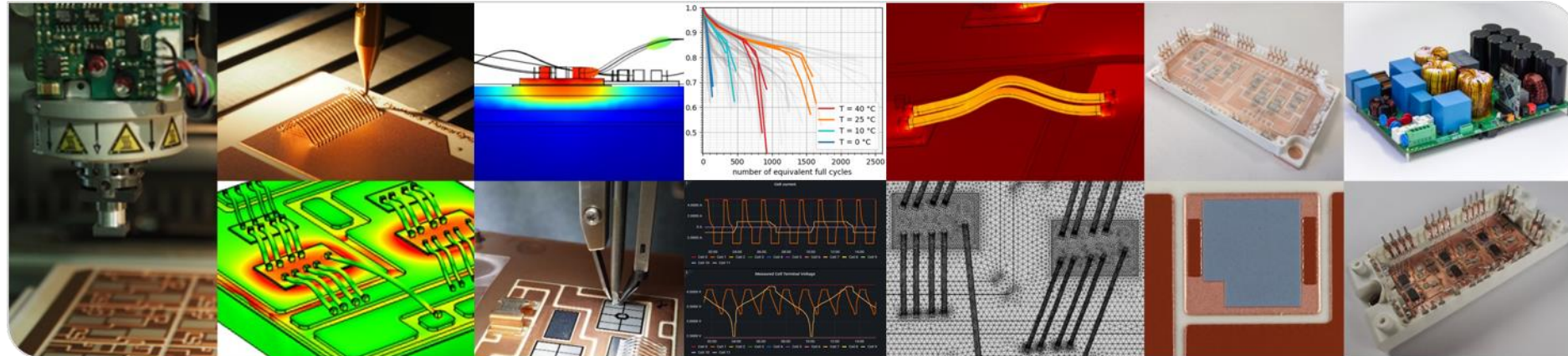


Einblicke in eine umfangreiche Batteriealterungs-Untersuchung von kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen (NMC)

M. Sc. Matthias Luh, Dr. Thomas Blank

Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik (IPE) – Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



Agenda

- Einleitung:
 - Motivation
 - Überblick: Daten & Modelle Batteriealterung
- Batteriealterungs-Experiment:
 - Ziele + Vorgehen
 - Zell- und Parameterauswahl
 - Ergebnisse
 - Modellierung
- Fazit & Ausblick

Agenda

- Einleitung:
 - Motivation
 - Überblick: Daten & Modelle Batterialterung
- Batterialterungs-Experiment:
 - Ziele + Vorgehen
 - Zell- und Parameterauswahl
 - Ergebnisse
 - Modellierung
- Fazit & Ausblick

Einleitung

Motivation

Mein Forschungsgebiet: → Unser Fokus: Batterien in der „Anwendung“.

- Bidirektionales Laden von Elektroautos (**Vehicle-to-Grid**, V2G)
 - Hocheffiziente bidirektionale Leistungselektronik (AC/DC, DC/DC)
 - Netzdienliche Regelung (z.B. Frequenzregelung, Virtual Inertia, ...)
 - Auswirkungen auf die Batterielebensdauer

Eine große Hürde bei V2G ist die **Batteriealterung**, genauer:

Die Unsicherheit darüber, ob überhaupt und wie stark die Batterie durch (unterschiedliche) V2G Anwendungen altert.

Einleitung

Motivation: Batteriealterung durch V2G?

Studien über Auswirkung von V2G auf die Batterie:

- Sehr unterschiedliche Ergebnisse, von [1]:
V2G würde die Lebensdauer der Batterie auf <5 Jahre (!) verkürzen
 - bis zu [2]:
Lebensdauer der Batterie kann durch V2G sogar verlängert (!) werden
- ➔ Abhängig von Anwendung und vor allem der Modellierung der Alterung.

[1] Dubarry M., Devie A., and McKenzie K.: Durability and reliability of electric vehicle batteries under electric utility grid operations: Bidirectional charging impact analysis, Journal of Power Sources, vol. 358, pp. 39–49, 2017

[2] Uddin K., Jackson T., Widanage W.D., et al.: On the possibility of extending the lifetime of lithium-ion batteries through optimal V2G facilitated by an integrated vehicle and smart-grid system, Energy, vol. 133, pp. 710–722, 2017

Einleitung

Motivation: Batteriealterung durch V2G?

- Die meisten Studien zur Wirtschaftlichkeit von V2G betrachten Batteriealterung als einen wesentlichen Kostenfaktor.
- Meist mit der Annahme:
 - Batterieleben = feste Zyklenzahl / fester Ah- bzw. Wh-Throughput (z.T.: höhere Alterung durch hohe Ströme oder Unterscheidung V2G-/Fahrzyklen)
 - kalendarische Alterung wird nicht betrachtet
- ➔ gerade die kalendarische Alterung ist beim Elektroauto relevant! (ohne V2G altert Akku >90% der Zeit nur kalendarisch! → großer Hebel)
- ➔ Stark vereinfachte Modelle liefern unzureichende Ergebnisse

Einleitung

Überblick: vorhandene Alterungsmodelle

- Arten von Batteriealterungsmodellen:

- Elektrochemische / physikalische Modelle

- ➔ Beschreibung der chemischen Prozesse „im Inneren“ der Zelle

- ➔ aus „Anwendersicht“ schwer nutzbar (elektrochemische Expertise)

- ➔ ■ (semi-)empirische Modelle

- ➔ z.B. fitting mathematischer Modelle auf (umfangreiche) Messdaten

- ➔ Formeln ggf. basierend auf elektrochemischen Zusammenhängen

- Machine Learning Modelle

- ➔ z.B. Vorhersage *remaining useful life* basierend auf vorheriger Nutzung

- ➔ intransparent, schwer auf neue (z.B. simulierte) Szenarien anzuwenden

Einleitung

Überblick: semi-empirische Alterungsmodelle

- „NREL Modell“
(Smith et al. [1])

$$Q = \min(Q_{Li}, Q_{sites}) \quad \text{mit } b_0, b_1, c_0, c_1:$$

$$Q_{Li} = b_0 + b_1 \cdot t^{0.5} \leftarrow \text{LLI} \quad \text{Faktoren/Funktionen basierend}$$

$$Q_{sites} = c_0 + c_1 \cdot N \leftarrow \text{LAM} \quad \text{auf Arrhenius, Tafel, Wöhler für}$$

