

Universität Stuttgart



**BOSCH**

Identifizierung und Charakterisierung von  
Degradationsmechanismen an Zellkomponenten in  
zyklisch gealterten Lithium-Ionen-Batterien

Masterarbeit

15.03.2013 - 12.08.2013

von:

**Fabian Klump**

Matr.-Nr.: 2368070

Studiengang: Verfahrenstechnik

DLR - Institut für Technische Thermodynamik

Betreuer:

Prof. Dr. rer. nat. Andreas Friedrich

Mag.rer.nat Barbara Stiaszny, Robert Bosch GmbH

Standort: Robert-Bosch-Platz 1, 70839 Gerlingen-Schillerhöhe

# Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Degradationsmechanismen bzw. Alterungseffekte an Zellkomponenten in zyklisch gealterten Lithium-Ionen-Batterien mit Hilfe von verschiedenen Untersuchungsmethoden charakterisiert. Als Referenzdaten liegen die Charakterisierungsmessungen an mehreren kommerziellen „18650“-Batterien des gleichen Typs im Neuzustand und während der Alterung vor, welche mit zwei verschiedenen Alterungsprofilen auf Basis eines EV-Fahrprofils (vergleiche Tabelle 2.2) zyklisch belastet worden sind. Im nächsten Schritt erfolgt die Öffnung der Batterien und der Umbau der präparierten Elektrodensheets in Testzellen unter einer Schutzgasatmosphäre, um die Alterungsprozesse in den Zellen genauer identifizieren zu können.

Zur Charakterisierung kommt eine Vielzahl an elektrischen, elektrochemischen und analytischen Prüfmethoden zum Einsatz. Dazu gehören Kapazitätstests, zyklovoltammetrische Messungen, Ratenfähigkeits- und Potentialagentests sowie die elektrochemische Impedanzspektroskopie. Weiterhin werden die Elektroden mittels analytischer Methoden wie Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM-EDX), Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), Querschliff-Lichtmikroskopie und Röntgendiffraktometrie (XRD) bezüglich struktureller und elementarer Veränderungen untersucht.

Die Ergebnisse aus den Charakterisierungsmethoden an den einzelnen Elektroden weisen darauf hin, dass die alterungsbedingten Veränderungen an der Kathode ein Hauptgrund für die Kapazitätsabnahme bzw. den Leistungsverlust in der Zelle sind. Außerdem führt ein irreversibler Verlust an zyklischem Lithium durch Deckschichtbildung an der Anode und Zersetzungreaktionen des Elektrolyten zu einer Verringerung des Zellleistungsvermögens.

# Abstract

This thesis presents the aging and degradation mechanisms of cell components in cycle aged lithium-ion battery components by using different methods of investigation. As a reference state the new commercial „18650“-battery was characterized by the same investigation methods. The data of the new cell as well as intermediate characterization data of the cycle aged cells served as a basis for this work. The commercial cells are cycled with two different aging profiles based on an EV-driving profile.

For post-mortem analysis the batteries are opened in an argon-filled glovebox, followed by the assembly of the prepared electrode sheets in laboratory test cells in order to investigate the aging processes more closely.

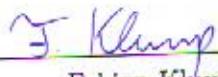
For the characterization a number of electrical, electrochemical and analytical methods are used. These include capacity tests, cyclic voltammetry (CV), rate capability tests and electric potential tests as well as electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Additionally elemental and structural changes at the electrodes are investigated by analytical methods such as scanning electron microscopy (SEM) including energy-dispersive X-ray analysis (EDX), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), light microscopy of cross-sections and X-ray diffraction.

The results show that changes at the cathode caused by aging are the major reason for the decrease in the total cell capacity and the power loss within the „18650“-battery. In addition an irreversible loss of cycleable lithium due to the formation of an SEI layer at the anode and electrolyte decomposition lead to the decline in performance.

## Sperrvermerk

Die vorliegende Masterarbeit mit dem Titel „Identifizierung und Charakterisierung von Degradationsmechanismen an Zellkomponenten in zyklisch gealterten Lithium-Ionen-Batterien“ enthält interne und vertrauliche Daten der Robert Bosch GmbH.

Eine Veröffentlichung und Vervielfältigung der Masterarbeit ist bis nach Ablauf einer fünfjährigen Frist (beginnend ab dem 12.08.2013) - auch in Auszügen - ohne ausdrückliche Genehmigung der Robert Bosch GmbH nicht gestattet. Eine Einsichtnahme der Arbeit ist nur den Korrektoren sowie befugten Mitgliedern des Prüfungsausschusses zugänglich zu machen.

  
Fabian Klümp