimmerman and Michael V. Quinzio  
The Aerospace Corporation, Presented at the NASA Battery Workshop 16-18 November 2010, pg. 9

Seite 46: A general discussion of LiIon Battery safety, Dan Doughty, E. Peter Roth, The electrochemical society  
Interface 2012. pg 39 (Modified: Red arrow inserted, Verändert: Roter Pfeil eingefügt)

Seite 52: File:Lithium-cobalt-oxide-3D-polyhedra.png, Public Domain,  
<https://en.wikipedia.org/wiki/File:Lithium-cobalt-oxide-3D-polyhedra.png>

Seite 54: Effect of Ion flow on cathode. Journal of applied Physics 108, 073517 2010, Kejie Zhao, Matt Pharr,  
Joost J. Vlassak, and Zhigang Suo, School of Engineering and Applied Sciences and Kavli Institute,  
Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138, USA, pg 2

Seite 55: Stress and Deformation Caused by Insertion in Li-ion Batteries, Department of Physics,  
Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA

Seite 66: A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources 162 (2006) pg. 1379

Seite 68: The Role of Electrolyte Upon the SEI Formation Characteristics and Low Temperature Performance of  
Lithium-Ion Cells with Graphite Anodes, M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, S. Greenbaum and S. Surampudi,  
Jet Propulsion Laboratory;

Seite 70: Effect of lithium carbonate precipitates on the electrochemical cycling stability of LiCoO<sub>2</sub> cathodes at a high  
voltage, RSC Advances, Issue 20, 2014

## Danksagung:

Ich bedanke mich bei Gerd Giese für sein hilfreichen Tips und Korrekturlesen sowie Ludwig Retzbach für seine  
hilfreichen Hinweise. Auch gilt mein Dank RC-Network.de für die Bereitstellung einer Plattform für Diskussionen über  
Lithium-Akku Technologie.