Temperatur, Spannung, DoD

- Wang, Purewal,
Liu, et al. [2]

$$Q_L = Q_{L,cyc} + Q_{L,cal}$$

$$Q_{L,cyc} = (a \cdot T^2 + b \cdot T + c) \cdot \exp((d \cdot T + e) \cdot C) \cdot Ah_d \quad \leftarrow \text{cyclic}$$

$$Q_{L,cal} = f \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_g \cdot T}\right) \cdot t^{0.5} \quad \leftarrow \text{calendar}$$

- Ecker, Gerschler,
Vogel, et al. [3]

$$f_{cal}(T, V) = a \left(\frac{V - V_{ref}}{\Delta V}\right) \cdot b \left(\frac{T - T_{ref}}{\Delta T}\right)$$

$$Q_{cal} = f_{cal}(T, V) \cdot g(t) \quad \text{mit } g(t) = \sqrt{t} \text{ oder } t \text{ oder } \log(t) \text{ oder } \dots$$

[1] Smith K., Warleywine M., Wood E., et al.: "Comparison of Plug-In Hybrid Electric Vehicle Battery Life Across Geographies and Drive-Cycles", 2012

[2] Wang J., Purewal J., Liu P., et al.: "Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives: Part 1, ..., 2014

[3] Ecker M., Gerschler J.B., Vogel J., et al.: "Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data", 2012

Einleitung

Überblick: semi-empirische Alterungsmodelle

- Petit, Prada, Sauvant-M., et al. [4]

$$Q_{L,cyc} = B_{cyc} [C] \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,cyc} + a \cdot |C|}{R_g \cdot T}\right) \cdot Ah^{z_{cyc}}$$
$$Q_{L,cal} = B_{cal} [SoC] \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,cal} [SoC]}{R_g \cdot T}\right) \cdot t^{z_{cal}[SoC]}$$

+ deren Ableitungen
(für dynamische
Belastung)

- Schimpe, Kuepach, Naumann, et al. [5]

$$Q_{loss} = Q_{L,cal}(T, SoC, \sqrt{t}) + Q_{L,cyc,High T}(T, \sqrt{Q_{tot}})$$
$$+ Q_{L,cyc,Low T}(T, I_{chg}, \sqrt{Q_{chg}}) + Q_{L,cyc,Low T,High SoC}(T, I_{chg}, SoC, Q_{chg})$$

- Carmeli, Toscani, Mauri [6]

$$Q_{loss} = Q_{L,cal}(T, SoC, t^z) + Q_{L,cyc}(DoD, SOC_{mid}, T, I, cycles)$$

- + viele weitere

oft nur wenige Einflüsse betrachtet, z.B. nur kalendarische oder nur zyklische Alterung, keine Unterscheidung Lade-/Entladestrom

[4] Petit M., Prada E., Sauvant-Moynot V.: "Development of an empirical aging model for Li-ion batteries and application to assess the impact of Vehicle-to-Grid strategies on battery lifetime", 2016

[5] Schimpe M., Kuepach M.E. von, Naumann M., et al.: "Comprehensive Modeling of Temperature-Dependent Degradation Mechanisms in Lithium Iron Phosphate Batteries", 2018

[6] Carmeli M.S., Toscani N., and Mauri M.: "Electrothermal Aging Model of Li-Ion Batteries for Vehicle-to-Grid Services Evaluation", 2022

Einleitung

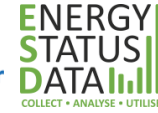
Überblick: Batteriealterungs-Datensätze



- kein nutzbares Modell, das alle im EV relevanten Einflüsse modelliert:
 - kalendarische Alterung: t , SoC/V, T
 - zyklische Alterung: Ah oder N , T , C_c , C_d , DoD/V/SoC
- Eigenes Modell aus bestehendem Datensatz erstellen?
 - ➔ wenig umfangreiche Alterungsmessdaten, die frei verfügbar sind!
 - ➔ Sie haben Daten? Veröffentlichen Sie die Daten F. A. I. R. !
(Findable, Accessible, Interoperable, Reusable)
- Eigenen Alterungsdatensatz sammeln?
 - ➔ kostspielig & zeitaufwendig, aber letztlich unsere Entscheidung

Einleitung

Überblick: Batteriealterungs-Datensätze



	Open access	Daten verfügbar	Zellchemie	Anz. Zellen	Kalendarisch		Zyklisch	
					variiert	Anz.	variiert	Anz.
EVERLASTING [1]	✓	✓	NMC/C-Si	70	T, SoC	12	T, DoD, C _c , C _d	23
Uddin et al. [2]	✓	–	NCA	63	T, SoC	9	T, SoC, DoD, C _c , C _d	12
Batteries2020 [3]	✓	–	NMC/C	158	T, SoC	10	T, SoC, DoD, C _c , C _d	36
MOBICUS [4]	✓	–	NMC(+LMO)	258	T, SoC	15	T, SoC, C _c , C _d , duty	25
Naumann et al. [5]	–	✓	LFP/C	114	T, SoC	17	T, SoC, DoD, C _c , C _d	21
Wildfeuer et al. [6]	–	✓	NCA/C-Si	196	T, SoC	75	T, SoC, DoD, C _c , C _d	121
Unser Datensatz:	(✓)	(✓)	NMC/C-Si	228	T, SoC	16	T, SoC, DoD, C _c , C _d	64

- [1] Trad: "Everlasting: Electric Vehicle Enhanced Range, Lifetime And Safety Through INGenious battery management. D2.3 – Report containing aging test profiles and test results", 2020
 [2] Uddin, Jackson, Widanage, et al.: "On the possibility of extending the lifetime of lithium-ion batteries through optimal V2G facilitated by an integrated vehicle and smart-grid system", 2017
 [3] Timmermans, Nikolian, De Hoog, et al.: "Batteries 2020 – Lithium-ion battery first and second life ageing, validated battery models, lifetime modelling and ageing assessment of thermal ...", 2016
 [4] Grolleau, Baghdadi, Gyan, et al.: "Capacity Fade of Lithium-Ion Batteries upon Mixed Calendar/Cycling Aging Protocol", 2016
 [5] Naumann, Spingler, Jossen: "Analysis and modeling of cycle aging of a commercial LiFePO₄/graphite cell", 2020
 [6] Wildfeuer, Karger, Aygül, et al.: "Experimental degradation study of a commercial lithium-ion battery", 2023

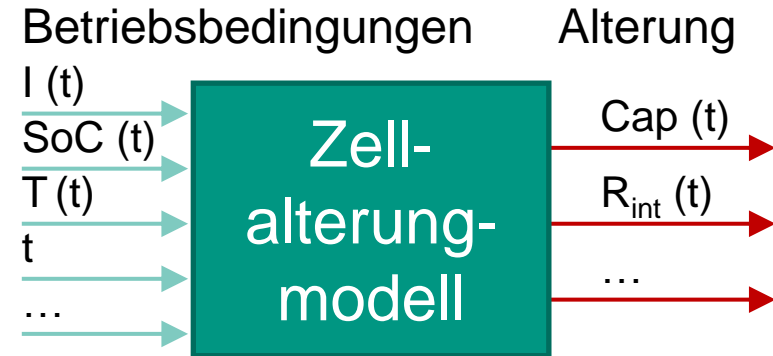
Agenda

- Einleitung:
 - Motivation
 - Überblick: Daten & Modelle Batterialterung
- Batterialterungs-Experiment:
 - Ziele + Vorgehen
 - Zell- und Parameterauswahl
 - Ergebnisse
 - Modellierung
- Fazit & Ausblick

Batteriealterungs-Experiment

Ziele + Vorgehen

- Ziele:
 - Einfach zu verwendendes, universell einsetzbares Alterungsmodell der untersuchten Zelle
 - Langfristig: Anpassung an andere Zelltypen
- Vorgehen:
 - Auswahl von Zelle und Parametersätzen
 - Zyklieren, regelmäßige Unterbrechung durch Check-Ups
 - Entwicklung semi-empirischer Modelle + Fitting auf Datensatz



Batteriealterungs-Experiment

Zell- und Parameter-Auswahl

Zellauswahl: LG INR18650HG2 (NMC/C+Si) → kommerziell verfügbar,
recht hohe Energiedichte +
Ladeleistung + Sicherheit

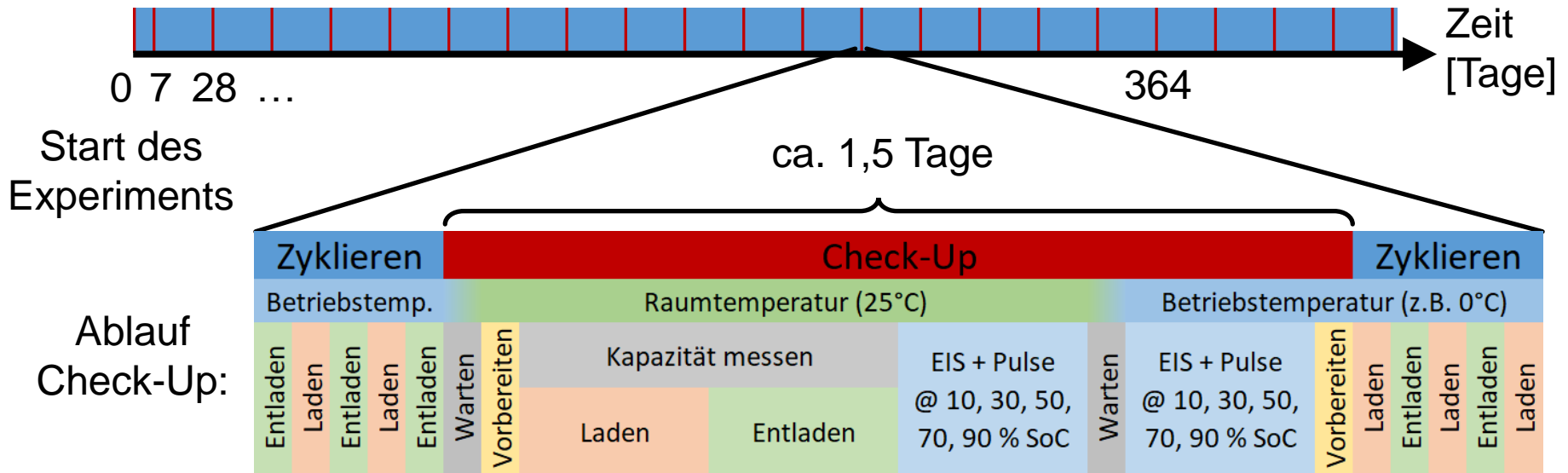
Parameterauswahl:

■ kalen- darisch:	<table border="1"> <tr><th colspan="4">Temperatur °C</th></tr> <tr><td>0</td><td>10</td><td>25</td><td>40</td></tr> </table>	Temperatur °C				0	10	25	40	x	<table border="1"> <tr><th colspan="4">SoC %</th></tr> <tr><td>10</td><td>50</td><td>90</td><td>100</td></tr> </table>	SoC %				10	50	90	100	= 16	<table border="1"> <tr><td colspan="4">76 x 3 = 228 Zellen</td></tr> </table>	76 x 3 = 228 Zellen										
Temperatur °C																																
0	10	25	40																													
SoC %																																
10	50	90	100																													
76 x 3 = 228 Zellen																																
■ zyklisch:	<table border="1"> <tr><th colspan="4">Temperatur °C</th></tr> <tr><td>0</td><td>10</td><td>25</td><td>40</td></tr> </table>	Temperatur °C				0	10	25	40	x	<table border="1"> <tr><th colspan="3">SoC Fenster %</th></tr> <tr><td>0-100</td><td>10-100</td><td>10-90</td></tr> </table>	SoC Fenster %			0-100	10-100	10-90	x	<table border="1"> <tr><th colspan="4">Strom C_c, C_d</th></tr> <tr><td>C_c</td><td>1/3</td><td>1</td><td>5/3</td></tr> <tr><td>C_d</td><td>1/3</td><td>1</td><td></td></tr> </table>	Strom C _c , C _d				C _c	1/3	1	5/3	C _d	1/3	1		= 48
Temperatur °C																																
0	10	25	40																													
SoC Fenster %																																
0-100	10-100	10-90																														
Strom C _c , C _d																																
C _c	1/3	1	5/3																													
C _d	1/3	1																														
■ Profile:	<table border="1"> <tr><th colspan="4">Temperatur °C</th></tr> <tr><td>0</td><td>10</td><td>25</td><td>40</td></tr> </table>	Temperatur °C				0	10	25	40	x	<table border="1"> <tr><th colspan="3">WLTP 3b Fahrprofil</th></tr> <tr><td>Ganzes Profil, 10-100 %, 1/3 C_c</td><td>Ganzes Profil, 10-90 %, 1/3 C_c</td><td>Highway Profil, 10-90 %, 5/3 C_c</td></tr> </table>			WLTP 3b Fahrprofil			Ganzes Profil, 10-100 %, 1/3 C _c	Ganzes Profil, 10-90 %, 1/3 C _c	Highway Profil, 10-90 %, 5/3 C _c	= 12												
Temperatur °C																																
0	10	25	40																													
WLTP 3b Fahrprofil																																
Ganzes Profil, 10-100 %, 1/3 C _c	Ganzes Profil, 10-90 %, 1/3 C _c	Highway Profil, 10-90 %, 5/3 C _c																														

Batteriealterungs-Experiment

Versuchsablauf

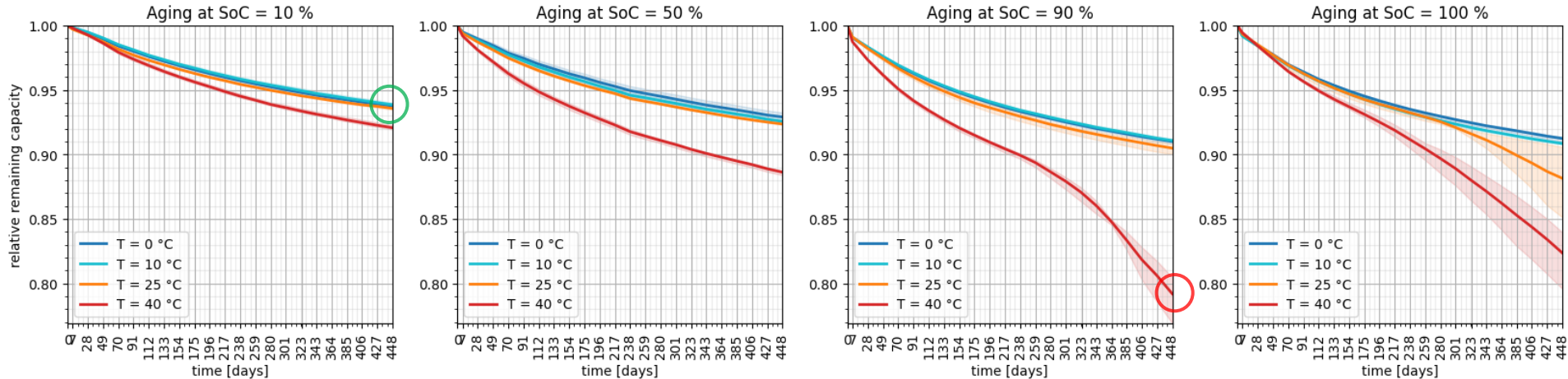
- Zellen werden zyklisiert, bis nur noch $< 50\%$ von C_{nom} nutzbar
- Check-Up bei Beginn + nach 1 Woche, dann alle 3 Wochen



Batteriealterungs-Experiment

Ergebnisse: kalendarische Alterung

Relative remaining capacity of calendar aging cells (not compensated for cyclic aging effect of check-up)

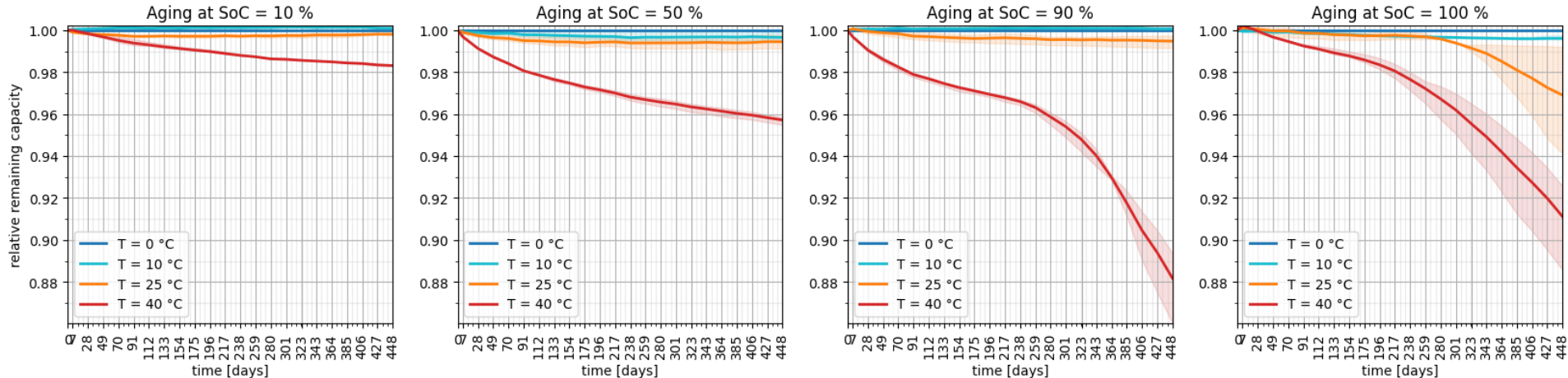


- **Größter** Alterungseffekt bei **40 °C**, 90% SoC ➡ zum Teil reversibel?
- **Geringster** Alterungseffekt bei **0 °C / 10 °C / 25 °C**, 10% SoC
- *Wichtig: Zellen erfahren durch Check-Ups auch zyklische Alterung!*

Batteriealterungs-Experiment

Ergebnisse: kalendarische Alterung

Relative remaining capacity of calendar aging cells (simple compensation for cyclic aging effect of check-up)

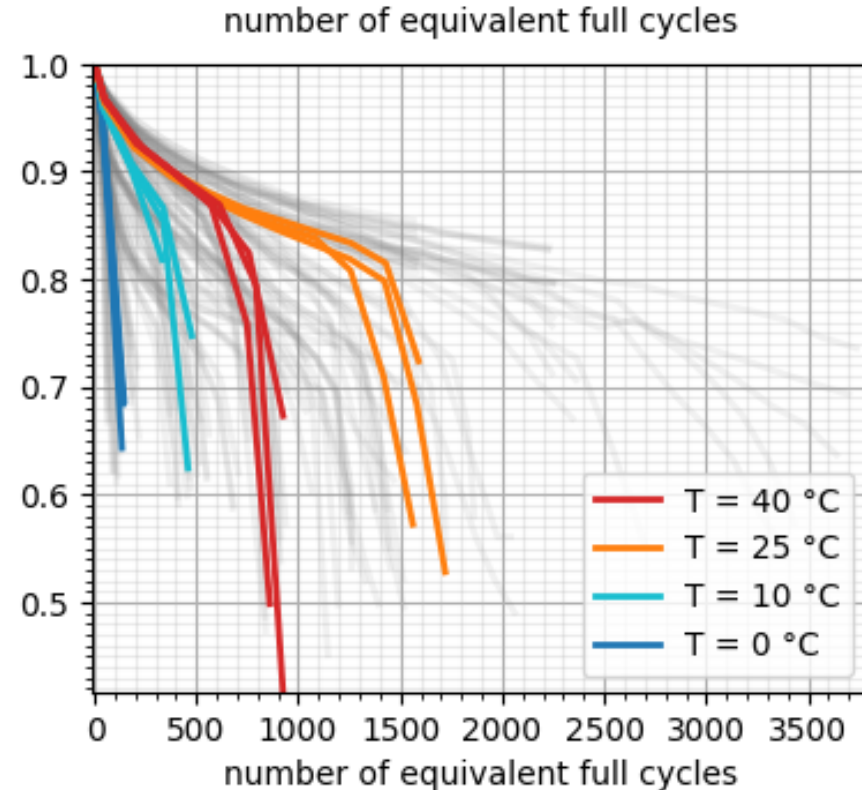


- Einfache „Kompensation“ der zyklischen Alterung:
- Annahme: keine kalendarische Alterung bei 0°C

Batteriealterungs-Experiment

Ergebnisse: zyklische Alterung

- Beispiel:
 - Lade-/Entladerate: 1 C / 1 C
 - SoC-Bereich: 10 - 100 %
(= 3.25 – 4.20 V)
 - Temperaturen: 0, 10, 25, 40°C
- Typischer Verlauf bei moderaten T:
 - $Q = 1 - c \cdot \sqrt{X}$ (X: t oder Ah)
 - dann „Knick“ $Q \approx 80 \%$

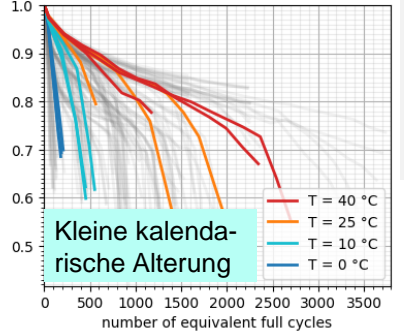
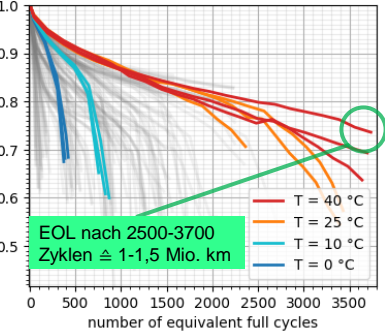
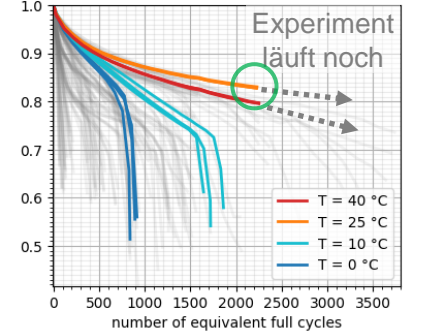
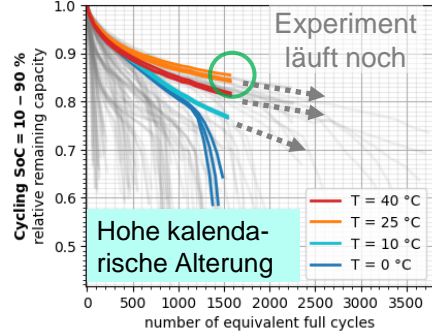
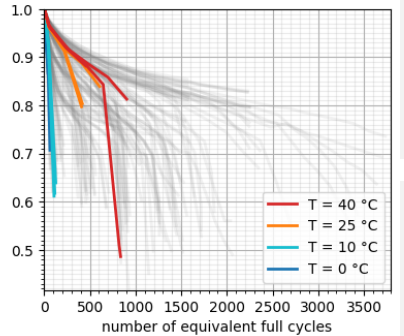
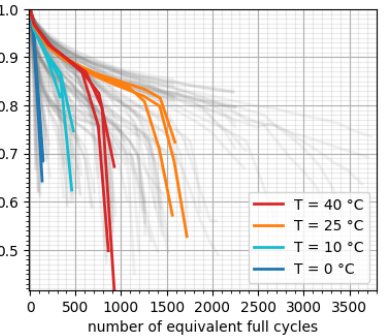
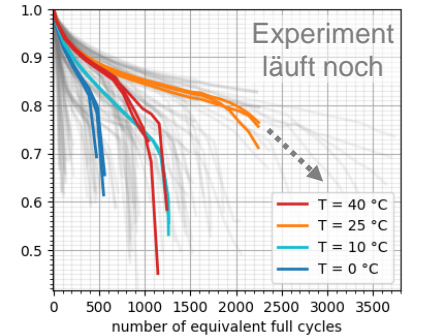
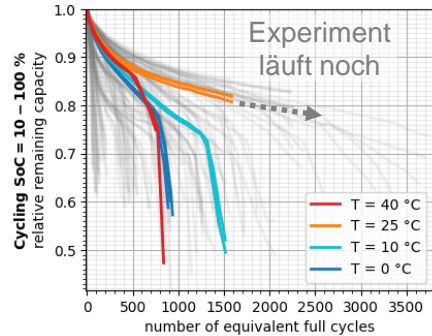
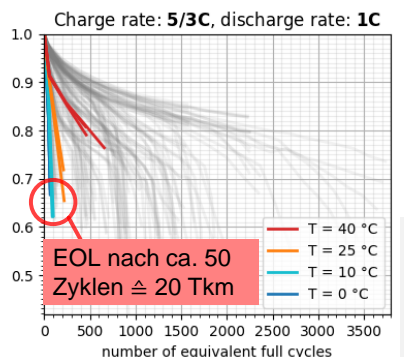
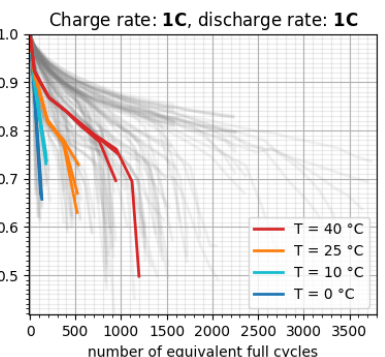
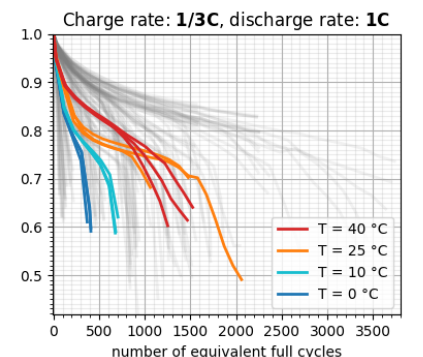
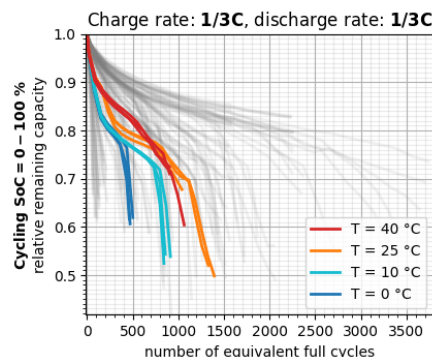


Relative remaining capacity of cyclic aging cells (not compensated for calendar aging effect)

Zyklische Alterung

Größter Alterungseffekt bei 0 / 10°C
 0 - 100% SoC, höchster Laderate (5/3 C) höchster Entladerate (1 C)

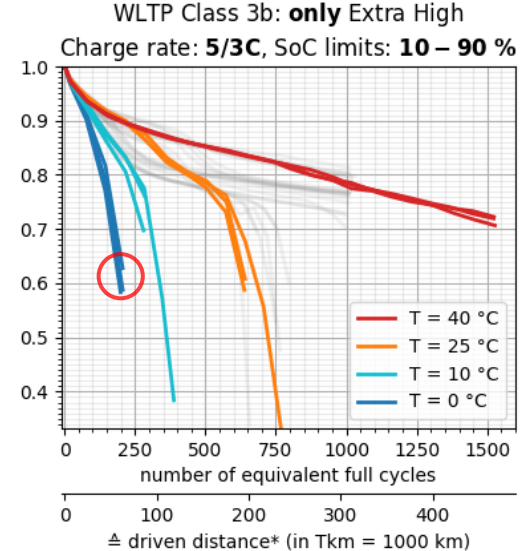
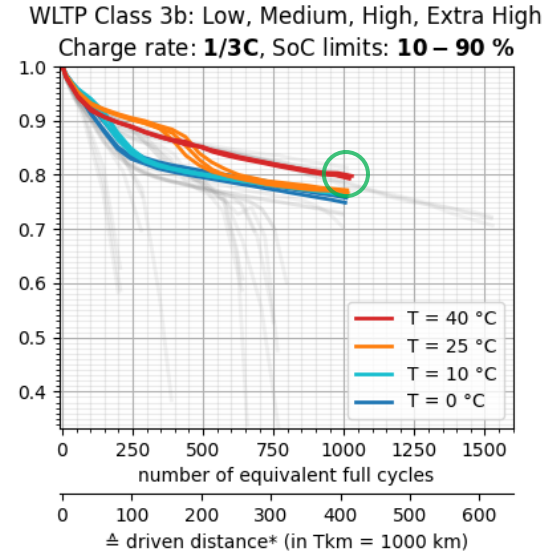
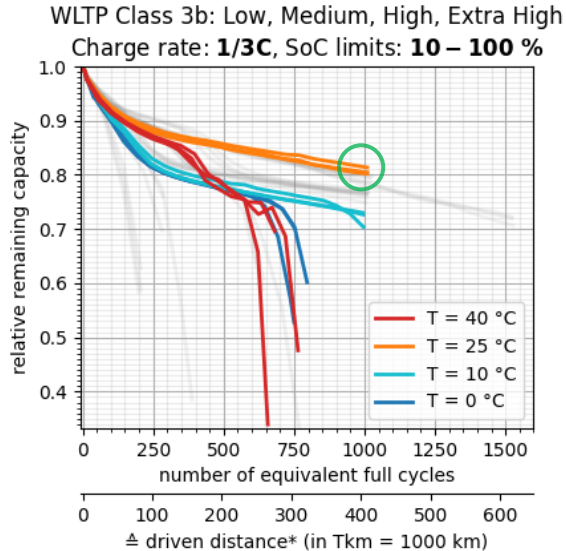
Geringster Alterungseffekt bei 25°C / 40°C
 10 - 90% SoC, geringe bis moderate Lade- & Entladeraten



Batteriealterungs-Experiment

Ergebnisse: Anwendungsprofil-Alterung

Relative remaining capacity of profile aging cells (not compensated for calendar aging effect)



*depending on the battery capacity (here: 64 kWh) and energy efficiency (here: 15.8 kWh/100km for the complete WLTP profile, 20.9 kWh/100km for extra high only)

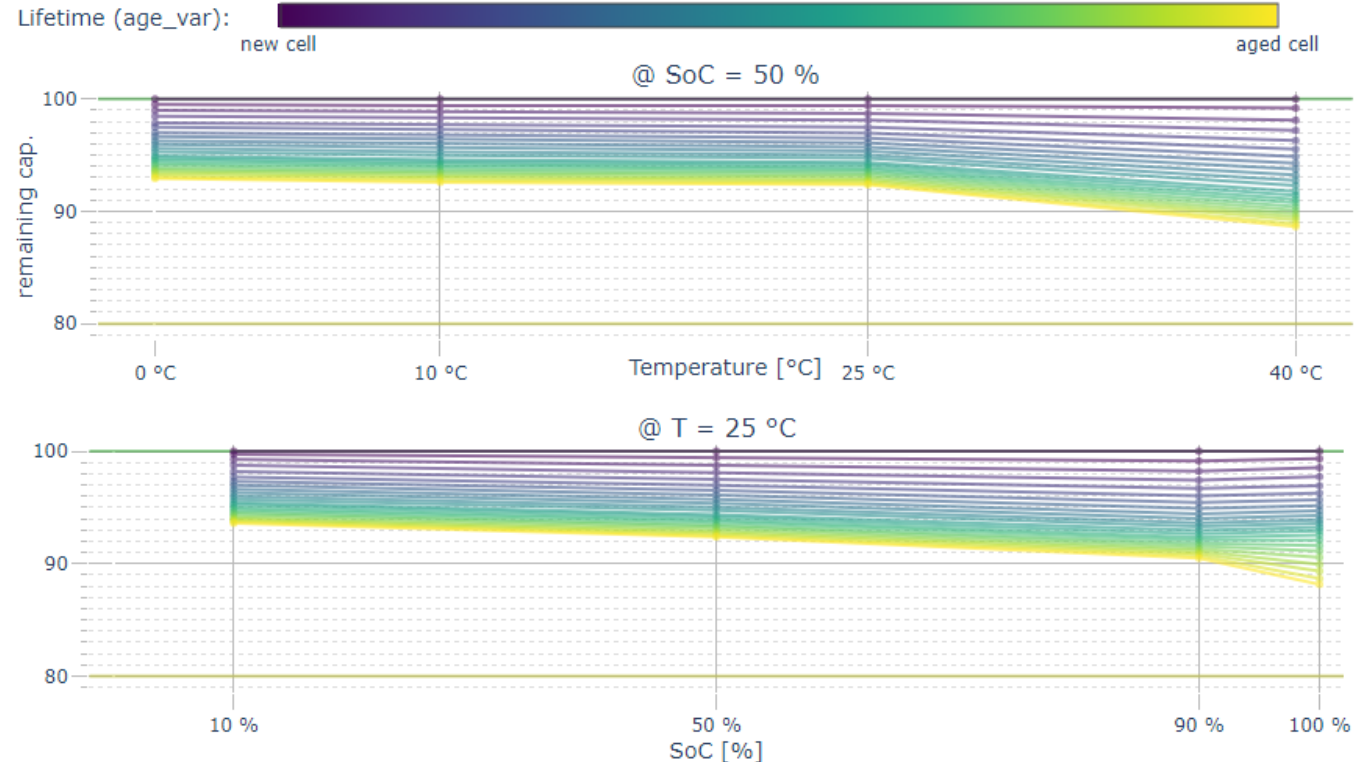
- **Größte** Alterung bei **0°C**, höchster Laderate ($5/3C$), Highwayprofil (nur WLTP extra high)
- **Geringste** Alterung bei **25/40°C**, niedriger Laderate ($1/3C$), 10-90/100 %, ganzes Profil

Batteriealterungs-Experiment

Ergebnisse: kalendarische Alterung


Beispiel: nutzbare
Kapazität in
Abhängigkeit von:

- Temperatur
bei SoC = 50%
- SoC
bei T = 25°C



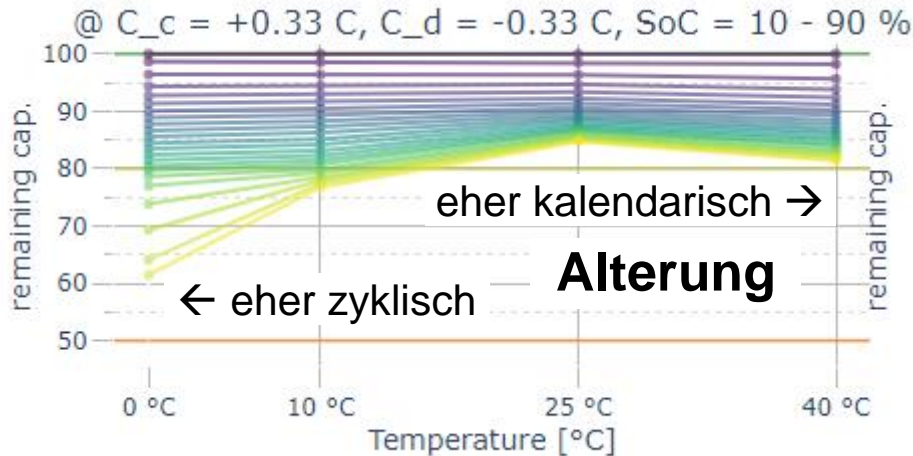
Batteriealterungs-Experiment

Ergebnisse: zyklische Alterung

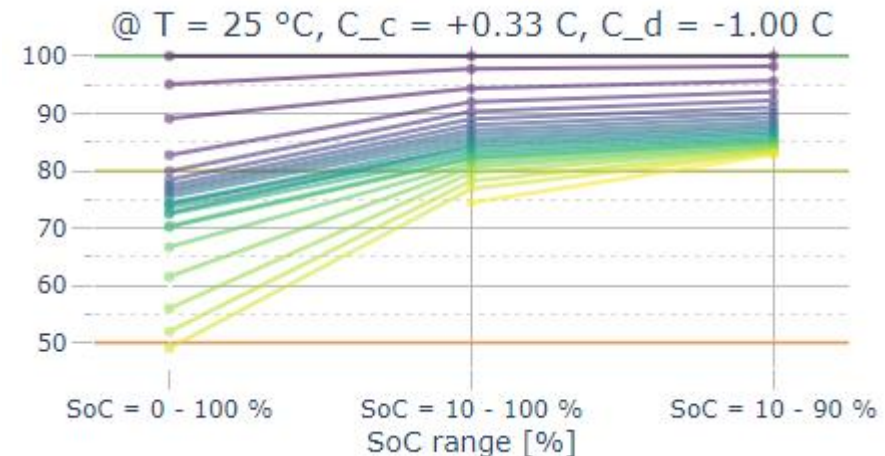
Lifetime (age_var): 
new cell aged cell

Nutzbare Kapazität in Abhängigkeit...

von T (bei $+1/3$ C / $-1/3$ C, 10-90%)



vom SoC-Bereich (bei $T = 25^\circ\text{C}$, $+1/3$ C / $-1/3$ C)



Batteriealterungs-Experiment

Modellierung

- Herausforderungen und Probleme bei Nutzung bestehender Modelle:
 - Variieren wenig Parameter → kein gutes fitting mit unseren Daten
 - Meist EOL = 80% → Abschätzung Batterie-Restwert für second life?
 - Alterung von Zellproduktion bis Experiment nicht betrachtet
 - Variierende Betriebsbedingungen!?
 - Einfluss der Check-Ups auf kalendarisch alternde Zellen!?
 - Zeitliche Auflösung (Einfluss kurzer Stromspitzen?)

... to be continued.

Agenda

- Einleitung:
 - Motivation
 - Überblick: Daten & Modelle Batterialterung
- Batterialterungs-Experiment:
 - Ziele + Vorgehen
 - Zell- und Parameterauswahl
 - Ergebnisse
 - Modellierung
- Fazit & Ausblick

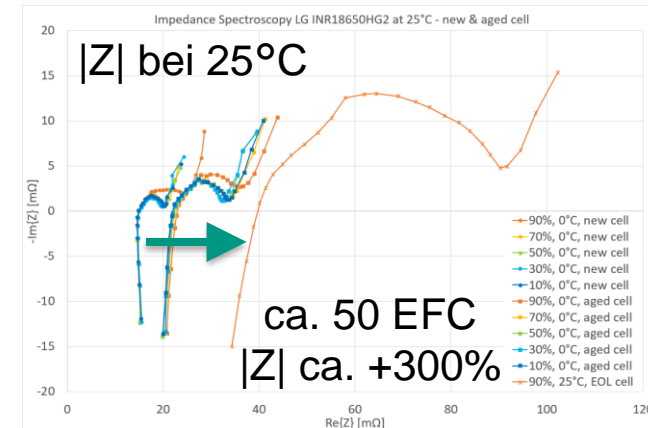
Keine „große“ Überraschungen für die Alterung der NMC-Zellen:

- hohe kalendarische Alterung bei hoher Temperatur + SoC
- hohe zyklische Alterung bei Kälte + hohen Laderaten
- sehr „extreme“ SoC's (<10..15% und >80..90%) ebenfalls schlecht

Gutes Thermal Management + Lademanagement Pflicht für EVs!

- Vorkonditionieren beim Schnellladen!
- Einstellen von SoC Limits ermöglichen
- Transparenz beim Nutzer schaffen, aber auch nicht verunsichern.
- Bidirektionaler OBC + Bordnetz mit wenig Verlusten (auch bei kleinen Laderaten)

- Publikation der Daten (open access, F.A.I.R.: Zenodo, RADAR, ...)
 - Ergebnisdaten: z.B. Kapazität, Impedanz in Check-Ups
 - Rohdaten: z.B. U, I, T, ... mit 2 s und/oder 30 s Auflösung
- Verbesserung + Veröffentlichung der Modelle
- Modellierung der Impedanz?



Einblicke in eine umfangreiche Batteriealterungs-Untersuchung von kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen (NMC)

M. Sc. Matthias Luh (matthias.luh@kit.edu), Dr. Thomas Blank (thomas.blank@kit.edu)
Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik (IPE) – Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Fragen?

Batteriealterungs-Experiment

Ergebnisse: differential voltage analysis

Beispiel: dV/dQ
der kalendarisch
alternden Zellen
bei $T = 40^\circ\text{C}$:
SoC = 90, 100%

